



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101016440 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 18

(21) 申请号 200710005150. 1

(22) 申请日 2007. 02. 07

(30) 优先权数据

11/349, 863 2006. 02. 08 US

(73) 专利权人 罗门哈斯电子材料 CMP 控股股份
有限公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 卞锦儒 刘振东

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 沙永生

(51) Int. Cl.

C09G 1/04 (2006. 01)

C09G 1/02 (2006. 01)

H01L 21/304 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6447563 A, 2002. 09. 10, 全文.

CN 1369530 A, 2002. 09. 18, 全文.

US 6046112 A, 2000. 04. 04, 全文.

JP 2005183684 A, 2005. 07. 07, 全文.

US 20050108949 A1, 2005. 05. 26, 全文.

CN 1629238 A, 2005. 06. 22, 全文.

审查员 朱峰

权利要求书 2 页 说明书 10 页

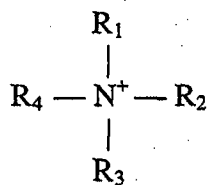
(54) 发明名称

多组分阻挡层抛光液

(57) 摘要

一种可用在至少一种非铁互连金属的存在下去除阻挡层材料, 而且对电介质仅造成有限腐蚀的抛光液, 该抛光液包含: 0-20 重量%的氧化剂; 至少 0. 001 重量%的用来减小非铁互连金属去除速率的抑制剂; 1ppm 至 4 重量%的形成季铵结构的有机铵阳离子盐; 1ppm 至 4 重量%的阴离子性表面活性剂, 所述阴离子性表面活性剂包含 4-25 个碳原子, 所述铵阳离子盐与阴离子性表面活性剂总共包含 6-40 个碳原子; 0-50 重量%的磨料和余量的水; 所述溶液的 pH 值小于 7。

1. 一种可用来在至少一种非铁互连金属的存在下去除阻挡层材料,而且对电介质仅造成有限腐蚀的抛光液,该抛光液包含:0.05-10 重量%的氧化剂;0.05-2 重量%的用来减小非铁互连金属去除速率的抑制剂;0.085 重量%至 0.2 重量%的包含下式所示离子的有机铵阳离子盐,

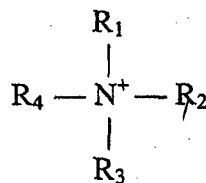


式中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是原子团, R_1 是烷基,其碳链包含 2-5 个碳原子, R_2 、 R_3 和 R_4 是具有 2-5 个碳原子的烷基或氢;0.01 重量%至 0.4 重量%的阴离子性表面活性剂,所述阴离子性表面活性剂包含 4-25 个碳原子,所述铵阳离子盐与阴离子性表面活性剂总共包含 15-40 个碳原子;0-50 重量%的磨料和余量的水;所述抛光液的 pH 值小于 7。

2. 如权利要求 1 所述的抛光液,其特征在于,所述阴离子性表面活性剂包含以下的至少一种:磺酸盐、硫酸盐、磷酸盐和羧酸盐。

3. 如权利要求 2 所述的抛光液,其特征在于,所述阴离子性表面活性剂选自以下的至少一种:月桂基磺基琥珀酸盐、辛基磺酸盐、癸基硫酸盐、辛基硫酸盐和磷酸盐氟碳。

4. 一种可用来在至少一种非铁互连金属的存在下去除阻挡层材料,而且对电介质仅造成有限腐蚀的抛光液,该抛光液包含:0.05-10 重量%的氧化剂;0.05-2 重量%的用来减小非铁互连金属去除速率的抑制剂;0.085 重量%至 0.2 重量%的包含下式所示离子的有机铵阳离子盐,



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是原子团, R_1 是烷基,其碳链包含 2-5 个碳原子, R_2 、 R_3 和 R_4 是具有 2-5 个碳原子的烷基或氢;0.01 重量%至 0.4 重量%的阴离子性表面活性剂,所述阴离子性表面活性剂包含 5-20 个碳原子,所述铵阳离子盐与阴离子性表面活性剂总共包含 15-35 个碳原子;0-50 重量%的磨料和余量的水;所述溶液的 pH 值小于 5。

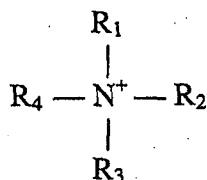
5. 如权利要求 4 所述的抛光液,其特征在于,所述阴离子性表面活性剂包含以下的至少一种:磺酸盐、硫酸盐、磷酸盐和羧酸盐。

6. 如权利要求 5 所述的抛光液,其特征在于,所述阴离子性表面活性剂选自以下的至少一种:月桂基磺基琥珀酸盐、辛基磺酸盐、癸基硫酸盐、辛基硫酸盐和磷酸盐氟碳。

7. 如权利要求 6 所述的抛光液,其特征在于,所述抛光液包含络合剂,所述络合剂包括选自以下的至少一种:乙酸、丙氨酸、天冬氨酸、乙酰乙酸乙酯、乙二胺、三亚甲基二胺、乙二胺四乙酸、柠檬酸、乳酸、苹果酸、马来酸、丙二酸、草酸、三亚乙基四胺、二亚乙基三胺、甘氨酸、乙醇酸、戊二酸、水杨酸、氨三乙酸、乙二胺、羟基亚乙基乙二胺四乙酸、羟基喹啉、酒石酸、二乙基二硫代氨基甲酸钠、琥珀酸、磺基水杨酸、三乙醇酸硫代乙醇酸、3-羟基丁酸、丙酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、3-羟基水杨酸、3,5-二羟基水杨酸、五倍子酸、葡糖酸、邻苯

