(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 33 015 T2** 2006.12.14

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 064 338 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 33 015.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/05968**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 912 683.2**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/047618**
(86) PCT-Anmeldetag: **18.03.1999**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **23.09.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.01.2001**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **30.08.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.12.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C09G 1/02*** (2006.01)
C09K 3/14 (2006.01)
H01L 21/302 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
40630 **18.03.1998** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, CH, DE, FR, GB, IE, IT, LI, NL, SE

(73) Patentinhaber:
Cabot Microelectronics Corp., Aurora, Ill., US

(74) Vertreter:
Lorenz und Kollegen, 89522 Heidenheim

(72) Erfinder:
KAUFMAN, Brusic, Vlasta, Geneva, IL 60134, US;
KISTLER, C., Rodney, Los Gatos, CA 95032, US;
WANG, Shumin, Naperville, IL 60563, US

(54) Bezeichnung: **SUSPENSION ZUM CHEMISCH-MECHANISCHEN POLIEREN VON KUPFERSUBSTRATEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

(1) Anwendungsbereich der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft einen chemisch-mechanischen Polierschlamm, der einen Komplexbildner, mindestens ein Oxidationsmittel und mindestens ein Schleifmittel aufweist. Der Schlamm ist dahingehend bemerkenswert, dass er kein Filmbildungsmittel aufweist. Die Mengen und Arten von Oxidationsmitteln und Komplexbildnern sind so ausgewählt, dass sie Polieren maximieren, während die Tiefe einer beliebigen Passivierungsschicht auf der Substratoberfläche minimiert wird. Der chemisch-mechanische Polierschlamm ist zum Polieren von mit der Halbleiterherstellung in Zusammenhang stehenden Metallschichten und Dünnfilmen verwendbar. Genauer ausgedrückt betrifft diese Erfindung chemischmechanische Polierschlämme aus drei Komponenten, die insbesondere zum Polieren von Mehrfachmetallschichten und Dünnfilmen formuliert sind, wobei eine der Schichten oder einer der Filme aus Kupfer oder einer kupferhaltigen Legierung besteht.

(2) Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Integrierte Schaltungen bestehen aus Millionen aktiver, in oder auf einem Siliziumsubstrat ausgebildeter Vorrichtungen. Die aktiven Vorrichtungen, die anfangs voneinander isoliert sind, werden miteinander verbunden, um funktionale Schaltungen und Komponenten auszubilden. Die Vorrichtungen sind durch die Verwendung gut bekannter Mehrebenenverdrahtungen miteinander verbunden. Verdrahtungsstrukturen weisen normalerweise eine erste Metallisierungsschicht, eine Verdrahtungsschicht, eine zweite Metallisierungsebene und manchmal eine dritte, und nachfolgende Metallisierungsebene auf. Dielektrische Zwischenebenen wie zum Beispiel dotiertes und undotiertes Siliziumdioxid (SiO_2), werden zur elektrischen Isolation der verschiedenen Metallisierungsebenen in einem Siliziumsubstrat oder – quelle verwendet. Die elektrischen Verbindungen zwischen verschiedenen Verdrahtungsebenen werden durch die Verwendung von metallisierten Durchgängen hergestellt. In dem U.S.-Patent Nr. 4,789,648, welches in diesem Dokument per Bezugnahme integriert ist, ist ein Verfahren zur Herstellung von Mehrfachmetallisierungsschichten und metallisierten Durchgängen in Isolatorfilmen beschrieben. Auf ähnliche Weise werden Metallkontakte zur Ausbildung elektrischer Verbindungen zwischen in einer Quelle ausgebildeten Verdrahtungsebenen und Vorrichtungen verwendet. Die Metalldurchgänge und -kontakte können mit verschiedenen Metallen und Legierungen gefüllt sein, die Titan (Ti), Titannitrid (TiN), Tantal (Ta), Aluminiumkupfer (Al-Cu), Aluminiumsilizium (Al-Si), Kupfer (Cu), Wolfram (W) und Kombinationen derselben umfassen. Bei den Metalldurchgängen und -kontakten wird im Allgemeinen eine Adhäsionsschicht wie zum Beispiel aus Titannitrid- (TiN) und/oder Titan (Ti) verwendet, um die Durchgangsmetalle zum Anhaften an dem SiO_2-Substrat zu veranlassen. Auf der Kontaktebene funktioniert der Sperrfilm als eine Diffusionsbarriere, um ein Reagieren des Füllmetalls mit SiO_2 zu vermeiden.

[0003] Bei einem Halbleiterherstellungsverfahren werden Metalldurchgänge und/oder -kontakte durch eine dünnflächige Metallablagerung ausgebildet, woraufhin ein chemisch-mechanischer (CMP) Polierschritt folgt. Bei einem typischen Verfahren werden Durchgangslöcher durch einen Zwischenebenen-Nichtleiter/Interlevel Dielectric (ILD) zu Zwischenebenenleitungen oder zu einem Halbleitersubstrat geätzt. Danach wird im Allgemeinen über dem Zwischenebenen-Nichtleiter eine dünne Adhäsionsschicht wie zum Beispiel aus Titannitrid und/oder Titan ausgebildet und in das geätzte Durchgangsloch geleitet. Dann wird ein Metallfilm über der Adhäsionsschicht und in das Durchgangsloch hinein dünnflächig abgelagert. Die Ablagerung wird so lange fortgesetzt, bis das Durchgangsloch mit dem dünnflächig abgelagerten Metall gefüllt ist. Schließlich wird das überschüssige Metall durch chemisch-mechanisches Polieren (CMP) entfernt, um Metalldurchgänge auszubilden. Verfahren zur Herstellung und/oder für chemischmechanisches Polieren (CMP) von Zwischenebenen-Nichtleitern sind in den U.S.-Patenten Nr. 4,671,851, 4,910,155 und 4,944,836 offenbart.

[0004] Bei einem typischen chemisch-mechanischen Polierverfahren wird das Substrat in direktem Kontakt mit einem sich drehenden Polierkissen positioniert. Ein Träger übt Druck auf die Rückseite des Substrates aus. Während dem Poliervorgang werden das Kissen und der Tisch gedreht, während eine nach unten gerichtete Kraft gegen die Rückseite des Substrates aufrechterhalten wird. Eine schleifende und chemisch reagierende Lösung, die im Allgemeinen als „Schlamm" bezeichnet wird, wird während dem Polieren auf dem Kissen abgelagert. Der Schlamm startet den Poliervorgang, indem er mit dem gerade polierten Film chemisch reagiert. Der Poliervorgang wird durch die Drehbewegung des Kissens im Verhältnis zu dem Substrat erleichtert, wenn Schlamm auf die Grenzfläche zwischen Mikroplättchen und Kissen aufgetragen wird. Das Polieren wird auf diese Weise fortgesetzt, bis der gewünschte Film auf dem Isolator abgetragen ist. Die Schlammzusammensetzung ist ein bedeutender Faktor bei dem chemischmechanischen Polierschritt. In Abhängigkeit von der Wahl

des Oxidationsmittels, des Schleifmittels und anderer verwendbarer Zusätze kann der Polierschlamm so anwendungsspezifisch angefertigt sein, dass er ein wirksames Polieren von Metallschichten mit erwünschten Polierraten bietet, während er gleichzeitig Oberflächenfehler, -defekte, -korrosion und -erosion minimiert. Darüber hinaus kann der Polierschlamm verwendet werden, um für andere, bei der aktuellen integrierten Schaltungstechnologie verwendete Dünnfilmmaterialien, wie zum Beispiel Titan, Titannitrid und dgl. gesteuerte Poliserselektivitäten bereitzustellen.

[0005] Typische chemisch-mechanische Polierschlämme enthalten einen Schleifwerkstoff, zum Beispiel Kieselerde oder Aluminiumoxid, die in einem oxidierenden wässrigen Medium schweben. In dem U.S.-Patent Nr. 5,244,534 von Yu et al. wird zum Beispiel ein Aluminiumoxid, Wasserstoffperoxid und entweder Kalium oder Ammoniumhydroxid enthaltender Schlamm erwähnt, der zur Abtragung von Wolfram mit vorhersagbaren Raten verwendbar ist, wobei nur wenig von der darunter liegenden Isolierschicht entfernt wird. In dem U.S.-Patent Nr. 5,209,816 von Yu et al. ist ein Schlamm offenbart, der Perchlorsäure, Wasserstoffperoxid und einen festen Schleifwerkstoff in einem wässrigen Medium enthält. In dem U.S.-Patent Nr. 5,340,370 von Cadien und Feller ist ein Wolfram-Polierschlamm offenbart, der etwa 0,1M rotes Blutlaugensalz, etwa 5 Gewichts-% Kieselerde und Kaliumacetat enthält. Essigsäure wird beigemischt, um den pH-Wert auf etwa 3,5 zu puffern.

