

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：96101385

※申請日期：96.1.15

※IPC 分類：G9K3/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

G9G1/02 (2006.01)

多成分之阻障研磨溶液

H01L21/204 (2006.01)

MULTI-COMPONENT BARRIER POLISHING SOLUTION

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

羅門哈斯電子材料CMP控股公司

ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS CMP HOLDINGS, INC.

代表人：(中文/英文) 班德門 布萊克 T / BIEDERMAN, BLAKE T.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國·德拉瓦州 19713·紐渥克·貝樂夫路 451 號

451 Bellevue Road, Newark, DE 19713, U.S.A.

國籍：(中文/英文) 美國 / U.S.A.

三、發明人：(共2人)

姓名：(中文/英文)

1. 卞錦儒 / BIAN, JINRU

2. 劉振東 / LIU, ZHENDONG

國籍：(中文/英文)

1. 美國 / U.S.A.

2. 中國大陸 / P. R. of CHINA

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：

1. 美國；2006 年 02 月 08 日；11/349,863（主張優先權）

☐ 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】

☐ 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。

五、中文發明摘要：

一種具有有限的介電質侵蝕之研磨溶液，其係用於在至少一種非鐵互連金屬的存在下用於移除阻障材料。該溶液包含 0 至 20 重量百分比之氧化劑；至少 0.001 重量百分比之抑制劑，該抑制劑係用於降低該非鐵互連金屬的移除速率；1ppm 至 4 重量百分比之具有四級銨鹽結構的含有機銨陽離子鹽；1ppm 至 4 重量百分比之陰離子界面活性劑，該陰離子界面活性劑具有 4 至 25 個碳原子，且該銨陽離子鹽加上該陰離子界面活性劑之全部碳原子為 6 至 40 個碳原子；0 至 50 重量百分比之研磨劑；以及餘量水，且該溶液之 pH 值小於 7。

六、英文發明摘要：

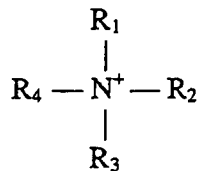
The polishing solution is useful for removing barrier materials in the presence of at least one nonferrous interconnect metal with limited erosion of dielectrics. The solution contains 0 to 20 weight percent oxidizer, at least 0.001 weight percent inhibitor for reducing removal rate of the nonferrous interconnect metals, 1 ppm to 4 weight percent organic-containing ammonium cationic salt formed with a quaternary ammonium structure, 1 ppm to 4 weight percent anionic surfactant, the anionic surfactant having 4 to 25 carbon atoms and the total carbon atoms in of the ammonium cationic salt plus the anionic surfactant being 6 to 40 carbon atoms, 0 to 50 weight percent abrasive and balance water; and the solution having a pH of less than 7.

七、指定代表圖：無

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關用於移除阻障金屬之化學機械平坦化(CMP)配方，且具體而言，本發明係有關在積體電路裝置中於互連結構存在下用於選擇性移除阻障金屬之研磨組成物。

【先前技術】

近年來，半導體工業於形成積體電路漸漸地依賴銅電性連接。這些銅連接具有低電阻率及高電遷移阻力。由於銅在很多介電材料(例如二氧化矽和低-K或二氧化矽的摻雜形式)中高度可溶，因而需要擴散阻障層來防止銅擴散到下方介電材料。典型的阻障材料包含鈹、氮化鈹、鈹-氮化矽、鈦、氮化鈦、鈦-氮化矽、鈦-氮化鈦、鈦-鎢、鎢、氮化鎢及鎢-氮化矽。

為因應對高密度積體電路逐漸增加之需求，半導體製造商目前製造包含複數層金屬互連結構覆蓋層之積體電路。當製造積體電路裝置時，係將每一互連層平坦化以改善封裝密度、製程一致性、產品品質，且最重要地是能夠製造複數層積體電路。半導體製造商仰賴化學機械平坦化(CMP)作為製造平坦基材表面之成本有效性方法。該CMP製程典型以兩步驟順序進行。首先，該研磨製程使用特別設計用來快速移除銅之“第一步驟”漿料。

於初始的銅移除後，使“第二步驟”漿料移除該硬質阻障材料。典型地，第二步驟漿料需要絕佳的選擇性以移

除該阻障材料而不會對該互連結構的物理結構或電學特性有不良影響。因為高導電性互連金屬，例如銅，相較於典型的阻障材料(如氮化鉬和氮化鈦)係較為軟，故習知銅主體(bulk)移除漿料無法用於阻障應用。酸性阻障漿料藉由導入足夠的苯并三唑到漿料中以降低銅移除速率而達到選擇性。

銅及介電質(例如 TEOS)速率之可調性(tunability)於阻障研磨步驟是重要的。為達到本說明書之目的，TEOS 表示由原矽酸四乙酯(tetraethylorthosilicates)製造的介電質。例如，Liu 等人於美國專利公開案第 2005/0031789 號揭露使用四級銨鹽來增加 TEOS 移除速率之酸性阻障漿料。此漿料提供優異的阻障移除速率及具有低銅速率和控制的 TEOS 移除速率等優點。進一步地，該過氧化氫濃度提供用以控制銅移除速率之有效觸發(toggle)。不幸地，這些漿料缺乏對低-K 介電質的控制，該低 K 介電質為例如摻雜碳之氧化物(carbon-doped oxide; CDO)。

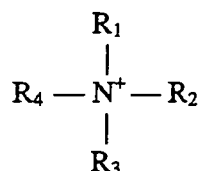
因為不同 IC 製造者使用之整合方式(integration schemes)各異，故於阻障 CMP 步驟中研磨各種薄膜所需的速率選擇性也就不同。某些薄膜堆疊需要較高的銅、TEOS 和 CDO 速率以供形貌修正；但在其他時候，則使用低的銅、TEOS 和 CDO 速率。可修正銅、TEOS 和 CDO 外貌之阻障移除漿料將有助於進一步減小線寬(line width)。