二酚、连苯三酚、没食子酸、鞣酸、它们的盐、或者它们的混合物。

8. 一种抛光半导体基材的方法,该方法包括用抛光液和抛光垫抛光半导体基材的步骤,所述抛光液可用来在至少一种非铁互连金属的存在下去除阻挡层材料,而且对电介质仅造成有限腐蚀,该抛光液包含:0.05-10 重量%的氧化剂;0.05-2 重量%的用来减小非铁互连金属去除速率的抑制剂;0.085 重量%至 0.2 重量%的包含下式所示离子的有机铵阳离子盐,



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是原子团, R_1 是烷基,其碳链包含 2-5 个碳原子, R_2 、 R_3 和 R_4 是具有 2-5 个碳原子的烷基或氢;0.01 重量%至 0.4 重量%的阴离子性表面活性剂,所述阴离子性表面活性剂包含 4-25 个碳原子,所述铵阳离子盐与阴离子性表面活性剂总共包含 15-40 个碳原子;0-50 重量%的磨料和余量的水;所述溶液的 pH 值小于 7。

多组分阻挡层抛光液

技术领域

[0001] 本发明涉及用来去除阻挡层金属的化学机械平面化 (CMP) 制剂,更具体来说,涉及在集成电路器件中的互连结构的存在下,选择性去除阻挡层金属的抛光组合物。

背景技术

[0002] 近年来,半导体工业越来越多地依赖于使用铜电互连形成集成电路。这些铜电互连具有低电阻率,而对电迁移具有高阻抗。由于铜很容易溶于许多介电材料(例如二氧化硅和低-K或掺杂形式的二氧化硅),因此需要扩散阻挡层来防止铜扩散入下面的介电材料中。常规的阻挡层材料包括钽、氮化钽、钽-氮化硅、钛、氮化钛、钛-氮化硅、钛-氮化钛、钛-钨、钨、氮化钨和钨-氮化硅。

[0003] 随着人们对高密度集成电路日益增长的需要,目前半导体制造商们制造包含多层上方覆盖的金属互连结构层的集成电路。在器件制造过程中,对各个互连层的平面化提高了组装密度、过程均匀性、产品品质,最重要的是,使得可以制造多层集成电路。半导体制造商依靠化学机械平面化 (CMP) 作为低成本的制造平坦基材表面的方法。所述 CMP 法通常分两步进行。首先,该抛光过程使用特别设计用来迅速除去铜的“第一步”浆液。

[0004] 在最初的铜去除之后,用“第二步”浆液除去坚硬的阻挡层材料。通常第二步浆液需要有极佳的选择性,可以除去阻挡层材料,而不会对互连结构的物理结构或电性质造成负面影响。由于铜之类的高电导率互连金属比氮化钽和氮化钛之类的常规阻挡层材料软,常规的除去大量铜的浆液不能用于阻挡层用途。酸性阻挡层浆液通过向浆液中加入足量的苯并三唑来减缓铜去除速率,从而获得选择性。

[0005] 在阻挡层抛光步骤中铜和 TEOS 之类的电介质的速率的可调谐性是很重要的。对于本发明,TEOS 表示由原硅酸四乙酯制备的电介质。例如,Liu 等人在美国专利公开第 2005/0031789 号中揭示了一种使用季铵盐提高 TEOS 去除速率的酸性阻挡层浆液。这种浆液的优点在于,具有极佳的阻挡层去除速率,具有低的铜去除速率,具有受到控制的 TEOS 去除速率。另外,通过过氧化氢含量可以有效地控制铜去除速率。不幸的是,这些浆液缺乏对低 K 电介质(例如碳掺杂的氧化物, CDO) 的控制。

[0006] 由于不同的 IC 制造商所用的集成方案会发生变化;因此阻挡层 CMP 步骤中所需的各种被抛光的膜的选择率也会变化。某些膜的层叠(stack)为了形貌校准,需要较高的铜去除速率、TEOS 去除速率和 CDO 去除速率;但是在另外的情况下,需要低的铜去除速率、TEOS 去除速率和 CDO 去除速率。能够校正铜、TEOS 和 CDO 的轮廓的阻挡层去除浆液将有助于进一步减小线宽。

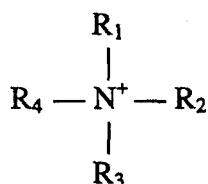
[0007] 如上所述,人们需要提供对阻挡层材料具有高去除速率、对互连金属具有极佳的选择性、能够控制 TEOS、CDO 和铜去除速率的第二步浆液。

发明内容

[0008] 本发明提供了一种可用来在至少一种非铁互连金属的存在下去除阻挡层材料,而

且对电介质仅造成有限腐蚀的抛光液,该抛光液包含:0-20 重量%的氧化剂;至少 0.001 重量%的用来减小非铁互连金属去除速率的抑制剂;1ppm 至 4 重量%的包含下式所示离子的有机铵阳离子盐,

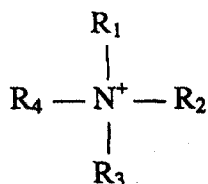
[0009]



[0010] 式中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是原子团, R_1 的碳链包含 2-25 个碳原子;1ppm 至 4 重量%的阴离子性表面活性剂,所述阴离子性表面活性剂包含 4-25 个碳原子,所述铵阳离子盐与阴离子性表面活性剂总共包含 6-40 个碳原子;0-50 重量%的磨料和余量的水;所述溶液的 pH 值小于 7。

