



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202003732 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：108139403

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 17 日

(51)Int. Cl.：

C09G1/02 (2006.01)**C09K3/14 (2006.01)****H01L21/304 (2006.01)****B24B37/00 (2012.01)**

(30)優先權：2017/08/17 美國

62/546914

2018/08/13 美國

16/101869

(71)申請人：美商慧盛材料美國責任有限公司(美國) VERSUM MATERIALS US, LLC (US)
美國

(72)發明人：史 曉波 SHI, XIAOBO (US)；梅特茲 羅拉 M MATZ, LAURA M. (US)；李 克遠 LI, CHRIS KEH-YEUAN (US)；蔡 明蒔 TSAI, MING-SHIH (US)；潘 保嘉 PAN, PAO CHIA (US)；謝 昌哲 HSIEH, CHAD CHANG-TSE (US)；楊 榮澤 YANG, RUNG-JE (US)；路 布雷克 J LEW, BLAKE J. (US)；歐尼爾 馬克李納德 O'NEILL, MARK LEONARD (CA)；德瑞斯基-科瓦奇 艾格尼斯 DERECSKEI-KOVACS, AGNES (US)

(74)代理人：陳展俊

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 42 頁

(54)名稱

用於銅及矽通孔(TSV)應用的化學機械平坦化(CMP)組合物及其方法

(57)摘要

本發明提供一種化學機械平坦化(CMP)調配物，其提供用於寬廣或先進節點的銅或矽通孔(TSV)且具有高及可調整的 Cu 移除速率及低銅表面凹陷。該 CMP 組合物提供高 Cu 膜對其它阻障層，諸如 Ta、TaN、Ti 及 TiN；及介電膜，諸如 TEOS、低 k 及超低 k 膜之選擇性。該 CMP 研磨調配物包含溶劑、研磨料、至少三種選自於由胺基酸、胺基酸衍生物、有機胺及其組合所組成之群的螯合劑，其中該至少一種螯合劑係胺基酸或胺基酸衍生物。額外地，在該調配物中使用有機四級銨鹽、腐蝕抑制劑、氧化劑、pH 調整劑及抗微生物劑。

Provided are Chemical Mechanical Planarization (CMP) formulations that offer high and tunable Cu removal rates and low copper dishing for the broad or advanced node copper or Through Silicon Via (TSV). The CMP compositions provide high selectivity of Cu film vs. other barrier layers, such as Ta, TaN, Ti, and TiN, and dielectric films, such as TEOS, low-k, and ultra low-k films. The CMP polishing formulations comprise solvent, abrasive, at least three chelators selected from the group consisting of amino acids, amino acid derivatives, organic amine, and combinations therefor; wherein at least one chelator is an amino acid or an amino acid derivative. Additionally, organic quaternary ammonium salt, corrosion inhibitor, oxidizer, pH adjustor and biocide are used in the formulations.

指定代表圖：

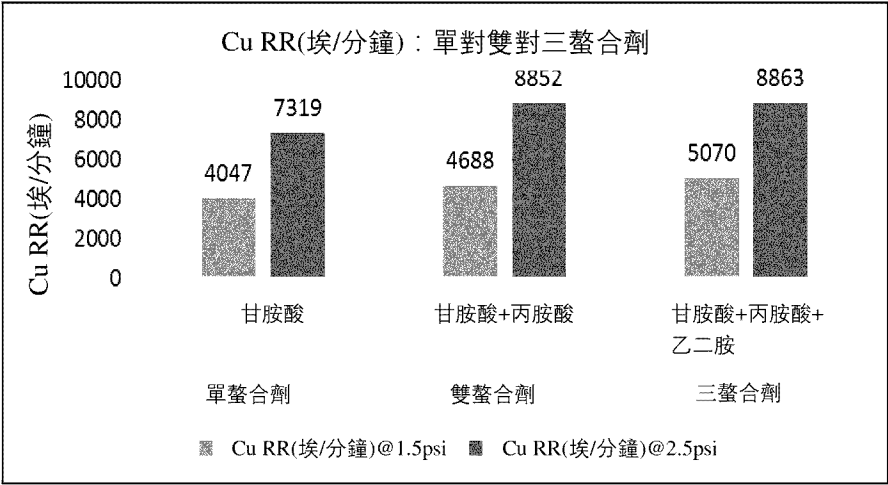


圖 1

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於銅及矽通孔(TSV)應用的化學機械平坦化
(CMP)組合物及其方法

【英文發明名稱】

CHEMICAL MECHANICAL PLANARIZATION
(CMP) COMPOSITION AND METHODS
THEREFORE FOR COPPER AND THROUGH
SILICON VIA (TSV) APPLICATIONS

【技術領域】

【0001】 相關申請案之相互參照

本申請案主張2017年8月17日提出的美國臨時專利申請案62/546,914之優先權，其整體內容於此以參考之方式併入本文用於全部允許的目的。

【0002】 發明領域

本發明廣泛關於一種半導體晶圓之化學機械平坦化或化學機械研磨(CMP)。更特別是，本發明係關於一種用於寬廣或先進節點(advanced node)的銅或矽通孔(TSV) CMP應用且具有高及可調整的移除速率與低表面凹陷之調配物。在本發明中，CMP研磨調配物、CMP研磨組合物或CMP研磨漿體可互換。

【先前技術】

【0003】 銅由於其低電阻率、高信賴度及可擴展性係現在的積體電子裝置製造所選擇使用於連接器金屬的材料。需要銅化學機械平坦化方法以從鑲嵌式溝槽結構移除

銅覆蓋層，同時以低金屬損失達成整體平坦化。

【0004】伴隨著先進技術節點，減少金屬表面凹陷及金屬損失之需求漸漸變重要。任何新型的研磨調配物亦必需維持高移除速率、對阻障材料有高選擇性及低缺陷。

【0005】先述技藝已有銅的CMP，例如，在US 9,305,806、US 20160314989、US 20130092651、US 20130078811、US 8,679,980、US 8,791,019、US 8,435,421、US 7,955,520、US 20130280910、US 20100221918、US 8,236,695、TW I385226、US 20120094490、US 7,955,520、US 20040175942、US 6773476及US 8236695中。

