

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： 96135128

※ 申請日期： 96.9.20

※IPC 分類： C09K 3/4 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 21/304 (2006.01)

化學機械研磨漿液與化學機械平坦化方法

B24B 37/20 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

長興開發科技股份有限公司

代表人：(中文/英文)

蕭慈飛

住居所或營業所地址：(中文/英文)

(821)高雄縣台南科學工業園區南科高雄園區路竹鄉路科8路2號

國 籍：(中文/英文)

中華民國

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 侯惠芳

2. 劉文政

3. 陳彥良

4. 陳瑞清

國 籍：(中文/英文)

1.~4. 皆為中華民國

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】

申請日：中華民國 95 年 10 月 24 日

申請案號：95139197

☐ 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】

本發明是有關於一種化學機械研磨漿液，特別是指一種含有複數經一表面電性改質劑進行表面改質，並包含鉀之二氧化矽研磨粒子的化學機械研磨漿液。

【先前技術】

化學機械平坦化技術已是半導體製程中不可或缺的一環，其製程能力不但與後段微影製程結果的好壞有著直接的影響，且隨著晶圓直徑增大、製程線寬縮小，以及元件積集度的提高等等半導體製程參數之變化趨勢，相較於過去，業界對於晶圓表面平坦程度有更嚴格的要求。利用化學機械研磨(chemical mechanical polishing，簡稱為『CMP』)製程，可使晶圓表面呈全面的平坦化，而 CMP 的優勢在於可突破具有高密度化之積體電路的晶圓在黃光微影製程中，因曝光微細化所造成焦點深度變淺的問題；因此 CMP 不但可提昇良率，而且對往更微細極限之曝光的發展，有很大的幫助。

銅化學機械研磨(Cu CMP)為金屬化學機械研磨(metal CMP)的一支，其可採用兩階段之研磨方式來進行，以達到更佳之晶圓平坦化效果；所謂的第一階段是先把表面的金屬銅移除，以露出底下之阻障層【其材質通常為氮化鉭(TaN)或金屬鉭(Ta)】；而第二階段則是再將該阻障層磨除。

此兩階段是個別使用特定之研磨漿液。基於後續產品良率之考量，於此第一階段中，業界對於所使用之研磨漿

液的要求是，以該研磨漿液研磨完成的晶圓表面越平坦越好，亦即其凹陷(dishing)與磨蝕(erosion)之程度越輕越好，且該研磨漿液對於銅要具有高移除效果，並要避免受研磨之晶圓表面產生氮化鈮阻障層損害(TaN damage)，也就是盡量不要磨除阻障層。

Cu CMP 研磨漿液(slurry)是由液態狀漿體及固態狀之研磨粒子所構成，其中該漿體則是除了水以外，亦包括有酸、鹼及界面活性劑等化學品。就上述第一階段所使用的研磨漿液，其漿體中的化學品主導化學蝕刻效應，亦即利用其酸鹼度提供一個環境，以使晶圓表面的金屬銅氧化後，形成一可視為「可磨耗層」之氧化銅鈍化膜；故該研磨漿液可以是酸性或鹼性。而研磨粒子則主導機械研磨效應，亦即藉由粒子本身與該金屬氧化鈍化膜相互摩擦之機械力作用，來將該膜移除，使晶圓的圖案得以呈現。

就研磨粒子方面，一般而言其材質可以是氧化矽、氧化鋁、氧化鋯、氧化鈾、碳化矽、氧化鈦、氮化矽，或此等之一組合。

然在 Cu CMP 中，需注意的是，可磨耗層之形成與移除，需要達成平衡，否則恐造成凹陷或磨蝕的現象，使得晶圓表面平整性不足，如此將影響後續產品良率甚鉅；再者，為使研磨粒子能發揮其功用，先決條件是研磨粒子需穩定地分散存在於漿體內，方能保有磨除掉該磨耗層之能力。

因此，「研磨漿液」是可針對研磨粒子或漿體等兩部份

，來對進行改良；例如 TW I235761 即是朝改良漿體的方向而進行。該案是請求一種研磨銅基金屬用之研漿，包含二氧化矽研磨材料、氧化劑、胺基酸、三唑系化合物，以及水；其中胺基酸與三唑系化合物的含量比(胺基酸/三唑系化合物的重量比)，係 5 至 8，以及該三唑系化合物係由 1,2,3-三唑、1,2,4-三唑及它們的衍生物所構成之群組中選取；而其所使用之二氧化矽研磨材料即是習知的二氧化矽研磨粒子。

以常被使用來作為研磨粒子之膠體二氧化矽(colloidal silica)粒子而言，係以化學濕法(wet chemical method)來製備；其施行方式大致是先調配一濃度略稀之水玻璃【例如鈉水玻璃(sodium water glass, 其主成分為矽酸鈉(sodium silicate)、鉀水玻璃(potassium water glass, 主成分為矽酸鉀(potassium silicate)】水溶液，繼而將此水溶液通過陽離子交換樹脂而去除該水溶液中例如 Na^+ 、 K^+ 等鹼金屬離子，而形成一活性矽酸(active silicic acid)水溶液，再加入例如氫氧化鈉(sodium hydroxide, NaOH)、氫氧化鉀(potassium hydroxide, KOH)、氫氧化銨(ammonium hydroxide, NH_4OH)，或水玻璃水溶液配合適當的溫度及酸鹼度來施以一鹼化處理(alkalization)，使得活性矽酸產生縮聚合反應，進而成核成長為固體顆粒，其即為膠體二氧化矽；之後再經由超過濾濃縮程序，而獲得一種二氧化矽溶膠。就申請人所知，一般業界基於其操作上之安全性與便利性(如氫氧化銨會產生臭味並對人體皮膚及呼吸道有負面影響，故常避免使