[0011] 在另一个方面中,本发明提供了一种可用来在至少一种非铁互连金属的存在下去除阻挡层材料,而且对电介质仅造成有限腐蚀的抛光液,该抛光液包含:0.001-15 重量%的氧化剂;至少 0.001 重量%的用来减小非铁互连金属去除速率的抑制剂;1ppm 至 4 重量%的包含下式所示离子的有机铵阳离子盐,

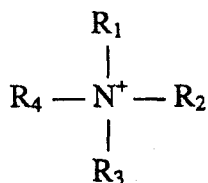
[0012]



[0013] 式中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是原子团, R_1 的碳链包含 2-10 个碳原子,所述有机铵阳离子盐具有 5-25 个碳原子;1ppm 至 4 重量%的阴离子性表面活性剂,所述阴离子性表面活性剂包含 5-20 个碳原子,所述铵阳离子盐与阴离子性表面活性剂总共包含 10-35 个碳原子;0-50 重量%的磨料和余量的水;所述溶液的 pH 值小于 5。

[0014] 在另一个方面中,本发明提供了一种抛光半导体基材的方法,该方法包括用抛光液和抛光垫抛光半导体基材的步骤,所述抛光液可用来在至少一种非铁互连金属的存在下去除阻挡层材料,而且对电介质仅造成有限腐蚀,该抛光液包含:0-20 重量%的氧化剂;至少 0.001 重量%的用来减小非铁互连金属去除速率的抑制剂;1ppm 至 4 重量%的包含下式所示离子的有机铵阳离子盐,

[0015]



[0016] 式中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是原子团, R_1 的碳链包含 2-25 个碳原子;1ppm 至 4 重量%的阴离子性表面活性剂,所述阴离子性表面活性剂包含 4-25 个碳原子,所述铵阳离子盐与阴离子性表面活性剂总共包含 6-40 个碳原子;0-50 重量%的磨料和余量的水;所述溶液的 pH 值小于 7。

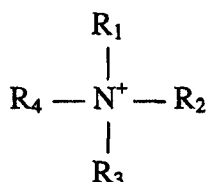
具体实施方式

[0017] 已发现阴离子性表面活性剂可以在铵阳离子盐的存在下,在酸性 pH 值的条件下加快碳掺杂氧化物的去除速率。所述阴离子性表面活性剂可以以一种方式作用,从而不会对钽、氮化钽、铜或 TEOS 的去除速率造成负面影响。在本说明书中,抛光液表示可包含磨料或不含磨料的抛光水溶液。如果抛光液包含磨料,则该抛光液也是抛光浆液。所述抛光液还可任选地包含表面活性剂、pH 缓冲剂、消泡剂和生物杀灭剂。

[0018] 在抛光低 k 和超低 k 的介电材料的时候,很重要的是保持低压力,以减少这些材料的分层和断裂。但是低压力会造成低的阻挡层材料 (Ta/TaN) 去除速率,这是提高晶片生产量所不希望出现的。幸运的是,已经证明,酸性抛光液所得到的阻挡层去除速率高于在低压力下操作的常规碱性阻挡层浆液。所述阻挡层材料可包括以下材料:钽、氮化钽、钽-氮化硅、钛、氮化钛、钛-氮化硅、钛-氮化钛、钛-钨、钨、氮化钨和钨-氮化硅。

[0019] 通过加入铵盐有助于在酸性 pH 值条件下促进控制包含二氧化硅的层(例如 TEOS 层)的去除速率;因此可以控制包含二氧化硅的材料去除速率。所述铵盐是由化合物形成的有机铵盐,其包括以下结构:

[0020]



[0021] 式中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是原子团,可以是相同的或不同的。该组合物在酸性 pH 值条件下使用,在此 pH 值条件下铵化合物离子化。示例性的阴离子包括硝酸根、硫酸根、卤离子(例如溴离子、氯离子、氟离子和碘离子)、柠檬酸根、磷酸根、草酸根、苹果酸根、葡糖酸根、氢氧根、乙酸根、硼酸根、乳酸根、硫氰酸根、氰酸根、磺酸根、硅酸根、高卤酸根(例如高溴酸根、高氯酸根和高碘酸根)、铬酸根以及它们的混合物。可以将所述盐直接加入所述组合物中,或者在原位形成盐。例如,在 $pH = 2.5$ 的条件下向硝酸溶液中加入氢氧化四丁基铵 (TBAH) 形成了硝酸四丁基铵。

[0022] 优选的铵盐组合是氢氧化四丁基铵与氢氟酸反应生成的铵盐组合。该组合在低 pH 值条件下反应,生成氟化四丁基铵盐。尽管确切的机理并不清楚(氟盐在溶液中解离提供氟离子),但是溶液中的氟化有机铵盐进一步加快了 TEOS 去除速率。

[0023] R_1 是有机基团,其碳链包含 2-25 个碳原子。更佳的是, R_1 的碳链包含 2-10 个碳原子。最佳的是, R_1 的碳链包含 2-5 个碳原子。有机基团 R_1 可以是取代的或未取代的芳基、烷基、芳烷基或烷芳基。

[0024] 较佳的是, R_2 、 R_3 和 R_4 是有机化合物,例如取代或未取代的芳基、烷基、芳烷基或烷芳基;或氢。如果 R_2 、 R_3 或 R_4 是有机化合物,则该有机化合物的碳链优选包含 2-20 个碳原子;更优选包含 2-10 个碳原子;最优选包含 2-5 个碳原子。阳离子季铵盐优选总共包含 5-25 个碳原子。通常增加碳原子数会提高效果,但是会降低化合物的溶解性。较佳的是,碳原子总数为 10-20。