[0006] In dem U.S.-Patent Nr. 4,789,648 von Beyer et al. ist eine Schlammformulierung unter Verwendung von Aluminiumoxidschleifmitteln in Verbindung mit Schwefel-, Salpeter- und Essigsäuren und entionisiertem Wasser beschrieben. In den U.S.-Patenten Nr. 5,391,258 und 5,476,606 sind Schlämme zum Polieren eines aus Metall und Kieselerde bestehenden Verbundwerkstoffes offenbart, der ein wässriges Medium, Schleifpartikel und ein Anion umfasst, welches die Rate der Kieselerdeabtragung steuert. Weitere Polierschlämme zur Verwendung bei chemisch-mechanischen Polieranwendungen sind in dem U.S.-Patent Nr. 5,527,423 von Neville et al., U.S.-Patent 5,354,490 von Yu et al., U.S.-Patent Nr. 5,157,876 von Medellin, U.S.-Patent Nr. 5,137,544 von Medellin und U.S.-Patent Nr. 4,956,313 von Cote et al beschrieben.

[0007] Beim Stand der Technik werden verschiedene Mechanismen offenbart, durch die Metalloberflächen mit Schlämmen poliert werden können. Die Metalloberfläche kann unter Verwendung eines Schlammes poliert werden, bei dem keine Deckschicht ausgebildet wird, wobei in diesem Fall der Vorgang mit der mechanischen Abtragung von Metallpartikeln und ihrer Auflösung in dem Schlamm fortgesetzt wird. Bei einem solchen Mechanismus sollte die chemische Auflösungsrate gering sein, um Nassätzen zu vermeiden. Ein bevorzugterer Mechanismus ist jedoch einer, bei dem eine dünne abschleifbare Schicht ununterbrochen durch die Reaktion zwischen der Metalloberfläche und einer oder mehreren Komponenten in dem Schlamm, wie zum Beispiel einem Komplexbildner und/oder einer Filmbildungsschicht ausgebildet wird. Die dünne abschleifbare Schicht wird dann durch mechanische Einwirkung gesteuert abgetragen. Sobald der mechanische Vorgang angehalten ist, verbleibt ein dünner passiver Film auf der Oberfläche und steuert den Nassätzvorgang. Die Steuerung des chemisch-mechanischen Poliervorganges ist viel leichter, wenn das Polieren mit einem chemisch-mechanischen Polierschlamm unter Verwendung dieses Mechanismus durchgeführt wird.

[0008] Bemühungen zur Entwicklung von Kupferschlämmen zum chemisch-mechanischen Polieren sind in der Literatur offenbart. Der RPI-Versuch (J. M. Steigerwald et al, Electrochemical Potential Measurements during the Chemical-Mechanical Polishing of Copper Thin Films/Elektrochemische Potentialmessungen während dem chemisch-mechanischen Polieren von Kupferdünnfilmen, Mat. Res. Soc. Symp. 337, 133, (1994)) konzentriert sich auf die Verwendung von Ammoniumverbindungen (Ammoniumnitrat, Chlorid, Hydroxid), Salpetersäure und Aluminiumschleifmittel. Es wird angenommen, dass die Kupferauflösung von 2 nm/min. (nach elektrochemischer Messung) von einer filmfreien Fläche erfolgt. Es wird jedoch berichtet, dass die Polierraten über 400 nm/min. liegen. Die Diskrepanz wird erklärt, indem der mechanischen Einwirkung in Bezug auf die Ausbildung von Cu-Ablagerungen Bedeutung zugemessen wird, die dann durch eine Lösung aufgelöst werden. Es sind keine Selektivitätsfaktoren gegeben.

[0009] In Q. Luo et al. Chemical-Mechanical Polishing of Copper in Acidic Media Proceedings/Chemischmechanisches Polieren von Kupfer in sauren Medien, Verfahren – First International Chemical-Mechanical Polish (CMP) for VLSI/LSI Multilevel Interconnection Conference (CMP-MIC)/Erste Internationale Konferenz für chemisch-mechanisches Polieren bzw. VLSI/LSI-Mehrebenenverdrahtung (CMP-MIC), Santa Barbara, 22.-23. Februar (1996), ist die Verwendung eines chemischmechanischen Polierschlammes offenbart, der ein sehr aggressives Ätzmittel, Fe-Nitrat, pH-Wert 1-2 in Kombination mit einem Inhibitor (Benztriazol), einem schlammstabilisierenden grenzflächenaktiven Stoff (Polyethylenglykol) und Aluminiumoxid aufweist. Die chemische Reaktion wird offensichtlich durch eine Ausbildung eines korrosionshemmenden Filmes, nämlich Cu-Benztriazol gesteuert, wobei der grenzflächenaktive Stoff seine Schutzwirkung untergräbt. Die Selektivität gegenüber Oxid ist mit 15:1 zu 45:1 angegeben.

[0010] Die elektrochemische Arbeit in Bezug auf chemischmechanisches Polieren bei Sematech Laboratories ist in R. Carpio et al., Initial Study On Copper CMP Slurry Chemistries, Thin Solid Films/Erststudie über chemisch-mechanische Kupferpolierschlammchemien, massive Dünnfilme, 262 (1995) offenbart. In der Referenz wird die Anwendung von Elektrochemie bei der grundlegenden Charakterisierung plausibler Schlämme untersucht. Zusätzlich zu mehreren anderen wird Kaliumpermanganat als Schlammoxidationsmittel verwendet.

[0011] In H. Hirabayashi et al., Chemical-Mechanical Polishing of Copper using a Slurry Composed of Glycine and Hydrogen Peroxide, Proceedings/Chemisch-mechanisches Polieren von Kupfer unter Verwendung eines aus Glyzin und Wasserstoffperoxid bestehenden Schlammes, Verfahren – First International Chemical-Mechanical Polish (CMP) for VLSI/LSI Multilevel Interconnection Conference (CMP-MIC)/Erste Internationale Konferenz für chemisch-mechanisches Polieren bzw. VLSI/LSI-Mehrebenenverdrahtung (CMP-MIC), Santa Barbara, 22.-23. Februar (1996), und in der Japanischen Patentanmeldung Nr. 8 (1996) 83780 ist eine Mischung aus Glyzin, Wasserstoffperoxid und Kieselerde mit oder ohne Benztriazol für den chemisch-mechanischen Poliervorgang von Cu mit einer geringen Korrosionsrate und Fehlerquote offenbart. In den Referenzen wird offenbart, dass chemisch-mechanische Polierschlämme, die ein chemisches Mittel wie zum Beispiel Benztriazol und n-Benzoyl-n-Phenylhydroxylamin aufweisen, einen Schutzfilm auf Kupfer ausbilden. Die Abtragungsrate variiert in Abhängigkeit von der Konzentration von Schlammkomponenten. Es wurde über eine optimierte Rate von 120 nm/min. berichtet, mit einer TiN-Rate von 30 nm/min. und tellerförmigen Vertiefungen von 200 nm über die 15 µm breiten Strukturen.

[0012] In der WO 97/43087 ist ein chemisch-mechanischer Polierschlamm offenbart, der ein wässriges Medium, ein Schleifmittel, ein Oxidationsmittel und eine organische Säure umfasst.

[0013] In der EP-A-O 811 666 ist ein chemisch-mechanischer Polierschlamm offenbart, der einen pH-Wert in dem Bereich von 1,5 bis 3,0 aufweist, der ein Oxidationsmittel wie zum Beispiel Eisen(III)-nitrat, einen fluoridhaltigen Zusatz wie zum Beispiel Flusssäure in einer Menge von 0,01 bis 0,3 Gewichts-%, und ein Schleifmittel aufweist, welches aus Feinmetallpartikeln wie zum Beispiel geräuchertem Aluminiumoxid besteht.

[0014] Bei der Verwendung von Poliersubstraten unter Verwendung von Schlämmen, die Passivierungsmittel wie zum Beispiel Benztriazol (BTA) enthalten, wurde entdeckt, dass die Reaktion von Benztriazol mit der Kupferoberfläche während des Polierens einen Oberflächenfilm erzeugt, der gegenüber der mechanischen Einwirkung des Schleifmittels sehr widerstandsfähig ist, wodurch die Abtragung des Oberflächenfilmes erschwert wird. Weiterhin ist der Passivierungsgrad zeitabhängig und nicht einfach steuerbar, was die Automatisierung von Substratpolierprozessen erschwert. Zusätzlich durchläuft Benztriazol einen oxidativen Abbau. Somit weist ein benztriazolhaltiger Schlamm eine kurze Lagerfähigkeitsdauer auf, welche die Herstellungsverwendbarkeit begrenzt. Diese Eigenschaften der Passivierungsmittel wie zum Beispiel Benztriazol erschweren die Verwendung von Maschinen zum Polieren passivierter Substrate auf reproduzierbare Art und Weise.

