

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：**09133292**

※申請日期：**07.8.29**

※IPC 分類：**C09K^{3/14}** (2006.01)

H01L^{21/304} (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

含金屬基材的化學機械平坦化方法

Method for Chemical Mechanical Planarization of a Metal-Containing Substrate

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

杜邦氣體產品奈米材料有限公司

DUPONT AIR PRODUCTS NANO MATERIALS, LLC

代表人：(中文/英文) 傑弗來·L·蔡斯 / CHASE, GEOFFREY L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國亞利桑那州坦皮·西伊利大道 2441 號

2441 West Erie Drive, Tempe, AZ 85282, U.S.A.

國籍：(中文/英文) 美國/U.S.A.

三、發明人：(共 5 人)

姓名：(中文/英文)

1. 班特力·J·帕麥爾 / PALMER, BENTLEY J.

2. 安·馬利·梅爾斯 / MEYERS, ANN MARIE

3. 蘇瑞許·夏堤 / SHRAUTI, SURESH

4. 張光穎 / ZHANG, GUANGYING

5. 艾喬伊·露希 / ZUTSHI, AJAY

國籍：(中文/英文) 1.~2.、5.美國 / U.S.A. ; 3.印度 / India ; 4.中國 / China

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：

美國；2007/08/30；60/968,920

美國；2008/08/21；12/195,840

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：

相關申請案的相互參照

本專利申請案請求 2007 年 8 月 30 日申請的美國臨時專利申請案序號 60/968,920 的益處。

發明所屬之技術領域

本發明大體上有關在半導體晶圓上之金屬基材(例如，銅基材)的化學機械平坦化(CMP)及用於彼的漿料組成物。特別是，本發明有關能有效用於銅 CMP 且在 CMP 處理之後提供經研磨的基材上的低碟化程度之 CMP 漿料組成物。本發明尤其係有用於想要平坦化基材上的低碟化的銅 CMP。

先前技術

用於半導體基材平坦化的化學機械平坦化(化學機械研磨，CMP)現在廣為熟悉此技藝者所知而且已經描述於許多專利及公開文獻刊物中。CMP 的介紹參考例如下：在半導體製造技術參考書中(編輯：Y. Nishi 及 R. Doering，Marcel Dekker，紐約市(2000 年))，第 15 章，415 至 460 頁，G. B. Shinn 等人提出的"化學機械研磨"。

在典型的 CMP 方法中，使基材(例如，晶圓)與接附於轉盤的旋轉研磨墊接觸。在該基材 CMP 處理的期間供應 CMP 漿料，經常為研磨料及化學反應性混合物，至該墊子。在該 CMP 方法期間，該墊子(被固定於該轉盤)及基材係旋

轉同時晶圓承載系統或研磨頭對該基材施加壓力(向下作用力)。該漿料經由該墊子相對於該基材的旋轉運動效應與正被平坦化的基材膜以化學及機械的方式交互作用而完成該平坦化(研磨)程序。研磨依此方式持續直到該基材上想要的膜被除去，而常見目標在於有效將該基材平坦化。金屬 CMP 漿料經常含有懸浮在氧化性水性媒介中的研磨材料，例如矽石或礬土。

矽為底的半導體裝置，例如積體電路(ICs)，經常包括介電層，其可為低-k 介電材料、二氧化矽或其他材料。多層電路跡線，經常由鋁或鋁合金或銅形成，係在該低-k 或二氧化矽基材上形成圖案。

CMP 處理經常用於半導體製造的不同階段下除去且平坦化過量金屬。舉例來說，在二氧化矽基材上製造多層銅互連件或平的銅電路跡線之一方法係稱為金屬鑲嵌法。在經常用於形成多層銅互連件的半導體製造方法中，金屬化銅線或銅導孔係經由電化學金屬沈積接著銅 CMP 處理形成。在典型的方法中，層間介電質(ILD)表面係藉由傳統乾式蝕刻法形成圖案以形成用於垂直和水平互連件的導孔及溝槽而且連至下層互連件結構。該經圖案化的 ILD 表面係塗佈例如鈦或鈮等的黏著促進層及/或例如氮化鈦或氮化鈮等的擴散阻障層在該 ILD 表面上及經蝕刻的溝槽和導孔中。接著以銅覆蓋該黏著促進層及/或擴散阻障層，舉例來說，經由晶種銅層接著電化學沈積銅層。持續電沈積直到該等結構填充沈積金屬為止。最後，CMP 處理係用於除去

該銅覆層、黏著促進層及/或擴散阻障層，直到獲得具有暴露出的介電質(二氧化矽及/或低-k)表面提高部分的平坦化表面為止。該等導孔及溝槽保持填充形成電路互連件的導電性銅。

當想要一步驟銅 CMP 處理時，通常重要的是該金屬及阻障層材料的除去速率顯著高於介電材料的除去速率以避免或將金屬特徵的碟化或該介電質的侵蝕減至最少。或者，可使用多步驟銅 CMP 方法，其涉及該銅過載物的初步除去及平坦化，稱之為步驟 1 銅 CMP 程序，接著阻障層 CMP 程序。該阻障層 CMP 程序經常被稱為阻障物或步驟 2 銅 CMP 程序。以前，咸相信該銅及黏著促進層及/或擴散阻障層的除去速率都必須大幅超過介電質的除去速率使研磨在該介電質提高部分暴露出來時有效停止。銅的除去速率對介電質基底的除去速率之比例係稱為在包含銅、鉍及介電材料的基材的 CMP 處理期間銅相對於介電質的除去"選擇性"。使用相對於介電質的銅和鉍除去具有高選擇性的 CMP 漿料時，該等銅層容易被過度研磨在該等銅導孔及溝槽中產生凹陷或"碟化"效應。此特徵變形由於半導體製造的微影及其他束縛而無法接受。