有鑑於上述者，此時係存在於提供第二步驟漿料之需求，該漿料具有：阻障材料之高移除速率，對互連金屬之

極佳選擇性，受控制的 TEOS、CDO 及銅移除速率。

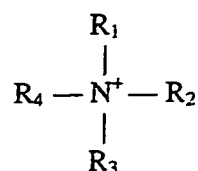
【發明內容】

本發明提供具有有限的介電質侵蝕之研磨溶液，其係用於在至少一種非鐵互連金屬的存在下移除阻障材料，該研磨溶液包括 0 至 20 重量百分比之氧化劑；至少 0.001 重量百分比之抑制劑，其係用於降低該非鐵互連金屬之移除速率；1ppm 至 4 重量百分比之由下式形成的含有機銨陽離子鹽(organic-containing ammonium cationic salt)：



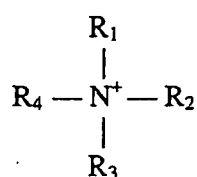
式中， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 為基團， R_1 具有 2 至 25 個碳原子之碳鏈長度；1 ppm 至 4 重量百分比之陰離子界面活性劑，該陰離子界面活性劑具有 4 至 25 個碳原子，且該銨陽離子鹽加上該陰離子界面活性劑之全部碳原子為 6 至 40 個碳原子；0 至 50 重量百分比之研磨劑；以及餘量水(balance water)，且該溶液之 pH 值小於 7。

於另一態樣，本發明提供具有有限的介電質侵蝕之研磨溶液，其係用於在至少一種非鐵互連金屬的存在下移除阻障材料，該研磨溶液包括 0.001 至 15 重量百分比之氧化劑；至少 0.001 重量百分比之抑制劑，其係用於降低該非鐵互連金屬之移除速率；1ppm 至 4 重量百分比之由下式形成的含有機銨陽離子鹽：



式中， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 為基團， R_1 具有2至10個碳原子之碳鏈長度，該含有機銨陽離子鹽具有5至25個碳原子；1ppm至4重量百分比之陰離子界面活性劑，該陰離子界面活性劑具有5至20個碳原子，且該銨陽離子鹽加上該陰離子界面活性劑之全部碳原子為10至35個；0至50重量百分比之研磨劑；以及餘量水，且該溶液pH值小於5。

於另一態樣，本發明提供研磨半導體基材之方法，該方法包含以研磨漿溶液及研磨墊研磨半導體基材的步驟，該研磨溶液具有有限的介電質侵蝕，係用於在至少一種非鐵互連金屬的存在下移除阻障材料溶液，其包括：0至20重量百分比之氧化劑；至少0.001重量百分比之抑制劑，其係用於降低該非鐵互連金屬之移除速率；1ppm至4重量百分比之由下式形成的含有機銨陽離子鹽：



式中， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 為基團， R_1 具有2至25個碳原子之碳鏈長度；1ppm至4重量百分比之陰離子界面活性劑，該陰離子界面活性劑具有4至25個碳原子，且該銨陽離子鹽加上該陰離子界面活性劑之全部碳原子為6至40個碳原子；0至50重量百分比之研磨劑；以及餘量水，且該溶液

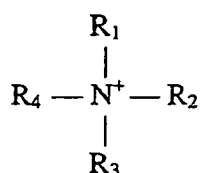
之 pH 值小於 7。

【實施方式】

已發現陰離子界面活性劑可於銨陽離子鹽的存在下作用，以於酸性 pH 值下增加摻雜碳的氧化物之移除速率。該陰離子界面活性劑可以一種不會對鈮、氮化鈮、銅或 TEOS 之移除速率有不良影響的方式作用。為達本說明書之目的，研磨溶液係指水溶性研磨溶液，該溶液可包括或可不包括研磨劑。若研磨溶液包括研磨劑，那麼該研磨溶液也是研磨漿料。該研磨溶液也可視需要包括界面活性劑、pH 緩衝液、消泡劑及除生物劑。

對研磨低-k 和極低-k 介電材料而言，維持低壓力以降低這些材料的剝離與斷裂是很重要的。然而，低壓產生低阻障材料(Ta/TaN)移除速率，其對於晶圓產量而言為非所欲的。幸運地，已證明於低壓操作時酸性研磨溶液比習知鹼性阻障漿料更具有高阻障移除速率。該阻障材料可包含下列：鈮、氮化鈮、鈮-氮化矽、鈦、氮化鈦、鈦-氮化矽、鈦-氮化鈦、鈦-鎢、鎢、氮化鎢及鎢-氮化矽。

添加銨鹽有助於控制含氧化矽層(例如於酸性 pH 值之 TEOS 層)之移除速率，且因此其允許控制含氧化矽材料的移除速率。該銨鹽為由包含下式結構化合物形成之有機銨鹽：



R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 為基團，且可為相同或不同者。該組成物係於酸性 pH 值操作，於該酸性 pH 值下銨化合物變為離子化。陰離子的例子包括，硝酸鹽、硫酸鹽、鹵化物(例如溴化物、氯化物、氟化物和碘化物)、檸檬酸鹽、磷酸鹽、草酸鹽、蘋果酸鹽、葡萄糖酸鹽、氫氧化物、醋酸鹽、硼酸鹽、乳酸鹽、硫氰酸鹽、氰酸鹽、磺酸鹽、矽酸鹽、全鹵化物(per-halides)(例如過溴酸鹽、過氯酸鹽及過碘酸鹽)、鉻酸鹽、及其混合物。可直接將該鹽加入組成物中或是在原位形成該鹽。例如，將氫氧化四丁基銨(TBAH)加入至 pH 值為 2.5 的硝酸溶液形成該硝酸四丁基銨。

較佳的銨鹽組合是由氫氧化四丁基銨與氫氟酸反應所形成者。這組合是於低 pH 值下反應形成氟化四丁基銨鹽。雖然確切的機制不是很清楚(該氟化物鹽解離以在溶液中提供氟化物離子)，但是在溶液中具有有機氟化銨鹽進一步加速了該 TEOS 移除速率。

