

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：94129667

※申請日期：94.8.30

※IPC分類：C09G1/02

一、發明名稱：(中文/英文)

以膠態氧化矽為基礎的化學機械拋光淤漿

COLLOIDAL SILICA BASED CHEMICAL MECHANICAL POLISHING SLURRY

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

平面解決方案有限公司/PLANAR SOLUTIONS, LLC

代表人：(中文/英文)

道爾林普 泰瑞/DALRYMPLE, TERRY

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密西根州亞德連·蘇頓路 3301 號
3301 Sutton Road, Adrian, MI 49221, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國/U.S.A.

三、發明人：(共 6 人)

姓名：(中文/英文)

1. 莫耶特斯 傑特 R.M./MOYAERTS, GERT R. M.
2. 達爾柏瑞吉 肯 A./DELBRIDGE, KEN A.
3. 寇特茲 尼考爾 R./KOONTZ, NICOLE R.
4. 莫聖尼 塞德 H./MOHSENI, SAEED H.
5. 塞里斯 傑洛米 J./SAYLES, GEROME J.
6. 馬休理克 狄帕克/MAHULIKAR, DEEPAK

國籍：(中文/英文)

1. 比利時/BELGIUM
- 2.-6. 美國/U.S.A.

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、2004, 12, 13、60/635, 534

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。

九、發明說明：

發明背景

本申請案請求臨時申請序號60/635,534號案(2004年12月13日申請)之優先權。

5 【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關於一種以膠態氧化矽為基礎之組成物，及一種用於基材層之化學機械拋光”CMP”之方法。更特別地，本發明係有關於一種超高純度之以經溶膠處理之膠態
10 氧化矽為基礎之組成物，及具低鹼金屬濃度之超高純化之經溶膠處理之膠態氧化矽顆粒，其化學拋光性質可藉由改變顆粒之特性(包含尺寸、形狀、濃度及表面積)而控制。

【先前技術】

相關技藝之描述

15 用於CMP之拋光組成物係此項技藝已知。例如，此等組成物或淤漿可用於自基材(諸如，高密度積體電路)移除不同層。電路典型上係於諸如矽晶圓之基材上藉由依序沈積導電層、半導體層或絕緣層而形成。因為此等層係依序沈積及蝕刻，基材之最上或外表面係接續變得較不平坦。

20 過度表面不平坦影響基材表面性質，其於某些情況會於製造方法期間限制所欲高解析半導體形貌之形成。CMP組成物促成基材或多層半導體元件之平坦化及移除過量之表面金屬。於基材製造之每一階級，CMP組成物或淤漿可用於在製備其後層時拋光基材表面。

CMP組成物含有懸浮於水性介質之磨料(諸如，氧化矽或氧化鋁)。磨料典型上係使用二不同方法形成，形成煙燻及膠態之磨料。例如，煙燻氧化矽顆粒可自 SiCl_4 燃方法製造，而大部份之膠態氧化矽係自溶膠方法使用與Si金屬之化學反應而生長或製造之溶液。

依顆粒之固體%及型式而定及對於相同濃度，由於尖銳端緣之形貌，煙燻顆粒一般係呈現比膠態顆粒更高之表面移除速率。因為相似理由，使用煙燻顆粒之缺失密度易為較高，且較不可調整。例如，極高之珊瑚或黑色鑽石(介電)移除速率造成非所欲之作用，其會干擾積體電路製造方法及其後之性能。相反地，膠態顆粒具有更均一之顆粒尺寸分佈且使表面缺失達最小，造成改良之表面形貌。

用於含銅層之CMP之淤漿之使用亦係一種用於130 nm技術節點或超過之已建立地位之商業化方法。包含英代爾(Intel)、德州儀器(tTexas Instruments)及IBM之製造商已將此方法實行於高體積製造(HVM)。典型上，此方法使用二步驟拋光系統。於第一步驟，Cu塊體係使用具有高的Ta選擇性之高Cu移除速率之淤漿移除。於第二步驟，障壁(Ta或Ta₂N₅)被移除，形成良好之形貌及低缺失性。於此使用時，缺失性係指表面缺失(諸如，於CMP期間基材上之巨或微刮損)之程度。

為達成所欲之形貌，移除障壁之淤漿可使用高或低選擇性之組成物，諸如，於Mravic等人之美國專利第6,083,840號案所述者。組成物使用磨料、氧化劑及具有某些選擇性

之用於最佳形貌之添加劑之羧酸。此一淤漿之例子係於 Deepak 等人之美國專利公告第 20030064671 號案公告中所述之由 Planar Solutions 製造之 Cu 10K-2。淤漿使用煙燻氧化矽作為 130 nm 及 90 nm 障壁拋光應用之磨料。此等應用使用
5 四乙基原矽酸鹽 (TEOS) 或氟化矽酸鹽玻璃 (FSG) 作為介電材料。

但是，此等傳統之 130 nm 淤漿 (即，CU 10K-2) 一般係不適於 65 nm 拋光，特別是由缺失性面相而言。其次產生之晶圓 (65 nm 及一些 90 nm 技術節點)，其使用以碳摻雜之氧化物 (CDO) 及其它低 k 材料作為中間層介電質，呈現獨特挑
10 戰，因為其相較於 TEOS 複合物係易有顯著之基材缺失性。與更近代有關之更窄線提供更小基材微刮損及顆粒會變成重大或殺手缺失。其次，基材具有與其它因素昧平生諸如，低 k、Cu 及 Ta 結合之更細微幾何，似乎造成以 FAN 或虎牙輪
15 廓描述之更特殊化型式之殺手缺失，其造成漏電流及產率損失。

再者，具 CDO 之晶圓具有相對較不均一之碳摻雜，造成不同之平坦膜及具圖案之晶圓 CDO 移除速率，藉此，於具圖案之晶圓上觀察到之損失干擾積體性。不同陣列間之
20 層間介電 (ILD) 損失之非均一性於製造期間亦係非所欲的。於此使用時，ILD 損失係指絕緣材料於拋光 (腐蝕) 期間消耗多少，且可藉由調整拋光時間控制。

以銅摻雜之氧化物及 Cu 間之黏著或脫層交互作用易於 CMP 方法期間需要較低之下壓力拋光 (DF)，此可能危及用

於更薄障壁及晶圓之未來技術之生產量。

因此，本發明之目的係提供一種用於CMP之膠態製造之磨料，其提供所欲之表面平坦化(包含高材料移除速率)，同時使基材或半導體晶圓表面上之表面缺失達最小。

5 【發明內容】

發明概要

本發明提供一種用於使基材表面化學機械拋光之組成物，具有數個用於化學機械拋光之具有約300 ppb或更少之總鹼濃度(但附帶條件係Na若存在時，其濃度係少於約200
10 ppb)之選自Li、Na、K、Rb、Cs、Fr及其等之混合物之鹼金屬之經超高純度溶膠處理之膠態氧化矽顆粒；及用於懸浮此等顆粒之介質。此組成物可進一步包含烷氧基化之表面活性劑、羧酸、氧化劑，及腐蝕抑制劑。

本發明進一步提供一種用於使含金屬之複合物拋光之
15 組成物，其具有數個溶膠氧化矽顆粒，其中，此等顆粒具有約10 nm至約50 nm之主要顆粒尺寸及約20 nm至約150 nm之次要顆粒尺寸，具有約10 ppm至約1000 ppm之濃度之烷氧基化之表面活性劑，及用於懸浮溶膠氧化矽顆粒之介質。

20 亦提供一種使含金屬之複合物拋光之方法。此方法包含步驟：使含金屬之複合物與數個具有約10 nm至約50 nm之主要顆粒尺寸及約20 nm至約150 nm之次要顆粒尺寸之溶膠氧化矽顆粒；及具有約10 ppm至約1000 ppm之濃度之烷氧基化之表面活性劑；與用於懸浮溶膠氧化矽顆粒之

介質接觸；其中，此接觸係於足以使含金屬之複合物平坦化之溫度實行一段足夠時間。

於另一實施例，提供一種使基材化學機械拋光之方法。此方法包含步驟：使基材與數個用於化學機械拋光之具有約300 ppb或更少之總鹼濃度(但附帶條件係Na若存在時，其濃度係少於約200 ppb)之選自Li、Na、K、Rb、Cs、Fr及其等之混合物之鹼金屬之經超高純度溶膠處理之膠態氧化矽顆粒；及用於懸浮此等顆粒之介質接觸；其中，此接觸係於足以使此基材平坦化之溫度實行一段足夠時間。

