



(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 201127924 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：099131937

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 21 日

(51)Int. Cl.：

C09G1/04 (2006.01)

C09K13/00 (2006.01)

H01L21/302 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/25

美國

12/586,642

(71)申請人：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：王紅雨 WANG, HONGYU (CN)；伊比森 史考特 A IBBITSON, SCOTT A. (US)；
葛須 塔山卡 GHOSH, TIRTHANKAR (US)；文科 馬克 R WINKLE, MARK R. (US)

(74)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 20 頁

(54)名稱

無研磨劑之化學機械研磨組成物

ABRASIVE-FREE CHEMICAL MECHANICAL POLISHING COMPOSITIONS

(57)摘要

水性無研磨劑組成物係有用於化學機械研磨含有非鐵金屬之經圖案化半導體晶圓。該組成物係包括氧化劑，該非鐵金屬之抑制劑，0 至 15 重量%之水溶性改性纖維素，0 至 15 重量%之磷化合物，0.005 至 5 重量%之酸性聚合物，以及水。該酸性聚合物係具有具 4 至 250 個碳原子之甲基丙烯酸部份。該甲基丙烯酸部份係包括甲基丙烯酸、或丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物。該酸性聚合物係包括來自巰基-羧酸鏈轉移劑之片段。



(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 201127924 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：099131937

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 21 日

(51)Int. Cl.：

C09G1/04 (2006.01)

C09K13/00 (2006.01)

H01L21/302 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/25

美國

12/586,642

(71)申請人：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：王紅雨 WANG, HONGYU (CN)；伊比森 史考特 A IBBITSON, SCOTT A. (US)；
葛須 塔山卡 GHOSH, TIRTHANKAR (US)；文科 馬克 R WINKLE, MARK R. (US)

(74)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 20 頁

(54)名稱

無研磨劑之化學機械研磨組成物

ABRASIVE-FREE CHEMICAL MECHANICAL POLISHING COMPOSITIONS

(57)摘要

水性無研磨劑組成物係有用於化學機械研磨含有非鐵金屬之經圖案化半導體晶圓。該組成物係包括氧化劑，該非鐵金屬之抑制劑，0 至 15 重量%之水溶性改性纖維素，0 至 15 重量%之磷化合物，0.005 至 5 重量%之酸性聚合物，以及水。該酸性聚合物係具有具 4 至 250 個碳原子之甲基丙烯酸部份。該甲基丙烯酸部份係包括甲基丙烯酸、或丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物。該酸性聚合物係包括來自巰基-羧酸鏈轉移劑之片段。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於半導體晶圓材料之化學機械研磨(CMP)，更特別地，係關於用於在介電質及阻障(barrier)材料之存在下研磨半導體晶圓上之金屬互連的CMP組成物及方法。

【先前技術】

典型地，半導體晶圓係具有介電層之矽晶圓，該介電層中係含有多個溝，該等溝經佈設以形成用於電路互連之圖案。該圖案佈設一般係具有鑲嵌結構(damascene structure)或雙重鑲嵌結構。阻障層覆蓋該經圖案化之介電層，以及金屬層覆蓋該阻障層。該金屬層係具有至少足夠之厚度，以使用金屬填滿該經圖案化溝以形成電路互連。

CMP製程往往包括多個研磨步驟。舉例而言，第一步驟以初始之高速率移除過量之互連金屬，如銅。第一步驟移除之後，第二步驟研磨可移除仍留在該金屬互連之外的阻障層上的金屬。後續之研磨自半導體晶圓之下方介電層移除阻障層，以於該介電層及該金屬互連上提供平的經研磨表面。

該半導體基板上之溝或槽中之金屬係提供形成金屬電路之金屬線。待克服之問題之一為，研磨操作傾向於自每一個溝或槽移除金屬，造成此金屬下凹之碟化(dishing)。碟化係非所欲者，蓋因其造成該金屬電路臨界尺寸之變化。為了降低碟化，係於較低之研磨壓力下實施研磨。然而，僅僅降低該研磨壓力將需要持續研磨更長時間；且於整個

