

申請日期: 92.6.6	IPC分類
申請案號: 92115343	401L 21/304

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 200401358

一、 發明名稱	中文	金屬研磨組合物、使用該組合物之研磨方法、以及利用該研磨方法之晶圓製造方法
	英文	METAL POLISH COMPOSITION, POLISHING METHOD USING THE COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING WAFER USING THE POLISHING METHOD
二、 發明人 (共3人)	姓名 (中文)	1. 佐藤孝志 2. 西岡綾子 3. 伊藤大吾
	姓名 (英文)	1. Takashi SATO 2. Ayako NISHIOKA 3. Daigo ITO
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP 2. 日本 JP 3. 日本 JP
	住居所 (中文)	1. 千葉縣千葉市綠區大野台1丁目1番1號 2. 千葉縣千葉市綠區大野台1丁目1番1號 3. 長野縣鹽尻市大字宗賀1番地
	住居所 (英文)	1. 2. 3.
三、 申請人 (共1人)	名稱或姓名 (中文)	1. 昭和電工股份有限公司
	名稱或姓名 (英文)	1. 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K. K.)
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住居所 (營業所) (中文)	1. 日本國東京都港區芝大門1丁目13番9號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1.
	代表人 (中文)	1. 大橋光夫
	代表人 (英文)	1. Mitsuo OHASHI



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權

日本 JP

2002/06/07

2002-166436

有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張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

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

無

寄存日期：

寄存號碼：

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

無

寄存號碼：

☐熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。

五、發明說明 (1)

【發明所屬之技術領域】

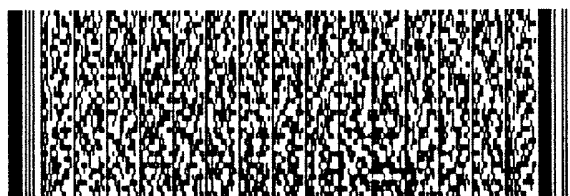
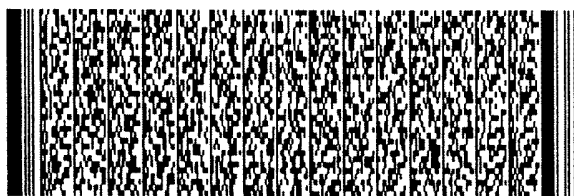
本發明係有關於一種金屬研磨組合物，且特別有關於一種研磨晶圓用之金屬研磨組合物、使用該組合物來研磨晶圓之方法及利用該研磨方法來製造晶圓之方法。

【先前技術】

積體電路(integrated circuits, IC's)與大型積體電路(large-scale integrated circuits, LSI's)在生產技術上的進步，已使得其具有更高的處理速度與密度，例如高效能的微處理器與大容量的記憶晶片正快速興起，這些高效能元件進步的主要驅動力之一就是精密製程技術的進步，如化學機械研磨，這是一種用在多層內導線製程中，使內層介電材料、金屬插塞與金屬線路平坦化的技術。

對於金屬線路，試圖以銅或銅合金來處理線路延遲(wiring delay)問題，在形成銅或銅合金線路時，溝槽首先形成於內層介電層，如需要則沉積一薄阻隔層，如鈦，而後利用鑲嵌法或其他合適的技術沉積銅或銅合金，位於內層介電層上方多餘的銅或銅合金再利用研磨方式去除，使平坦化，則得到預期的線路。

一種使銅或銅合金平坦化的方式就是利用研磨粒來研磨，然而銅和銅合金為軟性材料，且容易在只使用研磨處理時被刮傷，使產品良率大幅下降，而包含蝕刻劑的研磨可輕易地溶解銅，並在此蝕刻液蝕刻凸起處時同時會蝕刻銅的凹陷處，不但會使沉積銅的平坦化產生缺陷，而且也



五、發明說明 (2)

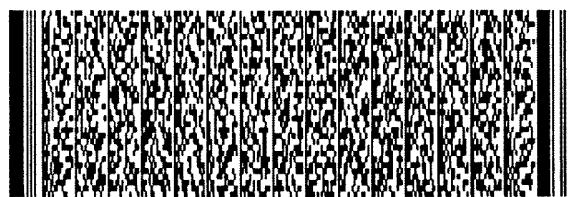
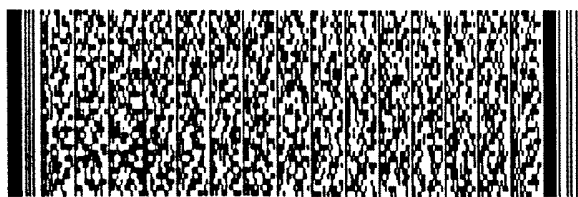
會產生所謂的凹陷(dishing)現象。

為了避免此現象發生，一種可以用來研磨銅或銅合金金屬膜並金屬研磨組合物已在日本專利JP-A HEI 8-83780揭露，其包括過氧化氫、苯并三唑(benzotriazole)與甘胺酸(aminoacetic acid)，若需要則可再添加研磨粒。其中苯并三唑與氧化金屬膜形成保護層，此保護層為會被機械研磨掉的金屬沉積凸起區，利用此法可改善銅線路的平坦度且減少凹陷現象。

日本專利JP-A HEI 9-55363揭露另一型金屬研磨組合物，其包含2-喹啉甲酸(2-quinolinecarboxylic acid)，可和銅形成銅錯化物，此錯化物難溶於水且比銅的機械性更微弱。

一不同型、包含胺的金屬研磨組合物已被揭露，如日本專利JP-A 2001-303050描述一研磨液，其包括長鏈烷基胺族、一蝕刻劑與水，此研磨溶液可在蝕刻速率下降時維持金屬膜研磨速率的穩定，可有效預防金屬線圈層的凹陷現象。日本專利JP-A 2001-187877與 JP-A 2001-189296所揭露研磨漿(polish slurry)皆包含一烷醇胺(alkanolamine)、一研磨材料、一氧化劑與一有機酸。

雖然在日本專利JP-A HEI 8-83780中描述一包含苯并三唑的金屬研磨組合物在一些範圍裡對改善平坦度及預防凹陷現象皆相當有效，但苯并三唑的強抗腐蝕性卻會使研磨速率大幅下降；另外在日本專利JP-A HEI 9-55363所描述的金屬研磨組合物並不適合應用於產業，因為此組合物



五、發明說明 (3)