[0025] 适合用来形成铵盐的化合物包括四乙基铵、四丁基铵、苄基三丁基铵、苄基三甲基

铵、苄基三乙基铵、二烯丙基二甲基铵、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵、3-(甲基丙烯酰氨基)丙基三甲基铵、三亚乙基四胺、四甲基胍、己胺及其混合物。具体的铵盐包括硝酸四乙基铵、氟化四丁基铵、硝酸四乙基铵、氟化四乙基铵、氯化苄基三丁基铵、氯化苄基三甲基铵、氯化苄基三乙基铵、氯化二烯丙基二甲基铵、氯化二烯丙基二乙基铵、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、硫酸甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵、氯化甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵、氯化 3-(甲基丙烯酰氨基)丙基三甲基铵、三亚乙基四胺、四甲基胍、己胺和包含至少一种上述化合物的混合物。优选的铵盐是四乙基铵盐、四丁基铵盐、苄基三丁基铵盐、苄基三甲基铵盐、苄基三乙基铵盐及其混合物。

[0026] 铵盐的含量为 1ppm 至 4 重量%。在本说明书中,除非另外具体说明,所有的组成均以重量百分数表示。较佳的是,所述铵盐的含量为 10ppm 至 2 重量%。最佳的是,铵盐的含量为 25ppm 至 1 重量%。

[0027] 已发现阴离子性表面活性剂可以与铵盐结合发生作用,加快碳掺杂的氧化物(例如购自 Novellus Systems, Inc. 的 Coral™ 低 k 电介质)的去除速率。所述阴离子性表面活性剂总共包含 4-25 个碳原子。较佳的是,所述阴离子性表面活性剂包含 5-20 个碳原子,最优选包含 6-12 个碳原子。示例性的阴离子性盐包括选自磺酸盐、硫酸盐、磷酸盐和羧酸盐中的至少一种。另外,烃类和氟碳阴离子性表面活性剂都特别有效。具体的表面活性剂种类包括以下的至少一种:月桂基磺基琥珀酸盐、辛基磺酸盐、癸基硫酸盐、辛基硫酸盐和磷酸盐氟碳(phosphatefluorocarbon)化合物。

[0028] 所述阴离子性表面活性剂的含量为 1ppm 至 4 重量%。较佳的是,所述阴离子性表面活性剂的量为 10ppm 至 2 重量%。最佳的是,阴离子性表面活性剂的量为 25ppm 至 1 重量%。

[0029] 另外,由于所述阴离子性表面活性剂可以与阳离子性铵盐结合,从水溶液中沉淀出来,因此很重要的是限制所述阳离子铵盐和阴离子性表面活性剂的总碳原子数。当总碳原子数为 6-40 的时候,可以特别有效地控制 TEOS 和 CDO 去除速率,而不会造成负面的沉淀效果。较佳的是,所述阳离子铵盐和阴离子性表面活性剂的总碳原子数为 10-35。最佳的是,所述阳离子铵盐和阴离子性表面活性剂的总碳原子数为 15-30。

[0030] 所述溶液任选包含 0.0005-5 重量%的至少一种非铁促进剂,该促进剂选自用来络合非铁金属的络合剂和包含丙烯酸官能团的水溶性聚合物。除非另外具体说明,在本说明书中,所有的溶液组分都以重量百分数表示。较佳的是,所述溶液包含 0.001-3 重量%的至少一种非铁促进剂,该促进剂选自用来络合非铁金属的络合剂和包含丙烯酸官能团的水溶性聚合物。最佳的是,所述溶液包含 0.002-2 重量%的至少一种非铁促进剂,该促进剂选自用来络合非铁金属的络合剂和包含丙烯酸官能团的水溶性聚合物。

[0031] 所述溶液任选包含 0.02-2 重量%的用于非铁金属的络合剂。最佳的是,所述溶液包含 0.05-1 重量%的用于非铁金属的络合剂。常规的络合剂包括以下的至少一种:羧酸、多羧酸、氨基羧酸、多胺化合物及其混合物。具体的络合剂包括以下物质:乙酸、丙氨酸、天冬氨酸、乙酰乙酸乙酯、乙二胺、三亚甲基二胺、乙二胺四乙酸(EDTA)、柠檬酸、乳酸、苹果酸、马来酸、丙二酸、草酸、三亚乙基四胺、二亚乙基三胺、甘氨酸、乙醇酸、戊二酸、水杨酸、氨三乙酸、乙二胺、羟基亚乙基乙二胺四乙酸、羟基喹啉、酒石酸、二乙基二硫代氨基甲

酸钠、琥珀酸、磺基水杨酸、三乙醇酸硫代乙醇酸、3-羟基丁酸、丙酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、3-羟基水杨酸、3,5-二羟基水杨酸、五倍子酸、葡萄糖酸、邻苯二酚、连苯三酚、没食子酸、鞣酸、它们的盐、或者它们的混合物。一些有机酸,例如柠檬酸可以同时用作络合剂和 pH 调节剂。所述络合剂还可用来控制抛光液在老化过程中的变色。加入络合剂加快了铜的去除,但是过量的络合剂会对抛光速率造成负面影响。

