



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I787329 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：107129140

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 21 日

(51)Int. Cl. : C09K3/14 (2006.01)

C09G1/02 (2006.01)

B24B37/00 (2012.01)

H01L21/304 (2006.01)

(30)優先權：2017/09/21 美國

15/710892

(71)申請人：美商羅門哈斯電子材料 C M P 控股公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS CMP HOLDINGS, INC. (US)

美國

(72)發明人：夕凡奈伊甘 穆拉利 G THEIVANAYAGAM, MURALI G. (IN) ; 王 紅雨 WANG, HONGYU (US) ; 凡漢翰 馬修 VAN HANEHEM, MATTHEW (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 201631110A

TW 201716525A

審查人員：蔡瑜潔

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 20 頁

(54)名稱

用於鈷的化學機械拋光方法

(57)摘要

一種用於化學機械拋光含有鈷及 TiN 之基板以至少改善鈷:TiN 去除速率選擇性的方法。所述方法包含提供含有鈷及 TiN 之基板；提供拋光組合物，其含有以下各物作為初始組分：水、氧化劑、丙胺酸或其鹽，及直徑 25 nm 之膠態二氧化矽研磨劑；並提供具有拋光表面之化學機械拋光墊；在拋光墊與基板之間的界面處建立動態接觸；並將拋光組合物分配至在拋光墊與基板之間之界面處或附近的拋光表面上；其中一些鈷被拋光掉，使得鈷:TiN 去除速率選擇性得到改善。

A process for chemical mechanical polishing a substrate containing cobalt and TiN to at least improve cobalt:TiN removal rate selectivity. The process includes providing a substrate containing cobalt and TiN; providing a polishing composition, containing, as initial components: water; an oxidizing agent; alanine or salts thereof; and, colloidal silica abrasives with diameters of 25 nm; and, providing a chemical mechanical polishing pad, having a polishing surface; creating dynamic contact at an interface between the polishing pad and the substrate; and dispensing the polishing composition onto the polishing surface at or near the interface between the polishing pad and the substrate; wherein some of the cobalt is polished away such that there is an improvement in the cobalt:TiN removal rate selectivity.



I787329

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】用於鈷的化學機械拋光方法

【英文發明名稱】CHEMICAL MECHANICAL POLISHING METHOD FOR

COBALT

## 【中文】

一種用於化學機械拋光含有鈷及 TiN 之基板以至少改善鈷:TiN 去除速率選擇性的方法。所述方法包含提供含有鈷及 TiN 之基板；提供拋光組合物，其含有以下各物作為初始組分：水、氧化劑、丙胺酸或其鹽，及直徑 $\leq 25$  nm 之膠態二氧化矽研磨劑；並提供具有拋光表面之化學機械拋光墊；在拋光墊與基板之間的界面處建立動態接觸；並將拋光組合物分配至在拋光墊與基板之間之界面處或附近的拋光表面上；其中一些鈷被拋光掉，使得鈷:TiN 去除速率選擇性得到改善。

## 【英文】

A process for chemical mechanical polishing a substrate containing cobalt and TiN to at least improve cobalt:TiN removal rate selectivity. The process includes providing a substrate containing cobalt and TiN; providing a polishing composition, containing, as initial components: water; an oxidizing agent; alanine or salts thereof; and, colloidal silica abrasives with diameters of  $\leq 25$  nm; and, providing a chemical mechanical polishing pad, having a polishing surface; creating dynamic contact at an interface between the polishing pad and the substrate; and dispensing the polishing composition onto the polishing surface at or near the interface between the polishing

pad and the substrate; wherein some of the cobalt is polished away such that there is an improvement in the cobalt:TiN removal rate selectivity.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】用於鈷的化學機械拋光方法

【英文發明名稱】CHEMICAL MECHANICAL POLISHING METHOD FOR  
COBALT

【技術領域】

【0001】 本發明係關於化學機械拋光鈷以至少改善鈷相對於氮化鈦之去除速率選擇性的領域。更具體地說，本發明係關於一種用於化學機械拋光鈷以至少改善鈷相對於氮化鈦之去除速率選擇性的方法，所述方法係藉由以下方式進行：提供含有鈷及氮化鈦之基板；提供拋光組合物，其含有以下各物作為初始組分：水、氧化劑、丙胺酸或其鹽、平均粒徑小於或等於 25 nm 的膠態二氧化矽研磨劑；提供具有拋光表面之化學機械拋光墊；在拋光墊與基板之間的界面處建立動態接觸；並將拋光組合物分配至在拋光墊與基板之間之界面處或附近的拋光表面上，其中一些鈷自基板拋光去除。

【先前技術】

【0002】 在製造積體電路及其他電子器件時，在半導體晶圓之表面上沈積或去除多層導電、半導體及介電材料。薄層導電、半導體及介電材料可藉由多種沈積技術沈積。現代加工中的常見沈積技術包含物理氣相沈積（physical vapor deposition, PVD），又稱作濺射；化學氣相沈積（chemical vapor deposition, CVD）；電漿增強化學氣相沈積（plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD）；及電化學電鍍（electrochemical plating, ECP）。

【0003】 隨著材料層依次沈積及去除，晶圓之最上層表面變得不平坦。因

為後續的半導體加工（例如金屬化）需要晶圓具有平整表面，所以需要使晶圓平坦化。平面化可用於去除不需要的表面形貌及表面缺陷，諸如粗糙表面、聚結材料、晶格損傷、劃痕及經污染之層或材料。

