



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I452099 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 11 日

(21) 申請案號：099131891

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 20 日

(51) Int. Cl. : C09G1/02 (2006.01)

B24B3/00 (2006.01)

H01L21/304 (2006.01)

(30) 優先權：2009/09/24 美國

61/245,312

2010/09/14 美國

12/881,574

(71) 申請人：氣體產品及化學品股份公司(美國) AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (US)
美國

(72) 發明人：史曉波 SHI, XIAOBO (US)

(74) 代理人：陳展俊；林聖富

(56) 參考文獻：

TW 200828437A

CN 1227302C

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 0 頁

(54) 名稱

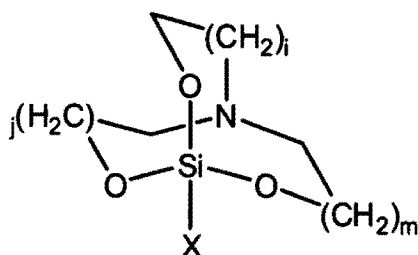
含金屬基材的化學機械平坦化的方法及組合物

METHOD AND COMPOSITION FOR CHEMICAL MECHANICAL PLANARIZATION OF A METAL-CONTAINING SUBSTRATE

(57) 摘要

含金屬基材的化學機械平坦化的組合物及相關方法供給經拋光的基材低的碟化程度同時提供高金屬移除速率。適合的含金屬基材包括含鎢及含銅的基材。在該組合物中的成分包括雜氮矽三環化合物(silatrane compound)、研磨料及任意地強氧化劑，例如過化合物(per-compound)。

A composition and associated method for chemical mechanical planarization of a metal-containing substrate afford low dishing levels in the polished substrate while simultaneously affording high metal removal rates. Suitable metal-containing substrates include tungsten- and copper-containing substrates. Components in the composition include a silatrane compound, an abrasive, and, optionally, a strong oxidizing agent, such as a per-compound.



公告本

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：99131891

C09G 1/2

(2006.01)

※申請日：99.9.20

※IPC 分類：

B24B 37/04

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 21/04

(2006.01)

含金屬基材的化學機械平坦化的方法及組合物

Method and Composition for Chemical Mechanical Planarization of a Metal-Containing Substrate

二、中文發明摘要：

含金屬基材的化學機械平坦化的組合物及相關方法供給經拋光的基材低的碟化程度同時提供高金屬移除速率。適合的含金屬基材包括含鎢及含銅的基材。在該組合物中的成分包括雜氮矽三環化合物(silatrane compound)、研磨料及任意地強氧化劑，例如過化合物(per-compound)。

三、英文發明摘要：

A composition and associated method for chemical mechanical planarization of a metal-containing substrate afford low dishing levels in the polished substrate while simultaneously affording high metal removal rates. Suitable metal-containing substrates include tungsten- and copper-containing substrates. Components in the composition include a silatrane compound, an abrasive, and, optionally, a strong oxidizing agent, such as a per-compound.

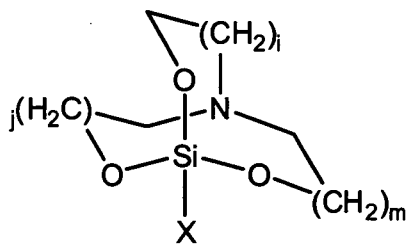
四、指定代表圖：

(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】

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

相關申請案之相互參照

本案請求 09/24/2009 申請的美國臨時專利申請案序號第 61/245,312 號的利益。

【發明所屬之技術領域】

本發明大體上關於在半導體晶圓上的含金屬基材(例如，鎢)的化學機械平坦化(CMP)及供彼用之漿料組合物。本發明尤其有用於鎢 CMP，其中希望在經平坦化基材上的低碟化/柱塞凹陷。

【先前技術】

供半導體基材的平坦化用之化學機械平坦化(化學機械拋光，CMP)現在已廣為熟於此藝之士所知並且在許多專利及公開文獻的刊物中說明過。關於 CMP 的介紹性參考資料如下：在 Handbook of 半導體製造 Technology 中，第 15 章，415 至 460 頁，由 G. B. Shinn 等人所著的 "Chemical-Mechanical Polish"，編輯：Y. Nishi 及 R. Doering，Marcel Dekker，紐約市(2000)。

