

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09G 1/18 (2006.01)

H01L 21/304 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410011819.4

[45] 授权公告日 2009年2月18日

[11] 授权公告号 CN 100462415C

[22] 申请日 2004.9.22

[21] 申请号 200410011819.4

[30] 优先权

[32] 2003.9.25 [33] US [31] 10/670,534

[73] 专利权人 CMP 罗姆和哈斯电子材料控股公司

地址 美国特拉华

[72] 发明人 卞锦儒 胡凯 李煦 刘振东

J·匡西 M·R·万哈尼赫姆

[56] 参考文献

CN1369530A 2002.9.18

CN1370207A 2002.9.18

CN1370209A 2002.9.18

CN1398939A 2003.2.26

US2002/0095874A1 2002.7.25

审查员 肖威

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

权利要求书 3 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

高速阻挡层抛光组合物

[57] 摘要

适用于从半导体衬底上去除阻挡层材料的溶液。该溶液包含：0.01 至 25wt% 的氧化剂，0 至 15wt% 的非铁金属抑制剂，0 至 15wt% 的研磨剂，0 至 20wt% 该非铁金属的配位剂，0.01 至 12wt% 的阻挡层去除剂，和余量的水；该阻挡层去除剂选自亚胺衍生化合物，肼衍生化合物和它们的混合物。

1. 用于从半导体衬底上去除阻挡层材料的溶液，该溶液包含：

0.01 至 25wt%的氧化剂；

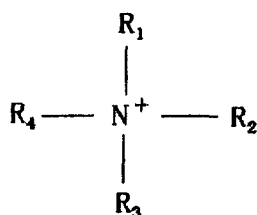
0 至 15wt%的非铁金属抑制剂；

0 至 15wt%的研磨剂；

0 至 20wt%该非铁金属的配位剂；

0.01 至 12wt%选自亚胺衍生化合物、胍衍生化合物或它们的混合物的阻挡层去除剂，所述亚胺衍生化合物选自盐酸乙脒、盐酸氨基胍、精氨酸、甲脒、甲脒亚磺酸、甲脒乙酸盐、1,3-二苯胍、1-甲基-3-硝基胍、盐酸胍、四甲基胍、2,2-偶氮基二(二甲基-丙脒)二-HCl、硫酸胍、乙酸胍、碳酸胍、硝酸胍或它们的混合物；所述胍衍生化合物选自碳酰胍、乙酰胍、盐酸氨基脒、1,2-二甲酰胍、甲基胍基-羧酸盐、草酸二酰胍、丙酮吡嗪、甲酰胍或它们的混合物；

0.01-10wt%含



片段的有机铵盐， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是具有小于 15 个碳原子的烷基；和余量的水；

该溶液的 pH 小于 7，并且如使用至少一个等于或小于 13.8kPa 的垂直于晶片测量的微孔聚氨酯抛光垫压力所测，该溶液具有至少 2 比 1 的氮化钽相对于碳掺杂氧化物的选择性。

2. 权利要求 1 的溶液，其中该阻挡层去除剂是亚胺衍生化合物并且该亚胺衍生化合物的用量为 0.1-10wt%。

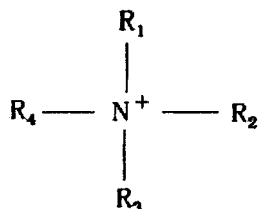
3. 权利要求 1 的溶液，其中该氧化剂选自过氧化氢、碘酸盐、过邻苯二甲酸镁、过乙酸、过硫酸盐、溴酸盐、过溴酸盐、高氯酸盐、高碘酸盐、硝酸铁、卤素、次氯酸盐或它们的混合物。

4. 如权利要求 1 所述的溶液，其中所述氧化剂选自铁盐、铈盐、Mn(III)盐、Mn(IV)盐、Mn(VI)盐、银盐、铜盐、铬盐、钴盐或它们的混合物。

5. 如权利要求 3 所述的溶液，其中所述过硫酸盐是单过硫酸盐。

6. 权利要求 1 的溶液，该溶液包含：

- 0.1 至 15wt%的氧化剂；
- 0 至 10wt%的非铁金属抑制剂；
- 0 至小于 5wt%的研磨剂；
- 0.1 至 10wt%的阻挡层去除剂；
- 0.01 至 10wt%含

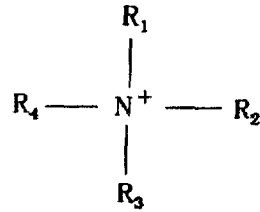


片段的有机铵盐， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是 C_{1-10} 烷基；和
余量的水，

该溶液具有小于 7 的 pH。

7. 权利要求 6 的溶液，其中该阻挡层去除剂的含量是 0.2 至 6wt%。
 8. 权利要求 6 的溶液，其中 R_1 是包含 2 至 5 个碳原子的烷基。
 9. 权利要求 6 的溶液，其中该片段的有机铵盐选自：四甲铵、四乙铵、四丁铵或它们的混合物。
 10. 如权利要求 1 所述的溶液，其特征在于所述溶液不含研磨剂。
 11. 如权利要求 6 所述的溶液，其特征在于所述溶液不含研磨剂。
 12. 用于从半导体晶片上去除阻挡层材料的方法，该方法包括下列步骤：
使晶片衬底与抛光溶液接触，该晶片衬底包含阻挡层材料，由原硅酸四乙酯前体沉积的二氧化硅电介质层和第二个电介质层，该第二电介质层具有低于由原硅酸四乙酯前体沉积的二氧化硅电介质层的介电常数而且该抛光溶液包含：
 - 0.01 至 25wt%的氧化剂；
 - 0 至 15wt%的非铁金属抑制剂；
 - 0 至 15wt%的研磨剂；
 - 0 至 20wt%该非铁金属的配位剂；
- 0.01 至 12wt%选自亚胺衍生化合物、胍衍生化合物或它们的混合物的阻挡层去除剂，所述亚胺衍生化合物选自盐酸乙脒、盐酸氨基胍、精氨酸、甲脒、甲脒亚磺酸、甲脒乙酸盐、1,3-二苯胍、1-甲基-3-硝基胍、盐酸胍、四甲基胍、2,2-偶氮基二(二甲基-丙脒)二-HCl、硫酸胍、乙酸胍、碳酸胍、硝酸胍或它们的混合物；所述胍衍生化合物选自碳酰胍、乙酰胍、盐酸氨基脒、1,2-二甲酰胍、甲基胍基-羧酸盐、草酸二酰胍、丙酮吡嗪、甲酰胍或它们的混合物；