另一個不適用於半導體製造的特徵變形係稱為"侵蝕"。侵蝕為介電質場與銅導孔或溝槽緻密陣列之間的形貌差異。在 CMP 中，該緻密陣列中的材料可在比周圍介電質場更快的速率下被除去或侵蝕。這造成該介電質場與該緻密銅陣列之間的形貌差異。

經常使用的 CMP 漿料具有兩種作用，化學成分及機械成分。漿料選擇時的重要考量為"鈍態蝕刻速率"。該鈍態蝕刻速率為銅被單獨化學成分溶解時的速率而且應該顯著低於同時涉及化學成分及機械成分時的除去速率。大的鈍態蝕刻速率導致該等銅溝槽及導孔的碟化，而且因此，較佳地，該鈍態蝕刻速率係小於每分鐘 10 奈米。

相對於銅 CMP，此技術的現況涉及使用二步驟方法達到積體電路("IC")晶片製造時的局部和全面平坦化。在銅 CMP 方法的步驟 1 期間，該過載的銅係除去。接著該銅 CMP 方法的步驟 2 接著除去該阻障層且同時達到局部和全面平坦化。大體上，在步驟 1 過載的銅除去之後，經研磨的晶圓表面具有該等晶圓表面不同位置的步階高度差異所造成的不均勻局部和全面平坦化。低密度特徵傾向於具有較高的銅步階高度，而高密度特徵傾向於具有低步階高度。由於經過步驟 1、步驟 2 銅 CMP 之後的步階高度差異，非常需要有關鈹對銅除去速率和銅對氧化物除去速率的選擇性漿料。鈹的除去速率對銅的除去速率之比例係稱為包含銅、鈹及介電材料的基材的 CMP 處理期間鈹相對於銅的除去"選擇性"。

有關銅的化學-機械研磨機構有許多理論。D. Zeidler、Z. Stavreva、M. Ploetner、K. Dresche 所著的文章，"電化學研究的銅化學機械研磨的特徵化"(微電子工程，第 33 卷第 104 冊，259 至 265 頁(英文)，1997 年)，提議該化學成分在該銅上形成鈍化層，使該銅變為氧化銅。該氧化

銅與金屬銅具有不同的機械性質，例如密度及硬度，而且鈍化改變該研磨部分的研磨速率。上述 Gutmann 等人所著的文章，標題"具有氧化物的銅及聚合物層間介電質的化學-機械研磨" (薄固態膜，1995年)，揭示該機械成分研磨銅的高起部分而且該化學成分接著溶解所研磨的材料。該化學成分也使凹陷的銅區鈍化，將那些部分的分解降至最低。

這些為兩種一般型可被研磨的層。第一種層為層間介電質(ILD)，例如氧化矽及氮化矽。第二種層為用於連接主動裝置之例如鎢、銅、鋁等等的金屬層。

在金屬之 CMP 的情形中，一般認為該化學作用採取兩種形式其中之一。在第一種機制中，溶液中的化學藥品與該金屬層反應以在該金屬表面上連續形成氧化物層。這一般必需添加氧化劑至該溶液，例如過氧化氫、硝酸鐵等等。然後該等粒子的機械研磨作用持續且同時地除去此氧化物層。這兩個方法明智的平衡獲得就除去速率及研磨的表面品質而言最適的結果。

在第二種機制中，沒形成保護性氧化物層。取而代之，該溶液中的構成成分以化學的方式攻擊且溶解該金屬，而該機械作用大都在持續暴露更多表面積於化學攻擊時以機械方式增進此等方法的分解速率，藉由該等粒子與金屬之間的摩擦提高局部溫度(其提高分解速率)，而且藉由混合且藉由降低邊界層的厚度增進反應物和產物來去該表面的擴散。

儘管先前技藝 CMP 系統能從二氧化矽基材除去銅覆

層，但是該等系統卻無法滿足半導體業的嚴格要求。這些必備條件可歸納如下。首先，需要銅的高除去速率來滿足生產量要求。其次，必須有橫跨該基材的優異形貌均勻度。最後，該 CMP 方法必須將研磨基材上的碟化及局部侵蝕效應減至最小以及將缺陷量減至最少以滿足更高的微影要求。

尤其就半導體業持續朝向越來越小特徵尺寸前進的事實來看對於能提供低碟化和局部侵蝕效應的銅 CMP 方法及漿料有重大的要求。本發明提供對於此重大需求的解決方法。

發明內容

在一具體例中，本發明為一種表面之化學機械平坦化方法，該表面上具有至少一包含金屬的特徵，該方法包含下列步驟：

A) 使具有該表面的基材與研磨墊接觸，該表面上具有該至少一包含該金屬的特徵；

B) 輸送一研磨組成物至該表面，該研磨組成物包含：

a) 研磨料；

b) 屬於自由基捕捉劑的化合物，量從約 0.1 ppm 至約 4 ppm，較佳為約 0.1 ppm 至約 1.8 ppm；及

c) 氧化劑；

以及

C) 以該研磨組成物研磨該基材。

在另一具體例中，本發明為一種表面之化學機械平坦化方法，該表面上具有至少一包含金屬的特徵，該方法包含下列步驟：

A) 使具有該表面的基材與研磨墊接觸，該表面上具有該至少一包含該金屬的特徵；

B) 輸送一研磨組成物至該表面，該研磨組成物包含：

a) 研磨料；

b) 選自桂皮酸或其衍生物之屬於自由基捕捉劑的化合物，量低於約 10 ppm，該衍生物包含具有一或更多含氧-或含氮-部分，該部分含有六或更少碳原子；及

c) 氧化劑；

以及

C) 以該研磨組成物研磨該基材。有一例子，該金屬可為銅。

這些研磨組成物在用於研磨銅表面的漿料方面尤其有用，例如步驟 1 甚至是步驟 2 的漿料。步驟 1 的漿料的特徵一般為每平方吋 2 磅 (psi) 的向下壓力下每分鐘 2000 埃的銅除去速率，較佳為每分鐘 2500 埃，有時候 3000 每分鐘 3000 埃。步驟 2 的漿料的特徵一般為低於每分鐘 1500 埃的銅除去速率及約 0.5 至約 2 之間的銅對阻障材料(例如，鉍)選擇性。使自由基捕捉化合物的量保持在低於每百萬份 4 份 (ppm)，舉例來說低於約 2 ppm，也就是說，1.8 ppm 或更少的量係重要的。屬於自由基捕捉劑的化合物的較佳量

