

參、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1.凱文 J. 默艾格柏格

KEVIN J. MOEGGENBORG

2.周候謀

HOMER CHOU

3.喬瑟芬 D. 霍克司

JOSEPH D. HAWKINS

4.傑佛瑞 P. 卻柏萊恩

JEFFREY P. CHAMBERLAIN

住居所地址：(中文/英文)

1.美國伊利諾州拉帕維爾市羅塞大道 408 號

408 RUSSET DRIVE, NAPERVILLE, IL, 60565, U.S.A.

2.美國伊利諾州郝芬門伊斯坦市西卡登伍德路 1800 號

1800 WEST COTTONWOOD TRAIL, HOFFMAN ESTATES, IL,
60195, U.S.A.

3.美國伊利諾州歐洛拉市西菲爾費斯大道 3500 號

3500 FAIRFAX COURT WEST, AURORA, IL, 60504, U.S.A.

4.美國伊利諾州歐洛拉市可瑞斯米爾大道 2503 號

2503 CRESTVIEW DRIVE, AURORA, IL, 60504, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1.-4.均美國 U.S.A.

肆、聲明事項：

☐ 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，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1.美國；2002 年 06 月 07 日；10/165,100

2.

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.美國；2002 年 06 月 07 日；10/165,100

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於供拋光低k介電材料之化學機械拋光組合物。

【先前技術】

平面化或拋光基板表面之組合物及方法為技藝界熟知。拋光組合物(亦稱為拋光淤漿)典型上含有在水溶液中研磨材料且以浸透拋光組合物的拋光墊接觸表面塗佈至表面上。典型的研磨材料包括二氧化矽、氧化鈣、氧化鋁、氧化鋇及氧化錫。例如美國專利第5,527,423號敘述化學機械拋光金屬層之方法，其以包括在水溶液媒介中之高純度微細氧化金屬粒子的拋光淤漿接觸表面。拋光淤漿典型上與拋光墊(如拋光布或拋光盤)一同使用。適當之拋光墊揭示在美國專利第6,062,968、6,117,000及6,126,532號中，其揭示使用具開室網路之燒結聚胺基甲酸乙酯拋光墊；以及美國專利第5,489,233號，其揭示使用具表面紋理或圖案之固態拋光墊。另一選擇為研磨材料結合至拋光墊。美國專利第5,958,794號揭示固定研磨物之拋光墊。

矽基金屬間介電層之拋光組合物在半導體工業中已特別良好地發展，矽基介電質之拋光及磨耗之化學及機械本性已有相當好之了解。然而，矽基介電材料之問題為其介電常數相當高(約為3.9或更高，視如殘留水分含量之因子而定)。結果，導電層間之電容亦較高，這依次限制了電流可操作之速度(頻率)。發展之減少電容的策略包括(1)結合低電阻值之金屬(如銅)，及(2)以比二氧化矽低介電常數之絕緣

材料提供電器隔離。這類低介電常數材料典型上包括有機聚合材料、無機與無機多孔介電材料、及攪混或複合有機與無機材料(可為多孔或無孔的)。結合低介電常數材料至半導體結構中同時在半導體晶圓加工中仍能利用傳統化學機械拋光(CMP)系統拋光產生介電材料之表面。

含低介電常數材料之基板的幾種化學機械拋光組合物為習知的。例如，美國專利第6,043,155號揭示無機及有機絕緣膜之氧化銻基淤漿。美國專利範圍第6,046,112號揭示拋光包括氧化鋯及氫氧化四甲基銨或氫氧化四丁基銨之低介電材料之拋光組合物。美國專利第6,270,395號揭示包括研磨物及氧化劑之低介電材料的拋光組合物。

界面活性劑一般用於化學機械拋光組合物中作為分散劑或凝聚劑。例如，美國專利第6,270,393號揭示包括氧化鋁、無機鹽、水溶性螯合劑及據宣稱作為研磨物分散劑之界面活性劑之研磨淤漿。美國專利第6,313,039號揭示包括研磨物、羥基胺化合物、氧化劑及視需要之據宣稱改變欲拋光基板上表面電荷之界面活性劑之拋光組合物。美國專利第6,348,076號揭示包括界面活性劑(特別是陰離子界面活性劑)之金屬層的拋光組合物。美國公開專利申請案2001/0005009 A1揭示包括作為分散劑之界面活性劑(包括陰離子、陽離子、兩性及非離子界面活性劑)。美國公開專利申請案2001/0008828 A1揭示銅及障壁膜之水溶液拋光組合物，其包括研磨物、有機酸、雜環化合物、氧化劑及視需要之界面活性劑。美國公開專利申請案2001/0013507 A1

揭示拋光低介電常數無機聚合物層之方法，此層包括氧化鋯研磨物及非離子、陰離子、陽離子或兩性界面活性劑(據宣稱作為安定拋光淤漿對抗沈澱、凝聚及分解)。WO 01/32794 A1揭示包括有機添加劑之CMP之鉭障壁淤漿，添加劑可為一些界面活性劑，其據宣稱與氧化矽或銅基板之表面形成鍵結並抑制氧化矽沈澱及銅污染之形成。EP 810 302 B1揭示包括山梨醇脂肪酸酯及山梨醇酯肪酸聚氧乙烯衍生物作腐蝕抑制劑之拋光組合物。EP 1 088 869 A1揭示包括研磨粒子及HLB值為6或更低之兩性界面活性劑之水溶液分散物。EP 1 148 538 A1揭示包括氧化鈾研磨物及據宣稱作為分散劑之界面活性劑(如陰離子、非離子、陽離子或兩性的)之拋光組合物。

雖然在化學機械拋光組合物中界面活性劑之使用已熟知，沒有先前技藝文獻認定非離子界面活性劑比其他形式之界面活性劑(如陰離子、陽離子及兩性界面活性劑)有特別的利益。傾發現非離子界面活性劑可提供在基板層移除速率中改良之選擇性。本發明之這些及其他優點，以及額外之發明特徵由在此提供之發明敘述變得明顯。