10 圖式簡單說明

第1圖係顯示聚集形狀之膠態顆粒之透射式電子顯微鏡(TEM)圖像。

第2圖係顯示單一球形顆粒之透射式電子顯微鏡(TEM)圖像。

15 第3圖係顯示另一球形膠態顆粒之透射式電子顯微鏡(TEM)圖像。

第4圖係顯示繭狀膠態顆粒之透射式電子顯微鏡(TEM)圖像。

第5圖係顯示具有較大顆粒尺寸之聚集形狀之膠態顆粒之透射式電子顯微鏡(TEM)圖像。

第6圖係顯示於選擇之表面活性劑(例如，表面活性劑A及表面活性劑B)存在中之比較Cu、Ta、珊瑚及TEOS移除速率之例子。

第7圖係顯示移除速率對表面活性劑B濃度之回應曲

線。

第8圖係顯示煙燻氧化矽淤漿(諸如, Cu10K-SPF)對含有溶膠態氧化矽之淤漿之缺失性範圍之比較。

第9圖顯示以四種不同過濾方案過濾後之含表面活性劑之以溶膠為主之淤漿之大顆粒數量。

第10圖係顯示使用Cu10K-SPF及進階之障壁淤漿ER10600-G之移除速率比較。

第11圖係顯示二淤漿組成物無表面活性劑之GS1422-13B(對照組)及具表面活性劑之GS1422-13A之移除速率之比較。

第12圖係顯示用於不同溶膠顆粒及載負量之圖案窪陷比較。

第13圖係顯示不同溶膠顆粒之腐蝕。

第14圖係顯示ER 1600平台淤漿之層間介電性(ILD)。

第15圖係顯示pH對於窪陷之作用。

第16圖係顯示pH對於腐蝕之作用。

【實施方式】

發明之詳細說明

本發明提供數個用於化學機械拋光之選自Li、Na、K、Rb、Cs及Fr之鹼金屬之經超高純度溶膠處理之膠態氧化矽顆粒。Na若存在時,其濃度係少於約200 ppb,且氧化矽顆粒具有低濃度之雜質。例如,顆粒具有約300 ppm或更少之鹼金屬濃度,且較佳範圍係約250 ppb、200 ppb、150 ppb及100 ppb或更少。較佳之鹼金屬包含Li、Na、K、Rb、Cs、

Fr及其等之混合物。

顆粒具有約100 ppb或更少之濃度之低重鹼金屬含量。較佳之增加範圍係約75 ppb及50 ppb，或此等重鹼金屬包含Rb、Cs、Fr或其等之任意混合物。

- 5 於較佳實施例，氧化矽顆粒具有約60 nm至約200 nm之平均顆粒尺寸。為達成所欲之平坦化，顆粒形狀可為改變。例如，第2圖及第5圖描述聚集形狀之顆粒。第2圖描述單一球形顆粒，第3圖描述球形顆粒，且第4圖描述繭狀顆粒。

選擇形狀之顆粒可懸浮於各種介質產生拋光組成物。

- 10 例如，顆粒可按比例地包含更大濃度之較大尺寸或主要顆粒，及較少濃度之較小尺寸或次要之顆粒。此尺寸變化之結果係傳統拋光未能提供之表面雜質及改良移除速率及授控制之表面形貌。

- 於另一實施例，使含金屬之複合物拋光之組成物包含
15 數個溶膠氧化矽顆粒，其中，顆粒具有約10 nm至約50 nm之主要顆粒尺寸及約20 nm至約150 nm之次要顆粒尺寸；及具有約10 ppm至約1000 ppm濃度之烷氧基化表面活性劑；及用於懸浮溶膠氧化矽顆粒之介質。其中，介質具有約9.0至約11之pH。

- 20 組成物進一步包含以約0.01重量%至約0.9重量%之濃度存在之選自羧酸或羧酸混合物之添加劑；以約10 ppm至約2,500 ppm之濃度存在之氧化劑；及以約10 ppm至約1000 ppm範圍存在之腐蝕抑制劑。

於較佳實施例，具有約30 nm至約100 nm顆粒尺寸之主

要顆粒包含此組成物之至少50%，且具有約38至約200 nm顆粒尺寸之次要顆粒包含剩餘組成物之至少0.5%至49%。用於懸浮之介質不受限地進一步包含水、有機溶劑，及其等之混合物。

- 5 形成之組成物亦可呈其間顆粒被均一分散且於鹼性及酸性pH皆安定之乳化物、膠態懸浮物、溶液及淤漿之型式，且包含表面活性劑。於較佳實施例，陽離子性、陰離子性、非離子性、兩性之表面活性劑或混合物(更佳係非離子性表面活性劑)被用於顯著降低於50 PPM或更高時表面移除速
- 10 率。較佳地，上限係約100 PPM，因為於此含量，有機殘質缺失性於晶圓表面上觀察到。因此，非離子性之表面活性劑係較佳，其係因為其對其它膜(如，Cu及Ta)之情性反應性之故。

- 組成物中之顆粒亦具有低含量之微量金屬及鹼金屬
- 15 (諸如，Li、Na、K、Rb、Cs及Fr)。顆粒具有低含量之重鹼金屬(諸如，Rb、Cs及Fr)，且具有約60 nm至約200 nm之平均顆粒尺寸。低於300 ppb之鹼金屬濃度係較佳，且組成物內之主要顆粒濃度係至少50%，且次要顆粒濃度係約0.5%至49%。

- 20 較佳地，約80 m²/g至約90 m²/g表面積之氧化矽顆粒包含組成物總重量之約19重量%至24重量%，且介質包含組成物之約81重量%至86重量%。如上所述，介質可為水、有機溶劑或其等之混合物，其會造成乳化物、膠態懸浮物，或淤漿。例如，第6圖顯示基材(Cu、TaN、TEOS及珊瑚)移除

速率及固體(煙燻或膠態之氧化矽顆粒)之濃度間之直接關係。表面活性劑之作用包含如下所探討之降低拋光磨擦。

於另一實施例，一種用於使含金屬之複合物拋光之組成物被提供且包含數個溶膠氧化矽顆粒，其中，此等顆粒
5 具有約10 nm至約50 nm之主要顆粒尺寸及約20 nm至約150 nm之次要顆粒尺寸；具有約10 ppm至約1000 ppm濃度之烷氧基化表面活性劑；及用於懸浮溶膠氧化矽顆粒之介質。表面活性劑(如第7圖所顯示)係藉由進一步降低基材表面上之磨擦力而降低移除速率。

10 組成物之pH維持於約9.0至約11之範圍，且組成物可進一步包含選自羧酸(以約0.01重量%至約0.9重量%之濃度存在)；氧化劑(以約10 ppm至約2,500 ppm之濃度存在)；及腐蝕抑制劑(以約10 ppm至約1000 ppm範圍存在)之添加劑。

於另一實施例，本發明提供一種使基材化學機械拋光
15 之方法。此方法具有使此基材與一種具有數個具有約300 ppb或更少之總鹼濃度之至少一選自Li、Na、K、Rb、Cs、Fr及其等之混合物之鹼金屬(但附帶條件係Na若存在時，其濃度係約200 ppb或更少)之經超高純度溶膠處理之膠態氧化矽顆粒；及用於懸浮此經膠態氧化矽溶膠處理之氧化矽
20 顆粒之介質之組成物接觸。接觸步驟係於足以使基材平坦化之溫度進行一段足夠時間。

依據本發明之化學機械拋光方法可使用任何上述較佳實施例之經溶膠處理之膠態顆粒，包含其中顆粒具有用於所欲材料移除速率及形貌之適當選擇之平均顆粒尺寸之主

要及次要之顆粒之組成物。

於另一實施例，提供一種使含金屬之複合物拋光之方法。此方法可使用一種包含數個溶膠氧化矽顆粒(其中，此等顆粒具有約10 nm至約50 nm之主要顆粒尺寸及約20 nm
5 至約150 nm之次要顆粒尺寸)；具有約10 ppm至約1000 ppm濃度之烷氧基化表面活性劑；及用於使溶膠氧化矽顆粒懸浮之介質之組成物。

此方法所用溶液之pH係維持於約9.0至約1.1之範圍，且可進一步包含選自羧酸(以約0.01重量%至約0.9重量%之
10 濃度存在)；氧化劑(以約10 ppm至約2,500 ppm之濃度存在)；及腐蝕抑制劑(以約10 ppm至約1000 ppm範圍存在)之添加劑。

具有低缺失性、最小Fang缺失及增加移除速率之最佳形貌可以磨料濃度、顆粒尺寸分佈及化學性之預定組合而
15 提供。例如，雖然煙燻氧化矽可與本發明使用，但以溶膠為基礎之膠態氧化矽顆粒因其整體純度、尺寸及可變化之形狀而係較佳。如第8圖所示，與以煙燻氧化矽為主之Cu10K-SPF相比，經由或未經過濾之溶膠膠態氧化矽淤漿”ER淤漿提供改良且顯著較低之缺失性。缺失性藉由過濾
20 而進一步降低。不論使用之過濾方案，以溶膠為主之淤漿係極易被過濾，其能使最終使用者或熟習此項技藝者使用廣範圍之具較長壽命之使用點(Point of Use)過濾器。此造成低的大顆粒數量(LPC)第9圖。

如上所述，主要顆粒範圍可為約10至100 nm，且顆粒

形狀範圍可為球形、繭形至聚集。為了所欲之拋光，此等特性可被改變以獲得提供最佳性能之決定性之尺寸/形狀之組合。此於顆粒特性之額外變化對於需要含有大量微量金屬之以Na為主之材料之顆粒製造方法係需要調整。無此

5 調整，此等雜質會妥協掉元件之電產量且增加晶圓缺失性。

例如，選擇具低百分率固體(例如，3%)之高平均顆粒尺寸(MPS)溶膠氧化矽(190 nm)產生比Cu10K-2淤漿更高之移除速率及更低之缺失性。但是，此大的MPS尺寸於一段時間(即，一週)會造成嚴重沈降及相分離