0.01-10wt%含



片段的有机铵盐， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是具有小于15个碳原子的烷基；和余量的水；

该溶液的pH小于7，并且如使用至少一个等于或小于13.8kPa的垂直于晶片测量的微孔聚氨酯抛光垫压力所测，该溶液具有至少2比1的氮化钽相对于碳掺杂氧化物的选择性；

使用抛光垫对晶片衬底进行抛光以便从该晶片衬底上去除阻挡层材料；

使用抛光垫对该晶片衬底进行抛光以便从晶片衬底上去除至少一部分的由原硅酸四乙酯前体沉积的二氧化硅电介质层并留下第二电介质层。

高速阻挡层抛光组合物

技术领域

本发明涉及抛光半导体衬底且更具体地，涉及去除阻挡层的抛光流体。

背景技术

可以通过在电介质层中布置多个沟槽来形成半导体器件的电路互连。该互连是通过在下层的电介质层上镀覆阻挡层薄膜，然后在该阻挡层薄膜上镀覆金属层形成。形成的金属层必需具有足够的厚度以便使金属充满沟槽。该互连制造工艺包括两步化学机械抛光（CMP）过程的使用。

CMP 是指用抛光垫或抛光流体抛光半导体晶片的工艺。在第一步的抛光中，从下层的阻挡层薄膜和下层的电介质层上除去金属层。该金属层的去除既是通过抛光垫所施加的摩擦作用，也是通过与该抛光流体的化学反应以及伴随的化学反应产物的溶解作用。第一步抛光可去除金属层，并在晶片上留下光滑平坦的抛光表面，并进一步在沟槽中留下金属以便提供与抛光表面基本平齐的电路互连。例如 Lee 等人在欧洲专利公开 1 072 662 A1 中公开了使用胍作为研磨加速剂以便相对于金属互连提高研磨组合物的电介质去除速率。

典型的的第一步抛光过程包括在抛光流体中使用含有氧化剂例如 KNO_3 或 H_2O_2 的水溶液以便去除铜互连。该铜金属层的去除是通过氧化剂对金属层的氧化作用和抛光垫产生的研磨。此外，抛光垫磨蚀该金属层从而最大程度上减少溶解氧化物从溶液中再次沉积到抛光材料的表面。从下层的阻挡层薄膜例如钽（Ta）或氮化钽（TaN）上去除铜。该阻挡层薄膜比铜具有更大的研磨抵抗性，因此阻挡层起到使第一步的铜抛光停止的抛光停止作用。此外，抛光流体对阻挡层薄膜表面的氧化会抑制其在第一步抛光过程中的去除。

在第二抛光步骤中，从下面的电介质层上去除阻挡层薄膜。第二步抛光能够在电介质层上提供光滑，平坦的抛光表面。理想情况下，该第二步抛光步骤不会过多地除去沟槽中的金属。在第二抛光步骤中过度的金属去除会导致凹陷。

凹陷是描述由于除去沟槽中过多的金属从而在电路互连中形成的不良孔穴的技术术语。凹陷既可以发生在第一步抛光中也可以发生在第二步抛光步骤中。要求该电路互连具有精确的尺寸，该尺寸决定了电路互连所提供的信号传输线路的电阻。超过许可水平的凹陷会在电路互连中引起尺度缺陷，这会导致该电路互连所传输的电信号的减弱。

该第二步抛光步骤应当只引起最小程度的腐蚀。腐蚀是描述由于除去阻挡层薄膜下面的一些电介质层而引起的电介质层表面的不良降低的技术术语。发生在接近沟槽中的金属处的腐蚀会在该电路互连中引起尺度缺陷，该缺陷会导致该电路互连所传输的电信号的减弱。为了最大程度上减小腐蚀，希望第二步抛光的抛光流体能以比电介质层的去除速率更高的去除速率去除该阻挡层薄膜。

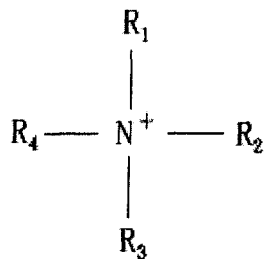
该第二步抛光步骤应具有高的阻挡层相对于下层的去除选择性。去除选择性定义为阻挡层薄膜的去除速率与相对层如电介质层或金属层的去除速率的比值。对本说明书而言，选择性是指以每单位时间的距离例如埃每分钟表示的去除速率的比值。因此，去除选择性是阻挡层薄膜相对于电介质层或金属层的去除的量度。高的去除选择性对于一些集成方案是较为理想的。使用表现出高的相对于电介质层的去除选择性的抛光流体进行的抛光可增加阻挡层式薄膜的去除并减少电介质层的去除。存在对具有提高的阻挡层去除速率和减小的电介质去除速率的抛光液的需求。