【發明內容】

本發明提供一種拋光基板之方法，其包括(i)以包括(a)研磨物、拋光墊或其組合，(b)兩性非離子界面活性劑及(c)液體載體之化學機械拋光系統接觸包括介電層之基板；以及(ii)磨擦至少一部分之基板以拋光介電層，其中該介電層之介電常數為3.5或更低。

【實施方式】

本發明係針對一種拋光基板之方法，其包括(i)以包括(a)磨擦物、拋光墊或其組合，(b)兩性非離子界面活性劑及(c)液體載體之化學機械拋光系統接觸基板，及(ii)磨擦至少一部之基板以拋光基板。

在此敘述之化學機械拋光系統包括研磨物、拋光墊或兩者皆有。CMP系統同時包括研磨物及拋光墊較佳。研磨物可為任何適當之形式(如；研磨粒子)。研磨物可固定在拋光墊上及/或可為顆粒形式並懸浮在液體載體中。拋光墊可為任何適當拋光墊。研磨物(當存在並懸浮在液體載體中)及兩性非離子界面活性劑，以及任何懸浮在液體載體中之其他組分，形成CMP系統之拋光組分。

研磨物可為任何適當研磨物(如金屬氧化物)。例如，研磨物可為選自由氧化鋁、氧化矽、氧化鈦、氧化鈾、氧化鋯、氧化鍺、氧化鎢、氧化鎂、其共形成產物及其組合組成之群的金屬氧化物研磨物。研磨物亦可為聚合物粒子或塗佈粒子。典型上，研磨物係選自由氧化鋁、氧化矽、其共形成產物、塗佈之氧化金屬粒子、聚合物粒子及其組合組成之群。研磨物為氧化矽較佳。拋光系統典型上包括0.1重量%至20重量%(如0.5重量%至15重量%，或1重量%至10重量%)研磨物，這以液體載體及溶解或懸浮在其中的任何化合物之重量為基礎。

兩性非離子界面活性劑為具親水部分及疏水部分之界面活性劑。為了本發明之目的，兩性非離子界面活性劑定義作具頭基及尾基者。頭基為界面活性劑之疏水部分，而尾

基為界面活性劑之親水部分。可使用任何適當的頭基及任何適當的尾基。兩性非離子界面活性劑可包括頭基及尾基之任何適當組合。例如，兩性非離子界面活性劑可只包括一個頭基結合一個尾基；或在一些具體實施例中，可包括多個(如2或更多)頭基及/或多個(如2或更多)尾基。兩性非離子界面活性劑為水溶性較佳。

頭基可為基本上是疏水性之任何適當基。例如，適當頭基包括聚矽氧烷、四C₁-C₄烷基癸炔、飽和或部分未飽和C₆₋₃₀烷基、聚氧化丙烯、C₆₋₁₂烷基苯基或環己基、聚乙烯或其混合物。飽和或部分未飽和C₆₋₃₀烷基視需要可由例如短鏈(C₁₋₅)烷基、C₆₋₃₀芳香基、短鏈(C₁₋₅)碳氟化合物、羥基、鹵素基、羧酸、酯、胺、鹽胺、二醇及其類似物之官能基取代。當頭基團為飽和或部分未飽和C₆₋₃₀烷基時，以親水基取代之程度極低(如小於3，或少於2個親水基)較佳。頭基團不以親水基(如羥基及羧酸基)取代更佳。

尾基團可為基本上是親水基之任何適當基團。例如，適當尾基團包括那些包含聚氧乙烯基(具4或更多(如6或更多或8或更多)氧乙烯重複單元較佳)、山梨醇基、高取代飽和或部分未飽和C₆₋₃₀烷基或其混合物(如聚氧乙烯山梨醇)者。高度取代飽和或部分未飽和C₆₋₃₀烷基以親水官能機(例如羥基)取代較佳。

兩性非離子界面活性劑可為包括四烷基癸炔頭基團及氧乙烯尾基團之炔二醇界面活性劑，如2,4,7,9-四甲基5癸炔-4,7-二醇乙氧基酯。兩性非離子界面活性劑亦可選自由聚氧

乙烯烷基酯及聚氧乙烯烷基酸酯組成之群，其中烷基為飽和或部分飽和之 C_{6-30} 烷基且視需要為分支的。例如，兩性非離子界面活性劑可為聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯十六基醚、聚氧乙烯硬脂醚、聚氧乙烯油醚、聚氧乙烯單月桂酯、聚氧乙烯單硬脂酸酯、聚氧乙烯二硬脂酸酯或聚氧乙烯單油酸酯。相似地，兩性非離子界面活性劑可為聚氧乙烯烷基苯基醚或聚氧乙烯烷基環己基醚，其中烷基為飽和或部分未飽和之 C_{6-30} 烷基且可視需要為分支的，如聚氧乙烯辛基苯基醚或聚氧乙烯壬基苯基醚。

兩性非離子界面活性劑亦可為山梨醇烷基酸酯或聚氧乙烯山梨醇烷基酸酯，其中烷基為飽和或部分未飽和之 C_{6-30} 烷基且可視需要為分支的。例如，兩性非離子界面活性劑可為單月桂山梨醇酯、單油酸山梨醇酯、單棕櫚酸山梨醇酯、單硬脂酸山梨醇酯、倍半油酸山梨醇酯、三油酸山梨醇酯或三硬脂酸山梨醇酯，以及聚氧乙烯山梨醇單月桂酯、聚氧乙烯山梨醇單棕櫚酸酯、聚氧乙烯山梨醇單硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨醇三硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨醇單油酸酯、聚氧乙烯山梨醇三油酸酯或聚氧乙烯山梨醇四油酸酯。