【0006】但是，所揭示出的調配物無法符合先進技術節點之變得越來越具挑戰性的高移除速率及低表面凹陷性能需求。

【發明內容】

【0007】本發明揭示出一種已發展出而符合先進技術節點之低表面凹陷及高移除速率的需求挑戰之整體銅CMP研磨調配物。

【0008】於本文中描述出一種用於銅或矽通孔(TSV)CMP應用之CMP研磨組合物、方法及系統。

【0009】在一個態樣中，本發明於此提供一種銅整體化學機械研磨(CMP)或矽通孔(TSV)組合物，其包含：

- a) 研磨料；
- b) 三螯合劑；

- c)腐蝕抑制劑；
- d)有機四級銨鹽；
- e)氧化劑；
- f) 水；及選擇性的
- g) 抗微生物劑；
- h) pH調整劑；

其中

該三螯合劑係選自於由胺基酸、胺基酸衍生物、有機胺及其組合所組成之群，其中至少一種螯合劑係胺基酸或胺基酸衍生物；及

該組合物的pH係3.0至12.0，較佳為5.5至7.5及更佳為7.0至7.35。

【0010】 在另一個態樣中，本發明提供一種使用化學機械研磨或矽通孔(TSV)組合物來化學機械研磨半導體基材的至少一個銅或含銅表面之方法，其包含下列步驟：

- 1.提供該半導體基材；
- 2.提供一研磨墊；
- 3.提供該化學機械研磨或矽通孔(TSV)組合物，其包含：

- a)研磨料；
- b)三螯合劑；
- c)腐蝕抑制劑；
- d)有機四級銨鹽；
- e)氧化劑；

f) 水；及選擇性的

g) 抗微生物劑；

h) pH調整劑；

其中

該三螯合劑係選自於由胺基酸、胺基酸衍生物、有機胺及其組合所組成之群，其中至少一種螯合劑係胺基酸或胺基酸衍生物；及

該組合物的pH係3.0至12.0，較佳為5.5至7.5及更佳為7.0至7.35；

4.讓該至少一個銅或含銅表面與該研磨墊及該組合物接觸；及

5.研磨該至少一個銅或含銅表面；

其中該表面的至少一部分係與該研磨墊及組合物二者接觸。

【0011】 在更另一個態樣中，本發明提供一種選擇性化學機械研磨的方法，其包含下列步驟：

a)提供一具有至少一個表面的半導體基材，其中該表面包括一第一材料及至少一種第二材料；

b)提供一研磨墊；

c)提供一化學機械研磨或矽通孔(TSV)組合物，其包含：

1)研磨料；

2)三螯合劑；

3)腐蝕抑制劑；

- 4)有機四級銨鹽；
- 5)氧化劑；
- 6) 水；及選擇性的
- 7) 抗微生物劑；
- 8) pH調整劑；

其中

該三螯合劑係選自於由胺基酸、胺基酸衍生物、有機胺及其組合所組成之群，其中至少一種螯合劑係胺基酸或胺基酸衍生物；及

該組合物的pH係3.0至12.0，較佳為5.5至7.5及更佳為7.0至7.35；及該Cu研磨組合物的pH係約3.0至約12.0；

- d)讓該至少一個表面與該研磨墊及該組合物接觸；
- e)研磨該至少一個表面以選擇性移除該第一材料；

其中該第一材料的移除速率對該至少一種第二材料的移除速率係等於或大於500：1，較佳為1000：1及更佳為3000：1；及

該第一材料係銅及該至少一種第二材料係選自於由下列所組成之群：阻障層，諸如Ta、Ta_N、Ti及Ti_N膜；介電層，諸如TEOS、低k及超低k膜。

【0012】在更另一個態樣中，本發明提供一種化學機械研磨半導體基材的至少一個銅或含銅表面之系統，其包含：

- 1.該半導體基材；

2.一研磨墊；

3.一化學機械研磨或矽通孔(TSV)組合物，其包含：

- a)研磨料；
- b)三螯合劑；
- c)腐蝕抑制劑；
- d)有機四級銨鹽；
- e) 水；及選擇性的
- f)抗微生物劑；
- g) pH調整劑；

其中

該三螯合劑係選自於由胺基酸、胺基酸衍生物、有機胺及其組合所組成之群，其中至少一種螯合劑係胺基酸或胺基酸衍生物；及

該組合物的pH係3.0至12.0，較佳為5.5至7.5及更佳為7.0至7.35；

其中該至少一個銅或含銅表面的至少一部分係與該研磨墊及該化學機械研磨或矽通孔(TSV)組合物二者接觸。

【0013】 本文所揭示的Cu整體CMP研磨組合物所使用之研磨顆粒包括但不限於下列：膠體氧化矽或高純度膠體氧化矽；在膠體氧化矽的晶格內由其它金屬氧化物摻雜之膠體氧化矽顆粒，諸如摻雜氧化鋁的二氧化矽顆粒；膠體氧化鋁，包括 α -、 β -及 γ -型式的氧化鋁；膠體及光活性二氧化鈦、氧化鈾、膠體氧化鈾；奈米尺寸的無機金屬氧

化物顆粒，諸如氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯、二氧化鈾等等；奈米尺寸的鑽石顆粒、奈米尺寸的氮化矽顆粒；單峰、雙峰、多峰膠體研磨顆粒；有機聚合物基底的軟研磨料、經表面塗佈或修改的研磨料、或其它複合物顆粒、及其混合物。

【0014】該有機四級銨鹽包括但不限於膽鹼鹽，諸如膽鹼碳酸氫鹽；或在膽鹼與其它陰離子抗衡離子間形成的全部其它鹽。

【0015】該腐蝕抑制劑包括但不限於在其芳香環中包括氮原子之雜芳香族化合物家族，諸如1,2,4-三唑、苯并三唑及苯并三唑衍生物、四唑及四唑衍生物、咪唑及咪唑衍生物、苯并咪唑及苯并咪唑衍生物、吡唑及吡唑衍生物、及四唑及四唑衍生物。

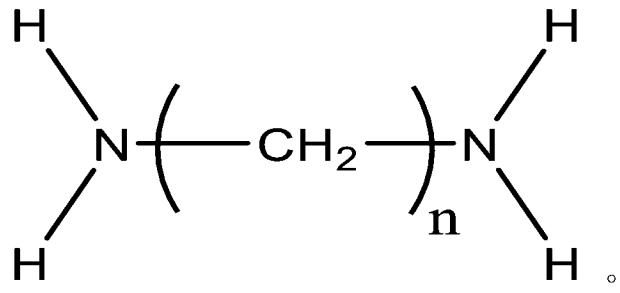
【0016】該抗微生物劑包括但不限於來自 Dow Chemical Co.的Kathon™、Kathon™ CG/ICP II。它們具有5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮及2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮之活性成份。

【0017】該氧化劑包括但不限於過碘酸、過氧化氫、碘酸鉀、過錳酸鉀、過硫酸銨、鉬酸銨、硝酸鐵、硝酸、硝酸鉀及其混合物。

【0018】該胺基酸及胺基酸衍生物包括但不限於甘胺酸、D-丙胺酸、L-丙胺酸、DL-丙胺酸、β-丙胺酸、纈胺酸、白胺酸、異白胺酸、苯基胺、脯胺酸、絲胺酸、酥胺酸、酪胺酸、麩醯胺酸、天冬醯胺、麩胺酸、天冬胺酸、

色胺酸、組胺酸、精胺酸、離胺酸、甲硫胺酸、半胱胺酸、亞胺基二醋酸及其組合。

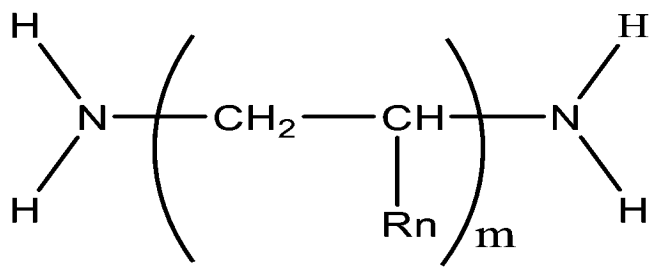
【0019】該有機胺螯合劑具有如下列描出的通用分子結構：



【0020】該有機胺分子在該分子的二端上具有二個一級胺官能基作為終端基團。n係2至12的數字，諸如具有n=2的乙二胺、具有n=3的丙二胺、具有n=4的丁二胺等等。

【0021】該具有二個一級胺部分的有機二胺化合物可描述為二元螯合劑。

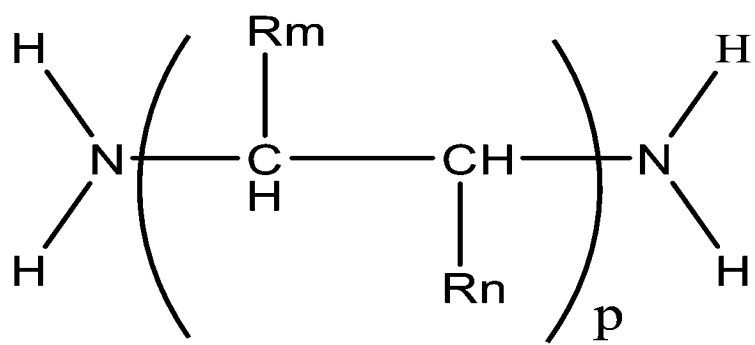
【0022】該連結至二個終端一級胺官能基的烷基亦包括分枝烷基，這些分枝烷基的通用分子結構係於下列描出：



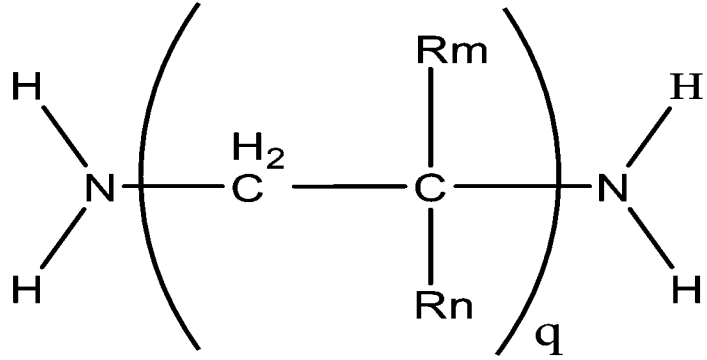
其中Rn代表含有n個碳原子的有機烷基，其中n可係1至12的數字，m具有2至12的數字範圍。

【0023】該有機二胺分子亦可在二個終端一級胺官能基間具有該分枝烷基作為連結基團。

【0024】 下列顯示出該有機胺分子的另一種結構。R_n及R_m可係相同的或各別含有n個碳原子及m個碳原子的不同烷基，其中n及m可係1至12的數字。p可係2至12的數字。

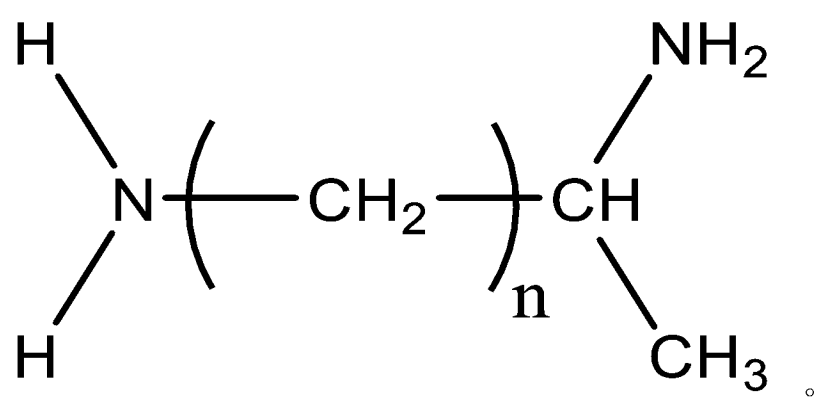


【0025】 另一種型式的分枝烷基連結劑具有下列通用分子結構：



其中R_n及R_m基團係鍵結至相同碳原子。R_n及R_m可係相同的或各別含有n個碳原子及m個碳原子的不同烷基，其中n及m可係1至12的數字。q可係2至12的數字。

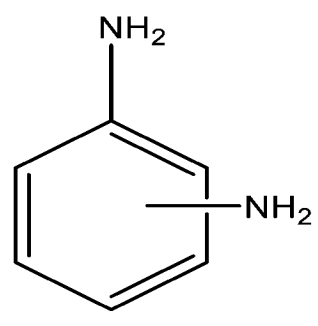
【0026】 在本文的發明Cu CMP漿體中，亦可使用具有其它分子結構之有機二胺分子作為螯合劑，諸如具有下列通用分子結構之那些有機二胺分子：



