

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 97114974

※申請日期： 97.4.24

※IPC 分類： H01L 21/304 (2006.01)

69K 3/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

化學機械研磨之組成物

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

盟智科技股份有限公司/ UWIZ TECHNOLOGY CO., LTD.

代表人：(中文/英文) 王修銘 / WANG, SHIU MING

住居所或營業所地址：(中文/英文)

桃園縣中壢市東園路 33 號

國 籍：(中文/英文) 中華民國 TW

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1.張松源/CHANG, SONG YUAN

2.陸明輝/ LU, MING HUI

3.何明徹/ HO, MING CHE

國 籍：(中文/英文)

1. 2. 3. 中華民國 TW

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種用於化學機械研磨之抑制劑組成物，目的在提供一種用於化學機械研磨組成物之抑制劑組成物，可提高加工物件之平坦化效果。

【先前技術】

隨著電子元件的關鍵尺寸(Critical Dimension)愈來愈小及導線層數的急遽增加，電阻/電容時間延遲(RC Time Delay)將嚴重影響整體電路的操作速度。為了改善隨著金屬連線線寬縮小所造成的時間延遲以及電子遷移可靠性問題，所以選擇電阻率低與抗電子遷移破壞能力高之銅導線材料，取代鋁合金金屬。然而，由於銅金屬具有不易蝕刻的特性，必須改採另一種鑲嵌(Damascene)方式來形成銅金屬導線。

鑲嵌(Damascene)方式製程有別於傳統先定義金屬圖案再以介電層填溝的金屬化製程，其方法是先在一平坦的介電上蝕刻出金屬線的溝槽後，再將金屬層填入，最後將多餘的金屬移去，而得到一具有金屬鑲嵌於介電層中的平坦結構。鑲嵌式製程比起傳統的金屬化製程具有以下優點：(1)可使基底表面隨時保持平坦；(2)可排除傳統製程中介電材料不易填入金屬導線間隙的缺點；(3)可解決金屬材料蝕刻不易的問題，特別是銅金屬的蝕刻。

另外，為克服傳統內連線的製程中接觸窗構造與導線

圖案需分別製作，使得整個製程步驟極其繁複的缺點，目前另發展出一種雙鑲嵌（dual damascene）製程，其製作過程是進行兩次選擇性蝕刻，分別將導線介電質（line dielectric）與介層介電質（via dielectric）蝕開後，一次做完金屬層與插塞的阻障層，並一次將導電金屬填入介層窗和內連線溝槽，達到簡化製程步驟的效果。近年來，為配合元件尺寸縮小化的發展以及提高元件操作速度的需求，具有低電阻常數和高電子遷移阻抗的銅金屬，已逐漸被應用來作為金屬內連線的材質，取代以往的鋁金屬製程技術。銅金屬的鑲嵌式內連線技術，不僅可達到內連線的縮小化並且可減少 RC 時間延遲，同時也解決了金屬銅蝕刻不易的問題，因此已成為現今多重內連線主要的發展趨勢。

無論是單鑲嵌或雙鑲嵌的銅製程，在完成銅金屬的填充後都需要進行平坦化製程，以將介電層上多餘的金屬去除。目前，通常藉由化學機械研磨製程來達到此一目的。然而，在金屬化學機械研磨之技術中，在金屬層表面仍然常常發生金屬碟陷(Dishing)及磨蝕(Erosion)等研磨缺陷。

金屬碟陷及磨蝕現象與研磨速率及蝕刻比(RR/DER)有極大的關係，較低之蝕刻速率可確保圖案凹陷處去除率低，藉此有效抑制碟陷缺陷，但在考慮單位時間之產出量下，研磨速率亦需維持於可接受範圍；此外，研磨均勻度也對平坦結果有一定影響，較差之均勻度則需更多之研磨

時間將銅完全磨除，因而造成更嚴重之金屬碟陷及磨蝕現象。

為兼顧單位產出量及抑制金屬碟陷及磨蝕現象，通常係將銅-化學機械研磨製程，分為二個步驟。第一階段係以較快之研磨速率將大部分的銅移除，以增加單位產出量。第二階段則係以較慢之研磨速率磨除剩下之少量銅，藉以避免對凹槽內之銅造成過度磨蝕的現象。通常，二階段的銅研磨製程，需要更換不同組成的研磨組成物，以符合不同階段之銅研磨需求。然而，更換研磨組成物非但不利於簡化製程，亦可能造成廢料的增加。