兩性非離子界面活性劑可為包括聚二甲基矽氧烷及聚氧乙烯、聚氧乙烯及聚氧丙烯或聚氧乙烯及聚乙烯之嵌段或接枝共聚合物。兩性非離子界面共聚合物亦可為聚氧乙烯烷基烷(如聚氧乙烯月桂胺、聚氧乙烯硬脂胺、聚氧乙烯油胺)、乙氧化醯胺、乙氧化烷基烷醇醯胺、烷基聚葡萄糖(如漢科爾(Henkel)之界面活性劑普拉塔蘭(Plantaren®)或烷

基葡萄糖之乙氧化酯或二酯(如阿梅柯爾(A merchol)之 PEG-120 甲基葡萄糖二油酸酯及其類似物)。

較佳之兩性非離子界面活性劑包括聚氧乙烯山梨醇烷基酸酯(如聚氧乙烯山梨醇單月桂酯、聚氧乙烯單棕櫚酸酯、聚氧乙烯山梨醇倍半油酸酯及聚氧乙烯山梨醇三油酸酯)、烷基苯基聚氧乙烯(如羅尼-普朗克(Rhone-Poulenc)之界面活性劑埃格波爾(Igepal®))及乙炔二醇基界面活性劑(如空氣產品(Air Products)之界面活性劑蘇爾費諾爾(Surfynol®))。

拋光系統典型上包括 0.002 wt% 或更多兩性非離子界面活性劑，這以液體載體及溶解或懸浮在其中的任何化合物之重量為基礎。拋光系統包括 0.005 重量% 至 1.0 重量%(如 0.01 重量% 至 0.5 重量%)之兩性非離子界面活性劑較佳(以液體載體及溶解或懸浮在其中的任何化合物之重量為基礎)。兩性非離子界面活性劑之量部分視界面活性劑之形式而定。例如，當兩性非離子界面活性劑為氧化乙烯及氧化丙烯之共聚合物(如 BASF 之界面活性劑普羅尼克(Pluronic®) L101 或普羅尼克 31R1)時，其量以 0.05 重量% 或更少(如 0.02 重量% 或更少，或 0.01 重量% 或更少)較佳。當界面活性劑為山梨醇脂肪酸酯(如單月桂酸山梨醇酯、單棕櫚酸山梨醇酯、倍半油酸山梨醇酯、三油酸山梨醇酯)，其量以 0.01 重量% 或更多(如 0.02 重量% 或更多，或 0.05 重量% 或更多)較佳。

兩性非離子界面活性劑典型上之親水-親脂平衡(HLB)值

為7或更大(如10或更大，或12或更大)。HLB值指示在水中界面活性劑之溶解度且如此與界面活性劑之親水部分之重量%量(如氧化乙烯之重量%量)。在一些情況中，含氧化乙烯基之非離子界面活性劑之HLB值大約等於氧化乙烯基之重量%量除5。低HLB值指示親脂界面活性劑(即具小數目之親水基)，而高HLB值指示親水界面活性劑(具大數目之親水基)。

選擇用於本發明化學機械拋光系統之兩性非離子界面活性劑部分視欲拋光基板之形式而定。例如，當低k介電層為碳攪雜之二氧化矽材料時，兩性非離子界面活性劑之形式視碳攪雜水平而定。典型碳攪雜二氧化矽(CDO)低k介電材料具 $\text{Si}_w\text{C}_x\text{O}_y\text{H}_z$ 之化學式，此處x約為 $(0.10-0.25)y$ 。當x等於零時，材料與未攪雜之二氧化矽相同，其與兩性非離子界面活性劑有一點點至沒有交互作用。當二氧化矽材料以有機基團改變(即 $x>0$)時，基板表面變得逐漸增加疏水性。儘管不想結合理論，咸信攪雜二氧化矽之疏水本性驅使非離子兩性界面活性劑吸附在表面上。在低水平之碳攪雜下，合宜之疏水頭基團較大以更完整地覆蓋CDO層之表面。例如，在低水平之碳攪雜下，頭基可為聚丙烯或聚丙烯氧化物。隨攪雜水平增加，疏水頭基之大小可較小。

親水尾基之長度對控制低k介電材料上之拋光環境是重要的。若親水尾基太小，立體障礙不足以防止化學攻擊及/或因磨耗而移除基板。藉選擇具長、龐大親水尾基之兩性非離子界面活性劑，厚立體障礙可在低k介電材料之表面上創造藉

以實質上減少低k介電層移除之速率。這類兩性非離子界面活性劑將具反映高親水尾基之重量%量之高HLB值。

液體載體用於協助塗佈研磨物(當存在並懸浮在液體載體中時)、兩性非離子界面活性劑及任何視需要添加劑至欲拋光(如平面化)之適當基板表面上。液體載體典型上為水溶液載體且可單獨之水，可包括水及適當之水可溶混溶劑，或可為乳膠。適當水可溶混溶劑包括醇如甲醇、乙醇等。水溶液載體由水組成較佳，以去離子水更佳。

拋光組合物可具任何適當pH。典型上，拋光組合物之pH為6或更高(如7或更高，或8或更高)及pH為12或更低(如11或更低)。

在此敘述之拋光系統可用於拋光(如平面化)基板。基板包括介電常數為3.5或更少(如3或更少，或1至3)之低k介電層。例如，介電層可包括有機改質矽玻璃如碳攪雜二氧化矽(CDO)或有機聚合物膜如選自由聚醯亞胺、氟化聚醯亞胺、聚亞芳香基及聚亞芳香醚(如陶氏化學(Dow Chemical)之SiLK™、聯合信號(Allied Signal)之法拉爾(FLARE™)及舒馬赫爾(Schumacher)之韋洛斯(VELOX™))、聚苯并環丁烯、二乙烯基矽氧烷雙苯并環丁烯(DVS-BCB)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚矽氧烷、聚萘烯醚、聚吡啶、paralynes(如聚對二甲苯基AF4、脂肪族四氟化聚對二甲苯)、其共聚合物及其組合組成之群之聚合物。低k介電層包括碳攪雜二氧化矽。