延長之時間內，還是會產生碟化。

Ghosh 等人於美國專利公開第 7,435,356 號中揭露了使用無研磨劑之研磨配方用之兩親聚合物的方法。該配方限制銅碟化並促使使用合理研磨次數之可接受銅清除。隨著每個晶圓之銅層的數目增加，對於使得銅碟化降低且研磨次數縮短之無研磨劑配方存在持續之需要。再者，對於留下無互連金屬殘餘物之表面且研磨次數不斷下降的研磨組成物存在持續之需要。

【發明內容】

本發明係提供有用於化學機械研磨含有非鐵金屬之經圖案化之半導體晶圓的水性無研磨劑組成物，該組成物係包括氧化劑；該非鐵金屬之抑制劑；0 至 15 重量%之水溶性改性纖維素；0 至 15 重量%之磷化合物；0.005 至 5 重量%之具有甲基丙烯酸部份之酸性聚合物，該甲基丙烯酸部份(portion)係具 4 至 250 個碳原子，該甲基丙烯酸部份係包括甲基丙烯酸、或丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物，該酸性聚合物係包括來自鏈轉移劑之片段(segment)，該鏈轉移劑係巰基-羧酸；以及水。

於本發明之另一態樣，本發明係提供有用於化學機械研磨含有非鐵金屬之經圖案化之半導體晶圓的水性無研磨劑組成物，該組成物係包括 0.1 至 25 重量%之氧化劑；0.05 至 15 重量%之該非鐵金屬之抑制劑；0.01 至 5 重量%之水溶性改性纖維素；0.01 至 10 重量%之磷化合物；0.01 至 3 重量%之具有甲基丙烯酸部份之酸性聚合物，該甲基丙烯酸

部份係具 7 至 100 個碳原子，該甲基丙烯酸部份係包括甲基丙烯酸、或丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物，該酸性聚合物係具有 200 至 6,000 之重量平均分子量且包括來自鏈轉移劑之片段，該鏈轉移劑係巰基-羧酸；以及水。

【實施方式】

該組成物及方法增加金屬移除速率，提供有效之金屬清除，且全部為低金屬互連碟化。該組成物係使用具有來自巰基羧酸轉移劑之片段的甲基丙烯酸之酸性聚合物或具有來自巰基羧酸轉移劑之片段的丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物研磨半導體。視需要，該組成物可含有水溶性改性纖維素及磷化合物。該溶液係無研磨劑且不需要任何研磨劑。

本說明書中，酸性聚合物所指代者係具來自巰基羧酸轉移劑之片段的甲基丙烯酸聚合物或共聚物(由甲基丙烯酸及丙烯酸片段構成的共聚物)。該酸性聚合物可具有碳數於 4 至 250 變化之聚合物鏈。對於本說明書之目的，碳數係表示該共聚物部份中碳原子的數目。較佳地，該碳數係 7 至 100，最佳地，係 10 至 50。該甲基丙烯酸聚合物中，單體單元的數目係於 1 至 100 變化；且該共聚物部份較佳係於 2 至 100 變化。有利地，該組成物係含有 0.005 至 5 重量%之該酸性聚合物。較佳地，該組成物係含有 0.01 至 3 重量%之該酸性聚合物。最佳地，該組成物係含有 0.05 至 2 重量%之該酸性聚合物。

該酸性聚合物之較佳之數目平均分子量為 170 至 7,500，本說明書係以數目平均分子量指代聚合物之分子

量。更佳地，該數目平均分子量係界於 200 與 6,000 之間，以及最佳地，該數目平均分子量係界於 500 與 5,000 之間。視需要之離子性片段係包括陽離子性、陰離子及兩性離子(聚兩性電解質及聚甜菜鹼(polybetaine))。該酸性聚合物係包括使用鏈轉移劑製備之丙烯酸與甲基丙烯酸的共聚物。將此等片段合併入共聚物中，產生具有不同於丙烯酸與甲基丙烯酸各自之均聚物的性質之分子，促進清除而不產生金屬互連之過量礫化。