[0032] 含量为 10ppm 至 4 重量%的络合剂可以控制抛光液的变色。络合剂不足会造成抛光浆液不稳定(抛光浆液在过短的时间内变色);络合剂过量会对抛光速率造成负面影响。

[0033] 所述溶液任选包含含有丙烯酸官能团的水溶性聚合物,以加快对非铁互连金属的去除速率。例如,聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、它们的共聚物及其混合物可以特别有效地逐渐加快铜的去除速率。例如,加入 0.0005-5 重量%的水溶性聚合物可以将非铁互连金属的去除速率提高到可接受的程度。较佳的是,所述溶液包含 0.001-3 重量%的水溶性聚合物。最佳的是,所述溶液包含 0.002-3 重量%的水溶性聚合物。所述水溶性聚合物的数均分子量为 100-1000000。本说明书中所有的分子量均为通过凝胶渗透色谱法测定的数均分子量。较佳的是,所述水溶性聚合物的数均分子量为 100-750000。最佳的是,所述水溶性聚合物的数均分子量为 100-500000。在此范围内,共聚物在此范围的最大值处能够发挥最佳效果。

[0034] 另外,所述水溶性聚合物优选包含胺官能团(例如聚(丙烯酰胺-共聚-丙烯酸)),以限制对 TEOS 去除速率的影响。当所述溶液包含铵盐的时候,胺官能团是特别重要的。如果所述水溶性聚合物不是共聚物,则低分子量聚合物是优选的。例如数均分子量为 100-50000 的聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸及其混合物能够特别有效地逐渐增大铜去除速率,而不会显著影响 TEOS 去除速率。较佳的是,聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或其混合物的数均分子量为 100-20000。最佳的是,聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或其混合物的数均分子量为 100-10000。

[0035] 所述阻挡层金属抛光组合物任选包含用来“机械”去除阻挡层材料的磨料。所述 CMP 组合物包含用来“机械”去除阻挡层的磨料。所述磨料优选为胶体磨料。示例性的磨料包括以下物质:无机氧化物、金属硼化物、金属碳化物、金属氢氧化物、金属氮化物、或者包含至少一种上述磨料的组合。合适的无机氧化物包括例如二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化锆(ZrO_2)、氧化铈(CeO_2)、二氧化锰(MnO_2)及其混合物。氧化铝可以许多形式获得,例如 α -氧化铝、 γ -氧化铝、 δ -氧化铝和无定形(非晶态)氧化铝。其它合适的氧化铝的例子是勃姆石($\text{AlO}(\text{OH})$)颗粒及其混合物。如果需要的话,也可使用这些无机氧化物的改性形式,例如涂敷了聚合物的无机氧化物颗粒。合适的金属碳化物、硼化物和氮化物包括例如碳化硅、氮化硅、碳氮化硅(SiCN)、碳化硼、碳化钨、碳化锆、硼化铝、碳化钽、碳化钛,以及包含至少一种上述金属的碳化物、硼化物和氮化物的混合物。如果需要的话,还可使用金刚石作为磨料。其它的磨料还包括聚合物颗粒和涂敷的聚合物颗粒。优选的磨料是二氧化硅。

[0036] 所述抛光组合物的水相中磨料的浓度为 0-50 重量%。对于不含磨料的溶液,固定的研磨垫能帮助去除阻挡层。较佳的是,磨料的浓度为 0.1-40 重量%。最佳的是,磨料的浓度为 0.25-35 重量%。通常增大磨料的浓度可以加快介电材料的去除速率;尤其可以加快低 k 介电材料(例如碳掺杂的氧化物)的去除速率。例如,如果半导体制造商需要加快低 k 电介质的去除速率,则增大磨料含量可以将电介质去除速率提高到所需的水平。

[0037] 磨料的平均粒度优选小于 250 纳米,以防止金属过度凹陷和电介质腐蚀。在本说明书中,粒度表示胶体二氧化硅的平均粒度。最佳的是,二氧化硅的平均粒度小于 100 纳米,以进一步减小金属的凹陷和电介质的腐蚀。具体来说,当磨料的平均粒度小于 15 纳米的时候,磨料能够以可接受的速率去除阻挡层金属,而不会过分地去除介电材料。例如,当使用平均粒度为 2-15 纳米的胶体二氧化硅的时候,电介质腐蚀最小,金属凹陷最小。减小胶体二氧化硅的尺寸会提高溶液的选择性;但是也会降低阻挡层去除速率。另外,优选的胶体二氧化硅可包含添加剂,例如分散剂,以提高二氧化硅在酸性 pH 值范围下的稳定性。一种这样的磨料是购自法国 Puteaux 的 AZ Electronic Materials 的胶体二氧化硅。

[0038] 另外,高纯度二氧化硅颗粒还可用来减缓抛光液的老化或变黄速率。例如,将过渡金属总浓度保持在小于 1ppm 进一步提高抛光液抵制变黄的能力。另外,将钾和钠限制在小于 1ppm 减小了这些有害组分向介电层中的不利的扩散。

[0039] 任选地,优选使用氧化剂对钽、氮化钽、钛和氮化钛之类的阻挡层的去除速率进行优化。合适的氧化剂包括例如过氧化氢、单过硫酸盐、碘酸盐、过邻苯二甲酸镁、过乙酸和其它的过酸、过硫酸盐、硼酸盐、高碘酸盐、硝酸盐、铁盐、铈盐、锰盐 (Mn(III)、Mn(IV) 和 Mn(VI))、银盐、铜盐、铬盐、钴盐、卤素、次氯酸盐、或者包含至少一种上述氧化剂的组合。优选的氧化剂是过氧化氢。注意到通常在即将使用之前将氧化物加入抛光组合物中,在这些情况下,氧化剂包含在单独的包装中。