发明内容

本发明提供了用于从半导体衬底上去除阻挡层材料的溶液，该溶液包含：0.01至25wt%的氧化剂，0至15wt%的非铁金属抑制剂，0至15wt%的研磨剂，0至20wt%该非铁金属的配位剂，0.01至12wt%选自亚胺衍生化合物，胍衍生化合物和它们的混合物的阻挡层去除剂，和余量的水；

而且如使用至少一个等于或小于 13.8kPa 的垂直于晶片测量的微孔聚氨酯抛光垫压力所测，该溶液具有至少 2 比 1 的氮化钽相对于 CDO 的选择性。

另一个方面，本发明提供了用于从半导体衬底上去除阻挡层材料的溶液，该溶液包含 0.1 至 15wt% 的氧化剂，0 至 10wt% 的非铁金属抑制剂，0 至 10wt% 该非铁金属的配位剂，0 至 10wt% 的氧化剂，0.1 至 10wt% 选自乙脒，乙脒盐，乙脒衍生物，精氨酸，精氨酸盐，精氨酸衍生物，甲脒，甲脒盐，甲脒衍生物，胍衍生物，胍盐和它们的混合物的阻挡层去除剂，0.01 至 10wt% 与



构成的包含有机物的铵盐， R_1 ， R_2 ， R_3 和 R_4 是基团， R_1 具有小于 15 个碳原子的碳链长度且余量为水而且该溶液具有小于 7 的 pH。

本发明的另一个方面，本发明提供了从半导体晶片上去除阻挡层材料的方法，该方法包括如下步骤：使晶片衬底与抛光溶液接触，该晶片衬底包含阻挡层材料，TEOS 电介质层和第二电介质层，该第二电介质层具有低于 TEOS 电介质层的介电常数而且该抛光溶液包含氧化剂和阻挡层去除剂，该阻挡层去除剂选自亚胺衍生化合物，胍衍生化合物和它们的混合物；使用抛光垫对晶片衬底进行抛光以便从该晶片衬底上去除阻挡层材料；使用抛光垫对该晶片衬底进行抛光以便从晶片衬底上去除至少一部分的 TEOS 电介质层并留下第二电介质层。

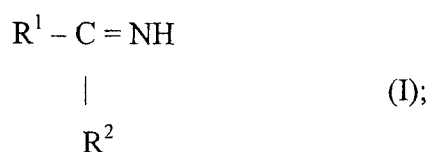
具体实施方式

已发现调节 pH 的水平和氧化剂的浓度有利于提高包含亚胺和胍衍生化合物的抛光溶液的阻挡层去除速率。此外，对于去除阻挡层材料，该溶液和方法可提供意想不到的选择性和控制。该溶液依靠氧化剂和选自亚胺和胍衍生化合物以及它们的混合物的阻挡层去除剂来选择性去除阻挡层材料，如包含钽和包含钛的电介质。该溶液可去除阻挡层材料，

同时具有减小的电介质腐蚀和减少的互连金属例如铜的凹陷，腐蚀和划痕。此外，该溶液可去除钽阻挡层材料而不会使低 k 电介质层从半导体晶片上剥落或分层。此外，对于由原硅酸四乙酯 (TEOS) 前体沉积的二氧化硅形成的硬掩模，该溶液具有受控制的 TEOS 去除速率。

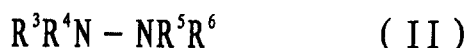
特别地，该溶液包含阻挡层去除剂以便去除例如钽，氮化钽，钽-氮化硅，钛，氮化钛，钛-氮化钛，钛-氮化硅，钛-钨，钨，氮化钨和钨-氮化硅的阻挡层材料。虽然该溶液对于含钛阻挡层材料在酸性 pH 水平有效。对于含钽材料该溶液具有特别的效力。对本说明书而言，含钽材料包括钽，钽基合金和钽的金属间化合物，例如钽的碳化物，氮化物和氧化物。对于从具有图案的半导体晶片上去除含钽阻挡层该浆料最为有效。

优选的亚胺衍生物包括式 (I) 的化合物：



其中 R^1 是 $-H$ 或 $-NH_2$ 而 R^2 是 $-H$ ， $-NH_2$ ，烃基，氨基，羰基，亚氨基，偶氮基，氰基，硫基，或硒基和其中 R^1 是烃基的 $-OR^7$ 。

优选的胍衍生物包括式 (II) 的化合物：



其中 R^3 ， R^4 ， R^5 ，和 R^6 独立地是 $-H$ ， $-OR^7$ ， $-NH_2$ ，烃基，羰基，亚氨基，偶氮基，氰基，硫基，或硒基。

术语“含氮”是指包含两个或多个氮原子的物质。在含氮物质中两个或多个氮原子可以互相结合，或者可以被其它原子隔开。如果含氮物质包含三个或更多的氮原子，这些氮原子其中的一些可以互相结合而其它氮原子可以只与非氮原子结合。含氮物质中的氮原子可以是该物质中的化学基团例如氨基，酰胺基，偶氮基、亚氨基(imino)，亚氨基(imido)，或胍基的一部分。优选地，含氮物质中的氮原子处于它们的还原态且不与氧原子直接结合（即 $-NO_2$ ； $-NO_3$ ）。

术语“烃基”是指用氢原子取代的直链，支链或环状碳原子链，且包括未取代和取代烷基，烯基，炔基，芳基，和杂环基。优选地，烃基包含1至20个碳原子。可选用其它基团取代烃基。碳原子之间的键可独立地选自单键，双键，和三键。