【0004】化學機械平坦化或化學機械拋光（chemical mechanical polishing，CMP）係用於使基板，諸如半導體晶圓平坦化的常用技術。在習知 CMP 中，晶圓係安裝在載體組件上並定位成與 CMP 設備中的拋光墊接觸。載體組件向晶圓提供可控壓力，將其壓靠在拋光墊上。拋光墊在外部驅動力下相對於晶圓移動（例如旋轉）。與此同時，在晶圓與拋光墊之間提供拋光組合物（「漿料」）或其他拋光溶液。因此，藉由墊表面及漿料的化學及機械作用，使晶圓表面拋光並變得平坦。但是，CMP 中涉及很多複雜問題。每種類型之材料均需要獨特的拋光組合物、合理設計的拋光墊、針對拋光及 CMP 後清潔兩者之最佳化製程設置及必須針對拋光特定材料之應用單獨定製的其他因素。

【0005】對於 10 nm 及以下的先進技術節點，正在實施用鈷取代鎢插塞將電晶體閘極連接至後端製程（Back End of Line，BEOL）中金屬互連件，並取代 BEOL 中前幾個金屬層之金屬線及通孔中的銅。在該等方案中，鈷將沈積在 Ti/TiN 阻擋層的頂部上。所有該等新製程均需要 CMP 以實現針對所需之材料目標厚度及選擇性的平面度。

【0006】為獲得高效的效能，CMP 工業需要鈷漿料提供 2000 Å/min 或更高的高鈷去除速率，且同時展示出低阻擋物（例如 TiN）去除速率以實現可接受的形貌控制。阻擋層將導電材料與非導電性絕緣體介電材料諸如 TEOS 分開，並抑制自一層至下一層的不希望之電遷移（electro-migration）。過量去除阻擋物會引起電遷移，由此導致半導體器件功能失常。由於器件之進一步小型化不斷驅動半導體工業改善晶片效能，各種材料之尺寸變得更小且更薄，且半導體上的特徵變得更密集，使得 CMP 更難提供所需的金屬諸如鈷之去除速率且同時

防止阻擋層及絕緣體材料之過量去除以防止半導體器件功能失常。

【0007】 因此，需要至少改善鈷:TiN 阻擋物去除速率選擇性的用於鈷之 CMP 拋光方法及組合物。

### 【發明內容】

【0008】 本發明提供一種化學機械拋光鈷之方法，其包括：提供包括鈷及 TiN 之基板；提供化學機械拋光組合物，其包括以下各物作為初始組分：水、氧化劑、至少 0.3 重量%量之丙胺酸或其鹽、平均粒徑為 25 nm 或更小的膠態二氧化矽研磨劑，以及視情況腐蝕抑制劑、視情況殺生物劑、視情況 pH 調節劑及視情況陰離子聚合物；提供具有拋光表面之化學機械拋光墊；在化學機械拋光墊與基板之間的界面處建立動態接觸；並將化學機械拋光組合物分配至在化學機械拋光墊與基板之間之界面處或附近的化學機械拋光墊之拋光表面上；其中一些鈷自基板拋光去除。

【0009】 本發明提供一種化學機械拋光鈷的方法，其包括：提供包括鈷及 TiN 之基板；提供化學機械拋光組合物，其包括以下各物作為初始組分：水；氧化劑；0.3 重量%至 5 重量%量的丙胺酸或其鹽；粒徑為 5 nm 至 25 nm 且具有負  $\zeta$  電位之膠態二氧化矽研磨劑；pH 值大於 6；視情況腐蝕抑制劑；視情況殺生物劑；以及視情況 pH 調節劑；及視情況陰離子聚合物；提供具有拋光表面之化學機械拋光墊；在化學機械拋光墊與基板之間的界面處建立動態接觸；並將化學機械拋光組合物分配至在化學機械拋光墊與基板之間之界面處或附近的化學機械拋光墊之拋光表面上；其中一些鈷自基板拋光去除；其中在 200 mm 拋光機上，在壓板轉速為 93 轉/分鐘，拋光頭轉速為 87 轉/分鐘，化學機械拋光組物流動速率為 200 mL/min，標稱下壓力為 13.8 kPa 下，所提供的化學機械拋光組

合物之鈷去除速率 $\geq 2000 \text{ \AA/min}$ ；且其中化學機械拋光墊包括含有聚合物空心微粒及聚胺酯浸漬之非編織襯墊（subpad）的聚胺酯拋光層。

【0010】本發明提供一種化學機械拋光鈷之方法，其包括：提供包括鈷及 TiN 之基板；提供化學機械拋光組合物，其包括以下各物作為初始組分：水；0.01 重量%至 5 重量%的氧化劑，其中氧化劑係過氧化氫；0.3 重量%至 5 重量%量的丙胺酸或其鹽；平均粒徑為 5 nm 至小於 25 nm 且具有負  $\zeta$  電位之膠態二氧化矽研磨劑；pH 值為 7 至 9；視情況腐蝕抑制劑；視情況殺生物劑；以及視情況 pH 調節劑；及視情況陰離子聚合物；提供具有拋光表面之化學機械拋光墊；在化學機械拋光墊與基板之間的界面處建立動態接觸；並將化學機械拋光組合物分配至在化學機械拋光墊與基板之間之界面處或附近的化學機械拋光墊之拋光表面上；其中一些鈷自基板拋光去除；其中在 200 mm 拋光機上，在壓板轉速為 93 轉/分鐘，拋光頭轉速為 87 轉/分鐘，化學機械拋光組物流動速率為 200 mL/min，標稱下壓力為 13.8 kPa 下，所提供的化學機械拋光組合物之鈷去除速率 $\geq 2000 \text{ \AA/min}$ ；其中化學機械拋光墊包括含有聚合物空心微粒及聚胺酯浸漬之非編織襯墊的聚胺酯拋光層。

