



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：200907038

(43)公開日：中華民國98(2009)年2月16日

(21)申請案號：097128748

(22)申請日：中華民國97(2008)年7月30日

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

C09G1/02 (2006.01)

H01L21/304 (2006.01)

(30)優先權主張：2007/08/03 美國

11/890,108

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

(72)發明人：葉倩菽 YE, QIANQIU；卞錦儒 BIAN, JINRU

(72)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

選擇性阻障研磨漿液

SELECTIVE BARRIER POLISHING SLURRY

(57)摘要

一種適用於化學機械研磨具有銅互聯的半導體基材之水性漿液。該漿液包含，以重量百分比計，0至25重量百分比的氧化劑、0.1至30重量百分比的研磨料顆粒、0.001至5重量百分比的苯甲酸、0.00002至5重量百分比的多成分界面活性劑、0.001至10重量百分比之用以降低銅互聯之靜電蝕刻的抑制劑、0至5重量百分比之用以增加銅互聯移除率的含磷化合物、於研磨期間形成之0至10重量百分比的錯合劑，以及餘量水，該多成分界面活性劑具有疏水性尾端、非離子性親水性部分及陰離子性親水性部分，該疏水性尾端具有6至30個碳原子，且該非離子性親水性部分具有10至300個碳原子。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：200907038

(43)公開日：中華民國98(2009)年2月16日

(21)申請案號：097128748

(22)申請日：中華民國97(2008)年7月30日

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

C09G1/02 (2006.01)

H01L21/304 (2006.01)

(30)優先權主張：2007/08/03 美國

11/890,108

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

(72)發明人：葉倩菽 YE, QIANQIU；卞錦儒 BIAN, JINRU

(72)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

選擇性阻障研磨漿液

SELECTIVE BARRIER POLISHING SLURRY

(57)摘要

一種適用於化學機械研磨具有銅互聯的半導體基材之水性漿液。該漿液包含，以重量百分比計，0至25重量百分比的氧化劑、0.1至30重量百分比的研磨料顆粒、0.001至5重量百分比的苯甲酸、0.00002至5重量百分比的多成分界面活性劑、0.001至10重量百分比之用以降低銅互聯之靜電蝕刻的抑制劑、0至5重量百分比之用以增加銅互聯移除率的含磷化合物、於研磨期間形成之0至10重量百分比的錯合劑，以及餘量水，該多成分界面活性劑具有疏水性尾端、非離子性親水性部分及陰離子性親水性部分，該疏水性尾端具有6至30個碳原子，且該非離子性親水性部分具有10至300個碳原子。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種適用於化學機械研磨具有銅互聯的半導體基材的選擇性阻障研磨漿。

【先前技術】

當超大型積體電路(ULSI, ultra-large-scale-integrated circuit)技術朝越小的線寬度邁進時，其對習知化學機械研磨(CMP)製程之整合係為新的挑戰。另外，低 k(low k)及超低 k(ultra-low k)介電膜之導入則必須使用更溫和的 CMP 製程，這是因為該膜的機械強度低及對鄰層的附著性弱。又，持續緊縮的缺陷度規格(ever-tightening defectivity specifications)也對用於低 k 膜的研磨漿液賦予額外要求。

將不同低 k 膜整合至 USLI 亦需要眾多外加步驟及新技術之引入，如超臨界清洗技術、介電性及金屬帽、阻障及銅之共形沈積(conformal deposition)、以低度向下力量及不含研磨料之漿液進行化學機械平坦作用。在該等技術選擇之外，ULSI 業者必須考慮及滿足相對於製程複雜性之產率、可靠度、機械強度及效能，亦即來自電阻-電容(RC, resistance-capacitance)延遲之功率耗散。

實施低 k 材料的週邊複雜性已對阻障 CMP 製程引入更大的挑戰，將使得對控制複雜的輸入變因及達成穩定高產率之能力變成必要條件。調整製程變因對於降低低 k 膜的研磨變異有助益。但最為所欲的阻障 CMP 漿液將引入具有

可調整製程效能之調整力的低 k 介電特異性的表面活性劑。例如，Bian 於美國專利公開號 2006/0131275 揭露的一種漿液，其包含具有疏水性尾端、非離子性親水性部分及陰離子性親水性部分之界面活性劑，以降低低 k 移除速率，例如碳摻雜氧化物(CDO)。

現需求可達到具有降低 COD 移除速率之阻障對超低 k 介電質之模組移除(modular removal)之研磨漿液。又，需求以高選擇性之阻障對介電質移除速率來移除阻障之研磨漿液。