【0027】此等有機二胺分子可具有n係1至12的數字，及可描述為具有一個終端一級胺官能基及另一個接附至在該分子的其它末端上之β碳原子的一級有機胺之有機二胺。同樣地，該第二一級胺官能基亦可鍵結至在其它位置諸如β、γ等等處的其它碳原子，及該第一一級胺官能基團仍然維持作為在相同分子中的終端一級胺官能基。

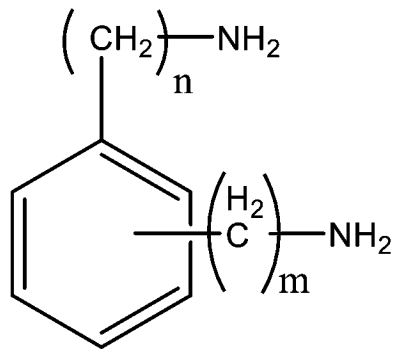
【0028】在本文的發明Cu CMP漿體中，可使用任何具有二個一級有機胺基團的其它非芳香族有機二胺分子作為該三種螯合劑之一。

【0029】在本文的發明Cu CMP漿體中，可選擇性使用任何具有二個一級胺官能基的芳香族有機分子作為該三種螯合劑之一。例如，該芳香族有機胺具有如下列描出的通用分子結構：



；

或如下列：



【0030】在上述列出的通用芳香族有機二胺結構中，於鄰或間位置處具有二個一級胺官能基，其中n可係1至12及m亦可係1至12；亦在相同分子中，n可等於m。在其它情況中，n亦可與m不同。

【圖式簡單說明】

【0031】圖1顯示出含有單、雙及三螯合劑之調配物的Cu研磨結果。

【0032】圖2顯示出含有單及三螯合劑之調配物的Cu表面凹陷結果。

【0033】圖3顯示出含三螯合劑與含及不含膽鹼碳酸氫鹽的調配物之Cu表面凹陷結果。

【0034】圖4顯示出含有單、雙及三螯合劑的調配物之Cu缺陷(0.2微米)計數結果。

【實施方式】

【0035】因為工業標準趨向於朝向較小的裝置構形，對持續發展出用於寬廣及先進節點應用且給予高及可調整的Cu移除速率及低Cu表面凹陷之新型Cu整體金屬研磨漿體有需求。

【0036】本文所描述的銅整體CMP或矽通孔(TSV)研磨組合物滿足下列需求：高及可調整的Cu膜移除速率、在銅與介電膜間有高選擇性、在銅與阻障膜間有高選擇性、橫越多種寬Cu線構形有低及更均勻的Cu線表面凹陷、及透過使用合適的腐蝕抑制劑而有較好的Cu膜腐蝕保護性。

【0037】該Cu CMP研磨組合物包含三螯合劑，即，三種螯合劑；有機四級銨鹽，作為額外的Cu表面凹陷及缺陷減少劑；Cu腐蝕抑制劑，用以有效率地保護Cu腐蝕；研磨料，諸如奈米尺寸的高純度膠體氧化矽；氧化劑，諸如過氧化氫；及水，作為溶劑。

【0038】該Cu CMP研磨組合物提供高及可調整的Cu移除速率；及低阻障膜及介電膜移除速率，此提供非常高及想要的Cu膜對其它阻障膜諸如Ta、TaN、Ti及TiN，及介電膜諸如TEOS、低k及超低k膜之選擇性；及低的Cu表面凹陷；及橫越寬Cu線構形有更均勻的Cu表面凹陷。

【0039】本文的發明Cu化學機械研磨組合物亦提供無墊污染之Cu CMP性能，此允許延長研磨墊壽命及亦允許更穩定的結束點偵測。

【0040】本文所揭示的Cu整體CMP研磨組合物所使用之研磨顆粒包括但不限於下列：膠體氧化矽或高純度膠體氧化矽；在膠體氧化矽的晶格中由其它金屬氧化物摻雜之膠體氧化矽顆粒，諸如摻雜氧化鋁的二氧化矽顆粒；膠體氧化鋁，包括 α -、 β -及 γ -型式的氧化鋁；膠體及光活性

二氧化鈦、氧化鈾、膠體氧化鈾；奈米尺寸的無機金屬氧化物顆粒，諸如氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯、二氧化鈾等等；奈米尺寸的鑽石顆粒、奈米尺寸的氮化矽顆粒；單峰、雙峰、多峰膠體研磨顆粒；有機聚合物基底的軟研磨料、經表面塗佈或修改的研磨料、或其它複合物顆粒、及其混合物。

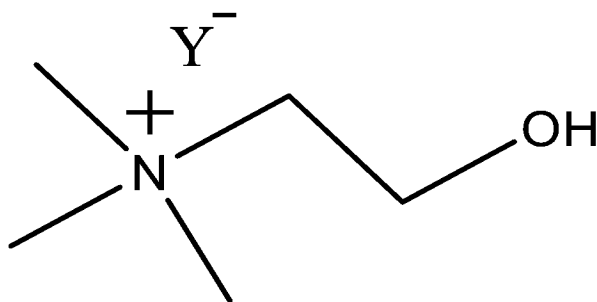
【0041】該膠體氧化矽可從矽酸鹽製得，該高純度膠體氧化矽可從TEOS或TMOS製得。該膠體氧化矽或高純度膠體氧化矽可具有單峰或多峰之窄或寬的顆粒尺寸分佈、多種尺寸及多種形狀，包括球形、繭形、團聚形及其它形狀。

【0042】該奈米尺寸顆粒亦可具有不同形狀，諸如球形、繭形、團聚形及其它。

【0043】本發明之Cu整體CMP研磨組合物較佳包括0.0025重量%至25重量%的研磨料，較佳的研磨料濃度範圍係0.0025重量%至2.5重量%。最佳的研磨料濃度範圍係0.005重量%至0.15重量%。

【0044】該有機四級銨鹽包括但不限於膽鹼鹽，諸如膽鹼碳酸氫鹽；或在膽鹼與其它陰離子抗衡離子間形成之全部其它鹽。

【0045】該膽鹼鹽可具有顯示在下列的通用分子結構：



其中該陰離子Y⁻可係碳酸氫鹽、氫氧化物、對-甲苯-磺酸鹽、酒石酸氫鹽及其它合適的陰離子抗衡離子。

【0046】該CMP漿體包括0.0005重量%至0.25重量%的四級銨鹽，較佳的濃度範圍係0.001重量%至0.05重量%及最佳的濃度範圍係0.002重量%至0.01重量%。

【0047】可使用多種過氧無機或有機氧化劑或其它型式的氧化劑來將該金屬銅膜氧化成氧化銅類之混合物，以便讓其與螯合劑及腐蝕抑制劑快速反應。該氧化劑包括但不限於過碘酸、過氧化氫、碘酸鉀、過錳酸鉀、過硫酸銨、鉬酸銨、硝酸鐵、硝酸、硝酸鉀及其混合物。較佳的氧化劑係過氧化氫。

【0048】該CMP漿體包括0.1重量%至10重量%的氧化劑，較佳的濃度範圍係0.25重量%至3重量%及最佳的濃度範圍係0.5重量%至2.0重量%。

【0049】於所揭示的銅整體CMP漿體中所使用之腐蝕抑制劑可係先述技藝所報導的那些腐蝕抑制劑。該腐蝕抑制劑包括但不限於在其芳香環中包括氮原子的雜芳香族化合物家族，諸如1,2,4-三唑、苯并三唑及苯并三唑衍生物、四唑及四唑衍生物、咪唑及咪唑衍生物、苯并咪唑及

苯并咪唑衍生物、吡唑及吡唑衍生物、及四唑及四唑衍生物。

【0050】該CMP漿體包括0.005重量%至0.5重量%的腐蝕抑制劑，較佳的濃度範圍係0.01重量%至0.1重量%及最佳的濃度範圍係0.025重量%至0.05重量%。

【0051】可使用一具有活性成份的抗微生物劑，以提供本發明的Cu化學機械研磨組合物有更穩定的閑置時間。

【0052】該抗微生物劑包括但不限於來自Dow Chemical Co.的Kathon™、Kathon™ CG/ICP II。它們具有5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮及2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮之活性成份。

【0053】該CMP漿體包括0.0001重量%至0.05重量%的抗微生物劑，較佳的濃度範圍係0.0002重量%至0.025重量%及最佳的濃度範圍係0.002重量%至0.01重量%。

【0054】可選擇性使用酸性或鹼性化合物或pH調整試劑，以允許將該Cu整體CMP研磨組合物之pH調整至最佳化的pH值。

【0055】該pH調整試劑包括但不限於下列：硝酸、鹽酸、硫酸、磷酸、其它無機或有機酸及其混合物。該pH調整試劑亦包括鹼性pH調整試劑，諸如氫化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銨、氫氧化四烷基銨、有機胺、及能夠使用來將pH朝向更鹼性方向調整的其它化學試劑。