【0011】本發明提供一種化學機械拋光鈷之方法，其包括：提供包括鈷及 TiN 之基板；提供化學機械拋光組合物，其包括以下各物作為初始組分：水；0.1 重量%至 2 重量%的氧化劑，其中氧化劑係過氧化氫；0.3 重量%至 2 重量%的丙胺酸或其鹽；0.01 至 10 重量%的平均粒徑為 10 nm 至 24 nm 且具有負  $\zeta$  電位之膠態二氧化矽研磨劑；pH 值為 7.5 至 9；視情況 0.001 重量%至 1 重量%的腐蝕抑制劑；以及視情況 pH 調節劑；視情況殺生物劑；視情況陰離子聚合物；提供具有拋光表面的化學機械拋光墊；在化學機械拋光墊與基板之間的界面處建立動態接觸；並將化學機械拋光組合物分配至在化學機械拋光墊與基板之間之界面處或附近的化學機械拋光墊之拋光表面上；其中一些鈷自基板拋光去除。

第4頁，共 15 頁(發明說明書)

【0012】本發明提供一種化學機械拋光鈷之方法，其包括：提供包括鈷及 TiN 之基板；提供化學機械拋光組合物，其包括以下各物作為初始組分：水；0.1 重量%至 1 重量%的氧化劑，其中氧化劑係過氧化氫；0.3 重量%至 1 重量%的丙胺酸或其鹽；0.05 重量%至 5 重量%的平均直徑為 20 nm 至 23 nm 且具有負表面電荷之膠態二氧化矽研磨劑；視情況 0.001 重量%至 0.5 重量%的腐蝕抑制劑；pH 值為 8 至 9；及 pH 調節劑，其中 pH 調節劑係 KOH；以及視情況殺生物劑；及視情況陰離子聚合物；提供具有拋光表面之化學機械拋光墊；在化學機械拋光墊與基板之間的界面處建立動態接觸；並將化學機械拋光組合物分配至在化學機械拋光墊與基板之間之界面處或附近的化學機械拋光墊之拋光表面上；其中一些鈷自基板拋光去除。

【0013】本發明之前述方法使用化學機械拋光組合物以高拋光速率拋光鈷來去除至少一些鈷並提供高鈷:TiN 去除速率選擇性，所述組合物包括以下各物作為初始組分：水、至少 0.3 重量%量的丙胺酸或其鹽、氧化劑、平均粒徑為 25 nm 或更小的膠態二氧化矽研磨劑，以及視情況殺生物劑、視情況腐蝕抑制劑，及視情況 pH 調節劑，及視情況陰離子聚合物。

### 【實施方式】

【0014】除非上下文另有指示，否則如本說明書通篇所用，以下縮寫具有以下含義：°C =攝氏度；g =公克；L =公升；mL =毫升； $\mu$  =  $\mu\text{m}$  =微米；kPa =千帕；Å=埃；mV =毫伏；DI =去離子；mm =毫米；cm =公分；min =分鐘；sec =秒；rpm =轉/分鐘；lbs =磅；kg =千克；Co =鈷；Ti =鈦；TiN =氮化鈦； $\text{H}_2\text{O}_2$  =過氧化氫；KOH =氫氧化鉀；wt%=重量百分比；PVD =物理氣相沈積；RR =去除速率；PS =拋光漿料；及 CS =對照漿料。

【0015】術語「化學機械拋光」或「CMP」係指僅僅藉助於化學及機械力拋光基板的工序且其不同於對基板施加電偏壓的電化學機械拋光（electrochemical-mechanical polishing, ECMP）。術語「丙胺酸」意指  $\alpha$ -胺基酸且可以包含 L-丙胺酸、D-丙胺酸，並且可以包含 L-丙胺酸與 D-丙胺酸的外消旋混合物。術語「TEOS」意指由原矽酸四乙酯（ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）分解形成的二氧化矽。術語「一（a/an）」係指單數及複數。除非另有說明，否則所有百分比均按重量計。所有數值範圍均包括端點在內且可以按任何順序組合，但在邏輯上，此類數值範圍係限制於總計 100%。

【0016】本發明的拋光基板（其中基板包含鈷及 TiN）之方法使用化學機械拋光組合物自基板表面去除至少一些鈷，以提供高鈷:TiN 去除速率選擇性，所述組合物含有以下各物作為初始組分：水、氧化劑、至少 0.3 重量%量的丙胺酸或其鹽、平均粒徑小於或等於 25 nm 的膠態二氧化矽研磨劑，以及視情況殺生物劑、視情況腐蝕抑制劑、視情況 pH 調節劑及視情況陰離子聚合物。