[0015] Obwohl die Verwendung eines Filmbildungsmechanismus bei einem chemisch-mechanischen Poliervorgang wünschenswert ist, bleiben Probleme mit der Formulierung von chemisch-mechanischen Polierschlämmen bestehen, welche die Dicke der Schicht des ausgebildeten Filmes sowie Probleme kontrollieren können, wobei sie sicherstellen, dass der ausgebildete Film abschleifbar ist. Diese Probleme können filmbildende chemisch-mechanische Polierschlämme zum Ergebnis haben, die unannehmbar niedrige Polierraten oder schlechte Polierergebnisse an den Tag legen. Somit bleibt das Bedürfnis nach einem chemischmechanischen Polierschlamm bestehen, der zur Ausbildung einer abtragbaren dünnen Passivierungsschicht auf einer Substratoberfläche und genauer ausgedrückt auf der Oberfläche eines kupferlegierungshaltigen Substrates in der Lage ist. Ein wünschenswerter chemisch-mechanischer Polierschlamm wird gute Dünnfilmpolierselektivitäten an den Tag legen und gleichzeitig gut polierte Substrate mit minimalen tellerförmigen Austiefungen und geringer Fehlerquote hervorbringen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0016] Die vorliegende Erfindung betrifft einen chemischmechanischen Polierschlamm, der zum Polieren von metallhaltigen Substraten mit wiederholbaren und annehmbaren Raten in der Lage ist.

[0017] Zusätzlich weisen die chemisch-mechanischen Polierschlämme eine niedrige Isolatorpolierselektivität auf, während sie hohe Polierselektivitäten gegenüber Kupfer und kupferlegierungshaltigen Metallschichten an den Tag legen.

[0018] Weiterhin betrifft diese Erfindung Verfahren zur Verwendung eines einzelnen chemisch-mechanischen Polierschlammes zum Polieren von Metallschichten und insbesondere Kupfer oder kupferlegierungshaltigen Schichten in einer integrierten Schaltung.

[0019] Bei einer Ausführungsform dieser Erfindung weist der chemisch-mechanische Polierschlamm ein Schleifmittel, mindestens ein Oxidationsmittel, welches aus der aus Harnstoff-Wasserstoffperoxid, Harnstoffperoxid, Wasserstoffperoxid bestehenden Gruppe und Mischungen derselben ausgewählt ist, und einen Komplexbildner auf, der aus der Gruppe von Verbindungen ausgewählt ist, die aus Weinsäure, Salzen derselben und Mischungen derselben besteht. Der Schlamm enthält kein Filmbildungsmittel.

[0020] Bei einer weiteren Ausführungsform ist diese Erfindung ein chemisch-mechanischer Polierschlamm. Der Schlamm weist ein Schleifmittel, ein Oxidationsmittel, welches aus der aus Wasserstoffperoxid, Harnstoff-Wasserstoffperoxid bestehenden Gruppe und Mischungen derselben ausgewählt ist, und Weinsäure auf. Der chemisch-mechanische Polierschlamm weist einen pH-Wert von 5,0 bis 9,0 auf, wobei der Schlamm jedoch kein Filmbildungsmittel enthält.

[0021] Bei einer weiteren Ausführungsform ist die Erfindung ein Verfahren zum Polieren eines Substrates mit mindestens einer Metallschicht. Das Polieren wird durch Beimischen von 1,0 bis 15,0 Gewichts-% eines Schleifmittels, von 0,3 bis 17,0 Gewichts-% eines Oxidationsmittels, von 0,1 bis 5,0 Gewichts-% mindestens eines Komplexbildners ausgeführt, wobei der Komplexbildner aus der aus Weinsäure, Salzen derselben bestehenden Gruppe und Mischungen derselben ausgewählt ist, und entionisiertes Wasser, um einen chemisch-mechanischen Polierschlamm zu ergeben. Dem Schlamm wird kein Filmbildungsmittel beigemischt. Der pH-Wert des Schlammes wird auf einen Bereich von 5 bis 9 eingestellt. Dann wird der chemisch-mechanische Polierschlamm auf das Substrat aufgetragen, und mindestens ein Teil der Metallschicht wird von dem Substrat durch Inkontaktbringen eines Kissens mit dem Substrat und Bewegen des Kissens im Verhältnis zu dem Substrat abgetragen.

[0022] Bei einer weiteren Ausführungsform ist die Erfindung ein Mehrfachpaketsystem zur Verwendung zur Herstellung eines chemisch-mechanischen Polierschlammes. Das Mehrfachpaketsystem umfasst einen ersten Behälter, der einen Komplexbildner aufweist, der aus der Gruppe von Verbindungen ausgewählt ist, die aus Weinsäure, Salzen derselben und Mischungen derselben besteht, und einen zweiten Behälter, der ein Oxidationsmittel aufweist, welches aus der aus Harnstoff-Wasserstoffperoxid, Harnstoffperoxid, Wasserstoffperoxid bestehenden Gruppe und Mischungen derselben ausgewählt ist. Es ist ein Schleifmittel in einem Behälter positioniert, der aus der aus dem ersten Behälter, dem zweiten Behälter oder einem dritten Behälter bestehenden Gruppe ausgewählt ist. Das Mehrfachpaketsystem weist kein Filmbildungsmittel auf.

BESCHREIBUNG DER AKTUELLEN AUSFÜHRUNGSFORM

[0023] Die vorliegende Erfindung betrifft eine chemischmechanische Polierzusammensetzungsvorstufe und einen chemisch-mechanischen Polierschlamm, der selbst ohne ein Filmbildungsmittel wirksam ist. Der chemischmechanische Polierschlamm weist ein Schleifmittel und die Vorstufe auf. Die Vorstufe umfasst mindestens ein Oxidationsmittel und einen Komplexbildner, wobei das Oxidationsmittel und der Komplexbildner so ausgewählt und in solchen Mengen formuliert sind, dass die Auflösung der Oberfläche des polierten Substrates gehemmt wird. Der chemisch-mechanische Polierschlamm ist zur Verwendung zum Polieren von Metallen, insbesondere Kupfer und kupferhaltigen Metallschichten in Verbindung mit einem Substrat geeignet, welches aus der aus integrierten Schaltungen, Dünnfilmen, Mehrfachebenen-Halbleitern und Mikroplättchen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

[0024] Vor der Beschreibung der Details der verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen dieser Erfindung werden einige in diesem Dokument verwendete Begriffe definiert. Der chemisch-mechanische Polierschlamm („CMP-Schlamm") ist ein verwendbares Produkt dieser Erfindung, welches ein Oxidationsmittel, ein Schleifmittel, einen Komplexbildner und andere optionale Bestandteile umfasst. Der chemischmechanische Polierschlamm umfasst jedoch kein Filmbildungsmittel. Der chemisch-mechanische Polierschlamm ist zum Polieren von Mehrfachebenenmetallisierungen verwendbar, die Halbleiter-Dünnfilme, Dünnfilme integrierter Schaltungen umfassen können, jedoch nicht darauf begrenzt sind, und für alle beliebigen anderen Filme, Oberflächen und Substrate, bei denen chemischmechanische Poliervorgänge anwendbar sind. Die Begriffe „Kupfer" und „kupferhaltige Legierungen" werden in diesem Dokument abwechselnd verwendet, da es innerhalb des Verständnisses von Fachleuten in diesem Bereich liegt, dass die Begriffe Substrate mit Schichten aus reinem Kupfer, Kupfer-Aluminiumlegierungen und Ti/TiN/Cu- und Ta/TaN/Cu-Mehrfachschichtsubstrate umfassen, jedoch nicht darauf begrenzt sind.

[0025] Der chemisch-mechanische Polierschlamm dieser Erfindung enthält mindestens ein Oxidationsmittel. Das Oxidationsmittel hilft bei der Oxidation der Substratmetallschicht oder -schichten in ihr entsprechendes Oxid, Hydroxid oder Ionen. So kann zum Beispiel das Oxidationsmittel bei der vorliegenden Erfindung dazu verwendet werden, um eine Metallschicht in ihr entsprechendes Oxid oder Hydroxid, zum Beispiel Titan in Titanoxid, Wolfram in Wolframoxid, Kupfer in Kupferoxid, Tantal in Tantaloxid und Aluminium in Aluminiumoxid zu oxidieren. Das Oxidationsmittel ist verwendbar, wenn es in einen chemisch-mechanischen Polierschlamm zum Polieren von Metallen und von auf Metall basierenden Komponenten einschließlich Titan, Titannitrid, Tantal, Tantalnitrid, Kupfer, Wolfram, Aluminium und Aluminiumlegierungen wie zum Beispiel Aluminium-Kupferlegierungen und verschiedenen Mischungen und Kombinationen derselben integriert wird, indem die Metalle mechanisch poliert werden, um die jeweilige Oxidschicht abzutragen.

[0026] Das in dem chemisch-mechanischen Polierschlamm dieser Erfindung verwendete Oxidationsmittel wird aus Verbindungen ausgewählt, die nach der Reduktion Hydroxylradikale ausbilden. Solche Oxidationsmittel legen gute Polierselektivitäten gegenüber Metall und metallhaltigen Substratschichten und insbesondere gegenüber Kupferlegierungsschichten an den Tag. Das Oxidationsmittel wird insbesondere aus Harnstoff-Wasserstoffperoxid, Harnstoffperoxid und Wasserstoffperoxid und Mischungen derselben ausgewählt, wobei Wasserstoffperoxid, Harnstoff-Wasserstoffperoxid und Mischungen derselben bevorzugte Oxidationsmittel sind.