【發明內容】

在本發明一面向中，本發明包含一種適用於化學機械研磨具有銅互聯的半導體基材的水性漿液，包括，以重量計，0 至 25 重量百分比的氧化劑、0.1 至 30 重量百分比的研磨料顆粒、0.001 至 5 重量百分比的苯甲酸(benzenecarboxylic acid)、0.00002 至 5 重量百分比的多成分界面活性劑(multi-component surfactant)、0.001 至 10 重量百分比之用以降低銅互聯之靜電蝕刻的抑制劑、0 至 5 重量百分比之用以增加銅互聯的移除率的含磷化合物、於研磨期間形成之 0 至 10 重量百分比的錯合劑，以及餘量水，其中該多成分界面活性劑具有疏水性尾端、非離子性親水性部分及陰離子性親水性部分，該疏水性尾端具有 6 至 30 個碳原子及該非離子性親水性部分具有 10 至 300 個碳原子。

在本發明另一面向中，本發明包含一種適用於化學機

械研磨具有銅互聯的半導體基材的水性漿液，包括，以重量計，0.01 至 15 重量百分比的氧化劑、0.1 至 40 重量百分比的氧化矽研磨料顆粒、0.01 至 3 重量百分比的苯甲酸、0.00005 至 2 重量百分比的多成分界面活性劑、0.002 至 5 重量百分比之用以降低銅互聯之靜電蝕刻的唑類抑制劑、0 至 3 重量百分比之用以增加銅互聯的移除率的含磷化合物，於研磨期間形成之 0.01 至 5 重量百分比的有機酸錯合劑，以及餘量水；其中該多成分界面活性劑具有疏水性尾端、非離子性親水性部分及陰離子性親水性部分，該疏水性尾端具有 8 至 20 個碳原子，且該非離子性親水性部分具有 20 至 200 碳原子；且該水性漿液具有 pH 為 6 至 12。

在本發明另一面向中，本發明包含一種適用於化學機械研磨具有銅互聯的半導體基材的水性漿液，包括，以重量計，0.1 至 10 重量百分比的氧化劑、0.25 至 35 重量百分比的氧化矽研磨料顆粒、0.02 至 2.5 重量百分比的苯甲酸、0.0001 至 1 重量百分比的多成分界面活性劑、0.005 至 2 重量百分比之用以降低銅互聯之靜電蝕刻的苯并三唑抑制劑、0.001 至 2 重量百分比之用以增加銅互聯的移除率的含磷化合物、於研磨期間形成之 0.01 至 5 重量百分比的有機酸錯合劑，以及餘量水；其裝該多成分界面活性劑具有疏水性尾端、非離子性親水性部分及陰離子性親水性部分，該疏水性尾端具有 12 至 16 個碳原子及該非離子性親水性部分具有 25 至 150 碳原子；且該水性漿液具有 pH 為 7 至 11.5。

【實施方式】

已發現苯甲酸及多成分界面活性劑之組合可增進氮化鉮移除速率，且對於半導體基材之低 k 及超低 k 移除速率沒有不利影響。針對本說明書之目的，半導體基材係包含具有金屬導體互聯及藉由絕緣層以可產生特定電訊號之方式隔開之介電材料的晶圓。又，該等漿液出乎意料地改善晶圓的缺陷度。最後，該等漿液(有助於阻障對低 k 移除速率之優異選擇性)在 CMP 製程後提供穩定的膜。

該漿液包含 0.001 至 5 重量百分比的苯甲酸以加速阻障移除速率，如 TaN 移除速率。較佳地，該漿液包含 0.01 至 3 重量百分比的苯甲酸。最佳地，該漿液包含 0.02 至 2.5 重量百分比的苯甲酸。苯甲酸之實例包含至少下列其一：對苯二甲酸、苯-1,3-二羧酸、苯-1,2,4-三羧酸、苯-1,3,5-三羧酸、苯-1,2,3-三羧酸、苯-1,2,3,4-四羧酸、苯-1,2,4,5-四羧酸、苯-1,2,3,5-四羧酸及苯-1,2,3,4,5-五羧酸。每個苯環具有至少兩個羧酸基團的苯甲酸提供氮化鉮移除速率之最大增加。舉例言之，該漿液可包含選自下列至少其中之一者的苯甲酸：苯-1,3-二羧酸、苯-1,2,4-三羧酸、苯-1,3,5-三羧酸、苯-1,2,3-三羧酸、苯-1,2,3,4-四羧酸、苯-1,2,4,5-四羧酸、苯-1,2,3,5-四羧酸及苯-1,2,3,4,5-五羧酸其。較佳地，該苯甲酸於每個苯環上具有兩個至四個羧酸基團。例如，每個苯環具有三個羧酸基團之苯-1,2,4-三羧酸對於 TaN 移除速率提供了良好的增進。

如同用於本說明書之表面活性劑或界面活性劑，係意指一種當其存在時具有吸附至該晶圓基材之表面或界面、或改變該晶圓基材之表面或界面之表面自由能(free energy)之特性之物質。術語『界面(interface)』係為在任何兩種非互溶相之間的界面。術語『表面(surface)』意指其中一相為氣體(通常是空氣)之界面。界面活性劑通常作用來降低界面自由能。若干界面活性劑，如脂肪醇聚乙二醇醚硫酸酯(fatty alcohol polyglycol ether sulfate)，可抑制 CDO 速率，但該等界面活性劑會增加晶圓缺陷數。