為介於 0.1 ppm 與 1.5 ppm 之間。低於 1 ppm，舉例來說 0.1 ppm 至 0.8 ppm 的量經常係有用的。這些非常小量的自由基捕捉化合物將降低碟化現象同時對於研磨速率具有小到可忽略的效應且不會在被研磨的晶圓上留下污染。有關該等自由基捕捉化合物的量高達 10 ppm 的組成物，比起在本發明中較佳的 1 ppm，該研磨速率在具有 10 ppm 的自由基捕捉化合物的組成物中降至可測出的程度而且碟化現象在具有 10 ppm 的自由基捕捉化合物的組成物中實際上變差了。

實施方式

本發明為使用用於研磨含金屬基材的(例如，含銅基材)的相關研磨組成物(漿料)的方法而且，特別是，使用包含研磨料及小量(ppm 程度)自由基捕捉劑的組成物的方法。此等組成物已驚人且意外地發現相對於不含該自由基捕捉劑的同等組成物能提供在金屬 CMP (例如，銅 CMP)過程中的低碟化程度。當該半導體業在製造積體電路過程中傾向越來越小的特徵尺寸時在 CMP 處理的期間半導體基材上的特徵碟化/侵蝕的預防變得越來越重要。

用於本發明的漿料及相關方法的適合自由基捕捉劑包括，但不限於，抗壞血酸、苯醌、N,N-二甲基-4-硝基苯胺、4-甲氧基酚、沒食子酸、(-)-兒茶素沒食子酸酯、(-)-表沒食子兒茶素-3-沒食子酸酯(epigallocatechin gallate)、鞣花酸、4-羥基-3-甲氧基桂皮酸、3,4-二羥基桂皮酸、水合芸

香苷 (rutin hydrate)、地奧司明 (diosimin)、柑果苷 (hesperidin)、N-乙醯基-L-半胱胺酸、 α -生育酚、咖啡酸及二水合槲皮素 (quercetin dihydrate)。在另一具體例中，該等漿料可不含抗壞血酸、苯醌、N,N-二甲基-4-硝基苯胺、4-甲氧基酚、沒食子酸、(-)-兒茶素沒食子酸酯、(-)-表沒食子兒茶素-3-沒食子酸酯、鞣花酸、4-羥基-3-甲氧基桂皮酸、3,4-二羥基桂皮酸、水合芸香苷、地奧司明、柑果苷、N-乙醯基-L-半胱胺酸、 α -生育酚、咖啡酸及二水合槲皮素中之任一或更多。

在一具體例中，該自由基捕捉劑具有化學式 $(X_1)(X_2)(X_3)(X_4)(X_5)\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ，其中 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 及 X_5 係獨立地選自由氫、羥基或 C_1 - C_6 烷氧基所構成的群組而且 Ph 為苯基。或者該自由基捕捉劑包含，基本上由或由一或更多選自桂皮酸衍生物的化合物構成，該衍生物係經由添加含氧部分或含氮部分至桂皮酸構成。或者該自由基捕捉劑包含，基本上由或由桂皮酸構成。

在一具體例中，該自由基捕捉劑為或包含 4-羥基-3-甲氧基桂皮酸。在另一具體例中，該自由基捕捉劑為或包含 3,4-二羥基桂皮酸。在一替代具體例中，該自由基捕捉劑為或包含抗壞血酸。或者，該組成物可包含自由基捕捉化合物，較佳為第二非螯合的自由基捕捉化合物，量介於 0.1 與 1.8 ppm 之間，而且也進一步包含抗壞血酸。或者，該組成物可不含抗壞血酸。在另一具體例中，該自由基捕捉劑為或包含苯醌。在另一具體例中，該自由基捕捉劑為

或包含 N,N-二甲基-4-硝基苯胺。在另一具體例中，該自由基捕捉劑為或包含 4-甲氧基酚。在另一具體例中，該自由基捕捉劑係選自由水合芸香苷、地奧司明、柑果苷及 N-乙醯基-L-半胱胺酸所構成的群組。在另一具體例中，該自由基捕捉劑係選自由沒食子酸、(-)-兒茶素沒食子酸酯、(-)-表沒食子兒茶素-3-沒食子酸酯及鞣花酸所構成的群組。或者該自由基捕捉劑包含，基本上由或由一或更多化合物構成，該化合物係選自 4-羥基-3-甲氧基桂皮酸、3,4-二羥基桂皮酸、水合芸香苷、地奧司明或鞣花酸。在另一具體例中，該自由基捕捉劑為 α -生育酚。在另一具體例中，該自由基捕捉劑為或包含咖啡酸。在另一具體例中，該自由基捕捉劑為或包含二水合槲皮素。

有用於本發明的自由基捕捉劑的量分布於約 0.1 ppm 至約 4 ppm，而且較佳為分布於約 0.1 ppm 至約 1.8 ppm。在一具體例中，該屬於自由基捕捉劑的化合物係存在小於或等於 1.5 ppm 的量。在另一具體例中，該屬於自由基捕捉劑的化合物係存在小於或等於 1 ppm 的量。在又另一具體例中，該屬於自由基捕捉劑的化合物係存在小於或等於 0.5 ppm 的量。

本發明的漿料組成物及相關方法可具有分布於約 4 至約 10 的 pH 值。在一具體例中，該 pH 分布於約 5 至約 9，在另一具體例中，該 pH 分布於約 6 至約 8。在又另一具體例中，該 pH 分布於約 6.5 至約 7.5。在本發明大部分的應用中，較佳為接近 7 (中性) 的 pH 值。