10 另外，選擇以20 nm尺寸之膠態氧化矽製得之小顆粒尺寸之分散物提供低缺失性及良好安定性，但達到與190 nm顆粒淤漿相同之移除速率，實質上需要更多之組成物。因此，中間選擇使用60 nm尺寸之膠態氧化矽製得之MPS分散物係所欲的，且提供良好之全能性能。

15 如上所述，分散物可含有調整用於所欲形貌之淤漿性質之表面活性劑。對於不同pH值之使用相同化學(氧化劑、羧酸、腐蝕抑制劑，及表面活性劑)之淤漿資料係顯示於第16圖，其比較pH對於腐蝕之作用。第15圖顯示pH對於窪陷之作用。表面活性劑使淤漿於廣的pH範圍安定，因此，拋

20 光速率可被維持，或甚至增加而產生顯著改良之表面精加工。為了最佳形貌，pH較佳係藉由添加表面活性劑而控制於9-11之間。

再者，含表面活性劑之淤漿係比不含量更易被過濾。淤漿之過濾對於自使用點(POU)之拋光淤漿降低尺寸過大

及造成缺失之顆粒一般係需要。再者，如第8圖所示，溶膠態氧化矽淤漿(ER 10600B-未過濾，及ER10600B-一次過濾)具有比以煙燻氧化矽為主之氧化矽淤漿(Cu10K-SPF)顯著更低之缺失性。此特性對於以溶膠為主之淤漿(即使未過
5 濾)係真的。添加表面活性劑，如第9圖所示，造成較低之LPC(大顆粒數量)，因此，降低對於額外之POU過濾之需求。

淤漿之濕潤性亦藉由添加表面活性劑而改良。含有表面活性劑之淤漿具有比不具表面活性劑者更小之晶圓接觸角，表示使用表面活性劑改良阻劑表面之濕潤性。再者，
10 高表面活性劑載負量產生比低表面活性劑載負量更小之接觸角，意指高載負量造成晶圓表面更快變濕。

於較佳實施例，含表面活性劑之溶膠淤漿(ER10600-G)被用於以比煙燻氧化矽淤漿(諸如，Cu10K-SPF)更快速率使CDO晶圓拋光，產生可接受之通量，如第10圖所示。移除
15 速率可藉由添加表面活性劑而控制。再者，與其它材料相比較，CDO膜或晶圓對表面活性劑分子具有更強之親和力。形成之經塗覆之表面減少磨擦力，因此，降低材料被移除，即，較低之移除速率，如第11圖所示。

於傳統之拋光步驟一(移除Cu)後，窪陷範圍於100 x
20 100微米之結構上可為約300-800 Å。但是，後步驟之窪陷範圍於小的緻密形貌(諸如，9 x 1微米之結構)上可為0-400 Å。第12圖顯示使用溶膠態家族內之特殊顆粒對於最佳形貌之校正係重要的。於此使用時，形態校正一辭描述於傳統之第一拋光步驟後障壁淤漿或後步驟淤漿 可使樣品

晶圓之形貌校正多好。本發明內容中之腐蝕係指支撐材料之厚度損失，於Cu CMP中包含氧化物及ILC腐蝕。本發明內容中之窪陷係指周圍水平下之嵌入材料之厚度。因此，於銅線內之窪陷係於雙重鑲嵌形成期間發生。

- 5 第12圖進一步顯示不同顆粒之性能，ER10600-B(下述)對ER10600-F(下述)及ER10600-G(下述)，相同顆粒但不同之氧化矽載負量ER10600-F對ER10600-G。最佳化於ER10600-G之配製(下述)造成。熟習此項技藝者會注意到不正確之顆粒型式會導致負向窪陷，亦稱為銅凸出(Copper
10 Protrusion)。銅凸出本身已知造成外漏(電產量損失)。

ER10600-G

數高達9%之膠態氧化矽固體

最高達1%之羧酸

- 15 最高達1%之 H_2O_2

烷氧基化之表面活性劑

ER10600-F

相似於G，但氧化矽載負量係6%

20

ER10600-B

相似於ER10600-F，但具有不同之顆粒形狀及尺寸(聚集)

第13圖顯示特殊淤漿型式之平均圖案腐蝕之比較。例如，於ER 1600-B、ER 1600-F及ER 1600G淤漿間之腐蝕具

有可觀察出之差異。不同形貌間之ILD損失之差異係見於第14圖，其對於一特殊之溶膠型式及載負量(ER 10600-G)顯示較佳之受控制之損失。

第13圖及第14圖之數據係於REOS晶圓產生，且下列係拋光方法之參數。AMAT Mirra拋光機係以Politex墊材(由Rodel Co. Ltd.製造)、2.0 psi之下壓力(DF)、97/103 rpm之旋轉速度，及175毫升/分鐘之淤漿流速而使用。

第15圖及第16圖之數據指示pH係使形貌校正達最佳化之決定性參數之一。溶膠態氧化矽顯示比其它煙燻及膠態之顆粒顯著更低之腐蝕。用於此實驗之參數包含854 TEOD晶圓、具Politex墊材(由Rodel Co. Ltd.製造)、2.0 psi之下壓力(DF)、97/103 rpm之旋轉速度，及175毫升/分鐘之淤漿流速之AMAT Mirra拋光機。

第1-5表提供與SiO₂含量、比表面積、表要及次要顆粒之尺寸及金屬濃度有關之顆粒形狀之比較範圍。每一者代表一實施例，其可被選擇用於CMP之組成物，且可被改變以達所欲結果。

於下列第1表中報導之數據描述具有約15.0 nm之主要顆粒尺寸；約38.9 nm之次要顆粒尺寸；約12.0之SiO₂含量；約190 m²/g之表面積；及低於300 ppb之微量金屬濃度之聚集形狀之顆粒之實施例。此實施例具有此等特性且於中性pH係安定。一例子係顯示於第2圖。

第1表

聚集形狀之顆粒

測試項目	單位	顆粒規格
pH	-	7.1±.04
比重	-	1.069±.005
SiO ₂ 含量	重量%	12.0±0.3
比表面積	m ² /g	190±40
主要顆粒尺寸	Nm	15.0±3.2
次要顆粒尺寸	Nm	38.9±7.2

金屬，若存在		最大值
Na	ppb	<300
K	ppb	<200
Fe	ppb	<150
Al	ppb	<200
Ca	Pb	<100
Mg	Ppb	<100
Ti	Ppb	<100
Ni	Ppb	<100
Cr	Ppb	<100
Cu	Ppb	<100

- 5 於下列第2表中報導之數據顯示具有約17.6 nm之主要顆粒尺寸；約27.6 nm之次要顆粒尺寸；約19.5之SiO₂含量；約159.6 m²/g之表面積；及低於300 ppb之微量金屬濃度之球形顆粒之實施例。此實施例具有此等特性且於中性pH係安定。此等顆粒之一例子係描述於第2及3圖。

第2表

球形顆粒

測試項目	單位	顆粒規格
pH	-	7.1±.04
比重	-	1.120±.005
SiO ₂ 含量	重量%	19.5±0.3
比表面積	m ² /g	159.6±40
主要顆粒尺寸	Nm	17.6±3.2
次要顆粒尺寸	Nm	27.6±7.2

金屬，若存在		最大值
Na	ppb	<300
K	ppb	<200
Fe	ppb	<150
Al	ppb	<200
Ca	pb	<200
Mg	ppb	<100
Ti	ppb	<100
Ni	ppb	<100
Cr	ppb	<100
Cu	ppb	<100

- 5 於下列第3表中報導之數據描述具有約23 nm之主要顆粒尺寸；約50 nm之次要顆粒尺寸；約20.0之SiO₂含量；約125 m²/g之表面積；及低於300 ppb之微量金屬濃度之繭形顆粒之實施例。此實施例具有此等特性且於中性pH係安定。此等顆粒之一例子係描述於第4圖。

第3表

繭形顆粒

測試項目	單位	顆粒規格
pH	-	7.1±.04
比重	-	1.124±.005
SiO ₂ 含量	重量%	20.0±0.5
比表面積	m ² /g	125±30
主要顆粒尺寸	Nm	23±5
次要顆粒尺寸	nm	38.9±10

金屬，若存在		最大值
Na	ppb	<300
K	ppb	<200
Fe	ppb	<150
Al	ppb	<200
Ca	pb	<200
Mg	ppb	<100
Ti	ppb	<100
Ni	ppb	<100
Cr	ppb	<100
Cu	ppb	<100

- 5 於下列第4表中報導之數據描述具有約70 nm之較大之主要顆粒尺寸；約192 nm之次要顆粒尺寸；約23.5之SiO₂含量；約39.4 m²/g之表面積；及低於300 ppb之微量金屬濃度之聚集形狀顆粒之另一實施例。此實施例具有此等特性且於中性pH係安定。一例子係描述於第5圖。

第4表

聚集形狀之顆粒(較大之顆粒尺寸)

測試項目	單位	顆粒規格
pH	-	7.1±.04
比重	-	1.146±.005
SiO ₂ 含量	重量%	23.5±0.3
比表面積	m ² /g	39.4±3.9
主要顆粒尺寸	Nm	70.0±7
次要顆粒尺寸	Nm	1929±7.2

微量金屬		最大值
Na	ppb	<300
K	ppb	<200
Fe	ppb	<150
Al	ppb	<200
Ca	Pb	<200
Mg	ppb	<100
Ti	ppb	<100
Ni	ppb	<100
Cr	ppb	<100
Cu	ppb	<100

