公告本

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：96108592

※ 申請日期：960313　　※IPC 分類：C09K 3/14 (2006.01)
H01L 21/304 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

氧化安定化之化學機械拋光(CMP)組合物及方法

OXIDATION-STABILIZED CMP COMPOSITIONS AND METHODS

二、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)

斯帝文　維斯曼

WESEMAN, STEVEN

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.

三、發明人：(共 4 人)

姓　名：(中文/英文)

1. 史帝芬　葛倫拜
GRUMBINE, STEVEN

2. 周仁杰
ZHOU, RENJIE

3. 陳湛
CHEN, ZHAN

4. 菲利普　卡特
CARTER, PHILLIP

國　籍：(中文/英文)

1. 美國　U.S.A.

2. 美國　U.S.A.

3. 中華人民共和國　P.R.C.

4. 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；2006年03月20日；11/384,538

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 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：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於拋光組合物及使用該組合物拋光基板之方法。更特定言之，本發明係關於含有胺及自由基形成氧化劑之安定化化學機械拋光組合物、組合物及使用該等組合物之化學機械拋光方法。

【先前技術】

在此項技術中熟知用於化學機械拋光(CMP)基板之表面的組合物及方法。用於化學機械拋光半導體基板(例如，積體電路)之含金屬表面的拋光組合物(亦已知為拋光漿、化學機械拋光漿，及化學機械拋光組合物)通常含有氧化劑、各種添加劑化合物、研磨劑，及其類似物。

在習知化學機械拋光技術中，將基板載體或拋光頭安裝於載體總成上且經定位與化學機械拋光裝置中之拋光墊相接觸。載體總成對基板提供可控壓力，從而將基板壓在拋光墊上。藉由外部驅動力使該墊相對於基板移動。墊與基板之相對移動用來研磨基板之表面以將材料之一部分自基板表面移除，藉此拋光該基板。藉由墊與基板之相對移動拋光該基板通常進一步借助於拋光組合物之化學活性(例如，藉由存在於化學機械拋光組合物中之氧化劑)及/或懸浮於拋光組合物中之研磨劑之機械活性。

藉由使表面與一拋光墊相接觸且相對於該表面移動拋光墊，同時在墊與表面之間維持化學機械拋光漿來研磨基板之表面以便拋光該表面。典型研磨材料包括二氧化矽、氧

化鈰、氧化鋁、氧化鋯，及氧化錫。

Neville等人之美國專利第5,527,423號(例如)描述一種用於藉由將一金屬層之表面與拋光漿料接觸來化學機械拋光金屬層之方法，該拋光漿料包含懸浮於含水介質中之高純度精細金屬氧化物粒子。或者，可將研磨材料併入拋光墊中。Cook等人之美國專利第5,489,233號揭示了使用具有表面紋理或圖案之拋光墊，且Bruxvoort等人之美國專利第5,958,794號揭示了固定研磨拋光墊。

許多積體電路將金屬用於電路之各種部分之間的電連接。積體電路互連通常由藉由絕緣材料所包裹之具有次微米截面之三維金屬管線組成。通常，選擇用作電路互連的金屬包括用於水平互連之鋁及銅，及用於垂直(層間)連接之鎢及銅。同時將鉭及各種鉭化合物(例如，氮化鉭)頻繁地用作障壁層以防止銅遷移至下伏矽中。積體電路互連可由若干一微米厚之層組成。用於拋光含金屬表面之化學機械拋光組合物通常包括輔助移除過量之金屬、障壁層、多晶矽及其類似物的各種其他組份，諸如氧化劑、研磨劑，及胺基型腐蝕抑止劑(諸如，苯幷三唑及其類似物)。

因胺頻繁地藉由自由基形成氧化劑所氧化，所以含胺化合物(例如，苯幷三唑)及自由基形成氧化劑(例如，過氧化氫)之習知拋光組合物的適用期通常不能完全令人滿意。胺之氧化通常減少了胺達到其預期目的(例如，腐蝕抑制)的效率。

因此，持續需要開發新化學機械拋光組合物，其含有胺

及自由基形成氧化劑，且其與習知化學機械拋光組合物相比具有改良之適用期。本發明提供此等經改良化學機械拋光組合物。本發明之此等及其他益處以及額外發明性特徵將自本文所提供之本發明的描述顯而易見。

【發明內容】

本發明提供一種化學機械拋光(CMP)組合物，其包含胺基化合物、自由基形成氧化劑、自由基捕獲劑(其能抑制胺基化合物之自由基引發之氧化)，及其含水載劑。自由基捕獲劑包含經羥基取代之多元不飽和環狀化合物、含氮化合物，或其組合。視需要，該組合物包含金屬氧化物研磨劑(例如，二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、二氧化鈰、氧化鋯，或前述研磨劑之兩者或兩者以上的組合)，以及其他化學機械拋光添加劑。

在某些實施例中，自由基捕獲劑為含氮化合物，該含氮化合物係選自由以下各物組成之群：芳族硝基化合物、芳族雜環硝基化合物、脂族硝基化合物、亞硝基化合物、氮自由基型化合物、N-氧化物、N-羥基-亞胺化合物、經醯胺基取代之芳族化合物、N-醯基-烯胺化合物，及前述含氮化合物之兩者或兩者以上的組合。

在其他實施例中，自由基捕獲劑為經羥基取代之多元不飽和環狀化合物。適合之經羥基取代之多元不飽和環狀化合物之非限制性實例包括氫醌型化合物、經羥基取代之醌化合物、經羥基取代之香豆素化合物、經羥基取代之萘化合物、經烷氧基取代之酚化合物、經烷基取代之酚化合