適用於本發明的研磨料包括，但不限於，礬土、鈰土、氧化鋳、砂石、鈦白、鋳土及其混合物。在一具體例中，該研磨料為砂石(矽膠或發煙砂石)。在一具體例中，該研磨料為矽膠。該漿料中的研磨料量可廣泛地分布於該漿料總重量的約 10 ppm 至約 25 重量%的濃度。在較佳具體例中，該研磨料量較低且分布於約 10 ppm 至約 2 重量百分比。在一具體例中，該研磨料量為約 10 ppm 至約 1 重量百分比；在另一具體例中，該研磨料量分布於約 25 ppm 至約 100 ppm。在一替代具體例中，研磨料的較佳量係介於 25 ppm 與 300 ppm 之間。

在具有氧化劑的本發明具體例中，該氧化劑可為任何適合的氧化劑。適合的氧化劑包括，舉例來說，一或更多過氧化合物，其包含至少一過氧基(-O-O-)。適合的過氧化合物包括，舉例來說，過氧化物、過氧硫酸鹽(例如，單過氧硫酸鹽及雙過氧硫酸鹽)、過碳酸鹽，及其酸類，及其鹽類，及其混合物。其他適合的氧化劑包括，舉例來說，經氧化的鹵化物(例如，氯酸鹽、溴酸鹽、碘酸鹽、過氯酸鹽、過溴酸鹽、過碘酸鹽，及其酸類，及其混合物等)、過硼酸、過硼酸鹽、過碳酸鹽、過氧酸(例如，過醋酸、過苯甲酸、間-氯過苯甲酸、其鹽類及其混合物等)、高錳酸鹽、鉻酸鹽、鈰化合物、鐵氰化物(例如，鐵氰化鉀)及其混合物等。有用於本發明的一些特定氧化劑包括，但不限於，過氧化氫、過碘酸、過碘酸鉀、高錳酸鉀、過硫酸銨、鉬酸銨、硝酸鐵、硝酸、硝酸鉀、氨及其他胺化合物及其混合物。

較佳的氧化劑包括，舉例來說，過氧化氫及尿素-過氧化氫。

在本發明中，(過氧化氫) H_2O_2 係作為較佳的氧化劑。使用時，該 H_2O_2 的濃度為一具體例中的漿料總重量的約 0.2 重量%至約 5 重量%。在另一具體例中，該 H_2O_2 的濃度為該漿料總重量的約 0.5 重量%至約 2 重量%。在另一具體例中，該 H_2O_2 的濃度為該漿料總重量的約 0.5 重量%至約 1.5 重量%。

可加至該 CMP 漿料組成物的其他化學藥品包括，舉例來說，表面活性劑、pH-調節劑、酸類、腐蝕抑制劑、含氟化合物、螯合劑、含氮化合物及鹽類。

可加至該漿料組成物的適合表面活性劑化合物包括，舉例來說，熟悉此技藝者習知的許多非離子、陰離子、陽離子或兩性表面活性劑當中任何者。該等表面活性劑化合物可以約 0 重量%至約 1 重量%的濃度存在於該漿料組成物中而且，存在時，較佳為以該漿料總重量的約 0.001 重量%至約 0.1 重量%的濃度存在。較佳的表面活性劑類型為非離子、陰離子或其混合物而且最佳為以該漿料總重量的約 10 ppm 至約 1000 ppm 的濃度存在。適合的非離子表面活性劑為 Surfynol® 104E，其為 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇及乙二醇(溶劑)以重量計 50:50 的混合物，(Air Products and Chemicals，賓夕凡尼亞州，亞林鎮)。適合的陰離子表面活性劑包括溴化十六基三甲基銨及硫酸月桂烷酯銨鹽。

該 pH-調節劑係用於改善該研磨組成物的安定性，改

善處理及使用的安全性，或符合不同規範的要求。降低該研磨組成物的 pH 適合的 pH-調節劑包括，但不限於，氫氟酸、硝酸、硫酸、氯醋酸、酒石酸、丁二酸、檸檬酸、蘋果酸、不同脂肪酸、不同多羧酸及其混合物。提高本發明的研磨組成物的 pH 適合的 pH-調節劑包括，但不限於，氫氧化鉀、氫氧化鈉、氨、氫氧化四甲基銨、乙二胺、六氫吡嗪、聚乙烯亞胺、經改質的聚乙烯亞胺及其混合物。

可加至該漿料組成物的適合酸類化合物包括，但不限於，甲酸、醋酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、乳酸、氫氟酸、硝酸、磷酸、硫酸、氫氟酸、蘋果酸、酒石酸、葡萄糖醛酸、檸檬酸、苯二甲酸、焦兒茶酸、焦棓酚甲酸、沒食子酸、單寧酸及其混合物。這些酸化合物可以該漿料總重量的約 0 重量%至約 1 重量%的濃度存在於該漿料組成物中。

為了提高該鉍及鉍化合物及銅相對於二氧化矽的漿料除去速率，可添加含氟化合物至該漿料組成物。適合的含氟化合物包括，但不限於，氟化氫、過氟酸、鹼金屬氟化物鹽、鹼土金屬氟化物鹽、氟化銨、氟化四甲基銨、二氟化銨、二氟化乙二銨、三氟化二乙三銨及其混合物。該含氟化合物若存在於該漿料組成物中的話為該漿料總重量的約 0.01 重量%至約 5 重量%的濃度存在，而且較佳為以該漿料總重量的約 0.1 重量%至約 2 重量%的濃度存在。較佳的含氟化合物為氟化銨，最佳地以該漿料總重量的約 0 重量%至約 1 重量%的濃度存在。

