

公告本

申請日期	88 6 16
案 號	88110096
類 別	C09K 3/14

A4
C4

486514

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	半導體製程用之化學機械研磨組合物
	英 文	CHEMICAL MECHANICAL ABRASIVE COMPOSITION FOR USE IN SEMICONDUCTOR PROCESSING
二、發明 創作人	姓 名	1. 李宗和 2. 李康華 3. 葉翠萍
	國 籍	均中華民國
	住、居所	1. 屏東縣里巷鄉大平路12號 2. 高雄縣岡山镇大鵬六村148號 3. 高雄市鼓山區民族里1鄰內惟路459巷11號
三、申請人	姓 名 (名稱)	長興化學工業股份有限公司
	國 籍	中華民國
	住、居所 (事務所)	高雄市三民區建工路578號
	代 表 人 姓 名	高 英 士

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

本案在向中華民國提出申請前未曾向其他國家提出專利申請

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(¹)

發明領域

本發明係關於一種化學機械研磨組合物。本發明之研磨組合物可有效應用於半導體晶圓表面之研磨。

發明背景

化學機械研磨技術係為解決IC製造時因鍍膜高低差異而導致微影製程上聚焦的困難而開發出來的一項平坦化技術。化學機械研磨技術首先被少量應用在0.5微米元件的製造上，隨著尺寸的縮小，化學機械研磨應用的層數也越來越多。到了0.25微米世代，化學機械研磨已成為主流且為必要之平坦化技術。一般而言，用於製造金屬線路之研磨方法，係將半導體晶圓置於配有研磨頭的旋轉研磨台上，於晶圓表面施用包含研磨粒子與氧化劑之研磨漿液，以增進研磨功效。

在IC製程中，Ta或Ta_N薄膜常被用來提升銅對氧化矽絕緣層之黏著性，另外Ta或Ta_N薄膜亦可使用作為障壁膜。理論上，Ta或Ta_N之移除速率應和Cu的移除速率相近，然而Ta金屬係具有高度抗化學性質之金屬，由於其不易氧化，在銅製程中，Ta金屬的研磨一直係技藝中最難以克服者。

美國專利第5,225,034號揭示一種化學機械研磨漿液，其包含AgNO₃、固體研磨物質、與選自H₂O₂、HOCl、KOC_l、KMgO₄、或CH₃COOOH之氧化劑。此研磨漿液係用於研磨半導體晶圓上之銅層，以製造晶圓上之銅線。

美國專利第5,209,816號揭示一種使用化學機械研磨漿液，以將含有Al或Ti之金屬層磨光之方法，其研磨漿液除包含固體研磨物質外，尚包含約0.1-20體積%之H₃PO₄與約1-30體積

五、發明說明(²)

% 之 H_2O_2 。

美國專利第 4,959,113 號係關於一種使用水性研磨組合物以磨光金屬表面之方法。此水性研磨組合物包含水、研磨劑（例如 CeO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 SiC 、 SnO_2 、 TiC ）、與一種鹽類，此鹽類包含元素週期表 II A、III A、IV A 或 IV B 族之金屬陽離子與氯離子、溴離子、碘離子、硝酸根、硫酸根、磷酸根或過氯酸根之陰離子。此美國專利亦教示使用鹽酸、硝酸、磷酸或硫酸以將其水性研磨組合物調配成 $pH=1-6$ 。

美國專利第 5,391,258 號揭示一種用於磨光含矽、矽石或矽酸鹽之複合物之研磨組合物，其除包含研磨顆粒外，尚包含過氧化氫與鈦酸氫鉀（potassium hydrogen phthalate）。

美國專利第 5,114,437 號係關一種用於磨光鋁基材之磨光組合物，其包含平均顆粒尺寸介於 0.2 至 $5\mu m$ 之氧化鋁磨光劑及選自硝酸鉻（III）、硝酸釷、硝酸鈾（III）鉍或硝酸釷之磨光促進劑。