【0017】較佳地，本發明的拋光基板之方法包括：提供基板，其中基板包括鈷及 TiN；提供化學機械拋光組合物，其包括以下各物作為初始組分，較佳地由以下各物作為初始組分組成：水；氧化劑，較佳地，其量為至少 0.01 重量%至 5 重量%，更佳地，其量為 0.1 重量%至 2 重量%，仍更佳地為 0.1 重量%至 1 重量%；丙胺酸或其鹽或其混合物，其量等於或大於 0.3 重量%，較佳地為 0.3 重量%至 5 重量%，更佳地為 0.3 重量%至 3 重量%，甚至更佳地為 0.3 重量%至 2 重量%，最佳地為 0.3 重量%至 1 重量%；平均粒徑為 25 nm 或更小的膠態二氧化矽研磨劑，較佳地，其量為 0.01 重量%至 10 重量%，更佳地為 0.05 重量%至 5 重量%，甚至更佳地，其量為 0.1 重量%至 5 重量%，仍更佳地為 0.2 重量%至 3 重量%，最佳地為 1 重量%至 3 重量%；以及視情況殺生物劑；視情況腐蝕抑制劑，較佳地，其量為 0.001 重量%至 1 重量%，更佳地為 0.001 重量%至 0.5 重

第6頁，共 15 頁(發明說明書)

量%；以及視情況 pH 調節劑，較佳地，其中化學機械拋光組合物的 pH 值大於 6，較佳地為 7 至 9，更佳地為 7.5 至 9，甚至更佳地為 8 至 9，最佳地為 8 至 8.5；及視情況陰離子聚合物；提供具有拋光表面之化學機械拋光墊；在化學機械拋光墊與基板之間的界面處建立動態接觸；並將化學機械拋光組合物分配至在化學機械拋光墊與基板之間之界面處或附近的化學機械拋光墊之拋光表面上；其中至少一些鈷自基板拋光去除。

【0018】較佳地，在本發明的拋光基板之方法中，包含在所提供的化學機械拋光組合物中的作為初始組分之水係去離子水及蒸餾水中之至少一種，用以限制附帶雜質。

【0019】較佳地，在本發明的拋光基板之方法中，所提供的化學機械拋光組合物含有氧化劑作為初始組分，其中氧化劑選自由以下組成之群：過氧化氫 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、單過硫酸鹽、碘酸鹽、過鄰苯二甲酸鎂、過乙酸及其他過酸、過硫酸鹽、溴酸鹽、過溴酸鹽、過硫酸鹽、過乙酸、高碘酸鹽、硝酸鹽、鐵鹽、銻鹽、Mn (III)、Mn (IV)及 Mn (VI)鹽、銀鹽、銅鹽、鉻鹽、鈷鹽、鹵素、次氯酸鹽及其混合物。更佳地，氧化劑選自過氧化氫、高氯酸鹽、過溴酸鹽、高碘酸鹽、過硫酸鹽及過乙酸。最佳地，氧化劑係過氧化氫。

【0020】較佳地，在本發明的拋光基板之方法中，所提供的化學機械拋光組合物含有 0.01 重量%至 5 重量%，更佳地 0.1 重量%至 2 重量%；甚至更佳地 0.1 重量%至 1 重量%，最佳地 0.1 重量%至 0.5 重量%的氧化劑作為初始組分。

【0021】較佳地，在本發明的拋光基板之方法中，所提供的化學機械拋光組合物含有至少 0.3 重量%量的丙胺酸、丙胺酸鹽或其混合物作為初始組分。丙胺酸鹽包含但不限於 L-丙胺酸單鈉鹽及 L-丙胺酸單鉀鹽。較佳地，在本發明的拋光基板之方法中，本發明之化學機械拋光組合物中包含丙胺酸而非其鹽及其混合物。在本發明的拋光基板之方法中，所提供的化學機械拋光組合物含有 0.3

重量%至 5 重量%，較佳地 0.3 重量%至 3 重量%，更佳地 0.3 重量%至 2 重量%，最佳地 0.3 重量%至 1 重量%的丙胺酸、其鹽或其混合物作為初始組分。

【0022】較佳地，在本發明的拋光基板之方法中，所提供的化學機械拋光組合物含有粒徑為 25 nm 或更小且具有負  $\zeta$  電位之膠態二氧化矽研磨劑。更佳地，在本發明的拋光基板之方法中，所提供的化學機械拋光組合物含有平均粒徑為 25 nm 或更小且具有持久負  $\zeta$  電位的膠態二氧化矽研磨劑，其中化學機械拋光組合物的 pH 值大於 6，較佳地為 7 至 9；更佳地為 7.5 至 9；仍更佳地為 8 至 9；並且最佳地為 8 至 8.5。仍更佳地，在本發明的拋光基板之方法中，所提供的化學機械拋光組合物含有平均粒徑為 25 nm 或更小且具有持久負  $\zeta$  電位的膠態二氧化矽研磨劑，其中化學機械拋光組合物的 pH 值大於 6，較佳地為 7 至 9；更佳地為 7.5 至 9；仍更佳地為 8 至 9；並且最佳地為 8 至 8.5，其中  $\zeta$  電位係 -0.1 mV 至 -35 mV。

【0023】較佳地，在本發明的拋光基板之方法中，所提供的化學機械拋光組合物含有如由動態光散射技術量測的平均粒徑為 25 nm 或更小，較佳地為 5 nm 至 25 nm；更佳地為 5 nm 至小於 25 nm；甚至更佳地為 10 nm 至 24 nm，仍更佳地為 10 nm 至 23 nm；最佳地為 20 nm 至 23 nm 的膠態二氧化矽研磨劑作為初始組分。合適的粒度量測儀器可購自例如英國馬爾文（Malvern，UK）的 Malvern Instruments。