[0027] Das Oxidationsmittel kann in dem chemisch-mechanischen Polierschlamm in einer Menge im Bereich von etwa 0,3 bis etwa 30,0 Gewichts-% vorhanden sein. Vorzugsweise ist das Oxidationsmittel in dem chemisch-mechanischen Polierschlamm dieser Erfindung in einer Menge im Bereich von etwa 0,3 bis etwa 17,0 Gewichts-%, und am vorteilhaftesten von etwa 1,0 bis etwa 12,0 Gewichts-% vorhanden.

[0028] Bei einer Ausführungsform ist das Oxidationsmittel Harnstoff-Wasserstoffperoxid. Da Harnstoff-Wasserstoffperoxid aus 34,5 Gewichts-% Wasserstoffperoxid und 65,5 Gewichts-% Harnstoff besteht, muss eine größere Gewichtsmenge an Harnstoff-Wasserstoffperoxid in chemisch-mechanischen Polierschlämmen dieser Erfindung enthalten sein, um die oben beschriebene Ladung an Oxidationsmittel zu erreichen. So entspricht zum Beispiel eine Menge im Bereich von 1,0 bis 12,0 Gewichts-% Oxidationsmittel einem Harnstoff-Wasserstoffperoxidgewicht, welches drei Mal so groß ist oder 3,0 bis 36,0 Gewichts-% beträgt.

[0029] Ein Harnstoff-Wasserstoffperoxid enthaltender chemisch-mechanischer Polierschlamm kann in einer Anzahl von Verfahren formuliert werden, einschließlich der Kombination von Harnstoffperoxid mit Wasser und durch Kombination von Harnstoff und Wasserstoffperoxid in einer wässrigen Lösung in einem Molekularverhältnisbereich von etwa 0,75:1 bis etwa 2:1, um ein Harnstoff-Wasserstoffperoxid-Oxidationsmittel zu erhalten.

[0030] Der chemisch-mechanische Polierschlamm dieser Erfindung unterscheidet sich von anderen chemischmechanischen Polierschlämmen und insbesondere von zum Polieren von Kupferschichten verwendbaren chemischmechanischen Polierschlämmen dadurch, dass er zusätzlich zu dem Oxidationsmittel kein separates Filmbildungsmittel enthält. Beispiele solcher separater Filmbildungsmittel, die bei den Zusammensetzungen dieser Erfindung weggelassen werden, umfassen zyklische Verbindungen wie zum Beispiel Imidazol, Benztriazol, Benzimidazol und Benzthiazol. Ein separates Filmbildungsmittel wird von der Vorstufe und den Schlammzusammensetzungen dieser Erfindung weggelassen, um Schwierigkeiten zu vermeiden, die bei der Steuerung der Tiefe von, und bei der nachfolgenden Abtragung der durch separate Filmbildungsmittel ausgebildeten korrosionshemmenden Schichten auftreten.

[0031] Während des chemisch-mechanischen Polierens ist es wichtig, die Auflösung der Substratoberflächenschicht zu hemmen, um Oberflächenfehler zu minimieren. Eine als in Verbindung mit Oxidationsmitteln als nützlich befundene Klasse von Verbindungen sind Komplexbildner. Der chemisch-mechanische Schlamm dieser Erfindung weist einen aus Weinsäure und Salzen derselben, wie zum Beispiel Ammoniumtartrat sowie Mischungen derselben ausgewählten Komplexbildner auf, wobei Weinsäure am vorteilhaftesten ist.

[0032] Die Komplexbildner dienen zur Ausbildung eines Komplexes mit dem oxidierten Metall, und nicht mit dem darunter liegenden, nicht oxidierten Metall, wodurch die Tiefe der Oxidationsschicht begrenzt wird. Der Komplexbildner ist in dem chemisch-mechanischen Polierschlamm dieser Erfindung in einer Menge im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 5,0 Gewichts-%, und vorzugsweise in einer Menge im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 3,0 Gewichts-% vorhanden.

[0033] Es ist wünschenswert, den pH-Wert des chemischmechanischen Polierschlammes dieser Erfindung innerhalb eines Bereiches von etwa 2,0 bis etwa 12,0 und vorzugsweise von etwa 5,0 bis etwa 9,0, und am

vorteilhaftesten von etwa 6,5 bis etwa 7,5 aufrechtzuerhalten, um die Steuerung des chemischmechanischen Polierverfahrens zu erleichtern. Verarbeitungsprobleme mit dem Schlamm sowie Qualitätsprobleme beim Polieren des Substrates treten dann auf, wenn der pH-Wert des chemisch-mechanischen Polierschlammes dieser Erfindung zu niedrig liegt, zum Beispiel unter 2. Wenn jedoch Weinsäure als Komplexbildner ausgewählt wird, wird der chemischmechanische Polierschlamm einen pH-Wert von 2,0 aufweisen, so dass eine Anpassung des pH-Wertes auf ein höheres Niveau notwendig wird.

[0034] Der pH-Wert der chemisch-mechanischen Polierschlämme dieser Erfindung kann unter Verwendung jeder beliebigen bekannten Säure, Lauge oder eines Amins angepasst werden. Die Verwendung von Säuren oder Basen, die keine Metallionen enthalten, wie zum Beispiel Ammoniumhydroxid und Amine, oder Salpeter-, Phosphor-, Schwefel- oder organische Säuren, wird jedoch bevorzugt, um eine Einleitung unerwünschter Metallkomponenten in den chemisch-mechanischen Polierschlamm dieser Erfindung zu vermeiden.

[0035] Um die Stabilisierung eines chemisch-mechanischen Polierschlammes dieser Erfindung gegen Absetzen, Ausflockung und Zersetzung zu fördern, kann eine Vielfalt optionaler Zusätze zu chemisch-mechanischem Polierschlamm wie zum Beispiel grenzflächenaktive Stoffe, Stabilisatoren oder Dispersionsmittel verwendet werden. Wenn dem ersten chemischmechanischen Polierschlamm ein grenzflächenaktiver Stoff beigemischt wird, kann es sich dabei um einen anionischen, kationischen, nichtionogenen oder amphoteren grenzflächenaktiven Stoff handeln, oder es kann eine Kombination aus zwei oder mehr grenzflächenaktiven Stoffen verwendet werden. Darüber hinaus wurde herausgefunden, dass die Beimischung eines grenzflächenaktiven Stoffes bei der Verringerung der „Within-wafer-non-uniformity (WIWNU/Mikroplättcheninterne Ungleichförmigkeit) der Mikroplättchen nützlich sein kann, wodurch die Oberfläche des Mikroplättchens verbessert wird und Mikroplättchenfehler vermieden werden.

[0036] Im Allgemeinen sollte die Menge solcher optionaler Zusätze wie zum Beispiel eines grenzflächenaktiven Stoffes, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, ausreichend sein, um eine wirksame Stabilisierung des Schlammes zu erreichen, wobei sie typischerweise in Abhängigkeit von dem speziellen ausgewählten grenzflächenaktiven Stoff und der Art der Oberfläche des Metalloxidschleifmittels variieren wird. Wenn zum Beispiel ein ausgewählter grenzflächenaktiver Stoff in nicht ausreichender Menge verwendet wird, wird er nur eine ganz schwache oder keine Wirkung auf die Stabilisierung des chemischmechanischen Polierschlammes haben. Andererseits kann zu viel grenzflächenaktiver Stoff in dem chemischmechanischen Polierschlamm eine nicht erwünschte Schaumbildung und/oder Ausflockung in dem Schlamm zur Folge haben. Folglich sollten Stabilisatoren wie zum Beispiel grenzflächenaktive Stoffe in dem Schlamm dieser Erfindung im Allgemeinen in einer Menge im Bereich von etwa 0,001 Gewichts-% bis etwa 0,2 Gewichts-%, und vorzugsweise von etwa 0,001 bis etwa 0,1 Gewichts-% vorhanden sein. Darüber hinaus kann der Zusatz dem Schlamm direkt beigemischt, oder unter Verwendung bekannter Techniken auf der Oberfläche des Metalloxidschleifmittels eingearbeitet werden. In beiden Fällen wird die Menge des Zusatzes so angepasst, dass die gewünschte Konzentration bei dem chemisch-mechanischen Polierschlamm erreicht wird. Bevorzugte grenzflächenaktive Stoffe umfassen Dodecylsulfatnatriumsalz, Natriumlaurylsulfat, Dodecylsulfatammoniumsalz und Mischungen derselben. Beispiele verwendbarer grenzflächenaktiver Stoffe umfassen TRITON® DF-16, hergestellt von Union Carbide, und SURFYNOL®, hergestellt von Air Products and Chemicals.