所包含的2-噁啉甲酸相當昂貴。

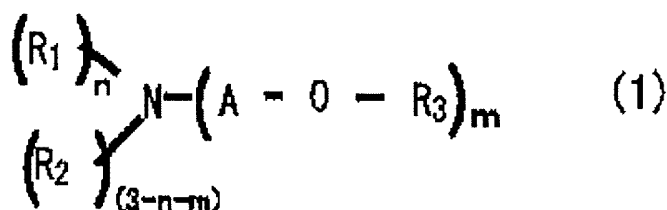
此包含胺的組合物，在日本專利JP-A 2001-303050中揭露包含長鏈烷基胺族之組合物可被用以解決上述問題，這些組合物在維持相同的研磨速率下可在一些範圍有效地降低蝕刻速率，這些組合物相對低的研磨速率使他們不盡理想。另外在日本專利JP-A 2001-187877與日本專利JP-A 2001-189296中所描述的研磨漿，包含一烷醇胺、一研磨材料、一氧化劑與一有機酸，可降低阻隔膜的研磨速率，且這些公開例子中的金屬線圈膜的研磨速率也大幅地降低。

因此，本發明之目的就是提供一種金屬研磨組合物，此金屬研磨組合物可在金屬膜蝕刻速率降低時依然可以快速研磨，且維持金屬膜的平坦；本發明的另一目的，就是提供一種利用此金屬組合物研磨金屬膜之方法，也就是在晶圓製造裡利用此金屬研磨組合物來使金屬膜平坦化之步驟。

【發明內容】

本發明提供以下項目：

1. 一種金屬研磨組合物，包括一種胺，其分子式(1)如下所示：



五、發明說明 (4)

其中該 m 為1至3的整數、 n 為0至2的整數、 $(3-n-m)$ 為0至2的整數； A 為直鏈或支鏈的亞烴基(alkylene)、亞苯基(phenylene)或被取代的亞苯基族群，且此族群具有1至5個碳原子； R_1 與 R_3 分別表示氫或一被取代或非取代的碳氫族群，且此族群具有1至5個碳原子； R_2 表示一被取代或非取代的碳氫族群，且此族群具有1至20個碳原子； R_1 與 R_3 之組合物、 R_2 與 R_3 之組合物、 A 與 R_3 之組合物可以形成一種環狀結構；且 R_1 、 R_2 、 R_3 與 A 可個別地形成一環狀結構。

2. 在第1項所述之金屬研磨組合物，尚包括一種氧化劑。

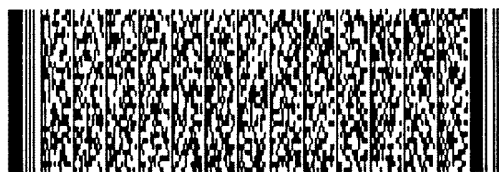
3. 在第2項所述之金屬研磨組合物，其中該氧化劑為過氧化氫。

4. 在第1至第3任一項所述之金屬研磨組合物，尚包括一種蝕刻劑。

5. 在第4項所述之金屬研磨組合物，其中該蝕刻劑選自下列族群：氨水、一種有機酸、一種有機酸鹽、一種胺基酸與一種胺基酸鹽。

6. 在第5項所述之金屬研磨組合物，其中該有機酸至少有一種選自下列族群：醋酸、乳酸(lactic acid)、蘋果酸(malic acid)、檸檬酸(citric acid)、酒石酸(tartaric acid)、乙醇酸(glycolic acid)、草酸(oxalic acid)與酞酸(phthalic acid)。

7. 在第1至第6任一項所述之金屬研磨組合物，尚包括



五、發明說明 (5)

研磨粒。

8. 在第7項所述之金屬研磨組合物，其中該研磨粒至少有一種選自下列族群：矽土(silica)、礬土(alumina)、鈾土(ceria)與有機研磨粒。

9. 在第7項所述之金屬研磨組合物，其中該研磨粒之主要粒徑為10至100nm且其重量百分比濃度不超過20%。

10. 在第1至第9任一項所述之金屬研磨組合物，尚包括一種化合物，該化合物可與銅離子形成不可溶之錯合物。

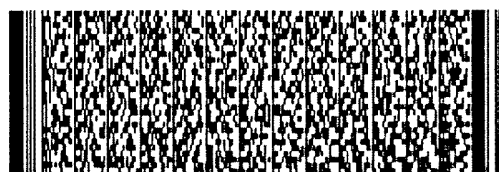
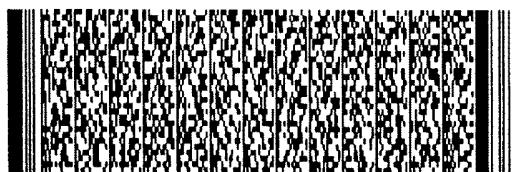
11. 在第10項所述之金屬研磨組合物，其中該化合物為一種氮雜環(azole)化合物。

12. 在第10項所述之金屬研磨組合物，其中該氮雜環(azole)化合物為苯并三唑(benzotriazole)。

13. 在第1至第12任一項所述之金屬研磨組合物，其中該胺至少有一種選自下列族群：甲氧基丙醇胺(methoxypropanol-amine)、呋喃甲胺(furfurylamine)、四氫呋喃甲胺(tetrahydrofurfurylamine)、嗎啉(morpholine)、N取代嗎啉、胺基丙基聚二醇(aminopropylpolyalkyleneglycol)噁唑啉(oxazoline)、噁唑(oxazole)。

14. 在第1至第13任一項所述之金屬研磨組合物，其中該胺具有一濃度為重量百分比0.01~20%。

15. 在第1至第14任一項所述之金屬研磨組合物，其中該金屬研磨組合物具有一酸鹼值為pH3~10。



五、發明說明 (6)

16. 一種研磨方法，包含利用如申請專利範圍第1至第15任一項所述之金屬研磨組合物，研磨一具有一凹蝕處之金屬膜來掩蓋該凹蝕處，且該金屬膜沉積於一晶圓上。

17. 在第16項所述之研磨方法，其中該晶圓尚包含一阻隔金屬膜沉積於此晶圓上。

18. 如申請專利範圍第16項所述之研磨方法，其中該金屬膜是由銅或銅之合金所形成。

19. 在第17項所述之研磨方法，其中該阻隔金屬膜是由鈦為主的金屬所形成。

20. 在第16項所述之研磨方法，其中該蝕刻劑包含一抑制蝕刻速率不超過1/5的胺。

21. 一種平坦晶圓製造方法，包含利用如申請專利範圍第1至第15任一項所述之金屬研磨組合物，研磨一具有一凹蝕處之金屬膜來掩蓋該凹蝕處，使此金屬膜平坦化，且該金屬膜沉積於一晶圓上。

22. 一種平坦晶圓製造方法，包含利用如申請專利範圍第16至第21任一項所述之研磨方法，研磨一具有一凹蝕處之金屬膜來掩蓋該凹蝕處，使此金屬膜平坦化，且該金屬膜沉積於一晶圓上。