可加至該漿料組成物的適合螯合劑包括，但不限於，乙二胺四醋酸(EDTA)、N-羥乙基乙二胺三醋酸(NHEDTA)、脞基三醋酸(NTA)、二乙三胺五醋酸(DPTA)、乙醇二甘胺酸酯、三甲基甘胺酸(tricine)、2,2'-聯吡啶、酒石酸、胺基戊二酸、天門冬胺酸、麩醯胺酸、L-天門冬胺酸、L-色胺酸、L-天門冬醯胺、L-精胺酸及其混合物。該螯合劑可以該漿料總重量的約0重量%至約3重量%的濃度存在於該漿料組成物中，而且較佳為約0.05重量%至約0.2重量%的濃度存在。較佳的螯合劑為三甲基甘胺酸及EDTA而且最佳為以該漿料總重量的約0.05重量%至約0.20重量%的濃度存在。本案的目的並非將這些螯合劑，縱使在許多情形中具有與自由基反應或中和的能力，視為自由基捕捉劑。

可加至該漿料組成物的適合含氮化合物包括，但不限於，氫氧化銨、羥基胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二甘醇胺、N-羥乙基六氫哌嗪、聚乙烯亞胺、經改質的聚乙烯亞胺及其混合物。適合的含氮化合物也包括不同的胺基酸。適合的胺基酸包括，但不限於，丙胺酸、精胺酸、天門冬醯胺、天門冬酸、半胱胺酸、胺基戊二酸、胺基乙酸、組胺酸、異白胺酸、離胺酸、甲硫胺酸、苯基丙胺酸、脯胺酸、絲胺酸、蘇胺酸、色胺酸及纈草胺酸。在一具體例中，該胺基酸為胺基乙酸。該含氮化合物可以該漿料總重量的約0重量%至約1重量%的濃度存在於該漿料組成物中，而且較佳為以約0.01重量%至約0.20重量%或約0.2

重量%至約 0.80 重量%的濃度存在。

可用於本發明的漿料組成物及相關方法的適合腐蝕抑制劑包括苯并三唑、6-甲苄基三唑、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、1-十二硫醇、3-胺基-三唑、3-胺基-1,2,3-三唑-5-硫醇、1-苄基-1H-四唑-5-硫醇、2-巯基苯并三唑、己硫醇、5-甲基-1H-苯并三唑、2-胺基-4-噻唑-醋酸、十二硫醇及其混合物。

可加至該漿料組成物的適合鹽類包括，但不限於，過硫酸銨、過硫酸鉀、亞硫酸鉀、碳酸鉀、硝酸銨、氫苯二甲酸鉀、硫酸羥基胺及其混合物。該等鹽類可以該漿料總重量的約 0 重量%至約 10 重量%的濃度存在於該漿料組成物中，而且較佳為以約 0 重量%至約 5 重量%的濃度存在。較佳的鹽為硝酸銨而且最佳為以該漿料總重量的約 0 重量%至約 0.15 重量%的濃度存在。

可加至該漿料組成物又其他的化學藥品為例如殺菌劑、生物殺滅劑及殺黴菌劑等的生物製劑，尤其是該 pH 為約 6 至 9 左右的話。適合的生物殺滅劑包括，但不限於，1,2-苯并異噻唑啉-3-酮；2-(羥甲基)胺基乙醇；1,3-二羥基甲基-5,5-二甲基乙內醯脲；1-羥甲基-5,5-二甲基乙內醯脲；丁基胺基甲酸 3-碘-2-丙炔酯；戊二醛；1,2-二溴-2,4-二氟基丁烷；5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮；2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮；及其混合物。

相關方法

本發明的方法需要以前述組成物(如前文所揭示的)用於包含金屬及介電材料的基材的化學機械平坦化。在此方法中，基材(例如，晶圓)係面向下放在固定地接附於 CMP 研磨機的旋轉式轉盤之研磨墊上。依此方式，使欲研磨且平坦化的基材直接與該研磨墊接觸。晶圓承載系統或研磨頭係用於將該基材固定在定位而且在 CMP 處理的期間對該基材背側施加向下壓力同時旋轉該轉盤及基材。該研磨組成物(漿料)係在 CMP 處理的期間施於(通常連續地)該墊子上以引起材料除去而使該基材平坦化。

使用該相關研磨組成物(漿料)的本發明的方法對於各式各樣的基材都有效，包括具有介電部分的基材，該等介電部分包含具有小於 3.3 之介電常數的材料(低-k 材料)。基材中適合的低-k 膜包括，但不限於，有機聚合物、摻碳的氧化物、經氟化的矽玻璃(FSG)、無機多孔性氧化物類的材料及混合有機-無機材料。這些材料的代表性低-k 材料及沈積方法係歸納於下文。

供應商	商品名	沈積方法	材料
Air Products and Chemicals	MesoElk®	旋塗法	混合有機-無機材料
Applied Materials	Black Diamond	CVD	摻碳的氧化物
Dow Chemical	SiLK™、 Porous SiLK™	旋塗法	有機聚合物
Honeywell Electronic Materials	NANOGLASS ® E	旋塗法	無機氧化物類
Novellus Systems	CORAL®	PECVD	摻碳的氧化物

PECVD = 電漿強化化學氣相沈積

CVD = 化學氣相沈積

現今的銅 CMP 技術使用二步驟方法達到 IC 晶片製造時的局部和全面平坦化。在步驟 1 的銅 CMP 期間，該過載的銅係於 IC 製造處理的期間被除去。在步驟 1 中除去該過載的銅之後，由於圖案晶圓上的高密度與低密度特徵之間的步階高度差異被研磨的表面仍未達到局部和全面平坦性。在步驟 1 中除去該過載的銅之後，想要高的鉦對銅選擇性以達到局部和全面平坦化。挑戰性任務在於維持高鉦除去率同時達到高的鉦對銅選擇性及低銅區的保護。若在研磨期間沒有保護該等低銅區，將造成常稱之為"碟化"的缺陷。可提高步驟 2 研磨期間的鉦對銅選擇性的漿料可經由在晶片製造處理期間提供寬大的過度研磨窗而降低"碟化"。