已發現苯甲酸與多成分界面活性劑之組合可降低 CDO 移除速率，且不伴隨無法接受的晶圓缺陷度的增加。該多成分界面活性劑含有第一結構部分，其具有非常小的水吸引力之分子結構，已知為疏水性尾端；第二結構部分，其為具有水吸引力的非離子性親水性部分；及具有強水吸引力的陰離子性親水性基團—當於溶液中離子化時，該陰離子性親水性基團具有負離子價。

該疏水性基團通常為具有適於水溶解性的長度的長鍊烴、氟化碳或矽烷鍊。特別是，該疏水性基團具有總數為 6 至 30 個碳原子。較佳地，該疏水性基團具有 8 至 20 個碳原子，且最佳地，其具有 12 至 16 個碳原子。該疏水性部分可為直鍊、支鍊或環鍊其一。該疏水性部分可為飽和鍊、不飽和鍊或含有芳香基團。一特定實例係為衍生自脂肪醇之直鍊聚合物。

該非離子性親水性部分係包含 10 至 300 個碳原子。較佳地，該非離子性親水性部分係包含 20 至 200 個碳原子。最佳地，該非離子性親水性部分係包含 25 至 150 個碳原子。該非離子性親水性部分可為直鍊、支鍊或環鍊。該非離子性親水性部分可為飽和鍊、不飽和鍊或含有芳香基團。適當的非離子性親水性部分之特定實例係為聚氧乙烯 (polyethylene oxide) 之直鍊。

例示陰離子性部分包含了含有至少一種羧酸、磺酸、硫酸、磷酸、及其鹽類或其混合物之陰離子性部分。較佳的陰離子性部分包含至少一種選自下列各者之化學基團：羧酸根(羧酸鹽)、磺酸根(磺酸鹽)、硫酸根(硫酸鹽)、或磷酸根(磷酸及聚磷酸酯)之。該界面活性劑之親水性部分可包含一個或多個氮原子或一個或多個氧原子或其混合物，但其較佳係包含至少一個可離子化基團(ionizable group)，以提供溶解性及對帶負荷表面(如氧化矽表面)之排斥力。

典型地，可藉由添加 0.00002 至 5 重量百分比的多成分界面活性劑達到高選擇性。除非另有指示，本說明書之所有濃度係指重量百分比。又，所揭露之範圍包含範圍之組合或範圍之部分組合及落在範圍之限制內。較佳地，該界面活性劑係為 0.00005 至 2 wt%；且最佳地，該界面活性劑係為 0.0001 至 1 wt%。

典型地，該等界面活性劑係以銨鹽、鉀鹽、四級銨或鈉鹽的形式添加。最佳地，該界面活性劑係以銨鹽形式添

加以得到高純度配方。

較佳地，該多成分界面活性劑係以相較於其抑制阻障膜（如鈮(Ta)或氮化鈮(TaN)）之移除速率來得更大之差異速率來抑制碳摻雜氧化物(CDO)之移除速率（以每分鐘埃(angstroms per minute)測量）。若我們定義一膜 X 之移除速率之相對抑制度(ΔX)為 $\Delta X = (X_o - X) / X_o$ ，其中， X_o 及 X 代表在添加界面活性劑之前及之後之 X 膜之移除速率，以埃/每分鐘測量，揭露於本發明之界面活性劑較佳係滿足至少一個下列方程式（以 TaN 為例）： $\Delta(CDO) > \Delta(TaN)$ ，利用以 13.8 kPa (2 psi) 之垂直於晶圓所測得的微孔性聚胺酯研磨墊壓力及實施例之條件下測量。例如，當於 13.8 kPa 之壓力及以 Hi 浮凸的 Politex™ 多孔性凝結之聚胺酯 (Politex 係為羅門哈斯公司或其子公司之商標) 之實施例之條件，以不含界面活性劑之組成物研磨時，係提供對照組研磨速率(X_o)：對碳摻雜氧化物為每分鐘 500 埃及對氮化鈮為每分鐘 500 埃。接著，在相同條件下加入該多成分界面活性劑係降低該研磨速率至對碳摻雜氧化物每分鐘 300 埃，且對 TaN 之移除速率必大於每分鐘 300 埃以滿足上述選擇率方程式。

該漿液視需要包含 0 至 5 重量百分比的含磷化合物。針對本說明書之目的，『含磷』化合物係為任何包含磷原子之化合物。較佳地，該漿液包含 0 至 3 重量百分比的含磷化合物。更佳地，該漿液包含 0.001 至 2 重量百分比的含磷化合物。例如，含磷化合物包含磷酸鹽、焦磷酸鹽、聚