物、經羥基取代之芳族雜環化合物、經磺酸取代之酚系化合物、其鹽，及前述化合物之兩者或兩者以上的組合。

較佳地，自由基形成氧化劑包含至少一氧化劑，該氧化劑係選自由過氧化物(例如，過氧化氫、過氧硫酸鹽化合物及其類似物)及鹵素化合物(例如，碘)組成之群。

胺基化合物較佳包含至少一第一胺基、至少一含氮雜環基、至少一第四銨基，或前述基團之兩者或兩者以上的組合。

在另一態樣中，本發明提供一種用於化學機械拋光一基板之方法。該方法包含以下步驟：將基板之表面與拋光墊及含水化學機械拋光組合物接觸，及引起拋光墊與基板之間的相對運動，同時維持化學機械拋光組合物之一部分與墊與基板之間的表面相接觸。使相對運動維持達足以研磨該表面之至少一部分的一段時間。該化學機械拋光組合物包含胺基化合物、自由基形成氧化劑、自由基捕獲劑(其能抑制胺基化合物之自由基引發之氧化)、其含水載劑，及(視需要)金屬氧化物研磨劑。自由基捕獲劑可為經羥基取代之多元不飽和環狀化合物、含氮化合物，或其組合，其能抑制藉由自由基形成氧化劑之胺的氧化。

在又一態樣中，本發明提供一種增加化學機械拋光組合物之適用期的方法，該化學機械拋光組合物包括胺基化合物及自由基形成氧化劑。該方法包含向化學機械拋光組合物添加胺氧化抑制量之自由基捕獲劑，該捕獲劑包含經羥基取代之多元不飽和環狀化合物、含氮化合物，或其組

合。

【實施方式】

本發明提供一種具有改良存放期安定性的化學機械拋光(CMP)組合物。化學機械拋光組合物含有胺基化合物、自由基形成氧化劑，及含水載劑中之自由基捕獲劑。自由基捕獲劑能抑制胺基化合物之自由基引發的氧化。自由基捕獲劑可為經羥基取代之多元不飽和環狀化合物、含氮化合物，或其組合。如一般熟習此項技術者將易於理解，個別自由基捕獲劑可能屬於前述種類之一者或兩者(亦即，自由基捕獲劑可為含氮化合物與經羥基取代之多元不飽和環狀化合物，例如2-羥基吡啶)。

胺基化合物出於各種目的(例如，作為腐蝕抑制劑、分散劑及其類似物)而在本發明之化學機械拋光組合物中加以利用，其為此項技術中所熟知的。存在於本發明之化學機械拋光組合物中的胺基化合物包括(無限制)具有至少一第一胺基的化合物、具有至少一含氮雜環基之化合物、具有至少一第四銨基之化合物，或具有前述基團之兩者或兩者以上的組合之化合物。較佳地，化學機械拋光組合物之胺基化合物組份與亦可為經胺基取代之化合物的自由基捕獲劑組份分離且相異於捕獲劑組份。

適合之胺基化合物的實例包括具有第一胺基之化合物、含氮雜環化合物(例如，苯幷三唑(BTA)、1,2,4-三唑、咪唑化合物，及其類似物)，及第四銨化合物(例如，經第四銨取代之聚合物)。

適用於本發明之化學機械拋光組合物的經第四銨取代之聚合物可為包括至少一經第四銨取代之單體單元的均聚物或共聚物。或者，經第四銨取代之聚合物可為包含至少一經第四銨取代之單體單元的兩性離子聚合物。

經第四銨取代之均聚物可為基本上由經取代之第四銨單體重複單元組成之任何適合之均聚物。第四銨取代基可為非環的或可併入環結構中。亦適合藉由烷基化、醯基化、乙氧基化或其他化學反應來進一步修飾經第四銨取代之聚合物，以便改變溶解度、黏度，或陽離子聚合物之其他物理參數。經第四銨取代之均聚物的非限制性實例包括鹵化聚二烯丙基二甲基銨、氯化聚(甲基丙烯醯氧基乙氧基三甲基銨)，及氯化聚(甲基丙烯醯基乙氧基二甲苄銨)。

或者，在某些實施例中經第四銨取代之聚合物可為包含至少一經第四銨取代之單體及至少一非離子單體的共聚物，其中該至少一經第四銨取代之單體包含多於50%之共聚物(基於莫耳)或50%或更少之共聚物(基於莫耳)。經第四銨取代之單體及非離子單體可為任何適合之經第四銨取代之單體及非離子單體。

舉例而言，經第四銨取代之單體可為包含季銨化氮的任何適合之一或多個經第四銨取代之單體。單體單元上季銨化之銨基可為非環或可併入環狀結構中。在本發明之上下文中使用之經第四銨取代之單體的實例包括(但不限於)鹵化二烯丙基二甲基銨、氯化甲基丙烯醯基乙氧基三甲基銨，及氯化甲基丙烯醯基乙氧基二甲苄銨。

非離子單體(例如)可為任何適合之一或多種非離子單體，其包括(但不限於)乙烯、丙烯、氧化乙烯、氧化丙烯、苯乙烯、表氯醇、丙烯醯胺、及其混合物。

可藉由任何適合之技術來製備經第四銨取代之共聚物。舉例而言，可藉由自由基、陽離子、陰離子、或縮聚合反應來產生共聚物。該共聚物可為無規共聚物、交替共聚物、週期共聚物、嵌段共聚物(例如AB、ABA、ABC等)、接枝共聚物、或梳狀共聚物。可藉由烷基化、醯基化、乙氧基化或其他化學反應來進一步修飾經第四銨取代之共聚物，以便改變共聚物之溶解度、黏度、或其他物理參數。