术语“烷基”（或烷基-）是指取代或未取代直链，支链或环状烃链，该烃链优选包含1至20个碳原子。烷基包括，例如甲基，乙基，丙基，异丙基，环丙基，丁基，异丁基，叔丁基，仲丁基，环丁基，戊基，环戊基，己基和环己基。

术语“烯基”（或烯基-）是指至少包含一个碳-碳双键的取代或未取代直链，支链或环状烃链，且该烃链优选包含2至20个碳原子。烯基包括，例如乙烯基（ $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）；1-丙稀基；2-丙稀基（或烯丙基， $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）；1,3-丁二烯基（ $-\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ ）；1-丁烯基（ $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ）；己烯基；戊烯基；1,3,5-己三烯基；环己二烯基；环己烯基；环戊烯基；环辛烯基；环庚二烯基；和环辛三烯基。

术语“炔基”（或炔基-）是指包含至少一个碳-碳三键的取代或未取代直链，支链或环状烃链，且该烃链优选包含2至20个碳原子。炔基包括，例如乙炔基（ $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ）；2-甲基-3-丁炔基；和己炔基。

术语“芳基”是指取代或未取代芳香碳环基，该碳环基优选包含3至20个碳原子。芳基可以是单环或者多环。芳基包括，例如苯基，萘基，二苯基，苯甲基，甲苯基，二甲苯基，苯乙基，苯甲酸盐，烷基苯甲酸盐，苯胺基，和N-烷基苯氨基。

术语“杂环基”是指包含一个或多个杂原子的饱和，非饱和，或芳香环组成部分，且该部分优选包含5至10个环上原子，且更优选包含5至6个环上原子。术语“环上原子”是指包含在环结构中的原子而不包括悬挂在该环上的其它原子。该环可以是单环，双环或多环。杂环基包含碳原子和1至3个独立地选自氮，氧，和硫的杂原子。杂环基也可以是取代或未取代的，其中包括例如苯并咪唑，苯并三唑，咪唑，吡啶，喹啉，异喹啉，异噻唑，吗啉，哌嗪，吡嗪，吡唑，吡啶，嘧啶，吡咯，喹啉，噻唑，噻吩，三嗪和三唑。

当用来描述化学基团时，术语“取代”是指包含至少一个，优选 1 至 5 个取代基的化学组成部分。适合的取代基包括，例如羟基 (-OH)，氨基 (-NH₂)，氧 (-O-)，羰基 (>C=O)，硫氢基 (thiol)，烷基，卤素，硝基，芳基和杂环基。可选用 1 至 5 个取代基进一步取代这些取代基。

术语“氨基”是指通过氮原子与本体结合的基团。例如，氨基可选自如下基团：-NH₂；烷基氨基 (-NH-烷基)；二烷基氨基 (-N-(烷基)₂)；芳氨基 (-NH-芳基) 和它们的取代衍生物。优选地，与氮结合的烷基包含 1 至 20 个碳原子，而与氮结合的芳基包含 3 至 20 个碳原子。二烷基氨基中的烷基可以相同也可以不同。

术语“羰基”是指包含与氧原子双键结合的碳原子的基团，且包括羧酸，酸酐，碳酸盐，醛，酮，酯，羧酸卤化物，和酰胺。例如，羰基可以具有通式 (III)：



其中 R⁸ 是 -H，-OH，-OR⁹，-R¹⁰，-NH₂，和 -NH-C(=O)-R¹¹，且 R⁹，R¹⁰，和 R¹¹ 独立地是包含 1 至 10 个碳原子的烷基。

术语“亚氨基”是指包含与 -HN 基双键结合的碳原子的基团。例如，亚氨基可以具有下面的通式 (IV)：



其中 R¹² 是 -H，-NH₂，或包含 1 至 10 个碳原子的烷基。

术语“偶氮基”是指包含氮氮双键，或一个 -NH 基与另一个 -NH 基单键结合的基团。例如，偶氮基可以选自 -N₂；-NH-NH-NH₂；-N=N-NH₂；-N=N-R¹³；-R¹⁴=N-N=R¹⁵；和 -NH-NH-R¹⁶；其中 R¹³，R¹⁴，R¹⁵，和 R¹⁶ 独立

地是包含 1 至 10 个碳原子的烷基。

术语“氰基”是指包含碳氮三键，或碳原子与氮原子双键结合并同时与另一个杂原子如氧，硫，或硒双键结合的基团。例如，氰基可以选自 $-C\equiv N$ ； $-N\equiv C$ ； $-N=C=O$ ； $-N=C=S$ ；和 $-N=C=Se$ 。

术语“硫基”是指包含与另一个原子单键结合的硫原子的基团。例如，硫基可以选自 $-S-R^{17}$ ； $-S-S-R^{18}$ ； $-S-C\equiv N$ ； $-SO_2H$ ；和 $-SOH$ ；其中 R^{17} 和 R^{18} 独立地是包含 1 至 10 个碳原子的烷基。

术语“硒基”是指包含与另一个原子单键结合的硒原子的基团。例如，硒基可以选自 $-Se-R^{19}$ ； $-Se-Se-R^{20}$ ； $-Se-C\equiv N$ ；其中 R^{19} 和 R^{20} 独立地是包含 1 至 10 个碳原子的烷基。

亚胺衍生物的实例包括，乙脒，乙脒盐，乙脒衍生物，精氨酸，精氨酸盐，精氨酸衍生物，甲脒，甲脒盐，甲脒衍生物，胍衍生物，胍盐和它们的混合物。优选的式 (I) 的亚胺衍生物包括，例如盐酸乙脒，盐酸氨基胍，精氨酸，甲脒，甲脒亚磺酸，甲脒乙酸盐，1,3-二苯胍，1-甲基-3-硝基胍，盐酸胍，四甲基胍，2,2-偶氮基二(二甲基-丙脒)二-HCl，硫酸胍，乙酸胍，碳酸胍，硝酸胍和它们的混合物。