[0040] 氧化剂的用量需要为 0-20 重量%。较佳的是,氧化剂的含量为 0.001-15 重量%。最佳的是,所述组合物包含 0.05-10 重量%的氧化剂。通过调节过氧化物之类的氧化剂的量,也可控制金属互连去除速率。例如,增大过氧化物的浓度可以增大铜的去除速率。但是氧化剂过量会对抛光速率造成负面影响。

[0041] 另外,所述溶液包含至少 0.001 重量%的抑制剂以控制通过静态蚀刻或其它去除机理造成的对非铁互连的去除速率。通过调节抑制剂的浓度,可以保护金属不发生静态蚀刻,从而调节非铁互连金属的去除速率。较佳的是,所述溶液包含 0.001-10 重量%的抑制剂以抑制非铁金属(例如铜互连)的静态蚀刻。最佳的是,所述溶液包含 0.05-2 重量%的抑制剂。所述抑制剂可以由抑制剂的混合物组成。吡咯抑制剂对铜互连和银互连特别有效。常规的吡咯抑制剂包括苯并三唑(BTA)、巯基苯并噻唑(MBT)、甲苯三唑和咪唑。BTA 是能够特别有效地用于铜互连和银互连的抑制剂。

[0042] 所述抛光组合物的 pH 值小于 7,还包含余量的水。较佳的是,所述 pH 值小于或等于 5。所述抛光组合物任选包含无机 pH 调节剂,将该抛光组合物的 pH 值调节至小于 7 的酸性 pH 值,还包含余量的水。较佳的是,所述 pH 值调节剂仅含杂质水平浓度的金属离子。另外,所述溶液最优选通过使用余量的去离子水来限制附带的杂质。所述 pH 值调节剂可以是有机酸或无机酸。示例性的有机酸包括以下的至少一种:乙酸、柠檬酸、苹果酸、马来酸、乙醇酸、邻苯二甲酸、草酸、丙二酸、乳酸、琥珀酸、酒石酸、以及它们的混合物。较佳的是,所述 pH 值调节剂是无机酸,例如硝酸、硫酸、盐酸、氢氟酸和磷酸。最佳的 pH 值调节剂是硝酸(HNO_3)。通常溶液的 pH 值为 1.5-5。最优选 pH 值为 2-4。

[0043] 在小于 5 的 pH 值条件下,抛光组合物可以提供很高的阻挡层金属去除速率,即使使用较低的磨料浓度也是如此。低磨料浓度可以通过减小不希望有的磨料造成的缺陷(例如划痕),从而改进 CMP 处理的抛光性能。另外,在小于 4 的 pH 值条件下,可以用具有较小

粒度的磨料颗粒配制抛光组合物。例如,粒度小至大约 10 纳米的磨料仍然能够得到可接受的 Ta/TaN 去除速率。通过使用具有较小粒度的磨料以及配制具有低磨料浓度的酸性抛光组合物,抛光缺陷被减少到优良的水平。

[0044] 所述溶液使得 CMP 设备可以以低垫压力操作,例如压力为 7.5-25 千帕,在某些情况下,甚至低于 7.5 千帕。所述低 CMP 垫压力可以通过减少划痕和其它不希望有的抛光缺陷以及减少对脆性材料的破坏,从而改进抛光性能。例如,低介电常数材料在受到高压缩力时会发生断裂和分层。另外,由所述酸性抛光液获得的高阻挡层金属去除速率,使得可以在低磨料浓度和小粒度条件下进行有效的阻挡层金属抛光。

[0045] 对于本说明书,可用来在非铁互连金属的存在下优选地去除阻挡层材料表示除去阻挡层材料的速率(单位为埃/分钟)大于对互连金属的去除速率。通常在测得垂直于晶片的抛光垫压力小于 15 千帕的情况下,测得所述抛光液对氮化钽和铜的选择性至少为 1 : 1。较佳的是,在测得垂直于晶片的抛光垫压力小于 15 千帕的情况下,测得所述抛光液对氮化钽和铜的选择性至少为 1.5 : 1。最优选测得所述抛光液对氮化钽和铜的选择性至少为 2 : 1。测试选择性的一个具体例子是实施例 1 所示的条件,该实施例使用聚氨酯抛光垫。这种高选择性使得芯片制造商无需去除过多的介电材料或互连材料便可去除阻挡层材料。

[0046] 对于本说明书,有限的电介质腐蚀表示一种化学机械抛光过程,在抛光之后,电介质具有足以发挥其预期目的的厚度,所述目的是例如作为半导体、作为掩模或阻挡层材料。另外,所述抛光液提供了灵活的氮化钽与电介质或 CDO 的选择性。例如,在测得垂直于晶片的抛光垫压力小于 15 千帕的情况下,测得所述抛光液对氮化钽和 TEOS 或 CDO 的选择性为 1 : 2 到高达 10 : 1。检测选择性的一个例子是实施例 1 的条件,实施例 1 使用聚氨酯抛光垫。

[0047] 所述抛光组合物还可任选地包含缓冲剂,例如 pKa 在 pH 值为 1.5 至小于 4 的范围内的各种有机酸和无机酸、氨基酸、或者它们的盐。所述抛光组合物还可任选地包含消泡剂,例如包括以下物质的非离子性表面活性剂:酯、环氧乙烷、醇、乙氧基化物、硅化合物、氟化合物、醚、葡糖苷、以及它们的衍生物等。所述消泡剂还可以是两性表面活性剂。所述抛光组合物可以任选地包含生物杀灭剂,例如 Kathon[®] ICP III,其包含活性组分 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮和 5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(Kathon 是罗门哈斯公司的注册商标)。