磷酸鹽、磷酸鹽、氧化磷 (phosphine oxides)、硫化磷 (phosphine sulphides)、氧雜磷雜環烷類 (phosphorinanes)、磷酸鹽、亞磷酸鹽 (phosphites)、亞磷酸鹽 (phosphinates)，包含它們的酸、鹽、混合的酸式鹽、酯、部分酯、混合酯、及其混合物，例如，磷酸。特別是，該研磨漿液可包含如下特定含磷化合物：磷酸鋅、焦磷酸鋅、聚磷酸鋅、磷酸鋅 (zinc phosphonate)、磷酸銨、焦磷酸銨、聚磷酸銨、磷酸銨 (ammonium phosphonate)、磷酸二銨、焦磷酸二銨、聚磷酸二銨、磷酸二胺、磷酸鉀、磷酸二鉀、磷酸胍、焦磷酸胍、聚磷酸胍、磷酸胍 (guanidine phosphonate)、磷酸鐵、焦磷酸鐵、聚磷酸鐵、磷酸鐵 (iron phosphonate)、磷酸鈾、焦磷酸鈾、聚磷酸鈾、磷酸鈾 (cerium phosphonate)、乙二胺磷酸鹽、磷酸哌咩、焦磷酸哌咩、磷酸哌咩、三聚氰胺磷酸鹽 (melamine phosphate)、二-三聚氰胺磷酸鹽、三聚氰胺焦磷酸鹽、三聚氰胺聚磷酸鹽、三聚氰胺磷酸鹽、蜜白胺磷酸鹽 (melam phosphate)、蜜白胺焦磷酸鹽、蜜白胺聚磷酸鹽、蜜白胺磷酸鹽、蜜勒胺磷酸鹽 (melem phosphate)、蜜勒胺焦磷酸鹽、蜜勒胺聚磷酸鹽、蜜勒胺磷酸鹽、二氰二胺磷酸鹽 (dicyanodiamide phosphate)、尿素磷酸鹽，包含它們的酸、鹽、混合之酸式鹽、酯、部分酯、混合酯、及其混合物。

該含磷化合物較佳係包含磷酸銨及磷酸。然而，過量的磷酸銨會導入過量的游離銨至溶液中。且過量的游離銨

會侵害銅，造成粗糙的金屬表面。所添加之磷酸會與游離鹼金屬(如鉀)於原位反應，以形成磷酸鉀鹽及磷酸二鉀鹽，其係為特別有效。

該鉀化合物亦提供形成保護膜之益處，保護膜係於侵蝕性的後 CMP 清理溶液中保護銅。例如，後 CMP 晶圓的膜具有足夠的完整性以在具有侵蝕性銅錯合劑(如氫氧化四甲胺、乙醇胺及抗壞血酸)的 pH 12 的溶液中保護晶圓。

視需要地，含量為 0 至 25 重量百分比的氧化劑也促進阻障層的移除，如鈮、氮化鈮、鈦、及氮化鈦。較佳地，該漿液包含 0.01 至 15 重量百分比的氧化劑。更佳地，該漿液包含 0.1 至 10 重量百分比的氧化劑。適當的氧化劑包含，例如，過氧化氫、單過硫酸鹽(monopersulfates)、碘酸鹽、過苯二甲酸鎂(magnesium perphthalate)、過乙酸及其他過酸類、過硫酸鹽類、溴酸鹽、過碘酸鹽、硝酸鹽、鐵鹽、鉀鹽、錳鹽(Mn(III)、Mn(IV)、Mn(VI))、銀鹽、銅鹽、鉻鹽、鈷鹽、鹵素、次氯酸鹽、或包含至少一種上述氧化劑之組合。較佳的氧化劑係為過氧化氫。須注意氧化劑係典型地於使用前才添加於研磨組成物中，且於該等例中氧化劑係含於分開的包裝中，並於使用處混合。此對於不穩定氧化劑如過氧化氫特別適用。

調整氧化劑(如過氧化物)的量亦可控制金屬互聯移除速率。例如，增加過氧化物濃度會增加銅的移除速率。然而，過量增加氧化劑對於研磨速率有不利的影響。

該阻障金屬研磨組成物包含氧化矽研磨料，以『機械

性』移除該阻障材料。該研磨料較佳為膠體研磨料。研磨料之實例包含下列：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、或包含至少一種上述研磨料之組合。適當的無機氧化物包含，例如，氧化矽(SiO_2)、氧化鋁(Al_2O_3)、氧化鋯(ZrO_2)、氧化鈾(CeO_2)、氧化錳(MnO_2)，及其混合物。可獲得之氧化鋁有許多型式，如 α -氧化鋁、 γ -氧化鋁、 δ -氧化鋁及非晶形(非結晶狀)氧化鋁。其他適當的氧化鋁之實例係為柏買石(AlO(OH) , boehmite)顆粒及其混合物。如有需要，該等無機氧化物經改質之型式，如經聚合物塗佈之無機氧化物顆粒亦可使用。適當的金屬碳化物、硼化物及氮化物包含，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、碳化鈦及包含至少一種上述金屬碳化物、金屬硼化物及金屬氮化物之混合物。如有需要，鑽石亦可用作研磨料。替代性研磨料亦包含聚合性顆粒及經塗佈之聚合性顆粒。較佳的研磨料為氧化矽。