在典型的 CMP 方法中，使基材(例如，晶圓)與黏貼於壓盤的旋轉拋光墊接觸。在該基材的 CMP 處理期間把 CMP 漿料，經常為研磨性及化學反應性混合物，供應至該墊子。在該 CMP 方法的期間，旋轉該墊子(被固定於該壓盤)及基材，同時晶圓承載系統或拋光頭對該基材施壓(向下的作用

力)。由於該墊子與該基材平行的旋轉運動的作用，該漿料藉著與被平坦化的基材膜以化學及機械的方式交互作用達成該平坦化(拋光)。依此方式持續不斷拋光直到移除在該基材上的預期膜以達到有效將該基材平坦化的常見目的。典型地金屬 CMP 漿料含有懸浮於氧化性含水媒介中的研磨料，例如砂石或礬土。

在製造例如半導體晶圓的積體電路時有使用大量的材料。一般將該等材料歸成三類-介電材料、黏著及/或阻障層及傳導層。多種不同基材的用途，例如，如原矽酸四乙酯 (TEOS)、電漿強化原矽酸四乙酯 (PETEOS) 及低-k 介電材料的介電材料；如鈦、鈦、氮化鈦及氮化鈦的阻障/黏著層；及如銅、鋁、鎢及貴重金屬的傳導層在這個產業中均屬已知。

積體電路透過眾所周知的多層互連件的應用相互連接。互連結構一般具有金屬化的第一層、互連層、金屬化的第二層及通常金屬化的第三後繼層。用例如二氧化矽的層間介電材料及有時候低-k 材料把矽基材或井中的不同金屬化層電分離。透過金屬化通孔及特別是鎢通孔完成不同互連層之間的電氣連接。美國專利案第 4,789,648 號說明用於絕緣膜中製備多重金屬化層及金屬化通孔的方法。以類似的方式，用金屬接點形成互連層與井中所形成的元件之間的電氣連接。金屬通孔及接點一般以鎢填充且一般運用例如氮化鈦 (TiN) 的黏著層及/或鈦把例如鎢金屬層的金屬層黏附於該介電材料。

在一半導體製造方法中，藉由覆層鎢沉積作用接著 CMP 步驟形成金屬化通孔或接點。在典型方法中，通孔穿過該層間介電質 (ILD) 蝕刻至互連線路或半導體基材。接下來，大體上在該 ILD 上形成例如氮化鈦及/或鈦的薄黏附層並且導入該經蝕刻的通孔內。接著，在該黏附層上及該通孔內覆蓋沉積鎢膜。持續該沉積作用直到以鎢填充該通孔為止。最後，藉由化學機械拋光 (CMP) 移除過量的鎢以形成金屬通孔。

金屬 (例如，鎢) 的移除速率對介電基底的移除速率之比例叫做在包含金屬及介電材料的基材之 CMP 處理期間該金屬的移除相對於該介電質的移除之“選擇性”。當使用金屬相對於介電質具有高選擇性的 CMP 漿料時，該等金屬層容易在金屬化區域中過度拋光而產生凹陷或“碟化”效應。此特徵扭曲由於半導體製造時的微影蝕刻及其他束縛而無法接受。

不適用於半導體製造之另一特徵扭曲叫做“侵蝕”。侵蝕為介電質場與金屬通孔或溝槽的緻密陣列之間的形貌差異。在 CMP 中，該緻密陣列中的材料可於比周圍的介電質場更快的速率下被移除或侵蝕。這造成該介電質場與該緻密金屬 (例如，銅或鎢) 陣列之間的形貌差異。

於半導體製造的不同階段為了移除及平坦化過量的銅金屬經常運用 CMP 處理。舉例來說，在二氧化矽基材上裝配多層銅互連件或平面銅電路跡線之一方式係稱之為金屬鑲嵌方法。在經常用以形成多層銅互連件的半導體製造