[0037] Der chemisch-mechanische Polierschlamm dieser Erfindung weist ein Schleifmittel auf. Das Schleifmittel ist typischerweise ein Metalloxidschleifmittel. Das Metalloxidschleifmittel kann aus der aus Aluminium, Titanerde, Zirkonoxid, Germanium, Kieselerde, Zer(IV)oxid bestehenden Gruppe und aus Mischungen derselben ausgewählt werden. Der chemisch-mechanische Polierschlamm dieser Erfindung weist vorzugsweise etwa 1,0 bis etwa 15,0 Gewichts-% oder mehr eines Schleifmittels auf. Noch vorteilhafter ist es jedoch, wenn der chemisch-mechanische Polierschlamm dieser Erfindung etwa 2,0 bis etwa 6,0 Gewichts-% an Schleifmittel enthält.

[0038] Das Metalloxidschleifmittel kann mit jeder beliebigen Technik hergestellt werden, die Fachleuten in diesem Bereich bekannt ist. Metalloxidschleifmittel können unter Verwendung jedes beliebigen Hochtemperaturverfahrens wie zum Beispiel Sol-Gel-, Hydrothermal- oder Plasmaverfahren, oder durch Verfahren zur Herstellung von geräucherten oder niedergeschlagenen Metalloxiden hergestellt werden. Vorzugsweise ist das Metalloxid ein geräuchertes oder niedergeschlagenes Schleifmittel, und noch vorteilhafter ist es ein geräuchertes Schleifmittel, wie zum Beispiel geräucherte Kieselerde oder geräuchertes Aluminiumoxid. Die Herstellung von geräucherten Metalloxiden ist zum Beispiel ein gut bekanntes Verfahren, welches die Hydrolyse von geeignetem Ausgangsmaterialdampf (wie zum Beispiel Aluminiumchlorid für ein Aluminiumoxid-Schleifmittel) in einer Flamme aus Wasserstoff und Sauerstoff umfasst. Geschmolzene, grob kugelförmige Partikel, deren Durchmesser sich durch die Verfahrensparameter verändern, werden beim Verbrennungsvorgang ausgebildet. Die-

se geschmolzenen Kugeln aus Aluminiumoxid oder einem ähnlichen Oxid, die typischerweise als Primärpartikel bezeichnet werden, verschmelzen miteinander, indem sie an ihren Kontaktpunkten Kollisionen durchlaufen, um verzweigte, dreidimensionale kettenähnliche Aggregate auszubilden. Die zum Zerbrechen von Aggregaten notwendige Kraft ist beträchtlich, und wird oftmals als unumkehrbar angesehen. Während dem Kühlen und Sammeln durchlaufen die Aggregate weitere Kollisionen, was einige mechanische Verwicklungen zum Ergebnis haben kann, wodurch sich Agglomerate bilden. Von Agglomeraten wird angenommen, dass sie durch van der Waals-Kräfte lose zusammengehalten, und durch geeignete Dispersion in einem geeigneten Medium umgekehrt, d. h. getrennt werden können.

[0039] Niedergeschlagene Schleifmittel können mit herkömmlichen Techniken wie zum Beispiel durch Koagulation der erwünschten Partikel von einem wässrigen Medium unter dem Einfluss von hohen Salzkonzentrationen, Säuren oder anderen Koagulationsmitteln hergestellt werden. Die Partikel werden gefiltert, gewaschen, getrocknet und von Rückständen anderer Reaktionsprodukte durch herkömmliche Techniken getrennt, die Fachleuten in diesem Bereich bekannt sind.

[0040] Ein bevorzugtes Metalloxid weist eine Oberfläche auf, wie sie nach dem Verfahren von S. Brunauer, P.H. Emmet und I. Teller, J. Am. Chemical Society, Band 60, Seite 309 (1938), allgemein als BET bezeichnet, berechnet wird, wobei sie im Bereich von etwa 5 m^2/g bis etwa 430 m^2/g, und vorzugsweise von etwa 30 m^2/g bis etwa 170 m^2/g liegt. Auf Grund strenger Reinheitsanforderungen der Halbleiterindustrie sollte es sich bei den bevorzugten Metalloxiden um solche mit hoher Reinheit handeln. Hochrein bedeutet, dass der Gesamtverunreinigungsgehalt von Quellen wie zum Beispiel Rohmaterialverunreinigungen und Verarbeitungs-Verunreinigungsspuren typischerweise unter 1%, und vorzugsweise unter 0,01% (d. h. 100 ppm) liegt.

[0041] Das in dem Schlamm dieser Erfindung verwendbare Metalloxidschleifmittel kann aus Metalloxidaggregaten oder einzelnen kugelförmigen Partikeln bestehen. Der Begriff „Partikel", wie er in diesem Dokument verwendet wird, bezieht sich auf Aggregate aus mehr als einem Primärpartikel und auf einzelne Partikel.

[0042] Das Metalloxidschleifmittel besteht vorzugsweise aus Metalloxidpartikeln mit einer Größenverteilung von weniger als etwa 1,0 Mikron (d. h. alle Partikel weisen weniger als 1,0 Mikron Durchmesser auf), einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von weniger als etwa 0,4 Mikron und mit einer Kraft, die ausreicht, um die van der Waals-Kräfte zwischen Schleifmittelaggregaten selbst abzuwehren und zu überwinden. Es wurde festgestellt, dass ein solches Metalloxidschleifmittel wirksam bei der Minimierung oder Vermeidung von Kratzern, Mulden, abgelösten Partikeln und anderen, während dem Schleifen entstehenden Oberflächenfehlern ist. Die Partikelgrößenverteilung bei der vorliegenden Erfindung kann unter Verwendung bekannter Techniken wie zum Beispiel der Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) bestimmt werden. Der durchschnittliche Aggregatdurchmesser bezieht sich auf den durchschnittlichen gleichwertigen kugelförmigen Durchmesser unter Verwendung der TEM-Bildanalyse, d. h. auf der Grundlage der Querschnittsfläche des Aggregates. Mit Kraft ist gemeint, dass entweder das Oberflächenpotential oder die Hydrationskraft der Metalloxidpartikel ausreichend sein muss, um die van der Waals-Anziehungskräfte zwischen den Partikeln abzuwehren und zu überwinden.

[0043] Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann das Metalloxid-Schleifmittel aus diskreten, einzelnen Metalloxid-Partikeln bestehen, die einen primären Partikeldurchmesser von weniger als 0,4 Mikron (400 nm) und eine Oberfläche im Bereich von etwa 10 m^2/g bis etwa 250 m^2/g aufweisen.

[0044] Vorzugsweise ist das Metalloxidschleifmittel als konzentrierte wässrige Dispersion von Metalloxiden in das wässrige Medium des Polierschlammes integriert, welches etwa 3% bis etwa 45% Feststoffe, und vorzugsweise zwischen 10% und 20% Feststoffe aufweist. Die wässrige Dispersion von Metalloxiden kann unter Verwendung herkömmlicher Techniken, wie zum Beispiel langsamem Beimischen des Metalloxidschleifmittels zu einem geeigneten Medium, zum Beispiel entionisiertem Wasser, zur Ausbildung einer kolloiden Dispersion hergestellt werden. Die Dispersion wird typischerweise fertiggestellt, indem sie Fachleuten in diesem Bereich bekannten Schermischbedingungen unterzogen wird. Der pH-Wert der Dispersion kann von dem isoelektrischen Punkt weg auf einen pH-Wert von etwa 4,0 angepasst werden, um die kolloide Stabilität zu maximieren. Die Dispersion wird typischerweise mit entionisiertem Wasser und anderen Schlammbestandteilen während der Herstellung des chemisch-mechanischen Polierschlammes verdünnt. Das bevorzugteste Metalloxidschleifmittel. ist die von Cabot Corporation hergestellte SEMI-SPERSE® W-A355 geräucherte Aluminiumoxiddispersion. W-A355 ist eine 9 Gewichts-% geräucherte Aluminiumdispersion, die einen pH-Wert von etwa 4,0 aufweist.

[0045] Obwohl der chemisch-mechanische Polierschlamm dieser Erfindung zum Polieren jeder Art von Metallschicht verwendet werden kann, wurde herausgefunden, dass der chemisch-mechanische Polierschlamm dieser Erfindung eine hohe Kupfer-, Titan-, Titannitrid- und Tantalnitrat- und annehmbare Tantalpolierraten auf-

weist. Zusätzlich legt der chemisch-mechanische Polierschlamm wünschenswerte niedrige Polierraten in Bezug auf die Nichtleiter-Isolierschicht an den Tag.

[0046] Der chemisch-mechanische Polierschlamm dieser Erfindung kann unter Verwendung von Fachleuten in diesem Bereich bekannter herkömmlicher Techniken hergestellt werden. Typischerweise werden das Oxidationsmittel und andere nichtschleifende Mittel mit zuvor festgelegten Konzentrationen unter niedrigen Scherbedingungen in ein wässriges Medium, wie zum Beispiel entionisiertes oder destilliertes Wasser gemischt, bis diese Komponenten vollständig in dem Medium aufgelöst sind. Eine konzentrierte Dispersion des Metalloxidschleifmittels, wie zum Beispiel geräuchertes Aluminiumoxid, wird dem Medium beigemischt und auf das gewünschte Schleifmitteleintragsniveau in dem endgültigen chemischmechanischen Polierschlamm verdünnt.