基板視需要尚包括介電層(如二氧化矽)及/或金屬層。金屬層可包括任何適當金屬。例如，金屬層可包括銅、鈹、鈦、

鎢、鋁、鎳、鉑、鈦、鉍、鍺、其合金(如其二元合金及其三元合金)及其組合。金屬層包括銅及/或鈦較佳。兩性非離子界面活性劑抑制低k介電層之移除速率而不實質上影響存在基板表面上任何其他層(如氧化層、金屬層)之移除速率。

在此敘述之拋光系統視需要尚包括氧化劑。氧化劑可為任何適當氧化劑。適當氧化劑包括無機及有機過化合物、溴酸鹽、硝酸鹽、氯酸鹽、鉻酸鹽、碘酸鹽、鐵及銅鹽(如硝酸鹽、硫酸鹽、EDTA及檸檬酸鹽)、稀土及過渡金屬氧化物(如四氧化錒)、鐵氰酸鉀、二鉻酸鉀、碘酸及其類似物。過化合物(如霍雷縮合化學辭典(Hawley's Condensed Chemical Dictionary)所定義)為含至少一個過氧基(-O-O-)之化合物或含在其最高氧化態之元素的化合物。含至少一個過氧基化合物之實例包括但不限於過氧化氫及其加合物如 氫過氧化物及過碳酸鹽、有機過氧化物如過氧化二苯甲醯、過乙酸及二三級丁過氧化物、單過硫酸鹽(SO_5^{2-})、二過硫酸鹽($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)及過氧化鈉。含在其最高氧化態之元素的化合物的實例包括但不限於過碘酸、過碘酸鹽、過溴酸、過溴酸鹽、過氯酸、過氯酸鹽、過硼酸、過硼酸鹽及過錳酸鹽。二級氧化劑為過氧化氫、單過硫酸鉀(亦稱為過氧單硫酸鉀且可購自杜邦標示化學式為 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ (FW614.78)之歐克沙(Oxone[®])氧化劑)、過硫酸銨或其組合較佳。

在此敘述之拋光系統視需要尚包括錯合劑或螯合劑。錯合或螯合劑為增強欲移除基板之移除速率之任何適當化學添加劑。適當螯合或錯合劑可包括例如羧基化合物(如乙醯丙酸酯

及其類似物)、簡單羧酸鹽(如乙酸鹽、芳香基羧酸鹽及其類似物)、含一或多個羥基之羧酸鹽(如乙二醇酸鹽、乳酸鹽、葡萄糖酸鹽、五倍子酸及其鹽及其類似物)、二、三及聚羧酸鹽(如草酸鹽、酞酸鹽、檸檬酸鹽、琥珀酸鹽、酒石酸鹽、蘋果酸鹽、依地酸鹽(如EDTA二鉀、其混合物及其類似物)、含一或多個磺及/或膦基及其類似物。適當螯合或錯合劑亦可包括例如二、三或聚醇(如乙二醇、焦兒茶酸、焦五倍子酸、丹寧酸及其類似物)及含胺化合物(如氨、胺基酸、胺基醇、二、三及聚胺及其類似物)。錯合劑為羧酸鹽較佳，以草酸鹽更佳)。螯合或錯合劑之選擇將視在以拋光組合物拋光基板之當中欲移除基板層之形式而定。

將察知許多前面提及之化合物可為鹽(即金屬鹽、銨鹽或其類似物)、酸或部分鹽之形式存在。例如，檸檬酸鹽包括檸檬酸、以及其單、二及三鹽， 酸鹽包括 酸，以及其單鹽(如 酸氫鉀)及二鹽，過氯酸鹽包括相符之酸(即過氯酸)、以及其鹽。此外，某些化合物或試劑可進行超過一種功能。例如，一些化合物可同時作為螯合劑及氧化劑(如某些硝酸鐵及其類似物)。

在此敘述之拋光系統視需要尚包括腐蝕抑制劑。腐蝕抑制劑(即膜形成劑)可為任何適當之腐蝕抑制劑。典型上，腐蝕抑制劑為含有含雜原子官能基之有機化合物。例如，腐蝕抑制劑為具至少一個5或6員雜環作活化官能基之雜環有機化合物，其中該雜環含至少一個氮原子(例如唑化合物)。腐蝕抑制劑為三唑較佳，以1,2,4三唑、1,2,3三唑或苯三唑更佳。

在此敘述之拋光系統視需要尚包括一或多種化合物，如pH調整劑、調節劑或緩衝液及其類似物。適當pH調整劑、調節劑或緩衝液可包括例如氫氧化鈉、碳酸鈉、氫氧化鉀、碳酸鉀、硫酸、氫氯酸、硝酸、磷酸、檸檬酸、磷酸鉀、其混合物及其類似物。

在此敘述之拋光系統視需要尚包括一或多種組分，如消泡劑及殺蟲劑。消泡劑及殺蟲劑可分別為任何適當之消泡劑及殺菌劑。消泡劑以聚二甲基矽氧烷聚合物。殺蟲劑以卡松(Kathon®)886殺蟲劑(羅姆及哈斯(Rohm and Hass))。

在此敘述之拋光系統特別適合與化學機械拋光(CMP)儀器相關之使用。典型上，儀器包括滾筒，其在使用時運動且具有由軌道、線性或圓周運動產生之速度；拋光墊，其在使用時與滾筒接觸並隨之移動；及藉接觸並相對欲接觸欲拋光基板之拋光墊表面移動之支撐欲拋光基板的載體。拋光基板在基板接觸相對基板移動之拋光墊時發生(典型上在其間有本發明拋光組合物)，使至少一部分之基板磨耗而拋光基板。CMP儀器可為任何適當之CMP儀器，許多皆為技藝界習知。