【0024】較佳地，與呈結合或組合球體形式的繭狀膠態二氧化矽研磨劑相比，膠態二氧化矽研磨劑係球形的。球形膠態二氧化矽顆粒的尺寸係由顆粒直徑度量。相比之下，繭狀顆粒的尺寸係包圍顆粒之最小球體的直徑及顆粒長度。可商購的球形膠態二氧化矽顆粒之實例係購自 Fuso Chemical Co.，LTD 的 Fuso PL-2L（平均粒徑為 23 nm）及購自 Merck KGaA 之 EMD Performance Materials 的 K1598-B-12（平均粒徑為 20 nm）。可商購的繭狀膠態二氧化矽顆粒之實例

係 Fuso SH-3 (53 nm 平均粒徑的膠態二氧化矽顆粒形成平均長度為 70 nm 的結合球體) 及 Fuso PL-2 (37 nm 平均直徑的繭狀膠態二氧化矽顆粒形成平均長度為 70 nm 的結合球體, 20 重量%固體, 以原樣使用), 這兩種均可購自 Fuso Chemical Co., LTD。

【0025】較佳地, 在本發明的拋光基板之方法中, 所提供的化學機械拋光組合物含有 0.01 重量%至 10 重量%, 較佳地, 0.05 重量%至 5 重量%, 更佳地, 0.1 重量%至 5 重量%, 甚至更佳地, 0.2 重量%至 3 重量%, 並且最佳地, 1 重量%至 3 重量%的膠態二氧化矽研磨劑, 如由動態光散射技術所量測, 其粒徑小於或等於 25 nm, 較佳地為 5 nm 至 25 nm; 更佳地為 5 nm 至小於 25 nm; 甚至更佳地為 10 nm 至 24 nm; 仍更佳地為 10 nm 至 23 nm; 最佳地為 20 nm 至 23 nm。較佳地, 膠態二氧化矽研磨劑具有負 $\zeta$ 電位。

【0026】視情況, 在本發明的拋光基板之方法中, 所提供的化學機械拋光組合物含有腐蝕抑制劑作為初始組分, 其中腐蝕抑制劑選自由雜環氮化合物、非芳族多羧酸及其混合物組成之群, 其中雜環氮化合物選自由腺嘌呤、1,2,4-三唑、咪唑、聚咪唑及其混合物組成之群; 並且其中非芳族多羧酸包含但不限於草酸、琥珀酸、己二酸、馬來酸、蘋果酸、戊二酸、檸檬酸、其鹽或其混合物。較佳地, 前述非芳族多羧酸之鹽選自鈉、鉀及銨鹽中之一種或多種。當在本發明的化學機械拋光基板之方法中化學機械拋光組合物包含雜環氮化合物時, 較佳地, 作為初始組分, 雜環氮化合物係腺嘌呤。當在本發明的拋光基板之方法中化學機械拋光組合物包含非芳族多羧酸時, 所提供的化學機械拋光組合物含有非芳族多羧酸作為初始組分, 較佳地, 所述非芳族多羧酸選自由蘋果酸、草酸、己二酸、檸檬酸、其鹽及其混合物組成之群。更佳地, 當所提供的化學機械拋光組合物含有非芳族多羧酸作為初始組分時, 非芳族多羧酸選自由蘋果酸、檸檬酸、己二酸、其鹽及其混合物組成之群。最佳地, 在本發明的拋光基

板之方法中，當所提供的化學機械拋光組合物含有非芳族多羧酸作為初始組分時，非芳族多羧酸係非芳族二羧酸己二酸或其鹽，其中較佳地，鹽選自由己二酸鈉、己二酸鉀及己二酸銨組成之群。

【0027】 當在本發明的拋光基板之方法中包含腐蝕抑制劑時，所提供的化學機械拋光組合物含有 0.001 重量%至 1 重量%，更佳地，0.001 重量%至 0.5 重量%，甚至更佳地 0.005 重量%至 0.1 重量%的選自由雜環氮化合物、非芳族多羧酸及其混合物組成之群的腐蝕抑制劑作為初始組分，其中雜環氮化合物選自由腺嘌呤、1,2,4-三唑、咪唑、聚咪唑及其混合物組成之群；且其中非芳族多羧酸選自由草酸、琥珀酸、己二酸、馬來酸、蘋果酸、戊二酸、檸檬酸、其鹽及其混合物組成之群。較佳地，在本發明的拋光基板之方法中，所提供的化學機械拋光組合物含有 0.001 至 1 重量%，更佳地，0.001 至 0.5 重量%，最佳地，0.005 重量%至 0.1 重量%的雜環氮化合物腺嘌呤、二羧酸己二酸、己二酸鹽或其混合物作為初始組分，其中較佳地，鹽選自由己二酸鈉、己二酸鉀及己二酸銨組成之群。

【0028】 最佳的是，當在本發明的化學機械拋光基板之方法中包含腐蝕抑制劑時，化學機械拋光組合物包含非芳族多羧酸或其鹽作為初始組分，其中非芳族多羧酸或其鹽係選自由己二酸、己二酸鹽、蘋果酸、蘋果酸鹽、馬來酸、馬來酸鹽及其混合物組成之群的非芳族二羧酸或其鹽；且其中，最佳的是，化學機械拋光組合物不含唑類腐蝕抑制劑及唑類腐蝕抑制劑之衍生物，以及雜環氮化合物類腐蝕抑制劑。

【0029】 在本發明的拋光基板之方法中，所提供的化學機械拋光組合物之 pH 值大於 6。較佳地，在本發明的拋光基板之方法中，所提供的化學機械拋光組合物之 pH 值為 7 至 9。更佳地，在本發明的拋光基板之方法中，所提供的化學機械拋光組合物之 pH 值為 7.5 至 9；甚至更佳地為 8 至 9；並且最佳地，在本

