



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I796520 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：108134378

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 24 日

(51)Int. Cl. : C09G1/02 (2006.01)

C09K3/14 (2006.01)

H01L21/304 (2006.01)

H01L21/306 (2006.01)

H01L21/321 (2006.01)

(30)優先權：2018/09/28 美國

62/738427

2019/09/20 美國

16/577580

(71)申請人：美商慧盛材料美國責任有限公司 (美國) VERSUM MATERIALS US, LLC (US)
美國

(72)發明人：甘 露 GAN, LU (US)；史魯特 詹姆士艾倫 SCHLUETER, JAMES ALLEN (US)

(74)代理人：陳展俊

(56)參考文獻：

TW 201742900A

審查人員：謝緯杰

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：8 共 34 頁

(54)名稱

阻絕物漿移除速率改良

(57)摘要

本發明提供用於阻絕層及層間介電質(ILD)結構或圖案化介電層應用的化學機械平坦化研磨(CMP)組合物。該 CMP 組合物含有研磨料；包含多質子酸及其鹽的化學添加物；腐蝕抑制劑；及水溶性溶劑；及視需要地；第二速率推昇劑(second rate booster)；表面活性劑；pH 調節劑；氧化劑；及螯合劑。

Present invention provides Chemical Mechanical Planarization Polishing(CMP) compositions for barrier layer and interlayer dielectric (ILD) structure or patterned dielectric layer applications. The CMP compositions contain abrasive, chemical additive comprising polyprotic acid and its salt; corrosion inhibitor; and water soluble solvent; and optionally; second rate booster; a surfactant; pH adjusting agent; oxidizing agent; and chelator.

指定代表圖：

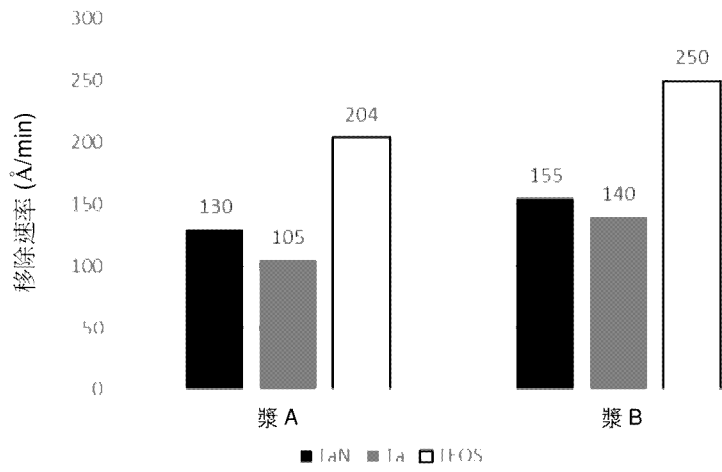


圖 1 漿 A 與漿 B 之間的移除速率比較



公告本

I796520

【發明摘要】

【中文發明名稱】 阻絕物漿移除速率改良

【英文發明名稱】 Barrier Slurry Removal Rate Improvement

【中文】

本發明提供用於阻絕層及層間介電質(ILD)結構或圖案化介電層應用的化學機械平坦化研磨(CMP)組合物。該 CMP 組合物含有研磨料；包含多質子酸及其鹽的化學添加物；腐蝕抑制劑；及水溶性溶劑；及視需要地；第二速率推昇劑(second rate booster)；表面活性劑；pH 調節劑；氧化劑；及螯合劑。

【英文】

Present invention provides Chemical Mechanical Planarization Polishing(CMP) compositions for barrier layer and interlayer dielectric (ILD) structure or patterned dielectric layer applications. The CMP compositions contain abrasive, chemical additive comprising polyprotic acid and its salt; corrosion inhibitor; and water soluble solvent; and optionally; second rate booster; a surfactant; pH adjusting agent; oxidizing agent; and chelator.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 阻絕物漿移除速率改良

【英文發明名稱】 Barrier Slurry Removal Rate Improvement

【技術領域】

【0001】 相關申請案之相互參照

本專利案係2018年9月28日申請的美國臨時專利案序號第62/738,427號的非臨時，在此以引用之方式將其全文併入本文。

【0002】 本發明關於在生產半導體裝置時使用的阻絕物化學機械平坦化(“CMP”)研磨組合物(或漿)及用於進行化學機械平坦化的研磨方法。特別地，本發明關於適合用於研磨由多重類型的膜(例如，金屬層、阻絕膜及下面的層間介電質(ILD)結構或該圖案化介電層)構成之圖案化半導體晶圓的阻絕研磨組合物。

【先前技術】

【0003】 通常，阻絕層覆蓋該圖案化介電層，並且金屬層覆蓋該阻絕層。該金屬層具有至少足敷用金屬填充圖案化溝槽以形成電路互連件的厚度。

【0004】 該阻絕物通常是金屬、金屬合金或金屬間化合物，實例是含Ta或Ti的膜，例如Ta、TaN、Ti、TiN或TiW等等。該阻絕物形成防止晶圓內各層之間的遷移或擴散之層。舉例來說，阻絕物防止互連件金屬(例如銅或鈷)擴散到相鄰介電質中。阻絕層材料必須能抵抗大多數酸的腐蝕，從而抵抗在CMP的流體研磨組合物中的溶解。再者，這些阻隔材料可顯現出抵抗

CMP組合物中的研磨料顆粒之研磨及由固定的研磨料墊造成之移除現象的韌性。

【0005】 關於CMP，此技術的當前狀態關於使用多步驟(舉例來說，二步製程)以實現局部和全體平坦化。

【0006】 在典型的CMP製程之第一步驟期間，通常移除金屬層(例如超載的銅層)，同時在具有金屬填充線、通孔及溝槽的晶圓上留下光滑的平坦表面，這些金屬填充線、導孔及溝槽提供與該研磨表面成平面的電路互連件。因此，步驟1傾向於移除過多的互連件金屬，例如銅。然後接著移除該圖案化晶圓表面上的過量金屬層及該阻絕層及其他薄膜之典型CMP製程的第二步驟，通常被稱為阻絕物CMP製程，以實現該介電層上的表面之局部和全體平坦化。

【0007】 美國專利案US 7,491,252 B2揭示一種用於移除鉭阻絕物材料的化學機械平坦化解決方案。該溶液包括非鐵金屬及0至20份用於該非鐵金屬的錯合劑、0.01至12份選自由甲脒、甲脒鹽、甲脒衍生物、胍衍生物、胍鹽及其混合物所組成的群組之鉭移除劑、0至5份研磨料、為0至15份選自由聚合物顆粒及塗覆聚合物的塗佈顆粒所組成的群組之總顆粒(total particle)及餘量的水。該溶液的氮化矽對TEOS選擇性用小於20.7 KPa之垂直於晶圓的微孔聚胺酯研磨墊壓力測量法測量至少為3比1。

【0008】 該阻絕層的化學機械平坦化(CMP)係晶圓鑲嵌製程的關鍵步驟。

【0009】 因此，需要製造具有較高移除速率的CMP漿。

【發明內容】

【0010】 本發明提供具有較高的阻絕物及ILD移除速率之安定的CMP漿。本文描述及揭示的是用於研磨的阻絕CMP組合物、系統及方法。本文揭示的組合物提供改進的高阻絕膜及ILD層移除速率。

【0011】 於一具體實例中，本文描述一種阻絕物化學機械平坦化研磨組合物，其包含：

≥1.5 重量%、≥2.4 重量%、≥5.0 重量%或≥10 重量%的研磨料；

≤10 重量%，較佳地≤5 重量%；更佳地≤1 重量%的化學添加物；

腐蝕抑制劑；

水溶性溶劑；

視需要地

第二速率推昇劑；

表面活性劑；

pH 調節劑；

氧化劑；及

螯合劑

其中

該化學添加物包含至少一具有多於一 Pka 並且具有 0 至 12、0.5 至

10、1 至 7 或 1 至 3 的 $Pka1$ 之多質子酸或其鹽；

該第二速率推昇劑於 25°C 的水溶液中的分子莫耳電導率≥75

$S \cdot cm^2/mol$ ；而且

該研磨組合物的 pH 為 2 至 12、3 至 12、4 至 12、6 至 11 或 7 至

11。

【0012】 於另一態樣中，本發明提供一種用於半導體裝置的化學機械平坦化之研磨方法，該半導體裝置包含至少一至少具有阻絕層及介電層的表面；該方法包含以下步驟：

- a. 使該至少一表面與研磨墊接觸；
- b. 如本文所述將該研磨組合物運送至該至少一表面，及
- c. 用該研磨組合物研磨該至少一表面；

其中該阻絕物包含選自由鈹、氮化鈹、碳化鈹鎢矽、鈦、氮化鈦、鈦鎢、氮化鈦鎢及其組合所組成的群組之含鈹或鈦膜；而且該介電層係選自由氧化物膜、低K材料及其組合所組成的群組。