該鏈轉移劑為巯基羧酸。該巯基羧酸係提供非預期增加之銅移除速率。更佳地，該鏈轉移劑係 3-巯基丙酸。

儘管本發明尤其有用於銅互連，本發明之水性研磨組成物亦對其他非鐵金屬(如鋁、金、鎳、鉑族金屬、銀、鎢及其合金)互連提供提升之研磨。

視需要，該組成物係含有 0 至 15 重量%之水溶性纖維素。較佳地，該組成物係含有 0.01 至 5.0 重量%之水溶性纖維素。最佳地，該組成物係含有 0.05 至 1.5 重量%之水溶性纖維素。例示性改性纖維素係陰離子膠，如瓊脂膠、阿拉伯膠、甘地膠、刺梧桐膠、古亞膠、果膠、刺槐豆膠、黃蓍膠、羅望子膠、角叉菜膠以及三仙膠之至少一者；改性澱粉；海藻酸；甘露糖醛酸；古羅糖醛酸(guluronic acid)；及其衍生物；及共聚物。較佳之水溶性纖維素，羧甲基纖維素(CMC)，係具有 0.1 至 3.0 之取代度以及 1K 至 1,000K 之重量平均分子量。更佳地，該 CMC 係具有 0.7 至 1.2 之取代度以及 40K 至 250K 之重量平均分子量。CMC 之

取代度係指纖維素分子中每一個脫水葡萄糖單元上經取代之羥基的數目。可將其視為 CMC 中羧基“密度”之度量法。

該溶液係含有氧化劑。較佳地，該溶液係含有 0.1 至 25 重量%之氧化劑。更佳地，該氧化劑係於 5 至 10 重量%之範圍。該氧化劑尤其有效於輔助該溶液在低 pH 範圍移除銅。該氧化劑可為數種氧化劑化合物的至少一者，如過氧化氫(H_2O_2)、單過硫酸鹽、碘酸鹽、過苯二甲酸鎂、過乙酸及其他過酸、過硫酸鹽、溴酸鹽、過碘酸鹽、硝酸鹽、鐵鹽、鉀鹽、Mn(III)鹽、Mn(IV)鹽、Mn(VI)鹽、銀鹽、銅鹽、鉻鹽、鈷鹽、鹵素、次氯酸鹽及其混合物之至少一者。此外，往往有利者係使用氧化劑化合物之混合物。當該研磨漿料含有不安定之氧化劑如過氧化氫時，最有益者往往係於使用時方將該氧化劑混入該組成物中。

再者，該溶液係含有抑制劑，以控制藉由靜蝕刻或其他移除機制進行之非鐵金屬移除，如銅互連移除的速率。調節抑制劑之濃度係藉由保護該金屬不受靜蝕刻以調節該互連金屬之移除速率。較佳地，該溶液係含有 0.05 至 15 重量%之抑制劑。最佳地，該溶液係含有 0.2 至 1.0 重量%之抑制劑。該抑制劑可由抑制劑之混合物組成。唑類抑制劑係尤其有效於銅及銀互連。典型之唑類抑制劑係包括苯并三唑(BTA)、巰基苯并噻唑(MBT)、甲苯并三唑(tolytriazole, TTA)及咪唑。唑類抑制劑之摻混物可增加或降低銅移除速率。BTA 係用於銅及銀之尤其有效之抑制劑。

該組成物除了含有該抑制劑之外，可視需要含有該非鐵金屬之錯合劑。該錯合劑可促進該金屬膜(如銅)之移除速率。較佳地，該組成物係含有 0 至 15 重量%之該非鐵金屬之錯合劑。最佳地，該組成物係含有 0.1 至 1 重量%之該非鐵金屬之錯合劑。例示性錯合劑係包括乙酸、檸檬酸、乙醯乙酸乙酯、乙醇酸、亞胺二乙酸、乳酸、蘋果酸、草酸、柳酸、二乙二硫胺甲酸鈉(sodium diethyl dithiocarbamate)、琥珀酸、酒石酸、硫代乙醇酸(thioglycolic acid)、甘胺酸、丙胺酸、天冬胺酸、伸乙二胺、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-羥基柳酸、3,5-二羥基柳酸、五倍子酸、葡萄糖酸、兒茶酚、五倍子酚、單寧酸，包括鹽及其混合物。較佳地，該錯合劑係選自下列組成之群組：乙酸、檸檬酸、乙醯乙酸乙酯、乙醇酸、亞胺二乙酸、乳酸、蘋果酸、草酸及其混合物。最佳地，該錯合劑係蘋果酸與亞胺二乙酸。