在一具體例中，本發明為表面之化學機械平坦化方法，該表面上具有至少一包含金屬的特徵，其中該金屬為銅。

本發明係進一步藉由下列實施例來證實。

辭語

成分

矽膠

PETEOS 電漿強化沈積四乙氧基矽烷，介電氧化物層。

研磨墊 研磨墊， Politex®及 IC 1000，係於 CMP 的期間使用，由亞利桑那州，鳳凰城，Rodel 股份有限公司供應。

TEOS

四乙基正矽酸鹽

參數

泛用

Å：埃-長度單位

BP：背壓，以 psi 單位表示

CMP：化學機械平坦化 = 化學機械研磨

CS：載體速度

DF：向下作用力：CMP 期間所施加的壓力，單位 psi

min：分鐘

ml：毫升

mV：毫伏特

psi：每平方吋磅數

PS：研磨機具的轉盤旋轉速度，以 rpm (每分鐘轉數)

表示

SF：漿料流量，ml/min

除去速率及選擇性

Cu RR 1 psi CMP 機具以 1 psi 向下壓力施於覆銅晶圓
(例如，覆面晶圓(blanket wafer))時測量到的銅移除速率

Ta RR 1 psi CMP 機具以 1 psi 向下壓力施於覆鈿晶圓
(例如，覆面晶圓)時測量到的鈿移除速率

TEOS RR 1 psi CMP 機具以 1 psi 向下壓力施於 TEOS
晶圓(例如，覆面晶圓)時測量到的 TEOS 移除速率

PETEOS RR 1 psi CMP 機具以 1 psi 向下壓力施於 PETEOS 晶圓(例如，覆面晶圓)時測量到的 PETEOS 移除速率

實施例

泛用

除非另行指明，否則所有百分比皆為重量百分比。

CMP 方法

在以下所示的實施例中，使用以下提供的程序及實驗條件進行 CMP 實驗。

CMP 機具

所用的 CMP 機具為 Mirra®，由加州，聖塔克拉拉，95054, Bowers 大道 3050 號的 Applied Materials 公司製造。在用於該等覆面晶圓研究的轉盤上使用由亞利桑那州，鳳凰城 85034，East Watkins 街 3804 號的 Rodel 股份有限公司所供應的 Rodel Politex®浮凸墊。墊子係經由研磨 25 個仿氧化物(藉由電漿強化 CVD 由 TEOS 前驅物沈積，PETEOS)晶圓而磨合。為了限定該機具設定及墊子磨合(break-in)，以基準條件利用 DuPont Air Products NanoMaterials 有限公司供應的 Syton OX-K®矽膠研磨二 PETEOS 監視器。

在覆面晶圓研究中，分數組模擬連續膜移除：先銅、再鈹，最後是 PETEOS。該機具中間點條件如下：工作台速度：123 rpm；頭部速度：112 rpm；膜壓：2.0 psi；管內壓力：1.0 psi；漿料流量：200 毫升/分鐘。

缺陷數使用位於加州，密爾必塔市，95035，1-Technology Drive，KLA-Tencor 所製造的 Surfscan® SP1 儀器來測量。此儀器為雷射為底的晶圓表面檢測系統。使用此儀器，獲得未圖案化基材上的粒子及表面缺陷。該粒子數係記錄為缺陷數目、缺陷位置及缺陷大小。另外，此儀器係透過賦予表面粗糙度的特徵及例如霧度、凹坑、刮痕、小丘、渦部及堆疊瑕疵等缺陷的分級用於測量表面品質。實驗以真空鑷子裝入收納盒中，接著將該收納盒置於該 SP1 儀器上，使用 Novellus® 銅校正標準物。此方法把分布於 0.2 微米至 2.5 微米的缺陷分類。

晶圓

使用電化學方式沈積的銅、鈹及 PETEOS 晶圓進行研磨實驗。這些覆面晶圓係由加州，95126，坎貝爾大道 1150 號，Silicon Valley Microelectronics 購得。該膜的厚度規格總歸如下：

PETEOS：15,000 埃，在矽上

銅：10,000 埃電鍍銅/1,000 埃銅晶種/250 埃矽上鈹

鈹：2000 埃/5,000 埃矽上熱氧化物

實施例 1

用於製備 2500 g 調配漿料的混合物成分。

1. 52 ppm Polyedge 2002 (Grace Davison，馬里蘭州 21044，哥倫比亞市，格雷斯道 7500 號)

(矽膠)

2. 262.5 ppm 三唑
3. 0.52% 胺基醋酸
4. 0.000145005% Kathon CG (抗菌劑) (0.73 克 1.5% 溶液)
(Chempoint, 華盛頓州 21044, 柏衛市, 西北 1050 區第 108 大道 411 號)
5. 2401.03 克 DIW
6. 1% H₂O₂
7. 以 5% KOH 調整至 pH=7

在 5-公升燒杯中，添加 2401.03 克去離子水而且使用磁攪拌子攪拌 2 分鐘。在攪動之下，添加 0.28 克的 46.33% 的矽膠溶液。對此溶液，添加 1.99 克的 33% 1,2,4-三唑溶液；13.13 克的胺基醋酸；0.73 克的 1.5% Kathon CG 溶液。在研磨之前直接添加 88.33 克的 30% 過氧化氫溶液。

實施例 2

用於製備 2.5 kg 調配漿料的混合物成分。

1. DIW (2399.78 克)
2. 52 ppm 矽膠 (0.28 克的 46.33% 溶液)
3. 262.5 ppm 三唑 (1.99 克的 33% 溶液)
4. 0.52% 胺基醋酸 (13.13 克)
5. 1 ppm 苯醌 (1.25 克的 0.1% 溶液)
6. 1% H₂O₂ (83.33 克的 30% 溶液)
7. 0.000145005% Kathon (0.73 克 1.5% 溶液)
8. 以 5% KOH 調整至 pH=7