用)、原料價格及生產線規劃等考量，上述之鹼化處理多是以 NaOH 或鈉水玻璃配成水溶液來進行。

此膠體二氧化矽粒子的表面是帶負電荷，僅能穩定存在於鹼性之漿體內，較不利於銅化學研磨第一階段之酸性研磨漿液應用；所幸業界已知的是在將二氧化矽粒子輔以表面電性改質處理後，將可使其表面被陽離子改質【此表面電性改質處理之相關說明，可參見「The Chemistry of Silica—R. K. Iler-Wiley Interscience (1979), p.410-441」中所示】，例如在以化學濕法製備膠體二氧化矽時，藉由鋁、鉻、鎳、鈦，以及銨之三價以上的金屬氧化物【例如鋁酸鈉 (sodium aluminate)、氯化羥基鋁 (aluminium hydroxychloride)】作為表面電性改質劑，將可使二氧化矽表面結構被此類金屬陽離子吸附鍵結，使該二氧化矽粒子表面電性改變，因此粒子可穩定地存在於酸性之環境中，因而大幅拓展了膠體二氧化矽粒子於研磨漿液之應用價值與範圍，而可作為銅化學機械研磨第一階段中所使用之酸性研磨漿液內的研磨粒子。

US 5368833 所請求的是一種二氧化矽溶膠(silica sol)，其具有範圍為 8~45% 之 S 值(S-value)，並包含有具有 750~1000 m²/g 之比表面積且其粒子結構中有 2~25% 之鋁原子。該案於摘要中述及該二氧化矽溶膠是特別適合用來作為製造紙張或其他類似產品時之添加劑，且亦在說明書第 2 欄第二段述及該案適於製造具有較廣之尺寸分布的二氧化矽粒子。

於該案內文中，所示範之製備該二氧化矽溶膠的方式，則與先前所述之化學濕法相仿，主要是將鹼水玻璃(較佳為鈉水玻璃)配成水溶液後，經由酸化處理及鹼化處理以使二氧化矽粒子形成，再依序進行陽離子交換程序以及粒子之表面改質程序，而獲得所欲之二氧化矽溶膠。就該案說明書第 3 欄 9-15 行中所述，製備流程中的鹼化處理，是可採用氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銨，及水玻璃(如鈉水玻璃、鉀水玻璃)等鹼性物質，且認為較佳是選用水玻璃，特別是搭配有特定比例範圍之氧化鈉的鈉水玻璃，然並未述及理由，且對於其他鹼劑亦無額外之描述。

由於 CMP 研磨漿液所需要之研磨粒子，其顆粒尺寸均勻性越高則越佳，因此對於熟習本業界技藝之人士而言，強調可獲得「具有較廣之尺寸分布的二氧化矽粒子」之 US 5368833，其所揭示之技術並不利於供作 CMP 研磨漿液之研磨粒子；再者，該案亦未明言或暗示該二氧化矽溶膠在添加其他物質後，將可形成一適以作為銅化學研磨第一階段中，所使用的酸性研磨漿液。

US 6362108 所請求的是一種研磨組成物，其特徵是在於包含有經陽離子改質之膠體二氧化矽的一酸性懸浮液，該膠體二氧化矽粒子是呈個別狀(individualized)，並以水作為該懸浮液之介質。該研磨組成物是適用於對一個具有一低介電常數(dielectric constant)之以高分子為主的絕緣材料層，進行化學機械研磨；但該案並未言及該研磨組成物對其他種材質之層體(例如金屬銅)進行化學機械研磨的可能性

。 TW I245789 案(同案於 2001 年 6 月 14 日於美國提出申請，其案號為 09/882,548，公開號為 20030094593)請求兩種漿液，一種是包含一具有主要顆粒之集合體的氧化矽，該集合體之尺寸是小於 5 微米，且其中該氧化矽具有每平方奈米之表面積上等於或多於 7 個氫氧基含量；另一種則是一用於自微電子基材移除銅、鉭、及二氧化矽的漿液，且該漿液包含一種氧化矽，其包含有每平方奈米之表面積上微等於或多於 7 個氫氧基的含量。

該案有述及其用以移除之基材表面材料，包括矽、鋁、氧化矽、鎢、鈦、氮化鈦、銅、鉭、氮化鉭；然依該案之比較例 10、11、12 的結果，該漿液對於鉭之移除速率幾乎都大於銅，且於其申請專利範圍第 9、25 項亦請求該等漿液「鉭相對於銅之移除速率的比率係至少 1」之功效特徵，可知該等漿液主要是用以移除鉭。由於「鉭」是用以作為金屬銅之阻障層的材料之一，因此可知 TW I245789 案所請求之兩漿液，並不適用於銅化學機械研磨之要求磨除金屬銅並避免磨除阻障層的第一階段，而是適用於銅化學機械研磨之磨除阻障層的第二階段。

因此，就採取兩階段式進行銅化學機械研磨的廠商，於其研磨之第一階段，仍然需要一更能研磨掉晶圓上之銅層且更能避免研磨該阻障層的研磨漿液，以使在將銅層盡量磨除之餘，依然可保留其底下之阻障層；再者，研磨漿液之品質與功效又左右著後續半導體產品之良率，且在

CMP 過程中研磨漿液之消耗量亦非常龐大，因此半導體廠商對於一具有可接受之成本、能更研磨掉銅層並避免研磨掉阻障層，且可有效降低被研磨之晶圓的表面凹陷程度之研磨漿液，有極為迫切的需求。

【發明內容】

在如前所述之用以製備膠體二氧化矽粒子的化學濕法中，被廣為認定的是，對經去鹼金屬離子之矽酸水溶液加入強鹼以進行縮聚合反應的「鹼化處理」，是膠體二氧化矽粒子形成之關鍵時期；然就申請人所知，相關文獻或專利案對此「鹼化處理」之觀點多是著重在說明可供使用的鹼有哪些，因此，一般製備時所使用的鹼大致是以「成本較低」、「具操作安全性」及「生產線管路配置之便利性」來考量，最常使用的即是 NaOH 水溶液，或亦作為起始原料之矽酸鈉水溶液；但是，膠體二氧化矽粒子會否因為鹼化處理中使用不同的鹼，使得在實際的研磨作業上展現出功效上的差異，在本業界仍是未揭之謎。