如本文所使用，術語"經第四銨取代之聚合物"亦包含兩性離子聚合物(亦即，在相同聚合物中具有經第四銨取代基及陰離子官能基的聚合物)，諸如聚[(N-3-磺酸丙基)-N-甲基丙烯醯胺基丙基-N,N-二甲基銨甜菜鹼]、聚[(N-3-磺酸丙基)-N-甲基丙烯醯氧基乙基-N,N-二甲基銨甜菜鹼]、其共聚物及其類似物。

經第四銨取代之聚合物(亦即，均聚物或共聚物)可具有任何適合之重量平均分子量。較佳地，陽離子聚合物將具有1,000道爾頓或更大之重量平均分子量(如藉由凝膠滲透層析、光散射、動黏度、或適於在多金屬氧酸根錯合物中所利用之特別聚合物的任何其他方法所測定)。在聚合物技術中熟知測定聚合物之分子量及分子量分佈的方法。

在本發明之組合物及方法中有用之其他胺基化合物包括(但不限於)含氮雜環化合物(例如，苯幷三唑、經取代之苯

并三唑、1,2,4-三唑、及經取代之1,2,4-三唑)、第一胺化合物(例如，諸如乙二胺、1,4-雙(3-胺丙基)哌嗪、4,7,10-三噁十三烷-1,13-二胺之二胺)，及其類似物。

較佳地，胺基化合物係以0.001重量%至0.1重量%(更佳為0.005重量%至0.05重量%)之範圍中的量存在於本發明之化學機械拋光組合物中。

適用於本發明之化學機械拋光組合物及方法的自由基形成氧化劑包括過氧化合物及鹵素。較佳之過氧化合物包括過氧化氫及過氧硫酸鹽(例如單過氧硫酸銨、二過氧硫酸銨、單過氧硫酸鉀，及二過氧硫酸鉀)。較佳之鹵素包括碘。較佳地，自由基形成氧化劑以0.005重量%至10重量%(更佳為0.01重量%至5重量%)之範圍中的量存在於組合物中。

自由基捕獲劑以足以抑制胺基化合物之氧化的量存在於本發明之化學機械拋光組合物中，例如以足以在五日之儲存期上使胺基氧化的量減少20%或更多的量存在，較佳於環境室溫下(例如20至25℃)在添加自由基形成氧化劑之後在五日之儲存期上減少50%。較佳地，自由基捕獲劑以0.00001莫耳至0.1莫耳(更佳為0.001莫耳至0.05莫耳)之範圍中的量存在於化學機械拋光組合物中。

適合之含氮自由基捕獲劑之非限制性實例包括芳族硝基化合物(例如，3,5-二硝基苯甲酸)、芳族雜環硝基化合物(例如，2-甲基-4-硝基咪唑)、脂族硝基化合物(例如，參(羥甲基)硝基甲烷)、亞硝基化合物(例如，1-亞硝基-2-萘

酚)、氮自由基型化合物(例如，氮氧化物，諸如2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧自由基(亦已知為TEMPO)，及4-羥基-TEMPO)、N-氧化物(例如，咪唑-N-氧化物、1-(2-羥甲基)哌嗪-N-氧化物，及N-甲基嗎啉-N-氧化物)、N-羥基-亞胺化合物(例如，N-羥基鄰苯二甲醯亞胺)、經醯胺基取代之芳族化合物(例如，乙醯苯胺及N-乙醯基-5-甲氧基色胺)、N-醯基-烯胺化合物(例如，尿酸)，及前述含氮化合物之兩者或兩者以上的組合。較佳地，氮自由基型自由基捕獲劑(例如，TEMPO及其類似物)在20至25℃之範圍中的環境室溫下於水溶液中具有至少0.01秒，更佳為至少1秒，最佳為至少10秒的自由基半衰期。較佳之含氮自由基捕獲劑為乙醯苯胺。如一般熟習此項技術者將易於瞭解的，個別含氮自由基捕獲劑可屬於前述種類之一或多者。

化學機械拋光製程期間自由基捕獲劑與一或多個金屬離子之間的錯合物的形成可能會引起拋光率之不良增加，且/或可去活化自由基捕獲劑(亦即，減少捕獲劑抑制胺氧化的效率)。因此，含氮自由基捕獲劑不易於與金屬離子(諸如銅)形成錯合物係較佳的。在一較佳實施例中，含氮自由基捕獲劑具有小於8(更佳為小於5)之銅配位體形成常數。

適合之經羥基取代多元不飽和環狀自由基捕獲劑的非限制性實例包括氫醌型化合物(例如，1,4-氫醌、沒食子酸丙酯)、經羥基取代之醌化合物(例如，2,5-二羥基苯醌、1,5-二胺基-4,8-二羥基-蒽醌二磺酸、羥基醌磺酸及其鹽)、經

羥基取代之香豆素化合物(例如，4-甲基-7-羥基香豆素，亦已知為4-甲基繖酮)、經羥基取代之萘化合物(例如，3-羥基-2-萘甲酸及其鹽)、經烷氧基取代之酚化合物(例如，4-甲氧基酚)、經烷基取代之酚化合物、經羥基取代之芳族雜環化合物(例如，2-羥基吡啶)、經磺酸取代之酚系化合物、其鹽(亦即，任何前述化合物之鹽)及前述化合物之兩者或兩者以上的組合。較佳經羥基取代之多元不飽和環狀自由基捕獲劑包括氫醌型化合物、經羥基取代之醌化合物、經烷氧基取代之酚化合物，及經磺酸取代之酚系化合物，如上所述。如一般熟習此項技術者將易於瞭解，個別經羥基取代之多元不飽和環狀自由基捕獲劑可屬於前述種類之一或多者。