如上所述，在此發明中，在一金屬研磨組合物裡添加一種特殊的胺，來抑制銅片表面的蝕刻速率且促進研磨速率，使晶圓達最佳平坦度。

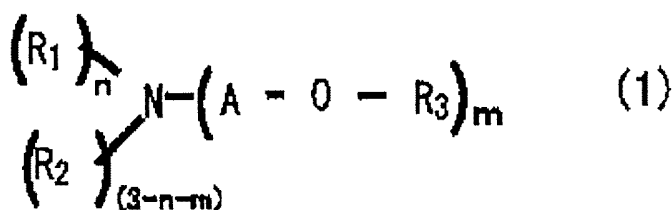
【實施方式】

為了找到一種可以抑制蝕刻速率及促進研磨速率的金



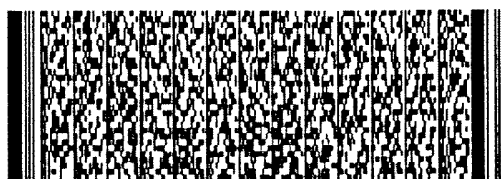
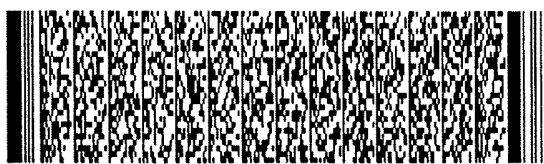
五、發明說明 (7)

屬研磨組合物，本發明提供一種能有效達成上述目標之金屬研磨組合物，該組合物包含一種胺，如(1)所示：



其中m為1至3的整數、n為0至2的整數、(3-n-m)為0至2的整數；A為直鏈或支鏈的亞烴基(alkylene)、亞苯基(phenylene)或被取代的亞苯基族群，且此族群具有1至5個碳原子；R1與R3分別表示氫或一被取代或非取代的碳氫族群，且此族群具有1至5個碳原子；R2表示一被取代或非取代的碳氫族群，且此族群具有1至20個碳原子；R1與R3之組合物、R2與R3之組合物、A與R3之組合物可以形成一種環狀結構；且R1、R2、R3與A可個別地形成一環狀結構。此發現使本發明完成。

本發明金屬研磨組合物包括一種如(1)所示的胺，且需要包括一種醚類，例如一種包含醇醚胺類(alkanoetheramines)的胺，如甲氧基乙醇胺(methoxyethanolamine)與甲氧基丙醇胺(methoxypropanolamine)；呋喃甲胺類(furfurlyamines)，如呋喃甲胺(furfurlyamine)、二氫呋喃甲胺(dihydrofurfurlyamine)、四氫呋喃甲胺(tetrahydrofurfurylamine)、2,5-二氫基-2,5二甲氧基-呋喃甲胺



五、發明說明 (8)

(2,5-dihydro-2,5-dimethoxy-furfurylamine)；嗎啉類(morpholines)，如嗎啉(morpholine)、4-甲基嗎啉(4-methylmorpholine)、甲基-4-嗎啉丙酸(methyl-4-morpholinepropionate)、2,6-二甲基嗎啉(2,6-dimethylmorpholine)、4-(2-氯乙基)甲基嗎啉(4-(2-chloroethyl)methylmorpholine)、2,5-二乙氧基-4-嗎啉苯胺(2,5-diethoxy-4-morpholinoaniline)、4-[2-(二甲基氨基)乙基]嗎啉(4-[2-(dimethylamino)ethyl]morpholine)、4-(2-氨基乙基)嗎啉(4-(2-aminoethyl)morpholine)、4-氨基嗎啉(4-aminomorpholine)、4-(3-氨基丙基)嗎啉(4-(3-aminopropyl)morpholine)、4-羥基-3-(嗎啉甲基)苯甲酸(4-hydroxy-3-(morpholinomethyl)benzoic acid)、4-嗎啉乙醇(4-morpholineethanol)、3-嗎啉基-1,2-丙二醇(3-morpholino-1,2-propanediol)、(4-嗎啉基-甲基)苯并三唑((4-morpholinyl-methyl)benzotriazole)、4-嗎啉氰(4-morpholinecarbonitrile)、甲醯嗎啉(formylmorpholine)、丙烯醯嗎啉(acryloylmorpholine)、聚丙烯醯嗎啉(polyacryloylmorpholine)與2,2,2-三溴乙基磷基嗎啉氯酸(2,2,2-tribromoethylphosphoromorpholinechloridate)；胺基丙基聚亞烴基乙二醇



五、發明說明 (9)

(aminopropylpolyalkyleneglycol)；大環狀化合物，如
 4, 7, 10-三氧基-1, 13-三癸烷-二胺
 (4, 7, 10-trioxa-1, 13-tridecane-diamine)、2-(胺甲基)
 15-冠醚-5(2-(aminomethyl)15-crown-5)、1-氮-15-冠醚
 -5(1-aza-15-crown-5)、1-氮-18-冠醚
 -6(1-aza-18-crown-6)、5, 6-苯并-4, 7, 13, 16, 21, 24-六
 噤-1, 10-二氮-二環[8, 8, 8]廿六烷
 (5, 6-benzo-4, 7, 13, 16, 21, 24-hexaoxa-1, 10-diaza-bicy
 clo[8, 8, 8]hexacosane)、4, 7, 13, 16, 21, 24-六噤-1, 10-
 二-氮二環[8, 8, 8]廿六烷-N, N-二苯基-1, 4, 10, 13-四-噤
 -7, 16-二氮環十八烷
 (4, 7, 13, 16, 21, 24-hexaoxa-1, 10-di-azabicyclo[8, 8, 8]
 hexacosane-N, N-dibenzyl-1, 4, 10, 13-tetra-oxa-7, 16-d
 iazacyclooctadecane)、4, 7, 13, 16, 21-戊噤-1, 10-二氮
 二環[8, 8, 5]廿三烷
 (4, 7, 13, 16, 21-pentaoxa-1, 10-diazabicyclo[8, 8, 5]tri
 cosane)與1-氮-3, 7-二噤二環[3, 3, 0]辛烷-5-甲醇
 (1-aza-3, 7-dioxabicyclo[3, 3, 0]octane-5-methanol)；
 二氮唑啉類(oxazolines)，如2-甲基-2-二氮唑啉
 (2-methyl-2-oxazoline)、2-苯基-2-二氮唑啉
 (2-phenyl-2-oxazoline)、2-乙基噤唑
 (2-ethyloxazole)、2, 4, 4-三甲基-2-二氮唑啉
 (2, 4, 4-trimethyl-2-oxazoline)；噤唑類(oxazoles)，
 如苯并噤唑(benzoxazole)、2-苯基苯并噤唑



五、發明說明 (10)