如前述地，「鹼化處理」是膠體二氧化矽粒子形成之關鍵時期，因此申請人認為此時所加入的鹼，應會影響到之後所形成之膠體二氧化矽粒子的物性，進一步地亦可能會影響到該等粒子及後續所製得的研磨漿液之研磨能力，因而經由多方嘗試後發現，若是以 KOH 水溶液取代一般使用之 NaOH 水溶液，來施以鹼化處理並進行縮聚合反應，繼而使用例如鋁酸鈉來作為一表面電性改質劑來對所獲得之膠體二氧化矽粒子進行表面改質，其他程序仍依習知方式

所獲得的一研磨漿液，其在研磨時竟顯示出比習知以 NaOH 水溶液進行縮聚合反應進而獲得的研磨漿液，更能研磨掉晶圓表面之銅層且更能避免阻障層被研磨！

由於鹼化處理亦為膠體二氧化矽粒子形成之時期，參照圖 1 以及其所屬之書籍內的相關內容，申請人推測，改以 KOH 水溶液進行鹼化處理所獲致之膠體二氧化矽粒子，其結構應與圖 1 中所示者類似，其中 Na 的部分將被 K 取替，而 -OH 基團上之「H」的部分，則可能會被 K 所取代而形成 -OK 基團；其中，「K」之部分可能繼而被解離出，於是「-OK」基團成為帶有電荷的「 $-O^-$ 」。但以 KOH 水溶液進行鹼化處理，將致使所獲得之膠體二氧化矽粒子是基於何種化性或物性，而有助於在後續所對應獲得之研磨漿液，在銅化學機械研磨之第一階段中，能更研磨掉銅層卻又亦能避免氮化鉭被研磨，申請人迄今尚未能知悉。

於是，本發明提供一種化學機械研磨漿液，包含：

一酸；

一界面活性劑；

一水性介質；以及

複數經一表面電性改質劑進行表面改質，並含鉀之二氧化矽研磨粒子。

另外，本發明亦提供一種化學機械平坦化方法，包含下列步驟：

(A) 使一晶圓與一研磨墊接觸；

(B) 輸送一具有複數二氧化矽研磨粒子之化學機械研磨

漿液至該晶圓與研磨墊，其中，該等二氧化矽研磨粒子是經一表面電性改質劑進行表面改質，並含有鉀；以及

(C) 以該化學機械研磨漿液將該晶圓之表面至少部分平坦化。

本發明化學機械研磨漿液之主要特徵是在於，其所包含之二氧化矽研磨粒子，是經一表面電性改質劑進行表面改質，並含有鉀；而本發明化學機械平坦化方法之主要特徵則是在於，其是使用包含有上述二氧化矽研磨粒子的研磨漿液，來對一晶圓進行研磨。

經由後續各實驗可證實，使用本發明化學機械研磨漿液與化學機械平坦化方法，在銅化學機械研磨之第一階段，確實較目前已被商業化之包含有「以 NaOH 水溶液鹼化並經鋁酸鹽表面改質之膠體二氧化矽粒子」的化學機械研磨漿液，以及運用包含該種二氧化矽研磨粒子的研磨漿液而進行的化學機械平坦化方法，更能研磨掉銅層，且更避免研磨掉阻障層。

因此，本發明化學機械研磨漿液當可更使銅晶圓第一階段研磨程序中，在保留氮化鉭之前提下，更完整地研磨掉銅層，而有助於下一階段研磨效益之提昇與後續產品良率之增進。

本發明化學機械研磨漿液與化學機械平坦化方法，具有極高度之商業潛力；其配置方式簡單、各成分亦容易獲得、不需配合其他特殊設備使用，且其實施方式又與目前

業界慣用者大致雷同而符合其操作習慣，又更能研磨掉晶圓之銅層且避免氮化鉭阻障層損害產生，此等優勢皆十分有利於半導體廠商，以創造更佳之生產效益與商業利潤。

【實施方式】

本發明所提供之一種化學機械研磨漿液，包含：

一酸；

一界面活性劑；

一水性介質；以及

複數經一表面電性改質劑進行表面改質，並含鉀之二氧化矽研磨粒子。

該二氧化矽研磨粒子是可藉由任何業界所能思及之製備方法製得，例如將一矽酸鹽水溶液進行一去陽離子處理後，以含有鉀之鹼性物質(例如氫氧化鉀或鉀水玻璃)施以鹼化處理，進行粒子成核成長反應而形成粒子，繼而以一表面電性改質劑來對粒子進行表面改質後，再通過陽離子交換樹脂管柱施以一去陽離子處理而獲得。於本案各具體例中，是以氫氧化鉀水溶液進行鹼化處理後，將所獲得之溶膠通過一陽離子交換管柱後，獲得本案所欲之二氧化矽研磨粒子與該水性介質；再陸續添加酸與界面活性劑後，形成本發明化學機械研磨漿液。

該表面改質之進程序亦已為本業界所熟知；較佳地，該表面電性改質劑是鋁、鉻、鎳、鈦，或銨的三價以上的一金屬氧化物，或此等之一組合；更佳地是鋁酸鹽；又更佳地是鋁酸鈉或鋁酸鉀。於本案各具體例中，該表面電

性改質劑是鋁酸鈉；而矽酸鈉，以及之後用來進行鹼化處理之氫氧化鉀與用來進行表面改質處理的鋁酸鹽，則是分別被配成一水溶液來使用。另依據所獲得的分析數據，以該等二氧化矽粒子之重量總合計算，鉀之含量是佔 100 ppm 以上；而就本發明較佳地，是佔 200 ppm 以上。

而本發明化學機械研磨漿液的具體例中的製作方式，則是在常溫下將該酸、界面活性劑，與該二氧化矽溶膠予以混合。

如前所述地，本業界已知經一表面電性改質劑進行表面改質【在本業界中，若是以鋁酸鹽作為表面電性改質劑來對研磨粒子進行表面改質，則一般稱該等研磨粒子是「經鋁表面改質的」(the particles were modified by aluminum)】的二氧化矽研磨粒子，是適合存在於酸性之環境中。較佳地，本發明化學機械研磨漿液之 pH 值是介於 2~5 之間；更佳地，是介 3~4 之間，亦即如本案例中各具體例所示範者。