視需要，該組成物係包括 0 至 15 重量%之含磷化合物。對於本說明書之目的，“含磷”化合物係含有磷原子之任何化合物。舉例而言，較佳之含磷化合物係磷酸化合物(phosphate)、焦磷酸化合物(pyrophosphate)、聚磷酸化合物(polyphosphate)，麟酸化合物(phosphonate)包括它們的酸、鹽、混合酸鹽、酯、部分酯(partial ester)、混合酯及其混合物，諸如磷酸。特別地，可使用諸如下列之含磷化合物配製較佳之水性研磨組成物：磷酸鋅、焦磷酸

鋅、聚磷酸鋅、磷酸鋅、磷酸三銨、磷酸氫二銨、磷酸二
 氫銨、焦磷酸銨、聚磷酸銨、磷酸銨、磷酸二銨、焦磷酸
 二銨、聚磷酸二銨、磷酸二銨、胍磷酸化合物(guanidine
 phosphate)、胍焦磷酸化合物(guanidine pyrophosphate)、
 胍聚磷酸化合物(guanidine polyphosphate)、胍磷酸化合
 物(guanidine phosphonate)、磷酸鐵、焦磷酸鐵、聚磷酸
 鐵、磷酸鐵、磷酸銻、焦磷酸銻、聚磷酸銻、磷酸銻、伸
 乙二胺磷酸化合物(ethylene-diamine phosphate)、哌吡
 磷酸化合物(piperazine phosphate)、哌吡焦磷酸化合物
 (piperazine pyrophosphate)、哌吡磷酸化合物
 (piperazine phosphonate)、三聚氰胺磷酸化合物
 (melamine phosphate)、二(三聚氰胺)磷酸化合物
 (dimelamine phosphate)、三聚氰胺焦磷酸化合物
 (melamine pyrophosphate)、三聚氰胺聚磷酸化合物
 (melamine polyphosphate)、三聚氰胺磷酸化合物
 (melamine phosphonate)、蜜白胺磷酸化合物(melam
 phosphate)、蜜白胺焦磷酸化合物(melam pyrophosphate)、
 蜜白胺聚磷酸化合物(melam polyphosphate)、蜜白胺磷酸
 化合物(melam phosphonate)、蜜勒胺磷酸化合物(melem
 phosphate)、蜜勒胺焦磷酸化合物(melem pyrophosphate)、
 蜜勒胺聚磷酸化合物(melem polyphosphate)、蜜勒胺磷酸
 化合物(melem phosphonate)、氰胍磷酸化合物
 (dicyanodiamide phosphate)、磷酸脲，包括它們的酸、
 鹽、混合酸鹽、酯、部分酯、混合酯及其混合物。也可使

用磷氧化物(phosphine oxide)、磷硫化物(phosphine sulphide)及磷雜環己烷(phosphorinane)、及磷酸化合物亞磷酸化合物(phosphite)及次磷酸化合物(phosphinate), 包括它們的酸、鹽混合酸鹽、酯、部分酯及混合酯。較佳之含磷化合物為磷酸氫二銨或磷酸二氫銨。

較佳地，本發明之研磨組成物之含磷化合物係以在低下壓力時有效地增加研磨速率之量存在。咸信甚至該研磨組成物中痕量之含磷化合物係有效於研磨銅。藉由以該組成物之 0.01 至 10 重量%之量使用該含磷化合物，在可接受之研磨下壓力時獲得滿意之研磨速率。該含磷化合物之較佳範圍係該組成物之 0.1 至 5 重量%。最佳地，該含磷化合物係該組成物之 0.3 至 2 重量%。