- 5 本發明已特別參考較佳實施例而描述。需瞭解先前之描述內容及實施例僅係例示本發明。其各種另類選擇及改質可由熟習此項技藝者在未偏離本發明之精神及範圍下想疏。因此，本發明係意欲包含落於所附申請專利範圍之範圍內之所有此等另類選擇、改質及變化。

10 【圖式簡單說明】

第1圖係顯示聚集形狀之膠態顆粒之透射式電子顯微鏡(TEM)圖像。

第2圖係顯示單一球形顆粒之透射式電子顯微鏡(TEM)圖像。

第3圖係顯示另一球形膠態顆粒之透射式電子顯微鏡(TEM)圖像。

第4圖係顯示繭狀膠態顆粒之透射式電子顯微鏡(TEM)圖像。

5 第5圖係顯示具有較大顆粒尺寸之聚集形狀之膠態顆粒之透射式電子顯微鏡(TEM)圖像。

第6圖係顯示於選擇之表面活性劑(例如，表面活性劑A及表面活性劑B)存在中之比較Cu、Ta、珊瑚及TEOS移除速率之例子。

10 第7圖係顯示移除速率對表面活性劑B濃度之回應曲線。

第8圖係顯示煙燻氧化矽淤漿(諸如，Cu10K-SPF)對含有溶膠膠態氧化矽之淤漿之缺失性範圍之比較。

15 第9圖顯示以四種不同過濾方案過濾後之含表面活性劑之以溶膠為主之淤漿之大顆粒數量。

第10圖係顯示使用Cu10K-SPF及進階之障壁淤漿ER10600-G之移除速率比較。

20 第11圖係顯示二淤漿組成物無表面活性劑之GS1422-13B(對照組)及具表面活性劑之GS1422-13A之移除速率之比較。

第12圖係顯示用於不同溶膠顆粒及載負量之圖案窪陷比較。

第13圖係顯示不同溶膠顆粒之腐蝕。

第14圖係顯示ER 1600平台淤漿之層間介電性(ILD)。

第15圖係顯示pH對於窪陷之作用。

第16圖係顯示pH對於腐蝕之作用。

【主要元件符號說明】

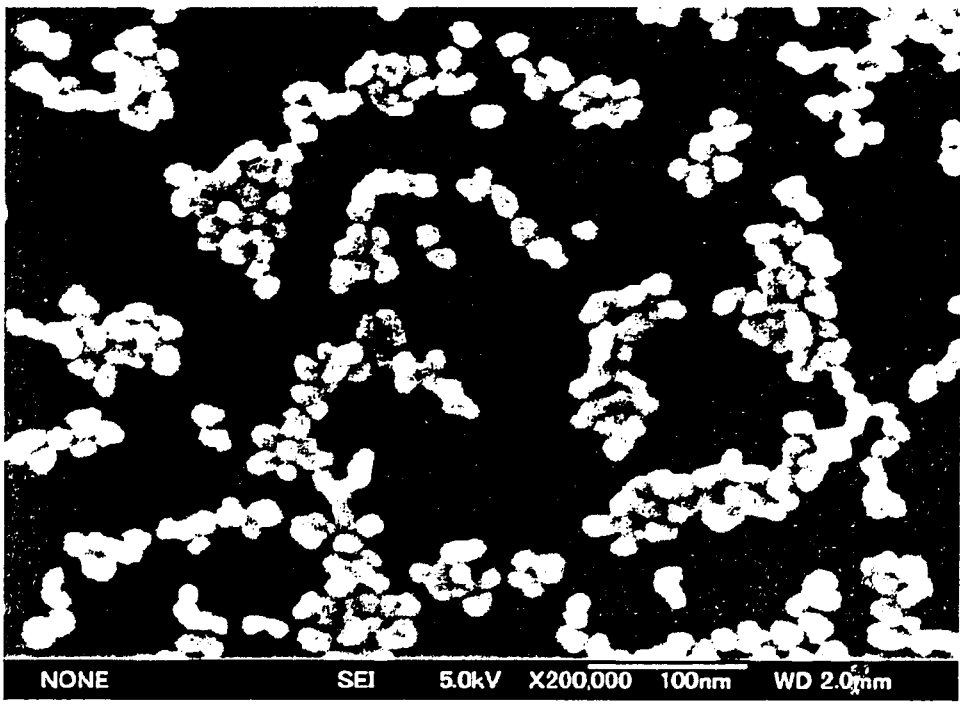
(無)

五、中文發明摘要：

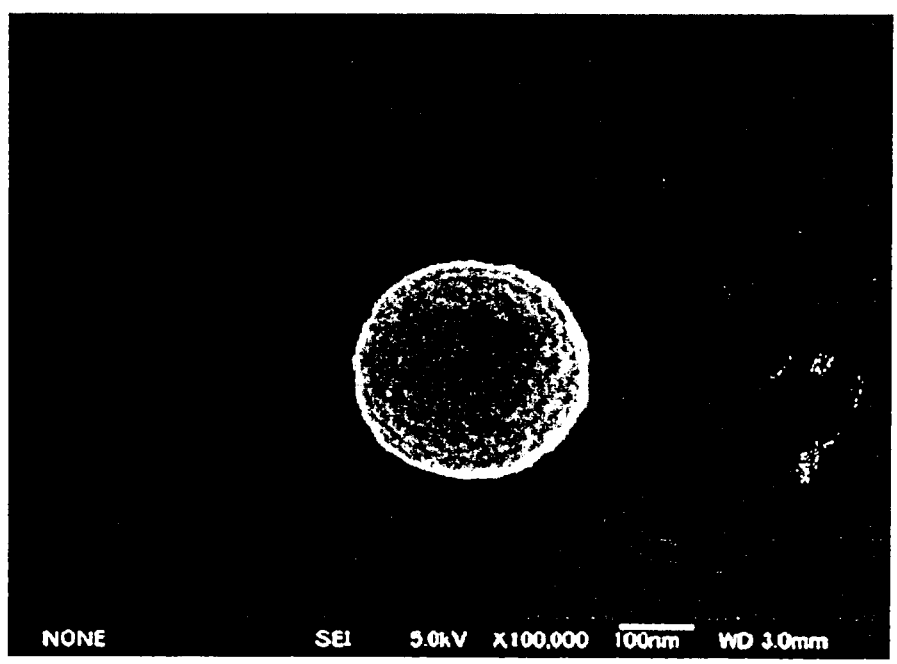
一種用於使基材表面化學機械拋光之組成物被提供，具有數個用於化學機械拋光之經超高純度溶膠處理之膠態氧化矽顆粒，其具有約300 ppb或更少之總鹼濃度之Li、Na、K、Rb、Cs、Fr及其等之混合物之鹼金屬，但附帶條件係Na若存在時，其濃度係少於200 ppb；及一用於懸浮此等顆粒之介質。再者，提供化學機械拋光之方法，包含使基材與依據本發明之組成物接觸之步驟。此接觸係於足以使此基材平坦化之溫度實行一段足夠時間。

六、英文發明摘要：

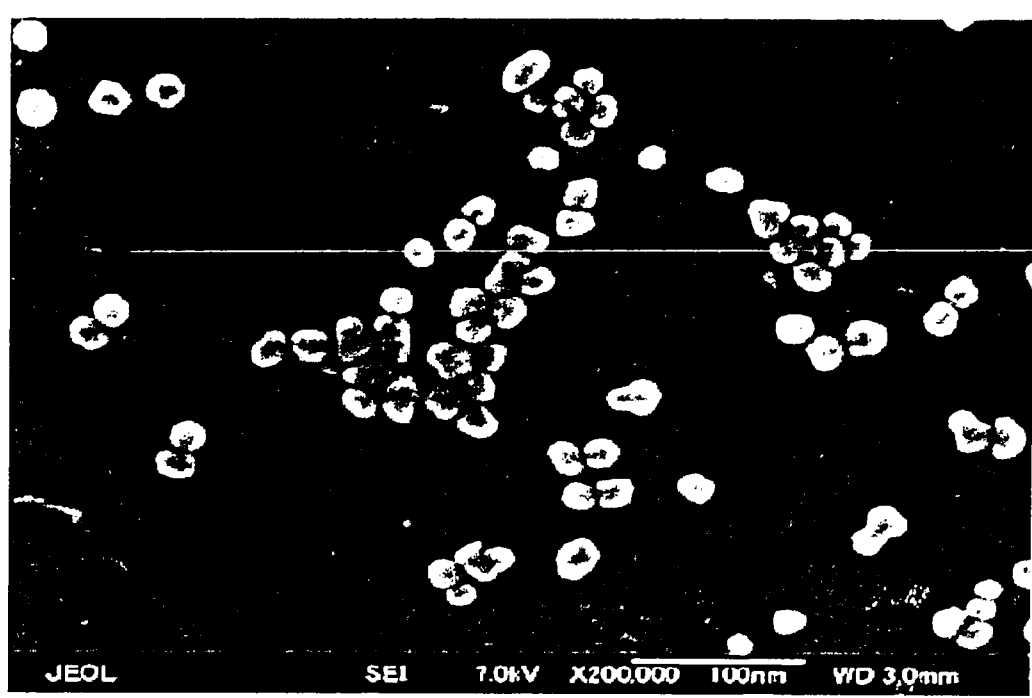
A composition for chemical mechanical polishing a surface of a substrate having a plurality of ultra high purity sol gel processed colloidal silica particles for chemical mechanical polishing having alkali metals Li, Na, K, Rb, Cs, Fr and a combination thereof, at total alkali concentration of about 300 ppb or less, with the proviso that the concentration of Na, if present, is less than 200 ppb; and a medium for suspending the particles is provided. Also, provided are methods of chemical mechanical polishing which included a step of contacting a substrate and a composition according to the present invention. The contacting is carried out at a temperature and for a period of time sufficient to planarize the substrate.