下面實例尚描述本發明，但當然不應構成任何對發明範圍之限制。

實例 1

本實例描述兩性非離子界面活性劑在低k介電常數材料之基板移除選擇性上相較銅、鈹及二氧化矽材料之移除速率上之優點。

含鉭(Ta)、二氧化矽(SiO_2)或碳攪雜二氧化矽(CDO)之相似空白晶圓基板以不同拋光組合物(拋光組1A-1I)拋光。每一拋光組合物含7重量%之膠狀氧化矽(120 nm至150 nm平均粒子直徑)、0.02重量%之苯三唑、0.30重量%之乙酸、3重量%之過氧化氫及種種濃度之不同界面活性劑且pH為8。拋光組合物1A(比較的)含1000 ppm之陰離子界面活性劑，聚甲丙醯酸銨(漢普郡化學(Hampshire Chemical)之達可德(Daxad®)32界面活性劑)。拋光組合物1B(比較的)含陽離子之聚乙烯胺(BASF之盧柏索爾(Lupasol®)SKA界面活性劑)。拋光組合物1C-1E(本發明)分別含非離子界面活性劑(特別是EO/PO嵌段共聚物界面活性劑)，普羅尼克31R1界面活性劑(PO/EO/PO，10%聚氧乙烯，MW=3250，BASF)、普羅尼克L101界面活性劑(EO/PO/EO，10%聚氧乙烯，MW=3800，HLB=1，BASF)，具聚氧乙烯共聚氧丙烯側鏈之聚二甲基矽氧烷(矽維(Silwet®)7001界面活性劑，HLB 13-17，OSI特用品)及聚(2乙基2-噁唑啉)(阿奎索爾(Aquazol®)50界面活性劑，MW=50K，聚合物化學創新(Polymer Chemistry Innovations)。拋光組合物1F-1I(本發明)含山梨醇酯界面活性劑，分別為單月桂酸山梨醇酯、單棕櫚酸山梨醇酯、倍半油酸山梨醇酯及三油酸山梨醇酯。

每一拋光組合物1A-1I測定對基板之鉭、二氧化矽及碳攪雜二氧化矽層之移除速率。表1整理每一拋光組合物在界面活性劑存在下移除速率(RR)之減少百分比(% Drop)。

表 1

拋光組合物	界面活性劑	量(ppm)	% Drop Ta RR	% Drop SiO ₂ RR	% Drop CDO RR
1A(比較)	聚甲基丙醯酸鉍(陰離子)	1000	-16.1	-24.2	-18.4
1B(比較)	聚乙烯胺(陽離子)	100	7.0	-8.0	---
		500	61.5	64.0	55.1
1C(本發明)	EO/PO/EO (普羅尼克L101)	100	7.7	-5.4	44.5
		1000	43.2	55.5	67.8
1D(本發明)	EO/PO/EO (普羅尼克L101)	100	10.2	-2.1	53.9
		500	40.5	15.9	66.2
1E(本發明)	EO/PO 聚二甲基矽氧烷(矽維7001)	100	0	-10.1	40.1
		1000	36	38.3	74.7
1F(本發明)	單月桂酸山梨醇酯	100	9.4	15.0	40.7
		500	3.1	15.3	48.7
1G(本發明)	單棕櫚酸山梨醇酯	500	8.1	0.9	25.4
1H(本發明)	倍半油酸山梨醇酯	500	8.7	5.5	30.5
1I(本發明)	三油酸山梨酸酯	500	10.6	4.9	28.6

整理在表1之結果證實兩性非離子界面活性劑可減少介電常數為3.5或更低之介電層(如CDO基板層)之移除速率，同時留下其他基板材料(如金屬及/或氧化物層)之移除速率實質上未改變。

實例2

本實例描述兩性非離子界面活性劑在低k介電常數材料之基板移除速率上之效應與界面活性劑之濃度的關係。

含鉭(Ta)、二氧化矽(PETEOS)或黑鑽石(Black Diamond®)低k介電(應用材料)材料之相似空白晶圓基板以不同之拋光組合物(拋光組合物2A-2E)拋光。拋光組合物2A(控制)含12重量%之膠狀氧化矽、0.10重量%之苯三唑、0.3重量%之乙酸、3重量%之過氧化氫且無界面活性劑而pH為10(以KOH調整)

。拋光組合物2B-2E(本發明)除了分別含50、100、200及400 ppm之聚氧乙烯(40)壬基苯基醚(埃格波爾 CO-890界面活性劑，羅尼-普朗克)。每一拋光組合物測定鈹、PETOS及低k介電質之移除速率(RR)。結果整理在表2及圖1中。

表2 移除速率與界面活性劑濃度之關係

拋光組合物	界面活性劑	界面活性劑 濃度(ppm)	Ta RR (Å/分鐘)	PETEOS RR (Å/分鐘)	低k介電質RR (Å/分鐘)
2A(控制)	無	0	1013	1082	2600
2B(本發明)	埃格波爾 CO-890	50	1019	1034	786
2C(本發明)	埃格波爾 CO-890	100	1005	1052	503
2D(本發明)	埃格波爾 CO-890	200	972	1006	375
2E(本發明)	埃格波爾 CO-890	400	912	964	328

整理在表2中之結果證實兩性非離子界面活性劑之存在對低k介電材料之移除速率有深厚之效應，但對鈹及PETEOS層之移除速率上只有微小之效應。

實例3

本實例描述兩性非離子界面活性劑在低k介電常數材料之基板移除速率上之效應與界面活性劑之HLB值的關係。

含鈹(Ta)、二氧化矽(TEOS)或碳攪雜二氧化矽(CDO)之相似空白晶圓基板以不同之拋光組合物(拋光組合物3A-3E)拋光。每一拋光組合物含12重量%之膠狀氧化矽、0.10重量%之苯三唑、0.3重量%之乙酸、3重量%之過氧化氫及200 ppm之界面活性劑而pH為10。拋光組合物3A-3E(本發明)分別含HLB為4.6之聚氧乙烯(2)異辛基苯基醚(埃格波爾 CO-210界面活