於含有餘量水的溶液中，該等化合物於廣範圍 pH 提供效能。此溶液之有用之 pH 範圍自至少 2 延伸至 5。此外，該溶液較佳係依賴餘量的去離子水以限制偶見雜質。本發明之該研磨流體之 pH 較佳係 2 至 4.5，更佳之 pH 係 2.5 至 4。用以調節本發明之組成物之 pH 的酸為，舉例而言，硝酸、硫酸、鹽酸、磷酸等。用以調整本發明之組成物之 pH 的例示性鹼為，舉例而言，氫氧化銨及氫氧化鉀。

本發明之組成物可用於含有導電金屬，如銅、鋁、鎢、鉑、鈮、金或銱；阻障或襯墊膜，如鈮、氮化鈮、鈦或氮化鈦；以及下方介電層的任何半導體晶圓。對於本說明書之目的，術語介電質係指代具有介電常數 k 之半導體性材料，其係包括低 k 及超低 k 介電質。該組成物及方法對於

防止多種晶圓要素之腐蝕係優異者，該等晶圓要素係諸如多孔及非孔低 k 介電質、有機及無機低 k 介電質、有機矽酸鹽玻璃 (OSG)、氟矽酸鹽玻璃 (FSG)、碳摻雜氧化物 (CDO)、四乙基原矽酸酯 (TEOS) 及衍生自 TEOS 之氧化矽。本發明之組成物亦可用於 ECMP (電化學機械研磨)。

實施例

將於下述實施例中詳細揭示本發明之某些具體實施態樣。於此等實施例中，藉由重量分析測定共聚物組成物之固體的重量%。藉由使用串聯之 TSK-GEL pn/08025 GMPWx 及 TSK-GEL pn/08020 G2500PWx 柱、折射率偵檢器以及磷酸鈉緩衝溶液洗脫劑的水性矽膠滲透層析測定數目平均分子量。

實施例 1：3-MPA MAA/AA 共聚物之製備

於配備機械攪拌器、溫度控制裝置、冷凝器、單體進料管線、催化劑進料管線及氮氣掃掠之 1 公升四頸圓底燒瓶中實施該聚合反應。此等組分係根據下列製程加入。

共聚物組成物(重量份) MAA/AA/DI H₂O/3-MPA (60/40/9)

單體混合 180

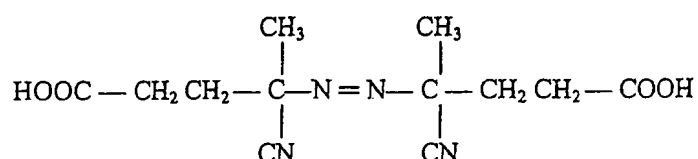
組分	計算重量(g)	實際重量(g)
MAA	180	180.10
AA	120	120.30
DI H ₂ O	150	150.00
3-MPA	27	27.20

MMA=甲基丙烯酸，AA=聚丙烯酸，DI =去離子，3-MPa=3-巯基丙酸

引發劑混合

組分	計算重量(g)	實際重量(g)
DI H ₂ O	137.01	137.00
VAZO68WSP	6.00	6.20
氫氧化銨	22.5	22.70

Vazo®68WSP：來自 E. I. DuPont de Nemours and Company
之具有下式的乾燥白色粉末引發劑：



傾斜充填(Heel Charge)

組分	計算重量(g)	實際重量(g)
DI H ₂ O	700	700.00

追加(Shot Chase)

組分	計算重量(g)	實際重量(g)
VAZO68WSP	1.5	1.50

額外溶劑添加單體泵沖洗

組分	計算重量(g)	實際重量(g)
DI H ₂ O	180	餘量

整批重量 1500.00 g

製程

溫度(°C)	說明
25	以氮氣惰性化。傾斜充填至 1 公升(L)燒瓶。加熱至 85°C。
85	將額外溶劑添加加入單體儲槽中以沖洗泵
85	饋料完成之後，於 85°C 維持 120 分鐘。
85/60	完成此批。將批料冷卻至約 60°C。