發明的拋光基板之方法中，所提供的化學機械拋光組合物之 pH 值為 8 至 8.5。

【0030】較佳地，在本發明的拋光基板之方法中，所提供的化學機械拋光組合物視情況含有 pH 調節劑。較佳地，pH 調節劑選自由無機及有機 pH 調節劑組成之群。較佳地，pH 調節劑選自由無機酸及無機鹼組成之群。更佳地，pH 調節劑選自由硝酸及氫氧化鉀組成之群。最佳地，pH 調節劑係氫氧化鉀。

【0031】視情況，在本發明之方法中，化學機械拋光組合物含有殺生物劑，諸如 KORDEX™ MLX（9.5-9.9% 甲基-4-異噻唑啉-3-酮、89.1-89.5% 水及 ≤1.0% 相關反應產物）或含有活性成分 2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮及 5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮之 KATHON™ ICPIII，各自由 The Dow Chemical Company 製造（KATHON™ 及 KORDEX™ 係 The Dow Chemical Company 之商標）。

【0032】在本發明的拋光基板之方法中，視情況，所提供的化學機械拋光組合物可以含有 0.001 重量%至 0.1 重量%，較佳地，0.001 重量%至 0.05 重量%，更佳地，0.01 重量%至 0.05 重量%，仍更佳地，0.01 重量%至 0.025 重量%的殺生物劑作為初始組分。

【0033】視情況，在本發明之方法中，化學機械拋光組合物可以進一步包含消泡劑，諸如非離子界面活性劑，包含酯、環氧乙烷、醇、乙氧基化物、矽化合物、氟化合物、醚、糖苷及其衍生物。陰離子醚硫酸鹽，諸如十二烷基醚硫酸鈉（SLES）以及鉀鹽及銨鹽。界面活性劑亦可為兩性界面活性劑。

【0034】在本發明的拋光基板之方法中，視情況，所提供的化學機械拋光組合物可以含有 0.001 重量%至 0.1 重量%，較佳地，0.001 重量%至 0.05 重量%，更佳地，0.01 重量%至 0.05 重量%，仍更佳地，0.01 重量%至 0.025 重量%的界面活性劑作為初始組分。

【0035】視情況，在本發明的拋光基板之方法中，所提供的化學機械拋光組合物可以進一步包含陰離子聚合物。較佳地，陰離子聚合物選自聚(丙烯酸)、

聚(馬來酸)及聚(乙烯基膦酸)。

【0036】 在本發明的拋光基板之方法中，視情況，所提供的化學機械拋光組合物可以含有 0.001 重量%至 1 重量%，較佳地，0.005 重量%至 0.5 重量%，更佳地，0.02 重量%至 0.5 重量%，仍更佳地，0.02 重量%至 0.1 重量%的陰離子聚合物作為初始組分。

【0037】 較佳地，在本發明的拋光基板之方法中，所提供的化學機械拋光墊可以為本領域中已知的任何適合拋光墊。一般熟習此項技術者瞭解選擇用於本發明之方法中的適合化學機械拋光墊。更佳地，在本發明的拋光基板之方法中，所提供的化學機械拋光墊選自編織及非編織拋光墊。仍更佳地，在本發明的拋光基板之方法中，所提供的化學機械拋光墊包含聚胺酯拋光層。最佳地，在本發明的拋光基板之方法中，所提供的化學機械拋光墊包括含有聚合物空心微粒及聚胺酯浸漬之非編織襯墊的聚胺酯拋光層。較佳地，所提供的化學機械拋光墊在拋光表面上具有至少一個槽。

【0038】 較佳地，在本發明的拋光基板之方法中，將所提供的化學機械拋光組合物分配至在化學機械拋光墊與基板之間之界面處或附近的所提供之化學機械拋光墊之拋光表面上。

【0039】 較佳地，在本發明的拋光基板之方法中，在所提供的化學機械拋光墊與基板之間的界面處建立動態接觸，其中垂直於經拋光基板之表面的下壓力為 0.69 至 34.5 kPa。

【0040】 較佳地，在本發明的拋光基板之方法中，所提供的化學機械拋光組合物的鈷去除速率 $\geq 2000 \text{ \AA/min}$ ，較佳地 $\geq 2500 \text{ \AA/min}$ ，更佳地 $\geq 3000 \text{ \AA/min}$ ，仍更佳地 $\geq 4000 \text{ \AA/min}$ ，甚至更佳地 $\geq 4200 \text{ \AA/min}$ ，仍更佳地 $\geq 4700 \text{ \AA/min}$ ；並且 Co:TiN 選擇性 $\geq 40:1$ ，較佳地，Co:TiN 選擇性 $\geq 44:1$ ，更佳地，Co:TiN 選擇性 $\geq 60:1$ ，仍更佳地，Co:TiN 選擇性 $\geq 100:1$ ；並且其中 Co:TiN 選擇性之更佳範圍為 44:1 至

140:1，或 69:1 至 140:1；並且在 200 mm 拋光機上，壓板轉速為 93 轉/分鐘，拋光頭轉速為 87 轉/分鐘，化學機械拋光組合物流動速率為 200 mL/min，標稱下壓力為 13.8 kPa；並且其中化學機械拋光墊包括含有聚合物空心微粒及聚胺酯浸漬之非編織襯墊的聚胺酯拋光層。