美國專利第 5,084,071 號係關一種使用化學機械磨光漿液以將電子元件基材磨光之方法，其所使用之磨光漿液包含小於 1 重量 % 之氧化鋁、研磨顆粒（例如， SiO_2 、 CeO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 或 Fe_2O_3 ）、作為研磨效率促進劑之過渡金屬螯合鹽（例如，EDTA 鐵鉍）、及供該鹽使用之溶劑。

美國專利第 5,336,542 號揭示一種磨光組合物，其包括氧化鋁研磨顆粒，及一選自多胺基羧酸（例如，EDTA）或其鈉或鉀鹽之螯合劑。此磨光組合物可進一步包含勃姆石（boehmite）或鋁鹽。

五、發明說明(3)

美國專利第 5,340,370 號揭示一種用於例如鎢或氮化鎢薄膜之化學機械磨光之漿液，其包含氟鐵酸鉀氧化劑、研磨劑與水，其中該漿液具有 2 至 4 之 pH 值。

美國專利第 5,516,346 號揭示一種用於化學機械磨光鈦薄膜之漿液，其包含濃度足以與該鈦薄膜錯合之氟化鉀與研磨劑（例如氧化矽），其中該漿液具有低於 8 之 pH 值。

WO 96/16436 揭示一種化學機械研磨漿液，其包含具有小於 0.400 微米中值顆徑之研磨顆粒、鐵鹽氧化劑、及丙二醇與對羥基苯甲酸甲酯之水性界面活性劑懸浮液。

半導體製程技藝中，仍亟尋求更為經濟且更具效能之化學機械研磨組合物。

發明簡述

本發明係提供一種用於半導體製程中之化學機械研磨組合物，其包含作為研磨促進劑之亞磷酸及/或其鹽類。本發明化學機械研磨組合物可調配成漿液形式，該漿液係包含 70-99.5 重量%之水性介質；0.1-25 重量%之研磨顆粒；及 0.01-2 重量%之該研磨促進劑。本發明之化學機械研磨組合物可進一步包含研磨共促進劑，該研磨共促進劑係選自胺基酸、胺基酸鹽、羧酸、羧酸鹽、或此等酸及/或鹽之混合物。

發明詳細說明

本發明係提供一種用於半導體製程中之化學機械研磨組合物，其包含作為研磨促進劑之亞磷酸及/或其鹽類。本發明化學機械研磨組合物可調配成漿液形式，該漿液係包含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(⁴)

70-99.5重量%之水性介質；0.1-25重量%，較佳為0.5-15重量%，更佳為0.5-8重量%之研磨顆粒；及0.01-2重量%，較佳為0.03-1重量%，更佳為0.03-0.5重量%之該研磨促進劑。本發明之化學機械研磨組合物可進一步包含研磨共促進劑，該研磨共促進劑係選自胺基酸、胺基酸鹽、羧酸、羧酸鹽、或此等酸及/或鹽之混合物。

根據本文以下所示實施例可知，在研磨漿料中添加亞磷酸可促進研磨漿液之研磨速率；另外，當研磨漿液進一步包含胺基酸或羧酸時，可進一步提升研磨速率。惟申請人發現，若研磨漿液單獨添加胺基酸或羧酸時，並無法促進研磨速率。此外，由本文下述實施例亦可得知，亞磷酸較磷酸具有更佳之研磨促進功效。

根據本發明，研磨組合物所使用之研磨顆粒可為一般市售者，例如SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、CeO₂、SiC、Fe₂O₃、TiO₂、Si₃N₄或其混合物。此等研磨顆粒具有較高純度、高比表面積、及狹窄粒徑分佈等優點，因此適用於研磨組合物中作為研磨顆粒。

可用於本發明中之胺基酸或羧酸係一般市售者，例如胺基乙酸、肌胺酸、丙胺酸、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、檸檬酸、蘋果酸、酒石酸及草酸。

本發明之化學機械研磨組合物可包含，例如，水作為媒質。在製備過程中，可使用水以使研磨拋光組合物呈漿液狀，較佳係使用習知之去離子水。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (5)