方法中，藉由電化學金屬沉積法接著銅 CMP 處理形成金屬化銅線或銅通孔。

在典型的方法中，藉由習用乾式蝕刻方法把該層間介電質 (ILD) 表面圖案化以形成用於垂直及水平互連件的通孔及溝槽並且連接至子層互連件結構。該圖案化 ILD 表面以例如鈦或鈮的黏著促進層及/或例如氮化鈦或氮化鈮的擴散阻障層塗佈在該 ILD 表面上面及該等蝕刻溝槽和通孔內。接著在該黏著促進層及/或該擴散阻障層上面塗佈銅，舉例來說，藉由銅晶種層及接著電化學沉積銅層。持續不斷電沉積直到該等結構填滿該沉積金屬。最後，用 CMP 處理移除該銅覆蓋層、黏著促進層及/或擴散阻障層，直到獲得具有該介電質 (二氧化矽及/或低-k) 表面暴露出來的提高部分的平坦化表面。該等通孔及溝槽維持填充著形成該等電路互連件的導電銅。

當想要一步驟銅 CMP 處理時，重要的通常是該金屬及阻障層材料的移除速率明顯高於介電材料的移除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低。或者，可運用多步驟銅 CMP 方法，其涉及銅過剩的初步移除及平坦化，稱之為步驟 1 銅 CMP 程序，接著阻障層 CMP 程序。該阻障層 CMP 程序經常被稱作阻障或步驟 2 銅 CMP 程序。

以前，咸信該銅及該黏著促進層及/或該擴散阻障層的移除速率必須均大幅超過介電質的移除速率，所以當該介電質的提高部分暴露出來時能有效地阻擋拋光。該銅的移

除速率對該介電質基底的移除速率的比例叫做在包含銅、鈹及介電材料的基材之 CMP 處理期間銅相對於該介電質的移除之“選擇性”。鈹的移除速率對該介電質基底的移除速率的比例叫做在 CMP 處理期間鈹相對於該介電質的移除之“選擇性”。當使用銅及鈹相對於介電質的移除具有高選擇性的 CMP 漿料時，該等銅層容易過度拋光而在該等銅通孔及溝槽中產生凹陷或“碟化”效應。此特徵扭曲由於半導體製造時的微影蝕刻及其他束縛而無法接受。

當產業基準越來越趨向較小元件特徵時，對於能給與 IC 晶片奈米結構優異的平坦化的 CMP 漿料有永續發展的需求。明確地說，有關 45nm 的科技節點及更小的特徵大小，漿料產物必須給與在金屬與介電質之間的低移除速率選擇性，藉以降低侵蝕同時保持充分的移除速率及低缺點量。再者，在 CMP 消耗品的競爭市場中，低擁有成本 (CoO)，明確地說透過 CMP 漿料的集中研究，迅速地變成一產業基準。

一般使用的 CMP 漿料有兩種作用，化學成分與機械成分。漿料選擇的重要考量為“鈍態蝕刻速率”。該鈍態蝕刻速率為金屬(例如，銅)單獨被化學成分溶解的速率，而且應該明顯低於同時涉及該化學成分與該機械成分時的移除速率。大的鈍態蝕刻速率導致金屬溝槽與通孔的碟化，而且因此，較佳地，該鈍態蝕刻速率係低於每分鐘 10 奈米。

這些是可加以拋光的兩種共通類型的層。第一種層為層間介電質(ILD)，例如氧化矽及氮化矽。第二種層為金屬

層，例如鎢、銅、鋁，等等，其係用以連結主動元件。

在金屬的 CMP 之案例中，該化學作用一般都會考慮採取二形式其中之一。在第一機構中，溶液中的化學藥品與該金屬層起反應而在該金屬表面上持續形成氧化層。這一般都需要添加例如過氧化氫、硝酸鐵等等之氧化劑至該溶液。粒子的機械研磨作用會持續地並同時地移除此氧化層。就移除速率及拋光面品質的觀點來看，均衡考量此二方法將獲得最適宜的結果。

在第二機構中，沒形成保護性氧化層。而是，該溶液中的組成成分以化學的方式攻擊並且溶解該金屬，同時該機械作用大部分都是藉由以下的方法以機械方式增進分解速率的方法，例如使更多表面積連續地暴露於化學攻擊底下，藉由該等粒子與該金屬之間的摩擦提高局部溫度(其提高分解速率)，以及藉由混合與藉由降低邊界層的厚度而增進反應物與產物到達與離開表面的擴散現象。