該研磨料在該研磨組成物的水相中具有 0.1 至 50 重量百分比。對於不含研磨料之溶液，固定的研磨料墊有助於該阻障層之移除。較佳地，該研磨料之濃度為 0.1 至 40 重量百分比。且最佳地，該研磨料之濃度為 0.25 至 35 重量百分比。典型地，增加研磨料濃度係增加介電材料之移除速率；且其特別增加低 k 介電材料之移除速率，諸如碳摻雜氧化物。例如，若半導體業者期望增加的低 k 介電質移除速率，則增加該研磨料含量可將介電質的移除速率增加

至所欲程度。

該研磨料較佳具有小於 250 nm 之平均顆粒尺寸以防止過度金屬淺碟化及介電腐蝕。對於本說明書之目的來說，顆粒尺寸意指該膠體氧化矽的平均顆粒尺寸。更佳地，該氧化矽具有小於 100 nm 之平均顆粒尺寸以進一步降低金屬淺碟化及介電腐蝕。特別是，小於 75 nm 之研磨料平均顆粒尺寸會以可接受的速率移除該阻障金屬，而不會過度移除介電材料。例如，最少的介電腐蝕及金屬淺碟化發生於使用具有 20 至 75 nm 之平均顆粒尺寸的膠體氧化矽。降低該膠體氧化矽的尺寸有助於改善該溶液的選擇性；但也易於降低阻障移除速率。另外，較佳的膠體氧化矽可包含添加劑，如分散劑以改善氧化矽在酸性 pH 範圍中的穩定度。該等研磨料之一為膠體氧化矽，可購自 AZ Electronic Materials France S.A.S.，於 Puteaux, France。

除了抑制劑外，0 至 10 重量百分比的錯合劑視需要地防止非鐵金屬沈澱。最佳地，該漿液包含 0.01 至 5 重量百分比的錯合劑。較佳地，該錯合劑係為有機酸。例示錯合劑包含下列：乙酸、檸檬酸、乙醯乙酸乙酯、乙醇酸、乳酸、蘋果酸、草酸、水楊酸、二硫代胺基甲酸二乙基酯鈉、琥珀酸、酒石酸、巯乙酸(thioglycolic acid)、甘胺酸、丙胺酸、天門冬胺酸、乙二胺、三甲基二胺、丙二酸、戊二酸、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、沒食子酸(gallic acid)、葡萄糖酸、鄰苯二酚(pyrocatechol)、五倍子酚(pyrogallol)、丹寧酸、及

其鹽類。較佳地，該錯合劑係選自由乙酸、檸檬酸、乙醯乙酸乙酯、乙醇酸、乳酸、蘋果酸、草酸所組成之群組。最佳地，該錯合劑係為檸檬酸。

添加 0.001 至 10 總重量百分比的抑制劑係降低銅互聯之移除速率及保護銅免於靜電蝕刻。對於本申請案之目的，銅互聯意指以具有偶發性雜質之銅或以銅為基礎之合金所形成的互聯。調整抑制劑之濃度係藉由保護金屬免於靜電蝕刻而調整該銅互聯移除速率。該漿液較佳係包含 0.002 至 5 重量百分比的抑制劑。更佳地，該溶液包含 0.005 至 2 重量百分比的抑制劑。該抑制劑可由抑制劑之混合物所組成。唑類抑制劑對銅互聯特別有效。典型的唑類抑制劑包含苯并三唑(BTA)、巯基苯并噻唑(MBT)、甲基苯并三唑及咪唑。BTA 係對於銅互聯為特別有效的抑制劑且咪唑可增加銅移除速率。

為了以低 k 介電膜之選擇性移除速率來移除阻障，該漿液視需要亦包含 0 至 5 重量百分比的聚乙烯吡咯烷酮。除非另有指示，否則本說明書以重量百分比表示所有濃度。視需要地，該漿液包含 0.002 至 3 重量百分比的聚乙烯吡咯烷酮。視需要地，該漿液包含 0.01 至 2 重量百分比的聚乙烯吡咯烷酮。針對要求以中等的低 k 移除速率移除阻障之應用而言，該漿液較佳係包含少於 0.4 重量百分比的聚乙烯吡咯烷酮。針對要求以低等的低 k 移除速率移除阻障之應用而言，該漿液較佳係包含至少 0.4 重量百分比的聚乙烯吡咯烷酮。此種非離子性聚合物促進低 k 及 超低

k 介電膜(典型地, 疏水性)及硬遮罩帽層(hard mask capping layer)膜之研磨。

該聚乙烯吡咯烷酮較佳具有重量平均分子量為 1,000 至 1,000,000。針對本說明書之目的, 重量平均分子量意指以膠體滲透層析法測定之分子量。該漿液更佳係具有分子量為 1,000 至 500,000, 且最佳分子量為 2,500 至 50,000。例如, 具有分子量為範圍自 7,000 至 25,000 之聚乙烯吡咯烷酮已被證實特別有效。