較佳地，該經羥基取代之多元不飽和環狀自由基捕獲劑不易於與金屬離子形成錯合物。在較佳實施例中，經羥基取代之多元不飽和環狀自由基捕獲劑具有小於10、更佳小於8、最佳小於5之銅配位體形成常數。

視需要，該組合物包含金屬氧化物研磨劑。適合之研磨劑包括二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、二氧化鈰、氧化鋯或前述研磨劑之兩者或兩者以上的組合(其在化學機械拋光技術中為熟知的)。較佳之金屬氧化物研磨劑包括二氧化矽、煙霧狀二氧化矽，及氧化鋁。

研磨劑較佳以0.001重量%至20重量%之範圍中的量存在於本發明之化學機械拋光組合物中。在某些實施例中，存在於化學機械拋光組合物中之研磨劑的量在0.01重量%至5

重量%之範圍中。在其他實施例中，研磨劑之量在0.1重量%至1重量%之範圍中。

理想地，研磨劑懸浮於化學機械拋光組合物中，更具體言之懸浮於化學機械拋光組合物之含水組份中。當研磨劑懸浮於化學機械拋光組合物中時，研磨劑較佳為膠體安定的。術語膠體指液體載劑中之研磨顆粒的懸浮液。膠體安定性指彼懸浮液隨時間之維持。在本發明之上下文中，若當將研磨劑置於100 ml量筒中且允許其在無攪拌之情況下靜置達2小時之時間時，量筒之底部50 ml中粒子之濃度(以g/ml計之[B])與量筒之頂部50 ml中粒子之濃度(以g/ml計之[T])之間的差除以研磨劑組合物中粒子之初始濃度(以g/ml計之[C])小於或等於0.5(亦即，{[B]-[T]}/[C]≤0.5)，則將研磨劑視為膠體安定的。理想地，[B]-[T]/[C]之值小於或等於0.3，且較佳小於或等於0.1。

本發明之化學機械拋光組合物較佳具有2至11之範圍中的pH。化學機械拋光組合物可視需要包含一或多個pH緩衝材料，例如乙酸銨、檸檬酸二鈉，及其類似物。許多此等pH緩衝材料為此項技術中所熟知的。對於銅化學機械拋光應用而言，該組合物較佳具有5至10之範圍中的pH。對於鎢化學機械拋光應用而言，該組合物較佳具有2至4之範圍中的pH。

本發明之化學機械拋光組合物亦視需要可包含一或多個添加劑，諸如界面活性劑、流變控制劑(例如，黏度增強劑或凝結劑)、殺生物劑，及其類似物，許多此等添加劑

為化學機械拋光技術中所熟知的。

本發明之化學機械拋光組合物可使用任何適合之技術加以製備，許多此等技術為熟習此項技術者已知的。可在分批或連續製程中製備化學機械拋光組合物。通常，可藉由以任何次序組合化學機械拋光組合物之組份來製備化學機械拋光組合物。如本文所使用之術語"組份"包括個別成份(例如酸、鹼及其類似物)以及成份之任何組合(例如酸、鹼、界面活性劑及其類似物)。舉例而言，可將研磨劑分散於水中，且可添加胺基化合物及自由基捕獲劑，且可藉由能將該等組份併入化學機械拋光組合物中的任何方法加以混合。通常，直至組合物已準備好用於化學機械拋光製程中時才添加自由基形成氧化劑至化學機械拋光組合物，例如可僅先於拋光之起始添加氧化劑。可在任何適合之時間調整pH。

本發明之化學機械拋光組合物亦可以濃縮物形式提供，該濃縮物意欲在使用前以適量之水加以稀釋。在此實施例中，該化學機械拋光組合物濃縮物可包括各種組份，其以某一量分散或溶解於含水溶劑中，使得在用適量之溶劑稀釋濃縮物時，拋光組合物之每一組份將以適合使用範圍內之量存在於化學機械拋光組合物中。

本發明亦提供化學機械拋光一基板的方法，其包含(i)用一拋光墊及本文所描述之化學機械拋光組合物接觸一基板，及(ii)相對於基板移動該拋光墊，藉此研磨該基板之至少一部分以拋光該基板，其中拋光組合物在拋光墊與基

板之間。

本發明之化學機械拋光方法可用於拋光任何適合之基板，且尤其用於拋光包含諸如鎢、銅、釕、鉭及其類似物之金屬組份的基板。

本發明之化學機械拋光方法尤其適合與化學機械拋光裝置相結合使用。通常，化學機械拋光裝置包含一壓板，其在使用中為運動的且具有由於軌道、線性或循環運動所得到之速度；一拋光墊，其與該壓板相接觸且在運動時與該壓板一起移動；及一載體，其藉由接觸來固持有待拋光之基板且相對於拋光墊之表面移動。藉由與拋光墊及本發明之化學機械拋光組合物相接觸而置放基板且隨後相對於該基板移動拋光墊而發生基板之拋光，以便研磨該基板之至少一部分以便拋光該基板。