本發明化學機械研磨漿液中的酸，主要是用以腐蝕銅晶圓上之銅層以抑制其殘留，或是加速銅層的腐蝕。於本案例中，較佳地，所使用的酸是丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、次甲基丁二酸、反丁烯二酸、丙烯酸、2-羥基乙酸、甲酸、乙酸、己酸、乳酸、蘋果酸、酒石酸、葡糖酸、檸檬酸、鹽酸、硫酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、2,2-二甲基丁二酸、2-乙基-2-甲基丁二酸、2,3-二甲基丁二酸、次甲基丁二酸、2-甲基-順丁烯二酸、2-甲基-反丁烯二酸、2-甲

基-2-羥基乙酸、2-乙基-2-羥基乙酸、2,2-二乙基-2-羥基乙酸、2-乙基-2-甲基-2-羥基乙酸、2-甲基丙烯酸、2-乙基丙烯酸、3-甲基丙烯酸、2,3-二甲基丙烯酸、1,2,3,4-丁烷四羧酸(1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid)，或此等之一組合。更佳地，所選用的酸是丁二酸、戊二酸、己二酸、次甲基丁二酸、反丁烯二酸、丙烯酸、2-羥基乙酸、甲酸、1,2,3,4-丁烷四羧酸，或此等之一組合。

基於本業界以及申請人所累積的實務經驗，所使用之酸的含量，較佳地是佔本發明化學機械研磨漿液的 0.01～5wt%；於本案各具體例中，是單獨使用己二酸，或是使用己二酸、次甲基丁二酸、甲酸、1,2,3,4-丁烷四羧酸之一組合，且各具體例中，酸的總含量範圍為所對應之化學機械研磨漿液的 0.4～0.8 wt%。

於本案例中，較佳地，該界面活性劑是陰離子型界面活性劑或非離子型界面活性劑；另基於本業界以及申請人所累積的實務經驗，所使用之界面活性劑的含量，較佳地是佔本發明化學機械研磨漿液的 0.01～1 wt%。而本案之各具體例中，該界面活性劑是一陰離子型界面活性劑。

為增進研磨效果或其使用年限，本發明化學機械研磨漿液，除了上述之酸、界面活性劑、水性介質，與二氧化矽研磨粒子以外，更可包含其他具有其特定功能之添加劑，例如抑菌劑(可避免研磨漿液長菌，導致其品質不穩定或效能改變)、腐蝕抑制劑(可避免銅晶圓上之銅線路被研磨漿液中的酸過度腐蝕)、氧化劑(用以促使銅層氧化)、穩定劑(

用以穩定研磨漿液之物化性質)等各式添加劑；該等添加劑是可單獨或混合地使用。

較佳地，本發明化學機械研磨漿液，更包含一腐蝕抑制劑；更佳地，該腐蝕抑制劑係選自於由下列所構成之群組：苯并三唑、三聚氰酸、1,2,3-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3-硝基-1,2,4-三唑、4-胺基-3-吡基-1,2,4-三唑基-5-硫醇(波沛得®)、苯并三唑-5-羧酸、3-胺基-1,2,4-三唑-5-羧酸、1-羥基苯并三唑、硝基苯并三唑，以及此等之一組合。於本案各具體例中，所使用的腐蝕抑制劑為苯并三唑。

較佳地，本發明化學機械研磨漿液，更包含一氧化劑；更佳地，該氧化劑係選自於由下列所構成之群組：過氧化氫、硝酸鐵、碘酸鉀、過乙酸、過錳酸鉀，及其等之一組合。於本案各具體例中，所使用的氧化劑是過氧化氫。

就申請人之實務經驗，業界可藉由晶圓之各種研磨結果或現象，來判斷是否需對所使用之化學機械研磨漿液額外添加物料。例如，當晶圓之研磨速率低於 3000 Å/min 時，可在化學機械研磨漿液中增加酸類化合物及研磨粒子之含量，以提昇研磨速率；當所研磨之晶圓的邊緣凹陷程度太高時，則可藉由增加界面活性劑含量來降低；而當晶圓表面有金屬殘留時，則可藉由增加該金屬殘留抑制劑含量來減低金屬殘留情形。另外，若欲增加研磨速率以及更有效降低該晶圓表面的邊緣凹陷程度，亦可在化學機械研磨漿液中加入甲酸及次甲基丁二酸。本發明化學機械研磨漿液亦適用以上實務操作技巧，並如各具體例中所示範。

另值得一提的是，有關於上述去陽離子處理的操作細節；矽酸鹽、氫氧化鉀等物料之用量或配成水溶液時所適用之濃度等變因；表面電性改質劑、酸、界面活性劑暨其他各式添加劑的種類及其含量之控制，以及鉀含量佔二氧化矽粒子之重量總合的比率；漿液的 pH 值；各步驟之操作溫度...等等，皆是可依據一熟習此技藝者之需求並配合其專業素養來考量而加以變化，以獲得一對他/她而言之較佳結果。因此本發明化學機械研磨漿液，應不受到上述各項變因的限制。

而本發明另提供之一種化學機械平坦化方法，包含下列步驟：

- (A) 使一晶圓與一研磨墊接觸；
- (B) 輸送一具有複數二氧化矽研磨粒子之化學機械研磨漿液至該晶圓與研磨墊，其中，該等二氧化矽研磨粒子是經一表面電性改質劑進行表面改質，並含有鉀；以及
- (C) 以該化學機械研磨漿液將該晶圓之表面至少部分平坦化。

和本發明化學機械研磨漿液同樣的，由於本發明化學機械平坦化方法，主要特徵是以該等含有鉀且表面已被改質的二氧化矽研磨粒子來研磨一晶圓，因此，即便轉換各式晶圓、研磨墊，或是變換化學機械研磨漿液除了該二氧化矽研磨粒子以外的其他成分，本發明化學機械平坦化方法都是可被施行的。