該漿料的混合程序，2.5 kg 批量大小

在 5-公升燒杯中，添加 2399.78 克去離子水而且使用磁攪拌子攪拌 2 分鐘。在攪動之下，添加 0.28 克的 46.33% 的矽膠溶液。對此溶液，添加 1.99 克的 33% 1,2,4-三唑溶液；13.13 克的胺基醋酸；1.25 克的 0.1% 苯醌溶液；0.73 克的 1.5% Kathon CG 溶液，而且在研磨之前直接添加 88.33 克的 30% 過氧化氫溶液。

實施例 3

在 5-公升燒杯中，添加 2399.78 克去離子水而且使用磁攪拌子攪拌 2 分鐘。在攪動之下，添加 0.28 克的 46.33% 的矽膠溶液。對此溶液，添加 1.99 克的 33% 1,2,4-三唑溶液；13.13 克的胺基醋酸；1.25 克的 0.1% 反式-4-羥基-3-甲氧基桂皮酸溶液。在研磨之前直接添加 88.33 克的 30% 過氧化氫溶液。

用於製備 2.5 kg 調配漿料的混合物成分

1. DIW (2399.78 克)
2. 52 ppm 矽膠 (0.28 克的 46.33% 溶液)
3. 262.5 ppm 三唑 (1.99 克的 33% 溶液)
4. 0.52% 胺基醋酸 (13.13 克)
5. 1 ppm 反式-4-羥基-3-甲氧基桂皮酸溶液 (1.25 克的 0.1% 溶液)
6. 1% H₂O₂ (83.33 克的 30% 溶液)
7. 0.000145005% Kathon GC (0.73 克 1.5% 溶液)

8. 以 5% KOH 調整至 pH=7

實施例 1 至 3 的組成物及以這些組成物用於銅 CMP 所獲得的結果歸納於表 1 中。

表 1：舉例說明使用自由基捕捉劑(實施例 2 及 3)對比於不含自由基捕捉劑(實施例 1)的相同系統所達到之改善的碟化及除去速率

	實施例 1 (比較性)	實施例 2	實施例 3
配方	52 ppm Polyedge 2002	52 ppm Polyedge 2002	52 ppm Polyedge 2002
	262.5 ppm 三唑	262.5 ppm 三唑	262.5 ppm 三唑
	0.52% 胺基醋酸	0.52% 胺基醋酸	0.52% 胺基醋酸
	0.000145005% Kathon CG	0.000145005% Kathon CG	0.000145005% Kathon CG
	(無自由基捕捉劑)	1 ppm 1,4- 苯醌	1 ppm 反式-4-羥基-3-甲氧基桂皮酸
	1% H2O2	1% H2O2	1% H2O2
	2401.03 g DIW	2399.78 g DIW	2399.78 g DIW
Cu RR 1 psi	2392 埃/分鐘	2513 埃/分鐘	2717 埃/分鐘
100 um 線上的碟化 (C, M, E), 以埃為單位	420, 536, 762	376, 316, 793	267, 287, 484

C=晶圓中心的碟化值；

M=晶圓中間的碟化值；

E=晶圓邊緣的碟化值；

DIW=去離子水。

實施例 4 至 5 的組成物及以這些組成物用於銅 CMP 所獲得的結果歸納於下列表 2 中。

表 2：

	實施例 4	實施例 5	
配方	52 ppm Polyedge 2002	52 ppm Polyedge 2002	
	262.5 ppm 三唑	262.5 ppm 三唑	
	0.52% 胺基醋酸	0.52% 胺基醋酸	
	0.000145005% Kathon CG	0.000145005% Kathon CG	
	10 ppm L-抗壞血酸	1 ppm L-抗壞血酸	
	1% H ₂ O ₂	1% H ₂ O ₂	
	2401.03 g DIW	2399.78 g DIW	
Cu RR 1 psi	2753 埃/分鐘	3032 埃/分鐘	
100 um 線上的碟化(C, M, E)，以埃為單位	411, 302, 818	222, 204, 849	

C=晶圓中心的碟化值；

M=晶圓中間的碟化值；

E=晶圓邊緣的碟化值。

實施例 4

在 5-公升燒杯中，添加 2399.78 克去離子水而且使用

磁攪拌子攪拌 2 分鐘。在攪動之下，添加 0.28 克的 46.33% 的矽膠溶液。對此溶液，添加 1.99 克的 33% 1,2,4-三唑溶液；13.13 克的胺基醋酸；12.5 克的 0.1% L-抗壞血酸溶液。在研磨之前直接添加 88.33 克的 30% 過氧化氫溶液。

用於製備 2.5 kg 調配漿料的混合物成分

1. DIW (2399.78 克)
2. 52 ppm 矽膠 (0.28 克的 46.33% 溶液)
3. 262.5 ppm 三唑 (1.99 克的 33% 溶液)
4. 0.52% 胺基醋酸 (13.13 克)
5. 10 ppm L-抗壞血酸溶液 (12.5 克的 0.1% 溶液)
6. 1% H₂O₂ (83.33 克的 30% 溶液)
7. 0.000145005% Kathon KG (0.73 克 1.5% 溶液)
8. 以 5% KOH 調整至 pH=7

實施例 5

在 5-公升燒杯中，添加 2399.78 克去離子水而且使用磁攪拌子攪拌 2 分鐘。在攪動之下，添加 0.28 克的 46.33% 的矽膠溶液。對此溶液，添加 1.99 克的 33% 1,2,4-三唑溶液；13.13 克的胺基醋酸；1.25 克的 0.1% L-抗壞血酸溶液。在研磨之前直接添加 88.33 克的 30% 過氧化氫溶液。

用於製備 2.5 kg 調配漿料的混合物成分

1. DIW (2399.78 克)
2. 52 ppm 矽膠 (0.28 克的 46.33% 溶液)
3. 262.5 ppm 三唑 (1.99 克的 33% 溶液)

4. 0.52% 胺基醋酸 (13.13 克)
5. 1 ppm L-抗壞血酸溶液 (1.25 克的 0.1% 溶液)
6. 1% H₂O₂ (83.33 克的 30% 溶液)
7. 0.000145005% Kathon CG (0.73 克 1.5% 溶液)
8. 以 5% KOH 調整至 pH=7