可使用任何適合之拋光墊(例如，拋光表面)以本發明之化學機械拋光組合物平坦化或拋光一基板。適合之拋光墊包括(例如)編織及非編織拋光墊。此外，適合之拋光墊可包含變化密度、硬度、厚度、可壓縮性、壓縮時反彈之能力及壓縮模數的任何適合之聚合物。適合之聚合物包括(例如)聚氯乙烯、聚氟乙烯、耐綸、碳氟化合物、聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚乙烯、聚醯胺、聚胺基甲酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯、其同形成產物及其混合物。

理想地，化學機械拋光裝置進一步包含原位拋光終點偵測系統，許多原位拋光終點偵測系統為此項技術中已知的。藉由分析自工件之表面反射之光或其他輻射檢查及監

測拋光製程的技術為此項技術中已知的。此等方法在(例如)Sandhu等人之美國專利第5,196,353號、Lustig等人之美國專利第5,433,651號、Tang等人之美國專利第5,949,927號及Birang等人之美國專利第5,964,643號中加以描述。理想地，檢查或監測關於正被拋光之工件的拋光製程之進展能判定拋光終點，亦即，判定何時終止關於特定工件之拋光製程。

本發明之另一態樣為一種增加包括胺基化合物及自由基形成氧化劑之化學機械拋光組合物之適用期的方法。該方法包含向化學機械拋光組合物添加胺氧化抑制量之自由基捕獲劑(亦即，經羥基取代之多元不飽和環狀化合物、含氮化合物、或其組合)。在本發明之上下文中，胺氧化抑制量之自由基捕獲劑為足以在於20至25℃之範圍中的環境溫度下將組合物之胺組份暴露於自由基形成氧化劑之後使化學機械拋光組合物中之胺氧化之程度在五日之期間內減少20%或更多的量。

以下實例進一步說明本發明，但誠然不應解釋為以任何方式限制本發明之範疇。

實例1

此實例說明在本發明之化學機械拋光組合物中有用的各種自由基捕獲劑的胺氧化抑制效應。

將捕獲劑添加至含有12重量%之膠態二氧化矽、3重量%之過氧化氫、1100 ppm之苯幷三唑(BTA)、0.5重量%之乙酸鉀、及80 ppm之聚乙二醇的漿料中。所評估之自由基捕

獲劑及所添加之每一自由基捕獲劑之量列於表1中。五日後，使用在Waters 2695上進行之HPLC與使用Waters 996光電二極體陣列及梯度溶劑分佈在220 nm之UV偵測來量測BTA含量。對於所評估之化學機械拋光組合物之每一者在五日後BTA剩餘之%記錄於表1中。

表1中之資料指示五日後在不具有捕獲劑之對照化學機械拋光組合物中僅49%之BTA剩餘(實例1A)。相比之下，多達70%之BTA剩餘在自由基捕獲劑濃度為0.001莫耳之實例中(例如，使用N-乙醯基-5-甲氧基色胺作為自由基捕獲劑，實例1L)。在0.005莫耳濃度之自由基捕獲劑下，五日後多達88%之BTA剩餘在該組合物中(例如，利用1-亞硝基-2-萘酚作為自由基捕獲劑，實例1P)。令人驚奇地，在自由基捕獲劑之0.009莫耳濃度下，BTA氧化之程度在N-乙醯基-5-甲氧基色胺(實例1L)或1-亞硝基-2-萘酚作為自由基捕獲劑(實例1P)的情況下基本上完全得以抑制。

表1藉由自由基捕獲劑之胺氧化的抑制

實例#	捕獲劑 捕獲劑濃度：	H_2O_2添加後五日BTA剩餘之百分比 0.045 M	0.009 M	0.005 M	0.001 M
1A	無(對照)	49%	49%	49%	49%
1B	TEMPO		87%	77%	61%
1C	4-甲氧基酚				62%
1D	沒食子酸丙酯		70%		
1E	3-羥基-2-萘甲酸	85%			
1F	4-甲基-7-羥基香豆素	75%			
1G	2-羥基吡啶		56%		
1H	2,5-二羥基-1,4-苯醌		85%	76%	59%
1I	酸性藍45		84%	84%	68%
1J	氫醌		72%		
1K	氫醌磺酸、K鹽		92%		
1L	N-乙醯基-5-甲氧基色胺		98%	92%	70%
1M	2-甲基-4(5)-硝基咪唑*	90%	67%	60%	
1N	參(羥甲基)硝基甲烷	87%	69%	69%	
1O	3,5-二硝基苯甲酸		57%	69%	
1P	1-亞硝基-2-萘酚		92%	88%	
1Q	N-羥基鄰苯二甲醯亞胺		102%		
1R	1-(2-羥乙基)哌嗪*		92%		
1S	咪唑*		86%		
1T	乙醯苯胺	76%	57%	54%	
1U	尿酸		58%		
1V	抗壞血酸(比較)		65%		
1W	3-羥基丙腈(比較)	66%			

*在過氧化氫之存在下可氧化為N-氧化物

實例2

此實例說明自由基捕獲劑抑制胺氧化之能力，如藉由量測存在於化學機械拋光組合物中之膠態二氧化矽粒子的ζ電位所測定。二氧化矽之ζ電位與剩餘在二氧化矽之表面上的胺化合物之量相關，該量又與存在氧化劑時胺基組份