R_1 是具有 2 至 25 個碳原子之碳鏈長度的有機基團。更佳地， R_1 具有 2 至 10 個碳原子之碳鏈長度。最佳地， R_1 具有 2 至 5 個碳原子之碳鏈長度。該 R_1 之有機基團可為經取代或未經取代之芳基、烷基、芳烷基、或烷芳基。

較佳地， R_2 、 R_3 及 R_4 為有機化合物，例如經取代或未經取代之芳基、烷基、芳烷基、或烷芳基；或氫。若 R_2 、 R_3 及 R_4 為有機化合物，那麼該有機化合物較佳具有 2 至 20 個碳原子之碳鏈長度；更佳地，其具有 2 至 10 個碳原子之碳鏈長度；且最佳地，其具有 2 至 5 個碳原子之碳鏈長度。

該四級陽離子銨鹽之碳原子總數較佳為 5 至 25 個。一般而言，碳原子數的增加會增加有效性，但卻會降低化合物的溶解度。較佳地，該碳原子總數為介於 10 至 20 個碳原子之間。

適合形成銨鹽之化合物包括四乙基銨、四丁基銨、苯甲基三丁基銨、苯甲基三甲基銨、苯甲基三乙基銨、二烯丙基二甲基銨、甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯、甲基丙烯醯氧基乙基三甲基銨、3-(甲基丙烯醯胺基)丙基三甲基銨、三伸乙基四胺、四甲基胍、己胺及其混合物。具體銨鹽包括硝酸四乙基銨、氟化四丁基銨、硝酸四乙基銨、氟化四乙基銨、氟化苯甲基三丁基銨、氟化苯甲基三甲基銨、氟化苯甲基三乙基銨、氟化二烯丙基二甲基銨、氟化二烯丙基二乙基銨、甲基丙烯酸二乙胺基乙酯、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯、硫酸甲基丙烯醯氧基乙基三甲基銨、氟化甲基丙烯醯氧基乙基三甲基銨、氟化 3-(甲基丙烯醯胺基)丙基三甲基銨、三伸乙基四胺、四甲基胍、己胺及包括前述至少一者的混合物。較佳的銨鹽為四乙基銨鹽、四丁基銨鹽、苯甲基三丁基銨鹽、苯甲基三甲基銨鹽、苯甲基三乙基銨鹽及其混合物。

該銨鹽以 1ppm 至 4 重量百分比之量存在。為達到本說明書之目的，除非特別地指明，否則所有組成物均以重量百分比表示。較佳地，該銨鹽以 10ppm 至 2 重量百分比之量存在。最佳地，該銨鹽為 25ppm 至 1 重量百分比。

已發現陰離子界面活性劑會與該銨鹽組合作用以加速

摻雜碳之氧化物(例如購自 Novellus Systems, Inc 之 Coral™ 低 k 介電質)之移除速率。該陰離子界面活性劑具有 4 至 25 個的碳原子總數。較佳地, 該陰離子界面活性劑具有 5 至 20 個且最佳為 6 至 12 個碳原子。陰離子鹽類之例子包括選自磺酸鹽、硫酸鹽、磷酸鹽及羧酸鹽之至少一者。此外, 烴和氟碳化合物(fluorocarbon)陰離子界面活性劑二者皆特別有效。具體的界面活性劑型式包含磺基琥珀酸十二酯鹽(lauryl sulfosuccinate)、磺酸辛酯鹽(capryl sulfonate)、硫酸癸酯鹽、硫酸辛酯鹽及磷酸酯鹽氟碳化合物之至少一者。

該陰離子界面活性劑以 1ppm 至 4 重量百分比之量存在。較佳地, 該陰離子界面活性劑以 10ppm 至 2 重量百分比之量存在。最佳地, 該陰離子界面活性劑為 25ppm 至 1 重量百分比。

此外, 由於該陰離子界面活性劑可與該陽離子銨鹽結合並自水溶液沉澱, 因此限制該銨陽離子鹽與該陰離子界面活性劑的碳原子總數是很重要的。6 至 40 個碳原子總數對控制 TEOS 及 CDO 速率係特別有效的且無不良的沉澱影響。較佳地, 該銨陽離子鹽與該陰離子界面活性劑的碳原子總數為 10 至 35 個碳原子。最佳地, 該銨陽離子鹽與該陰離子界面活性劑的碳原子總數為 15 至 30 個碳原子。

該溶液視需要包含 0.0005 至 5 重量百分比的至少一種非鐵加速劑, 該非鐵加速劑係選自用於錯合該非鐵金屬之錯合劑與含有丙烯酸官能基之水溶性聚合物之群組。除非

特別地指明，否則本說明書係以重量百分比定義所有溶液成分。較佳地，該溶液包含 0.001 至 3 重量百分比的至少一種非鐵加速劑，該非鐵加速劑係選自用於錯合該非鐵金屬之錯合劑與含有丙烯酸官能基之水溶性聚合物之群組。最佳地，該溶液包含 0.002 至 2 重量百分比的至少一種非鐵加速劑，該非鐵加速劑係選自用於錯合該非鐵金屬之錯合劑與含有丙烯酸官能基之水溶性聚合物之群組。

該溶液視需要包含 0.02 至 2 重量百分比之非鐵金屬之錯合劑。最佳地，該溶液包含 0.05 至 1 重量百分比之非鐵金屬之錯合劑。典型的錯合劑包含至少一種的羧酸、多元羧酸(multi-carboxylic acid)、胺基羧酸、多胺(multi-amine)化合物、及其混合物。具體的錯合劑包含下列：乙酸、丙胺酸、天冬胺酸、乙醯乙酸乙酯、乙二胺、三亞甲基二胺、乙二胺四乙酸(EDTA)、檸檬酸、乳酸、蘋果酸、順丁烯二酸、丙二酸、草酸、三亞乙基四胺、二仲乙基三胺、甘胺酸、羥乙酸、戊二酸、水楊酸、氮基三乙酸、乙二胺、N-羥基乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、羥基喹啉、酒石酸、二乙二硫胺甲酸鈉、丁二酸、磺柳酸、三羥乙酸、硫代羥乙酸、3-羥基丁酸、丙酸、苯二甲酸、間苯二甲酸、3-羥基水楊酸、3,5-二羥基水楊酸、五倍子酸、葡萄糖酸、兒茶酚、五倍子酚、五倍子酸、鞣酸、其鹽類及其混合物。一些有機酸(例如檸檬酸)可同時作為錯合劑與 pH 調節劑。該錯合劑也提供在老化處理(aging)期間控制研磨溶液變色的優點。添加錯合劑加速銅移除，但過量的錯合劑卻