藉由水性凝膠滲透層析測定之數目平均分子量為 2580。

實施例 2：研磨速率

於本實施例中，所有組成物都含有 0.50 重量%之 BTA、0.22 重量%之蘋果酸、0.32 重量%之羧甲基纖維素(CMC)、0.10 重量%之各種酸性聚合物及共聚物、0.44 重量%之磷酸銨以及 9.00 重量%之過氧化氫，以硝酸及餘量之水將 pH 調節為 3.5。以使用 IC1010TM 聚胺酯研磨墊(陶氏電子材料公司(Dow Electronic Materials))之應用材料公司(Applied Materials, Inc.)之 Mirra™ 200 mm 研磨機於約 1.5 psi (10.4 kPa)之下壓力、研磨溶液流速為 150 cc/分鐘、平台速度為 80RPM 以及載體速度為 75 RPM 的條件下使得晶圓平面化。使用 Kinik 金剛石研磨盤修整該研磨墊。溶液 A 至 D 表示比較例，而溶液 1 至 6 表示本發明之實施例。

表 1

研磨 溶液	鏈轉 移劑	單體/共 聚物	單體單元 (數目)	分子量(數 目平均)	Cu 移除速率 (Å/分鐘)
A	n-DDM	MAA	6	700	4305
B	n-DDM	MAA	6	700	4310
C	n-DDM	MAA	30	2580	3974
D	n-DDM	MAA/AA	30	2580	492
1	3-MPA	MAA	6	2580	4178
2	3-MPA	MAA/AA	30	700	3668

n-DDM= $C_{12}H_{25}-SH$ ，3-MPA=3-巰基丙酸，MAA=甲基丙烯酸，
AA=丙烯酸

上述數據說明，分別對於甲基丙烯酸聚合物及甲基丙烯酸/聚丙烯酸及共聚物來說，使用 3-MPA 轉移劑製備之酸性聚合物提供優異之移除速率。

實施例 3：碟化/清除

表 2

研磨 溶液	鏈轉 移劑	單體/共聚物	單體單元 (數目)	碟化(Å) 100 $\mu m \times 100 \mu m$
A	n-DDM	MAA	6	264
B	n-DDM	MAA	6	307
C	n-DDM	MAA	30	284
D	n-DDM	MAA	30	298
1	3-MPA	MAA	6	377
2	3-MPA	MAA/AA	30	248

n-DDM= $C_{12}H_{25}-SH$ ，3-MPA=3-巰基丙酸，MAA=甲基丙烯酸，
AA=丙烯酸

表 2 之數據說明，對於經圖案化之晶圓上 $100\ \mu\text{m}\times 100\ \mu\text{m}$ 的特徵，3-MPA 轉移劑提供可接受之碟化。

實施例 4：研磨速率

表 3

研磨 溶液	鏈轉 移劑	單體/共 聚物	單體單元 (數目)	分子量 (數目平均)	Cu 移除速率 ($\text{\AA}/\text{min}$)
3	3-MPA	MAA	30	2805	4318
4	3-MPA	MAA	6	1900	4159
5	3-MPA	MAA	15	2322	4130
6	3-MPA	MAA/AA	30	2632	4317

3-MPA=3-巰基丙酸，MAA=甲基丙烯酸，AA=丙烯酸。

上述數據說明，分別對於甲基丙烯酸聚合物及甲基丙烯酸聚丙烯酸共聚物而言，使用 3-MPA 轉移劑製備之酸性聚合物提供優異之移除速率。具較高分子量之聚合物及共聚物傾向於具有較高之移除速率。與包括使用 n-DDM 轉移劑片段之類似共聚物的比較例 D 相比，使用 3-MPA 之研磨溶液 6 顯示顯著增加之銅移除速率。

實施例 5：碟化/清除

表 4

研磨 溶液	鏈轉 移劑	單體/ 共聚物	單體單元 (數目)	分子量 (數目平均)	碟化($\text{\AA}$) $100\ \mu\text{m}\times 100\ \mu\text{m}$	Cu 殘餘 物
3	3-MPA	MAA	30	2805	862	清除
4	3-MPA	MAA	6	1900	767	清除
5	3-MPA	MAA	15	2322	724	清除
6	3-MPA	MAA/AA	30	2632	806	清除

3-MPA=3-巰基丙酸，MAA=甲基丙烯酸，AA=丙烯酸。

上述數據說明，使用 3-MPA 轉移劑製備之酸性聚合物提供銅碟化與有效之殘餘物清除的優異組合。與具較高分子量之聚合物及共聚物相比，具較低分子量之配方傾向於降低銅碟化。