【0056】該CMP漿體包括0重量%至1重量%的pH調整劑，較佳的濃度範圍係0.01重量%至0.5重量%及最佳的

濃度範圍係0.1重量%至0.25重量%

【0057】該Cu研磨組合物的pH係約3.0至約12.0，較佳的pH範圍係5.5至7.5及最佳的pH範圍係7.0至7.35。

【0058】該CMP漿體包括0.1重量%至18重量%的三種螯合劑，較佳的濃度範圍係0.5重量%至10重量%及最佳的濃度範圍係1.0重量%至2.5重量%。

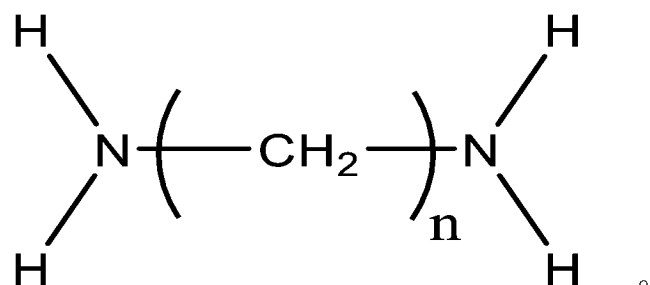
【0059】該三種螯合劑係選自於由胺基酸、胺基酸衍生物、有機胺及其組合所組成之群，其中該至少一種螯合劑係胺基酸或胺基酸衍生物。例如，該三種或三螯合劑可係下列之組合：任何三種胺基酸、三種胺基酸衍生物、或二種胺基酸加上一種有機胺、或一種胺基酸加上一種胺基酸衍生物加上一種有機胺、或二種有機胺加上一種胺基酸、及或二種有機胺加上一種胺基酸衍生物。至於特定實施例，該三螯合劑可係甘胺酸、丙胺酸與乙二胺。

【0060】使用該三種螯合劑作為錯合劑以最大化其與氧化的Cu膜表面之反應，而形成可在Cu CMP製程期間快速移除的較軟Cu-螯合劑層，因此達成高及可調整的Cu移除速率及低銅表面凹陷而用於寬廣或先進節點的銅或TSV(矽通孔)CMP應用。

【0061】該胺基酸及胺基酸衍生物包括但不限於甘胺酸、D-丙胺酸、L-丙胺酸、DL-丙胺酸、β-丙胺酸、纈胺酸、白胺酸、異白胺酸、苯基胺、脯胺酸、絲胺酸、酥胺酸、酪胺酸、麩醯胺酸、天冬醯胺、麩胺酸、天冬胺酸、色胺酸、組胺酸、精胺酸、離胺酸、甲硫胺酸、半胱胺酸、

亞胺基二醋酸等等。

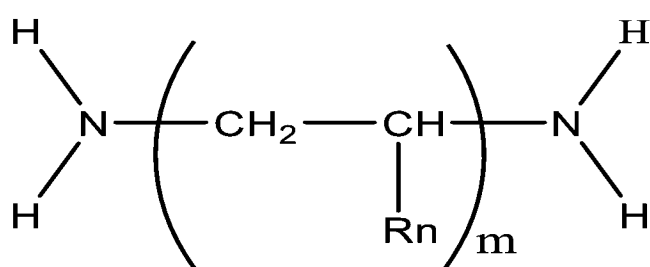
【0062】該有機胺螯合劑具有如下列描出的通用分子結構：



【0063】該有機胺分子在該分子的二端上具有二個一級胺官能基作為終端基團。n係2至12的數字，諸如具有n=2的乙二胺、具有n=3的丙二胺、具有n=4的丁二胺等等。

【0064】該具有二個一級胺部分的有機二胺化合物可描述為二元螯合劑。

【0065】該連結至二個終端一級胺官能基的烷基亦包括分枝烷基，這些分枝烷基的通用分子結構係於下列描出：

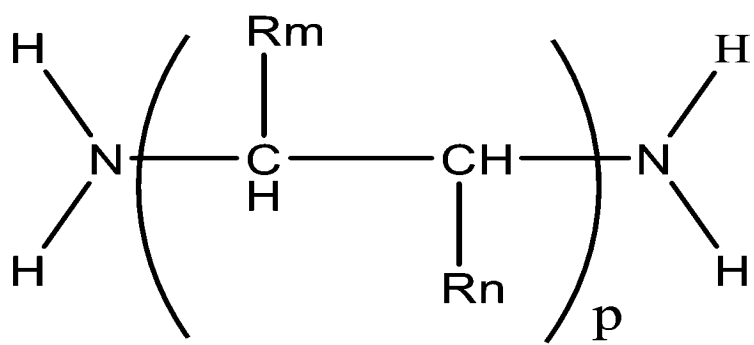


其中R_n代表含有n個碳原子的有機烷基，其中n可係1至12的數字，m係具有範圍2至12的數字。

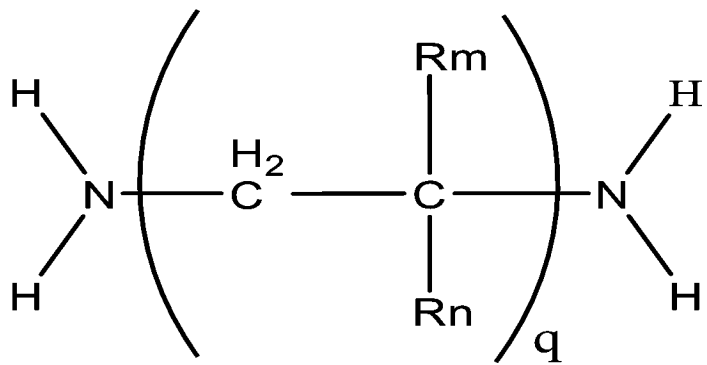
【0066】該有機二胺分子亦可在二個終端一級胺官能基間具有該分枝烷基作為連結基團。

【0067】下列顯示出該有機胺分子的另一種結構。R_n

及R_m可係相同的或各別含有n個碳原子及m個碳原子的不同烷基，其中n及m可各自獨立地係1至12的數字。p可係2至12的數字。

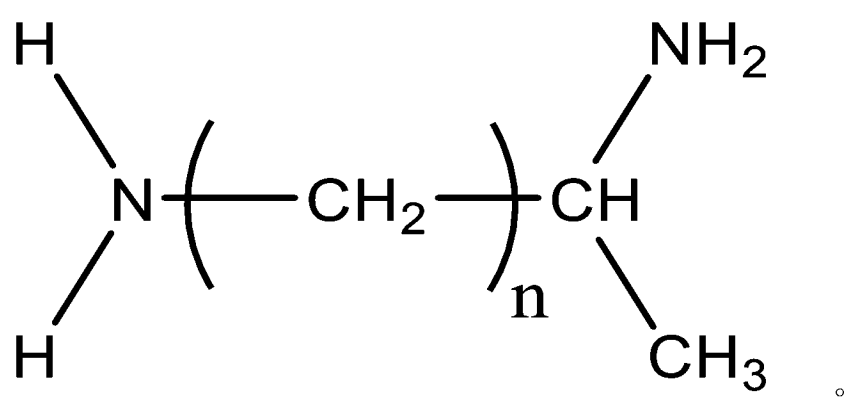


【0068】另一種型的分枝烷基連結劑具有下列通用分子結構：



其中R_n及R_m基團係鍵結至相同碳原子。R_n及R_m可係相同的或各別含有n個碳原子及m個碳原子的不同烷基，其中n及m可各自獨立地係1至12的數字。q可係2至12的數字。

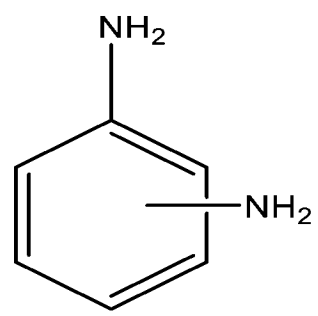
【0069】在本文的發明Cu CMP漿體中，亦可使用具有其它分子結構之有機二胺分子作為螯合劑，諸如具有下列通用分子結構的那些有機二胺分子：



【0070】此等有機二胺分子可各自獨立地具有n係1至12的數字，及可描述為具有一個終端一級胺官能基及另一個接附至在該分子的其它末端上之β碳原子的一級有機胺之有機二胺。同樣地，該第二一級胺官能基亦可鍵結至在其它位置諸如β、γ等等處的其它碳原子，及該第一一級胺官能基團仍然維持作為在相同分子中的終端一級胺官能基。

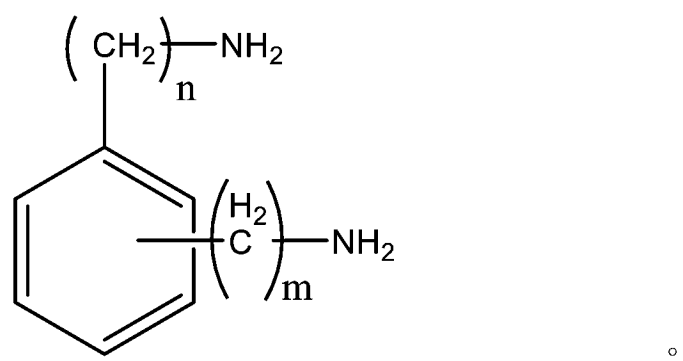
【0071】在本文的發明Cu CMP漿體中，可使用任何具有二個一級有機胺基團的其它非芳香族有機二胺分子作為該三種螯合劑之一。

【0072】在本文的發明Cu CMP漿體中，可選擇性使用任何具有二個一級胺官能基的芳香族有機分子作為該三種螯合劑之一。例如，該芳香族有機胺具有如下列描出的通用分子結構：



；

或如下列：



【0073】在上述列出的通用芳香族有機二胺結構中，於鄰或間位置處具有二個一級胺官能基，其中n可係1至12及m亦可係1至12；亦在相同分子中，n可等於m。在其它情況中，n亦可與m不同。