【0013】 於又另一態樣中，本發明提供一種用於化學機械平坦化之系統，其包含：

半導體裝置，其包含該至少一至少具有阻絕層及介電層的表面；
研磨墊；及

本文所述的研磨組合物；

其中該阻絕物包含選自由鈹、氮化鈹、碳化鈹鎢矽、鈦、氮化鈦、鈦鎢、氮化鈦鎢及其組合所組成的群組之含鈹或鈦膜；而且該介電層係選自由氧化物膜、矽烷氧化物膜、低K材料及其組合所組成的群組；而且該至少一表面與該研磨墊及該研磨組合物接觸。

【0014】 該研磨料的實例包括但不限於膠體氧化矽、氧化鋁、氧化鈾、氧化鍺、氧化矽、氧化鈦、氧化鋇、晶格中摻雜氧化鋁的膠態氧化矽、有機聚合物顆粒、無機及有機顆粒的複合顆粒(例如塗覆氧化鈾的矽顆粒)、表面改質的無機/有機顆粒及其組合。

【0015】 該化學添加物包括但不限於多質子酸及其鹽、二質子酸、其衍生物及其鹽；三質子酸、其衍生物及其鹽；及其組合。

【0016】 多質子酸係於解離期間每個分子可向水溶液提供多於一質子或氫原子的酸。二質子酸係可提供二質子或氫原子的酸、三質子酸係可提供三質子或氫原子的酸。二質子酸及三酸皆為多質子酸。

【0017】 該化學添加物包含至少一具有多於一 Pka 並且其 $Pka1$ 為，但不限於，0至12、0.5至10、1至7或1至3的多質子酸或其鹽。 $Pka1$ 係多質子酸失去質子或氫原子的一級酸度常數之對數。

【0018】 更明確地說，該化學添加物的實例包括但不限於選自由以下所組成的群組：膦醯基乙酸、其衍生物及其鹽；膦酸、其衍生物及其鹽；苯基膦酸、其衍生物及其鹽；鋁二酸、其衍生物及其鹽；草酸、其衍生物及其鹽；亞硫酸、其衍生物及其鹽；砷酸、其衍生物及其鹽；硝基苯甲酸、其衍生物及其鹽；丙二酸、其衍生物及其鹽；鄰苯二甲酸、其衍生物及其鹽；矽酸、其衍生物及其鹽；碳酸、其衍生物及其鹽；及其組合。

【0019】 該化學添加物的用量介於約0.001重量%至約10重量%；約0.01重量%至約5重量%；約0.025重量%至約3重量%；或約0.05重量%至約1重量%。

【0020】 該水溶性溶劑的實例包括但不限於去離子水，極性溶劑及去離子水和極性溶劑的混合物。該極性溶劑可為任何醇、醚、酮或其他極性試劑。極性溶劑的實例包括醇類，例如異丙醇；醚類，例如四氫呋喃及二乙醚；及酮類，例如丙酮。

【0021】 該腐蝕抑制劑的實例包括但不限於苯并三唑或苯并三唑衍生物、3-胺基-1,2,4-三唑、3,5-二胺-1,2,4-三唑及其組合；而且其用量為0.001重量%至1.0重量%；0.0025重量%至0.75重量%；0.005重量%至0.5重量%；0.0075重量%至0.25重量%；或0.01重量%至0.1重量%。

【0022】 該表面活性劑的實例包括但不限於a). 非離子表面潤濕劑；b). 陰離子表面潤濕劑；c). 陽離子表面潤濕劑；d). 兩性表面潤濕劑；及其組合，而且其用量為約0.0重量%至約10重量%；0.0005重量%至約5重量%；0.001重量%至約1.0重量%；或0.005至0.25 重量%。

【0023】 更明確地說，該表面活性劑的實例包括，但不限於，硫酸十二酯鈉鹽、硫酸月桂酯鈉、硫酸十二酯銨鹽、二級烷磺酸酯、醇乙氧基化物、炔屬表面活性劑及其任意組合。

【0024】 該pH調節劑的實例包括但不限於(a) 使該研磨組合物的pH降低的硝酸、硫酸、酒石酸、丁二酸、檸檬酸、蘋果酸、丙二酸、各種脂肪酸、各種多元羧酸及其組合；及(b) 使該研磨組合物的pH提高的氫氧化鉀、氫氧化鈉、氨、氫氧化四乙銨、伸乙二胺、六氫吡嗪、聚乙烯亞胺、改質聚乙烯亞胺及其組合；而且其用量介於約0重量%至3重量%；較佳地0.001重量%至1重量%；更佳地0.01重量%至0.5重量%的pH調節劑。

【0025】 該研磨組合物的pH為2至12、3至12、4至12、6至11或7至11。

【0026】 該第二速率推昇劑的實例包括但不限於有機酸或其鹽；無機鹽，其中其於25°C下在水溶液中的莫耳電導率 $\geq 75 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$ ，而且用量介於約0.0重量%至約10重量%；約0.001重量%至約7重量%；約0.05重量%至約5重量%；較佳地約0.01重量%至約3重量%。

【0027】 該第二速率推昇劑的實例包括但不限於硝酸鹽(鉀、鈉、銨、鋰、六氫吡啶、其衍生物)、矽酸鹽(鉀、鈉、銨、鋰、六氫吡啶、其衍生物)、氯化物鹽(鉀、鈉、銨、鋰、六氫吡啶、其衍生物)、乙酸鹽(鉀、鈉、銨、鋰、六氫吡啶、其衍生物)及其組合。

【0028】 該氧化劑的實例包括但不限於過氧化氫、高碘酸、碘酸鉀、高錳酸鉀、過硫酸銨、鉬酸銨、硝酸鐵、硝酸、硝酸鉀、氨水、胺化合物及

其組合；而且其含量介於約0.0重量%至約10重量%；0.01重量%至7 重量%；0.05重量%至5 重量%；或約0.1重量%至約2重量%。

【0029】 合適的螯合劑包括但不限於有機酸及其鹽；聚合物酸及其鹽；水溶性共聚物及其鹽；在共聚物的同一分子中含有至少二選自羧酸基；磺酸基；磷酸；及吡啶酸的不同類型酸基之共聚物及其鹽；聚乙酸及其鹽；聚環氧乙烷；聚環氧丙烷；吡啶、吡啶衍生物、聯吡啶、聯吡啶衍生物及其組合。

【0030】 該螯合劑的實例包括但不限於檸檬酸鉀、苯磺酸、4-甲苯基磺酸、2,4-二胺基-苯甲磺酸及丙二酸、衣康酸、蘋果酸、酒石酸、檸檬酸、草酸、葡萄糖酸、乳酸、扁桃酸(mandelic acid)、胺基酸、聚羧基胺基酸、膦酸、其鹽及其組合。

【0031】 該螯合劑的使用量介於約0.0重量%至約10重量%；約0.01重量%至約10重量%；約0.05重量%至約5重量%；或較佳地0.01重量%至1.0重量%。