美國第 6,679,929 號專利揭示一種研磨組成物，包括至少一種磨粒、具有至少 10 個碳原子之脂肪族羧酸、鹼性成分、加速劑、抗蝕劑(anticorrosive)、過氧化氫、及水，該研磨組成物雖然能夠降低銅金屬之蝕刻速率，但對於大部分銅層(bulk copper)之移除率亦產生不利的影響。另外美國第 2004/0020135 號公開專利文獻揭示包括二氧化矽、氧化劑、胺基酸、三唑化合物、及水之銅金屬研磨組成物。然而，該專利並未揭示使用共同抑制劑，可以在維持高研磨去除率的條件下，減緩研磨組成物對於金屬之蝕刻速率，而同時適用於第一與第二階段之銅金屬研磨。

【發明內容】

本發明之主要目的即在提供一種用於化學機械研磨

之抑制劑組成物，可提高加工物件之抑制蝕刻速率。

本發明之又一目的係在於提供一種同時適用於二階段金屬研磨之化學機械研磨組成物。

為達上揭目的，本發明中作為抑制劑組成物係至少包含有咪唑啉類化合物或三唑類化合物或其組合物，以及肌胺酸及其鹽類化合物或其組合物，其中，該咪唑啉類化合物或三唑類化合物或其組合物可以為 1-H-苯并三唑，而該肌胺酸及其鹽類化合物可以為 N-醯基肌胺酸(N-acyl sarcosine)，該抑制劑組成物係用於化學機械研磨組成物中，可於化學機械研磨時於加工物件之表面形成一層保護膜，在維持金屬層之高研磨去除率的同時，兼具有效抑制蝕刻速率之特性，能夠減少碟陷與磨蝕等研磨缺陷。

【實施方式】

本發明之特點，可參閱本案圖式及實施例之詳細說明而獲得清楚地瞭解。

本發明「化學機械研磨之組成物」，該抑制劑組成物至少包含有：咪唑啉類化合物或三唑類化合物或其組合物，以及肌胺酸及其鹽類化合物或其組合物，而該抑制劑組成物係用於化學機械研磨組成物中，可於化學機械研磨時於加工物件之表面形成一層保護膜，以避免加工物件受到過度腐蝕，可提高加工物件之抑制腐蝕能力，該化學機械研磨組成物除了腐蝕抑制劑，還進一步包含有：磨粒、

氧化劑、加速劑以及溶劑。

該磨粒的實例包括，但非限於鍛燒的二氧化矽；自矽酸鈉或矽酸鉀水解、或矽烷水解及縮合而成的二氧化矽溶膠；沉澱或鍛燒的二氧化鋁；沉澱或鍛燒的二氧化鈦；高分子材料；及金屬氧化物及高分子材料混合體(hybrid)。較佳者係二氧化矽溶膠。若磨粒用量過低，不利於機械研磨，無法達到所期望之研磨去除率；另一方面，若磨粒用量過高則會加速機械研磨的效應，增加阻障層及絕緣氧化層的去除率，也容易產生表面磨蝕之研磨缺陷。於一具體實例中，該矽溶膠係佔組成物總重 0.01 至 30 重量%，較佳係佔 0.1 至 15 重量%。

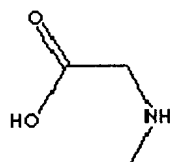
就研磨銅層之化學機械研磨組成物而言，較佳係使用過氧化氫作為氧化劑。通常，該氧化劑係佔組成物總重之 0.25 至 5 重量%，較佳係佔 0.5 至 3 重量%。

用於該化學機械研磨組成物之加速劑的實例包括，但非限於檸檬酸、草酸、酒石酸、組胺酸、丙胺酸、或甘胺酸。該加速劑係用於促進待研磨金屬，例如銅之溶解。提高研磨組成物中的加速劑添加量，有助於提昇金屬層之研磨去除率，適用於第一階段之金屬層研磨。然而，提高研磨組成物中的加速劑添加量，也會同時增加靜態蝕刻之速率，不利於第二階段之細微拋光。於一具體實例中，該加速劑係佔組成物總重之 0.01 至 10 重量%，較佳係佔 0.1 至 5 重量%，更佳係佔 0.3 至 3 重量%。