如表 1 的碟化數據例示的，反式-4-羥基-3-甲氧基桂皮酸(實施例 3)及 1,4-苯醌(實施例 2)二者皆能藉由各自以 1 ppm 存在於該研磨組成物中相較於不存在自由基捕捉劑的控制組成物(實施例 1)非常有效降低使用這些組成物的 CMP 期間的碟化。碟化係由控制組的 420 埃(中心值)降至含有 1 ppm 苯醌的組成物的 376 埃(中心值)及含有 1 ppm 反式-4-羥基-3-甲氧基桂皮酸的組成物的 267 埃(中心值)。再者，意外地觀察到該等銅除去速率隨著存在於該等漿料中的這些成分實質地提高-從該控制組漿料的 2392 埃/分鐘至含有 1 ppm 苯醌的漿料的 2513 埃/分鐘及含有 1 ppm 反式-4-羥基-3-甲氧基桂皮酸的漿料的 2717 埃/分鐘。

如表 2 的碟化數據例示的，抗壞血酸能相較於該控制組(表 1 中的實施例 1)非常有效降低碟化而且提高該銅除去速率。碟化係從控制組的 420 埃(中心值)降至使用存在 1 ppm 抗壞血酸的實施例 5 所示的組成物的 222 埃(中心值)。可能是存在太多自由基捕捉化合物。比較低達 10 ppm 的自由基捕捉化合物與本發明中較佳的 1 ppm 的量，該研磨速率在具有 10 ppm 的自由基捕捉化合物的組成物中降至可測出的程度而且碟化現象在具有 10 ppm 的自由基捕捉化合物

的組成物中實際上變差了。該銅除去速率從 2392 埃/分鐘實質地提高至 3032 埃/分鐘。實施例 5 顯示抗壞血酸的效應在 10 ppm 時出現。將該抗壞血酸量從 1 ppm 提高至 10 ppm 的效應在提高碟化程度(從 222 埃(中心)至 411 埃(中心)及在降低該銅除去速率(從 3032 埃/分鐘至 2753 埃/分鐘)方面係負面的。

本發明僅試圖藉由上述的實施例來舉例說明，而且不限於彼等。

五、中文發明摘要：

本發明描述使用相關組成物將含金屬基材(例如，銅基材)化學機械平坦化的方法。此方法提供該含金屬基材的CMP處理期間該金屬上的低碟化及局部侵蝕程度。

六、英文發明摘要：

A method using an associated composition for chemical mechanical planarization of a metal-containing substrate (e.g., a copper substrate) is described. This method affords low dishing and local erosion levels on the metal during CMP processing of the metal-containing substrate.

十、申請專利範圍：

1. 一種表面之化學機械平坦化方法，該表面上具有至少一包含金屬的特徵，該方法包含下列步驟：
 - A) 使具有該表面的基材與研磨墊接觸，該表面上具有該至少一包含該金屬的特徵；
 - B) 輸送一研磨組成物至該表面，該研磨組成物包含：
 - a) 研磨料；
 - b) 屬於自由基捕捉劑的化合物，量從 0.1 ppm 至 1.8 ppm；及
 - c) 氧化劑；
 以及
 - C) 以該研磨組成物研磨該基材。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該屬於自由基捕捉劑的化合物係存在小於或等於 1.5 ppm 的量。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該屬於自由基捕捉劑的化合物係存在小於或等於 1 ppm 的量。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該屬於自由基捕捉劑的化合物係存在小於或等於 0.5 ppm 的量。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該金屬為銅。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該自由基捕捉劑具有化學式 $(X_1)(X_2)(X_3)(X_4)(X_5)\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ，其中 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 及 X_5 係獨立地選自由氫、羥基或 C_1 - C_6 烷氧基所構成的群組而且 Ph 為苯基。
7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該自由基捕捉劑為

- 4-羥基-3-甲氧基桂皮酸。
8. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該自由基捕捉劑為 3,4-二羥基桂皮酸。
9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該自由基捕捉劑為抗壞血酸。
10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該自由基捕捉劑為苯醌。
11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該自由基捕捉劑為 N,N-二甲基-4-硝基苯胺。
12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該自由基捕捉劑為 4-甲氧基酚。
13. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該自由基捕捉劑係選自由水合芸香苷(rutin hydrate)、地奧司明(diosimin)、柑果苷(hesperidin)及 N-乙醯基-L-半胱胺酸所構成的群組。
14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該自由基捕捉劑係選自由沒食子酸、(-)-兒茶素沒食子酸酯、(-)-表沒食子兒茶素-3-沒食子酸酯(epigallocatechin gallate)及鞣花酸所構成的群組。
15. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該自由基捕捉劑為 α -生育酚。
16. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該自由基捕捉劑為咖啡酸。
17. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該自由基捕捉劑為

脫水槲皮素(quercetin dehydrate)。

18.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該研磨組成物具有 6 至 8 的 pH。

19.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氧化劑為過氧化氫。

20.一種表面之化學機械平坦化方法，該表面上具有至少一包含金屬的特徵，該方法包含下列步驟：

A) 使具有該表面的基材與研磨墊接觸，該表面上具有該至少一包含該金屬的特徵；

B) 輸送一研磨組成物至該表面，該研磨組成物包含：

a) 研磨料；

b) 選自桂皮酸或其衍生物之屬於自由基捕捉劑的化合物，量從 0.1 ppm 至低於 10 ppm，該衍生物包含具有一或更多含氧-或含氮-部分，該部分含有六或更少碳原子；及

c) 氧化劑；

以及

C) 以該研磨組成物研磨該基材。

七、指定代表圖：

(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：

【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】