【0074】於本文中所描述的相關方法伴隨著使用前述提及之組合物來化學機械平坦化一包含銅的基材。在該方法中，以面向下將該基材(例如，含有Cu表面或Cu栓的晶圓)放置在一研磨墊上，其中該墊係固定地接附至該CMP研磨器的可轉動平台。在此方式中，該欲研磨及平坦化的基材係放置成與該研磨墊直接接觸。使用晶圓攜載系統或研磨頭來適當地托住該基材及在CMP加工期間對著該基材的背部施加向下壓力，同時轉動該平台與基材。在CMP加工期間，於該墊上施加(通常連續地)該研磨組合物(漿體)以實現材料移除而平坦化該基材。

【0075】於本文中所描述的研磨組合物及相關方法係對廣泛多種基材之CMP有效，包括大部分具有的基材，特別對研磨銅基材有用。

實驗部分

研磨墊--在Cu CMP期間使用由Dow Chemicals Company
供應的研磨墊、IC1010墊或其它研磨墊。

參數：

Å：埃，長度單位

BP：背壓，以psi單位計

CMP：化學機械平坦化=化學機械研磨

CS：載體速度

DF：向下力量：在CMP期間施加的壓力，單位psi

min：分鐘

ml：毫升

mV：毫伏特

psi：每平方英吋的磅數

PS：研磨工具的平台旋轉速度，以rpm(每分鐘的轉數)計

SF：研磨組合物流，毫升/分鐘

移除速率

Cu RR 1.5 psi--在CMP工具的1.5 psi向下壓力下所測量
之銅移除速率

Cu RR 2.5 psi--在CMP工具的2.5 psi向下壓力下所測量
之銅移除速率

通用實驗程序

【0076】全部百分比皆係重量百分比，除非其它方面有指示出。在下列顯現出的實施例中，使用下列提供之程序及實驗條件來進行CMP實驗。在實施例中所使用的CMP工具係由Applied Materials，3050 Boweres Avenue，Santa Clara，California，95054製造之300毫米LK®研磨器，或Mirra®研磨器。在該平台上使用由Dow Chemicals Company供應的IC1010墊或其它型式的研磨墊，用於毯覆晶圓研磨研究。該等墊藉由研磨25片虛擬氧化物(藉由電漿輔助CVD，從TEOS前驅物PETEOS沈積)晶圓進行磨合。為了評定該工具設定及墊磨合，使用由Planarization Platform of Air Products Chemicals Inc.供應之Syton®OX-K膠體氧化矽，在基線條件下研磨二片PETEOS監控器。使用具有厚度10.8K埃的毯覆Cu晶圓、Ta及TEOS毯覆晶圓進行研磨實驗。這些毯覆晶圓係購買自Silicon Valley Microelectronics，1150 Campbell Ave，CA，95126。

操作實施例

【0077】在下列操作實施例中，該含有單螯合劑的Cu漿體組合物包含0.713重量%甘胺酸、0.0323重量%1,2,4-三唑、0.00644重量%高純度膠體氧化矽及0.00018重量%抗微生物劑。該含有雙螯合劑的Cu漿體#1組合物包含0.5重量%甘胺酸、0.70625重量%丙胺酸、0.03525重量%1,2,4-三唑、0.01042重量%高純度膠體氧化矽及

0.00016重量%抗微生物劑。該含有三螯合劑的Cu漿體#2組合物包含0.5重量%甘胺酸、0.70625重量%丙胺酸、0.0012重量%乙二胺、0.00289重量%膽鹼碳酸氫鹽、0.03525重量%1,2,4-三唑、0.01042重量%高純度膠體氧化矽及0.00016重量%抗微生物劑。

【0078】這三種列出的調配物全部在使用點時各別使用1.0重量%之 H_2O_2 作為氧化劑。該CMP研磨組合物具有pH在7.00至7.35間。

實施例1

【0079】使用該Cu整體CMP研磨組合物的研磨結果係列在表1中及於圖1中描出。

【0080】該單螯合劑係甘胺酸；該雙螯合劑係甘胺酸與丙胺酸(該丙胺酸包括DL-丙胺酸、D-丙胺酸及L-丙胺酸)；該三螯合劑係甘胺酸、丙胺酸與乙二胺；在三螯合劑基底的研磨組合物中，亦使用有機四級銨鹽、膽鹼碳酸氫鹽。

表1。三或雙螯合劑Cu漿體對單螯合劑Cu漿體在Cu移除速率上的效應

樣品	在 1.5 psi DF 下的 Cu 移除(埃/分鐘)	在 2.5 psi DF 下的 Cu 移除速率(埃/分鐘)
含有單螯合劑甘胺酸的 Cu 漿體	4047	7319
含有雙螯合劑甘胺酸+DL-丙胺酸的 Cu 漿體#1	4688	8852
含有三螯合劑甘胺酸+DL-丙胺酸+乙二胺+膽鹼碳酸氫鹽的 Cu 漿體#2	5070	8863

【0081】 當使用三螯合劑基底的Cu CMP研磨組合物時，本文的Cu CMP研磨組合物給予高及相容的Cu膜移除速率。

【0082】 該雙螯合劑基底的Cu漿體在1.5 psi DF下提供比該單螯合劑基底的Cu漿體高16%之Cu移除速率，及在2.5 psi DF下比該單螯合劑基底的Cu漿體高21%之Cu移除速率。

【0083】 該三螯合劑基底的Cu漿體在1.5 psi DF下提供比該單螯合劑基底的Cu漿體高25%之Cu移除速率，及在2.5 psi DF下比該單螯合劑基底的Cu漿體高22%之Cu移除速率。

【0084】 該三螯合劑基底的Cu漿體亦在1.5 psi DF下提供比該雙螯合劑基底的Cu漿體高8%之Cu移除速率。

【0085】 在1.5 psi DF下增加8%的Cu移除速率主要產生自使用第三螯合劑乙二胺，其係一二元螯合劑且非常

有效地與Cu氧化物反應而形成可溶於水的Cu-乙二胺複合物，此隨後在Cu CMP製程期間移除。

實施例2

【0086】該含或不含膽鹼碳酸氫鹽作為額外添加劑之三螯合劑基底的Cu CMP研磨組合物，及該單螯合劑基底的Cu研磨組合物在寬Cu線構形表面凹陷上之研磨效應係顯示在表2中及於圖2及圖3中描出。

表2。寬Cu線表面凹陷：單螯合劑Cu漿體對三螯合劑Cu漿體

樣品	在 50x50 μM 上的平均 Cu 表面凹陷(埃)	在 10x10 μM 上的平均 Cu 表面凹陷(埃)	在 9x1 μM 上的平均 Cu 表面凹陷(埃)
含有單螯合劑甘胺酸的 Cu 漿體#1	1135	624	737
含有三螯合劑甘胺酸+DL-丙胺酸+EDA 的 Cu 漿體#2	493	270	434
含有三螯合劑甘胺酸+DL-丙胺酸+EDA+CBC 的 Cu 漿體#3	441	209	446

EDA：乙二胺；CBC：膽鹼碳酸氫鹽

【0087】如顯示在表2中的寬Cu線表面凹陷資料，該含有三螯合劑甘胺酸/丙胺酸/乙二胺的Cu漿體於寬Cu線構形上提供比僅使用單螯合劑甘胺酸的Cu漿體有更低的Cu表面凹陷。

【0088】在50x50 μM 的Cu線構形上，該三螯合劑基

底的Cu漿體之平均Cu表面凹陷比僅使用單螯合劑甘胺酸的Cu漿體減少56.6重量%。在10x10 μM 的Cu線構形上，該三螯合劑基底的Cu漿體之平均Cu表面凹陷比僅使用單螯合劑甘胺酸的Cu漿體減少56.7重量%。在9x1 μM 的Cu線構形上，該三螯合劑基底的Cu漿體之平均Cu表面凹陷比僅使用單螯合劑甘胺酸的Cu漿體減少41.1重量%。

【0089】再者，在三螯合劑基底的Cu漿體中使用膽鹼碳酸氫鹽亦導致在50x50 μM 及10x10 μM 構形上之Cu線表面凹陷減少。在甘胺酸/丙胺酸/乙二胺基底的三螯合劑Cu漿體中使用膽鹼碳酸氫鹽，於50x50 μM 及10x10 μM 構形上之Cu線表面凹陷各別減少約11%及23%。

【0090】同樣地，該三螯合劑基底的Cu漿體或該含膽鹼碳酸氫鹽之三螯合劑基底的Cu漿體遍及三種寬Cu線構形皆給予更均勻的Cu線表面凹陷。對使用甘胺酸作為單螯合劑的Cu漿體來說，在50x50 μM 及10x10 μM 及9x1 μM 的Cu線構形當中，Cu線表面凹陷的差量係511埃；對使用甘胺酸/丙胺酸/乙二胺作為三螯合劑的Cu漿體來說，在50x50 μM 及10x10 μM 及9x1 μM 的Cu線構形當中，Cu線表面凹陷的差量係223埃；及對使用甘胺酸/丙胺酸/乙二胺作為三螯合劑加上膽鹼碳酸氫鹽作為加入添加劑，以便於某些尺寸之Cu線構形上進一步減少Cu線表面凹陷的Cu漿體來說，在50x50 μM 及10x10 μM 及9x1 μM 當中，Cu線表面凹陷的差量係232埃。

實施例3

【0091】與列在表3中之單螯合劑基底之Cu漿體於1.5 psi DF下之0.2微米Cu缺陷計數結果比較，該三螯合劑基底之Cu漿體或該含有膽鹼碳酸氫鹽之三螯合劑基底之Cu漿體之Cu缺陷計數亦明顯減少。