本發明之化學機械研磨組合物尚可包含其它化學機械研磨技藝中所已知但不致對本發明研磨組合物功效造成不利影響之成份。因此，本發明化學機械研磨組合物漿液，視需要可包含研磨技藝中所已知之氧化劑，或例如於銅製程中，可包含習知研磨組合物所使用之苯并三唑(benzotriazole)及/或其衍生物，以抑制銅之快速腐蝕。

本發明研磨組合物可藉由一般習知方法製備。例如，可先將研磨顆粒加入水中，以具有高剪切力之攪拌器持續攪拌，直至研磨顆粒完全懸浮於水中形成漿液。之後，繼續加入水，以使漿液中之研磨顆粒達到所需之固體含量。根據本發明，去離子水為70-99.5重量%時，漿液之固體含量為0.5-25重量%，較佳為0.5-15重量%，更佳為0.5-8重量%。然後將如上文所述之添加劑導入所得之高純度漿液中，再加入鹼以控制漿液之pH值在所需範圍之間。例如，當欲研磨之金屬薄膜為Cu及Ta₂N₅薄膜時，將pH值控制在2.5~7之間。

以下實施例將對本發明作進一步之說明，唯非用以限制本發明之範圍，任何熟習此項技藝之人士可輕易達成之修飾及改變，均涵蓋於本發明之範圍內。

研磨測試

A. 儀器：IPEC/Westech 472

B. 條件：壓力：5 psi
 背壓：1.5 psi

溫度：25°C

主軸轉速：55 rpm

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(⁶)

台板轉速：50 rpm

墊座型式：IC1400

漿液流速：150毫升/分鐘

C. 晶片：銅薄膜及氮化鈮薄膜，購自 Silicon Valley Microelectronics. Inc.，係以 PVD 技術於 6 吋矽晶圓上澱積 0.85 微米 $\pm$ 5% 之銅薄膜及氮化鈮薄膜。

D. 漿液：取所得之漿液與 30% H_2O_2 以 9：1 之體積比均勻攪拌後進行測試。

研磨測試流程：

在研磨前後，均須以膜厚測定儀測定膜之厚度。金屬膜以四點探針量測薄膜之片電阻，在經以下公式換算得膜之厚度：

$$T \times R = \text{電阻係數}$$

其中 T 為薄膜厚度($\text{\AA}$)，及 R 為片電阻(Ω/cm^2)，對各種金屬薄膜而言，電阻係數(Ω/cm)係一常數。

本發明係採用 KLA-Tencor 公司之 RS 75 型機器測定金屬層之膜厚。磨光速率之測定方法係先以上述 RS 75 型機器測得金屬層膜厚 T1，分別以實例中之漿液研磨 1 分鐘後，以固態儀器公司 (Solid State Equipment Corporation) 之 Evergreen Model 10X 型機器清洗晶圓，之後，將晶圓吹乾。再以 RS 75 型機器測定金屬層之膜厚 T2。將 T1 - T2 即為金屬層之磨光速率。

實例 1

以煅製二氧化矽 (fumed silica) 作為研磨顆粒來配製研磨漿液。漿液組成如下：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

煅製二氧化矽含量：8.0 重量％
亞磷酸含量：0.2 重量％
苯并三唑(benzotriazole)含量：0.1 重量％
其餘含量為調整pH值之鹼及去離子水。
所得漿液之研磨速率如表1所示。

實例 2

以如實例1所述相同方式製備漿液，其組成如下：
煅製二氧化矽含量：8.0 重量％
胺基乙酸含量：0.2 重量％
苯并三唑含量：0.1 重量％
其餘含量為調整pH值之鹼及去離子水。
所得漿液之研磨速率如表1所示。

實例 3

以如實例1所述相同方式製備漿液，其組成如下：
煅製二氧化矽含量：8.0 重量％
己二酸含量：0.2 重量％
苯并三唑含量：0.1 重量％
其餘含量為調整pH值之鹼及去離子水。
所得漿液之研磨速率如表1所示。