性劑，羅尼-普朗克)、HLB為10之聚氧乙烯(5)異辛基醚(埃格波爾CO-520界面活性劑，羅尼-普朗克)、HLB為13之聚氧乙烯(9)壬基苯基醚(埃格波爾CO-630界面活性劑，羅尼-普朗克)、HLB為17.8之聚氧乙烯(40)壬基苯基醚(埃格波爾CO-890界面活性劑，羅尼-普朗克)及HLB為19之聚氧乙烯(100)壬基苯基醚(埃格波爾CO-990界面活性劑，羅尼-普朗克)。每一拋光組合物測定對Ta、TEOS及CDO層之移除速率(RR)。結果整理在表3及圖2中。

表3 移除速率與HLB之關係

拋光組合物	界面活性劑 (200 ppm)	HLB	Ta RR (Å/分鐘)	TEOS RR (Å/分鐘)	CDO RR (Å/分鐘)
3A	埃格波爾 CO-210	4.6	1033	1219	2667
3B	埃格波爾 CO-520	10	1051	1237	1459
3C	埃格波爾 CO-630	13	1031	1237	1003
3D	埃格波爾 CO-890	17.8	1004	1184	529
3E	埃格波爾 CO-990	19	1000	1164	689

表3中之結果證實低k介電材料之移除速率隨界面活性劑之HLB值增加而減少，同時其他基板層(如金屬及氧化物層)之移除速率實質上不受影響。

實例4

本實例描述含一個頭基及兩個尾基之兩性非離子界面活性劑在低k介電常數材料移除之基板移除選擇性相較鈹及二氧化矽材料之移除速率的優點。

含鈹、二氧化矽及碳攪雜二氧化矽(CDO)之相似基板以不同拋光組合物(拋光組合物4A-4F)拋光。每一拋光組合物含7重量%之膠狀氧化矽及0.02重量%之苯三唑且pH為8。拋光組合物4A(控制)不含界面活性劑。拋光組合物4B-4E(本發明)分別含75、150、300及1000 ppm之HLB值為17的2,4,7,9四甲基5癸炔-4,7-二醇乙氧基鹽(30)(蘇爾費諾爾485界面活性劑, 空氣產品)。每一與拋光組合物4B-4E使用之兩性非離子界面活性劑含一個頭基及二個尾基。拋光組合物4F(比較)含200 ppm之HLB為4的2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇(蘇爾費諾爾104 PA界面活性劑, 空氣產品)。

每一拋光組合物4A-4F測定對基板之鈹、二氧化矽及碳攪雜二氧化矽層之移除速率。表4整理每一拋光組合物在界面活性劑存在下移除速率(RR)之減少百分比(% Drop)。

表4：

拋光組合物	界面活性劑	頭基	尾基	% Drop Ta RR	% Drop SiO ₂ RR	% Drop CDO RR
4A(控制)	無	---	---	0	0	0
4B(本發明)	蘇爾費諾爾485 (75 ppm)	Me ₄ decyne	雙(EO) ₁₅	-0.4	-12.9	59.1
4C(本發明)	蘇爾費諾爾485 (150 ppm)	Me ₄ decyne	雙(EO) ₁₅	2.4	-8.5	71.7
4D(本發明)	蘇爾費諾爾485 (300 ppm)	Me ₄ decyne	雙(EO) ₁₅	4.5	0.0	63.0
4E(本發明)	蘇爾費諾爾485 (1000 ppm)	Me ₄ decyne	雙(EO) ₁₅	19.2	7.5	70.4
4F(比較)	蘇爾費諾爾104P (1000 ppm)	Me ₄ decyne	無	11.8	4.0	21.4

表4中整理之結果證實具一個四甲基癸炔頭基及多個聚氧乙烯尾基之炔二醇界面活性劑在低k介電材料之移除速率有戲劇性之效應而實質上不影響其他金屬或氧化物層之移除速率。

實例5

此實例描述兩性非離子界面活性劑在低k介電常數材料移除之基板移除選擇性相較鈹及二氧化矽材料之移除速率的優點。

含鈹、二氧化矽及碳攪雜二氧化矽(CDO)之相似空白晶圓基板以不同拋光組合物(拋光組合物5A-5K)拋光。每一拋光組合物含12重量%之研磨物、0.02重量%之苯三唑及167 ppm之界面活性劑且pH為10。拋光組合物5A(比較)含分子量為600(EO_{14})之聚乙二醇。拋光組合物5B-5F(本發明)每一個皆含聚氧乙烯及聚氧丙烯之三嵌段共聚物(EO/PO/EO)，更明確地分別為 $\text{EO}_{20}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{20}$ 、 $\text{EO}_1\text{-PO}_{17}\text{-EO}_1$ 、 $\text{EO}_{13}\text{-PO}_{30}\text{-EO}_{13}$ 、 $\text{EO}_{76}\text{-PO}_{29}\text{-EO}_{76}$ 及 $\text{EO}_{11}\text{-PO}_{16}\text{-EO}_{11}$ 。拋光組合物5G-5I(本發明)每一個皆含聚乙炔及聚氧乙炔之共聚物，更明確地分別為 $\text{PE}_{12}\text{-EO}_4$ 、 $\text{PE}_8\text{-EO}_{10}$ 及 $\text{PE}_8\text{-EO}_{41}$ 。拋光組合物5J及5K(本發明)分別含辛基苯基聚氧乙炔及辛基環己基聚氧乙炔(特力頓(Triton®)X-100及特力頓X-100R界面活性劑，聯合碳化物)。