該抑制劑組成物在高研磨去除率之條件下，有效抑制

靜態蝕刻速率，以適用於第一階段與第二階段之研磨拋光製程，本發明之咪唑啉類化合物或三唑類化合物或其組合物可以為 1-H-苯并三唑 (1H-benzotriazole; BTA)，且其係佔組成物總重之 0.001 至 1%，較佳係佔組成物總重之 0.005 至 0.8%，更佳係佔組成物總重之 0.01 至 0.5%，而該肌胺酸及其鹽類化合物或其組合物則佔組成物總重之 0.0005 至 1%，較佳係佔組成物總重之 0.001 至 0.5%，更佳係佔組成物總重之 0.005 至 0.1%。

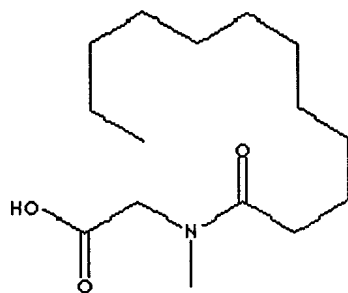
其中，該肌胺酸及其鹽類之實例包括，但非限於肌胺酸(sarcosine)、



式一

($\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COOH}$, CAS= 107-97-1)

月桂醯肌胺酸(lauroyl sarcosine)、

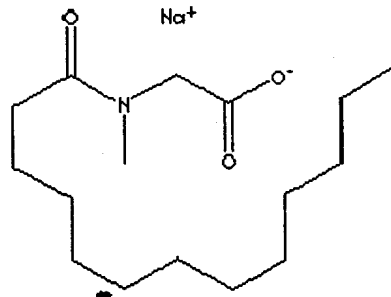


式二

($\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{NO}_3$, CAS 97-78-9)

N-醯基肌胺酸(N-acyl sarcosine)、椰油醯基肌胺酸(cocoyl sarcosine)、油醯肌胺酸(oleoyl sarcosine)、

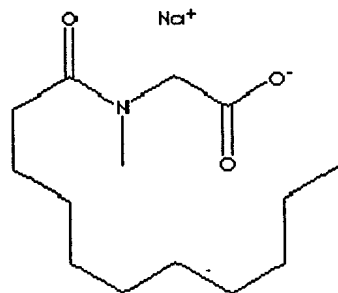
硬脂醯肌胺酸(stearoyl sarcosine)、及肉荳蔻醯肌胺酸(myristoyl sarcosine)或其鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、或胺鹽等或其混合物；例如月桂醯肌胺酸鈉鹽(Sodium n-Lauroyl Sarcosinate)，



式三

【 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COONa}$ ，CAS 137-16-6】

或者，椰油醯基肌胺酸鈉(Sodium Cocoyl Sarcosinate)



式四

($\text{RCON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COONa}$, CAS 61791-59-1)

本發明組成物可使用水作為溶劑，較佳係使用去離子水作為該研磨組成物之溶劑。

以下係藉由特定之具體實施例進一步說明本發明之特點與功效，但非用於限制本發明之範疇。

實施例一

根據表一所列，使用包括二氧化矽溶膠磨粒、丙胺

酸、過氧化氫、1-H-苯并三唑、椰油醯基肌胺酸鈉以及溶劑為水之研磨漿料組成物對照樣品進行測試。

	氧化劑 (過氧化氫) (wt%)	加速劑 (甘胺酸) (wt%)	1-H-苯并 三唑 (ppm)	磨粒 (二氧化矽溶膠) (wt%)	椰油醯基肌胺 酸鈉 (ppm)
對照例 1	0.8	0.8	50	0.1	0
對照例 2	0.8	0.8	0	0.1	60
對照例 3	0.8	0.8	25	0.1	60

表一

研磨試驗係根據下列條件進行。

研磨機台：Mirra polisher (Applied Materials)

晶圓類型：8 吋之覆銅薄膜晶圓(Ramco Co)

研磨下壓力：1.5 psig 以及 0 psig

平台轉速：93 rpm

載具轉速：87 rpm

研磨墊：IC 1010(Rodel Inc)

研漿流速：150 ml/min。

該晶圓係使用 4 點探針測量研磨的速率，其結果如表二：

	RR@1.5psig (A/min)	WIWNU (%)	DER@0psig (A/min)	RR/ DER
對照例 1	3349	5.1	1058	3.2
對照例 2	4747	10.4	230	20.6
對照例 3	5030	3.1	262	19.2