＜實施例＞

本發明將就以下實施例及比較例來作進一步說明，但應瞭解的是，該等實施例僅為例示說明之用，而不應被解釋為本發明實施之限制。

另，若無特別交代，實施例與比較例之製備及後續之各項測試與評估，皆是在常溫常壓的環境下進行。

[化學品]

以下本發明化學機械研磨漿液及化學機械平坦化方法的實施例及比較例，係分別選用下列化學品或設備進行製備：

- (1) 去離子水。
- (2) 矽酸鈉：由中華民國榮祥公司製造，型號為 3 號。
- (3) 氫氧化鉀：由美國 ACROS 公司製造，型號為 232550010。
- (4) 氫氧化鈉：由美國 ACROS 公司製造，型號為 134070010。
- (5) 鋁酸鈉：由美國 ACROS 公司製造，型號為 S/2200/60。
- (6) 陽離子交換管柱：由申請人自製，管柱內放置的為 Rohm & Haas 公司製造，型號為 Amberjet 1500H 之陽離子交換樹脂。
- (7) 己二酸：由美國 TEDIA 公司所製造。
- (8) 甲酸：由美國 Aldrich 公司所製造。
- (9) 次甲基丁二酸：由美國 Aldrich 公司所製造。

(10) 1,2,3,4-丁烷四羧酸：由美國 Aldrich 公司所製造。

(11) 陰離子型界面活性劑

(12) 過氧化氫：由台灣波律股份有限公司 (TAIWAN MAXWAVE CO., LTD.) 所製造。

[實施例 1-4] 化學機械研磨漿液之製備

將 300 ml 的鈉水玻璃與 2700 ml 的去離子水混合後形成一矽酸鈉水溶液，將其通過一陽離子交換樹脂管柱後，在 80 °C 下(於實務操作上 70~80 °C 皆可)，逐量加入一濃度為 5 wt% 之 KOH 水溶液，直到該矽酸鈉水溶液之 pH 值大於 10，以進行矽酸之縮聚合反應。繼而冷卻至 40°C，並添加濃度為 10 wt% 之鋁酸鈉水溶液 300 ml，靜置 40 分鐘使其反應後，再次通過該陽離子交換樹脂管柱，而獲得一外觀澄清之二氧化矽溶膠 A。

該二氧化矽溶膠 A 包含有複數經鋁酸鈉表面改質並包括有含鉀之二氧化矽研磨粒子及水性介質，而該等研磨粒子經奈米粒徑分析儀【由德芮克 (TREKINTAL) 公司製造，型號為 (Malvern HPPS)】偵測後，顯示其等之粒徑約為 10 ~ 50 nm。

之後，將該二氧化矽溶膠 A、己二酸、陰離子型界面活性劑、苯并三唑，以及過氧化氫，分別取下列表一中所列之特定量後加以混合，而獲得實施例 1-3 之化學機械研磨漿液。

[比較例 1-3] 化學機械研磨漿液之製備

類似實施例 1-4 之製備方式，比較例 1-3 之化學機械研

磨漿液是先製得一個二氧化矽溶膠 B 後，將該二氧化矽溶膠 B、己二酸、陰離子型界面活性劑、苯并三唑，以及過氧化氫，分別取下列表一中所列之特定量後加以混合而成。

該二氧化矽溶膠 B 則是以類似上述二氧化矽溶膠 A 的方式而製備，其不同之處是在於，該二氧化矽溶膠 B 之鹼化處理是以 5 wt% 之 NaOH 水溶液進行。此種鹼化處理亦是目前業界最常選用之處理模式，所獲得之二氧化矽研磨粒子亦經鋁酸鈉表面改質，且應包括有含鈉。

[測試]

- i. 鉀含量測試-微波輔助酸消化法(該方法為我國行政院環保署於民國 89 年 9 月 25 日公告，其相關細節請參見(89)環署檢字第 55199 號公告)：

將該二氧化矽溶膠 A 經高速離心及乾燥後，取其中之二氧化矽粒子 0.1 g，另取 10ml 濃氫氟酸混合，置入微波消化裝置(microwave digestion equipment；由 Perkin Elmer 公司製造，型號為「2000」)，以 170°C 反應 10 分鐘後獲得一溶液而移出，繼而以感應耦合電漿質譜儀(inductive coupling plasma spectrometer, 簡稱 IPC；由 Agilent 公司製造，型號為 7500C)來對該溶液之少部分進行偵測。

- ii. 研磨測試-

以下實施例及比較例將依照下列條件及步驟進行研磨測試及分析：

1. 測試條件：

- (1) 儀器/設備：

- a. 研磨機台-由美國應用材料股份有限公司 (APPLIED MATERIALS, INC.)所製造，型號為 AMAT/Mirra。
- b. 研磨墊(polishing pad)-由羅門哈斯(Rohm & Haas)公司所出品，型號為 CUP4410。
- c. 銅空白晶圓-由上海中芯國際集成電路製造有限公司 (SEMICONDUCTOR MANUFACTURING INTERNATIONAL CORP.) 所製造，厚度為 20000 Å。
- d. 氮化鉭空白晶圓-由上海中芯國際集成電路製造有限公司 (SEMICONDUCTOR MANUFACTURING INTERNATIONAL CORP.)所製造，厚度為 3000 Å。
- e. 圖案晶圓-為鍍有銅層之圖案(pattern)晶圓(或稱為「銅晶圓」)，由美國 Sematech 公司所製造，線寬為 0.18 μm ；該銅層所披覆之阻障層的材質為氮化鉭。

(2) 儀器設定：

膜壓(membrane pressure)	1.0~1.5 psi
初始壓力(initial pressure)	1.5~2.0 psi
下壓力(down force pressure)	1.2~1.5 psi
內管(inner tube)	排氣(vent)
維持環壓力(retaining ring)	1.8 psi
研磨平台轉速(platen speed)	70 rpm