98年7月16日修正頁(本)

會對研磨速率有不好的影響。

10 億分之 10(10ppb)至 4 重量百分比之錯合劑可控制研磨溶液變色。不足的錯合劑會導致不穩定的研磨漿料(研磨漿料於很短的時間週期內產生顏色的改變);而過量的錯合劑會對研磨速率有不良影響。

該溶液視需要包含具有丙烯酸官能基之水溶性聚合物以增加該非鐵互連金屬之移除速率。例如，聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、其共聚物及其混合物對於逐漸增加銅移除速率是特別有效的。例如，加入 0.0005 至 5 重量百分比之水溶性聚合物可增加該非鐵互連金屬速率至可接受程度。較佳地，該溶液包含 0.001 至 3 重量百分比之水溶性聚合物。最佳地，該溶液包含 0.002 至 3 重量百分比之水溶性聚合物。該水溶性聚合物的數量平均分子量係介於 100 至 1,000,000 之間。本說明書藉由凝膠滲透層析法測量分子量，並以數量平均分子量的型式定義所有分子量。較佳地，該水溶性聚合物的數量平均分子量係介於 100 至 750,000 之間。最佳地，該水溶性聚合物的數量平均分子量係介於 100 至 500,000 之間。在此等範圍內，共聚物在該等範圍的最高點作用得最好。

此外，該水溶性聚合物較佳包含胺基官能基，例如聚(丙烯醯胺-共-丙烯酸)(poly(acrylamide-co-acrylic acid))以限制對 TEOS 移除速率的影響。當該溶液包含銨鹽時，該胺基官能基尤其重要。如果該水溶性聚合物不是共聚物，那麼低分子量聚合物為較佳的。例如，數

量平均分子量為 100 至 50,000 的聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸及其混合物對逐漸增加銅移除速率尤其有效且對 TEOS 移除速率無實質上的影響。較佳地，該聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或其混合物的數量平均分子量為 100 至 20,000。最佳地，該聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或其混合物的數量平均分子量為 100 至 10,000。

該阻障金屬研磨組成物視需要包含研磨劑以用於阻障材料之「機械性」移除。該 CMP 組成物包含研磨劑以用於阻障層之「機械性」移除。該研磨劑較佳為膠狀(colloidal)研磨劑。研磨劑的例子包含下列：無機氧化物、金屬硼化物、金屬碳化物、金屬氮氧化物、金屬氮化物、或包含前述研磨劑之至少一者的組合。適合的無機氧化物包含：例如，二氧化矽(SiO_2)、氧化鋁(Al_2O_3)、氧化鋯(ZrO_2)、二氧化鈾(CeO_2)、二氧化錳(MnO_2)、及其混合物。氧化鋁係以許多種形式取得，例如 α -氧化鋁、 γ -氧化鋁、 δ -氧化鋁、及非晶形(非晶體)氧化鋁。其他適合的氧化鋁例子為水鋁礦(boehmite)($\text{AlO}(\text{OH})$)粒子及其混合物。必要時，也可使用這些無機氧化物的改質形式，如經聚合物塗佈的無機氧化物粒子。適合的金屬碳化物、硼化物及氮化物包括，例如，碳化矽、氮化矽、碳氮化矽(SiCN)、碳化硼、碳化鎢、碳化鋯、硼化鋁、碳化鈮、碳化鈦、及包含前述金屬碳化物、硼化物及氮化物之至少一者之混合物。必要時，也可使用鑽石作為研磨劑。其他研磨劑還包含聚合物粒子及經塗佈的聚合物粒子。較佳的研磨劑為二氧化矽。

該研磨劑於研磨組成物水相之濃度為 0 至 50 重量百分比。就無研磨劑之溶液來說，固定的研磨墊有助於該阻障層的移除。較佳地，該研磨劑濃度為 0.1 至 40 重量百分比。且最佳地，該研磨劑濃度為 0.25 至 35 重量百分比。典型地，增加研磨劑濃度亦增加該介電材料的移除速率；且尤其係增加低-k 介電材料的移除速率，該低 k 介電材料為例如摻雜碳的氧化物。例如，如果半導體製造商期望增加低-k 介電材料的移除速率，那麼增加該研磨劑含量即可增加該介電質之移除速率到該期望值。

該研磨劑較佳具有小於 250nm 之平均粒子尺寸以防止過度金屬碟形化(dishing)及介電質侵蝕。為達本說明書之目的，粒子尺寸係指該膠狀氧化矽的平均粒子尺寸。最佳地，該二氧化矽具有小於 100nm 之平均粒子尺寸以進一步降低金屬碟形化及介電質侵蝕。尤其小於 15nm 之平均研磨劑粒子尺寸係於可接受速率移除阻障金屬，且不會過度移除介電材料。例如最小的介電質侵蝕與金屬碟形化係發生在膠狀二氧化矽具有 2 至 15nm 之平均粒子尺寸。減小該膠狀二氧化矽尺寸有助於改善該溶液的選擇性；但也易於降低該阻障移除速率。此外，該較佳的膠狀二氧化矽可包含添加劑，例如分散劑，以改良二氧化矽在酸性 pH 值範圍之穩定性。一種此類研磨劑為購自 AZ Electronic Materials, of Puteaux, France 之膠狀二氧化矽。