實例 4

以如實例1所述相同方式製備漿液，其組成如下：
煅製二氧化矽含量：8.0 重量％
亞磷酸含量：0.2 重量％
胺基乙酸含量：0.2 重量％

五、發明說明 (8)

苯并三唑含量：0.1 重量 %
其餘含量為調整 pH 值之鹼及去離子水。
所得漿液之研磨速率如表 1 所示。

實例 5

以如實例 1 所述相同方式製備漿液，其組成如下：
煅製二氧化矽含量：8.0 重量 %
亞磷酸含量：0.2 重量 %
己二酸含量：0.2 重量 %
苯并三唑含量：0.1 重量 %
其餘含量為調整 pH 值之鹼及去離子水。
所得漿液之研磨速率如表 1 所示。

實例 6

以如實例 1 所述相同方式製備漿液，其組成如下：
煅製二氧化矽含量：8.0 重量 %
亞磷酸含量：0.2 重量 %
甲酸含量：0.2 重量 %
苯并三唑含量：0.1 重量 %
其餘含量為調整 pH 值之鹼及去離子水。
所得漿液之研磨速率如表 1 所示。

實例 7

以矽膠 (colloidal silica) 作為研磨顆粒來配製漿液，漿液組成如下：
矽膠含量：12.0 重量 %
亞磷酸含量：0.2 重量 %

五、發明說明 (9)

己二酸含量：0.2 重量 %
苯并三唑含量：0.1 重量 %
其餘含量為調整 pH 值之鹼及去離子水。
所得漿液之研磨速率如表 1 所示。

實例 8

以煅製氧化鋁 (fumed alumina) 作為研磨顆粒來配製漿液，
漿液組成如下：

煅製氧化鋁含量：8.0 重量 %
亞磷酸含量：0.2 重量 %
苯并三唑含量：0.1 重量 %
其餘含量為調整 pH 值之鹼及去離子水。
所得漿液之研磨速率如表 1 所示。

實例 9

以如實例 8 所述相同方式製備漿液，其組成如下：
煅製氧化鋁含量：8.0 重量 %
胺基乙酸含量：0.2 重量 %
苯并三唑含量：0.1 重量 %
其餘含量為調整 pH 值之鹼及去離子水。
所得漿液之研磨速率如表 1 所示。

實例 10

以如實例 1 所述相同方式製備漿液，其組成如下：
煅製二氧化矽含量：8.0 重量 %
磷酸含量：0.2 重量 %
胺基乙酸含量：0.2 重量 %

五、發明說明 (¹⁰)

苯并三唑含量：0.1重量％
其餘含量為調整pH值之鹼及去離子水。
所得漿液之研磨速率如表1所示。

實例 11

以如實例1所述相同方式製備漿液，其組成如下：
煅製二氧化矽含量：8.0重量％
磷酸含量：0.2重量％
己二酸含量：0.2重量％
苯并三唑含量：0.1重量％
其餘含量為調整pH值之鹼及去離子水
所得漿液之研磨速率如表1所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