的存放期相關的。

藉由使用Malvern Zetasizer 3000(其在此系統中具有±5 mV之典型儀器誤差)量測粒子之電泳遷移率而獲得每一組合物中之煙霧狀二氧化矽粒子的ζ電位。所評估之酚系及含氮自由基捕獲劑包括2-羥基吡啶(分別在285及950 ppm濃度下，實例2A及2B)、尿酸(504 ppm，實例2C)、N-甲基嗎啉-N-氧化物(702 ppm，實例2D)、4-羥基TEMPO(516 ppm，實例2E)，及乙醯苯胺(676 ppm，實例2F)。亦出於比較之目的而測試含有抗壞血酸(實例2G)或無自由基捕獲劑(實例2H)的組合物。除可存在於調配物中之任何自由基捕獲劑之外，所評估之化學機械拋光組合物之調配物包括0.5重量%之煙霧狀二氧化矽、0.04重量%之九水合硝酸鐵、345 ppm之丙二酸、180 ppm之聚(2-甲基丙烯醯氧基乙基三甲基溴化銨，及4重量%之過氧化氫。結果在圖1中用圖解表示。如圖1中顯而易見，自由基捕獲劑顯著減少ζ電位隨時間之下降。

實例3

此實例說明自由基捕獲劑安定化含胺化學機械拋光組合物之能力，如藉由鎢移除率所測定，該移除率藉由用新近製備之化學機械拋光組合物，及添加過氧化氫後儲存歷時3及7日之組合物拋光鎢晶圓而獲得。

所使用之組合物實質上如實例2中所描述而調配。將自由基捕獲劑不存在之組合物(實例3A，與實例2H相同之調配物)與包括675 ppm之乙醯苯胺(實例3B)或500 ppm之

TEMPO(實例3C)的組合物相比較。在以下操作條件下將晶圓在Ebara FREX 200 mm拋光器上拋光：Suba IV上之IC1000同心k槽拋光墊、100 rpm之壓板速度、55 rpm之載體速度、225百帕斯卡(hPa)(每平方英吋3.2磅或"psi")之副載體壓力、225 hPa(3.2 psi)之背側壓力、200 hPa(2.9 psi)之固持環壓力、150 ml/分之漿料流動速率。

結果在圖2中用圖解表示。圖2中之資料指示與對照組合物相比，TEMPO能安定化學機械拋光組合物多達7日，而乙醯苯胺安定該組合物多達3日。

【圖式簡單說明】

圖1為與不含有自由基捕獲劑之對照組合物相比，在為含有不同自由基捕獲劑之本發明之各種化學機械拋光組合物添加過氧化氫之後煙霧狀二氧化矽之ζ電位對時間的曲線圖。

圖2為與不具有任何自由基捕獲劑之對照組合物相比，在添加過氧化氫之後增加時間週期情況下本發明之各種化學機械拋光組合物之鎢移除率的條形圖。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種化學機械拋光(CMP)組合物，其包含胺基化合物、自由基形成氧化劑、能抑制胺基化合物之自由基引發之氧化的自由基捕獲劑、及其含水載劑。自由基捕獲劑為經羥基取代之多元不飽和環狀化合物、含氮化合物、或其組合。視需要，該組合物包含金屬氧化物研磨劑(例如二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、二氧化鈰、氧化鋯，或前述研磨劑之兩者或兩者以上的組合)。本發明進一步提供一種用化學機械拋光組合物化學機械拋光一基板的方法，以及一種增加含有胺及自由基形成氧化劑之化學機械拋光組合物之存放期的方法，在其中將自由基捕獲劑加至該化學機械拋光組合物。