載具轉速(carrier speed)	74 rpm
溫度	25°C
漿液流速	200 mL/min

2. 測試步驟：

利用上述之研磨機台分別以各實施例及比較例，對一銅空白晶圓、氮化鉍空白晶圓，及銅圖案晶圓進行研磨，而研磨過程是對該晶圓提供初始壓力並歷時 10 秒鐘之研磨後，改以下壓力來進行主要研磨；研磨後以一清洗機台【由美國固態儀器公司(Solid State Equipment Corporation)所製造，型號為『Evergreen Model 10X』】進行晶圓的清洗工作，並以氮氣將晶圓吹乾。最後再進行以下評估。

3. 評估：

(1) 研磨速率：以美商科磊公司(KLA-TENCOR)所製造之型號為 KLA-Tencor RS-75 之膜厚量測儀(resistivity measurement system)分別測定研磨前後銅空白晶圓及氮化鉍空白晶圓之銅層與氮化鉍層被移除之厚度，而獲知該實施例或比較例對於銅層或氮化鉍層之研磨速率。其中，研磨速率是以 1 分鐘所磨除之層厚度($\text{\AA}/\text{min}$)而定義；銅層之研磨速率較佳以 3000 $\text{\AA}/\text{min}$ 以上為業界可接受之範圍，氮化鉍層之研磨速率值則是越低越好。

(2) 邊緣凹陷程度：以一接觸型表面輪廓儀【Surface Profiler，由美商科磊公司(KLA-TENCOR)所製造之

型號為 KLA-Tencor P-11】，對晶圓表面之邊緣處進行測定，測定時以線寬 100 μm 銅線為量測點，並測量此銅線與一阻障層(barrier layer)之相對凹陷情形。一般而言，邊緣凹陷程度的數值為越小越好。

- (3) 圖案晶圓經研磨後之表面觀察：利用一光學顯微鏡 (Optical Microscopy, OM；由 Olympus 公司製造，型號為 MX50A/T)，以 1500 倍之放大倍率分別觀察各圖案晶圓經研磨表面之中心處(center)、邊緣處(edge)、中心處與邊緣處之中間地帶(middle)，其等之阻障層被研磨的情形，並加以拍攝成光學顯微圖(以下簡稱為「OM 圖」)來檢視，如圖 2、3 所例示者。其中，圖 2 中各構件之輪廓已呈黑色，表示該處之阻障層已被磨掉而顯露出其下方的低介電材質，於此為二氧化矽；反觀圖 3 中各構件之輪廓並未呈黑色，表示該處之阻障層並未被磨除。

[結果與討論]

i. 鉀含量測試-

經過「微波輔助酸消化法」之操作與測試，二氧化矽溶膠 A 中的研磨粒子將被轉化為一溶液繼而測試其鉀含量，由測試結果獲知以該等二氧化矽粒子之重量總合計算，實施例 1-3 之溶膠內粒子中的鉀含量是佔 264 ppm，實施例 4 則是佔 212.4 ppm。

如先前所述的，本案實施例與比較例之差別，應僅在於所獲得之二氧化矽研磨粒子一為含鉀而另一為含鈉，換

言之，若實施例研磨漿液相對於各比較例者，確實展現出之功效上的優勢，那其原因應可回推於是「含有鉀之二氧化矽研磨粒子」所致。

ii. 研磨測試-

將實施例 1-4 與比較例 1-3 之化學機械研磨漿液，分別依據上述研磨測試方式與分析步驟進行測試，其等之結果暨該等實施例、比較例之研磨漿液的組成特徵、各成分配比等，一併列於以下表一。其中，各成分之濃度或比例是以「重量」為依據，「固成分」代表二氧化矽粒子之含量；而就「圖案晶圓研磨後的表面觀察」一項分別以各符號表示其等 OM 圖結果。「○」表示該處各構件之輪廓並未呈黑色，亦即其阻障層並未被過度磨除(無氮化鉭阻障層損害)，所對應之 OM 圖如圖 3 所示；「X」表示該處各構件之輪廓已明顯呈黑色，亦即其阻障層已明顯地被過度磨除(有氮化鉭阻障層損害)，所對應之 OM 圖如圖 2 所示；「△」表示該處各構件之輪廓微微呈黑色，亦即其阻障層有輕微之被過度磨除的現象(輕微之氮化鉭阻障層損害)。

表一

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
二氧化矽研磨粒子 之特徵		含有鉀並經過鋁酸鈉進行表面 改質處理				含有鈉並經過鋁酸鈉進 行表面改質處理		
pH 值		3.96	3.94	3.50	3.50	3.90	3.90	3.50
酸 含 量 (%)	己二酸	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	甲酸	0	0	0.1	0.1	0	0	0.1
	次甲基丁二酸	0	0	0.2	0.2	0	0	0.2
	1,2,3,4-丁烷四羧酸	0	0	0.025	0.025	0	0	0.025
陰離子型界面活性劑含 量(ppm)		1500	1500	2000	2000	1500	1500	2000
固成分(%)		1	2	3	3	1	2	3
苯并三唑含量(ppm)		600	600	600	600	600	600	600
過氧化氫含量(%)		3	3	3	3	3	3	3
初始壓力(psi)		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
下壓力(psi)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
銅研磨速率(Å/min)		5746	6270	6840	6740	5641	6319	6806
氮化鉭研磨速率(Å/min)		6	9	25	16	15	20	121
邊緣凹陷程度 (Å/100 μm)		874	1045	752	774	1387	2055	1541
圖案晶圓 研磨後的 表面觀察	中心處	○	△	○	○	X	X	X
	邊緣處	○	△	○	○	X	X	X
	中間地帶	○	△	○	○	X	X	X

以上表一中的「%」皆意指「wt%」；另，茲以固成分一致之實施例與比較例來分類比較如下。

[各化學機械研磨漿液之功效討論]