此外，高純度二氧化矽粒子也可降低研磨溶液之老化或黃化速率。例如，維持過渡金屬總濃度至小於百萬分之

1(1ppm)，進一步增加該溶液的穩定以減少黃化。再者，將鉀和鈉限制在小於 1ppm 以減少此等有害成分逆向擴散進入介電質層。

視需要地，該阻障層（例如，鈮、氮化鈮、鈦和氮化鈦）的移除速率較佳係藉由使用氧化劑進行最佳化。適合的氧化劑包括，例如過氧化氫、單過硫酸鹽、碘酸鹽、過鄰苯二甲酸鎂、過乙酸及其他過酸(peracid)、過硫酸鹽、溴酸鹽、過碘酸鹽、硝酸鹽、鐵鹽、銻鹽、錳(Mn)(III)鹽、Mn(IV)鹽、及 Mn(VI)鹽、銀鹽、銅鹽、鉻鹽、鈷鹽、鹵素、次氯酸鹽、或包含前述氧化劑之至少一者的組合。較佳的氧化劑為過氧化氫。須注意的是該氧化劑典型係在使用前加入該研磨組成物，且在該等情況中該氧化劑包含於獨立包裝內。

一般期望使用的氧化劑量為 0 至 20 重量百分比。較佳地，該氧化劑為 0.001 至 15 重量百分比。最佳地，該組成物包含 0.05 至 10 重量百分比的氧化劑。調整該氧化劑（例如過氧化物）的用量，也可控制該金屬互連移除速率。例如增加該過氧化物濃度以增加銅移除速率。然而，氧化劑之過度增加會對研磨速率產生不良影響。

此外，該溶液包含至少 0.001 重量百分比的抑制劑以藉由靜態蝕刻或其他移除機制控制非鐵互連移除速率。調整該抑制劑濃度以藉由保護該金屬免於靜態蝕刻而來調整該非鐵互連金屬移除速率。較佳地，該溶液包含 0.001 至 10 重量百分比的抑制劑以用於抑制非鐵金屬（例如銅互連）

之靜態蝕刻。最佳地，該溶液包含 0.05 至 2 重量百分比的抑制劑。該抑制劑可由抑制劑的混合物組成。唑抑制劑對於銅和銀互連尤其有效。典型的唑抑制劑包括苯并三唑(BTA)、氫硫基苯并噻唑(MBT)、甲基苯基三唑及咪唑。BTA 對於銅和銀互連是尤其有效的抑制劑。

該研磨組成物具有小於 7 的 pH 值及餘量水。較佳地，該 pH 值小於或等於 5。視需要，該研磨組成物包含無機的 pH 調節劑以降低該研磨組成物的 pH 值至具有餘量水的小於 7 之酸性 pH 值。較佳地，該 pH 調節劑僅包含雜質程度濃度的金屬離子。此外，該溶液最佳藉由餘量去離子水以限制伴隨的雜質。該 pH 調節劑可為有機酸或無機酸。有機酸之實例包含乙酸、檸檬酸、蘋果酸、順丁烯二酸、羥乙酸、鄰苯二甲酸、草酸、丙二酸、乳酸、丁二酸、酒石酸、及其混合物的至少一種。較佳地，該 pH 調節劑為無機酸，例如硝酸、硫酸、氫氯酸、氫氟酸及磷酸。最有利的 pH 調節劑為硝酸(HNO_3)。典型地，該溶液的 pH 值為 1.5 至 5。最佳地，該 pH 值為 2 至 4。

在 pH 值低於 5 時，研磨組成物可提供高阻障金屬移除速率，即使具有相對低的研磨劑濃度。此低的研磨劑濃度可藉由降低研磨劑所導致之不期望的缺陷(例如刮痕)來改良該 CMP 製程的研磨效能。此外，在 pH 值低於 4 時，該研磨組成物可與具有相對較小粒子尺寸的研磨劑顆粒配製。例如，小如約 10nm 的粒子尺寸仍提供可接受的 Ta/TaN 移除速率。藉由利用具有相對較小粒子尺寸的研磨劑及在低

研磨劑濃度下配製酸性研磨組成物，則研磨缺陷係減至極佳程度。

該溶液使得該 CMP 裝置能在低 CMP 墊壓力下操作，例如 7.5 至 25 kPa，且在某些情況下甚至低於 7.5 kPa。該低 CMP 墊壓力係藉由降低刮痕及其他不期望的研磨缺陷來改善研磨效能並減少脆性材料之損害。例如若暴露於高壓應力時，則低介電常數材料會破裂與分層。再者，由酸性研磨溶液獲得之高阻障金屬移除速率能使用低研磨劑濃度及小粒子尺寸來達成有效的阻障金屬研磨。

為達本說明書之目的，用於在非鐵互連金屬存在下優先移除阻障材料係指以每分鐘埃(Angstrom)表示，移除該阻障材料之速率高於移除該互連金屬之速率。典型地，在具有垂直於晶圓測量之研磨墊壓力小於 15 kPa 時測得該研磨溶液係具有至少 1 比 1 的氮化鈮比銅選擇率。較佳地，在具有垂直於晶圓測量之研磨墊壓力小於 15 kPa 時測得該研磨溶液係具有至少 1.5 比 1 的氮化鈮比銅選擇率。最佳地，該研磨溶液具有至少 2 比 1 的氮化鈮比銅選擇率。測試該選擇率的具體實施例為實施例 1 的條件，其包含聚胺甲酸酯研磨墊。此高度選擇率允許晶片製造商移除阻障材料而不會移除過量介電質或互連材料。

為達本說明書之目的，有限的介電質侵蝕是指化學機械研磨製程研磨後，該介電質具有足夠的厚度以作用在其所期望的目標，例如作為半導體、光罩或阻障材料。此外，該研磨溶液提供彈性的氮化鈮比介電質或 CDO 選擇率。例

如，在具有垂直於晶圓測量之研磨墊壓力小於 15 kPa 時測得研磨溶液具有 1 比 2 至高如 10 比 1 的氮化鉬比 TEOS 或 CDO 選擇率。測試該選擇率的具體實施例為實施例 1 的條件，其包含該聚胺甲酸酯研磨墊。