該研磨組成物之 pH 可為酸性及鹼性, 並具有餘量水。較佳地, 該 pH 係介於 6 及 12 之間, 且最佳係介於 7 及 11.5 之間。另外, 該溶液最佳係以去離子水補足體積以限制偶發性雜質。羥離子源, 如氨、氫氧化鈉或氫氧化鉀, 於鹼性區間調整 pH。最佳地, 該羥離子來源係為氫氧化鉀。

該漿液可視需要包含整平劑(如氯化物, 或特別是氯化銨)、緩衝溶液、分散劑及界面活性劑。例如, 該漿液視需要包含 0.0001 至 0.1 重量百分比的氯化銨。氯化銨提供表面外觀之改善, 且其可藉由增加銅移除速率而促進銅移除。

該研磨組成物亦可視需要包含緩衝劑, 諸如不同的有機鹼及無機鹼或其彼等之具有 pKa 為大於 8 至 12 之 pH 範圍中之鹽類。該研磨組成物可視需要復包含消泡劑, 如非離子性界面活性劑包含酯類、環氧乙烷類、醇類、乙氧化物類(ethoxylate)、矽化合物、氟化合物、醚類、糖苷及其衍生物等。該消泡劑亦可為兩性的界面活性劑。該研磨組成物可視需要包含殺菌劑(biocides), 如 Kordex™

MLX(9.5 至 9.9% 甲基-4-異噻唑啉-3-酮、89.1 至 89.5% 水及 $\leq 1.0\%$ 相關反應產物)或包含活性成分：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™ ICP III，皆由羅門哈斯公司製造(Kathon 及 Kordex 係為羅門哈斯公司之商標)。

較佳地，該漿液係藉由將漿液施用至半導體基材，並於研磨墊上施加 21 kPa 或更少的向下力量而研磨半導體基材。該向下力量表示該研磨墊抵頂該半導體基材的力量。該研磨墊可為圓形、帶狀或網狀構形。此低度向下力量係特別適用於平坦化該半導體基材，以自該半導體基材移除阻障材料。最佳地，該研磨之發生係以少於 15 kPa 的向下力量。

實施例

一系列與餘量去離子水混合的苯甲酸之漿液(比較例漿液 A 至 J 與實施例漿液 1 至 7)如下表 1 所示。

表 1

漿液	添加物 (wt%)	多成分界面活性劑 (wt%)	BTA (wt%)	pH	氧化矽 (wt%)
A	0		0.10	10	10
B	0.2 苯-1, 2, 4, 5-四羧酸		0.10	10	10
C	0.3 苯-1, 2, 4, 5-四羧酸		0.10	10	10
D	0.4 苯-1, 2, 4, 5-四羧酸		0.10	10	10
E	0.6 苯-1, 2, 4, 5-四羧酸		0.10	10	10
F	0.2 苯-1, 2, 4-三羧酸		0.10	10	10
G	0.2 1, 2, 3, 4, 5, 6-環己烷 六羧酸		0.10	10	10
H	0.2 聚丙烯酸 (M. W. :1800)		0.10	10	10
I	0.2 聚丙烯酸 (M. W. :5000)		0.10	10	10
J	0.2 聚丙烯酸 (M. W. :10000)		0.10	10	10
K	0.2		0.10	10	10

	苯甲酸				
J	0.2 對苯二甲酸		0.10	10	10
1	0.2 苯-1, 2, 4-三羧酸	0.005	0.10	8	10
2	0.2 苯-1, 2, 4-三羧酸	0.007	0.10	8	10
3	0.2 苯-1, 2, 4-三羧酸	0.01	0.10	8	10
4	0.2 苯-1, 2, 4-三羧酸	0.015	0.10	8	10
5	0.2 苯-1, 2, 4-三羧酸	0.03	0.10	9	8*
6	0.4 苯-1, 2, 4-三羧酸	0.03	0.10	9	8*
7	0.8 苯-1, 2, 4-三羧酸	0.03	0.10	9	8*

多成分界面活性劑=Disponil™ FES 界面活性劑，由 Cognis Chemical Group 製造；NH₄Cl=0.01wt%；BTA=苯并三唑；殺菌劑=0.005 wt% Kordex™ MLX，由羅門哈斯公司製造(9.5至9.9% 甲基-4-異噻唑啉-3-酮、89.1至89.5%水及≤1.0% 相關反應產物)；氧化矽=Klebasol II，購自 AZ Electronic Materials France S.A.S.，於 Puteaux, France 的 50 nm 氧化矽；及氧化矽*=1501-50，購自 AZ Electronic Materials France S.A.S.，於 Puteaux, France 的 50nm 氧化矽；所有漿液包含 0.20 wt% H₂O₂。