六、英文發明摘要：

公告本

十一、圖式：

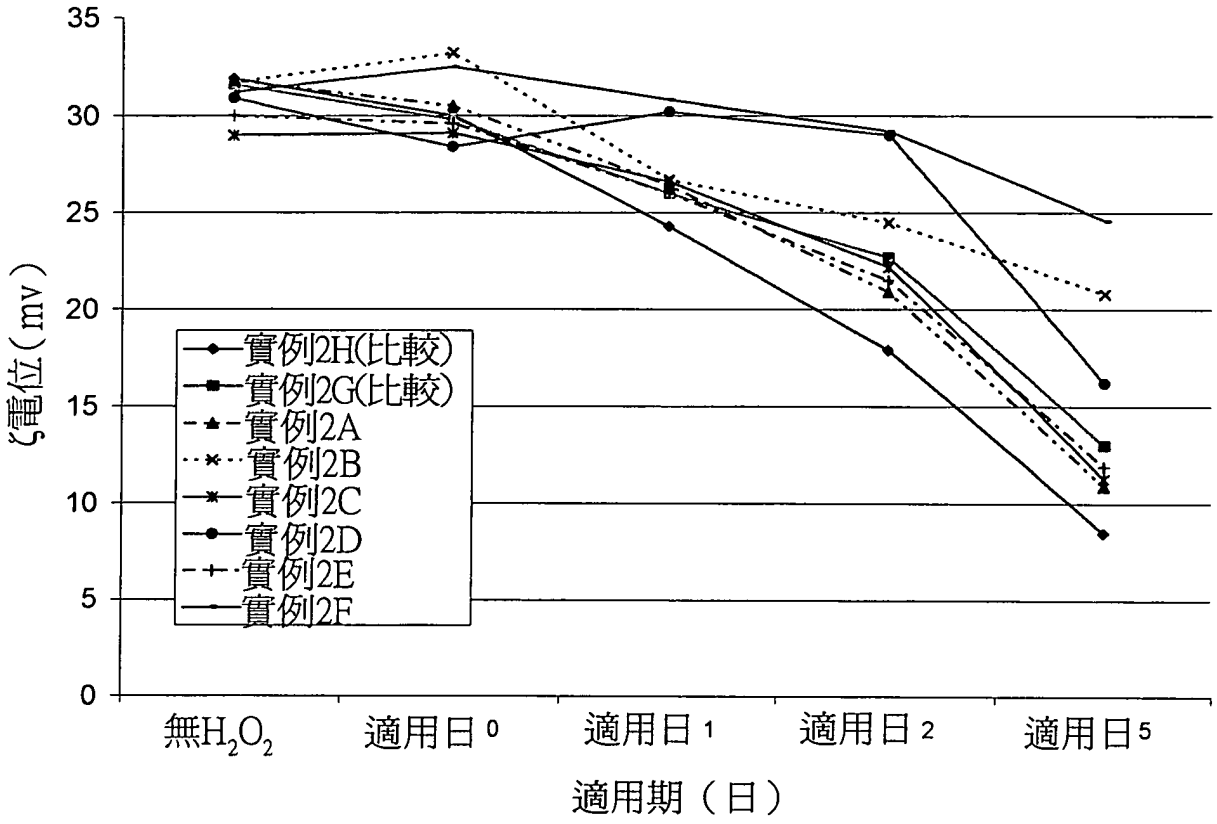

35
30
25
20
15
10
5
0
ζ電位（mv）
實例2H(比較)
實例2G(比較)
實例2A
實例2B
實例2C
實例2D
實例2E
實例2F
無H_2O_2
適用日 0
適用日 1
適用日 2
適用日 5
適用期（日）

圖1

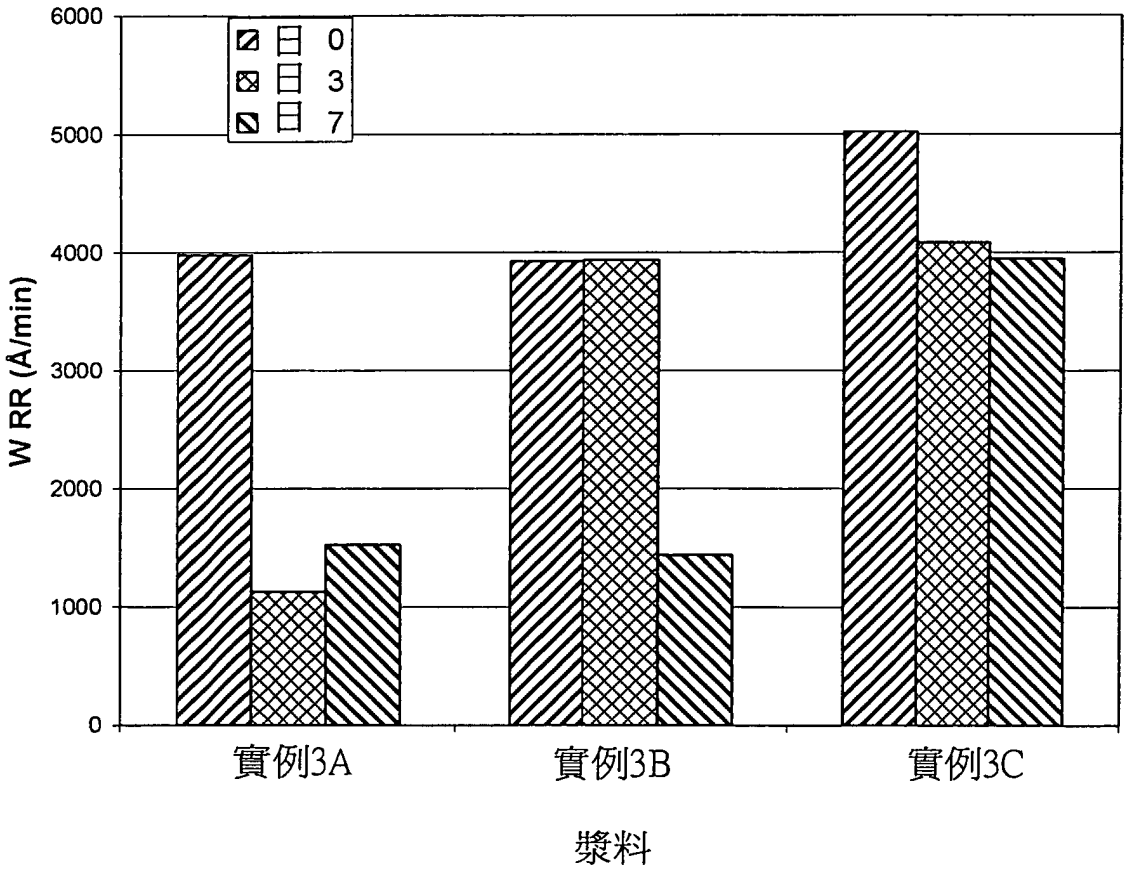

6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
W RR (A/min)
0日
3日
7日
實例3A
實例3B
實例3C
漿料

圖2

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

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)

100. 10. 3
年 月 日修正本

十、申請專利範圍：

1. 一種化學機械拋光(CMP)組合物，其包含：

(a)胺基化合物；

(b)自由基形成氧化劑；

(c)自由基捕獲劑，其能抑制胺基化合物之自由基誘發的氧化，該自由基捕獲劑包含經羥基取代之多元不飽和環狀化合物、含氮化合物、或其一組合；及

(d)其含水載劑；

其中該經羥基取代之多元不飽和環狀化合物係選自由以下各物組成的群：氫醌型化合物、經羥基取代之醌化合物、經羥基取代之香豆素化合物、經羥基取代之萘化合物、經烷氧基取代之酚化合物、經磺酸取代之酚系化合物、其鹽、及該等前述化合物之兩者或兩者以上的一組合。