优选的式 (II) 的胍衍生物包括，例如碳酰胍，咪唑，乙酰胍，盐酸氨基胍，1,2-二甲酰胍，甲基胍基-羧酸盐，草酸二酰胍，丙酮吡嗪和甲酰胍和它们的混合物。

对于碱性 pH 水平，式 (I) 的亚胺衍生化合物优选包含给电子取代基如 R^1 或 R^2 ，而不含吸电子取代基。更优选地， R^1 和 R^2 中的一个为给电子取代基，而另一个取代基是氢或者给电子取代基。如果亚胺衍生化合物中存在两个给电子取代基时，该取代基可以相同或者也可以不同。

式 (II) 的亚胺衍生化合物优选包含胍官能团 ($>N-NH_2$) 且不包含多于一个的吸电子取代基。当 R^3 和 R^4 均为氢，或者当 R^5 和 R^6 均为氢时可提供胍官能团。

对本说明书而言，术语“给电子”是指可向本体转移电子密度的与本体结合的化学基团。F.A. Carey 和 R.J. Sundberg 在 *Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms, 3rd Edition*

New York: Plenum Press (1990), p. 208 和 546-561 中提供了更详细的给电子取代基的描述。该亚胺衍生化合物具有能够向本体转移足够的电子密度从而在该取代基上形成可测量的局部正电荷的给电子取代基。给电子取代基包括, 例如氨基, 羟基 (-OH), 烷基, 取代烷基, 炔基, 取代炔基, 酰胺基, 和芳基。这些给电子取代基可促进含钽阻挡层材料的去除。

此外, 研磨添加剂可使亚胺和胍衍生化合物与吸电子取代基作用。术语“吸电子”是指可以将电子密度从该本体转移出的与基体结合的化学基团。吸电子取代基可从本体上转移出足够的电子密度从而在该取代基上建立可测量的局部负电荷而不会促进阻挡层的去除。吸电子取代基包括, 例如-O-烷基; -卤素; -C(=O)H; -C(=O)-烷基; -C(=O)OH; -C(=O)-烷基; -SO₂H; -SO₃H; 和-NO₂。该吸电子羰基不是酰胺基。

该钽阻挡层去除剂可以是乙脘, 乙脘盐, 乙脘衍生物, 精氨酸, 精氨酸盐, 精氨酸衍生物, 甲脘, 甲脘盐, 甲脘衍生物, 胍衍生物, 胍盐和它们的混合物。这些阻挡层去除剂在酸性 pH 水平下显出对钽阻挡层材料和含钛材料具有强烈的亲合力。这种亲合力可以在使用有限的研磨剂或可选的在无需使用任何研磨剂的情况下提高阻挡层的去除速率。这种有限的研磨剂使用允许该抛光以大于对电介质和金属互连的速率去除该钽阻挡层。特别有效的衍生物和盐包括盐酸乙脘, 盐酸氨基胍, 精氨酸, 甲脘, 甲脘亚磺酸, 甲脘乙酸盐, 盐酸胍, 硫酸胍, 乙酸胍, 碳酸胍, 硝酸胍和它们的混合物。优选地, 该溶液包含 0.01 至 12wt% 的阻挡层去除剂。对本说明书而言, 除非特别说明, 所有的浓度值均以抛光组合物总重量的重量百分比表示。最优选地, 该溶液包含 0.1 至 10 wt% 的阻挡层去除剂并且对于大多数应用, 介于 0.2 至 6 重量百分比之间的阻挡层去除剂的浓度可提供足够的阻挡层去除速率。

在包含余量水的溶液中, 该钽去除剂可在宽的 pH 范围上提供效力。该溶液有用的 pH 范围可以至少为 2 至 12。优选地, 该溶液具有介于 2 和 7 之间的 pH。最优选地, 该溶液的 pH 介于 5 和 6 之间。用于调节降低 pH 的典型试剂包括硝酸, 硫酸, 盐酸, 磷酸和有机酸。最优选地,

氢氧化钾和硝酸可按照需要提供最终的 pH 调节。此外，该溶液最优选依靠余量的去离子水来限制附带的杂质。

该组合物包含 0.01 至 25wt% 的氧化剂。该氧化剂在允许对该浆料在酸性 pH 水平上进行操作的情形中特别有效。优选地，该溶液包含 0.01 至 15wt% 的氧化剂。最优选地，该溶液包含 0.01 至 5wt% 的氧化剂。该氧化剂可以是许多氧化性化合物中的至少一种，例如过氧化氢，单过硫酸盐，碘酸盐，过邻苯二甲酸镁，过乙酸，过硫酸盐，溴酸盐，过溴酸盐，高氯酸盐，高碘酸盐，硝酸铁，铁盐，铈盐，Mn(III) 盐，Mn(IV) 盐和 Mn(VI) 盐，银盐，铜盐，铬盐，钴盐，卤素，次氯酸盐和它们的混合物。此外，通常优选使用氧化剂化合物的混合物。优选地，该氧化剂是过氧化氢或碘酸盐。当该抛光浆料包含不稳定氧化剂例如过氧化氢时，通常最优选在使用时将该氧化剂混入浆料。在低于 7 的 pH 水平，该溶液需要氧化剂以便促进阻挡层的去除。对于酸性 pH 水平，最有利的氧化剂是过氧化氢。