如表 1 至 4 所述，加入 0.10 重量%之具有 3-MPA 的酸性聚合物提供有效之銅移除速率及低碟化。此外，該酸性聚合物促進此等研磨屬性與有效之銅殘餘物清除組合。

【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： 99/31937

C0PG 1/00 (2006.01)

※申請日： 99.9.21

※IPC 分類： C0PK 1/30 (2006.01)

H1C 2/302 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

無研磨劑之化學機械研磨組成物

ABRASIVE-FREE CHEMICAL MECHANICAL POLISHING
COMPOSITIONS

二、中文發明摘要：

水性無研磨劑組成物係有用於化學機械研磨含有非鐵金屬之經圖案化半導體晶圓。該組成物係包括氧化劑，該非鐵金屬之抑制劑，0至15重量%之水溶性改性纖維素，0至15重量%之磷化合物，0.005至5重量%之酸性聚合物，以及水。該酸性聚合物係具有具4至250個碳原子之甲基丙烯酸部份。該甲基丙烯酸部份係包括甲基丙烯酸、或丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物。該酸性聚合物係包括來自巰基-羧酸鏈轉移劑之片段。

三、英文發明摘要：

The aqueous abrasive-free composition is useful for chemical mechanical polishing of a patterned semiconductor wafer containing a nonferrous metal. The composition includes an oxidizer, an inhibitor for the nonferrous metal, 0 to 15 weight percent water soluble modified cellulose, 0 to 15 weight percent phosphorus compound, 0.005 to 5 weight percent of an acidic polymer, and water. The acidic polymer has a methacrylic acid portion having a carbon number of 4 to 250. The methacrylic acid portion includes either methacrylic acid or an acrylic acid/methacrylic acid copolymer. The acidic polymer including a segment from a mercapto-carboxylic acid chain transfer agent.

七、申請專利範圍：

1. 一種水性無研磨劑組成物，係有用於化學機械研磨含有非鐵金屬之經圖案化半導體晶圓，該組成物係包括氧化劑；該非鐵金屬之抑制劑；0 至 15 重量%之水溶性改性纖維素；0 至 15 重量%之磷化合物；0.005 至 5 重量%之具有甲基丙烯酸部份之酸性聚合物，該甲基丙烯酸部份係具 4 至 250 個碳原子，該甲基丙烯酸部份係包括甲基丙烯酸或丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物，該酸性聚合物係包括來自鏈轉移劑之片段，該鏈轉移劑係巰基-羧酸；以及水。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中，該酸性聚合物係具有 170 至 7,500 之數目平均分子量。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之組成物，其中，該鏈轉移劑係 3-巰基丙酸。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中，該甲基丙烯酸部份係丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中，該甲基丙烯酸部份係聚甲基丙烯酸。
6. 一種水性無研磨劑組成物，係有用於化學機械研磨含有非鐵金屬之經圖案化半導體晶圓，該組成物係包括 0.1 至 25 重量%之氧化劑；0.05 至 15 重量%該非鐵金屬之抑制劑；0.01 至 5 重量%之水溶性改性纖維素；0.01 至 10 重量%之磷化合物；0.01 至 3 重量%之具有甲基丙烯酸部份之酸性聚合物，該甲基丙烯酸部份係具 7 至

100 個碳原子，該甲基丙烯酸部份係包括甲基丙烯酸或丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物，該酸性聚合物係具有 200 至 6,000 之重量平均分子量且包括來自鏈轉移劑之片段，該鏈轉移劑係巯基-羧酸；以及水。

7. 如申請專利範圍第 5 項所述之組成物，其中，該酸性聚合物係具有 500 至 5,000 之數目平均分子量。
8. 如申請專利範圍第 6 項所述之組成物，其中，該鏈轉移劑係 3-巯基丙酸。
9. 如申請專利範圍第 6 項所述之組成物，其中，該共聚物部份係丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物。
10. 如申請專利範圍第 6 項所述之組成物，其中，該甲基丙烯酸部份係聚甲基丙烯酸。

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