[0047] Die chemisch-mechanischen Polierschlämme der vorliegenden Erfindung können als ein Paketsystem (Oxidationsmittel, Schleifmittel und Komplexbildner in einem stabilen wässrigen Medium) geliefert werden. Um einen möglichen Abbau des chemisch-mechanischen Schlammes zu vermeiden, wird mindestens die Verwendung eines Zweipaketsystems bevorzugt, wobei das erste Paket den Komplexbildner, Schleifmitteldispersion und optionale Zusätze, und das zweite Paket ein Oxidationsmittel umfasst. Andere Kombinationen der Bestandteile des chemisch-mechanischen Polierschlammes dieser Erfindung mit zwei Behältern liegen innerhalb der Kenntnis von Fachleuten in diesem Bereich.

[0048] Chemisch-mechanische Polierschlämme dieser Erfindung können durch die Kombination von einem oder mehr Komplexbildnern mit einem oder mehr Metalloxidschleifmitteln und entionisiertem Wasser formuliert werden, um eine oxidationsmittelfreie chemisch-mechanische Poliervorstufe zu ergeben. Die Formulierung von chemisch-mechanischen Polierschlämmen dieser Erfindung aus einer Schlammvorstufe beseitigt mit wasserstoffperoxidhaltigen Schlämmen in Zusammenhang stehende Stabilitäts-, Transport- und Sicherheitsprobleme. Dies ist deshalb der Fall, weil die oxidationsmittelfreie chemisch-mechanische Poliervorstufe auch an dem Ort hergestellt und versandt werden kann, wo sie zum Einsatz kommt, und wobei sie dann mit einem Oxidationsmittel wie zum Beispiel Wasserstoffperoxid gemischt werden kann, um einen chemisch-mechanischen Polierschlamm zu ergeben.

[0049] Eine optionale Schlammvorstufe dieser Erfindung umfasst eine wässrige Mischung aus Harnstoff, mindestens einem Komplexbildner, der aus Weinsäure, Salzen derselben und Mischungen derselben ausgewählt ist, und mindestens ein Metalloxidschleifmittel. Zusätzliche Bestandteile außer einem Filmbildungsmittel können in die harnstoffhaltige Schlammvorstufe integriert werden.

[0050] Die bevorzugteste Schlammvorstufe dieser Erfindung umfasst eine aus geräuchertem Aluminiumoxid, einem Komplexbildner, der Weinsäure ist, und aus einem grenzflächenaktiven Stoff in den oben offenbarten Mengen bestehende wässrige Dispersion. Die Schlammvorstufe oder Mischungen derselben weisen vorzugsweise einen pH-Wert von etwa 5,0 bis etwa 9,0 auf.

[0051] Es kann ein chemisch-mechanisches Polierschlamm-Mehrfachpaketsystem zusammen mit jeder beliebigen Standard-Polierausrüstung verwendet werden, die zur Verwendung auf der gewünschten Metallschicht des Mikroplättchens geeignet ist. Das Mehrfachpaketsystem weist eine oder mehrere chemisch-mechanische Polierschlammkomponenten je nach Eignung in wässriger oder trockener Form in zwei oder mehr Behältern auf. Das Mehrfachpaketsystem wird durch die Kombination der Komponenten aus den verschiedenen Behältern in den gewünschten Mengen zu einem Substrat verwendet, um einen chemisch-mechanischen Polierschlamm zu ergeben, der mindestens ein Oxidationsmittel, einen Komplexbildner und mindestens ein Schleifmittel in den oben erwähnten Mengen enthält, was vor oder zu dem Zeitpunkt des Auftragens des Schlammes auf ein Substrat erfolgt. Das bevorzugte Paketsystem umfasst einen ersten Behälter, der eine Vorstufe eines chemisch-mechanischen Polierschlammes enthält, die Aluminiumoxid, Harnstoff, einen Komplexbildner aufweist, der aus Weinsäure, Ammoniumtartrat und Mischungen derselben ausgewählt ist, einen grenzflächenaktiven Stoff mit einem pH-Wert von etwa 5,0 bis etwa 8,0, und einen zweiten Behälter, der Wasserstoffperoxid aufweist. An dem Polierstandort werden eine zuvor ausgewählte Menge der Vorstufe eines chemisch-mechanischen Polierschlammes und eine ausgewählte Menge an Wasserstoffperoxid zu dem Zeitpunkt des Polierens kombiniert, um einen chemischmechanischen Polierschlamm dieser Erfindung zu ergeben.

[0052] Der chemisch-mechanische Polierschlamm der vorliegenden Erfindung erhöht die Siliziumdioxidpolierrate nicht sehr stark. Der chemisch-mechanische Polierschlamm dieser Erfindung poliert jedoch Kupfer-, Titan-, Titannitrid-, Tantal- und Tantalnitridschichten mit guten Raten unter steuerbaren Bedingungen. Somit ist der chemisch-mechanische Polierschlamm der vorliegenden Erfindung bei der Steuerung von Polierselektivi-

täten von Titan, Kupfer, Titannitrid, Tantal und Tantalnitridschichten wirksam. Der Polierschlamm der vorliegenden Erfindung kann während der verschiedenen Stufen der Herstellung von Halbleitern mit integrierten Schaltungen verwendet werden, um ein wirksames Polieren mit gewünschten Polierraten bei gleichzeitiger Minimierung von Oberflächenfehlern und -defekten bereitzustellen.

BEISPIELE

[0053] Wir haben entdeckt, dass ein filmbildungsmittelfreier chemisch-mechanischer Polierschlamm, der mindestens ein Oxidationsmittel und einen Komplexbildner spezifischer Arten und Mengen aufweist, zum Polieren von Mehrfachmetallschichten und Dünnfilmen mit hohen Raten geeignet ist, die Kupferlegierungen, Titan und Titannitrid, Tantal und Tantalnitrid enthalten, während er eine gute Selektivität gegenüber dielektrischen Schichten an den Tag legt.

[0054] Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen bevorzugte Ausführungsformen dieser Erfindung sowie bevorzugte Verfahren zur Verwendung von Zusammensetzungen dieser Erfindung.

BEISPIEL I

[0055] Bei diesem Beispiel wird die Auflösung und Korrosion von Kupfer bei Vorhandensein in chemisch-mechanischen Polierschlämmen mit und ohne das Filmbildungsmittel Benztriazol bewertet. Die Rate der Cu-Auflösung während des chemisch-mechanischen Polierverfahrens wird ex situ (d. h. nicht auf dem Poliertisch) unter Verwendung einer sich drehenden Cu-Scheibenelektrode (mit einem Rotator von Pine) und einem 273er Potentiostat mit Corrosion Software (von EG&G, PAR) erhalten. Eine Platin-Netzelektrode dient als Zusatzelektrode, und eine gesättigte Quecksilbersulfatelektrode (MSE) wird als Bezugselektrode verwendet. Elektrochemische Daten wurden bei einer vorausgewählten Elektrodendrehzahl von 500 U/min (oder maximal 19,94 m/sec.) erhalten, wobei der Rotator und die Elektrode in Kontakt mit einem Schleifkissen (mit einer nach unten gerichteten Kraft von 1,2 kg oder 5,9 psi) standen, oder über das Kissen angehoben waren.

[0056] Die Vorrichtung kann die Metallauflösung messen, während die Metalloberfläche abgeschliffen wird (oder auf dem Polierwerkzeug poliert wird), oder nach dem Abschleifen. Der Abschleifwert wird dahingehend betrachtet, dass er ein Annäherungsmaß der chemischen Rate während des Polierens ist, während die Messungen nach dem Abschleifen die Korrosionsrate des Metalls in einem gegebenen Schlamm ergeben. Typischerweise werden die elektrochemischen Daten als potentiodynamische Polarisationskurven aufgezeichnet, wobei das Potential von etwa –0,25 V kathodischem zu dem offenen Schaltungspotential zu einem anodischen Potential mit einer Rate von 10 mV/sec. getrieben wird.