【0092】如在表3中顯示出及於圖4中描出的Cu缺陷計數資料，該甘胺酸/丙胺酸/乙二胺基底之三螯合劑Cu漿體之Cu缺陷計數係比該甘胺酸基底之單螯合劑Cu漿體減少56重量%。與該甘胺酸基底之單螯合劑Cu漿體比較，該甘胺酸/丙胺酸/乙二胺基底之三螯合劑+膽鹼碳酸氫鹽Cu漿體之Cu缺陷計數係減少66.5重量%。換句話說，與該單螯合劑基底之Cu漿體比較，在三螯合劑或三螯合劑加上膽鹼碳酸氫鹽基底之Cu漿體中，該Cu缺陷計數係減少2.2x至3x。

表3。單螯合劑對三螯合劑Cu漿體之Cu缺陷計數比較

樣品	0.2 微米 Cu 缺陷 @ 1.5 psi DF
含有單螯合劑甘胺酸的 Cu 漿體	313
含有三螯合劑甘胺酸+DL-丙胺酸+EDA 的 Cu 漿體#2	138
含有三螯合劑甘胺酸+DL-丙胺酸+EDA+CBC 的 Cu 漿體#2	105

【0093】在三螯合劑基底之Cu漿體中，使用膽鹼碳酸氫鹽作為額外添加劑不僅在某些寬Cu線構形中減少Cu表面凹陷，而且與該三螯合劑基底之Cu漿體比較，其亦進一

步減少Cu缺陷計數有24重量%。

【0094】該三螯合劑基底的Cu CMP漿體或三螯合劑與膽鹼鹽基底的Cu漿體顯示出對阻障膜或介電膜有非常高的選擇性。例如，該三螯合劑基底的Cu CMP漿體或三螯合劑加上膽鹼鹽基底的Cu漿體獲得大於500：1之Cu：Ta選擇性。

【0095】雖然本發明已經與其特定具體實例相關聯進行說明，顯然可見的是，熟習該項技術者將按照前述描述明瞭有許多代用品、修改及變化。此外，可偏離此等細節而沒有離開一般發明概念的精神或範圍。

【符號說明】

(無)

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於銅及矽通孔(TSV)應用的化學機械平坦化(CMP)組合物及其方法

【英文發明名稱】

CHEMICAL MECHANICAL PLANARIZATION (CMP) COMPOSITION AND
METHODS THEREFORE FOR COPPER AND THROUGH SILICON VIA
(TSV) APPLICATIONS

【中文】

本發明提供一種化學機械平坦化(CMP)調配物，其提供用於寬廣或先進節點的銅或矽通孔(TSV)且具有高及可調整的Cu移除速率及低銅表面凹陷。該CMP組合物提供高Cu膜對其它阻障層，諸如Ta、TaN、Ti及TiN；及介電膜，諸如TEOS、低k及超低k膜之選擇性。該CMP研磨調配物包含溶劑、研磨料、至少三種選自於由胺基酸、胺基酸衍生物、有機胺及其組合所組成之群的螯合劑，其中該至少一種螯合劑係胺基酸或胺基酸衍生物。額外地，在該調配物中使用有機四級銨鹽、腐蝕抑制劑、氧化劑、pH調整劑及抗微生物劑。

【英文】

Provided are Chemical Mechanical Planarization (CMP) formulations that offer high and tunable Cu removal rates and low copper dishing for the broad or advanced node copper or Through Silicon Via (TSV). The CMP compositions provide high selectivity of Cu film vs. other barrier layers, such as Ta, TaN, Ti, and TiN, and dielectric films, such as TEOS, low-k, and ultra low-k films. The CMP polishing formulations comprise solvent, abrasive, at least three chelators selected from the group consisting of amino acids, amino acid derivatives, organic amine, and combinations therefor; wherein at least one chelator is an amino acid or an

amino acid derivative. Additionally, organic quaternary ammonium salt, corrosion inhibitor, oxidizer, pH adjustor and biocide are used in the formulations.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種銅化學機械研磨(CMP)組合物，其包含：

a) 0.0025重量%至25重量%之選自於由下列所組成之群的研磨料：膠體氧化矽或高純度膠體氧化矽；在膠體氧化矽的晶格中由其它金屬氧化物摻雜之膠體氧化矽顆粒；膠體氧化鋁，包括 α -、 β -及 γ -型式的氧化鋁；膠體及光活性二氧化鈦；氧化銻；膠體氧化銻；奈米尺寸的無機金屬氧化物顆粒；奈米尺寸的鑽石顆粒；奈米尺寸的氮化矽顆粒；單峰、雙峰、多峰膠體研磨顆粒；有機聚合物基底的軟研磨料；經表面塗佈或修改的研磨料；複合物顆粒；及其組合；

b) 0.1重量%至18.0重量%之選自於由胺基酸、胺基酸衍生物、有機胺及其組合所組成之群的三螯合劑，其中至少一種螯合劑係胺基酸或胺基酸衍生物；

c) 0.005重量%至0.5重量%的腐蝕抑制劑；

d) 0.0005重量%至0.25重量%的有機四級銨鹽，其係在膽鹼與其它陰離子抗衡離子間形成之膽鹼鹽；

e) 0.1重量%至10重量%的氧化劑；

f) 0重量%至0.05重量%的抗微生物劑；

g) 0重量%至1重量%的pH調整劑；及

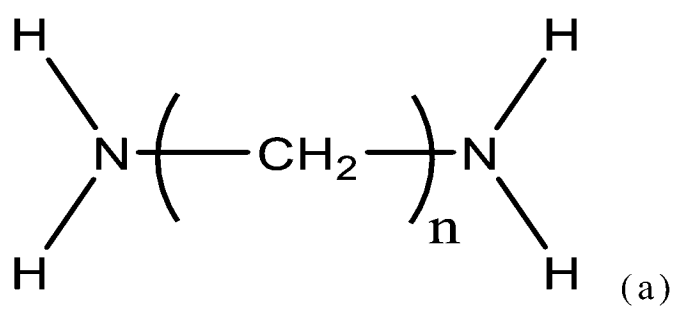
h)水；

該組合物具有pH係3.0至12.0；

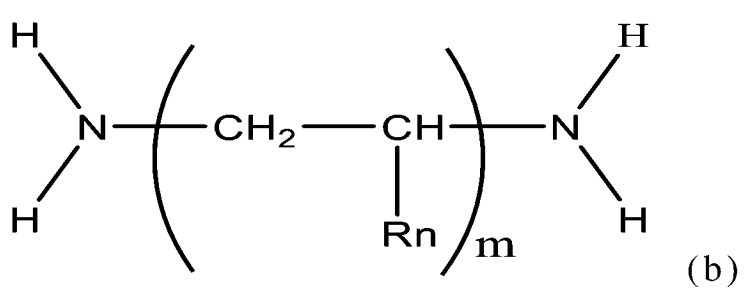
其中

該胺基酸或胺基酸衍生物係選自於由下列所組成之群：甘胺酸、D-丙胺酸、L-丙胺酸、DL-丙胺酸、β-丙胺酸、纈胺酸、白胺酸、異白胺酸、苯基胺、脯胺酸、絲胺酸、酥胺酸、酪胺酸、麩醯胺酸、天冬醯胺、麩胺酸、天冬胺酸、色胺酸、組胺酸、精胺酸、離胺酸、甲硫胺酸、半胱胺酸、亞胺基二醋酸及其組合；及