表二

其中，該 RR 係指研磨去除率(Removal Rate)，
WIWNU 係指晶圓表面均勻度(With-in-wafer-non-

uniformity)，而 DER 係指動態蝕刻速率(Dynamic etching rate)。

根據表二結果可知，對照例 1 具低研磨去除率及高蝕刻速率，RR/DER 比值偏低；對照例 2 雖然具較高 RR/DER 值，但是晶圓表面均勻度不佳，由此結果可知，若使用本發明之抑制劑組成物(對照例 3)，可以維持銅之高研磨去除率，亦可有效降低銅之蝕刻速率，提高 RR/DER 值。

實施例二

根據表三所列，使用包括二氧化矽溶膠磨粒、丙胺酸、過氧化氫、1-H-苯并三唑、椰油醯基肌胺酸鈉以及溶劑為水之研磨漿料組成物對照樣品進行測試。

	氧化劑 (過氧化氫) (wt%)	加速劑 (甘胺酸) (wt%)	1-H-苯并 三唑 (ppm)	磨粒 (二氧化矽溶膠) (wt%)	椰油醯基肌胺 酸鈉 (ppm)
對照例 4	0.8	0.8	0	0.2	58
對照例 5	0.8	0.8	15	0.2	58
對照例 6	0.8	0.8	20	0.2	58
對照例 7	0.8	0.8	25	0.2	58
對照例 8	0.8	1.2	30	0.2	58

表三

研磨試驗係根據下列條件進行，其結果紀錄於表四。

研磨機台：Mirra polisher (Applied Materials)

研磨下壓力：3 psig、1.5 psig 以及 0 psig

平台轉速：93 rpm

載具轉速：87rpm

研磨墊：IC 1010(Rodel Inc)

研漿流速：150 ml/min。

	RR @3psig (A/min)	RR @1.5psig (A/min)	DER (A/min)	RR/ DER
對照例 4	9618	5005	235	38.02
對照例 5	6234	3220	116	53.74
對照例 6	6490	3494	66	98.33
對照例 7	5350	2560	80	66.88
對照例 8	5859	3708	81	72.33

表四

根據表四結果可知，固定肌胺酸濃度下，研磨去除率隨著苯並三唑濃度增加而降低，可獲得一較佳之組成（對照例 6），具有銅之高研磨去除率，及低蝕刻速率，具有較高之 RR/DER 值。

本發明之技術內容及技術特點已揭示如上，然而熟悉本項技術之人士仍可能基於本發明之揭示而作各種不背離本案發明精神之替換及修飾。因此，本發明之保護範圍應不限於實施例所揭示者，而應包括各種不背離本發明之替換及修飾，並為以下之申請專利範圍所涵蓋。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件代表符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明之抑制劑組成物係至少包含有咪唑啉類化合物或三唑類化合物或其組合物，以及肌胺酸及其鹽類化合物或其組合物，該抑制劑組成物應用於化學機械研磨中，可以在維持金屬層之高研磨去除率的同時，兼具抑制金屬蝕刻之特性，能夠減少碟陷與磨蝕等研磨缺陷。

六、英文發明摘要：

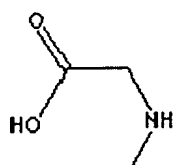
十、申請專利範圍：

1、一種用於化學機械研磨之抑制劑組成物，該抑制劑組成物係至少包含有：

咪唑啉類化合物或三唑類化合物或其組合物；以及
肌胺酸及其鹽類化合物或其組合物。

2、如請求項 1 所述用於化學機械研磨之抑制劑組成物，其中該肌胺酸及其鹽類化合物包括，但非限於肌胺酸(sarcosine)、N-醯基肌胺酸(N-acyl sarcosine)、月桂醯肌胺酸(lauroyl sarcosine)、椰油醯基肌胺酸(cocoyl sarcosine)、油醯肌胺酸(oleoyl sarcosine)、硬脂醯肌胺酸(stearoyl sarcosine)、及肉荳蔻醯肌胺酸(myristoyl sarcosine)或其鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、或胺鹽或其組合物。

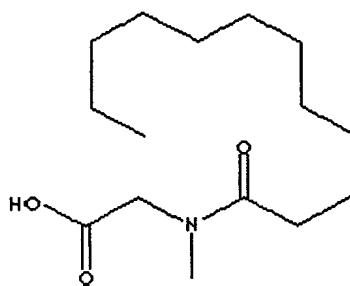
3、如請求項 1 所述用於化學機械研磨之抑制劑組成物，其中該肌胺酸及其鹽類化合物可以為肌胺酸(sarcosine)，該肌胺酸之化學式如式一：