适用于该互连的金属包括，例如铜，铜合金，金，金合金，镍，镍合金，铂族金属，铂族金属合金，银，银合金，钨，钨合金和包含前述金属中至少一种的混合物。优选的互连金属是铜。在使用氧化剂如过氧化氢的酸性抛光组合物和浆料中，主要由于铜的氧化，铜的去除速率和静态腐蚀速率两者都较高。为了降低互连金属的去除速率，该抛光组合物使用了腐蚀抑制剂。腐蚀抑制剂的作用是减少该互连金属的去除。这可以通过减少互连金属的凹陷从而促进抛光性能的提高。

该抑制剂的典型存在量是 0 至 6wt%——该抑制剂可以是单一抑制剂或者是互连金属抑制剂的混合物。在这个范围内，希望抑制剂含量大于或等于 0.0025wt%，优选大于或等于 0.25wt%。在这个范围内还希望其含量小于或等于 4wt%，优选小于或等于 1wt%。优选的腐蚀抑制剂是苯并三唑（BTA）。在一个实施方案中，该抛光组合物可以包含相对大量的 BTA 腐蚀抑制剂以便降低互连的去除速率。在大于 0.25wt% 的 BTA 浓度下，无需添加额外的腐蚀抑制剂。优选的 BTA 浓度是 0.0025 至 2wt% 的量。

可选用于该抛光流体的示例性配位剂包括乙酸, 柠檬酸, 乙酰乙酸乙酯, 羟基乙酸, 乳酸, 苹果酸, 草酸, 水杨酸, 二乙基二硫代氨基甲酸钠, 丁二酸, 酒石酸, 巯基乙酸, 甘氨酸, 丙氨酸, 天冬氨酸, 乙二胺, 三甲基二胺, 丙二酸, 谷氨酸 (gluteric acid), 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, 脞酸, 葡萄糖酸, 邻苯二酚, 连苯三酚, 脞酸, 丹宁酸, 和它们的盐。优选地, 该抛光流体中使用的配位剂是柠檬酸。最优选地, 该抛光流体包含 0 至 15wt% 的配位剂。

虽然该含氮抛光试剂可提供有效的无研磨剂抛光流体, 但是在一些应用希望向该抛光流体中添加研磨剂。该抛光组合物可选包含最高 25wt% 的研磨剂以便促进二氧化硅的去除或阻挡层和二氧化硅一起的去除——取决于该集成方案, 该抛光组合物可用于 i) 去除掩模层或阻挡层下面的薄膜; 或 ii) 首先去除阻挡层然后去除含氧化硅的层。该抛光组合物可选包含用于“机械”去除阻挡层的研磨剂。该研磨剂优选为胶态研磨剂。典型的研磨剂包括无机氧化物, 金属硼化物, 金属碳化物, 金属氮化物, 聚合物颗粒和包含前述研磨剂其中至少一种的混合物。适合的无机氧化物包括, 例如二氧化硅 (SiO_2), 氧化铝 (Al_2O_3), 氧化锆 (ZrO_2), 氧化铈 (CeO_2), 氧化锰 (MnO_2), 或包含前述氧化物中至少一种的组合。如果需要也可以使用这些无机氧化物的改良形式, 例如聚合物包覆无机氧化物颗粒和无机包覆颗粒。适合的金属碳化物, 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, 或包含前述金属碳化物, 硼化物, 氮化物中至少一种的组合。如果需要也可以使用金刚石作为研磨剂。可选的研磨剂还包括聚合物颗粒和包覆聚合物颗粒。优选的研磨剂是二氧化硅。

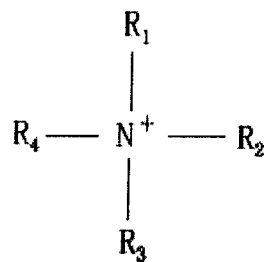
为了限制腐蚀和凹陷, 研磨剂的用量优选小于 5wt%。使用小于 1wt% 的研磨剂有利于进一步限制凹陷和腐蚀。最优选地, 该抛光流体不包含研磨剂以便进一步减少凹陷和腐蚀。

该研磨剂具有小于或等于 150 纳米 (nm) 的平均颗粒尺寸以便防止

过度的金属凹陷和电介质腐蚀。对本说明书而言，颗粒尺寸是指该研磨剂的平均颗粒尺寸。希望使用具有小于或等于 100nm，优选小于或等于 50nm 的平均颗粒尺寸的胶态研磨剂。当使用具有小于或等于 40nm 的平均颗粒尺寸的胶态二氧化硅时可产生最少的电介质腐蚀和金属凹陷。将该胶态研磨剂的尺寸减小到小于或等于 40nm 时，趋向于提高该抛光组合物的选择性；但其仍趋向于降低阻挡层的去除速率。此外，优选的胶态研磨剂可以包含添加剂，例如分散剂，表面活性剂和缓冲剂以便在酸性 pH 范围内提高该胶态研磨剂的稳定性。一种这样的胶态研磨剂是法国 Clariant S.A., Puteaux 生产的胶态二氧化硅。该化学机械平坦化组合物还可选包含光亮剂如氯化铵，配位剂，螯合剂，pH 缓冲剂，杀菌剂和消泡剂。

如果该抛光组合物不包含研磨剂，这时对于化学机械平坦化 (CMP) 工艺垫的选择和调整变得更为重要。例如，对于一些不含研磨剂的组合物，固定研磨剂垫可改善抛光性能。

已发现铵盐有利于在酸性 pH 水平上控制含氧化硅层如 TEOS 层的去除速率，从而容许控制该含氧化硅材料的去除速率。此外，这些盐允许电介质的去除而对阻挡层的去除速率没有多少有害影响。该铵盐是与化合物构成的有机铵盐且包含下列结构：