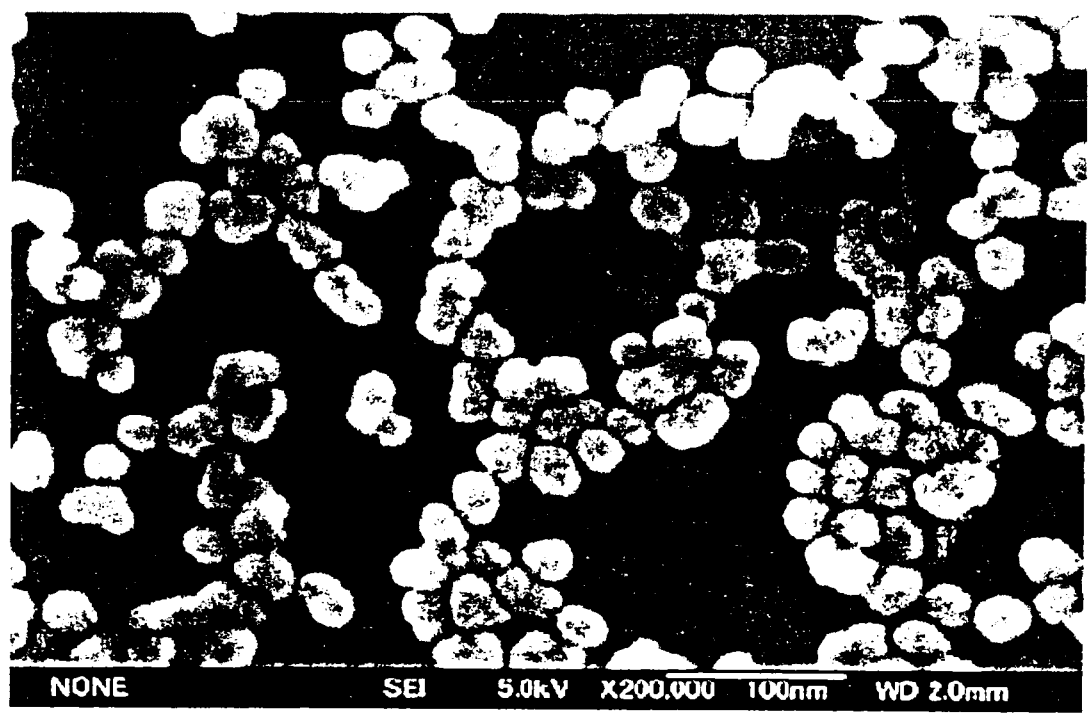
第 1 圖



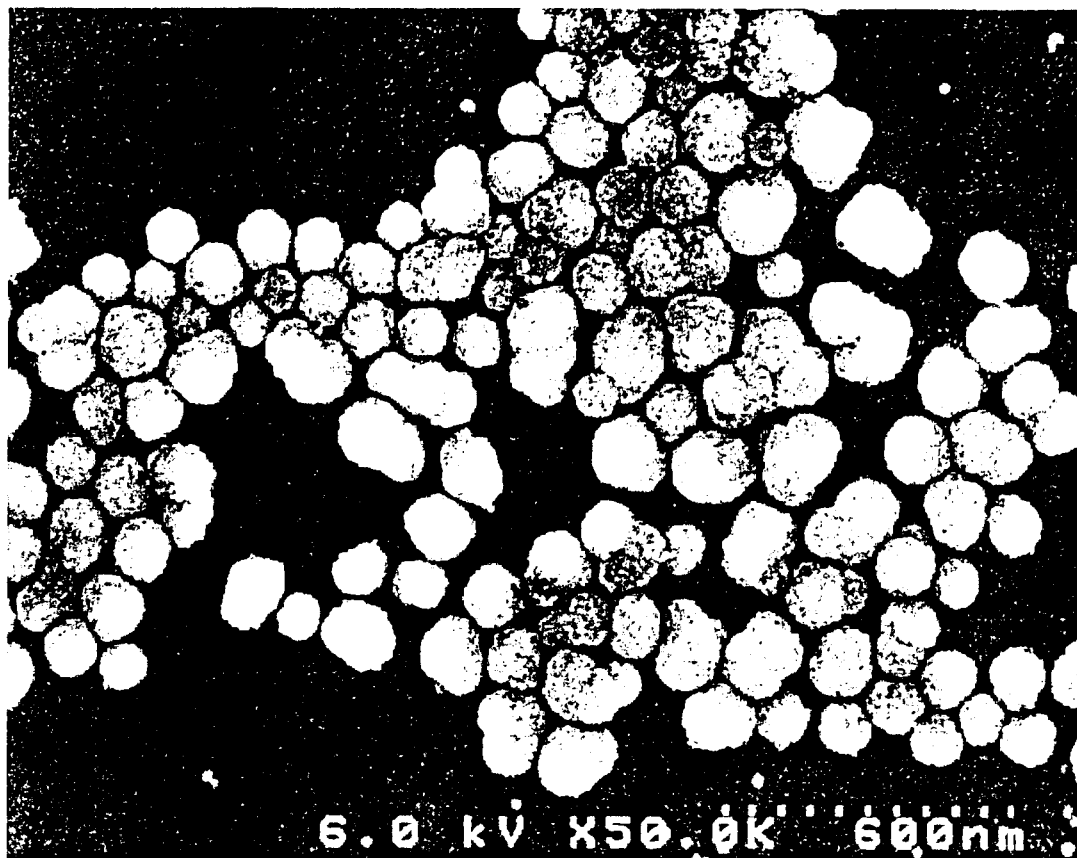
第 2 圖



第 3 圖

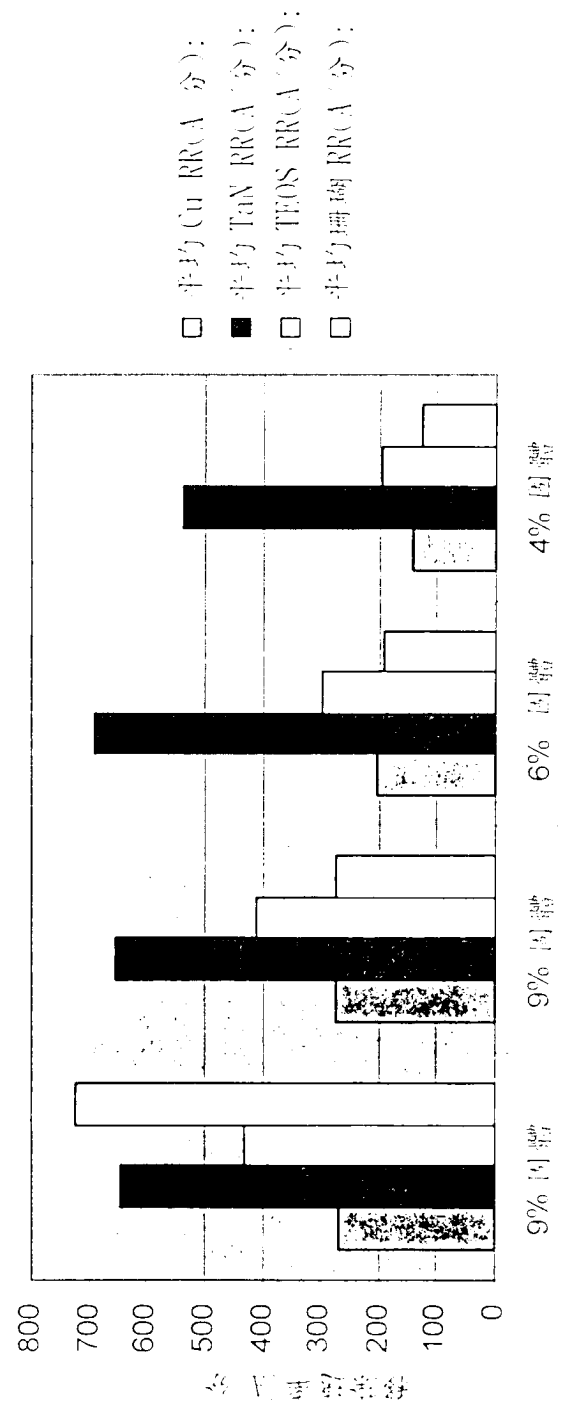


第 4 圖



現今 ERI10600 之選擇性： 固體及表面活性劑

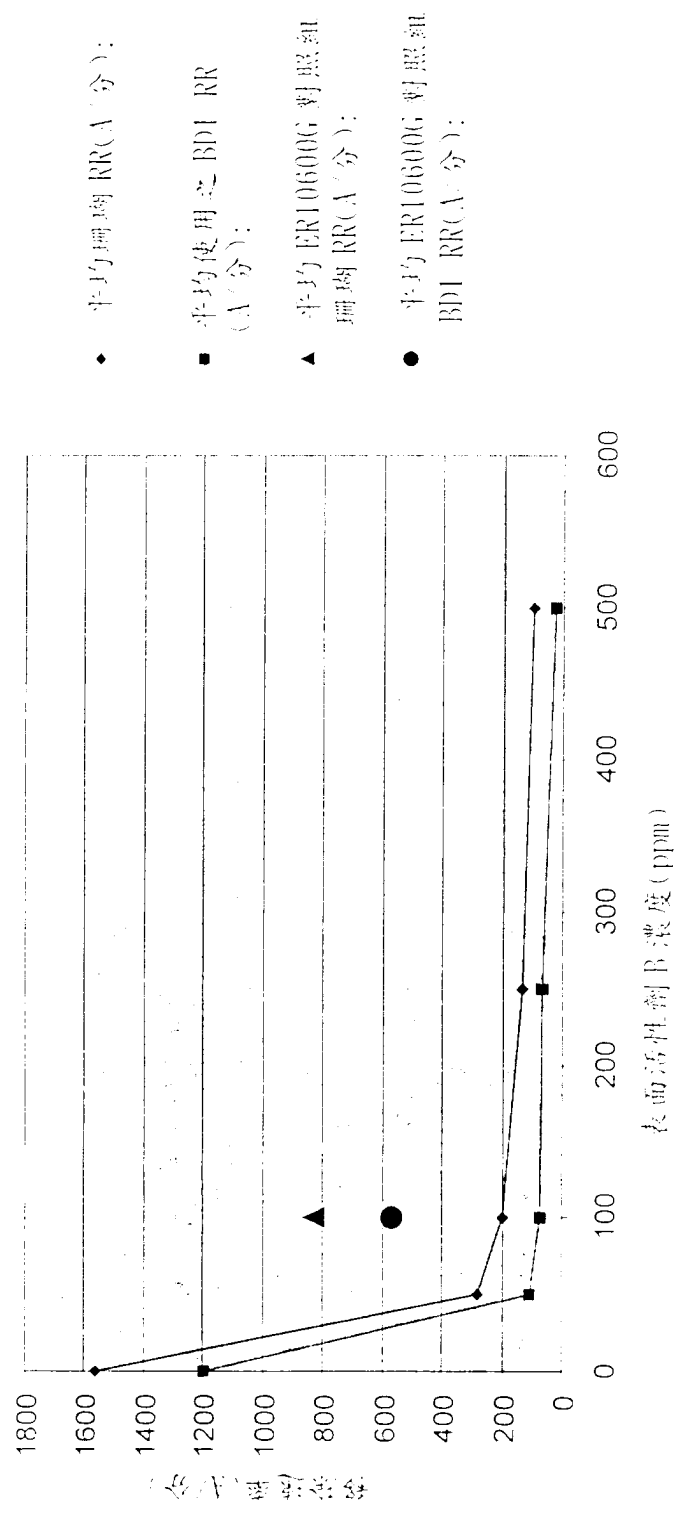
移除速率對固體及表面活性劑

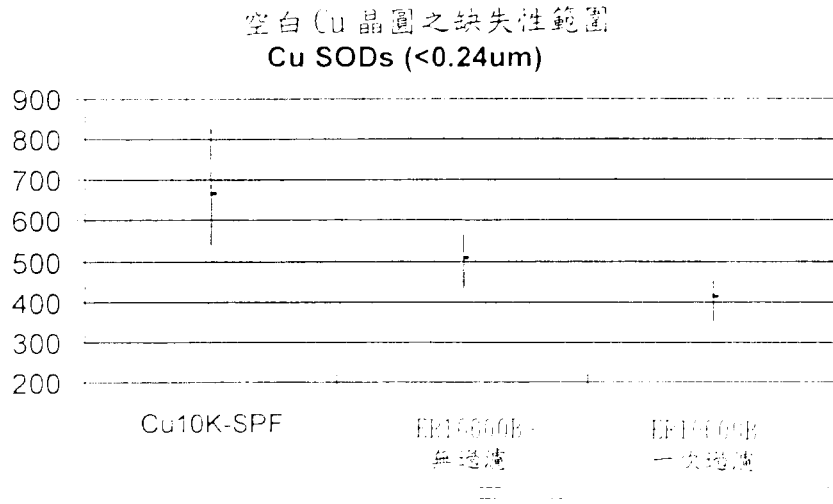


表面活性劑 A
表面活性劑 B
固體及表面活性劑含量

表面活性劑 B 之回應曲線:

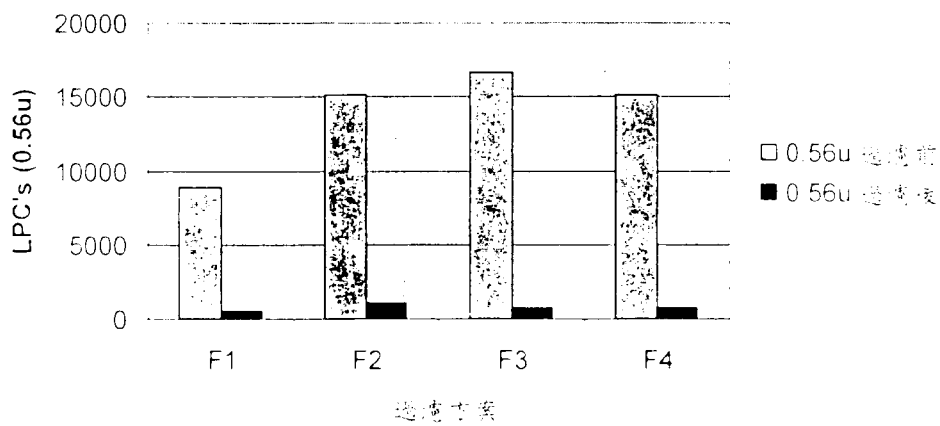
移除速率對表面活性劑 B 之濃度



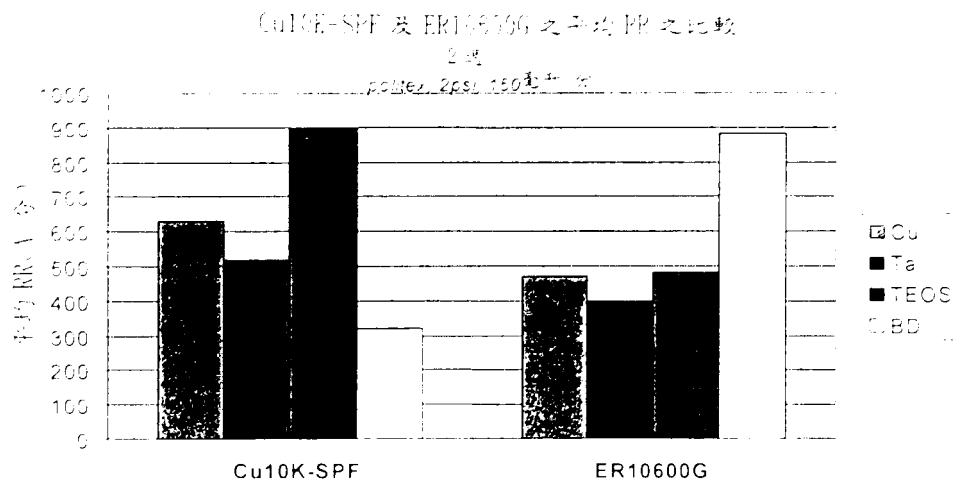


第 8 圖

以溶膠為主之淤漿之 Accusizer LPC's

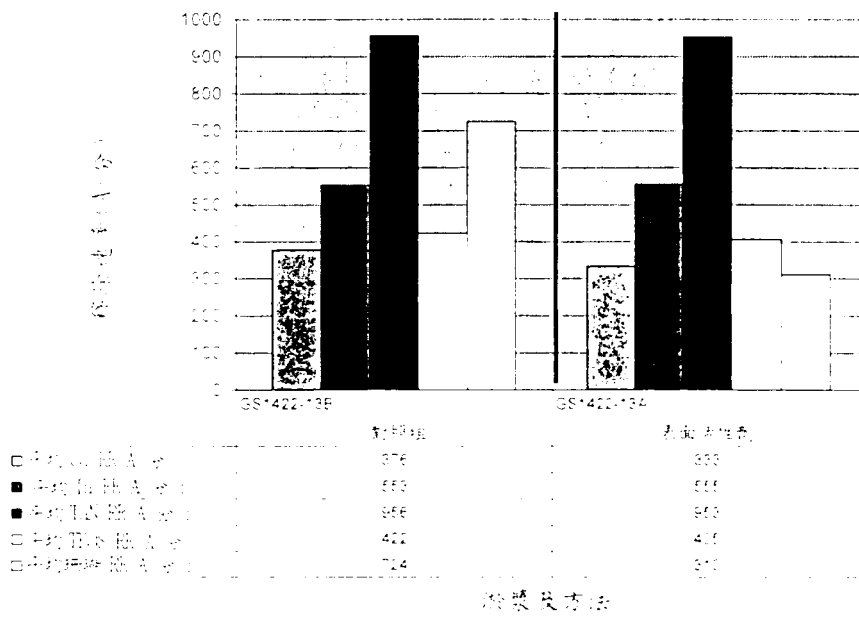


第 9 圖

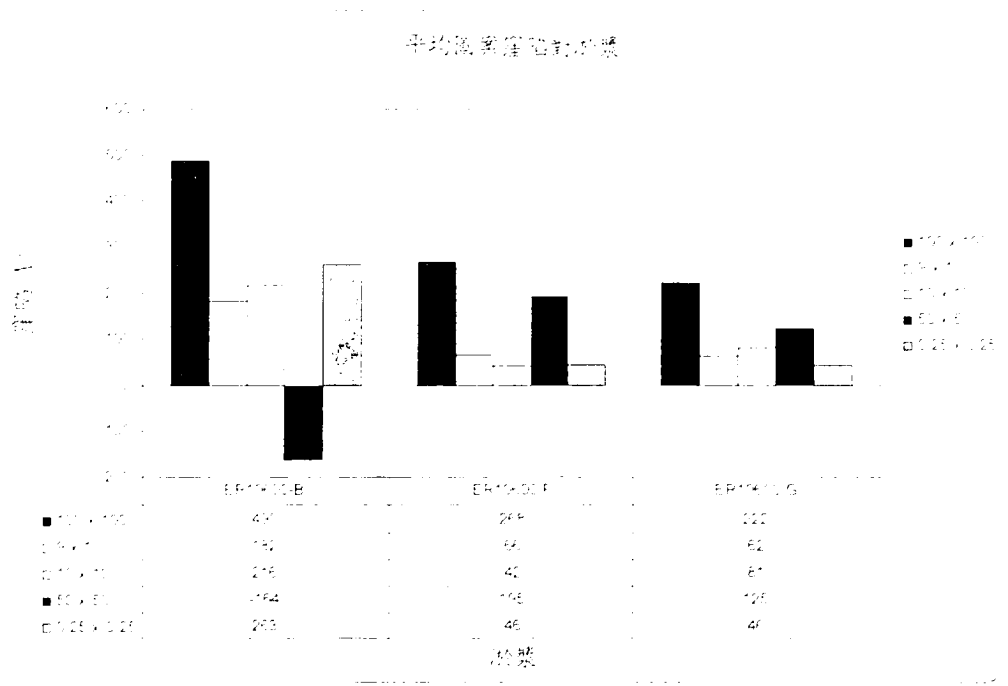


第 10 圖

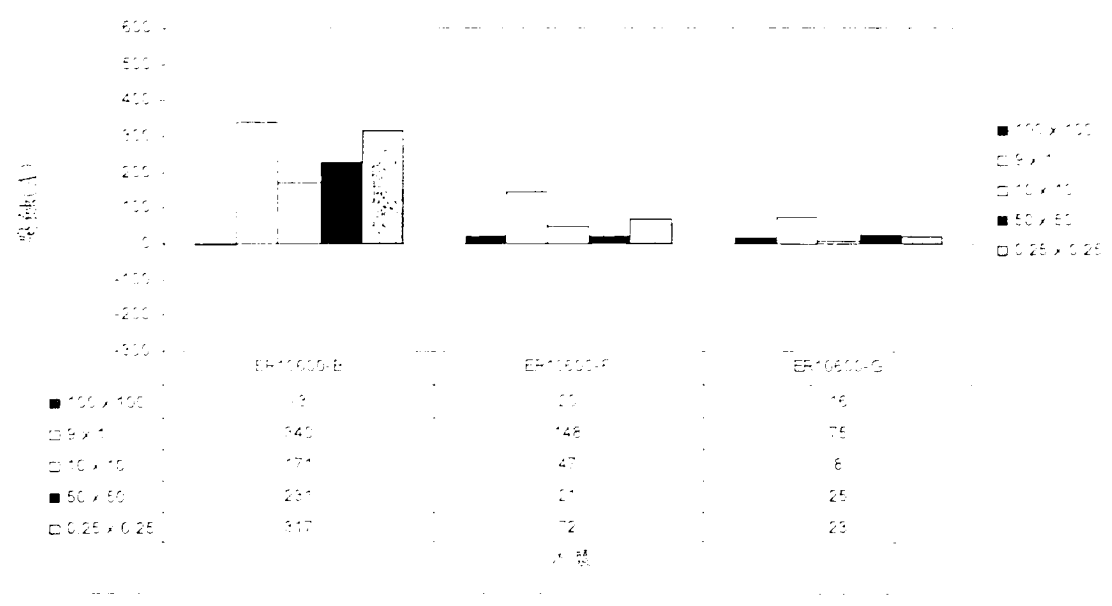
移除速率對於膜及方法



第 11 圖

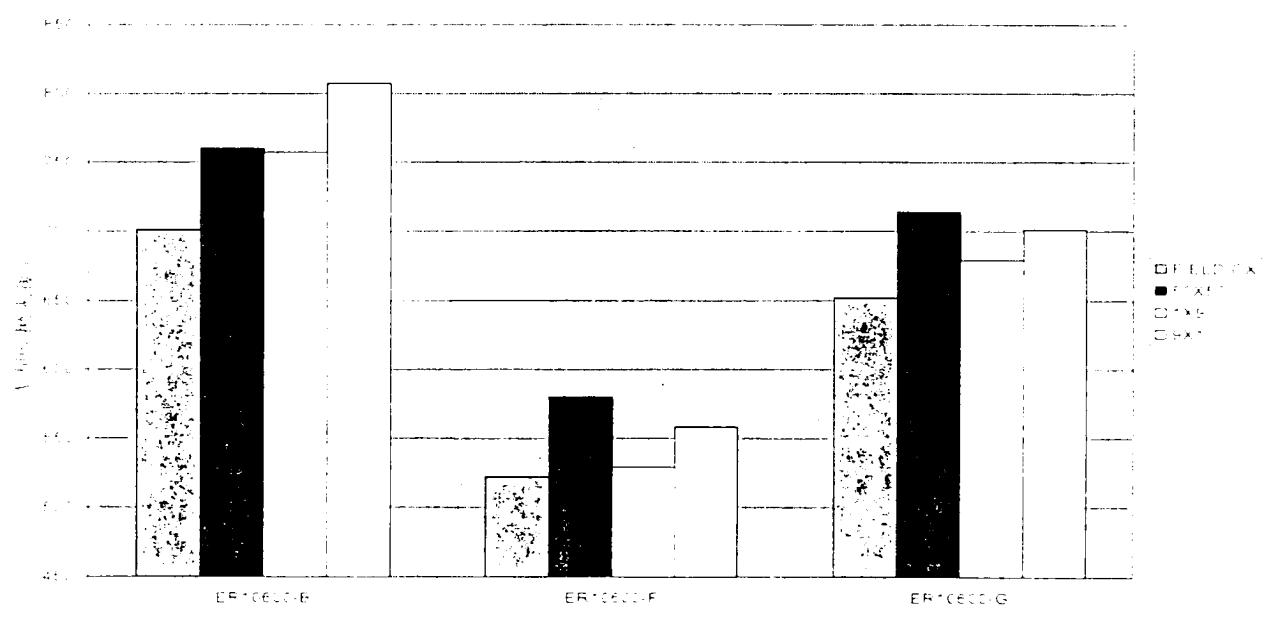


平均圖案腐蝕對於裝

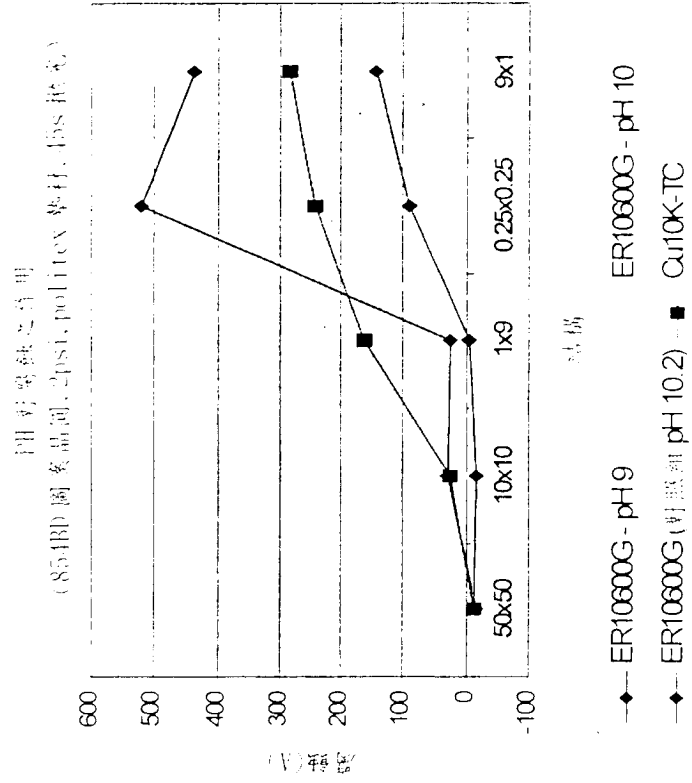


第 13 圖

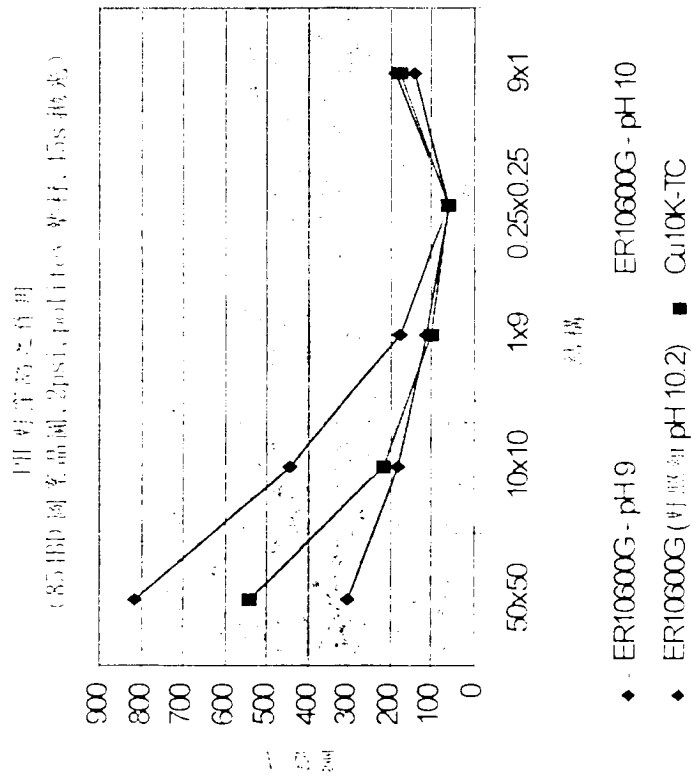
不同於將此 III 損失



第 14 圖



第 15 圖



第 16 圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (8) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

第094129667號專利申請案申請專利範圍替換本 修正日期：103年1月16日

公告本

十、申請專利範圍：

1. 一種用於使基材表面化學機械拋光之組成物，包含：

數個經超高純度溶膠處理之膠態氧化矽顆粒，其具至少一選自Li、Na、K、Rb、Cs、Fr及其等之混合物所組成族

5 群之鹼金屬，其總鹼金屬濃度係約300 ppb或更少；

其中該至少一鹼金屬包含鈉，其濃度係約100ppb或是更少；及

一用於懸浮該等顆粒之介質；

其中，該溶膠氧化矽顆粒包含該組成物之總重量之約19重
10 量%至約24重量%；且該等顆粒之0.5%至49%具有約38至約
200 nm之顆粒尺寸。

2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該鹼金屬進一步
包含至少一選自Rb、Cs、Fr及其等之混合物所組成族群
之重鹼金屬，其中，該重鹼金屬係以約100 ppb或更少之
15 濃度存在，。

3. 如申請專利範圍第2項之組成物，其中，該Na之濃度係
約50 ppb或更少。

4. 如申請專利範圍第2項之組成物，其中，該重鹼金屬係以
約75 ppb或更少之濃度存在，且其中，該Na之濃度係約
20 50 ppb或更少。

5. 如申請專利範圍第2項之組成物，其中，該重鹼金屬係以
50 ppb或更少之濃度存在。

6. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該等顆粒之至少
50%具有約30 nm至約100 nm之顆粒尺寸。

第094129667號專利申請案申請專利範圍替換本 修正日期： 103年1月16日

7. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該等顆粒具有選自聚集形狀、繭形狀及球形狀所組成族群之顆粒形狀。
8. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該等顆粒具有約80 m²/g至約90 m²/g之表面積。