每一拋光組合物測定之鈹、二氧化矽及CDO空白晶圓移除速率及不同層之移除速率(RR)的減少百分比(% Drop)整理在表5中。

表 5：

拋光組合物	界面活性劑	頭基	尾基	% Drop Ta RR	% Drop SiO ₂ RR	% Drop CDO RR
5A(比較)	PEG 600	無	(EO) ₁₄	3.6	9.7	12.4
5B(本發明)	EO/PO/EO	(PO) ₇₀	雙(EO) ₂₀	36.1	42.6	69.4
5C(本發明)	EO/PO/EO	(PO) ₁₇	雙(EO) ₁	6.9	10.7	53.4
5D(本發明)	EO/PO/EO	(PO) ₃₀	雙(EO) ₁₃	0.9	1.7	75.6
5E(本發明)	EO/PO/EO	(PO) ₂₉	雙(EO) ₇₆	9.1	7.0	41.2
5F(本發明)	EO/PO/EO	(PO) ₁₆	雙(EO) ₁₁	-0.1	-1.9	60.9
5G(本發明)	PE/PEG 870	(PE) ₁₂	(EO) ₄	0.9	7.6	2.1
5H(本發明)	PE/PEG 920	(PE) ₈	(EO) ₁₀	0.9	6.4	38.8
5I(本發明)	PE/PEG MP 89C	(PE) ₈	(EO) ₄₁	6.9	13.0	69.5
5J(本發明)	特力頓X-100	辛基苯基	(EO) ₉	0.8	0.9	54.0
5K(本發明)	特力頓X-100R	辛基環己基	(EO) ₉	8.5	10.3	54.1

整理在表 5 中之結果證實拋光系統中兩性非離子界面活性劑存在減少低 k 介電材料之移除速率而實質上不影響其他基板層之移除速率。

【圖式簡單說明】

圖 1 為顯示界面活性劑濃度及低 k 介電材料之移除速率間之關係之圖。

圖 2 為顯示界面活性劑之 HLB 值及鉭 (Ta)、二氧化矽 (TEOS) 及低 k 介電材料 (CDO) 之移除速率間之關係之圖。

伍、中文發明摘要：

本發明提供一種拋光含低k介電層之基板的方法，其包括(i)以包括(a)研磨物、拋光墊或其組合，(b)兩性非離子界面活性劑及(c)液體載體之化學機械拋光系統接觸基板；及(ii)磨擦至少一部分之基板以拋光基板。

陸、英文發明摘要：

The invention provides a method of polishing a substrate containing a low-k dielectric layer comprising (i) contacting the substrate with a chemical-mechanical polishing system comprising (a) an abrasive, a polishing pad, or a combination thereof, (b) an amphiphilic nonionic surfactant, and (c) a liquid carrier, and (ii) abrading at least a portion of the substrate to polish the substrate.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