[0048] 实施例

[0049] 制备了表 1-5 中的溶液组合物,以评价各种浓度的各种阴离子性表面活性剂的性能。在制备所述组合物时,在一个容器中,将所示的必需量的所有所需化学物质(除了过氧化氢和磨料以外)加入去离子水中。溶液在容器中搅拌,直至所有的组分都溶于水。然后将所述磨料加入容器中。然后通过加入硝酸,将所述溶液的 pH 值调节至目标 pH 值。然后向该容器中加入过氧化氢,用作抛光组合物。对于本说明书,字母表示比较例,数字表示本发明的实施例。

[0050] 实施例 1

[0051] 使用 Applied Materials 制造的 Mirra[®] 型抛光器具进行抛光。抛光垫是 Rohmand Haas Electronic Materials CMP Technologies 提供的 Politex[™] High E 多孔聚氨酯抛

光垫。每次操作之前,用 Kinik 生产的具有 180 微米金刚石的金刚石研磨板对抛光垫进行精整。抛光过程在薄膜压力 10.33 千帕 (1.5psi)、台板转速 93 转 / 分钟 (rpm)、支架转速 87rpm 的条件下进行。抛光组合物提供速率为 200 毫升 / 分钟,使用购自 ATDF, Inc. 的 200 毫米覆盖晶片。Cu 和 TaN 的去除速率在四点探针 CDE Resmap 上测量。用 ThermoWave Optiprobe ® 2600 计量器具测量铜、TaN、TEOS 和 Coral ® 碳掺杂氧化物 (CDO) 膜的去除速率,用购自 Applied Materials 的 Orbot™WF-720 测量缺陷度。下表 1-4 列出了抛光结果。

[0052] 表 1

[0053]

样品	BTA (重量 %)	H ₂ O ₂ (重量 %)	pH	二氧化硅 (重量 %)	TBAH (重量 %)	Polystep B29 表面活性剂 (重量 %)	TaN (埃 / 分钟)	TEOS (埃 / 分钟)	CDO (埃 / 分钟)	Cu (埃 / 分钟)
A	0.2	0.5	4	3.5	0.200	0	1433	808	100	86
1	0.15	0.5	3.5	4.0	0.200	0.03	1393	715	326	273
2	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.06	1302	674	4489	272
3	0.15	0.5	3.5	4	0.200	01	1216	586	440	142
						Polystep B25 表面活性剂 (重量 %)				
4	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.01	1268	644	403	180
5	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.03	1002	446	312	58
6	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.1	40	38	72	50

[0054] BTA = 苯并三唑,二氧化硅购自 AZ Electronics,平均粒度为 25 纳米,TBAH = 氢氧化四丁基铵,CDO = 得自 Novellus Systems, Inc. 的 Coral™ 碳掺杂氧化物,Polystep B29 表面活性剂 = 购自 Stepan 公司的辛基硫酸钠或硫酸,单辛酯,钠盐 (总共 8 个碳原子),Polystep B25 表面活性剂 = 购自 Stepan 公司的硫酸,单癸酯,钠盐。

[0055] 表 2

[0056]

样品	BTA (重量 %)	H ₂ O ₂ (重量 %)	pH	二氧化硅 (重量 %)	TBAH (重量 %)	Bioterge PAS-8S 表面活性剂 (重量 %)	TaN (埃 / 分钟)	TEOS (埃 / 分钟)	CDO (埃 / 分钟)	Cu (埃 / 分钟)
7	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.01	1411	751	104	198
8	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.03	1379	723	265	164
9	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.055	1247	538	431	273
10	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.08	1174	610	483	341
11	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.1	1196	514	508	328
12	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.1	1347	625	505	403
13	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.3	1245	272	357	203

[0057] BTA = 苯并三唑,二氧化硅购自 AZ Electronics,平均粒度为 25 纳米,TBAH = 氢氧化四丁基铵,CDO = 得自 Novellus Systems, Inc. 的 Coral™ 碳掺杂氧化物,Bioterge PAS-8S 表面活性剂 = 购自 Stepan 公司的辛磺酸钠,其化学式为 CH₃(CH₂)₆CH₂SO₃Na (总共包含 8 个碳原子)。

[0058] 表 3

[0059]

样品	BTA (重量 %)	H ₂ O ₂ (重量 %)	pH	二氧化硅 (重量 %)	TBAH (重量 %)	Morewet DB 表面活性剂 (重量 %)	TaN (埃 / 分钟)	TEOS (埃 / 分钟)	CDO (埃 / 分钟)	Cu (埃 / 分钟)
14	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.01	1278	731	286	163
15	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.03	1202	526	538	77
16	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.1	783	194	446	18

[0060] BTA = 苯并三唑, 二氧化硅购自 AZ Electronics, 平均粒度为 25 纳米, TBAH = 氢氧化四丁基铵, CDO = 得自 Novellus Systems, Inc. 的 Coral™ 碳掺杂氧化物, Morewet DB 表面活性剂 = 购自 Witco 公司的二丁基萘磺酸钠 (总共包含 18 个碳原子)。

[0061] 表 4

[0062]