該研磨組成物亦可視需要包含緩衝劑，例如各種有機酸及無機酸，及具有 pKa 在 pH 值範圍為 1.5 至小於 4 之胺基酸或其鹽類。該研磨組成物可進一步視需要地包含消泡劑，例如非離子性界面活性劑，其包含酯類、環氧乙烷類、醇類、乙氧基化合物類、矽化合物類、氟化合物類、醚類、配糖體及其衍生物等。該消泡劑亦可為兩性界面活性劑。該研磨組成物可視需要包含除生物劑，例如 Kathon® ICP III，其包含 2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮及 5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮之活性成分(Kathon 為羅門哈斯公司(Rohm and Hass Company)註冊之商標)。

實施例

製備表 1 至 5 所顯示之溶液組成物列表以評估在各種濃度值下各種陰離子界面活性劑的效能。該組成物的製備中，將顯示的所有所需化學品之需要量(除了過氧化氫與研磨劑外)添加至容器中的去離子水。攪拌該容器中的溶液直到所有成分均溶解於水。接著將研磨劑加入該容器。然後藉由添加硝酸來將該溶液之 pH 值調整至目標 pH 值。接著，將過氧化氫加至該容器以用作為研磨組成物。為達本說明書之目的，英文字母表示比較例而數字表示本發明之實施例。

實施例 1

研磨係使用應材(Applied Materials)公司所製造的 Mirra®模型研磨工具進行。研磨墊為 Rohm and Haas Electronic Materials CMP Technologies 供應之 Politex™ High E 多孔聚胺甲酸酯墊。該研磨墊在每一輪操作之前先以鑽石研磨平板處理，該平板是由 Kinik 製造並具有 $180\text{ }\mu\text{m}$ 的鑽石。於 $10.33\text{kPa}(1.5\text{psi})$ 之薄膜壓力、每分鐘 93 轉(rpm)之工作檯轉速及 87rpm 之載具速度下進行研磨製程。使用購自 ATDF 公司之 200mm 空白晶圓，該研磨組成物之供應速率為 200 ml/min 。Cu 及 TaN 的移除速率是由四點探針量側儀(Four-Point Probe CDE Resmap)所測量。銅、TaN、TEOS 及 Coral®摻雜碳的氧化物(CDO)薄膜移除速率則由 Therma Wave Optiprobe® 2600 量測機台測量且使用應材公司(Applied Material)之 Orbot™ WF-720 測量缺陷。下表 1 至 4 提供研磨結果。

表 1

樣品	BTA (wt%)	H ₂ O ₂ (wt%)	pH	二氧化矽 (wt%)	TBAH (wt%)	Polystep B29 界面活性劑 (wt%)	TaN (Å/min)	TEOS (Å/min)	CDO (Å/min)	Cu (Å/min)
A	0.2	0.5	4	3.5	0.200	0	1433	808	100	86
1	0.15	0.5	3.5	4.0	0.200	0.03	1393	715	326	273
2	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.06	1302	674	489	272
3	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.1	1216	586	440	142
						Polystep B25 界面活性劑 (wt%)				
4	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.01	1268	644	403	180
5	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.03	1002	446	312	58
6	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.1	40	38	72	50

BTA 為苯并三唑，二氧化矽係由 AZ Electronics 取得且平均粒子尺寸為 25nm，TBAH 為氫氧化四丁基銨，CDO 為得自 Novellus Systems 公司之 Coral™ 摻雜碳的氧化物，及 Polystep B29 界面活性劑為 Stepan 公司之硫酸辛酯鈉或硫酸、單辛酯、鈉鹽(總碳數為 8)以及 Polystep B25 界面活性劑為來自 Stepan 公司之硫酸、單癸酯、鈉鹽。

表 2

樣品	BTA (wt%)	H ₂ O ₂ (wt%)	pH	二氧 化矽 (wt%)	TBAH (wt%)	Bioterger PAS-8S 界面活性劑 (wt%)	TaN (Å/min)	TEOS (Å/min)	CDO (Å/min)	Cu (Å/min)
7	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.01	1411	751	104	198
8	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.03	1379	723	265	164
9	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.055	1247	538	431	273
10	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.08	1174	610	483	341
11	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.1	1196	514	508	328
12	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.1	1347	625	505	403
13	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.3	1245	272	357	203

BTA 為苯并三唑，二氧化矽係由 AZ Electronics 取得且平均粒子尺寸為 25nm，TBAH 為氫氧化四丁基銨，CDO 為得自 Novellus Systems 公司之 Coral™ 摻雜碳的氧化物，及 Bioterger PAS-8S 界面活性劑為得自 Stepan 公司之具有式 CH₃(CH₂)₆CH₂SO₃Na(總碳數為 8)之磺酸辛酯鈉。

表 3

樣品	BTA (wt%)	H ₂ O ₂ (wt%)	pH	二氧 化矽 (wt%)	TBAH (wt%)	Morewet DB 界面活性劑 (wt%)	TaN (Å/min)	TEOS (Å/min)	CDO (Å/min)	Cu (Å/min)
14	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.01	1278	731	286	163
15	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.03	1202	526	538	77
16	0.15	0.5	3.5	4	0.200	0.1	783	194	446	18

BTA 為苯并三唑，二氧化矽係由 AZ Electronics 取得且平均粒子尺寸為 25nm，TBAH 為氫氧化四丁基銨，CDO 為得自 Novellus Systems 公司之 Coral™ 摻雜碳的氧化物，及 Morewet DB 界面活性劑為得自 Witco 公司之二丁基萘磺酸鈉(總碳數為 18)。

表 4

樣品	BTA (wt%)	H ₂ O ₂ (wt%)	二氧 化矽 (wt%)	pH	TBAH (wt%)	Monomate LNT-40 界面活性劑 (wt%)	TaN RR	TEOS RR	CDO RR	SiCN RR	Cu RR	SiN RR	Ta RR
B	0.6	0.5	4	2.5	0.085		1232	586	89	63	72	49	631
17	0.6	0.5	4	2.5	0.085	0.03	791	308	486	34	149	45	377
18	0.6	0.5	4	2.5	0.085	0.09	605	121	336	147	12	41	296