[0057] Jeder der bewerteten Schlämme wies einen pH-Wert von 7,0 auf. Bei dem in den Schlämmen verwendeten Aluminiumoxid handelte es sich um eine SEMI-SPERSE® W-A355-Dispersion aus geräuchertem Aluminiumoxid, die von Cabot Corporation hergestellt und auf das gewünschte Eintragsniveau verdünnt wurde. Die Kupferauflösungsrate, die mit der Vorrichtung als eine Stromdichte gemessen wurde, wurde in Bezug auf Å/min. neu berechnet und ist für mehrere Schlämme in Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I

	Schlamm	Cu-Auflösungsrate mit Abschleifen, Å/min.	Cu-Auflösungsrate mit (nach Abschleifen), Å/min.
1	3% Aluminiumoxid, 2% H_2O_2, 50 ppm Triton DF-16 und 0,04% Benztriazol	4,8	0,2
2	Wie 1, jedoch ohne Benztriazol	24	4,8
3	3% Aluminiumoxid, 2% H_2O_2, 1% Ammoniumoxalat, 50 ppm Triton DF-16 und 0,04% Benztriazol	96	1,4
4	Wie 3, jedoch ohne Benztriazol	2.400	60
5	3% Aluminiumoxid, 2% H_2O_2, 1% Weinsäure, 3,65% Harnstoff, Ammoniumoxalat, 50 ppm Triton DF-16 und 0,04% Benztriazol	96	1,1
6	Wie 5, jedoch ohne Benztriazol	240	24

[0058] Die Ergebnisse zeigen, dass die Rate der Cu-Auflösung während und nach dem Abrieb unter Verwendung von Schlämmen relativ niedrig ist, die nur H_2O_2 (und einen grenzflächenaktiven Stoff) enthalten, wenn die Cu-Oberfläche mit Cu-Oxid (Schlamm 2) passiviert wird. Beimischungen von Benztriazol zu H_2O_2 haben einen zusätzlichen Oberflächenfilm mit einer Cu-Auflösungsrate mit und ohne Abrieb in einstelligen Zahlen zum Ergebnis (Schlamm 1). Nach Beimischungen eines starken Komplexbildners wie zum Beispiel Ammoniumoxalat zu den Schlämmen ist die Cu-Auflösungsrate mit Abrieb 100 Mal höher (vgl. Schlamm 2 und 4) als bei Peroxid alleine, während sich die Cu-Korrosionsrate von etwa 5 auf 60 Å/min. erhöht. Die Verwendung eines Filmbildungsmittels wie zum Beispiel Benztriazol verringert die Cu-Auflösungsrate auf jeweils 96 Å/min. mit Abrieb und 1,4 Å/min. nach dem Abrieb. Mit Weinsäure, Schlämme 5 und 6, ist die Auflösungsrate von Cu mit oder ohne Abrieb, mit oder ohne Benztriazol immer noch relativ niedrig. Somit wird die Passivierungsfähigkeit des Oxidationsmittels mit diesem Komplexbildner nicht bedeutend beeinflusst, und das Filmbildungsmittel Benztriazol wird nicht benötigt, um die Cu-Korrosionsrate zu begrenzen.

BEISPIEL II

[0059] Bei diesem Beispiel wird die Fähigkeit von chemischmechanischen Polierschlämmen mit und ohne 0,04 Gewichts-% Benztriazolfilmbildungsmittel zum Polieren verschiedener Substratschichten bewertet. Jeder Schlamm enthielt 2,0 Gewichts-% H_2O_2, 1,0 Gewichts-% Weinsäure, 3,0 Gewichts-% von Cabot Corporation hergestellte SEMI-SPERSE® W-A355 geräucherte Aluminiumoxiddispersion und 50 ppm Triton DF-16. Der pH-Wert von jedem Schlamm wurde vor Gebrauch unter Verwendung von NH_4OH auf 7,0 eingestellt.

[0060] Jeder chemisch-mechanische Polierschlamm wurde auf PVD-Kupfermikroplättchen aufgetragen, die eine Ti-, TiN- oder TA-Unterschicht aufwiesen, und zwar auf eine IPEC 472-Poliervorrichtung, und unter Verwendung eines von Rodel, Inc. hergestellten IC1000/SUBA IV-Kissenstapels mit einer nach unten gerichteten Kraft von 3 psi ($20{,}7 \cdot 10^3$ Pa), einer Tischdrehzahl von 55 U/min. und einer Spindeldrehzahl von 30 U/min. und einem Gegendruck von 0,8 psi ($5{,}49 \cdot 10^3$ Pa). Die Polierdaten sind in Tabelle II unten aufgeführt.

Tabelle II

	MIT BENZTRIAZOL		OHNE BENZTRIAZOL	
Leistungs-parameter	Leistung mit TiN	Leistung mit Ta	Leistung mit TiN	Leistung mit Ta
Cu-Polierrate	3000-8000 Å/min.	3000-8000 Å/min.	3639 Å/min.	5600 Å/min.
Cu-WIWNU	4,7 (15%)		5,6%	7,9%
Selektiv bei Ti	1,5 und höher		1,8:1	
Selektiv bei TiN	1,5:1		1,5:1	
Selektiv bei Ta		13:1		12:1
Selektiv bei TaN		7:1		8:1
Selektiv bei SiO_2	>100:1	>100:1	>100:1	>100:1
Tellerförmige Vertiefung (150 µm)	1145 Å			
Tellerförmige Vertiefung (100 µm)		2900 Å (15% Überpolieren)	850 Å	1100 Å
Tellerförmige Vertiefung (50 µm)			650 Å	1200 Å
Tellerförmige Vertiefung (20 µm)	577 Å			
Tellerförmige Vertiefung (15 µm)			290 Å	290 Å
Erosion	483 Å	1250 Å (15% Überpolieren)	255 Å	400 Å
Partikelzählung nach chemisch-mechanischem Polieren (kein Oxidabschleifen)				<50 Partikel / Mikroplättchen (mit 0,2 Mikron Schwellenwert)
Cu (in E10) auf PETEOS				nd bei 80
PETEOS-Oberflächenrauheit			< 0,30 nm rms unter Verwendung von AFM	
Zeit zum Säubern von gemustertem Mikroplättchen mit 1,6 µm Cu			< 4 min.	

[0061] Die Ergebnisse zeigen, dass die Polierleistung in den Schlämmen mit und ohne Benztriazol vergleichbar ist, und sich in dem Schlamm ohne Benztriazol leicht verbesserte, wenn tellerförmige Vertiefung und Erosion berücksichtigt werden.

BEISPIEL III

[0062] Die Abtragungsraten von Cu, Ta und Glas wurden in diesem Beispiel unter Verwendung von Schlämmen mit unterschiedlichen Konzentrationen von H_2O_2 und Weinsäure bei einem pH-Wert von 7,0 bestimmt. Bei dem in jedem Schlamm verwendeten Schleifmittel handelte es sich um von Cabot Corporation hergestellte SEMI-SPERSE® W-A355 geräucherte Aluminiumoxiddispersion. Die Polierergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt. PVD-Kupfermikroplättchen wurden unter Verwendung eines IPEC 472-Werkzeuges mit einer nach unten gerichteten Kraft von 3 psi ($20{,}7 \cdot 10^3$ Pa), einem Gegendruck von 0,6 psi ($4{,}13 \cdot 10^3$ Pa), einer Tischdrehzahl von 55 U/min. und einer Trägerdrehzahl 30 U/min. poliert.

Tabelle III

	Schlamm	Cu-Abtragungsrate Å/min.	Ta-Abtragungsrate Å/min.	PETEOS-Abtragungsrate Å/min.
1	3% Aluminiumoxid, 2,5% H_2O_2, 1,25% Weinsäure, 3,65% Harnstoff, 50 ppm Triton DF-16	2396	434	77
2	5% Aluminiumoxid, 5% H_2O_2, 0,7% Weinsäure, 3,65% Harnstoff, 50 ppm Triton DF-16	1025	432	78
3	2% Aluminiumoxid, 5% H_2O_2, 0,3% Weinsäure, 3,65% Harnstoff, 50 ppm Triton DF-16	807	408	135

[0063] Die in Tabelle III dargestellten Ergebnisse zeigen, dass je höher das Gewichtsverhältnis des Peroxids zu Weinsäure ist, umso kleiner die Cu-Abtragungsrate ist (d. h. umso besser die Passivierung).

[0064] Die vorliegende Erfindung ist eine chemischmechanische Polierschlammvorstufe und daraus hergestellter Schlamm, der kein Filmbildungsmittel enthält, und stattdessen ein Schleifmittel, mindestens ein Oxidationsmittel und mindestens einen Komplexbildner umfasst. Chemisch-mechanische Polierschlämme dieser Erfindung sind zum Polieren von Metallschichten auf steuerbare Art und Weise in der Lage, indem sie eine reproduzierbar dünne Passivierungsschicht ausbilden.

[0065] Als Ergebnis wird weniger Variabilität in den Prozess eingeleitet, die Polierleistung des Schlammes ist konsistenter und steuerbar, die Polierergebnisse sind gut, und die Lagerzeit wird erhöht.

[0066] Die vorliegende Erfindung wurde mittels spezifischer Ausführungsformen beschrieben. Der Umfang der Erfindung soll durch die in der Spezifikation dargelegte Beschreibung und Beispiele nicht als begrenzt, sondern vielmehr wie durch die nachfolgenden Ansprüche festgelegt angesehen werden.

Patentansprüche

1. Chemisch-mechanischer Polierschlamm, der Folgendes aufweist:
Ein Schleifmittel;
mindestens ein Oxidationsmittel, welches aus der aus Harnstoff-Wasserstoffperoxid, Harnstoffperoxid, Wasserstoffperoxid und Mischungen daraus bestehenden Gruppe ausgewählt ist; und
etwa 0,1 bis 5,0 Gewichts-% eines Komplexbildners, der aus der Gruppe von Verbindungen ausgewählt ist, die aus Weinsäure, Salzen derselben und Mischungen derselben besteht, und wobei der Schlamm kein Filmbildungsmittel enthält.