【圖式簡單說明】

【0032】 圖1 漿A (不含化學添加物)與漿B (含有該化學添加物)之間的移除速率比較

【0033】 圖2 漿C (不含化學添加物)與漿D (含有該化學添加物)之間的移除速率比較

【0034】 圖3 漿E (不含化學添加物)與漿F (包含該化學添加物)之間的移除速率比較

【0035】 圖4 漿G POU (使用點) (不含化學添加物)與漿H POU (含有該化學添加物)之間的移除速率比較

【0036】 圖5 漿I POU (不含化學添加物)與漿J POU (含有該化學添加物)之間的移除速率比較

【0037】 圖6 漿E (不含化學添加物)與漿K (含有該化學添加物)之間的移除速率比較

【0038】 圖7 漿I POU (不含化學添加物)與漿L POU (含有該化學添加物)之間的移除速率比較

【0039】 圖8 漿M POU (不含化學添加物)與漿N POU(含有該化學添加物)之間的移除速率比較

【實施方式】

【0040】 本文描述安定的CMP漿，其研磨具有導電金屬層、下面的阻絕膜及具有嵌入式金屬互連件結構的介電層之半導體基材或裝置。

【0041】 本發明提供具有較高的阻絕物及ILD移除速率之安定的CMP漿。本文描述並且揭示用於研磨的阻絕CMP組合物、系統及方法。本文揭示的組合物提高該阻絕膜及ILD的移除速率。

【0042】 該導電金屬層包含例如Cu、CuMn、Co、CoMo、Al、AlCo、Ru、RuTa、RuTiN、Mn及其組合。該阻絕物或襯底層包含選自由Ta、TaN、Ti、TiN、TiW或TiWN及其組合的含鈮或鈦膜。下面的層間介電質(ILD)層包含二氧化矽膜例如SiO₂、TEOS；低K介電材料；及其組合。

【0043】 該阻絕物化學機械平坦化研磨組合物包含：

≥1.5 重量%、≥2.4 重量%、≥5.0 重量%或≥10 重量%的研磨料；

≤10 重量%，較佳地≤5 重量%；更佳地≤1 重量%的化學添加物；

腐蝕抑制劑；

水溶性溶劑；

視需要地

第二速率推昇劑；

表面活性劑；

pH 調節劑；

氧化劑；及

螯合劑；其中

該化學添加物包含至少一具有多於一 Pka 並且具有 0 至 12、0.5 至 10、1 至 7 或 1 至 3 的 $Pka1$ 之多質子酸或其鹽；

該第二速率推昇劑於 25°C 的水溶液中的分子莫耳電導率 ≥ 75

$S \cdot cm^2/mol$ ；而且

該研磨組合物的 pH 為 2 至 12、3 至 12、4 至 12、6 至 11 或 7 至

11。

【0044】 本發明的研磨組合物包含該研磨料。用於研磨組合物的合適研磨料係奈米級顆粒，其包括，但不限於，奈米級膠體氧化矽或高純度膠體氧化矽顆粒；奈米級無機金屬氧化物顆粒，例如氧化鋁、氧化鈦、氧化鋯、氧化鈾及其組合；奈米級金剛石顆粒；奈米級氮化矽顆粒；單峰、雙峰或多峰膠體研磨料顆粒；以有機聚合物為基礎的研磨料；經表面塗佈或改質的研磨料；及其組合。

【0045】 該經表面塗覆或改質的研磨料包括但不限於被其他金屬氧化物摻入該膠態氧化矽的晶格內的膠態氧化矽顆粒，例如摻氧化鋁的氧化矽顆粒、膠體氧化鋁(其包括 α -、 β -及 γ -型氧化鋁)、膠體及光活性二氧化鈦、氧化鈾、膠體氧化鈾、奈米級金剛石顆粒、奈米級氮化矽顆粒、單峰、雙峰、多峰膠體研磨料顆粒、氧化鋯、以有機聚合物為基礎的研磨料、經表面塗佈或改質的研磨料及其混合物。

【0046】 該奈米級顆粒具有窄或寬的粒徑分佈(**particle size distribution**)、各種尺寸及各種形狀。該研磨料的各種形狀包含球形、繭形、聚集體形及其他形狀。

【0047】 該研磨料顆粒可使用諸如離子交換之類的合適方法來純化以移除金屬雜質，那可能有助於改善該膠體安定性。或者，可使用由金屬矽酸鹽之外的前驅物製造的高純度氧化矽研磨料顆粒。

【0048】 較佳的研磨料包括但不限於，高純度膠態氧化矽、氧化鋁、氧化銻、氧化銻、氧化矽、氧化鈦、氧化鋯、晶格中摻雜氧化鋁的膠態氧化矽及其混合物。膠態氧化矽係最較佳的研磨料顆粒。

【0049】 該氧化矽可為沉澱氧化矽、發煙氧化矽、矽煙、熱解氧化矽、摻雜有一或更多輔劑的氧化矽或任何其他以氧化矽為基礎的化合物。於一可供選擇的具體實例中，該氧化矽可舉例來說藉由選自由溶凝膠法、水熱法、電漿法、發煙法、沉澱法及其任何組合所組成的群組之方法來製造。

【0050】 較佳為藉由盤式離心機(DC)粒徑測定法測量的研磨料之平均粒徑係介於10 nm與300 nm之間，或更較佳地介於15 nm與200 nm之間，而且又更較佳地介於25 nm與90 nm之間。

【0051】 一般，上述研磨料顆粒可單獨使用或彼此組合使用。也可組合二或更多種具有不同尺寸的研磨料顆粒以獲得優異的性能。

【0052】 通常，該研磨料係以相對於該CMP組合物的總重量 ≥ 1.5 重量%、 ≥ 2.4 重量%、 ≥ 5.0 重量%、 ≥ 10 重量%的量存在於本發明的組合物中。

【0053】 該水溶性溶劑的實例包括但不限於去離子水、極性溶劑及去離子水和該極性溶劑的混合物。該極性溶劑可為任何醇、醚、酮或其他極性試劑。該極性溶劑的實例包括醇，例如異丙醇；醚，例如四氫呋喃及二乙醚；及酮，例如丙酮。

【0054】 該化學添加物包括但不限於二質子酸、其衍生物及其鹽；三質子酸、其衍生物及其鹽；多質子酸及其鹽；及其組合。該化學添加物的PKa1為0至12、0.5至10、1至7或1至3。

【0055】 該化學添加物係用作第一速率推昇劑。

【0056】 更明確地說，該化學添加物的實例包括但不限於選自由以下所組成的群組：膦醯基乙酸、其衍生物及其鹽的基團；膦酸、其衍生物及其鹽；苯基膦酸、其衍生物及其鹽；鋁二酸，其衍生物及其鹽；草酸、其衍生物及其鹽；亞硫酸、其衍生物及其鹽；砷酸、其衍生物及其鹽；硝基苯甲酸、其衍生物及其鹽；丙二酸、其衍生物及其鹽；鄰苯二甲酸、其衍生物及其鹽；矽酸、其衍生物及其鹽；碳酸、其衍生物及其鹽；及其組合。

【0057】 該化學添加物的用量介於約0.001重量%至約10重量%；較佳地約0.01重量%至約5重量%；約0.025重量%至約4重量%或約0.05重量%至約1重量%。

【0058】 在該阻絕CMP漿中使用該表面活性劑作為表面潤濕劑；可作為表面潤濕劑加於該阻絕CMP漿的合適表面活性劑化合物包括此領域之習知技藝者已知的許多非離子、陰離子、陽離子或兩性表面活性劑中的任何者。該非離子表面活性劑之一實例係二十三乙二醇十二烷基醚(tricosaethylene glycol dodecyl ether)。

【0059】 表面活性劑的實例也包括，但不限於，硫酸十二酯鈉鹽、硫酸月桂酯鈉、硫酸十二酯銨鹽、二級烷磺酸酯、醇乙氧基化物、炔屬表面活性劑及其任意組合。

【0060】 合適的市售表面活性劑之實例包括由Dow Chemicals製造的TRITON™、Tergitol™、DOWFAX™系列表面活性劑及由Air Products and

Chemicals製造的SURFYNOL™、DYNOL™、Zetaspense™、Nonidet™及Tomadol™系列表面活性劑中的各種表面活性劑。

【0061】 該表面活性劑的合適表面活性劑也可包括含環氧乙烷(EO)及環氧丙烷(PO)基團的聚合物。EO-PO聚合物之一實例係來自BASF Chemicals的Tetronic™ 90R4。

【0062】 當使用時，該表面活性劑的量通常相對於該阻絕CMP組合物的總重量介於0.0001重量%至約1.0重量%。當使用時，該範圍係0.0重量%至約10重量%；0.0005重量%至約5重量%；0.001重量%至約1重量%；或0.005至0.25 重量%。

【0063】 該腐蝕抑制劑的實例包括但不限於苯并三唑或苯并三唑衍生物、3-胺基-1,2,4-三唑、3,5-二胺-1,2,4-三唑及其組合。

【0064】 該腐蝕抑制劑的用量為0.001重量%至1.0重量%；0.0025重量%至0.75重量%；0.005重量%至0.5重量%；0.0075重量%至0.25重量%；或0.01重量%至0.1重量%。

【0065】 該pH調節劑的實例包括但不限於(a)使該研磨組合物的pH降低的硝酸、硫酸、酒石酸、丁二酸、檸檬酸、蘋果酸、丙二酸、各種脂肪酸、各種多元羧酸及其組合；及(b)使該研磨組合物的pH提高的氫氧化鉀、氫氧化鈉、氨、氫氧化四乙銨、仲乙二胺、六氫吡嗪、聚乙烯亞胺、改質聚乙烯亞胺及其組合；而且該研磨組合物的pH為2至12、3至12、4至12、6至11或7至11。

【0066】 該第二速率推昇劑的實例包括但不限於有機酸或其鹽；無機鹽，其中其於25°C下在水溶液中的莫耳電導率 $\geq 75 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$ ，而且用量介於約0.0重量%至約10重量%；約0.001重量%至約7重量%；約0.05重量%至約5重量%；或約0.01重量%至約3重量%。

第12頁，共 25 頁(發明說明書)

【0067】 該第二速率推昇劑的實例包括但不限於硝酸鹽(鉀、鈉、鉍、鋰、六氫吡錠、其衍生物)、矽酸鹽(鉀、鈉、鉍、鋰、六氫吡錠、其衍生物)、氯化物鹽(鉀、鈉、鉍、鋰、六氫吡錠、其衍生物)、乙酸鹽(鉀、鈉、鉍、鋰、六氫吡錠、其衍生物)及其組合。

【0068】 該氧化劑的實例包括但不限於過氧化氫、高碘酸、碘酸鉀、高錳酸鉀、過硫酸鉍、鉬酸鉍、硝酸鐵、硝酸、硝酸鉀、氨水、胺化合物及其組合。

【0069】 該氧化劑的使用量介於約0.0重量%至約10重量%；0.01重量%至7重量%；0.05重量%至5重量%；或約0.1重量%至約2重量%。

【0070】 合適的螯合劑包括但不限於有機酸及其鹽；聚合物酸及其鹽；水溶性共聚物及其鹽；在共聚物的同一分子中含有至少二選自羧酸基；磺酸基；磷酸；及吡啶酸的不同類型酸基之共聚物及其鹽；聚乙酸及其鹽；聚環氧乙烷；聚環氧丙烷；吡啶、吡啶衍生物、聯吡啶、聯吡啶衍生物及其組合。

【0071】 該螯合劑的實例包括但不限於檸檬酸鉀、苯磺酸、4-甲苯基磺酸、2,4-二胺基-苯甲磺酸及丙二酸、衣康酸、蘋果酸、酒石酸、檸檬酸、草酸、葡萄糖酸、乳酸、扁桃酸(mandelic acid)、胺基酸、聚羧基胺基酸、膦酸及其組合及其鹽。

【0072】 該螯合劑的使用量介於約0.0重量%至約10重量%；約0.05重量%至約5重量%；而且更佳地0.01重量%至1.0重量%。

【0073】 本發明也提供一種用於半導體裝置的化學機械平坦化之研磨方法，該半導體裝置包含至少一至少具有阻絕層及介電層的表面；該方法包含以下步驟：

a. 使該至少一表面與研磨墊接觸；

第13頁，共 25 頁(發明說明書)

- b. 如本文將該研磨組合物運送至該至少一表面，及
- c. 用該研磨組合物研磨該至少一表面；

其中該阻絕層包含選自鈮、氮化鈮、碳化鈮鎢矽、鈦、氮化鈦、鈦鎢、氮化鈦鎢及其組合所組成的群組之含鈮或鈦膜；及選自由二氧化矽膜、低K材料及其組合所組成的群組之介電層。

【0074】 本發明另外提供一種用於化學機械平坦化之系統，其包含：半導體裝置，其包含該至少一至少具有阻絕層及介電層的表面；研磨墊；及

本文所述的研磨組合物；

其中該阻絕層包含選自由鈮、氮化鈮、碳化鈮鎢矽、鈦、氮化鈦、鈦鎢、氮化鈦鎢及其組合所組成的群組之含鈮或鈦膜；而且該介電層係選自由氧化物膜、低K材料及其組合所組成的群組；而且該至少一表面與該研磨墊及該研磨組合物接觸。

一般實驗程序

【0075】 在以下所示的實施例中，除非另行指明，所有百分比均為重量百分比。添加水以使該組合物變成100重量%。

【0076】 在以下所示的實施例中，CMP實驗使用以下給予的步驟及實驗條件進行。

【0077】 該實施例中使用的300 mm CMP設備係Mirra[®]，由加州，聖塔克拉拉，95054，Bowers大道3050號的Applied Materials公司製造。研磨係於Dow Chemicals的VP3500研磨墊上進行的。研磨係於1.1 psi下壓力及93 RPM工作台速度下以200 ml/min的組物流速進行。使用電鍍沉積的銅、四乙氧基矽烷(TEOS)介電質、鈮(Ta)及氮化鈮(TaN)膜的電漿強化沉積進行

研磨實驗。這些空白晶圓係自加州，95126，Campbell大道1150號，Silicon Valley Microelectronics，及Advantiv股份有限公司購得。使用由加州，95035，Milpitas，One Technology Drive的KLA-Tencor製造的Surfscan SP2晶圓檢查設備測量該晶圓膜上的缺陷。

【0078】 約60 nm (通過光散射測量)的矽顆粒係購自日本Fuso Chemical有限公司。

實施例1：

【0079】 將用於該漿的化學成分顯示於表1。添加去離子水使該組合物變成100重量%。

【0080】 該漿的pH為7.5至9。

表1

組合物		漿A	漿B
去離子水	溶劑	94.67	94.57
丙二酸	化學添加物		0.1
硝酸鉀	第二速率提昇劑	0.2	0.2
氫氧化鉀	pH調節劑	0.1	0.1
氧化矽顆粒	研磨料	5	5
苯并三唑	抑制劑	0.02	0.02
表面活性劑(surfynol 465)	表面活性劑	0.01	0.01

【0081】 藉由於室溫下連續添加表I所示的每種化學成分並且每種組分相隔短時間(數分鐘)來製備該漿。

【0082】 等將1重量%的過氧化氫加於該漿作為氧化劑之後，以該漿用於研磨。

【0083】 將TaN、Ta及TEOS的研磨結果顯示於圖1。

【0084】 如圖1所示，添加丙二酸可提昇阻絕物(Ta及TaN)及ILD (TEOS) 移除速率。

【0085】 丙二酸係多質子酸(二質子酸)，其於20°C下的PKa1為2.8。

【0086】 硝酸鉀係K⁺於25°C水溶液中的莫耳離子電導率為73.5 S•cm²/mol 而且NO₃⁻於25°C水溶液中的莫耳離子電導率為71.46 S•cm²/mol之第二速率推昇劑。

【0087】 因此，實施例1證實PKa1介於1及3之間的多質子酸之添加可提昇阻絕物及ILD的移除速率。

實施例2：

【0088】 將用於該漿的化學成分顯示於表1。添加去離子水使該組合物變成100重量%。

【0089】 該漿的pH為10至10.5。

表2

組合物		漿C	漿D
去離子水	溶劑	94.41	94.21
亞硫酸鉀	化學添加物		0.2
乙酸鉀	第二速率提昇劑	0.4	0.4
氫氧化鉀	pH調節劑	0.17	0.17
氧化矽顆粒	研磨料	5	5

苯并三唑	抑制劑	0.01	0.01
表面活性劑(surfynol 465)	表面活性劑	0.01	0.01

【0090】 藉由於室溫下連續添加表I所示的每種化學成分並且每種組分相隔短時間(數分鐘)來製備該漿。

【0091】 等將1重量%的過氧化氫加於該漿作為氧化劑之後，以該漿用於研磨。

【0092】 將TaN、Ta及TEOS的研磨結果顯示於圖2。

【0093】 如圖2所示，添加亞硫酸鉀可提昇阻絕物(Ta及TaN)及ILD (TEOS)移除速率。

【0094】 亞硫酸鉀係亞硫酸(二質子酸)的鹽，在20°C下的PKa1為1.85。

【0095】 乙酸鉀係K⁺於25°C水溶液中的莫耳離子電導率為73.5 S•cm²/mol而且乙酸根離子於25°C水溶液中的莫耳離子電導率為40.9 S•cm²/mol之第二速率推昇劑。

【0096】 因此，實施例2證實PKa1介於1及3之間的多質子酸的鹽之添加可提昇阻絕物及ILD的移除速率。

實施例3：

【0097】 將用於該漿的化學成分顯示於表3。添加去離子水使該組合物變成100重量%。

【0098】 該漿的pH為7至10。

表3

組合物		漿E	漿F
去離子水	溶劑	93.97	93.37

鉬酸鉀	化學添加物		0.60
矽酸鉀	化學添加物	0	1
氧化矽顆粒	研磨料	5	5
苯并三唑	抑制劑	0.0200	0.0200
表面活性劑(Dynol 607)	表面活性劑	0.01	0.01

【0099】 藉由於室溫下連續添加表3所示的每種化學成分並且每種組分相隔短時間(數分鐘)來製備該漿。

【0100】 等將1重量%的過氧化氫加於該漿作為氧化劑之後，以該漿用於研磨。

【0101】 將Ta₂N₅、Ta₂O₅及TEOS的研磨結果顯示於圖3。

【0102】 如圖3所示，同時添加鉬酸鉀及矽酸鉀可提昇阻絕物(Ta₂O₅及Ta₂N₅)及ILD (TEOS)移除速率。

【0103】 鉬酸鉀係鉬二酸的鹽，而且鉬二酸係於20°C下PKa₁為2.9的二質子酸。

【0104】 矽酸鉀係矽酸的鹽，矽酸係於20°C下PKa₁為6至10的多質子酸。

【0105】 因此，實施例3證實PKa₁介於1與3之間的多質子酸的鹽及PKa₁介於0.5至10之間的多質子酸的鹽之添加皆可提昇阻絕物及ILD的移除速率。

實施例4：

【0106】 將用於該漿的化學成分顯示於表4。添加去離子水使該組合物變成100重量%。

【0107】 該漿的pH為7.5至8.5。

表4

組合物		漿G	漿H
去離子水	溶劑	82.14	81.84
膦鹽基乙酸	化學添加物		0.30
氫氧化鉀	pH調節劑	0.17	0.17
硝酸鉀	第二速率提昇劑	0.6	0.6
氧化矽顆粒	研磨料	17	17
苯并三唑	抑制劑	0.0600	0.0600
表面活性劑(Dynol 607)	表面活性劑	0.03	0.03

【0108】 用常規的漿製備方法來製備該漿，也就是說，藉由於室溫下連續添加表4所示的每種化學成分並且每種組分相隔短時間(數分鐘)。

【0109】 如表5所示，以去離子水稀釋並且添加1重量%的過氧化氫作為氧化劑之後，用於研磨的使用點(POU)漿為漿G及H。

表5

	漿G POU	漿H POU
去離子水	66	66
漿G	33	
漿H		33
過氧化氫	1	1

【0110】 如圖4所示，藉著添加膦鹽基乙酸作為速率推昇劑漿組分，使阻絕物(Ta及TaN)及ILD (TEOS)移除速率提昇了。

【0111】 磷乙酸係三質子酸，在20°C下的PKa1為1.64。

【0112】 硝酸鉀係K⁺於25°C水溶液中的莫耳離子電導率為73.5 S•cm²/mol 而且NO₃⁻於25°C水溶液中的莫耳離子電導率為71.46 S•cm²/mol之速率推昇劑。

【0113】 因此，實施例4證實PKa1介於1及3之間的多質子酸之添加可提昇阻絕物及ILD的移除速率。

實例5

【0114】 將用於該漿的化學成分顯示於表6。添加去離子水使該組合物變成100重量%。

【0115】 該漿的pH為10至11。

表6

組合物		漿I	漿J
去離子水	溶劑	85.02	81.82
單水合草酸鉀	化學添加物		0.50
矽酸鉀	化學添加物	0	2.7
氧化矽顆粒	研磨料	14.9	14.9
苯并三唑	抑制劑	0.0500	0.0500
表面活性劑(Dynol 607)	表面活性劑	0.03	0.03

【0116】 用常規的漿製備方法來製備該漿，也就是說，藉由於室溫下連續添加表6所示的每種化學成分並且每種組分相隔短時間(數分鐘)。

【0117】 如表7所示，以去離子水稀釋並且添加1重量%的過氧化氫作為氧化劑之後，用於研磨的使用點(POU)漿為漿G及H。

表7

	漿I POU	漿J POU
去離子水	66	66
漿I	33	
漿J		33
過氧化氫	1	1

【0118】 如圖5所示，藉著草酸鉀及矽酸鉀二者的添加使阻絕物(Ta及TaN)及ILD (TEOS)移除速率同時提昇了。

【0119】 單水合草酸鉀係於20°C下PKa1為1.23的二質子酸的鹽。

【0120】 矽酸鉀係矽酸的鹽，而且矽酸係於20°C下PKa1為6至10的多質子酸。

【0121】 因此，實施例5證實PKa1介於1及3之間的多質子酸的鹽及PKa1介於0.5至10之間的多質子酸的鹽二者之添加可同時提昇阻絕物及ILD的移除速率。

實施例6：

【0122】 將用於該漿的化學成分顯示於表8。添加去離子水使該組合物變成100重量%。

【0123】 該漿的pH為10至11。

表8

組合物		漿E	漿K
去離子水	溶劑	94.97	93.87
膦醯基乙酸	化學添加物		0.10
矽酸鉀	化學添加物	0	1

氧化矽顆粒	研磨料	5	5
苯并三唑	抑制劑	0.0200	0.0200
表面活性劑(Dynol 607)	表面活性劑	0.01	0.01

【0124】 用常規的漿製備方法來製備該漿，也就是說，藉由於室溫下連續添加表8所示的每種化學成分並且每種組分相隔短時間(數分鐘)。

【0125】 如圖6所示，藉著膦醯基乙酸及矽酸鉀二者的添加使阻絕物(Ta及TaN)及ILD (TEOS)移除速率同時提昇了。

【0126】 膦醯基乙酸係於20°C下PKa1為1.64的二質子酸的鹽。

【0127】 矽酸鉀係矽酸的鹽，而且矽酸係於20°C下PKa1為6至10的多質子酸。

【0128】 因此，實施例6證實PKa1介於1及3之間的多質子酸的鹽及PKa1介於0.5至10之間的多質子酸的鹽二者之添加可同時提昇阻絕物及ILD的移除速率。

實施例7：

【0129】 將用於該漿的化學成分顯示於表9。添加去離子水使該組合物變成100重量%。

【0130】 該漿的pH為7至11。

表9

組合物		漿I	漿L
去離子水	溶劑	85.02	81.92
苯基膦酸	化學添加物		0.40
矽酸鉀	化學添加物	0	2.7

氧化矽顆粒	研磨料	14.9	14.9
苯并三唑	抑制劑	0.0500	0.0500
表面活性劑(Dynol 607)	表面活性劑	0.03	0.03

【0131】 用常規的漿製備方法來製備該漿，也就是說，藉由於室溫下連續添加表9所示的每種化學成分並且每種組分相隔短時間(數分鐘)。

【0132】 如表10所示，等用去離子水稀釋並且添加1重量%的過氧化氫作為氧化劑之後，用於研磨的使用點(POU)漿為漿G及H。

表10		
	漿I POU	漿L POU
去離子水	66	66
漿I	33	
漿L		33
過氧化氫	1	1

【0133】 如圖7所示，藉著苯基膦酸及矽酸鉀二者的添加使阻絕物(Ta及TaN)及ILD (TEOS)移除速率同時提昇了。

【0134】 苯基膦酸係二質子酸，在20°C下的PKa1為1.63。

【0135】 矽酸鉀係矽酸的鹽，而且矽酸係於20°C下PKa1為6至10的多質子酸。

【0136】 因此，實施例7證實PKa1介於1及3之間的多質子酸的鹽及PKa1介於0.5至10之間的多質子酸的鹽二者之添加可同時提昇阻絕物及ILD的移除速率。

實施例8：

【0137】 將用於該漿的化學成分顯示於表11。添加去離子水使該組合物變成100重量%。

【0138】 該漿的pH為7至11。

表11

組合物		漿M	漿N
去離子水	溶劑	84.82	83.02
L-酒石酸	化學添加物		0.3
氫氧化鉀	pH調節劑	0.2	0.2
碳酸鉀	化學添加物		1.5
氧化矽顆粒	研磨料	14.9	14.9
苯并三唑	抑制劑	0.05	0.05
表面活性劑(Dynol 607)	表面活性劑	0.03	0.03

【0139】 用常規的漿製備方法來製備該漿，也就是說，藉由於室溫下連續添加表11所示的每種化學成分並且每種組分相隔短時間(數分鐘)。

【0140】 如表12所示，等用去離子水稀釋並且添加1重量%的過氧化氫作為氧化劑之後，用於研磨的使用點(POU)漿為漿M及N。

表12

	漿M POU	漿N POU
去離子水	66	66
漿M	33	
漿N		33
過氧化氫	1	1

【0141】 如圖8所示，藉著L-酒石酸及碳酸鉀二者的添加使阻絕物(Ta及TaN)及ILD (TEOS)移除速率同時提昇了。

【0142】 L-酒石酸係於20°C下PKa1為2.82的多質子酸。

【0143】 碳酸鉀係於20°C下PKa1為6.3的二質子酸的鹽。

【0144】 因此，實施例8證實PKa1介於1及3之間的多質子酸的鹽及PKa1介於1至7之間的多質子酸的鹽二者之添加可同時提昇阻絕物及ILD的移除速率。

【0145】 工作實例證實使用包含二質子酸、其衍生物及其鹽；三質子酸、其衍生物及其鹽；及其組合的化學添加物之阻絕層漿使阻絕物及ILD移除速率提昇了。

【0146】 前述實施例及該具體實例的描述應當被認為舉例說明，而不得視為限制申請專利範圍所限定的本發明。咸能輕易理解，上述特徵的多種變化及組合皆可在不會悖離申請專利範圍中所闡述的本發明的情況下加以利用。意欲將此類變化包括在以下申請專利範圍的範疇以內。

【符號說明】 無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種阻絕物化學機械平坦化研磨組合物，包含：

≥2.4重量%的研磨料；

≤5重量%的化學添加物；

腐蝕抑制劑；

水溶性溶劑；及

第二速率推昇劑，其係選自由硝酸鹽及其衍生物；矽酸鹽及其衍生

物；氯化物鹽及其衍生物；乙酸鹽及其衍生物；及其組合所組成的群組；及

視需要地

表面活性劑，其係選自由炔二醇表面活性劑、醇乙氧基化物表面活性劑及其組合所組成的群組；

pH調節劑；

氧化劑；

其中

該化學添加物為至少一具有多於一Pka並且具有0.5至10的Pka1之多質子酸或其鹽，其選自由以下所組成的群組：膦醯基乙酸、其衍生物及其鹽；苯基膦酸、其衍生物及其鹽；鉬二酸、其衍生物及其鹽；亞硫酸、其衍生物及其鹽；砷酸、其衍生物及其鹽；硝基苯甲酸、其衍生物及其鹽；矽酸、其衍生物及其鹽；碳酸、其衍生物及其鹽；及其組合；

該水溶性溶劑係選自由去離子水、極性溶劑及去離子水與極性溶劑的混合物所組成的群組；其中該極性溶劑係選自由醇、醚、酮或其他極性試劑所組成的群組；而且

該研磨組合物的pH為4至12。

【請求項2】 如申請專利範圍第1項之阻絕物化學機械平坦化研磨組合物，其中該研磨料選自由氧化鋁、氧化銻、氧化鍺、氧化矽、氧化鈦、氧化鋇及其組合所組成的群組；而且該研磨料的平均粒徑為10 nm至300 nm。

【請求項3】 如申請專利範圍第1項之阻絕物化學機械平坦化研磨組合物，其中該腐蝕抑制劑係選自由苯并三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3,5-二胺-1,2,4-三唑及其組合所組成的群組；並且該腐蝕抑制劑存有0.005重量%至0.5重量%的量。

【請求項4】 如申請專利範圍第1項之阻絕物化學機械平坦化研磨組合物，其中該組合物另外包含以下至少其一：

該表面活性劑；而且該表面活性劑存有0.001重量%至1.0 重量%的量；

該pH調節劑，其係選自由以下所組成的群組：(a) 使該研磨組合物的pH降低的硝酸、硫酸、酒石酸、丁二酸、檸檬酸、蘋果酸、丙二酸及其組合；及(b) 使該研磨組合物的pH提高的氫氧化鉀、氫氧化鈉、氨、氫氧化四乙銨、仲乙二胺、六氫吡嗪、聚乙烯亞胺、改質聚乙烯亞胺及其組合；而且該pH調節劑的用量介於0.001重量%至1重量%；及

該氧化劑係選自由過氧化氫、高碘酸、碘酸鉀、高錳酸鉀、過硫酸銨、鉬酸銨、硝酸鐵、硝酸、硝酸鉀、氨水、胺化合物及其組合所組成的群組；而且該氧化劑的用量介於約0.05重量%至約5.0重量%，

其中該第二速率推昇劑的用量介於0.05重量%至5 重量%。

【請求項5】 如申請專利範圍第1項之阻絕物化學機械平坦化研磨組合物，其中該組合物包含平均粒徑為15 nm至200 nm的矽研磨料顆粒；0.025重量%至4重量%的化學添加物，其係選自由亞硫酸鉀、鉬酸鉀、矽酸鉀、單水合草酸鉀、膦醯基乙酸及其組合所組成的群組；炔二醇表面活性劑或醇乙氧基化物表面活性劑；及水；其中該組合物的pH為6至11。

【請求項6】 如申請專利範圍第1項之阻絕物化學機械平坦化研磨組合物，其中該組合物包含平均粒徑為25 nm及90 nm的矽研磨料顆粒；0.025重量%至4重量%的化學添加物，其係選自由亞硫酸鉀、鉬酸鉀、矽酸鉀、單水合草酸鉀、膦醯基乙酸及其組合所組成的群組；第二速率推昇劑，其係選自由矽酸鈉、矽酸銨、矽酸四甲基銨、矽酸四丁基銨、矽酸四乙基銨及其組合所組成的群組；炔二醇表面活性劑或醇乙氧基化物表面活性劑；及水；其中該組合物的pH為7至11。

【請求項7】 如申請專利範圍第1項之阻絕物化學機械平坦化研磨組合物，其中該組合物包含平均粒徑為25 nm及90 nm的矽研磨料顆粒；0.025重量%至4重量%的化學添加物，其具有選自由亞硫酸鉀、鉬酸鉀、矽酸鉀、單水合草酸鉀、膦醯基乙酸及其組合所組成的群組中之至少其二；該第二速率提昇劑，其係選自由矽酸鈉、矽酸銨、矽酸四甲基銨、矽酸四丁基銨、矽酸四乙基銨及其組合所組成的群組；炔二醇表面活性劑或醇乙氧基化物表面活性劑；及水；其中該組合物的pH為7至11。

【請求項8】 一種用於半導體裝置的化學機械平坦化之研磨方法，該半導體裝置包含至少一至少具有阻絕層及介電層的表面；該方法包含以下步驟：

提供該半導體裝置；

提供研磨墊；

提供如申請專利範圍第1至7項中任一項所述之研磨組合物；

使該半導體基材的至少一表面與該研磨墊及該化學機械研磨組合物接觸；及

研磨該至少一表面；

其中該阻絕物包含選自由鉮、氮化鉮、碳化鉮鎢矽、鈦、氮化鈦、鈦鎢、氮化鈦鎢及其組合所組成的群組之含鉮或鈦膜；而且該介電層係選自由氧化物膜、低K材料及其組合所組成的群組。