RR 為移除速率 (Å/min)，BTA 為苯并三唑，二氧化矽係由 AZ Electronics 取得且平均粒子尺寸為 25nm，TBAH 為氫氧化四丁基銨、CDO 為得自 Novellus Systems 公司之

● Coral™ 摻雜碳的氧化物，及 Monomate LNT-40 界面活性劑為得自 Uniqema 公司之磺琥珀酸十二烷酯銨 (ammonium lauryl sulfosuccinate) (總碳數為 16)。

表 1 至 4 說明陰離子烴界面活性劑與 TBAH 組合對增加摻雜碳的氧化物之移除速率是有效的。尤其，該陰離子界面活性劑在酸性阻障漿料中增加 CDO 移除速率但對氮化鉍、TEOS 或銅移除速率則沒有顯著的不利影響。在 CDO 與 TEOS 移除速率性質，該 Bioterge PAS-8S、Polystep B25、Polystep B29 界面活性劑提供有效的與四級銨鹽組合之例子。這些界面活性劑促進合適的 TEOS 及 CDO 移除速率以由該鉍移除步驟改善平坦性。

實施例 2

使用 Strasbaugh 模型 6EC 研磨機進行研磨。該研磨墊是羅門哈斯電子材料 CMP 科技公司 (Rohm and Haas Electronic Materials CMP Technologies) 提供之

Politex™ 多孔聚胺甲酸酯墊。該研磨墊在每一輪運作之前先以鑽石研磨平板處理，該平板是由 Kinik 製造並具有 180 μ m 的鑽石。於 10.33kPa(1.5psi)之薄膜壓力、每分鐘 93 轉(rpm)之工作檯轉速及 87rpm 之載具速度進行研磨製程。使用 ATDF 公司之 200mm 空白晶圓，該研磨組成物之供應速率為 200 ml/min。Cu 及 TaN 的移除速率是由四點探針量側儀(Four-Point Probe CDE Resmap)所測量。銅、TaN、TEOS 及 Coral® 摻雜碳的氧化物(CDO)薄膜移除速率則由

● Therma Wave Optiprobe® 2600 量測機台測量且使用應材公司(Applied Material)之 Orbot™ WF-720 測量缺陷。下表 5 提供研磨結果。

表 5

漿料	Zonyl FSP 界面活性劑 (wt%)	二氧化矽 (wt%)	H ₂ O ₂ (wt%)	最終 pH	Ta (Å/min)	Cu (Å/min)	TEOS (Å/min)	CDO (Å/min)
C		4	0.6	2.6	653	143	881	108
19	0.05	4	0.6	2.6	614	94	774	393
20	0.1	4	0.6	2.6	616	67	695	441
21	0.2	4	0.6	2.6	656	203	639	551
22	0.4	4	0.6	2.6	517	106	150	393

所有樣品皆含有 0.6 重量百分比的苯并三唑、0.003842 重量百分比得自 BASF 的 Trilion BS EDTA、及 0.085 重量百分比的 TBAH；二氧化矽係由 AZ Electronics 取得且平均粒子尺寸為 25nm，CDO 為應材公司之 Black Diamond™ 摻雜碳之氧化物及得自 DuPont 公司的 Zonyl FSP 氟碳化合物界面活性劑。

該 Zonyl FSP 界面活性劑之結構如下：



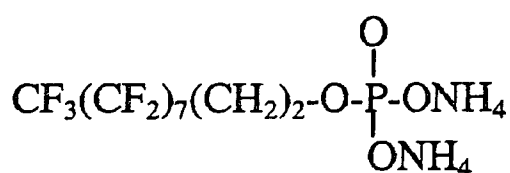
其中 $R_f = \text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_z$

$x=1$ 或 2

$y=2$ 或 1

$x+y=3$

$z=1$ 至約 7



當 $x=1$

$y=2$

$z=4$

時，此分子具有大約 10 個碳原子。

表 5 說明陰離子氟碳化合物界面活性劑與 TBAH 組合對增加摻雜碳的氧化物之移除速率是有效的。尤其，該陰離子界面活性劑在酸性阻障漿料增加 CDO 移除速率但對氮化鉍、TEOS 或銅移除速率則沒有顯著的不利影響。這些界面活性劑促進合適的 TEOS 及 CDO 移除速率以由該鉍移除步驟改善平坦性。

綜上所述，該組合提供低 pH 值研磨溶液，其具有優異的鉍阻障移除速率，受控制的銅、TEOS 及 CDO 移除速率。進一步地，其能快速的移除阻障材料、及對互連金屬有優異的選擇性、優異的晶圓缺陷率。視需要地，研磨劑粒子

可增加低-k 介電質移除速率且該錯合劑與丙烯酸聚合物控制銅移除速率以提供適合各種整合方式的(integration schemes)的研磨溶液。

十、申請專利範圍：

1. 一種具有有限的介電質侵蝕之研磨溶液，係用於在至少一種非鐵互連金屬的存在下移除阻障材料，該研磨溶液包括：

0.001 至 15 重量百分比之氧化劑；

至少 0.001 重量百分比之抑制劑，其係用於降低該非鐵互連金屬之移除速率；

1ppm 至 4 重量百分比之至少一種選自由下列各者所組成群組之含有機銨陽離子鹽(organic-containing ammonium cationic salt)：

四丁基銨鹽類、苯甲基三丁基銨鹽類、苯甲基三甲基銨鹽類、苯甲基三乙基銨鹽類以及其混合物；

1ppm 至 4 重量百分比之用於增加摻雜碳之氧化物之移除速率之陰離子界面活性劑，該陰離子界面活性劑具有 4 至 25 個碳原子，且該含有機銨陽離子鹽加上該陰離子界面活性劑之全部碳原子為 6 至 40 個碳原子；