式一

($\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COOH}$, CAS= 107-97-1)。

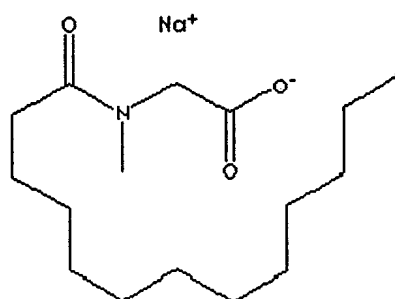
4、如請求項 1 所述用於化學機械研磨之抑制劑組成物，其中該肌胺酸及其鹽類化合物可以為月桂醯肌胺酸，該月桂醯肌胺酸之化學式如式二：



式二

($C_{15}H_{29}NO_3$, CAS 97-78-9)。

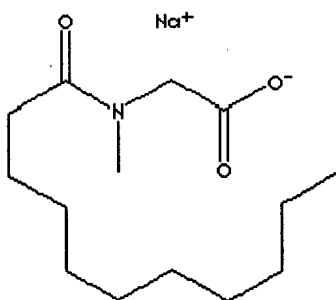
5、如請求項 1 所述用於化學機械研磨之抑制劑組成物，其中該肌胺酸及其鹽類化合物可以為月桂醯肌胺酸鈉鹽，該月桂醯肌胺酸鈉鹽之化學式如式三：



式三

【 $CH_3(CH_2)_{10}CON(CH_3)CH_2COONa$, CAS 137-16-6】。

6、如請求項 1 所述用於化學機械研磨之抑制劑組成物，其中該肌胺酸及其鹽類化合物可以為椰油醯基肌胺酸鈉，該椰油醯基肌胺酸鈉之化學式如式四：



式四。

7、如請求項 1 所述用於化學機械研磨之抑制劑之組成物，其中該三唑類化合物係選自 1, 2, 4-三唑、3-胺基-1, 2, 4-三唑、3-硝基-1, 2, 4-三唑、3-胺基-1H-1, 2, 4-三唑-5-羧酸、1-H-苯并三唑、及 5-甲基-1, 2, 3-苯并三唑所構成之組群。

8、如請求項 1 所述用於化學機械研磨之抑制劑組成物，其中該三唑類化合物可以為 1-H-苯并三唑。

9、如請求項 1 所述用於化學機械研磨之抑制劑組成物，其中該化學機械研磨組成物進一步包含有：磨粒、氧化劑、加速劑以及溶劑。

10、如請求項 9 所述用於化學機械研磨之抑制劑組成物，其中該磨粒係選自鍛燒的二氧化矽；自矽酸鈉或矽酸鉀水解、或矽烷水解及縮合而成的二氧化矽溶膠；沉澱或鍛燒的二氧化鋁；沉澱或鍛燒的二氧化鈦；高分子材料；金屬氧化物及高分子材料混合體(hybrid)所組成之組群。

11、如請求項 9 所述用於化學機械研磨之抑制劑組成物，其中該磨粒係可以為二氧化矽溶膠。

12、如請求項 9 所述用於化學機械研磨之抑制劑組成物，其中該磨粒係佔組成物總重之 0.01 至 30%。

13、如請求項 9 所述用於化學機械研磨之抑制劑組成物，其中該氧化劑係可以為過氧化氫。

14、如請求項 9 所述用於化學機械研磨之抑制劑組成

物，其中該加速劑係選自檸檬酸、草酸、酒石酸、組胺酸、丙胺酸、及甘胺酸所構成之組群。

15、如請求項 9 所述用於化學機械研磨之抑制劑組成物，其中該加速劑係佔組成物總重之 0.01 至 5%。

16、如請求項 9 所述用於化學機械研磨之抑制劑組成物，其中該咪唑啉類化合物或三唑類化合物或其組合物係佔組成物總重之 0.001 至 1%。

17、如請求項 9 所述用於化學機械研磨之抑制劑組成物，其中該肌胺酸及其鹽類化合物或其組合物係佔組成物總重之 0.001 至 1%。

18、如請求項 9 所述用於化學機械研磨之抑制劑組成物，其中該溶劑係可以為水。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：