2. Chemisch-mechanischer Polierschlamm nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplexbildner Weinsäure ist.

3. Chemisch-mechanischer Polierschlamm nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Weinsäure in einer Menge im Bereich von 0,5 bis 3,0 Gewichts-% vorhanden ist.

4. Chemisch-mechanischer Polierschlamm nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel eine Verbindung ist, die nach der Reduktion Hydroxylradikale ausbildet.

5. Chemisch-mechanischer Polierschlamm nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasserstoffperoxid in einer Menge im Bereich von 0,3 bis 17 Gewichts-% vorhanden ist.

6. Chemisch-mechanischer Polierschlamm nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Schlamm einen pH-Wert von 5 bis 9 aufweist.

7. Chemisch-mechanischer Polierschlamm, der Folgendes aufweist:
Ein Schleifmittel;
ein Oxidationsmittel, welches aus der aus Wasserstoffperoxid, Harnstoff-Wasserstoffperoxid und Mischungen daraus bestehenden Gruppe ausgewählt ist; und
Weinsäure, wobei der chemisch-mechanische Polierschlamm einen pH-Wert von 5 bis 9 aufweist, und wobei der Schlamm kein Filmbildungsmittel enthält.

8. Chemisch-mechanischer Polierschlamm nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid ist.

9. Chemisch-mechanischer Polierschlamm nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel Harnstoff-Wasserstoffperoxid ist.

10. Chemisch-mechanischer Polierschlamm nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Weinsäure in dem Schlamm in einer Menge im Bereich von 0,5 bis 3,0 Gewichts-% vorhanden ist.

11. Chemisch-mechanischer Polierschlamm nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Schleifmittel mindestens ein Metalloxid ist.

12. Chemisch-mechanischer Polierschlamm nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxidschleifmittel aus der Aluminiumoxid, Zer(IV)-oxid, Germanium, Kieselerde, Titanerde, Zirkonoxid und Mischungen daraus umfassenden Gruppe ausgewählt ist.

13. Chemisch-mechanischer Polierschlamm nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Schleifmittel eine wässrige Dispersion eines Metalloxids ist.

14. Chemisch-mechanischer Polierschlamm nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxidschleifmittel aus Metalloxidaggregaten besteht, die eine Größenverteilung von weniger als 1,0 Mikron und einen durchschnittlichen Aggregatdurchmesser von weniger als 0,4 Mikron aufweisen.

15. Chemisch-mechanischer Polierschlamm nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxidschleifmittel aus diskreten einzelnen Metalloxidkugeln besteht, die einen Primärpartikeldurchmesser von weniger als 0,4 Mikron und einen Oberflächenbereich im Bereich von 10 m^2/g bis 250 m^2/g aufweisen.

16. Chemisch-mechanischer Polierschlamm nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Schleifmittel einen Oberflächenbereich im Bereich von 5 m^2/g bis 430 m^2/g aufweist.

17. Chemisch-mechanischer Polierschlamm nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Schleifmittel einen Oberflächenbereich von 30 m^2/g bis 170 m^2/g aufweist.

18. Chemisch-mechanischer Polierschlamm nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Schleifmittel aus der aus niedergeschlagenen Schleifmitteln oder geräucherten Schleifmitteln bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

19. Chemisch-mechanischer Polierschlamm, der Folgendes aufweist:
1,0 bis 15,0 Gewichts-% eines Aluminiumschleifmittels;
1,0 bis 12,0 Gewichts-% Wasserstoffperoxid; und
0,5 bis 3,0 Gewichts-% Weinsäure, wobei die Zusammensetzung auf einen pH-Wert von 5 bis 9 angepasst ist, und wobei der Schlamm kein Filmbildungsmittel enthält.

20. Chemisch-mechanischer Polierschlamm nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens einen grenzflächenaktiven Stoff aufweist.

21. Verfahren zum Polieren eines Substrates mit mindestens einer Metallschicht, welches die folgenden

Schritte umfasst:
(a) Beimischen von 1,0 bis 15,0 Gewichts-% eines Schleifmittels, von 0,3 bis 17,0 Gewichts-% eines Oxidationsmittels, welches aus der aus Harnstoff-Wasserstoffperoxid, Harnstoffperoxid, Wasserstoffperoxid und Mischungen daraus bestehenden Gruppe ausgewählt ist, 0,1 bis 5,0 Gewichts-% mindestens eines Komplexbildners, wobei der Komplexbildner aus Weinsäure, Salzen derselben und Mischungen daraus ausgewählt ist, und entionisiertes Wasser, um einen chemischmechanischen Polierschlamm zu ergeben, wobei der Schlamm kein Filmbildungsmittel enthält;
(b) Einstellen des pH-Wertes des Schlammes auf einen Bereich von 5 bis 9;
(c) Auftragen des chemisch-mechanischen Schlammes auf das Substrat; und
(d) Abtragen mindestens eines Teils der Metallschicht von dem Substrat durch Inkontaktbringen eines Kissens mit dem Substrat und Bewegen des Kissens im Verhältnis zu dem Substrat.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat eine kupferlegierungshaltige Schicht aufweist.

23. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat weiterhin eine Titan- und Titannitridschicht aufweist, wobei mindestens ein Teil der Titan- und Titannitridschicht in Schritt (c) abgetragen wird.

24. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass der chemisch-mechanische Polierschlamm auf das Kissen aufgetragen wird, bevor das Kissen mit dem Substrat in Berührung gebracht wird.

25. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid, Harnstoff-Wasserstoffperoxid und Mischungen derselben ist.

26. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplexbildner Weinsäure ist.

27. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass der chemisch-mechanische Polierschlamm einen pH-Wert von 5,0 bis 9,0 aufweist.

28. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Schleifmittel ein Metalloxid ist.

29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxidschleifmittel aus der Aluminiumoxid, Zer(IV)-oxid, Germanium, Kieselerde, Titanerde, Zirkonoxid umfassenden Gruppe und Mischungen derselben ausgewählt ist.

30. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Schleifmittel eine wässrige Dispersion eines Metalloxids ist.

31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxidschleifmittel aus der aus niedergeschlagenem Aluminiumoxid, geräuchertem Aluminiumoxid, niedergeschlagener Kieselerde und Mischungen daraus bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

32. Verfahren zum Polieren eines Substrates mit einer kupferhaltigen Legierungsschicht, einer Titanschicht und einer Titannitridschicht, welches Folgendes umfasst:
(a) Beimischen von 1,0 bis 15,0 Gewichts-% von Aluminiumoxid, von 1,0 bis 12,0 Gewichts-% Wasserstoffperoxid, von 0,5 bis 3,0 Gewichts-% Weinsäure und von entionisiertem Wasser, um einen chemisch-mechanischen Polierschlamm zu ergeben, wobei die Kupferlegierungs-Titanpolierselektivität [Cu:Ti] weniger als etwa 4 beträgt.
(b) Einstellen des pH-Wertes des chemischmechanischen Polierschlammes auf 5,0 bis 9,0;
(c) Auftragen des chemisch-mechanischen Polierschlammes auf das Substrat; und
(d) Abtragen mindestens eines Teils der Kupferlegierungsschicht und mindestens eines Teils der Titannitridschicht durch Inkontaktbringen eines Kissens mit dem Substrat und Bewegen des Kissens im Verhältnis zu dem Substrat.

33. Mehrfachpaketsystem zur Verwendung zur Herstellung eines chemisch-mechanischen Polierschlammes, welches Folgendes umfasst:
(a)einen ersten Behälter, der einen Komplexbildner aufweist, der aus der Gruppe von Verbindungen ausgewählt ist, die aus Weinsäure, Salzen derselben und Mischungen daraus besteht,
(b)einen zweiten Behälter, der ein Oxidationsmittel aufweist, welches aus der aus Harnstoff-Wasserstoffpero-

xid, Harnstoffperoxid, Wasserstoffperoxid und Mischungen daraus bestehenden Gruppe ausgewählt ist; und
(c)ein Schleifmittel, welches in einem Behälter positioniert ist, der aus der aus dem ersten Behälter, dem zweiten Behälter oder einem dritten Behälter bestehenden Gruppe ausgewählt ist,
dadurch gekennzeichnet, dass das Mehrfachpaketsystem kein Filmbildungsmittel aufweist.

34. Chemisch-mechanischer Polierschlamm nach Anspruch 1, der Folgendes aufweist:
Ein Schleifmittel;
ein Oxidationsmittel, welches aus Harnstoff-Wasserstoffperoxid, Harnstoffperoxid und Mischungen daraus ausgewählt ist;
etwa 0,1 bis 5,0 Gewichts-% eines Komplexbildners, der aus der Gruppe von Verbindungen ausgewählt ist, die aus Weinsäure, Salzen derselben und Mischungen daraus besteht,
und wobei der Schlamm kein Filmbildungsmittel enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen