

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：92115234

※申請日期：92.6.5

※IPC 分類：

B24B1/00
C09G4/02

壹、發明名稱：(中文/英文)

含有碘及碘之蒸氣陷獲劑(IODINE VAPOR-TRAPPING AGENT)之化學機械研磨組合物

CMP COMPOSITIONS CONTAINING IODINE AND AN IODINE VAPOR-TRAPPING AGENT

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商卡博特微電子公司

CABOT MICROELECTRONICS CORPORATION

代表人：(中文/英文)

菲里斯 T. 杜納-布萊姆

PHYLLIS T. TURNER-BRIM

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國伊利諾州歐洛拉市康蒙斯路870號

870 NORTH COMMONS DRIVE, AURORA, ILLINOIS, 60504,
U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

濤 孫

TAO SUN

住居所地址：(中文/英文)

美國伊利諾州拉帕維爾市坎那德卡特大道608號

608 CONNECTICUT AVENUE, NAPERVILLE, IL 60565, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家(地區)申請專利：

1.美國；2002 年 06 月 06 日；10/165,133

2.

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1.美國；2002 年 06 月 06 日；10/165,133

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種含碘與碘之蒸氣陷獲劑之化學機械研磨組合物。

【先前技術】

用將基材表面平面化或研磨之組合物及方法在此技藝為已知的。研磨組合物(亦已知為研磨漿液)一般含於水溶液中之磨料，而且藉由使表面與以研磨組合物飽和之研磨墊接觸而塗佈於表面。典型磨料包括二氧化矽、氧化鉍、氧化鋁、氧化銦、與氧化錫。例如，美國專利第5,527,423號敘述一種化學機械地研磨金屬層之方法，其係藉由使表面與於水性介質中含高純度細金屬氧化物顆粒之研磨漿液接觸。此研磨漿液一般結合研磨墊(例如，研磨布或碟)使用。適當之研磨墊敘述於美國專利第6,062,968、6,117,000、與6,126,532號，其揭示具有開孔型多孔性網路之燒結聚胺甲酸乙酯研磨墊之用法，及美國專利第5,489,233號，其揭示具有表面紋路或圖樣之實心研磨墊之用法。或者，可將磨料加入研磨墊中。美國專利第5,958,794號揭示一種固定磨料研磨墊。

習知研磨系統及研磨方法對於將基材(特別是記憶碟片)平面化一般不完全令人滿意。特別地，此研磨系統及研磨方法在應用於記憶或硬式碟片時造成低於所需之研磨速率及高表面缺陷率。因為許多基材(如記憶碟片)之性能直接與其表面之平面性有關，使用造成高研磨效率、選擇性、均

勻性、及去除速率且產生具最少表面缺陷之高品質研磨之研磨系統及方法具有決定性。

已有許多種改良記憶或硬式碟片在研磨時之去除速率，同時使研磨表面在研磨時之研磨表面缺陷率最小之嘗試。例如，美國專利第4,769,046號揭示一種使用含氧化鋁磨料與研磨加速劑(如硝酸鎳、硝酸鋁、或其混合物)之組合物研磨硬式碟片上之鍍鎳層之方法。美國專利第6,015,506號揭示一種使用含金屬氧化物磨料、氧化劑、與具有多氧化狀態之觸媒之分散液之研磨組合物研磨硬式碟片之方法。WO 02/20214專利揭示一種使用含氧化鹵與胺基酸之研磨組合物研磨記憶或硬式碟片基材之方法。

研磨組合物經常含氧化劑，其可與基材之表面反應，特別是含金屬基材，如記憶或硬式碟片，及使表面更易藉機械磨擦去除。含碘(例如，碘、碘化物、碘酸鹽、與過碘酸鹽)之氧化劑對於研磨含金屬基材特別有用；然而，此用法伴隨有毒碘蒸氣之產生繼而釋放至大氣中。為了避免此問題，必須將可陷獲碘蒸氣之添加劑加入研磨系統中。例如，EP 1 118 647 A1專利揭示在研磨製程時使用含聚乙炔基吡啶與聚乙炔基吡咯啉酮之聚合物及共聚物陷獲碘蒸氣。然而，包括用於陷獲碘之添加劑在研磨時對基材去除速率具有有害之效果。因此，仍有含添加劑以控制碘蒸氣形成及可按工業規模使用碘為主氧化劑之研磨組合物之需求。本發明提供此種組合物。本發明之這些及其他優點，及另外之本發明特點，由在此提供之本發明說明而顯而易知。

【發明內容】

本發明提供一種化學機械研磨系統，其包含(a)磨料、研磨墊、或磨料與研磨墊兩者，(b)碘，(c)碘之蒸氣陷獲劑，及(d)液態載劑。本發明亦提供一種使用此化學機械研磨系統研磨基材之方法。

【實施方式】

本發明關於一種包含磨料、研磨墊、或磨料與研磨墊兩者、碘、碘之蒸氣陷獲劑、及液態載劑之化學機械研磨系統。

在此敘述之化學機械研磨(“CMP”)系統包含磨料、研磨墊、或兩者。較佳為，此CMP系統包含磨料與研磨墊兩者。磨料可為任何適當之形式(例如，磨料顆粒)。磨料可固定於研磨墊上及/或可為粒狀形式且懸浮於液態載劑中。研磨墊可為任何適當之研磨墊。磨料(在存在且懸浮於液態載劑中時)、碘、與碘之蒸氣陷獲劑，及任何懸浮於液態載劑中之其他成分，形成此CMP系統之研磨組合物。

磨料可為任何適當之磨料(例如，金屬氧化物)。例如，磨料可為選自由以下組成之群組之金屬氧化物：氧化鋁、矽石、氧化鈦、氧化鈾、氧化鋯、氧化鋇、氧化鎂、氮化矽、碳化矽、鑽石、其共形成產物、及其組合。磨料亦可為聚合物顆粒或塗覆顆粒。一般而言，磨料選自由以下組成之群組：氧化鋁、矽石、其共形成產物、塗覆金屬氧化物顆粒、聚合物顆粒、及其組合。較佳為，磨料為矽石或氧化鋁。以液態載劑與任何溶於或懸浮於其中之化合物之重

量計，此研磨系統一般包含0.1重量%至20重量%(例如，0.5重量%至15重量%，或1重量%至10重量%)之磨料。

碘一般由碘鹽、碘酸鹽、或過碘酸鹽原處產生。因此，此CMP系統可包含用以原處產生碘之不反應成分，如碘鹽、碘酸鹽、過碘酸鹽，及/或在此所述之其他成分，如氧化劑與還原劑。

一般而言，碘係藉碘鹽與氧化劑之反應原處產生。碘鹽可選自由以下組成之群組：碘化鉀、碘化鈉、碘化鋰、碘化銨、及其組合。較佳為，碘鹽為碘化鉀。碘酸鹽或過碘酸鹽可為任何適當之鹽，包括鈉鹽、鉀鹽、銨鹽等。氧化劑可為任何適當之氧化劑，其具有足以在研磨系統之條件下氧化碘鹽之氧化電位能。適當之氧化劑包括無機與有機過氧化合物、溴酸鹽、硝酸鹽、氯酸鹽、鉻酸鹽、碘酸鹽、鐵與銅鹽(例如，硝酸鹽、硫酸鹽、EDTA、與檸檬酸鹽)、稀土與過渡金屬氧化物(例如，四氧化錒)、鐵氰化鉀、二鉻酸鉀、碘酸等。過氧化合物(如Hawley's Condensed Chemical Dictionary所定義)為含至少一個過氧基(--O--O--)之化合物或含一個在其最高氧化狀態之元素之化合物。含至少一個過氧基之化合物之實例包括但不限於過氧化氫及其加成物，如尿素過氧化氫與過碳酸基，有機過氧化物，如過氧化苯甲醯基、過乙酸、與過氧化二第三丁基，單過硫酸基(SO_5^{2-})、二過氧二硫酸基($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)、與過氧化鈉。含一個在其最高氧化狀態之元素之化合物之實例包括但不限於過碘酸、過碘酸鹽、過溴酸、過溴酸鹽、過氯酸、過氯

酸鹽、過硼酸、過硼酸鹽、與過錳酸鹽。在此研磨系統夠酸時，此氧化劑亦可為來自空氣之氧。較佳為，此氧化劑為碘酸鹽或過碘酸鹽，更佳為碘酸鉀或過氧化氫。

或者，碘可藉碘酸、過碘酸、或其鹽與還原劑之反應原處產生。還原劑可為任何適當之還原劑。例如，還原劑可為研磨系統之化學添加劑，或者還原劑可為基材本身。較佳為，還原劑為所研磨基材之金屬層。

為了減少或排除碘蒸氣釋放至大氣中，此化學機械研磨系統進一步包含碘之蒸氣陷獲劑。碘之蒸氣陷獲劑可為任何適當之材料，其可陷獲碘蒸氣且一般為選自由澱粉與環糊精組成之群組之糖化物。例如，適當之材料可為具有可陷獲碘蒸氣之螺旋或網狀結構之聚合材料，或具有因形成包藏複合物而將碘封包之孔穴之化合物。

澱粉為含 α -D-葡萄糖重複單位之寡聚物或聚合物。最常用之澱粉為直鏈澱粉與分枝澱粉。直鏈澱粉具有可陷獲碘蒸氣之螺旋結構。澱粉可為線形、分支、環形、或交聯。適當之澱粉及澱粉衍生物揭示於，例如，Starch: Chemistry and Technology (Whistler等人，第二版，1984)。適當之澱粉衍生物包括氧化澱粉、酯化澱粉(例如，乙酸酯、戊二酸酯、與磷酸酯)、及醚化澱粉(例如，羥烷基或羧烷基醚)。較佳為，澱粉為低分子量澱粉，例如，具10,000或更低(例如，5,000或更低)之分子量之澱粉。

適當之糊精包括 α -環糊精、 β -環糊精、 γ -環糊精、羥烷基環糊精、烷基環糊精、乙醯基環糊精、羧烷基環糊精、或

其組合，其中烷基指具有1-8個碳原子之線形或分支烷基。

存在於研磨組合物中之碘之量部份地視應用而定。在某些具體實施例中，僅少量碘(例如，以液態載劑與任何溶於或懸浮於其中之成分之重量計為0.2重量%或更少，或0.1重量%或更少)係原處產生，例如，如研磨組合物之成分間之反應之副產物。在此應用中，殘量碘之產生一般由化學機械研磨期間時研磨組合物或研磨墊之黃化顯示。在其他之具體實施例中，存在於研磨組合物中之碘之量較大，例如，以液態載劑與任何溶於或懸浮於其中之成分之重量計為0.1重量%或更大(例如，0.2重量%或更大，或0.5重量%或更大)。以液態載劑與任何溶於或懸浮於其中之成分之重量計，存在於研磨組合物中之碘之量一般為10重量%或更少(例如，5重量%或更少，3重量%或更少)。在較佳具體實施例中，以液態載劑與任何溶於或懸浮於其中之成分之重量計，碘之量為0.1重量%至2重量%。

較佳為，碘，及/或用以原處產生碘之成分，實質上溶於液態載劑中。液態載劑係用以利於磨料(在存在且懸浮於液態載劑中時)、碘、碘之蒸氣陷獲劑、及任何選用添加劑對所研磨(例如，平面化)之適當基材表面之塗佈。在其中碘係在研磨組合物中原處產生之具體實施例中，液態載劑亦作為造成成分反應之反應介質。液態載劑一般為水性載劑且可僅為水，可包含水與適當之與水互溶溶劑，或可為乳液。適當之與水互溶溶劑包括醇類，如甲醇、乙醇等。較佳為，水性載劑包括水，更佳為去離子水。

研磨組合物可具有任何適當之pH。一般而言，研磨組合物具有2或更大之pH(例如，3或更大，或4或更大)及12或更小之pH(例如，11或更小，或10或更小)。較佳為，研磨組合物具有2至10之pH(例如，3至9)。

在此所述之研磨組合物視情況地進一步包含腐蝕抑制劑(即，膜形成劑)。此腐蝕抑制劑可為任何適當之腐蝕抑制劑。一般而言，此腐蝕抑制劑為含有含雜原子官能基之有機化合物。例如，此腐蝕抑制劑為具至少一個5或6員雜環作為活性官能基之雜環有機化合物，其中雜環含至少一個氮原子，例如，吡咯化合物。較佳為，此腐蝕抑制劑為三氮唑，更佳為1,2,4-三氮唑、1,2,3-三氮唑、或苯并三氮唑。

在此所述之研磨組合物視情況地進一步包含非離子性界面活性劑。適當非離子性界面活性劑之實例為BASF公司銷售之Tetronic®界面活性劑。

在此所述之研磨組合物視情況地進一步包含鉗合劑或錯合劑。錯合劑為任何增強所去除基材層之去除速率之適當化學添加劑。適當之鉗合劑或錯合劑可包括，例如，羧基化合物(例如，乙鹽基醋酮酸基等)、簡單羧酸基(例如，乙酸基、芳基羧酸基等)、含一或更多個羥基之羧酸基(例如，羥乙酸基、乳酸基、葡萄糖庚酸基、五倍子酸基及其鹽等)、二-、三-與多羧酸基(例如，草酸基、酞酸基、檸檬酸基、琥珀酸基、酒石酸基、羥丁二酸基、伸乙二胺四乙酸基(例如，EDTA二鉀)、其混合物等)、含一或更多個磺酸及/或膦酸基之羧酸基等。適當之鉗合劑或錯合劑亦可包括，例如

，二-、三-或多醇(例如，乙二醇、兒茶酚、五倍子酚、單寧酸等)及含胺化合物(例如，氨、胺基酸、胺基醇、二-、三-與多胺等)。較佳為，錯合劑為羧酸鹽，更佳為草酸鹽。鉗合劑或錯合劑之選擇視以研磨組合物研磨基材期間去除之基材層之型式而定。

應了解，許多種上述化合物可以鹽(例如，金屬鹽、銨鹽等)、酸、或部份鹽之形式存在。例如，檸檬酸基包括檸檬酸，及其單-、二-與三-鹽；酞酸基包括酞酸，及其單鹽(例如，酞酸氫鉀)與二鹽；過氯酸基包括對應之酸(即，過氯酸)及其鹽。此外，特定之化合物或試劑可實行超過一種功能。例如，某些化合物可作為鉗合劑與氧化劑(例如，特定之硝酸鐵等)。

在此所述之研磨系統可用以研磨(例如，平面化)基材。研磨基材之方法包含(i)使基材與化學機械研磨系統接觸及磨擦至少一部份基材以研磨基材。此化學機械研磨系統希望為用於研磨含至少一層金屬層及視情況地一層絕緣層之基材之方法，而使基材與化學機械研磨系統接觸及磨擦基材之金屬層或絕緣層(如果存在)之至少一部份，使得金屬層或絕緣層被研磨。此基材可為任何適當之基材(例如，積體電路、記憶或硬式碟片、金屬、ILD層、半導體、微電子機械系統、鐵電體、磁頭、聚合膜、及低與高介電常數膜)，而且可含任何適當之絕緣、金屬、或金屬合金層(例如，金屬導電層)。此絕緣層可為金屬氧化物、多孔性金屬氧化物、玻璃、有機聚合物、氟化有機聚合物、或任何其他適當之

高或低-k絕緣層。此絕緣層較佳為包含氧化矽、氮化矽、氧氮化矽、碳化矽、氧化鋁、或具3.5或更小之介電常數之材料。此金屬層較佳為包含銅、鎢、鈦、鋁、鈮、鉑、鈦(例如，二氧化鈦)、銻、銲(例如，二氧化銲)、鎳、鐵、或鈷。在較佳具體實施例中，此基材為含磷化鎳記憶碟片。

實例

此實例進一步描述本發明，但是當然絕不應視為限制其範圍。此實例描述碘濃度對記憶碟片基材之去除速率之效果。

使用桌上型研磨機(50牛頓向下壓力，100 rpm平台速度，100毫升/分鐘研磨組合物進料速率)以不同之研磨組合物(研磨組合物A-H)研磨類似之含磷化鎳記憶碟片基材。各研磨組合物含4重量%之膠狀矽石且具有8.8之pH。研磨組合物A-D進一步含0.5重量%之 α -環糊精及各0.2、0.3、0.4、與0.5重量%之碘。研磨組合物E-H進一步含0.5重量%之 β -環糊精及各0.2、0.3、0.4、與0.5重量%之碘。測定各研磨組合物之基材去除速率(RR)。結果歸納於表中，及去除速率相對碘濃度之繪圖示於圖中。

表：

研磨組合物	碘濃度	碘之蒸氣陷獲劑	RR(埃/分鐘)
A	0.2重量%	α -環糊精	395
B	0.3重量%	α -環糊精	817
C	0.4重量%	α -環糊精	1374
D	0.5重量%	α -環糊精	1855

E	0.2重量%	β -環糊精	686
F	0.3重量%	β -環糊精	1208
G	0.4重量%	β -環糊精	1460
H	0.5重量%	β -環糊精	1878

表及圖中所示之結果描述，增加研磨組合物中之碘濃度造成基材去除速率之增加。在研磨各基材時應注意，碘之蒸氣陷獲劑之存在實質上減低碘蒸氣之味道。

【圖式簡單說明】

圖1為各含 α -環糊精與 β -環糊精之研磨組合物之基材去除速率相對碘濃度之繪圖。

伍、中文發明摘要：

本發明提供一種化學機械研磨系統，及一種使用此系統之研磨方法，其包含(a)磨料、研磨墊、或磨料與研磨墊兩者，(b)碘，(c)碘之蒸氣陷獲劑，及(d)液態載劑。

陸、英文發明摘要：

The invention provides a chemical-mechanical polishing system, and a method of polishing using the system, comprising (a) an abrasive, a polishing pad, or both an abrasive and a polishing pad, (b) iodine, (c) an iodine vapor-trapping agent, and (d) a liquid carrier.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

拾、申請專利範圍：

1. 一種化學機械研磨系統，其包含：
 - (a) 磨料、研磨墊、或磨料與研磨墊兩者，
 - (b) 碘，
 - (c) 碘之蒸氣陷獲劑，其選自由澱粉與環糊精組成之群組，及
 - (d) 液態載劑。
2. 根據申請專利範圍第1項之化學機械研磨系統，其中碘係藉碘鹽之氧化原處產生。
3. 根據申請專利範圍第2項之化學機械研磨系統，其中碘鹽係選自由以下組成之群組：碘化鉀、碘化鈉、碘化鋰、碘化銨、及其組合。
4. 根據申請專利範圍第2項之化學機械研磨系統，其中碘鹽係以選自由以下組成之群組之氧化劑氧化：碘酸鹽、過氧化物、及其組合。
5. 根據申請專利範圍第4項之化學機械研磨系統，其中碘鹽係以碘酸鹽氧化。
6. 根據申請專利範圍第5項之化學機械研磨系統，其中碘酸鹽係選自由以下組成之群組：碘酸鉀、碘酸鈉、碘酸鋰、碘酸銨、及其組合。
7. 根據申請專利範圍第5項之化學機械研磨系統，其中碘鹽之量以液態載劑與任何溶於或懸浮於其中之成分之重量計為0.1重量%至2重量%，及碘酸鹽之量以液態載劑與任何溶於或懸浮於其中之成分之重量計為0.1重量

%至2重量%。

8. 根據申請專利範圍第1項之化學機械研磨系統，其中碘係藉碘酸、過碘酸、或其鹽之還原原處產生。
9. 根據申請專利範圍第8項之化學機械研磨系統，其中碘之量為0.2重量%或更少。
10. 根據申請專利範圍第1項之化學機械研磨系統，其中碘之蒸氣陷獲劑為選自由以下組成之群組之環糊精： α -環糊精、 β -環糊精、 γ -環糊精、羥烷基環糊精、烷基環糊精、乙醯基環糊精、羧烷基環糊精、及其組合。
11. 根據申請專利範圍第1項之化學機械研磨系統，其中碘之蒸氣陷獲劑為具10,000或更小分子量之澱粉。
12. 根據申請專利範圍第1項之化學機械研磨系統，其中碘之量以液態載劑與任何溶於或懸浮於其中之成分之重量計為0.1重量%至2重量%。
13. 根據申請專利範圍第1項之化學機械研磨系統，其中此研磨系統包含懸浮於液態載劑中之磨料。
14. 根據申請專利範圍第13項之化學機械研磨系統，其中此研磨系統包含選自由以下組成之群組之磨料：氧化鋁、矽石、氧化鈾、氧化鋳、氧化鈦、氮化矽、碳化矽、鑽石、聚合物顆粒、共形成顆粒、塗覆顆粒、及其組合。
15. 根據申請專利範圍第14項之化學機械研磨系統，其中磨料為矽石。
16. 一種研磨基材之方法，其包含：

(i) 使基材與根據申請專利範圍第1項之化學機械研磨系統接觸，及

(ii) 磨擦至少一部份基材以研磨基材。

17. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中基材為記憶碟片。

18. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中基材包含金屬層。

19. 根據申請專利範圍第18項之方法，其中金屬層包含鉑、鉍、銻、釷、鎳、鋁、銅、鎢、鈦、或鈦。

20. 一種研磨基材之方法，其包含：

(i) 使基材與根據申請專利範圍第2項之化學機械研磨系統接觸，及

(ii) 磨擦至少一部份基材以研磨基材。

21. 根據申請專利範圍第20項之方法，其中基材包含金屬層。

拾壹、圖式：

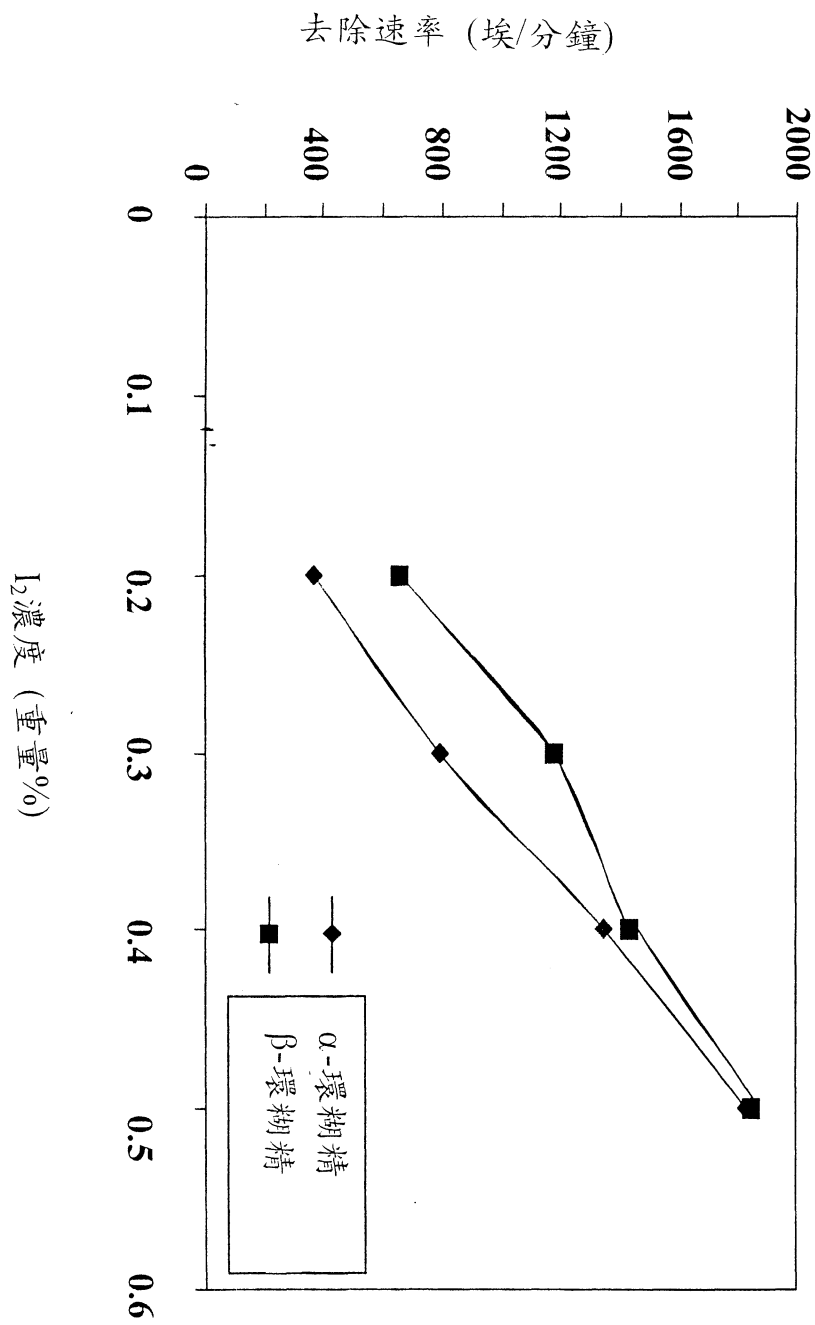


圖 1