(1) 實施例 1 與比較例 1

以實施例 1 研磨漿液進行研磨後的圖案晶圓表面，不論是在其中心處、邊緣處，或是中間地帶，各構件輪廓皆未呈黑色，顯然所研磨之圖案晶圓的阻障層(TaN)，都沒有

被過度研磨而露出底下 SiO_2 層，此即表示實施例 1 研磨漿亦能有效避免阻障層被過度研磨，已符合業界對第一階段銅化學機械研磨漿液的期望。

反觀以比較例 1 研磨漿液進行研磨後的圖案晶圓表面，發現在其中心處、邊緣處，或是中間地帶，各構件輪廓皆已呈黑色，顯示比較例 1 研磨漿液無法避免所研磨之圖案晶圓產生氮化鈮阻障層損害。

另見表一中所示之實施例 1 與比較例 1 各研磨漿液的功效數據，顯見就銅研磨速率(實施例 1 之數據大於比較例 1)、氮化鈮研磨速率(實施例 1 僅為比較例 1 之 40%)，以及邊緣凹陷程度(實施例 1 僅為比較例 1 之 63%)等方面，實施例 1 皆較比較例 1 有更優良的效果。

綜合以上結果，可見得實施例 1 之整體功效，優於業界認同使用之比較例 1 甚多，而更能符合業界的需求。

(2) 實施例 2 與比較例 2

以實施例 2 研磨漿液進行研磨後的圖案晶圓表面，在各處的構件輪廓皆微呈黑色，因此所研磨之圖案晶圓的阻障層(TaN)，已有少許被磨蝕，避免了部分氮化鈮阻障層損害產生。

反觀以比較例 2 研磨漿液進行研磨後的圖案晶圓表面，發現在各處的構件輪廓皆已呈黑色，顯示比較例 2 研磨漿液全然無法避免所研磨之圖案晶圓產生氮化鈮阻障層損害；因此實施例 2 研磨漿液相對於比較例 2，更能避免圖案晶圓之阻障層被過度研磨。

另見表一中所示之實施例 2 與比較例 2 各研磨漿液的功效數據，顯見就銅研磨速率(實施例 2 僅略低比較例 2 少許)、氮化鉭研磨速率(實施例 2 僅為比較例 2 之 45%)，以及邊緣凹陷程度(實施例 2 僅為比較例 2 之 50.85%)等方面，實施例 2 亦有良好的表現。

綜合以上結果，可見得實施例 2 之整體功效，優於業界認同使用之比較例 2，而更能符合業界的需求。

(3) 實施例 3、4 與比較例 3

以實施例 3、4 研磨漿液進行研磨後的圖案晶圓表面，各處的構件輪廓皆未呈黑色，顯然所研磨之圖案晶圓的阻障層(TaN)，都沒有被過度研磨而露出底下 SiO₂ 層，此即表示實施例 3、4 可有效避免圖案晶圓的阻障層被過度研磨，已符合業界對第一階段銅化學機械研磨漿液的期望。

反觀以比較例 3 研磨漿液進行研磨後的圖案晶圓表面，發現在各處的構件輪廓皆已呈黑色，顯示比較例 3 研磨漿液和比較例 1、2 一樣，全然無法避免所研磨之圖案晶圓產生氮化鉭阻障層損害；因此實施例 3、4 研磨漿液相對於比較例 3，更能避免圖案晶圓之阻障層被過度研磨。

另見表一中所示之實施例 3 與比較例 3 各研磨漿液的功效數據，顯見就銅研磨速率(實施例 3 高於比較例 3)、氮化鉭研磨速率(實施例 3 僅為比較例 3 之 20.66%)，以及邊緣凹陷程度(實施例 3 展現出 752 Å/100 μm 的高水準，僅為比較例 3 之 48.80%)等方面，實施例 3 皆展現出優異的功效。而實施例 4 方面，氮化鉭研磨速率僅有比較例 3 的 13.22

%，邊緣凹陷程度則為 $774 \text{ \AA}/100 \mu\text{m}$ ，為比較例 3 的 50.23%，因此實施例 4 在各方面的表現也甚為傑出。

綜合以上結果，可見得實施例 3、4 之整體功效，優於業界認同使用之比較例 3 甚多，而更能符合業界的需求。

由以上各實施例與比較例之結果可見，各實施例研磨漿液所對應研磨之晶圓表面，幾乎皆展現出較低的 TaN 研磨速率、較高的銅研磨速率，以及較低之邊緣凹陷程度；另就 OM 圖之觀察結果顯示出受該等實施例研磨漿液相對於各比較例，更能有效地避免所研磨之晶圓表面產生氮化鉭阻障層損害。

而各實施例研磨漿液與所對應之比較例的不同處，僅是在於其所含之二氧化矽研磨粒子，是分別在製程中以 KOH 水溶液或一般常用之 NaOH 水溶液來進行縮聚合反應，造成兩者結構上的差異。藉由它們功效之比較，證實由本發明之含有複數經一鋁表面改質並包含有鉀之二氧化矽研磨粒子的化學機械研磨漿液，除了確實比習知者更能避免受研磨之晶圓產生氮化鉭阻障層損害以外，在其他各專業測試上也都有十分優異的表現，極符合目前業界之迫切需要。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍及發明說明內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1 是一結構示意圖，說明於一膠體二氧化矽粒子中，鈉與其他原子在位置上之相對關係，摘錄於書籍「THE COLLOID CHEMISTRY OF SILICA—Developed from a symposium sponsored by the Division of Colloid and Surface Chemistry, at 200th National Meeting of the American Chemistry Society, Washington, DC, August 26-31, 1990」第 24 頁的 Figure 12；