實施例 1

研磨測試係使用購自 Novellus System, Inc. 的 Coral™ 碳摻雜氧化物(CDO)之 200 mm 晶圓片、TEOS 介電質、氮化鉭、及電鍍銅。形貌(topographical)資料係得自研磨羅門哈斯電子材料 CMP 科技公司購得的 IC1010™ 晶圓片及浮凸的 Politex™ 研磨墊。

以 MIRRA™ 旋轉型研磨平台研磨晶圓片。第一步驟之銅研磨使用 Eternal 漿液 EPL2360 以具環狀溝槽的聚胺酯研磨墊在平台 1 及 2(使用 Kinik AD3CG-181060 網格鑽石調理盤)研磨銅。用於平台 1 的研磨條件為平台速度 93 rpm、載體速度 21 rpm 及向下力量 4 psi(27.6 kPa)，及用於平台 2 的研磨條件為平台速度 33 rpm、載體速度 61 rpm 及向下力量 3 psi(20.7 kPa)。用於平台 3 的研磨條件為向下力量 1.5 psi(10.3 kPa)、平台速度 93 rpm、載體速度 87 rpm 及漿液流速 200 ml/分，並使用 Hi 浮凸的 Politex™ 凝集聚胺酯研磨墊。

自研磨前及研磨後的膜厚度計算移除速率。使用 Tencor SM300 橢偏法測量裝置(對銅設定於 $170 \times 10^{-6} \Omega$ 及，對氮化鉭設於 $28,000 \times 10^{-6} \Omega$)測量所有光學透明膜。使用 Dektak Veeco V200SL 探針式輪廓儀(stylus profilometer)收集晶圓形貌數據。移除速率均以 Å/分鐘之單位報導。表 2 係提供自研磨添加劑系列之研磨篩選結果。

表 2

漿液	TaN (Å / 分)	TEOS (Å / 分)	CDO (Å / 分)	Cu (Å / 分)
A	354	292	447	399
B	610	447	689	248
C	840	539	869	164
D	864	584	999	211
E	915	612	1168	219
F	771	529	840	206
G	502	399	579	177
H	334	265	421	193
I	330	239	410	221
J	385	299	452	202
K	432	371	469	154
L	563	417	582	183
1	774	501	149	146
2	699	475	207	191
3	620	417	126	141
4	537	384	105	70

表 2 係說明苯甲酸增加 TaN 移除速率，且並未對碳摻雜氧化物移除速率有不利的增加。特別是，苯多羧酸係提供 TaN 移除速率最大的增加。另外，包含多成分界面活性

劑及苯甲酸之組合之漿液係提供絕佳的 TaN 移除速率及低
碳摻雜氧化物移除速率之組合。

表 3

漿液	多成分 界面活性劑 (wt%)	苯-1, 2, 4-三羧酸 (wt%)	TEOS (Å/分)	Cu (Å/分)	TaN (Å/分)	CDO (Å/分)
A			292	399	354	447
5	0.03	0.2	315	92	358	68
6	0.03	0.4	441	90	668	73
7	0.03	0.8	428	103	685	91

多成分界面活性劑=Disponil™ FES 界面活性劑，由
Cognis Chemical Group 所製造。

表 3 係說明具有每環三個羧酸的苯-1, 2, 4-三羧酸，與
Disponel FES 界面活性劑之組合可提供 TaN 移除速率相對
於碳摻雜氧化物移除速率之高選擇率。另外，其顯示該 TaN
移除速率之優點可因增加苯-1, 2, 4-三羧酸之濃度至高於
0.4 重量百分比而減少。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97128748

※申請日：97.7.30 ※IPC 分類：G01K 3/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

選擇性阻障研磨漿液

SELECTIVE BARRIER POLISHING SLURRY

二、中文發明摘要：

一種適用於化學機械研磨具有銅互聯的半導體基材之水性漿液。該漿液包含，以重量百分比計，0 至 25 重量百分比的氧化劑、0.1 至 30 重量百分比的研磨料顆粒、0.001 至 5 重量百分比的苯甲酸、0.00002 至 5 重量百分比的多成分界面活性劑、0.001 至 10 重量百分比之用以降低銅互聯之靜電蝕刻的抑制劑、0 至 5 重量百分比之用以增加銅互聯移除率的含磷化合物、於研磨期間形成之 0 至 10 重量百分比的錯合劑，以及餘量水，該多成分界面活性劑具有疏水性尾端、非離子性親水性部分及陰離子性親水性部分，該疏水性尾端具有 6 至 30 個碳原子，且該非離子性親水性部分具有 10 至 300 個碳原子。

三、英文發明摘要：

The aqueous slurry is useful for chemical mechanical polishing a semiconductor substrate having copper interconnects. The slurry contains by weight percent, 0 to 25 oxidizing agent, 0.1 to 30 abrasive particles, 0.001 to 5 benzenecarboxylic acid, 0.00002 to 5 multi-component surfactant, the multi-component surfactant having a hydrophobic tail, a nonionic hydrophilic portion and an anionic hydrophilic portion, the hydrophobic tail having 6 to 30 carbon atoms and the nonionic hydrophilic portion having 10 to 300 carbon atoms, 0.001 to 10 inhibitor for decreasing static etch of the copper interconnects, 0 to 5 phosphorus-containing compound for increasing removal rate of the copper interconnects, 0 to 10 complexing agent formed during polishing and balance water.