【0041】 以下實施例旨在說明本發明之一個或多個實施例的 Co:TiN 去除速率選擇性，但不打算限制其範圍。

#### 實例 1

#### 漿料配製物

【0042】 表 1 及 2 中用於拋光研究的所有漿料係如以下程序中所述製備。將丙胺酸加入去離子水中並使用頂置式攪拌器（300-450 RPM）混合直至完全溶解，得到最終丙胺酸濃度為 0.9 重量%，隨後用稀 KOH 溶液（5%或 45%）將 pH 值調至 pH 值大於 7。自 Fuso chemical Co., LTD 獲得以下膠態二氧化矽顆粒：Fuso PL-2L（23 nm 平均直徑的球形膠態二氧化矽顆粒，20 重量%固體，以原樣使用）、Fuso SH-3（53 nm 平均直徑的繭狀膠態二氧化矽顆粒形成平均長度為 70 nm 的結合球體，34 重量%固體，以原樣使用）、Fuso PL-3L（47 nm 平均直徑的球形膠態二氧化矽顆粒，20 重量%固體，以原樣使用）、Fuso PL-2（37 nm 平均直徑的繭狀膠態二氧化矽顆粒形成平均長度為 70 nm 的結合球體；20 重量%固體，以原樣使用）。自 Merck KGaA 之 EMD Performance Materials 獲得以下膠態二氧化矽：K1598-B12（20 nm 平均直徑的球形膠態二氧化矽顆粒，20 重量%固體，以原樣使用）及 K1598-B25（38 nm 平均直徑的球形膠態二氧化矽顆粒，30 重量%固體，以原樣使用）。攪拌下，將每種類型的膠態二氧化矽顆粒以特定重量%加入單獨的漿料中，並使用 KOH 將最終 pH 值調至 8。在攪拌下，加入潔淨室級（Cleanroom grade）H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（30%溶液）以實現在最終漿液中 0.4 重量% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度。在拋光實驗中，該等漿料係在加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 當天或第二天使用。

表 1

本發明漿料

| 漿料#  | 丙胺酸<br>(重量%) | 研磨劑類型 (重量%)     | pH | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(重量%) |
|------|--------------|-----------------|----|----------------------------------------|
| PS-1 | 0.9          | Fuso PL-2L (1%) | 8  | 0.4                                    |
| PS-2 | 0.9          | Fuso PL-2L (3%) | 8  | 0.4                                    |
| PS-3 | 0.9          | K1598-B12 (1%)  | 8  | 0.4                                    |

表 2

比較漿料

| 漿料#  | 丙胺酸<br>(重量%) | 研磨劑類型 (重量%)     | pH | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(重量%) |
|------|--------------|-----------------|----|----------------------------------------|
| CS-1 | 0.9          | Fuso SH-3 (1%)  | 8  | 0.4                                    |
| CS-2 | 0.9          | Fuso PL-3L (1%) | 8  | 0.4                                    |
| CS-3 | 0.9          | K1598-B25 (1%)  | 8  | 0.4                                    |
| CS-4 | 0.9          | K1598-B25 (3%)  | 8  | 0.4                                    |
| CS-5 | 0.9          | Fuso PL-2 (1%)  | 8  | 0.4                                    |

實例 2

鈷拋光實驗

【0043】 用以上實例 1 中之表 1 及 2 中所公開的漿料進行以下鈷及 TiN 拋光實驗。

表 3

CMP 拋光及清潔條件

|         |                                                                                              |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 拋光工具    | 應用的 MIRRA                                                                                    |
| 拋光墊     | IC1010-聚胺酯；肖氏 D (Shore D) 硬度為 57，30 及 60 μm 平均直徑的閉孔型孔隙及圓形槽，深度、寬度及間距分別為 760、510 及 3,050 μm    |
| 調節器     | Saesol 8031C1-170 μm 金剛石尺寸；40 μm 金剛石凸起及 310 μm 金剛石間距                                         |
| 製程      | 2 PSI (13.8 kPa)、93/87 RPM、200 mL/min (下壓力、壓板轉速/拋光頭轉速、漿料流動速率)                                |
| CMP 後清潔 | Synergy-ATMI PlanarClean™<br>組成：乙醇胺 (1 至 10 重量%)、氫氧化四甲基銨 (1 至 10 重量%)、pH 值 > 13.5 且稀釋度 1:20。 |
| 拋光時間    | Co 晶圓：10 秒且 TiN 晶圓：30 秒 (對 Co 及 TiN 設定不同的拋光時間係因為其去除速率及膜厚度不同，且需要殘留足夠的 Co 膜以準確地量測去除速率)         |

|    |                                                                                        |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 晶圓 | 自 Novati 獲得的 200 mm PVD 鈷晶圓 (約 1700 Å 厚)<br>及自 Wafernet 獲得的 200 mm TiN 晶圓 (約 2000 Å 厚) |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------|

【0044】將經拋光之晶圓傳遞通過流動 ATMI PlanarClean 化學品的 DSS-200 Synergy™ (OnTrak) 雙面晶圓洗滌器，用來自 KLA Tencor 之 RS200 金屬膜厚度量測工具量測鈷及 TiN 去除速率。拋光結果在表 4 中。