R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 可以是相同或者不同的基团。该组合物在酸性 pH 下起作用，这时该铵化合物发生离子化。阴离子的实例包括，硝酸根，硫酸根，卤化物（例如溴化物，氯化物，氟化物和碘化物），柠檬酸根，磷酸根，草酸根，苹果酸根，葡萄糖酸根，氢氧化物，乙酸根，硼酸根，乳酸根，硫氰酸根，氰酸根，磺酸根，硅酸根，过卤化物（例如过溴酸根，高氯酸根和高碘酸根），铬酸根，和包含至少一种前述阴离子的混合物。这些铵盐在小于 7 的 pH 水平下起作用以便提高 TEOS 的去除速率。

可以将该盐直接加入该组合物或者在原位形成该盐。例如，将氢氧四甲铵加入 pH 为 2.5 的硝酸溶液中可形成硝酸四甲铵。

优选的铵盐组合是氢氧四丁铵与氢氟酸反应形成的。这种组合在低 pH 水平发生反应从而形成氟化四丁铵盐。虽然不清楚确切的机制（该氟化物盐在溶液中离解从而提供氟离子），但溶液中包含有机氟化铵盐可进一步提高 TEOS 的去除速率。

R_1 是具有小于 15 个碳原子的碳链长度的有机物。更优选地， R_1 具有 2 到 10 的碳链长度。最优选地， R_1 具有 2 到 5 个碳原子的碳链长度。该有机物 R_1 可以是取代或非取代芳基，烷基，芳烷基，或烷芳基。

优选地， R_2 ， R_3 和 R_4 是有机化合物，例如取代或非取代芳基，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，这时该有机化合物优选具有小于 15 个碳原子的碳链长度；更优选地，该化合物具有 2 至 10 个碳原子的碳链长度；且最优选地该化合物具有 2 到 5 个碳原子的碳链长度。

适用于形成铵盐的化合物包括四甲铵，四乙铵，四丁铵，苄基三丁铵，苄基三甲铵，苄基三乙铵，二烯丙基二甲铵，甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯，甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯，甲基丙烯酰氧基乙基三甲铵，3-(甲基丙烯酰氨基)丙基三甲铵，三亚乙基四胺，四甲基胍，己胺和包含至少一种前述铵盐的混合物。具体的铵盐包括硝酸四甲铵，氯化四甲铵，氟化四甲铵，硝酸四乙铵，氟化四丁铵，硝酸四乙铵，氟化四乙铵，氯化苄基三丁铵，氯化苄基三甲铵，氯化苄基三乙铵，氯化二烯丙基二甲铵，氯化二烯丙基二乙胺，甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯，甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯，硫酸甲基丙烯酰氧基乙基三甲铵，氯化甲基丙烯酰氧基乙基三甲铵，氯化 3-(甲基丙烯酰氨基)丙基三甲铵，三亚乙基四胺，四甲基胍，己胺和包含至少一种前述铵盐的混合物。优选的铵盐是四乙铵盐，四丁铵盐，苄基三丁铵盐，苄基三甲铵盐和苄基三乙铵盐。

该铵盐存在的量是 0.001 wt% 至 10wt%。最优选地，该溶液包含 0.01 至 5wt% 的铵盐。优选地，该抛光组合物以大于或等于 0.02wt% 的量存在，且优选大于或等于 0.05wt%。此外该范围内同时希望其量小于或等于

5wt%，优选小于或等于 2wt%，且更优选小于或等于 1wt%。

如使用至少一个等于或小于 13.8kPa 的垂直于晶片测量的微孔聚氨酯抛光垫压力所测，该溶液可提供至少 2 比 1 的氮化钽相对于 CDO 的选择性。特别适用于测定选择性的抛光垫是 IC1000™ 微孔聚氨酯抛光垫。优选地，该溶液可提供至少 3 比 1 的氮化钽相对于 CDO 的选择性，如使用至少一个等于或小于 13.8kPa 的垂直于晶片测量的微孔聚氨酯抛光垫压力所测；且最优选地，该范围是至少 5 比 1。调节 pH，氧化剂的浓度和钽去除剂的浓度可调整钽阻挡层的去除速率。调整抑制剂，氧化剂，配位剂，研磨剂浓度，研磨剂尺寸和均平剂的浓度可以调节互连金属的腐蚀速率。

实施例

用于实施例 1 至 4 的抛光条件如下：

抛光机：	Strasbaugh 6-EC™ 抛光机
抛光下压力：	2psi (13.8kPa)
抛光工作台转速：	120rpm
抛光托架转速：	114rpm
浆料流速：	200ml/min
抛光垫：	IC 1000™ 垫板 (Rodel, Inc.)
抛光时间：	1 分钟

除非另外明确说明，下面的实施中列出的所有浆料均包含 2wt% 的二氧化硅研磨剂，且该研磨剂具有 25nm 的重均颗粒尺寸并依靠硝酸和氢氧化钾获得目标 pH 水平，且余量为去离子水。在这些实施例中，以数字代表本发明的实施例而用字母代表对照浆料。

实施例 1

在这个实施例中，我们使用四种浆料在 Strasbaugh-EC 抛光机上进行抛光并比较四种浆料对 Ta, TaN 和 Cu 的去除速率，如表 1 所示。浆料 A 和 1 在去离子水中包含 0.50wt% 的盐酸胍。对照浆料 A 不包含氧化剂 H₂O₂，然而浆料 1 包含 0.50wt% 的 H₂O₂。剩余的对照浆料 B 和 C 不包含任何盐酸胍。浆料 B 不包含剂 H₂O₂，而浆料 C 包含 0.30wt% 的 H₂O₂。