(2-phenylbenzoxazole)、2,4,5-三甲基噁唑
 (2,4,5-trimethyloxazole)、2-氯苯噁唑
 (2-chlorobenzoxazole)、5-氯-2-甲基苯噁唑
 (5-chloro-2-methylbenzoxazole)、2,2-雙[(4硫)-4-苯
 甲基-2-二氫唑
 啉](2,2-[(4S)-4-benzyl-2-oxazoline])、2,5-雙(4-二
 苯基)-1,3,4-噁二唑
 (2,5-bis(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole)、苯并二氫
 噁唑酮(benzoxazolinone)、5-氯甲基-2-噁唑烷酮
 (5-chloromethyl-2-oxazolidinone)、3-甲基-2-噁唑烷
 酮(3-methyl-2-oxazolidinone)、4,4-二甲基噁唑啉
 (4,4-dimethyloxazolidine)、2-噁唑啉酮
 (2-oxazolidone)與2,5-噁唑啉二酮
 (2,5-oxazolidinedione)；2-丁氧基吡啶
 (2-butoxypyridine)；1-[2-(4-溴苯氧基)乙基]吡咯啉
 (1-[2-(4-bromophenoxy)ethyl]pyrrolidine)；2,2-二甲
 基-1,3-(dioxolane)-4-甲烷胺
 (2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanamine)；2-甲基
 氮-甲基
 -1,3-(dioxolane)(2-methylamino-methyl-1,3-dioxolan
 e)；1,4-(二噁)-8-(azaspiro)[4,5]癸烷
 (1,4-dioxa-8-azaspiro[4,5]decane)與nefopan。

本發明所用添加於金屬組合物的胺之重量百分濃度最
 好在0.01至20%，更好在0.05至10%，且特別好在0.1至



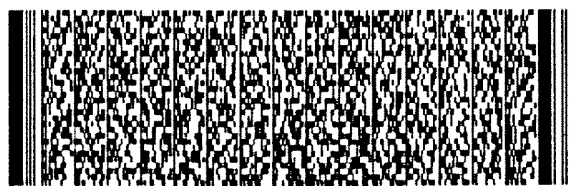
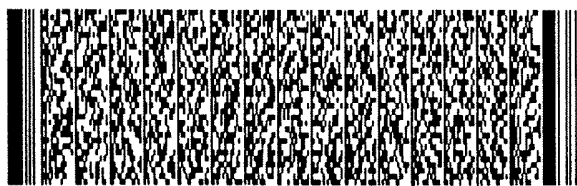
五、發明說明 (11)

10%。若濃度過小，胺抑制蝕刻的能力就會變小；反之，若胺的濃度過高，將導致銅的研磨速率下降，且胺的濃度太高也不經濟。

最好本發明的金屬研磨組合物包括一會與氧化銅或銅合金反應的氧化劑，以增加研磨速率。這些氧化劑包括氧；臭氧；過氧化氫；過氧烷類(alkylperoxides)，如丁基氫過氧(butylhydroperoxide)與乙基苯氫過氧(ethylbenzenehydroperoxide)；過酸類(peracids)，如過氧乙酸(peracetic acid)與過氧苯甲酸(perbenzoic acid)；過錳酸鉀(potassium permanganate)；碘酸鉀(potassium iodate)與銨(ammonium)。在這些氧化劑中，無金屬元素的過氧化氫是特別適合的。

添加於此金屬組合物之氧化劑的重量百分濃度，最好在0.01至30%，且更好在0.1至20%。若濃度過小則無效果；反之，若濃度過高，不只浪費，而且研磨速率也會降低。

本發明的金屬化合物最好包括一蝕刻劑，此蝕刻劑可促進研磨且幫助維持研磨的穩定。此蝕刻劑包含如氨水；羧酸類(carboxylic acids)，如甲酸(formic acid)、醋酸、丙酸(propionic acid)、丁酸(butyric acid)、n-hexanoic acid、正辛酸(n-octanoic acid)、苯甲酸(benzoic acid)、乙醇酸(glycolic acid)、水楊酸(salicylic acid)、草酸(oxalic acid)、丙二酸(malonic acid)、丁二酸(succinic acid)、戊二酸



五、發明說明 (12)

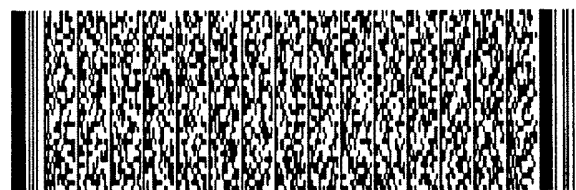
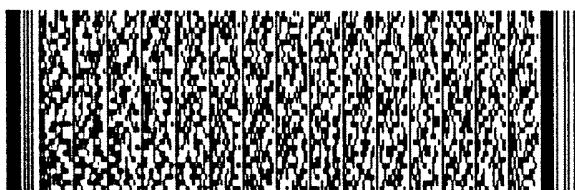
(glutaric acid)、己二酸(adipic acid)、庚二酸(pimelic acid)、順丁烯二酸(maleic acid)、酞酸(phthalic acid)、乳酸(lactic acid)、蘋果酸(malic acid)、酒石酸(tartaric acid)與檸檬酸(citric acid)；酚類(phenols)，如酚(phenol)與兒茶酚(catechol)；與氨基酸類(amino acids)，如甘胺酸(glycine)、甘胺醯甘胺酸(glycylglycine)、丙氨酸(alanine)、苯丙氨酸(phenylalanine)、絲胺酸(serine)、色胺酸(tryptophan)、天門冬胺酸(aspartic acid)、離氨酸(lysine)與麩胺酸(glutamic acid)。

這些蝕刻劑可能單獨使用或混合兩種以上。添加於此金屬組合物之蝕刻劑的重量百分濃度最好在0.01至10%。若濃度小於0.01%則會使研磨速率變差；反之，若濃度大於10%，則銅或銅合金的蝕刻速率會太快，則不能達成平坦化及凹陷現象的抑制。

在本發明之金屬研磨化合物中添加一胺，可使蝕刻率下降至1/5或至0mm/min，若兩種或兩種以上不同的胺結合，則其混合比例就要增加。

本發明之金屬研磨組合物之研磨粒可加可不加，若為達成某些目的，如為達成一研磨速率，則可添加。此研磨粒可為砂土、礬土、鈾土與有機研磨粒。為了使凹陷現象與刮傷不會產生，此研磨粒對此金屬研磨組合物之重量百分比最好在30%以下，更好在20%以下。