【請求項9】 一種用於化學機械平坦化之系統，其包含：

半導體裝置，其包含至少一至少具有阻絕層及介電層的表面；

研磨墊；及

如申請專利範圍第1至7項中任一項所述之研磨組合物；

其中該阻絕物包含選自由鉮、氮化鉮、碳化鉮鎢矽、鈦、氮化鈦、鈦鎢、氮化鈦鎢及其組合所組成的群組之含鉮或鈦膜；而且該介電層係選自由氧化物膜、低K材料及其組合所組成的群組；而且該至少一表面與該研磨墊及該研磨組合物接觸。

【發明圖式】

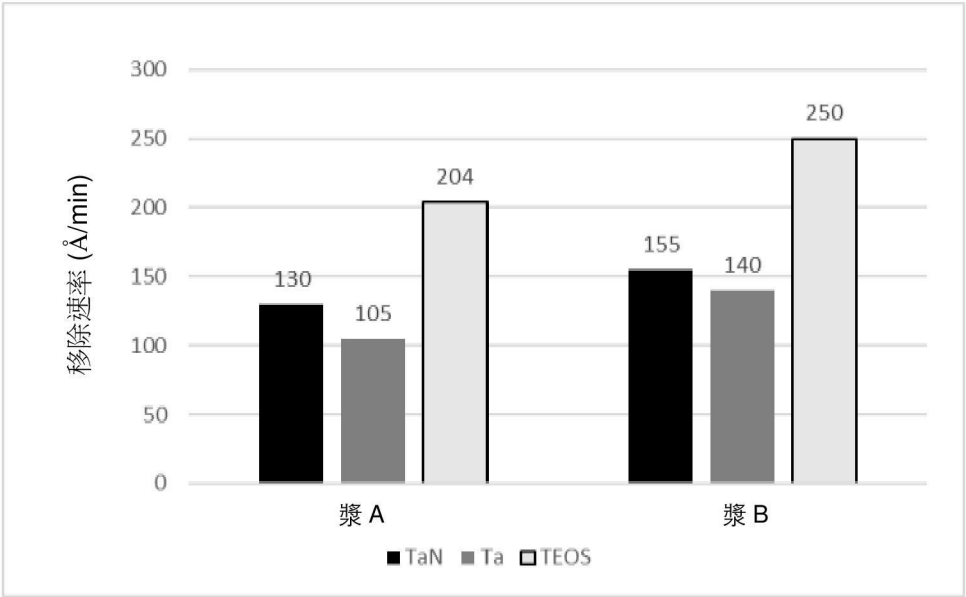


圖 1 漿 A 與漿 B 之間的移除速率比較

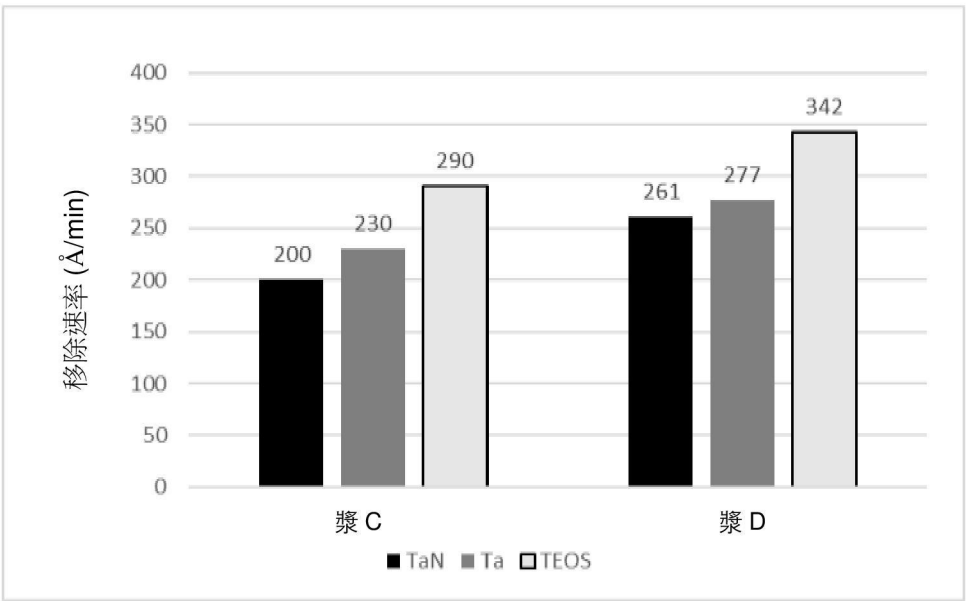


圖 2 漿 C 與漿 D 之間的移除速率比較

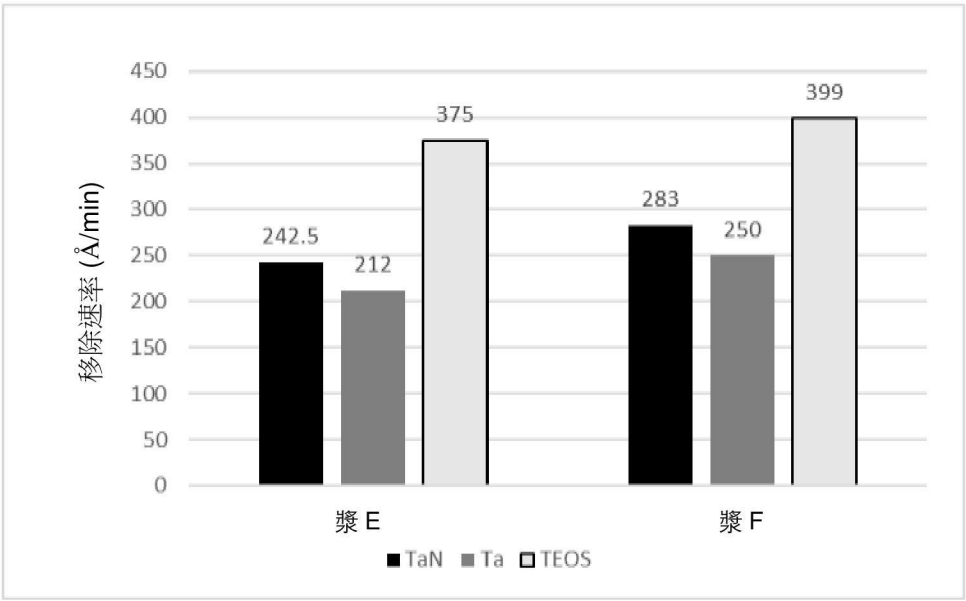


圖 3 漿 E 與漿 F 之間的移除速率比較

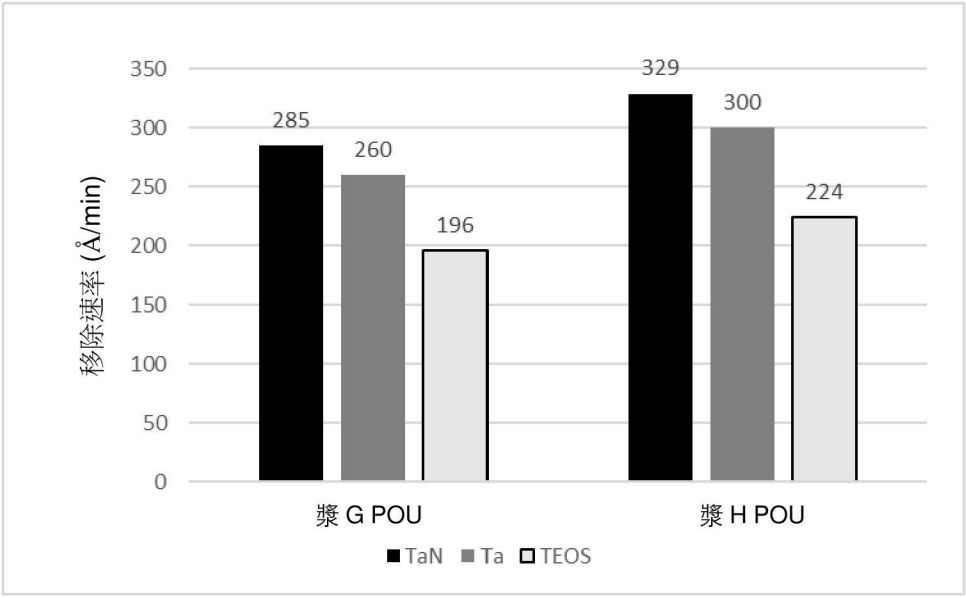


圖 4 漿 G POU 與漿 H POU 之間的移除速率比較

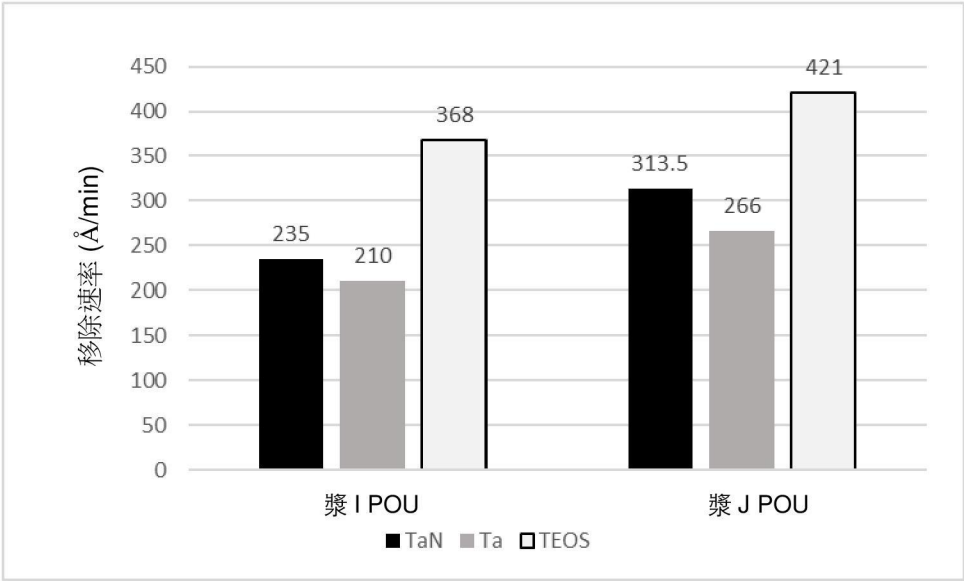


圖 5 漿 I POU 與漿 J POU 之間的移除速率比較

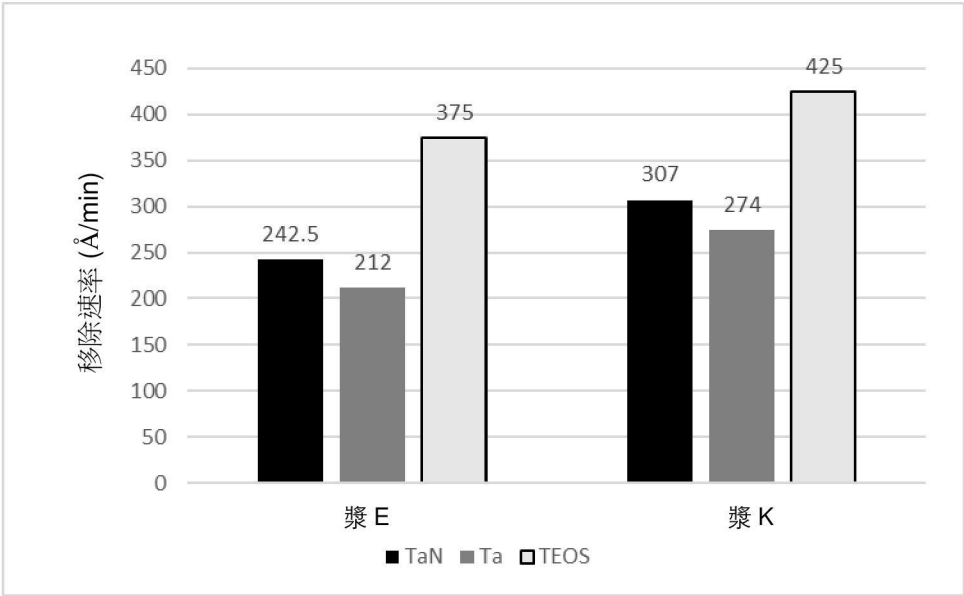


圖 6 漿 E 與漿 K 之間的移除速率比較

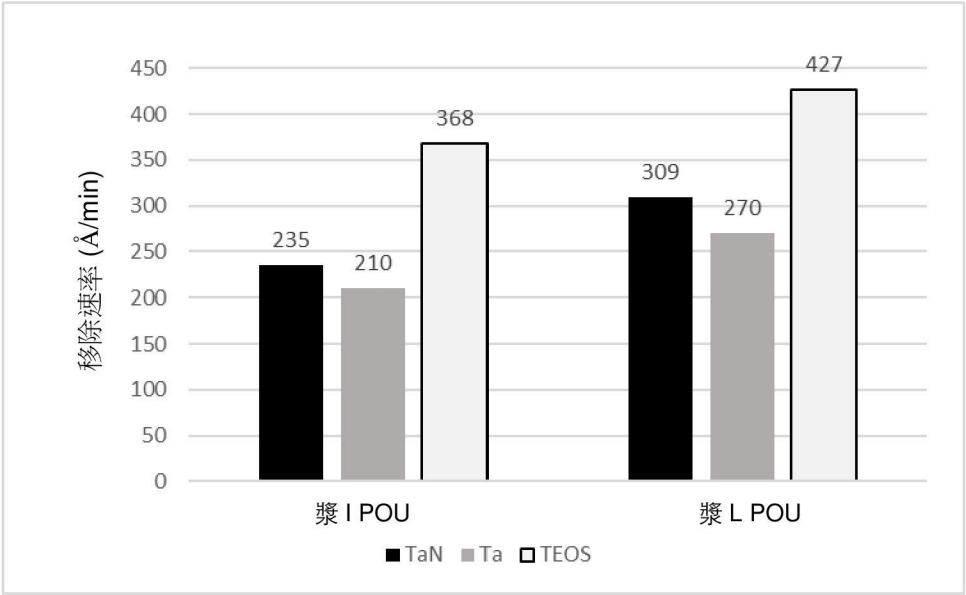


圖 7 漿 I POU 與漿 L POU 之間的移除速率比較

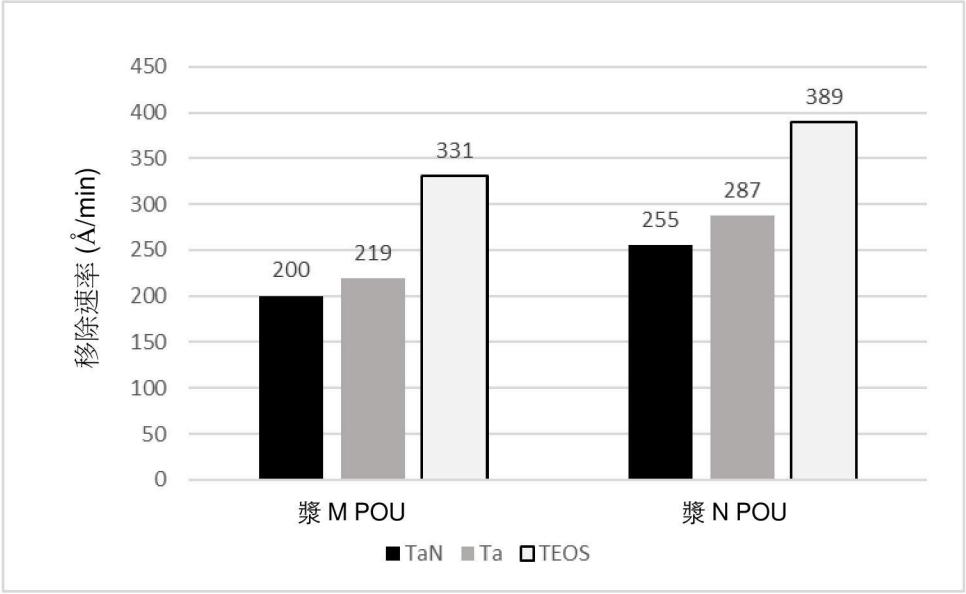


圖 8 漿 M POU 與漿 N POU 之間的移除速率比較