- 5 9. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該等顆粒具有約60 nm至約200 nm之平均顆粒尺寸。
- 10 10. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該等溶膠氧化矽顆粒具有約10 nm至約50 nm之主要顆粒尺寸及約20 nm至約150 nm之次要顆粒尺寸。
- 10 11. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該等顆粒具有約250 ppb或更少之總鹼金屬濃度，且其中，該Na之濃度係100 ppb或更少。
12. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該等顆粒具有約200 ppb或更少之總鹼金屬濃度，且其中，該Na之濃度係50 ppb或更少。
- 15 13. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該等顆粒具有約150 ppb或更少之總鹼金屬濃度，且其中，該Na之濃度係50 ppb或更少。
14. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該等顆粒具有約100 ppb或更少之總鹼金屬濃度，且其中，該Na之濃度係50 ppb或更少。
- 20 15. 如申請專利範圍第1項之組成物，進一步包含選自陰離子性、陽離子性、非離子性及兩性之表面活性劑所組成族群之表面活性劑。

第094129667號專利申請案申請專利範圍替換本 修正日期： 103年1月16日

16. 如申請專利範圍第15項之組成物，其中，該表面活性劑係烷氧基化之非離子性表面活性劑。
17. 如申請專利範圍第15項之組成物，其中，該表面活性劑係以該組成物之總重量之約10 ppm至約1000 ppm之濃度存在。
- 5
18. 如申請專利範圍第1項之組成物，進一步包含一添加劑，其係選自以約0.01重量%至約0.9重量%之濃度存在之羧酸及羧酸之混合物；以約10 ppm至約2,500 ppm之濃度存在之氧化劑；以約10ppm至約1000 m之範圍存在之腐蝕抑制劑；及其等之任何混合物所組成之族群。
- 10
19. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該組成物係呈選自乳化物、膠態懸浮物、溶液及淤漿所組成族群之型式。
20. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該介質係該組成物之總重量之約81重量%至約86重量%。
- 15
21. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該介質係選自水、有機溶劑及其等之混合物所組成之族群。
22. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該介質具有約9.0至約11之pH。
- 20
23. 一種使基材化學機械拋光之方法，包含步驟：
使該基材與一組成物接觸，該組成物包含：
數個用於化學機械拋光之經超高純度溶膠處理之膠態氧化矽顆粒，該等顆粒具有約300 ppb或更少之總鹼濃度之至少一選自Li、Na、K、Rb、Cs、