本發明使用之研磨粒之主要顆粒尺寸為1nm至數個 μ



五、發明說明 (13)

m，最好為5至200nm，且更好在10至100nm。若顆粒尺寸大於1nm，則會降低研磨速率，且若大於數 μm ，則會產生刮傷。

為提供更好的研磨，本發明之金屬研磨組合物可更包括一抗腐蝕劑，或本發明中一種可與金屬形成保護膜的試劑胺。這些構成要素可為一種可與銅離子形成不溶錯合物之化合物，較佳例子包括氮雜環類(azoles)，如苯并咪唑-2-三醇(benzimidazole-2-thiol)、2-[2-(苯并咪唑基)]-硫丙酸(2-[2-(benzothiazolyl)]-thiopropionic acid)、2-[2-(苯并咪唑基)]-硫丁酸(2-[2-(benzothiazolyl)])thiobutyric acid、2-氫硫苯并噻唑(2-mercaptobenzothiazole)、1,2,3-三唑(1,2,3-triazole)、1,2,4-三唑(1,2,4-triazole)、3-氫-1,2,4-三唑(3-amino-1H-1,2,4-triazole)、苯并三唑(benzotriazole)、1-羥苯并三唑(1-hydroxybenzotriazole)、1-二羥丙基苯并三唑(1-dihydroxypropylbenzotriazole)、2,3-二羧基丙基苯并三唑(2,3-dicarboxypropylbenzotriazole)、4-羥苯并三唑(4-hydroxybenzotriazole)、4-羧基-1氫-苯并三唑(4-carboxyl-1H-benzotriazole)、4-甲氧基羧基-1氫-苯并三唑(4-methoxycarbonyl-1H-benzotriazole)、4-丁氧基羧基-1氫-苯并三唑(4-butoxycarbonyl-1H-benzotriazole)、4-辛氧基羧基-1氫-苯并三唑



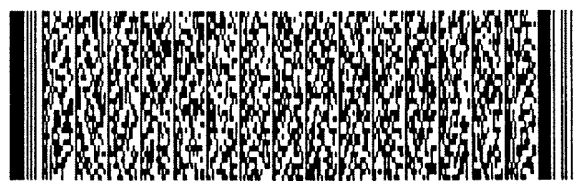
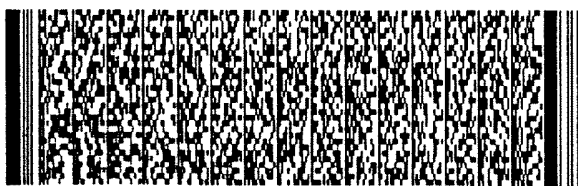
五、發明說明 (14)

(4-octyloxycarbonyl-1H-benzotriazole)、5-己基苯并三唑(5-hexylbenzotriazole)、N-(1,2,3-苯并三唑-1-乙基)N-(1,2,4-三唑-1-甲基)-2-乙基己基胺(N-(1,2,3-benzotriazolyl-1-ethyl)-N(1,2,4-triazolyl-1-methyl)-2-ethylhexylamine)、(1-三唑基)(1-三唑基)(tryltriazone)、(1-萘基)(1-萘基)(naphthotriazole)、雙[(1-苯并-三唑基)-甲基]磷酸(bis[(1-benzotriazolyl)-methyl]phosphonic acid)、苯并咪唑(benzimidazole)與四唑(tetrazole)；及上述化合物之鹽類。此抗腐蝕劑或膜形成劑佔此金屬研磨組合物之重量百分比最好為5%以下，更好為1%以下。

在本發明的金屬研磨組合物中，一種無機酸或其鹽類或鹼金屬在不影響此組合物之物性的情況下可被添加，這些被添加物可幫助維持穩定的研磨效能、當作酸鹼值調節劑或緩衝劑。

例如這無機酸包括碳酸、磷酸、硫酸、氫氯酸與硝酸。例如這無機酸的鹽類包括銨鹽類與鉀鹽類。例如這鹼金屬包括氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鉀、碳酸氫鉀與碳酸氫銨。此無機酸、無機酸鹽或鹼金屬佔此金屬研磨組合物之重量百分比最好為5%以下，更好為1%以下。

如需要，本發明之金屬研磨組合物可尚包括一水溶性聚合物或一介面活性劑，如水溶性聚合物包括聚丙烯酸(polyacrylic acid)、聚甲基丙烯酸(polymethacrylic acid)或其胺鹽類、聚異戊基丙烯醯胺(polyisopropylacrylamide)、聚二甲基丙烯醯胺



五、發明說明 (15)

(polydimethylacrylamide)、聚甲基丙烯醯胺
 (polymethylacrylamide)、聚甲氧乙烯
 (polymethoxyethylene)、聚乙烯醇
 (polyvinylalcohol)、羥基乙基纖維素
 (hydroxyethylcellulose)、羧基甲基纖維素
 (carboxymethylcellulose)、羧基乙基纖維素
 (carboxyethylcellulose)與聚乙烯吡咯啉酮
 (polyvinylpyrrolidone)。介面活性劑包括任何陰離子、
 陽離子和非離子型介面活性劑，如陰離子型介面活性劑包
 括脂肪胺鹽類(aliphatic amine salts)和脂肪銨鹽類
 (aliphatic ammonium salts)。

如陽離子型介面活性劑包括羧酸類(carboxylates)，
 如脂肪酸皂(fatty acid soap)與烷醚羧酸類(alkylether
 carboxylates)；磺酸類(sulfonates)，如烷基苯磺酸
 (alkylbenzenesulfonates)與烷基萘磺酸
 (alkylnaphthalenesulfonates)；硫酸酯類(sulfate
 esters)，如高醇的硫酸酯類與烷醚硫酸
 (alkylethersulfate)；與磷酸酯類(phosphate
 esters)，烷基的磷酸酯類。

如非離子型介面活性劑包括醚，如聚氧基乙烯烷基醚
 類(polyoxyethylenealkylethers)；醚酯類，如甘油酯類
 的聚氧基乙烯醚；酯類，如聚乙烯乙二醇
 (polyethyleneglycol)的脂肪酸酯類、甘油酯類
 (glycerol esters)與山梨醇酐酯類(sorbitan esters)。



五、發明說明 (16)

這些水溶性聚合物和介面活性劑的量最好是佔此金屬研磨組合物之重量百分比5%以下，更好為1%以下。

本發明之金屬研磨組合物所用的酸鹼值為pH2~12，最好為pH3~10。上述之無機酸類或無機酸鹽類之蝕刻劑，可被用來調整此金屬研磨組合物之酸鹼值，或氧化物、鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物皆可達到上述目的。

本發明之金屬研磨組合物可用於溫度範圍為0~70℃，當溫度過低，研磨速率就會變低；當溫度過高，蝕刻速率就會變得太大；因此，溫度最好的範圍為10~50℃，更好是在15~40℃。