拾壹、圖式：

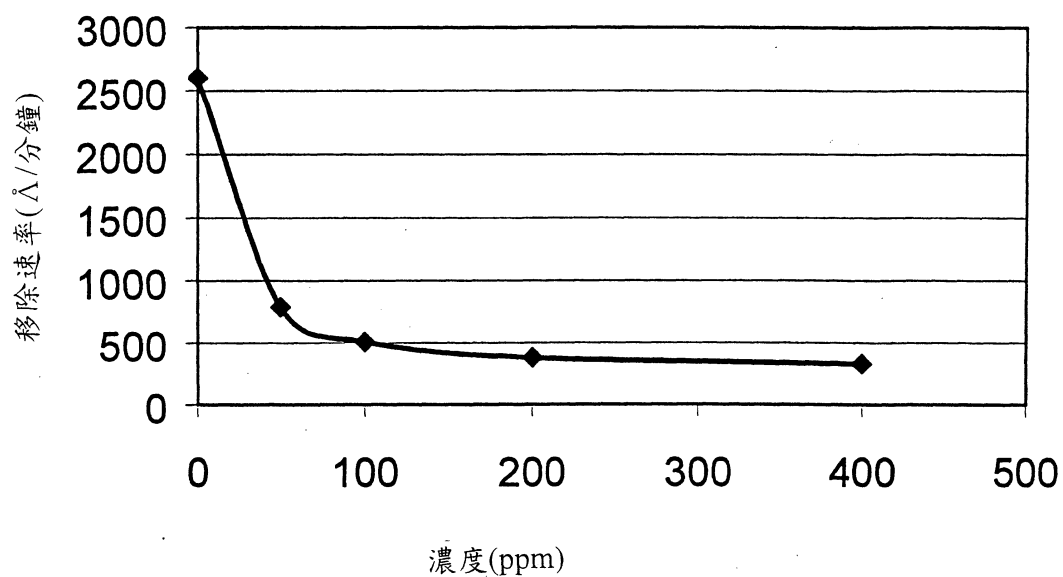


圖 1

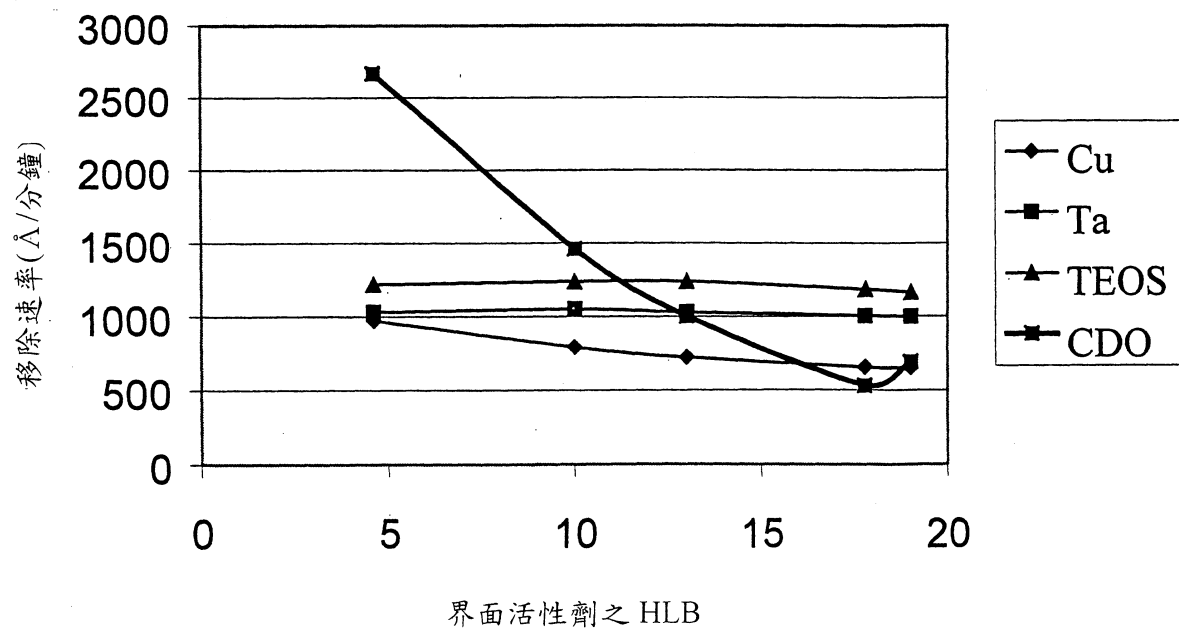
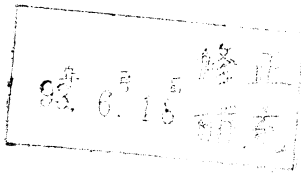


圖 2



公 告 明 專 利 說 明 書

中文說明書替換頁(93 年 6 月)

(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： 92115419

※ 申請日期： 92.6.6

※IPC 分類： C09G 1/02

壹、發明名稱：(中文/英文)

供低 K 介電材料用之化學機械研磨方法

CMP METHODS FOR LOW-K DIELECTRIC MATERIALS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商卡博特微電子公司

CABOT MICROELECTRONICS CORPORATION

代表人：(中文/英文)

菲里斯 T. 杜納-布萊姆

PHYLLIS T. TURNER-BRIM

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國伊利諾州歐洛拉市康蒙斯路 870 號

870 NORTH COMMONS DRIVE, AURORA, ILLINOIS, 60504,
U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

拾、申請專利範圍：

1. 一種拋光基板之方法，其包括：
 - (i) 以含有下列組成之化學機械拋光系統接觸基板，該基板包括(A)選自由銅、鈹、鈦、鎢、鎳、鉑、鈳、銓及銻所組成之群組之金屬層、及(B)介電層：
 - (a) 研磨物、拋光墊或其組合，其中該研磨物係選自由氧化鋁、氧化矽、其共形成之產品、經塗覆之金屬氧化物粒子、聚合物粒子及其組合組成之群；
 - (b) 兩性非離子界面活性劑，及；
 - (c) 液體載體，及
 - (ii) 磨耗至少一部分之該基板以拋光該介電層；
其中該介電層之介電常數為3.5或更低。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該兩性非離子界面活性劑之HLB為7或更高。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該兩性非離子界面活性劑包括一個頭基及一個尾基。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該尾基包括具4或更多氧化乙烯重複單元之聚氧乙烯、山梨醇基或其混合物。
5. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該頭基包括聚矽氧烷、四C₁₋₄烷基癸炔、飽和或部分未飽和C₆₋₃₀烷基、聚氧丙烯、C₆₋₁₂烷基苯基、C₆₋₁₂烷基環己基、聚乙烯或其混合物。
6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該兩性非離子界面活

性劑為2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇乙氧基酯。

7. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該兩性非離子界面活性劑係選自由聚氧乙烯烷基醚及聚氧乙烯烷基酸酯，其中該烷基為飽和或部分未飽和之 C_{6-30} 烷基且視需要為分支的。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該兩性非離子界面活性劑為聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯十六基醚、聚氧乙烯硬脂醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯單月桂酸鹽、聚氧乙烯單硬脂酸鹽、聚氧乙烯二硬脂酸鹽、聚氧乙烯單油酸鹽或其組合。
9. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該兩性非離子界面活性劑為聚氧乙烯烷基苯基醚或聚氧乙烯烷基環己醚，其中該烷基為飽和或部分未飽和之 C_{6-30} 烷基且可視需要為分支的。
10. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該兩性非離子界面活性劑為聚氧乙烯山梨醇烷基酸醚，其中該烷基為飽和或部分未飽和之 C_{6-30} 烷基且可視需要為分支的。
11. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該兩性非離子界面活性劑為含聚二甲基矽氧烷及聚氧乙烯之嵌段或接枝共聚合物。
12. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該兩性非離子界面活性劑為含聚氧乙烯及聚氧丙烯或聚氧乙烯及聚乙烯之嵌段或接枝共聚合物。
13. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該兩性非離子界面活

性劑係選自由聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基醇醯胺及其組合組成之群。

14. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該系統之pH為6或更高。
15. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該系統包括研磨物。
16. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該研磨物係懸浮在該液體載體。
17. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該系統尚包括拋光墊。
18. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該液體載體包括水。
19. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該拋光系統包括，以該液體載體及溶解或懸浮在其中的任何化合物的重量為基礎，0.005重量%或更多之兩性非離子界面活性劑。
20. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該拋光系統包括，以該液體載體及溶解或懸浮在其中的任何化合物的重量為基礎，0.005重量%至0.05重量%之兩性非離子界面活性劑。
21. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該介電層為有機改質矽玻璃。
22. 如申請專利範圍第16項之方法，其中該介電層為碳攪雜二氧化矽。
23. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該金屬層包括銅或鈹。