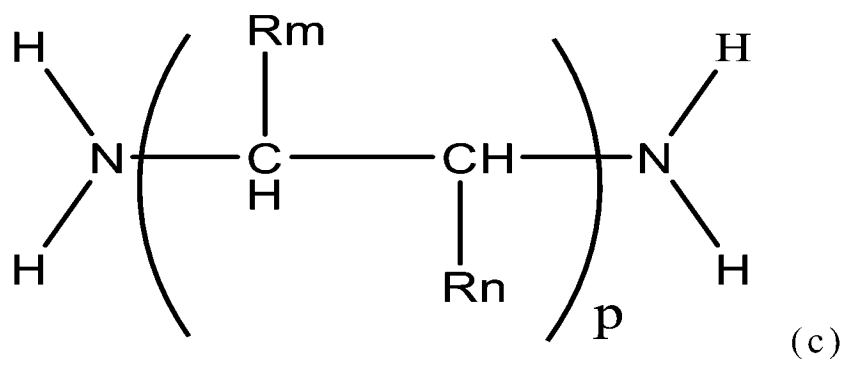
該有機胺具有選自於由下列所組成之群的通用分子結構：



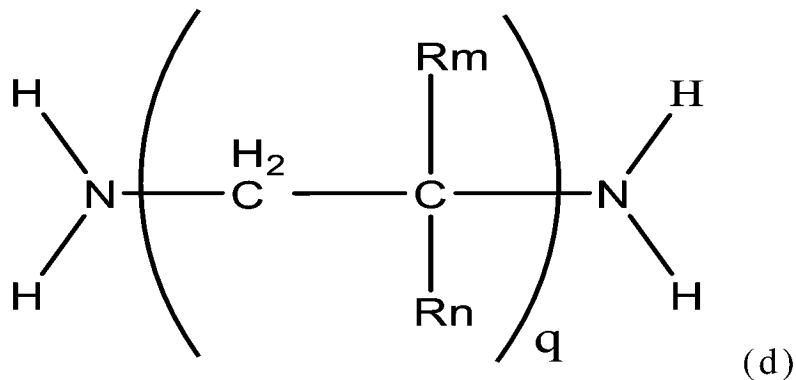
其中n係2至12；



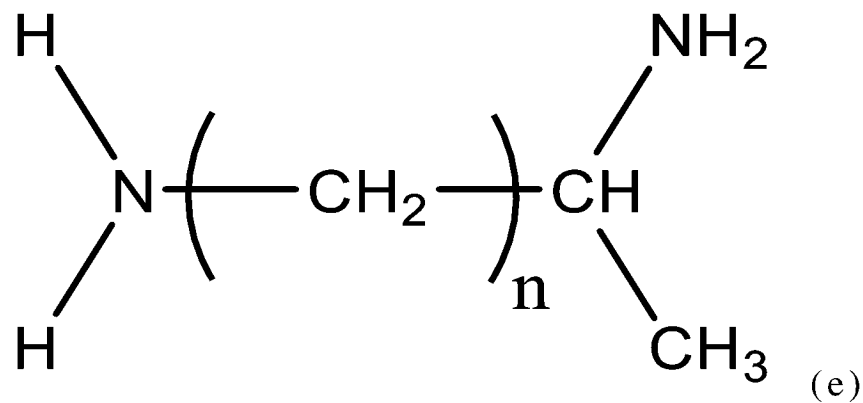
其中R_n代表含有n個碳原子的有機烷基，n係1至12及m係2至12；



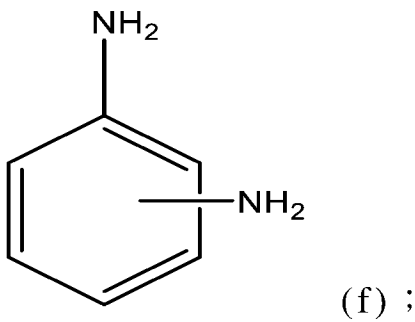
其中R_n及R_m可係相同的或各別含有n個碳原子及m個碳原子的不同烷基，其中n及m各自獨立地係1至12及p係2至12；

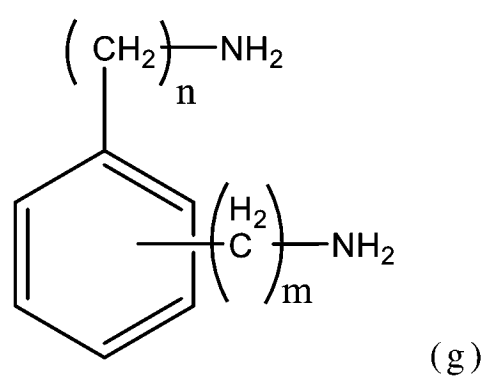


其中R_n及R_m可係相同的或各別含有n個碳原子及m個碳原子的不同烷基，其中n及m各自獨立地係1至12及q係2至12；



其中n係1至12；

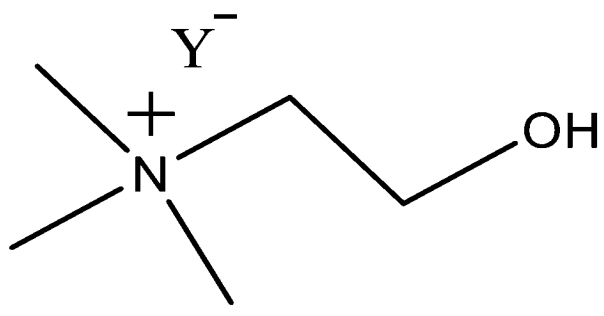




其中n及m各自獨立地係1至12的數字；
及其組合。

【第2項】 如請求項1之銅化學機械研磨(CMP)組合
物，其中

該膽鹼鹽具有顯示在下列的通用分子結構：



其中該陰離子Y⁻可係碳酸氫鹽、氫氧化物、對-甲苯-
磺酸鹽或酒石酸氫鹽；

該腐蝕抑制劑係選自於由下列所組成之群：1,2,4-三
唑、苯并三唑及苯并三唑衍生物、四唑及四唑衍生物、咪
唑及咪唑衍生物、苯并咪唑及苯并咪唑衍生物、吡唑及吡
唑衍生物、四唑及四唑衍生物及其組合；

該氧化劑係選自於由下列所組成之群：過碘酸、過氧
化氫、碘酸鉀、過錳酸鉀、過硫酸銨、鉬酸銨、硝酸鐵、
硝酸、硝酸鉀及其組合；

該抗微生物劑具有選自於由下列所組成之群的活性成份：5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮、2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮及其組合；及

該pH調整劑係：(1)選自於由下列所組成之群：硝酸、鹽酸、硫酸、磷酸及其組合，用以將pH朝向酸性調整；或(2)選自於由下列所組成之群：氫化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銨、氫氧化四烷基銨、有機胺及其組合，用以將pH朝向鹼性調整。

【第3項】 如請求項1之銅化學機械研磨(CMP)組合物，其中該有機胺係選自於由乙二胺、丙二胺、丁二胺及其組合所組成之群。

【第4項】 如請求項1之銅化學機械研磨(CMP)組合物，其中

該三螯合劑係選自於：(1)選自於由乙二胺、丙二胺及丁二胺所組成之群的有機胺之一；及(2)二種不同胺基酸、二種不同胺基酸衍生物、或一種胺基酸與一種胺基衍生物之組合。

【第5項】 如請求項1之銅化學機械研磨(CMP)組合物，其包含：

0.0025重量%至2.5重量%的膠體氧化矽或高純度膠體氧化矽；

0.5重量%至10.0總重量%之(1)選自於由乙二胺、丙二胺及丁二胺所組成之群的有機胺之一；及(2)二種胺基酸、二種胺基酸衍生物、或一種胺基酸與一種胺基衍生物之組

合，其中該二種胺基酸係不同及該二種胺基酸衍生物係不同；

0.001重量%至0.05重量%的膽鹼碳酸氫鹽；及

該組合物具有pH係5.5至7.5。

【第6項】 如請求項1之銅化學機械研磨(CMP)組合物，其包含：

0.0025重量%至2.5重量%的膠體氧化矽或高純度膠體氧化矽；

1.0至2.5總重量%之(1)一種選自於乙二胺、丙二胺及丁二胺的有機胺；及(2)二種選自於由下列所組成之群的不同胺基酸：甘胺酸、D-丙胺酸、L-丙胺酸、DL-丙胺酸、β-丙胺酸、及其它胺基酸、及其衍生物；

0.001重量%至0.05重量%的膽鹼碳酸氫鹽；及

該組合物具有pH係5.5至7.5。

【第7項】 如請求項1之銅化學機械研磨(CMP)組合物，其包含：

0.005重量%至0.15重量%的膠體氧化矽或高純度膠體氧化矽；

0.5至1.5總重量%的乙二胺、甘胺酸及DL-丙胺酸；

0.002重量%至0.01重量%的膽鹼碳酸氫鹽；

0.5重量%至2.0重量%的過碘酸或過氧化氫；

0.025重量%至0.05重量%的1,2,4-三唑或苯并三唑及苯并三唑衍生物；

0.001重量%至0.010重量%的抗微生物劑，其具有選

自於由5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮、2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮及其組合所組成之群的活性成份；及

該組合物具有pH係7.0至7.35。

【第8項】 一種化學機械研磨一半導體基材的方法，其中該基材具有至少一個包含銅(Cu)或含銅材料及至少一種第二材料的表面，其中該方法包含下列步驟：

- 1)提供該半導體基材；
 - 2)提供一研磨墊；
 - 3)提供如請求項1至7之任一項的銅化學機械研磨(CMP)組合物；
 - 4)讓該至少一個表面與該研磨墊及該銅化學機械研磨(CMP)組合物接觸；及
 - 5)研磨該至少一個表面以移除銅或含銅材料；
- 其中該至少一個包含銅(Cu)或含銅材料及至少一種第二材料的表面之至少一部分係與該研磨墊及該銅化學機械研磨(CMP)組合物二者接觸。

【第9項】 如請求項8之化學機械研磨方法，其中該至少一種第二材料係選自於由下列所組成之群：阻障層，其係選自於由Ta、TaN、Ti及TiN膜所組成之群；介電層，其係選自於由TEOS、低k及超低k膜所組成之群；及