0 至 50 重量百分比之研磨劑；以及

餘量水，且該溶液之 pH 值小於 5，而且在具有垂直於晶圓之研磨墊壓力小於 15 kPa 時以每分鐘埃表示測得之至少 1 比 1 的氮化鉭比銅選擇率，以及在具有垂直於該晶圓之該研磨墊壓力小於 15 kPa 時以每分鐘埃表示測得之 1 比 2 至 10 比 1 之的氮化鉭比摻雜碳之氧化物選擇率。

2. 如申請專利範圍第 1 項之研磨溶液，其中，該陰離子界

面活性劑包含選自磺酸鹽、硫酸鹽、磷酸鹽及羧酸鹽之至少一者。

3. 如申請專利範圍第 2 項之研磨溶液，其中，該陰離子界面活性劑為烴或氟碳化合物。
4. 如申請專利範圍第 3 項之研磨溶液，其中，該陰離子界面活性劑係選自磺基琥珀酸十二酯鹽(lauryl sulfosuccinate)、磺酸辛酯鹽、硫酸癸酯鹽、硫酸辛酯鹽及磷酸酯鹽氟碳化合物之至少一者。
5. 如申請專利範圍第 1 項之研磨溶液，其中，該含有機銨陽離子鹽是四丁基銨鹽類。
6. 一種具有有限的介電質侵蝕之研磨溶液，係用於在至少一種非鐵互連金屬的存在下移除阻障材料，該研磨溶液包括：

0.001 至 15 重量百分比之氧化劑；

至少 0.001 重量百分比之抑制劑，其係用於降低該非鐵互連金屬之移除速率；

1ppm 至 4 重量百分比之至少一種選自由下列各者所組成群組之含有機銨陽離子鹽：

四丁基銨鹽類、苯甲基三丁基銨鹽類、苯甲基三甲基銨鹽類、苯甲基三乙基銨鹽類以及其混合物；

1ppm 至 4 重量百分比之用於增加摻雜碳之氧化物之移除速率之陰離子界面活性劑，該陰離子界面活性劑具有 5 至 20 個碳原子，且該含有機銨陽離子鹽加上該陰離子界面活性劑之全部碳原子為 10 至 35 個；

0 至 50 重量百分比之研磨劑；以及

餘量水，且該溶液之 pH 值小於 5，而且在具有垂直於晶圓之研磨墊壓力小於 15 kPa 時以每分鐘埃表示測得之至少 1 比 1 的氮化鈮比銅選擇率，以及在具有垂直於該晶圓之該研磨墊壓力小於 15 kPa 時以每分鐘埃表示測得之 1 比 2 至 10 比 1 之的氮化鈮比摻雜碳之氧化物選擇率。

7. 如申請專利範圍第 6 項之研磨溶液，其中，該陰離子界面活性劑包含選自磺酸鹽、硫酸鹽、磷酸鹽及羧酸鹽之至少一者。
8. 如申請專利範圍第 7 項之研磨溶液，其中，該陰離子界面活性劑為烴或氟碳化合物。
9. 如申請專利範圍第 8 項之研磨溶液，其中，該陰離子界面活性劑係選自磺基琥珀酸十二酯鹽 (lauryl sulfosuccinate)、磺酸辛酯鹽、硫酸癸酯鹽、硫酸辛酯鹽、及磷酸酯氟碳化合物之至少一者。
10. 如申請專利範圍第 9 項之研磨溶液，其中，該溶液包含錯合劑，該錯合劑包括選自下列所組成群之至少一者：乙酸、丙胺酸、天冬胺酸、乙醯乙酸乙酯、乙二胺、三亞甲基二胺、乙二胺四乙酸 (EDTA)、檸檬酸、乳酸、蘋果酸、順丁烯二酸、丙二酸、草酸、三伸乙基四胺、二伸乙基三胺、甘胺酸、羥乙酸、戊二酸、水楊酸、氨基三乙酸、乙二胺、N-羥基乙基乙二胺三乙酸 (HEDTA)、羥基喹啉、酒石酸、二乙二硫胺甲酸鈉、丁二酸、磺柳

酸、三羥乙酸、硫代羥乙酸、3-羥基丁酸、丙酸、苯二甲酸、間苯二甲酸、3-羥基水楊酸、3,5-二羥基水楊酸、五倍子酸、葡萄糖酸、兒茶酚、五倍子酚、五倍子酸、鞣酸、其鹽類及其混合物。

11. 如申請專利範圍第 6 項之研磨溶液，其中，該含有機銨陽離子鹽是四丁基銨鹽類。

12. 一種研磨半導體基材之方法，包含下述步驟：

以研磨溶液及研磨墊研磨該半導體基材，

於該研磨溶液具有有限的介電質侵蝕，係用於在至少一種非鐵互連金屬的存在下移除阻障材料，該研磨溶液包括：

0.001 至 15 重量百分比之氧化劑；

至少 0.001 重量百分比之抑制劑，其係用於降低該非鐵互連金屬之移除速率；

1ppm 至 4 重量百分比之至少一種選自由下列各者所組成群組之含有機銨陽離子鹽：

四丁基銨鹽類、苯甲基三丁基銨鹽類、苯甲基三甲基銨鹽類、苯甲基三乙基銨鹽類以及其混合物；

1ppm 至 4 重量百分比之用於增加摻雜碳之氧化物之移除速率之陰離子界面活性劑，該陰離子界面活性劑具有 4 至 25 個碳原子，且該含有機銨陽離子鹽加上該陰離子界面活性劑之全部碳原子為 6 至 40 個碳原子；

0 至 50 重量百分比之研磨劑；以及

餘量水，且該溶液之 pH 值小於 5，而且在具有垂

直於晶圓之研磨墊壓力小於 15 kPa 時以每分鐘埃表示測得之至少 1 比 1 的氮化鉭比銅選擇率，以及在具有垂直於該晶圓之該研磨墊壓力小於 15 kPa 時以每分鐘埃表示測得之 1 比 2 至 10 比 1 之的氮化鉭比摻雜碳之氧化物選擇率。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中，該有機鉍陽離子鹽是四丁基鉍鹽類。