2. 如請求項1之化學機械拋光組合物，其中該自由基捕獲劑包含含氮化合物，該含氮化合物係選自由以下各物組成之群：芳族硝基化合物、芳族雜環硝基化合物、脂族硝基化合物、亞硝基化合物、氮自由基型化合物、N-氧化物、N-羥基-亞胺化合物、經醯胺基取代之芳族化合物、N-醯基-烯胺化合物、及該等前述含氮化合物之兩者或兩者以上的一組合。

3. 如請求項1之化學機械拋光組合物，其中該自由基形成氧化劑包含選自由過氧化合物及鹵素化合物所組成之群的至少一氧化劑。

4. 如請求項1之化學機械拋光組合物，其中該自由基形成氧化劑包含過氧化氫。

5. 如請求項1之化學機械拋光組合物，其中該自由基形成氧化劑包含過氧硫酸鹽化合物。

6. 如請求項1之化學機械拋光組合物，其中該自由基形成氧化劑包含碘。

7. 如請求項1之化學機械拋光組合物，其中該胺基化合物包含至少一第一胺基、至少一含氮雜環基、至少一第四銨基、或該等前述基團之兩者或兩者以上的一組合。

8. 如請求項1之化學機械拋光組合物，其中該組合物進一步包含金屬氧化物研磨劑。

9. 如請求項8之化學機械拋光組合物，其中該金屬氧化物研磨劑係選自由以下各物組成之群：二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、二氧化鈰、氧化鋯及該等前述研磨劑之兩者或兩者以上的一組合。

10. 一種用於拋光一基板之化學機械拋光(CMP)方法，該方法包含以下步驟：

(a)使一基板之一表面與一拋光墊及含水化學機械拋光組合物接觸，該化學機械拋光組合物包含胺基化合物、自由基形成氧化劑、能抑制該胺基化合物之自由基引發之氧化的自由基捕獲劑、及其含水載劑；該自由基捕獲劑包含經羥基取代之多元不飽和環狀化合物、含氮化合物、或其一組合，

其中該經羥基取代之多元不飽和環狀化合物係選自由以

下各物組成的群：氫醌型化合物、經羥基取代之醌化合物、經羥基取代之香豆素化合物、經羥基取代之萘化合物、經烷氧基取代之酚化合物、經磺酸取代之酚系化合物、其鹽、及該等前述化合物之兩者或兩者以上的一組合；及

(b)引起該拋光墊與該基板之間的相對運動，同時並維持該化學機械拋光組合物之一部分與該墊與該基板之間的該表面相接觸達一足以研磨該表面之至少一部分的時期。

11. 如請求項10之方法，其中該自由基捕獲劑包含含氮化合物，該含氮化合物係選自由以下各物組成之群：芳族硝基化合物、芳族雜環硝基化合物、脂族硝基化合物、亞硝基化合物、氮自由基型化合物、N-氧化物、N-羥基-亞胺化合物、經醯胺基取代之芳族化合物、N-醯基-烯胺化合物、及該等前述含氮化合物之兩者或兩者以上的一組合。

12. 如請求項10之方法，其中該自由基形成氧化劑包含選自由過氧化合物及鹵素化合物所組成之群的至少一氧化劑。

13. 如請求項10之方法，其中該自由基形成氧化劑包含過氧化氫。

14. 如請求項10之方法，其中該自由基形成氧化劑包含過氧硫酸鹽化合物。

15. 如請求項10之方法，其中該自由基形成氧化劑包含碘。

16. 如請求項10之方法，其中該胺基化合物包含至少一第一胺基。

17. 如請求項10之方法，其中該胺基化合物包含至少一第四銨基。

18. 如請求項10之方法，其中該化學機械拋光組合物進一步包含金屬氧化物研磨劑。

19. 如請求項18之方法，其中該金屬氧化物研磨劑係選自由以下各物組成之群：二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、二氧化鈰、氧化鋯及該等前述研磨劑之兩者或兩者以上的一組合。

20. 一種增加化學機械拋光組合物之適用期的方法，該組合物包含胺基化合物及自由基形成氧化劑，該方法包含向該化學機械拋光組合物添加一胺氧化抑制量之自由基捕獲劑，該捕獲劑包含經羥基取代之多元不飽和環狀化合物、含氮化合物、或其一組合，其中該經羥基取代之多元不飽和環狀化合物係選自由以下各物組成的群：氫醌型化合物、經羥基取代之醌化合物、經羥基取代之香豆素化合物、經羥基取代之萘化合物、經烷氧基取代之酚化合物、經磺酸取代之酚系化合物、其鹽、及該等前述化合物之兩者或兩者以上的一組合。

21. 如請求項20之方法，其中該自由基捕獲劑包含含氮化合物，該含氮化合物係選自由以下各物組成之群：芳族硝基化合物、芳族雜環硝基化合物、脂族硝基化合物、亞硝基化合物、氮自由基型化合物、N-氧化物、N-羥基-

亞胺化合物、經醯胺基取代之芳族化合物、N-醯基-烯胺化合物、及該等前述含氮化合物之兩者或兩者以上的一組合。

22. 如請求項20之方法，其中該自由基形成氧化劑包含選自由過氧化合物及鹵素化合物所組成之群的至少一氧化劑。

23. 如請求項20之方法，其中該胺基化合物包含至少一第一胺基。

24. 如請求項20之方法，其中該胺基化合物包含至少一第四銨基。