Fr及其等之混合物所組成族群之鹼金屬，但附帶條件係Na若存在時，其濃度係少於200 ppb；及

一用於懸浮該等顆粒之介質；

5 其中，該接觸係於足以使該基材平坦化之溫度實行一段足夠時間；

其中，該溶膠氧化矽顆粒包含該組成物之總重量之約19重量%至約24重量%；且該等顆粒之0.5%至49%具有約38至約200 nm之顆粒尺寸。

10 24. 如申請專利範圍第23項之方法，其中，該鹼金屬包含以約100 ppb或更少之濃度存在之至少一選自Rb、Cs、Fr及其等之混合物所組成族群之重鹼金屬，且其中，該Na之濃度係約100 ppb或更少。

15 25. 如申請專利範圍第24項之方法，其中，該重鹼金屬係以約100 ppb或更少之濃度存在，且其中，該Na之濃度係約50 ppb或更少。

26. 如申請專利範圍第24項之方法，其中，該重鹼金屬係以約75 ppb或更少之濃度存在，且其中，該Na之濃度係約50 ppb或更少。

20 27. 如申請專利範圍第24項之方法，其中，該重鹼金屬係以50 ppb或更少之濃度存在。

28. 如申請專利範圍第23項之方法，其中，該等顆粒具有約80 m²/g至約90m²/g之表面積。

29. 如申請專利範圍第23項之方法，其中，該等顆粒之至少50%具有約30 nm至約100 nm之顆粒尺寸。

第094129667號專利申請案申請專利範圍替換本 修正日期： 103年1月16日

30. 如申請專利範圍第23項之方法，其中，該等顆粒具有選自聚集形狀、繭形狀及球形狀所組成族群之顆粒形狀。
31. 如申請專利範圍第23項之方法，其中，該等顆粒具有約250 ppb或更少之鹼金屬濃度，且其中，該Na之濃度係100 ppb或更少。
32. 如申請專利範圍第23項之方法，其中，該等顆粒具有約200 ppb或更少之鹼金屬濃度，且其中，該Na之濃度係100 ppb或更少。
33. 如申請專利範圍第23項之方法，其中，該等顆粒具有約150 ppb或更少之鹼金屬濃度，且其中，該Na之濃度係50 ppb或更少。
34. 如申請專利範圍第23項之方法，其中，該等顆粒具有約100 ppb或更少之鹼金屬濃度，且其中，該Na若存在時之濃度係50 ppb或更少。
35. 如申請專利範圍第23項之方法，進一步包含選自陰離子性、陽離子性、非離子性及兩性之表面活性劑所組成族群之表面活性劑。
36. 如申請專利範圍第35項之方法，其中，該表面活性劑係烷氧基化之非離子性表面活性劑。
37. 如申請專利範圍第35項之方法，其中，該等顆粒進一步包含一添加劑，其係選自以約0.01重量%至約0.9重量%之濃度存在之羧酸；以約10 ppm至約1000 ppm之濃度存在之氧化劑；以約10ppm至約1000 m之範圍存在之腐蝕抑制劑；及其等之任何混合物所組成之族群。

第094129667號專利申請案申請專利範圍替換本 修正日期： 103年1月16日

38. 如申請專利範圍第23項之方法，其中，該組成物係呈選自乳化物、膠態懸浮物、溶液及淤漿所組成族群之型式。
39. 如申請專利範圍第23項之方法，其中，該介質係該組成物之總重量之約81重量%至約86重量%。
- 5 40. 如申請專利範圍第23項之方法，其中，該介質具有約6.7至約7.6之pH。
41. 如申請專利範圍第23項之方法，其中，該介質係選自水、有機溶劑及其混合物所組成之族群。