表 1

研磨漿液	研磨顆粒	固體含量 (wt%)*	研磨促進劑及其含量(wt%)*	pH值	銅薄膜研磨速率 (Å/分鐘)	氮化鉍薄膜研磨速率 (Å/分鐘)	氧化矽薄膜研磨速率 (Å/分鐘)
實例1	煅製二氧化矽	8	亞磷酸, 0.2 苯并三唑, 0.1	2.5~3.0	3175	1076	49
實例2	煅製二氧化矽	8	胺基乙酸, 0.2 苯并三唑, 0.1	2.5~3.0	918	940	45
實例3	煅製二氧化矽	8	己二酸, 0.2 苯并三唑, 0.1	2.5~3.0	925	959	39
實例4	煅製二氧化矽	8	亞磷酸, 0.2 胺基乙酸, 0.2 苯并三唑, 0.1	2.5~3.0	5197	1217	52
實例5	煅製二氧化矽	8	亞磷酸, 0.2 己二酸, 0.2 苯并三唑, 0.1	2.5~3.0	6002	1214	47
實例6	煅製二氧化矽	8	亞磷酸, 0.2 甲酸, 0.2 苯并三唑, 0.1	2.5~3.0	7524	1390	148
實例7	矽膠	12	亞磷酸, 0.2 己二酸, 0.2 苯并三唑, 0.1	5.0~5.5	6867	1877	1398
實例8	煅製氧化鋁	8	亞磷酸, 0.2 苯并三唑, 0.1	2.5~3.0	4414	565	177
實例9	煅製氧化鋁	8	胺基乙酸, 0.2 苯并三唑, 0.1	2.5~3.0	977	584	119
實例10	煅製二氧化矽	8	磷酸, 0.2 胺基乙酸, 0.2 苯并三唑, 0.1	2.5~3.0	3066	922	419
實例11	煅製二氧化矽	8	磷酸, 0.2 己二酸, 0.2 苯并三唑, 0.1	2.5~3.0	3435	938	425

* 重量 %

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱：半導體製程用之化學機械研磨組合物)

本發明係提供一種用於半導體製程中之化學機械研磨組合物，其包含作為研磨促進劑之亞磷酸及/或其鹽類。本發明化學機械研磨組合物可調配成漿液形式，該漿液係包含70-99.5重量%之水性介質；0.1-25重量%之研磨顆粒；及0.01-2重量%之該研磨促進劑。本發明之化學機械研磨組合物可進一步包含研磨共促進劑，該研磨共促進劑係選自胺基酸、胺基酸鹽、羧酸、羧酸鹽、或此等酸及/或鹽之混合物。

英文發明摘要(發明之名稱：CHEMICAL MECHANICAL ABRASIVE COMPOSITION FOR USE IN SEMICONDUCTOR PROCESSING)

The invention provides a chemical-mechanical abrasive composition for use in semiconductor processings, which comprises phosphorous acid and/or a salt thereof as an abrasive enhancer. The chemical-mechanical abrasive composition of the invention can be in the form of a slurry which comprises 70-99.5% by weight of an aqueous medium, 0.1-25% by weight of an abrasive particle, and 0.01-2% by weight of the said abrasion enhancer. The chemical-mechanical abrasive composition of the invention may further comprises an abrasive co-enhancer selected from amino-acids, amino-acid salts, carboxylic acids, carboxylic acid salts, or a mixture of these acids and/or salts.

公告
六、申請專利範圍

1. 一種用於半導體製程中之化學機械研磨組合物，其包含：
70-99.5重量％之水性介質；
0.1-25重量％之研磨顆粒；及
0.01-2.0重量％之作為研磨促進劑之亞磷酸及/或其鹽類。
2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中研磨顆粒係選自 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 SiC 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Si_3N_4 或其混合物。
3. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其係包含0.5-15重量％之研磨顆粒。
4. 根據申請專利範圍第3項之組合物，其係包含0.5-8.0重量％之研磨顆粒。
5. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其係包含0.03-1.0重量％之研磨促進劑。
6. 根據申請專利範圍第5項之組合物，其係包含0.03-0.5重量％之研磨促進劑。
7. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其進一步包含研磨共促進劑，該研磨共促進劑係選自胺基酸、胺基酸鹽、羧酸、羧酸鹽、或此等酸及/或鹽之混合物。
8. 根據申請專利範圍第7項之組合物，其中胺基酸係選自胺基乙酸、肌胺酸或丙胺酸。
9. 根據申請專利範圍第7項之組合物，其中羧酸係選自甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

- 酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、檸檬酸、蘋果酸、酒石酸或草酸。
10. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其進一步包含三唑(triazole)化合物及/或其衍生物。
11. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其進一步包含氧化劑。
12. 根據申請專利範圍第1至11項中任一項之組合物，其係用於研磨半導體晶圓表面。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