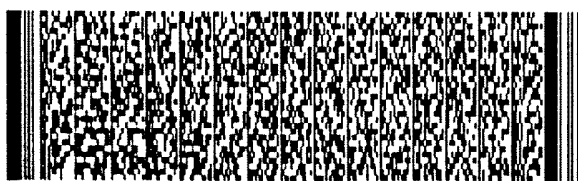
本發明之金屬研磨組合物可用以研磨下列金屬：鋁、銅、鎢、鎳、鈦、氮化鈦、鉑族金屬如鈦與鉑，及其合金。

本發明之金屬研磨組合物可用在以銅或銅合金所形成的多層內導層，此金屬沉積在晶圓之凹陷處，也就是利用此金屬來填補凹陷處。

本發明利用此金屬研磨組合物來研磨一沉積在晶圓之金屬層之方法如下：在一研磨台上之晶圓相對於研磨墊被推動，且移動此研磨台，以及本發明之金屬研磨組合物在晶圓與研磨墊間移動。

具金屬膜之晶圓對研磨墊被推動的壓力可隨意地選擇，通常是在0.98~98Kpa(10~1000gm/cm²)，且最好是在4.9~49Kpa(50~500gm/cm²)。

一種常見的研磨裝置包括一支撐一半導體晶圓的支架



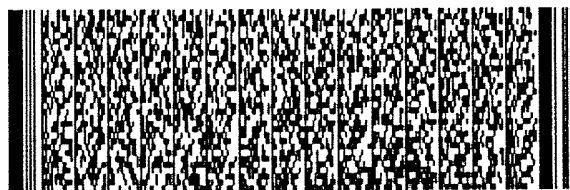
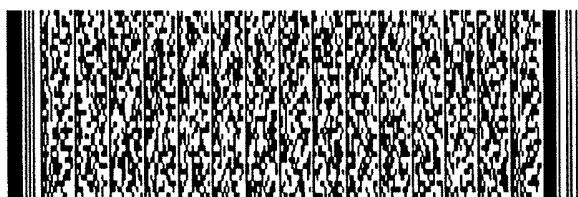
五、發明說明 (17)

與一接合研磨墊的研磨台，可應用於本發明。一般的不織布或泡沫聚氨基鉀酸酯(polyurethane)材料可用作本發明中的研磨墊。利用幫浦或其他適合的工具將本發明之金屬研磨組合物注入研磨台上的研磨墊。在進行研磨時，此金屬研磨組合物可為一種單一溶液的形式，其包含所有必須組成；此外，若考慮此溶液的穩定度，可將過氧化氫溶液或其他溶液形式分開注入研磨墊，當欲將此組成以兩種或兩種以上之分離溶液注入時，這些溶液在研磨墊上可能馬上混合成一單一溶液或分別地注入研磨墊。

在此方法中，可製造一具平坦金屬膜之晶圓，特別是伴隨下列方式之製程：首先，線路的溝槽和開口形成於晶圓的內層介電層(interlayer dielectric)中，且一薄阻隔膜沉基於絕緣膜上，利用電鍍或其他適當技術沉積金屬線路的金屬膜於晶圓上，如銅膜，將這些溝槽和開口填滿，然後此金屬膜利用研磨來平坦化，如需要，可進一步研磨到阻隔膜和內層介電層，這就完成一具有平坦金屬膜的晶圓。在此所用的內層介電層一詞包含無機材料，如氧化矽、HSQ和MSQ；有機材料，如苯環丁烯(benzocyclobutene)。一種低介電值的內層介電層可包含孔洞，以降低介電值。

以下為本發明之詳細實施例，但並非以限定發明範疇。

研磨速率試驗之條件如下：



五、發明說明 (18)

晶圓：4公分*4公分具有銅膜之晶圓

晶圓與研磨盤之相對速率：每分鐘54公尺

研磨壓力：30.1Kpa(307gf/cm²)

研磨墊：由Rodel Nitta股份有限公司所製造的
IC1000/SUBA400。

研磨組合物之供給速率：每分鐘13毫升

研磨率的量測：測量銅的表面電阻率在研磨前後的差異。

此蝕刻測試是將2公分*2公分的銅膜浸入金屬研磨液，銅片的減少量就是每分鐘的蝕刻速率。

此金屬研磨物實際上的研磨效果是依下列條件研磨有圖樣的晶圓再量測而得的：

晶圓：在4公分*4公分的晶圓中具有一800nm深的溝槽和一1600nm厚的銅膜，且阻隔層為鈹膜。

晶圓與研磨盤之相對速率：每分鐘54公尺

研磨壓力：30.1Kpa(307gf/cm²)

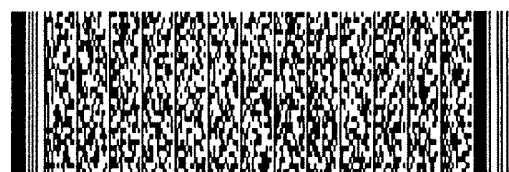
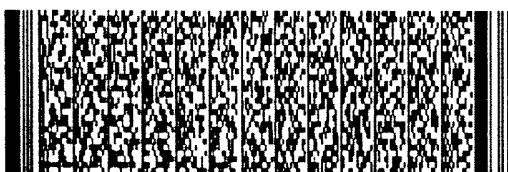
研磨墊：由Rodel Nitta股份有限公司所製造的
IC1000/SUBA400。

研磨組合物之供給速率：每分鐘13毫升

層階(step)高度的量測：利用一接觸層階高度儀來量測100 μm/100 μm line/space。

實施例1、2與比較實施例1

金屬研磨組合物的製備如表1，其中四氫呋喃甲胺作



五、發明說明 (19)

為胺的來源、蘋果酸作為蝕刻劑、過氧化氫作為一氧化劑。此試驗用以驗證抑金屬研磨組合物制蝕刻的能力，其中比較實施例1為無添加胺的金屬研磨組合物。

每一組合物的試驗結果如表1所示，無添加胺的比較實施例1具有高的蝕刻速率；而添加胺的實施例其抑制蝕刻速率能力非常大，在實施例2中，其蝕刻率約為0。

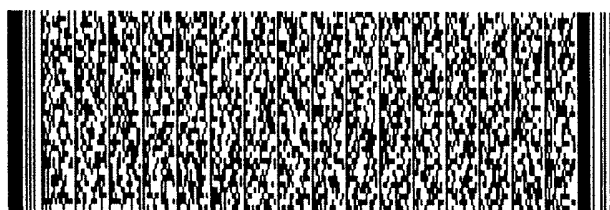
表 1

	實施例 1	實施例 2	比較實施例 1
四氫呋喃甲胺(重量百分比)	0.3	1	-
蘋果酸(重量百分比)	1	1	1
過氧化氫(重量百分比)	2	2	2
酸鹼值	4.5	8.8	2.2
蝕刻率 (nm/min)	3	0	105