将所有浆料的 pH 水平调节至 5.0。

表 1

浆料	BTA (wt%)	研磨剂 (wt%)	GHC (wt%)	H ₂ O ₂ (wt%)	pH	Ta (Å/min)	TaN (Å/min)	Cu (Å/min)
A	0.10	2.00	0.50	0.00	5.00	60	260	120
B	0.10	2.00	0.00	0.00	5.00	0	368	33
C	0.10	2.00	0.00	0.30	5.00	35	101	126
1	0.10	2.00	0.50	0.5	5.00	700	1537	107

比较浆料 A 和 1 所得的结果显示盐酸胍和 H₂O₂ 的组合可显著提高 Ta 和 TaN 的去除速率。缺少盐酸胍和 H₂O₂ 组合的对照浆料 A 至 C 只能提供非常低的 Ta 和 TaN 去除速率。

实施例 2

这个实施例对于具有相同量的 H₂O₂ 氧化剂，而盐酸胍浓度和 pH 水平不同的浆料进行比较，如表 2 所示。

表 2

浆料	BTA (wt%)	研磨剂 (wt%)	GHC (wt%)	H ₂ O ₂ (wt%)	pH	Ta (Å/min)	TaN (Å/min)	Cu (Å/min)
D	0.10	2.00	0.00	0.30	3.00	178	322	85
2	0.10	2.00	0.50	0.30	3.00	599	1513	58
3	0.10	2.00	1.00	0.30	3.00	835	1463	37
E	0.10	2.00	0.00	0.30	5.00	35	101	126
4	0.10	2.00	0.50	0.30	5.00	530	1373	190
5	0.10	2.00	1.00	0.30	5.00	604	1620	37
F	0.10	2.00	0.00	0.30	7.00	35	34	149
6	0.10	2.00	1.00	0.30	7.00	426	1071	128

在每个 pH 水平，盐酸胍浓度的增加可提高 Ta 和 TaN 的去除速率。此外，pH 水平对 Ta 和 TaN 的去除速率有影响。

实施例 3

表 3 对具有相同量的盐酸胍浓度 0.5wt% 且 pH 为 5 而氧化剂 H₂O₂ 浓度不同的浆料进行了比较。

表 3

浆料	BTA (wt%)	研磨剂 (wt%)	GHC (wt%)	H ₂ O ₂ (wt%)	pH	Ta (Å/min)	TaN (Å/min)	Cu (Å/min)
G	0.10	2.00	0.50	0	5.00	60	260	120
7	0.10	2.00	0.50	0.3	5.00	530	1373	190
8	0.10	2.00	0.50	0.6	5.00	700	1537	107
9	0.10	2.00	0.50	2	5.00	551	1158	554
10	0.10	2.00	0.50	4	5.00	459	1125	1390

Ta 和 TaN 两者的去除速率均为 H₂O₂ 浓度的函数。这些去除速率在约 0.6wt%H₂O₂ 时具有最大值。此外，Cu 的去除速率随 H₂O₂ 浓度的增加而增加。这有利于选择需要的 Cu 去除速率以便获得所需的 Ta:Cu 选择比。

以上实施例证明 Ta 和 TaN 的去除速率是盐酸胍浓度, H_2O_2 浓度和 pH 水平的函数。因此, 在任何优选的 pH 水平下对盐酸胍和 H_2O_2 的浓度进行细致的调节可以提供所需的 Ta 或 TaN 去除速率。

实施例 4

此外, 优选的 pH 水平可以优化其它材料例如电介质材料的去除速率。例如, 由原硅酸四乙酯 (TEOS) 前体沉积的二氧化硅也具有与 pH 相关的去除速率。此外, 另外的化学添加剂, 例如包含有机物的铵盐可以有选择地影响 TEOS 的去除速率从而获得所需的 Ta:TEOS 选择比。

在这个实施例中, 一系列浆料具有不同浓度的硝酸四丁铵 (TBAN), 而盐酸胍和 H_2O_2 的浓度固定为 0.5wt%, 且 pH 固定为 5.0, 这些浆料说明了包含有机物的铵盐提高 TEOS 的去除速率的能力。在这个实施例中, Strasbaugh 6-EC 抛光机的下压力是 1psi (6.9kPa) 而研磨剂颗粒的浓度是 2.75wt%。

表 4

浆料	BTA (wt%)	研磨剂 (wt%)	GHC (wt%)	H_2O_2 (wt%)	TBAN (wt%)	最终 pH	Ta RR ($\text{\AA}/\text{min}$)	TEOS ($\text{\AA}/\text{min}$)	CDO ($\text{\AA}/\text{min}$)
11	0.15	2.75	0.50	0.5	0.00	5.00	357	119	71
12	0.15	2.75	0.50	0.5	0.10	5.00	356	109	47
13	0.15	2.75	0.50	0.5	0.25	5.00	377	179	45
14	0.15	2.75	0.50	0.5	0.50	5.00	367	265	46
15	0.15	2.75	0.50	0.5	1.00	5.00	420	373	48

当 TBAN 的浓度从 0% 增加到 1% 时, Ta 的去除速率基本不变而 TEOS 的去除速率从 $119\text{\AA}/\text{min}$ 增加到 $373\text{\AA}/\text{min}$ 。与 TEOS 不同, TBAN 的浓度对 Novellus Corporation (San Jose, CA) 生产的 CORAL 碳掺杂氧化物 (CDO) 基本没有影响。这允许 TEOS 硬质掩模的可控去除并同时具有最小程度的 CDO 去除。