Cu的移除速率對該至少一種第二材料的移除速率係等於或大於500：1。

【第10項】 一種用以化學機械研磨一半導體基材的系

統，其中該基材具有至少一個包含銅(Cu)或含銅材料及至少一種第二材料的表面，其中該系統包含：

1)該半導體基材；

2)一研磨墊；

3)如請求項1至7之任一項的銅化學機械研磨(CMP)組合物；

其中該至少一個包含銅(Cu)或含銅材料及至少一種第二材料的表面之至少一部分係與該研磨墊及銅化學機械研磨(CMP)組合物二者接觸。

【發明圖式】

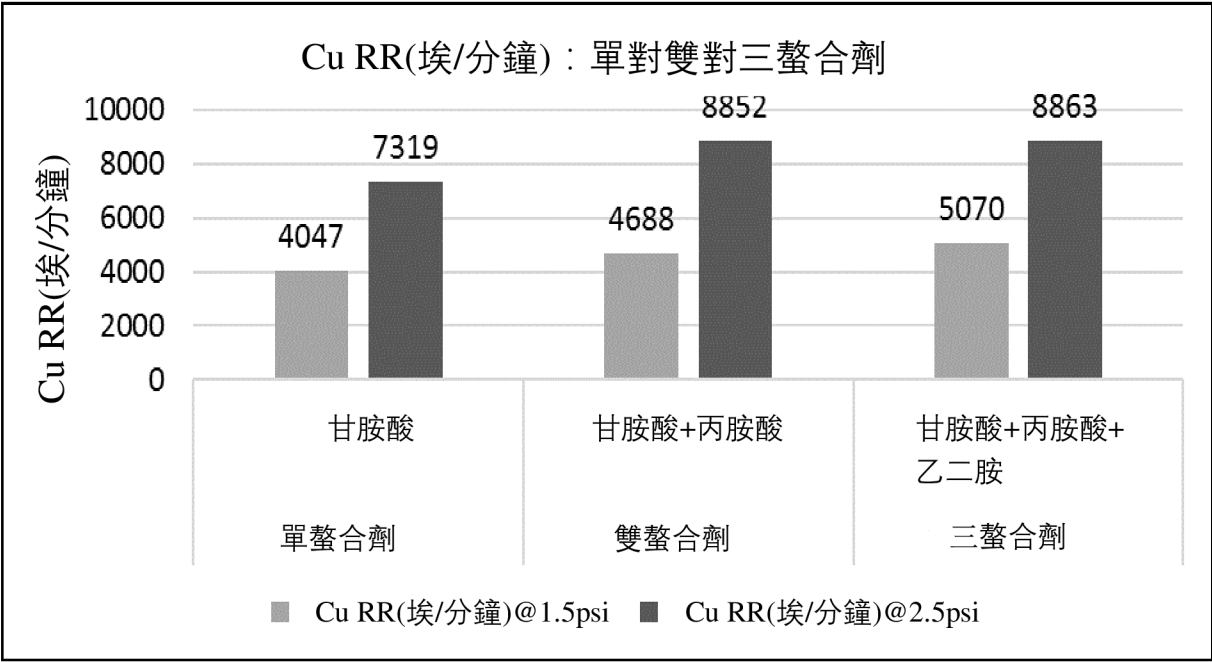


圖 1

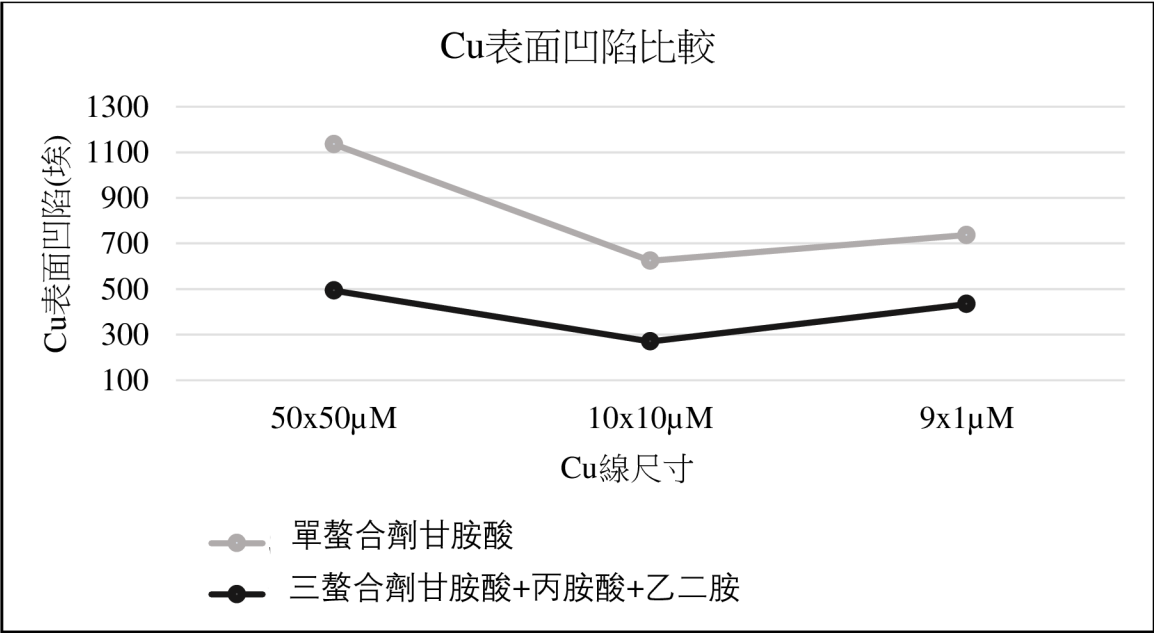


圖 2

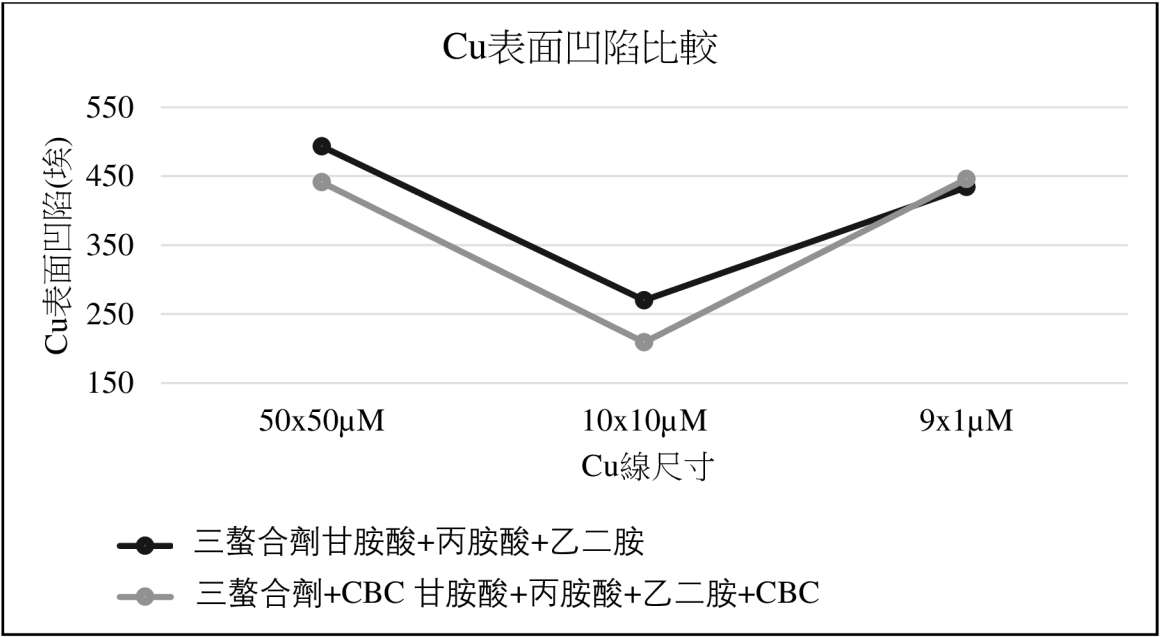


圖 3

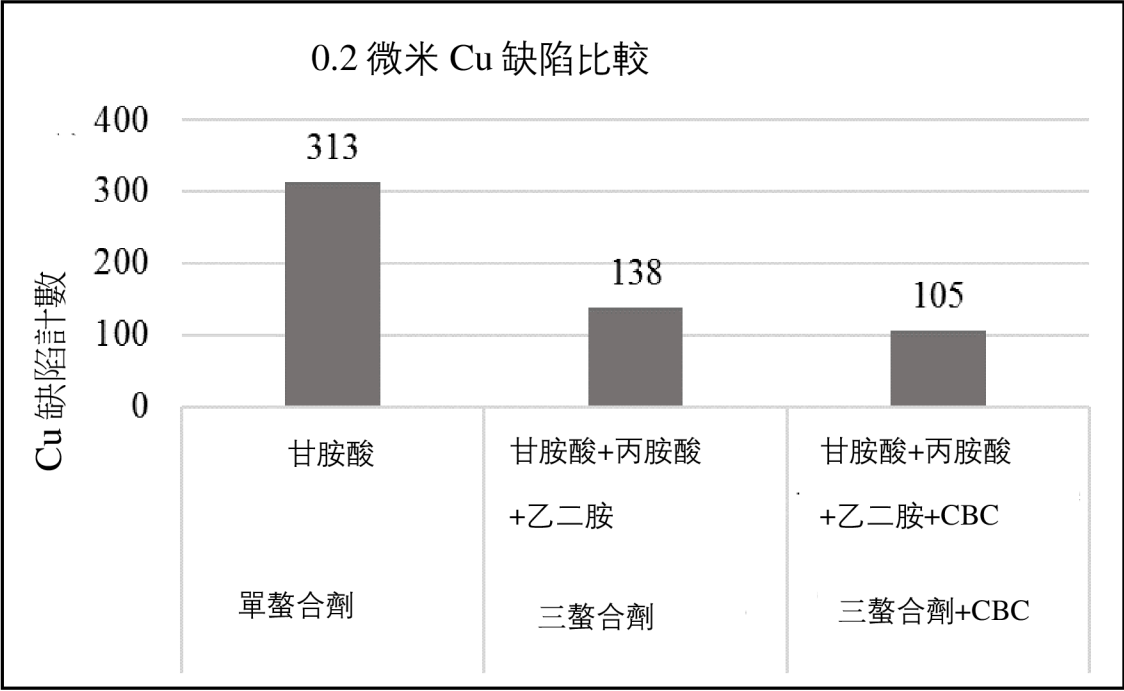


圖 4