實施例3至7與比較實施例1、2

如表2所示，各組金屬研磨組合物具有不同的化學組成，其組成包括胺、主要粒徑為30nm的膠體矽土來作為研磨粒與一溶於水中的有機酸，而後再添加一氧化劑與一酸鹼值調整劑，使此混合物的達預定之酸鹼值，再量測每一金屬研磨組合物的研磨速率和蝕刻速率，得如表2之結果。

無添加胺的比較實施例2具有一相對低的研磨速率，添加丙醇胺的比較實施例3之研磨速率有一些程度上地改



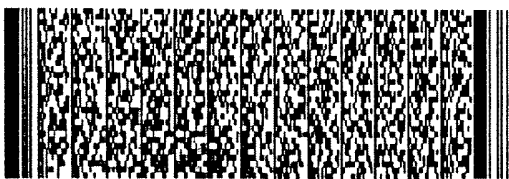
五、發明說明 (20)

善，但依然不夠高；相反地，具有本發明之胺的實施例3與4未被發現有蝕刻現象且研磨速率大幅地提升。

另外，無包含胺來調整酸鹼值的實施例5，其蝕刻速率未提升且研磨速率有提升。

實施例6中以蘋果酸來代替乳酸作為一有機酸，其研磨率進一步地提升。

在實施例7中以苯并三唑作為一抗腐蝕劑，雖然研磨速率降低了，但其研磨效果卻很穩定。



五、發明說明 (21)

表 2

		實施 例 3	實施 例 4	實施 例 5	實施 例 6	實施 例 7	比較實 施例 2	比較實 施例 3
胺(重量 百分比)	甲氧丙基胺	0.3						
	四氫呋喃甲胺		0.3	0.3	0.3	0.3		
	丙醇胺							0.3
抗腐蝕劑(重 量百分比)	苯并三唑					0.01		
氧化劑(重量 百分比)	過氧化氫	2	2	2	2	2	2	2
研磨粒(重量 百分比)	膠體矽土	1	1	1	1	1	1	1
有機酸(重量百分比)		乳酸 3	乳酸 3	乳酸 3	蘋果 酸 1	蘋果 酸 1	乳酸 3	乳酸 3
酸鹼調節劑		氨水	氨水		氨水	氨水	氨水	氨水
酸鹼值		9	9	4.5	9.6	9	9	9
研磨壓力		30.1KP a(307gf /cm ²)	30.1KP a(307gf /cm ²)	30.1KP a(307gf /cm ²)	30.1KP a(307gf /cm ²)	30.1KP a(307gf /cm ²)	30.1KP a(307gf /cm ²)	30.1KP a(307gf /cm ²)
研磨速率	(nm/min)	502	592	478	929	384	314	412
蝕刻速率	(nm/min)	0	0	4	40	0	0	0

實施例 8

一水溶液包括四氫呋喃甲胺(重量百分比為1%)、苯并三唑(重量百分比為0.015%)、醋酸(重量百分比為1%)、主要粒徑為30nm的膠體矽土(重量百分比為1%)、過氧化氫(重量百分比為2%)及用氨水將此溶液的酸鹼值調整為9。其研磨速率和蝕刻速率分別為500nm/min與0nm/min。以此組合物研磨有圖案的晶圓，用以鑑定此研



五、發明說明 (22)

磨組合物之實際研磨效果，研磨至鉭阻隔膜露出。在晶圓上層階的高度預定為30nm。此研磨組合物具有高度減低層階形成的能力，使凹陷現象減低，且在晶圓尚未發現刮痕。

產業上的實用性

藉由使用幾種特定的胺不只可以使本發明的研磨組合物有效地防止晶圓上的銅被蝕刻，且可在研磨速率上有效地改善；此外，本發明中所用的特定的胺與抗腐蝕劑結合，使層階形成的現象降低、減少凹陷；再者，本發明的研磨方法和晶圓製法可促進晶圓製造的平坦度。

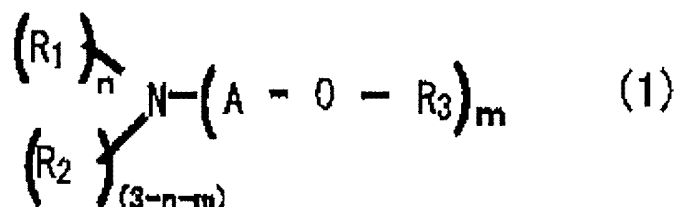
雖然本發明已以數個較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。



圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明名稱：金屬研磨組合物、使用該組合物之研磨方法、以及利用該研磨方法之晶圓製造方法)

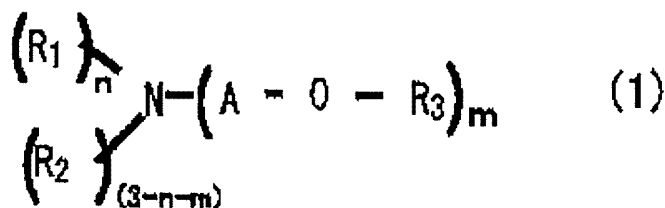
本發明為在金屬研磨組合物中添加一種特殊的胺，來抑制銅片表面的蝕刻速率且促進研磨速率，使被研磨的晶圓達最佳平坦度。這種特殊的胺分子式(1)如下所示：



其中該m為1至3的整數、n為0至2的整數、(3-n-m)為0至2的整數；A為直鏈或支鏈的亞烴基(alkylene)、亞苯基(phenylene)或被取代的亞苯基族群，且此族群具有1至5個碳原子；R1與R3分別表示氫或一被取代或非取代的碳氫族群，且此族群具有1至5個碳原子；R3表示一被取代或非取代的碳氫族群，且此族群具有1至20個碳原子；R1與R3之組合物、R2與R3之組合物、A與R3之組合物可以形成一種環狀結構；且R1、R2、R3與A可個別地形成一環狀結構。

六、英文發明摘要 (發明名稱：METAL POLISH COMPOSITION, POLISHING METHOD USING THE COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING WAFER USING THE POLISHING METHOD)

A metal polish composition contains an amine represented by general formula (1):



wherein m represents an integer of from 1 to 3 and n represents an integer of from 0 to 2, with m and

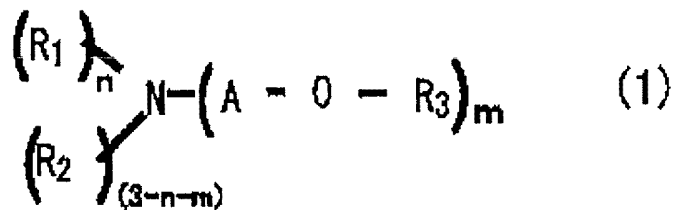


四、中文發明摘要 (發明名稱：金屬研磨組合物、使用該組合物之研磨方法、以及利用該研磨方法之晶圓製造方法)