七、申請專利範圍：

1. 一種適用於化學機械研磨具有銅互聯的半導體基材的水性漿液，包括，以重量百分比計，0 至 25 重量百分比的氧化劑、0.1 至 30 重量百分比的研磨料顆粒、0.001 至 5 重量百分比的苯甲酸、0.00002 至 5 重量百分比的多成分界面活性劑、0.001 至 10 重量百分比之用以降低該銅互聯之靜電蝕刻的抑制劑、0 至 5 重量百分比之用以增加該銅互聯的移除率的含磷化合物、於研磨期間形成之 0 至 10 重量百分比的錯合劑，以及餘量水，其中該多成分界面活性劑具有疏水性尾端、非離子性親水性部分及陰離子性親水性部分，該疏水性尾端具有 6 至 30 個碳原子及該非離子性親水性部分具有 10 至 300 個碳原子。
2. 如申請專利範圍第 1 項之水性漿液，其中，該苯甲酸之苯環係包含至少兩個羧酸基。
3. 如申請專利範圍第 1 項之水性漿液，其中，該漿液包含氧化矽研磨料顆粒。
4. 一種適用於化學機械研磨具有銅互聯的半導體基材的水性漿液，包括，以重量百分比計，0.01 至 15 重量百分比的氧化劑、0.1 至 40 重量百分比的氧化矽研磨料顆粒、0.01 至 3 重量百分比的苯甲酸、0.00005 至 2 重量百分比的多成分界面活性劑、0.002 至 5 重量百分比之用以降低該銅互聯之靜電蝕刻的唑類抑制劑、0 至 3 重量百分比之用以增加該銅互聯的移除率的含磷化合

物、於研磨期間形成之 0.01 至 5 重量百分比的有機酸錯合劑，以及餘量水；其中該多成分界面活性劑具有疏水性尾端、非離子性親水性部分及陰離子性親水性部分，該疏水性尾端具有 8 至 20 個碳原子及該非離子性親水性部分具有 20 至 200 個碳原子，且該水性漿液具有 pH 為 6 至 12。

5. 如申請專利範圍第 4 項之水性漿液，其中，該苯甲酸之苯環係包含二至四個羧酸基。
6. 如申請專利範圍第 4 項之水性漿液，其中，該漿液包含具有平均顆粒尺寸小於 100 nm 之氧化矽研磨料顆粒。
7. 如申請專利範圍第 4 項之水性漿液，其中，該苯甲酸係選自苯-1,3-二羧酸、苯-1,2-二羧酸、苯-1,4-二羧酸、苯-1,2,4-三羧酸、苯-1,3,5-三羧酸、苯-1,2,3-三羧酸、苯-1,2,3,4-四羧酸、苯-1,2,4,5-四羧酸、苯-1,2,3,5-四羧酸及苯-1,2,3,4,5-五羧酸之至少一種。
8. 一種適用於化學機械研磨具有銅互聯的半導體基材的水性漿液，包括，以重量百分比計，0.1 至 10 重量百分比的氧化劑、0.25 至 35 重量百分比的氧化矽研磨料顆粒、0.02 至 2.5 重量百分比的苯甲酸、0.0001 至 1 重量百分比的多成分界面活性劑、0.005 至 2 重量百分比之用以降低該銅互聯之靜電蝕刻的苯并三唑抑制劑、0.001 至 2 重量百分比之用以增加該銅互聯的移除率的含磷化合物、於研磨期間形成之 0.01 至 5 重量百分比的有機酸錯合劑，以及及餘量水；其中該多成分界

面活性劑具有疏水性尾端、非離子性親水性部分及陰離子性親水性部分，該疏水性尾端具有 12 至 16 個碳原子及該非離子性親水性部分具有 25 至 150 碳原子，且該水性漿液具有 pH 為 7 至 11.5。

9. 如申請專利範圍第 8 項之水性漿液，其中，該苯甲酸係選自苯-1,3-二羧酸、苯-1,2-二羧酸、苯-1,4-二羧酸、苯-1,2,4-三羧酸、苯-1,3,5-三羧酸、苯-1,2,3-三羧酸、苯-1,2,3,4-四羧酸、苯-1,2,4,5-四羧酸、苯-1,2,3,5-四羧酸及苯-1,2,3,4,5-五羧酸之至少一種。
10. 如申請專利範圍第 8 項之水性漿液，其中，該苯甲酸係為苯-1,2,4-三羧酸。

四、指定代表圖：本案無圖式

(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：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式