表 4

CMP 拋光結果

| 漿料#  | PVD Co RR<br>(Å/min) | TiN RR<br>(Å/min) | 選擇性<br>Co:TiN |
|------|----------------------|-------------------|---------------|
| PS-1 | 2535                 | 57                | 44            |
| PS-2 | 4294                 | 62                | 69            |
| PS-3 | 4766                 | 34                | 140           |
| CS-1 | 4269                 | 1996              | 2             |
| CS-2 | 1290                 | 412               | 3             |
| CS-3 | 2796                 | 1026              | 3             |
| CS-4 | 4256                 | 1698              | 3             |
| CS-5 | 4983                 | 1582              | 3             |

【0045】結果表明，平均粒徑小於 25 nm 的本發明之 CMP 漿料的 Co:TiN 去除速率選擇性值為 44 及更大值。相比之下，平均粒徑為 37 nm 或更大的比較漿料之 Co:TiN 去除速率選擇性值為 3 或更小。與平均粒徑較大的比較漿料相比，本發明之 CMP 漿料顯示 Co:TiN 選擇性的顯著增加。

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】一種化學機械拋光鈷之方法，所述方法包括：

提供包括鈷及 TiN 之基板；

提供化學機械拋光組合物，其包括以下各物作為初始組分：

水；

氧化劑；

至少 0.3 重量%的丙胺酸或其鹽；以及

平均粒徑小於或等於 25 nm 的球形膠態二氧化矽研磨劑；

提供具有拋光表面之化學機械拋光墊；

在所述化學機械拋光墊與所述基板之間的界面處建立動態接觸；以及

將所述化學機械拋光組合物分配至在所述化學機械拋光墊與所述基板之間之界面處或附近的所述化學機械拋光墊之拋光表面上，以去除所述鈷之至少一部分。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中在 200 mm 拋光機上，在壓板轉速為 93 轉/分鐘，拋光頭轉速為 87 轉/分鐘，化學機械拋光組物流動速率為 200 mL/min，標稱下壓力為 13.8 kPa 下，所提供的所述化學機械拋光組合物之鈷去除速率 $\geq 2000 \text{ \AA}/\text{min}$ ；且其中所述化學機械拋光墊包括含有聚合物空心微粒及聚胺酯浸漬之非編織襯墊的聚胺酯拋光層。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所提供的所述化學機械拋光組合物包括以下各物作為初始組分：

所述水；

所述氧化劑，其中所述氧化劑係過氧化氫；

0.3 重量%至 5 重量%的所述丙胺酸或其鹽；以及

所述膠態二氧化矽研磨劑，其中所述球形膠態二氧化矽研磨劑之平均粒徑係 5 nm 至 25 nm 且具有負  $\zeta$  電位；且

其中所述化學機械拋光組合物之 pH 值係 6 或更大。

【第4項】如申請專利範圍第 3 項所述的方法，其中在 200 mm 拋光機上，在壓板轉速為 93 轉/分鐘，拋光頭轉速為 87 轉/分鐘，化學機械拋光組物流動速率為 200 mL/min，標稱下壓力為 13.8 kPa 下，所提供的所述化學機械拋光組合物之鈷去除速率 $\geq 2000$  Å/min；且其中所述化學機械拋光墊包括含有聚合物空心微粒及聚胺酯浸漬之非編織襯墊的聚胺酯拋光層。

【第5項】如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所提供的所述化學機械拋光組合物包括以下各物作為初始組分：

所述水；

0.1 重量%至 2 重量%的所述氧化劑，其中所述氧化劑係過氧化氫；

0.3 重量%至 5 重量%的所述丙胺酸或其鹽；以及

0.01 重量%至 10 重量%的所述球形膠態二氧化矽研磨劑，其平均粒徑係 10 nm 至 24 nm；且

其中所述化學機械拋光組合物之 pH 值係 7 至 9。

【第6項】如申請專利範圍第 5 項所述的方法，其中在 200 mm 拋光機上，在壓板轉速為 93 轉/分鐘，拋光頭轉速為 87 轉/分鐘，化學機械拋光組物流動速率為 200 mL/min，標稱下壓力為 13.8 kPa 下，所提供的所述化學機械拋光組合物之鈷去除速率 $\geq 2000$  Å/min；且其中所述化學機械拋光墊包括含有聚合物空心微粒及聚胺酯浸漬之非編織襯墊的聚胺酯拋光層。

【第7項】如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所提供的所述化學機械拋光組合物包括以下各物作為初始組分：

所述水；

0.1 重量%至 1 重量%的所述氧化劑，其中所述氧化劑係過氧化氫；

0.3 重量%至 1 重量%的所述丙胺酸或其鹽；以及

1 重量%至 3 重量%的所述球形膠態二氧化矽研磨劑，其粒徑係 20 nm 至 23 nm；且

其中所述化學機械拋光組合物之 pH 值係 7.5 至 9。

【第8項】如申請專利範圍第 7 項所述的方法，其中在 200 mm 拋光機上，在壓板轉速為 93 轉/分鐘，拋光頭轉速為 87 轉/分鐘，化學機械拋光組物流動速率為 200 mL/min，標稱下壓力為 13.8 kPa 下，所提供的所述化學機械拋光組合物之鈷去除速率 $\geq 2000 \text{ \AA}/\text{min}$ ；且其中所述化學機械拋光墊包括含有聚合物空心微粒及聚胺酯浸漬之非編織襯墊的聚胺酯拋光層。

【第9項】如申請專利範圍第 1、3、5 及 7 項中任一項所述的方法，其中，所述化學機械拋光組合物還包括選自由腐蝕抑制劑、殺生物劑、pH 調節劑、陰離子聚合物及界面活性劑組成之群組的至少一種組分。