圖 2 是一 OM 圖，說明經由化學機械研磨後之圖案晶圓表面處，各構件之輪廓已呈黑色，顯示此處已因研磨而造成氮化鉭阻障層損害；及

圖 3 是另一 OM 圖，說明經由化學機械研磨後之圖案晶圓表面處，各構件之輪廓並未呈黑色，顯示此處並未因研磨而造成氮化鉭阻障層損害。

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明是有關於一種化學機械研磨漿液，包含一酸、一界面活性劑、一水性介質，及複數經一表面電性改質劑進行表面改質並含鉀之二氧化矽研磨粒子，藉由研磨粒子之構造，本發明研磨漿液可比一般業界採用者，更能避免所研磨之圖案晶圓產生氮化鉭阻障層損害、更徹底將覆蓋在阻障層上的銅磨除，且研磨後之晶圓表面所形成之凹陷程度亦更輕，整體功效佳並極符合業界之需求，本發明亦提供一種化學機械平坦化方法，是使一晶圓與一研磨墊接觸，輸送一具有複數上述二氧化矽研磨粒子之化學機械研磨漿液至該晶圓與研磨墊，並將該晶圓表面至少部分平坦化。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種化學機械研磨漿液，包含：
 - 一酸；
 - 一界面活性劑；
 - 一水性介質；以及複數經一表面電性改質劑進行表面改質，並含鉀之二氧化矽研磨粒子。
2. 依據申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨漿液，其中，該表面電性改質劑是鋁、鉻、鎳、鈦，或鉛的三價以上的一金屬氧化物，或此等之一組合。
3. 依據申請專利範圍第 2 項所述之化學機械研磨漿液，其中，該表面電性改質劑是鋁酸鹽。
4. 依據申請專利範圍第 3 項所述之化學機械研磨漿液，其中，該表面電性改質劑是鋁酸鈉或鋁酸鉀。
5. 依據申請專利範圍第 4 項所述之化學機械研磨漿液，其中，該表面電性改質劑是鋁酸鈉。
6. 依據申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨漿液，其中，該等二氧化矽研磨粒子是經由將一矽酸鹽水溶液進行一去陽離子處理後，與氫氧化鉀或鉀水玻璃進行縮聚合反應，繼而被表面改質後再進行一去陽離子處理而獲得。
7. 依據申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨漿液，其中，以該等二氧化矽研磨粒子之總重量計，鉀的含量是佔 100 ppm 以上。

8. 依據申請專利範圍第 7 項所述之化學機械研磨漿液，其中，以該等二氧化矽研磨粒子之總重量計，鉀的含量是佔 200 ppm 以上。
9. 依據申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨漿液，其 pH 值是介於 2~5 之間。
10. 依據申請專利範圍第 9 項所述之化學機械研磨漿液，其 pH 值是介於 3~4 之間。
11. 依據申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨漿液，其中，該酸是丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、次甲基丁二酸、反丁烯二酸、丙烯酸、2-羥基乙酸、甲酸、乙酸、己酸、乳酸、蘋果酸、酒石酸、葡糖酸、檸檬酸、鹽酸、硫酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、2,2-二甲基丁二酸、2-乙基-2-甲基丁二酸、2,3-二甲基丁二酸、次甲基丁二酸、2-甲基-順丁烯二酸、2-甲基-反丁烯二酸、2-甲基-2-羥基乙酸、2-乙基-2-羥基乙酸、2,2-二乙基-2-羥基乙酸、2-乙基-2-甲基-2-羥基乙酸、2-甲基丙烯酸、2-乙基丙烯酸、3-甲基丙烯酸、2,3-二甲基丙烯酸、1,2,3,4-丁烷四羧酸，或此等之一組合。
12. 依據申請專利範圍第 11 項所述之化學機械研磨漿液，其中，該酸是丁二酸、戊二酸、己二酸、次甲基丁二酸、反丁烯二酸、丙烯酸、2-羥基乙酸、甲酸、1,2,3,4-丁烷四羧酸，或此等之一組合。
13. 依據申請專利範圍第 12 項所述之化學機械研磨漿液，其中，該酸是己二酸。

14. 依據申請專利範圍第 12 項所述之化學機械研磨漿液，其中，該酸是己二酸、次甲基丁二酸、甲酸，以及 1,2,3,4-丁烷四羧酸之一組合。
15. 依據申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨漿液，其中，該界面活性劑是陰離子型界面活性劑或非離子型界面活性劑。
16. 依據申請專利範圍第 15 項所述之化學機械研磨漿液，其中，該界面活性劑是陰離子型界面活性劑。
17. 依據申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨漿液，更包含擇自於下列群組之添加劑：抑菌劑、腐蝕抑制劑、氧化劑、穩定劑，以及其等之一組合。
18. 依據申請專利範圍第 17 項所述之化學機械研磨漿液，更包含一腐蝕抑制劑。
19. 依據申請專利範圍第 18 項所述之化學機械研磨漿液，其中，該腐蝕抑制劑係選自於由下列所構成之群組：苯并三唑、三聚氰酸、1,2,3-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3-硝基-1,2,4-三唑、4-胺基-3-吡基-1,2,4-三唑基-5-硫醇(波沛得[®])、苯并三唑-5-羧酸、3-胺基-1,2,4-三唑-5-羧酸、1-羥基苯并三唑、硝基苯并三唑，以及此等之一組合。
20. 依據申請專利範圍第 19 項所述之化學機械研磨漿液，其中，該腐蝕抑制劑為苯并三唑。
21. 依據申請專利範圍第 17 項所述之化學機械研磨漿液，更包含一氧化劑。
22. 依據申請專利範圍第 21 項所述之化學機械研磨漿液，其

中，該氧化劑係選自於由下列所構成之群組：過氧化氫、硝酸鐵、碘酸鉀、過乙酸、過錳酸鉀，及其等之一組合。

23. 依據申請專利範圍第 22 項所述之化學機械研磨漿液，其中，該氧化劑是過氧化氫。

24. 一種化學機械平坦化方法，包含下列步驟：

(A) 使一晶圓與一研磨墊接觸；

(B) 輸送一具有複數二氧化矽研磨粒子之化學機械研磨漿液至該晶圓與研磨墊，其中，該等二氧化矽研磨粒子是經一表面電性改質劑進行表面改質，並含有鉀；以及

(C) 以該化學機械研磨漿液將該晶圓之表面至少部分平坦化。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(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：