样品	BTA (重量 %)	H ₂ O ₂ (重量 %)	二氧化硅 (重量 %)	pH	TBAH (重量 %)	Mono mate LNT-40 表面活性剂 (重量 %)	TaN (埃 / 分钟)	TEOS (埃 / 分钟)	CDO (埃 / 分钟)	SiCN (埃 / 分钟)	Cu (埃 / 分钟)	Ta (埃 / 分钟)
B	0.60	0.5	4	2.5	0.085		1232	586	89	63	72	49
17	0.60	0.5	4	2.5	0.085	0.03	791	308	486	34	149	45
18	0.60	0.5	4	2.5	0.085	0.09	605	121	336	147	12	41

[0063] RR = 去除速率, 单位为埃 / 分钟, BTA = 苯并三唑, 二氧化硅购自 AZ Electronics, 平均粒度为 25 纳米, TBAH = 氢氧化四丁基铵, CDO = 得自 Novellus Systems, Inc. 的 Coral™ 碳掺杂氧化物, Monomate LNT-40 表面活性剂 = 购自 Uniqema 公司的月桂基磺基琥珀酸铵 (总共 16 个碳原子)。

[0064] 表 1 至表 4 说明阴离子性烃类表面活性剂可以有效地与 TBAH 结合来提高碳掺杂的氧化物的去除速率。具体来说, 所述阴离子性表面活性剂增大了酸性阻挡层浆液中的 CDO 去除速率, 而不会对氮化钽、TEOS 或铜的去除速率造成显著的负面影响。所述 Bioterge PAS-8S、Polystep B25 和 Poly B29 表面活性剂提供了有效的与季铵结合用于 CDO 和 TEOS 去除速率性质的例子。这些表面活性剂有助于调节 TEOS 和 CDO 去除速率, 以提高钽去除步骤得到的平面性。

[0065] 实施例 2

[0066] 使用 Strasbaugh 型 6EC 抛光器具进行抛光。抛光垫是 Rohm and Haas Electronic Materials CMP Technologies 提供的 Politech™ 多孔聚氨酯抛光垫。每次操作之前, 用 Kinik 生产的包含 180 微米的金刚石的金刚石研磨板对抛光垫进行精整。抛光过程在薄膜压力 10.33 千帕 (1.5psi)、台板转速 93 转 / 分钟 (rpm)、支架转速 87rpm 的条件下进行。抛光组合物提供速率为 200 毫升 / 分钟, 使用购自 ATDF, Inc. 的 200 毫米覆盖晶片。Cu 和 TaN 的去除速率在四点探针 CDE Resmap 上测量。用 ThermoWave Optiprobe ® 2600 计量器具测量铜、TaN、TEOS 和 Coral ® 碳掺杂氧化物 (CDO) 膜的去除速率, 用购自 Applied Materials 的 Orbot™ WF-720 测量缺陷度。下表 5 列出了抛光结果。

[0067]

浆液	Zonyl FSP 表面活性剂 (重量 %)	二氧化硅 (重量 %)	H ₂ O ₂ (重量 %)	最终 pH	Ta (埃 / 分钟)	Cu (埃 / 分钟)	TEOS (埃 / 分钟)	CDO (埃 / 分钟)
C		4	0.6	2.6	653	143	881	108
19	0.05	4	0.6	2.6	614	94	774	393
20	0.1	4	0.6	2.6	616	67	695	441
21	0.2	4	0.6	2.6	656	203	639	551
22	0.4	4	0.6	2.6	517	106	150	393

[0068] 所有的样品都包含 0.6 重量%的苯并三唑、0.003842 重量%的购自 BASF 的 Trilion BS EDTA 和 0.085 重量%的 TBAH;二氧化硅购自 AZ Electronics, 平均粒度为 25 纳米, CDO = 得自 Applied Materials 的 Black Diamond™ 碳掺杂氧化物, Zonyl FSP 是购自 Dupont 的氟碳表面活性剂。

[0069] Zonyl FSP 表面活性剂的结构如下:

[0070] $(R_fCH_2CH_2O)_xP(O)(ONH_4)_y$

[0071] 其中 $R_f = F(CF_2CF_2)_z$

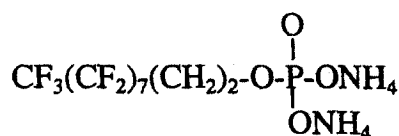
[0072] $x = 1$ 或 2

[0073] $y = 2$ 或 1

[0074] $x+y = 3$

[0075] $z = 1$ 至大约为 7

[0076]



[0077] 当 $x = 1$ 时

[0078] $y = 2$

[0079] $z = 4$

[0080] 该分子包含大约 10 个碳原子。

[0081] 表 5 说明所述阴离子性氟碳表面活性剂能够有效地与 TBAH 结合以增加碳掺杂氧化物的去除速率。具体来说,所述阴离子性表面活性剂增大了酸性阻挡层浆液中的 CDO 去除速率,而不会对氮化钽、TEOS 或铜的去除速率造成显著的负面影响。这些表面活性剂有助于调节 TEOS 和 CDO 去除速率,以提高钽去除步骤得到的平面性。

[0082] 总之,所述组合提供了具有优良的钽阻挡层去除、控制的铜、TEOS 和 CDO 去除速率的低 pH 抛光液。另外,它能够快速去除阻挡层材料,对互连金属具有极佳的选择性,还具有优良的晶片缺陷度。任选地,磨料可以提高低 k 电介质去除速率,络合剂和丙烯酸聚合物控制铜去除速率,提供适用于一些集成方案的抛光液。