構。

五、(一)、本案代表圖為：無

顯示發明特徵的化學式



六、英文發明摘要 (發明名稱：METAL POLISH COMPOSITION, POLISHING METHOD USING THE COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING WAFER USING THE POLISHING METHOD)

n being such that (3-n-m) is an integer of from 0 to 2; A represents a straight-chained or branched alkylene, phenylene or substituted phenylene group having 1 to 5 carbon atoms; R1 and R3 each independently represent hydrogen or a substituted or non-substituted hydrocarbon group having 1 to 5 carbon atoms; R3 represents a substituted or non-substituted hydrocarbon group having 1 to 20



四、中文發明摘要 (發明名稱：金屬研磨組合物、使用該組合物之研磨方法、以及利用該研磨方法之晶圓製造方法)

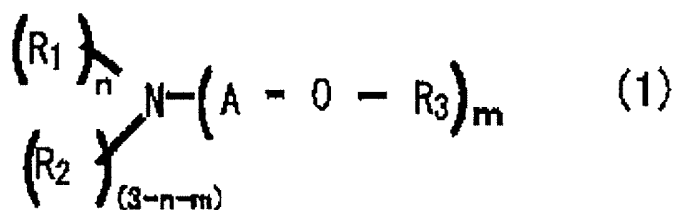
六、英文發明摘要 (發明名稱：METAL POLISH COMPOSITION, POLISHING METHOD USING THE COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING WAFER USING THE POLISHING METHOD)

carbon atoms; a combination of R1 and R2, a combination of R2 and R3 and a combination of A and R3 can form a ring structure; and R1, R2, R3 and A can individually form a ring structure.



六、申請專利範圍

1. 一種金屬研磨組合物，包括一種胺，其分子式(1)如下所示：



其中該m為1至3的整數、n為0至2的整數、 $(3-n-m)$ 為0至2的整數；A為直鏈或支鏈的亞烴基(alkylene)、亞苯基(phenylene)或被取代的亞苯基族群，且此族群具有1至5個碳原子；R1與R3分別表示氫或一被取代或非取代的碳氫族群，且此族群具有1至5個碳原子；R2表示一被取代或非取代的碳氫族群，且此族群具有1至20個碳原子；R1與R2之組合物、R1與R3之組合物、R2與R3之組合物、A與R1之組合物、A與R2之組合物、A與R3之組合物可以形成一種環狀結構；且R1、R2、R3與A可個別地形成一環狀結構。

2. 如申請專利範圍第1項所述之金屬研磨組合物，尚包括一種氧化劑。

3. 如申請專利範圍第2項所述之金屬研磨組合物，其中該氧化劑為過氧化氫。

4. 如申請專利範圍第1至第3任一項所述之金屬研磨組合物，尚包括一種蝕刻劑。

5. 如申請專利範圍第4項所述之金屬研磨組合物，其中該蝕刻劑選自下列族群：氨水、一種有機酸、一種有機酸鹽、一種胺基酸與一種胺基酸鹽。



六、申請專利範圍

6. 如申請專利範圍第5項所述之金屬研磨組合物，其中該有機酸至少有一種選自下列族群：醋酸、乳酸(lactic acid)、蘋果酸(malic acid)、檸檬酸(citric acid)、酒石酸(tartaric acid)、乙醇酸(glycolic acid)、草酸(oxalic acid)與酞酸(phthalic acid)。

7. 如申請專利範圍第1至第6任一項所述之金屬研磨組合物，尚包括研磨粒。

8. 如申請專利範圍第7項所述之金屬研磨組合物，其中該研磨粒至少有一種選自下列族群：矽土(silica)、礬土(alumina)、鈾土(ceria)與有機研磨粒。

9. 如申請專利範圍第7項所述之金屬研磨組合物，其中該研磨粒之主要粒徑為10至100nm且其重量百分比濃度不超過20%。

10. 如申請專利範圍第1至第9任一項所述之金屬研磨組合物，尚包括一種化合物，該化合物可與銅離子形成不可溶之錯合物。

11. 如申請專利範圍第10項所述之金屬研磨組合物，其中該化合物為一種氮雜環(azole)化合物。

12. 如申請專利範圍第10項所述之金屬研磨組合物，其中該氮雜環(azole)化合物為苯并三唑(benzotriazole)。

13. 如申請專利範圍第1至第12任一項所述之金屬研磨組合物，其中該胺至少有一種選自下列族群：甲氧基丙醇胺(methoxypropanol-amine)、呋喃甲胺



六、申請專利範圍

(furfurylamine)、四氫呋喃甲胺(tetrahydrofurfurylamine)、嗎啉(morpholine)、N取代嗎啉、胺基丙基聚二醇(aminopropylpolyalkyleneglycol)、噁唑啉(oxazoline)、噁唑(oxazole)。

14. 如申請專利範圍第1至第13任一項所述之金屬研磨組合物，其中該胺具有一濃度為重量百分比0.01~20%。

15. 如申請專利範圍第1至第14任一項所述之金屬研磨組合物，其中該金屬研磨組合物具有一酸鹼值為pH3~10。

16. 一種研磨方法，包含利用如申請專利範圍第1至第15任一項所述之金屬研磨組合物，研磨一具有一凹蝕處之金屬膜來掩蓋該凹蝕處，且該金屬膜沉積於一晶圓上。

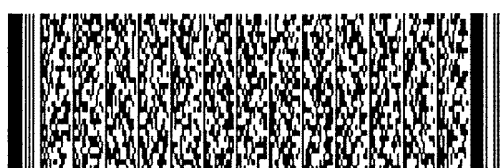
17. 如申請專利範圍第16項所述之研磨方法，其中該晶圓尚包含一阻隔金屬膜沉積於此晶圓上。

18. 如申請專利範圍第16項所述之研磨方法，其中該金屬膜是由銅或銅之合金所形成。

19. 如申請專利範圍第17項所述之研磨方法，其中該阻隔金屬膜是由鈹為主的金屬所形成。

20. 如申請專利範圍第16項所述之研磨方法，其中該蝕刻劑包含一抑制蝕刻速率不超過1/5的胺。

21. 一種平坦晶圓製造方法，包含利用如申請專利範圍第1至第15任一項所述之金屬研磨組合物，研磨一具有一凹蝕處之金屬膜來掩蓋該凹蝕處，使此金屬膜平坦化，且該金屬膜沉積於一晶圓上。



六、申請專利範圍

22. 一種平坦晶圓製造方法，包含利用如申請專利範圍第16至第21任一項所述之研磨方法，研磨一具有一凹蝕處之金屬膜來掩蓋該凹蝕處，使此金屬膜平坦化，且該金屬膜沉積於一晶圓上。