該漿料組合物為該 CMP 步驟中之一重要因子。根據氧化劑、研磨料及其他有用的添加物的選擇，該拋光漿料可經訂做以提供於預期的研磨速率下有效拋光金屬層同時使含鎢通孔的區域中的氧化物之表面瑕疵、缺陷、腐蝕及侵蝕減至最少。再者，該拋光漿料可用以提供經控制的研磨選擇性給其他用於現代積體電路技術中的薄膜材料，例如鈦及氮化鈦等。

尤其是就事實上該半導體產業持續朝越來越小的特徵尺寸移動的觀點來看對於能提供低碟化及降低的柱塞凹

陷效應的金屬 CMP 方法及漿料有明顯的需求。本發明提供針對此顯著需求之一解決方法。

【發明內容】

在一具體實施例中，本發明為一種用於上面有至少一包含金屬的特徵之表面的化學機械平坦化之方法，該方法包含下列步驟：

A) 使基材與拋光墊接觸，該基材具有該上面有至少一包含金屬的特徵之表面；

B) 遞送一拋光組合物，其包含：

a) 研磨料；

b) 雜氮矽三環化合物(silatrane compound)，其包含多環狀化合物並且具有至少一存在於第一橋頭位置的矽原子並且具有至少一存在於第二橋頭位置的氮原子；及

c) 氧化劑；以及

C) 利用該拋光組合物拋光該基材。

在另一具體實施例中，本發明為一種拋光組合物，其包含：

a) 研磨料；

b) 雜氮矽三環化合物，其包含多環狀化合物並且具有至少一存在於第一橋頭位置的矽原子並且具有至少一存在於第二橋頭位置的氮原子；及

c) 氧化劑。

【實施方式】

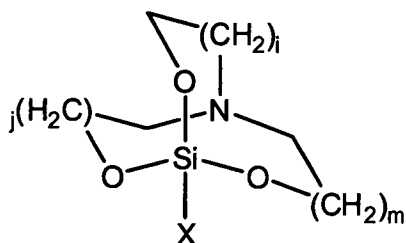
本發明包括用於，較佳，含鎢基材的化學機械平坦化之漿料及相關方法。因為在製造積體電路時半導體產業趨向越來越小的特徵尺寸，所以碟化/侵蝕及在半導體基材上的特徵的柱塞凹陷的最小化或預防變得越來越重要。

在一具體實施例中，本發明為一種拋光組合物，其包含：

a) 研磨料；以及

b) 雜氮矽三環化合物，其包含多環狀化合物並且具有至少一存在於第一橋頭位置的矽原子並且具有至少一存在於第二橋頭位置的氮原子。

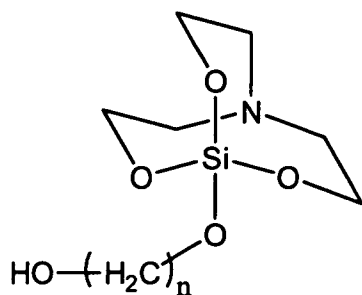
根據本發明的雜氮矽三環化合物可為任何具有至少一存在於第一橋頭位置的矽原子並且具有至少一存在於第二橋頭位置的氮原子之多環狀化合物。該第一及第二橋頭位置較佳為所有包含該多環狀雜氮矽三環的環狀結構所共有。適合的雜氮矽三環類包括，但不限於，具有下列結構者：



其中 i 、 j 及 m 各自獨立地為 1 至 4 而且 X 為取代基或共價鍵結於該結構中的 Si 原子的基團。適合的 X 取代基或基團包括，但不限於，選自由 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -烷氧基、 C_1 - C_4 -胺基、 C_1 - C_4 -胺基醇、 C_1 - C_4 -羧酸及 C_1 - C_6 -甘醇所組成的群

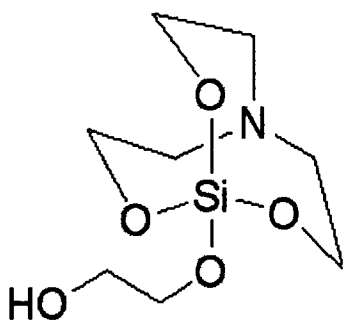
組者。

上述類型的雜氮矽三環的子型為具有下列結構者：



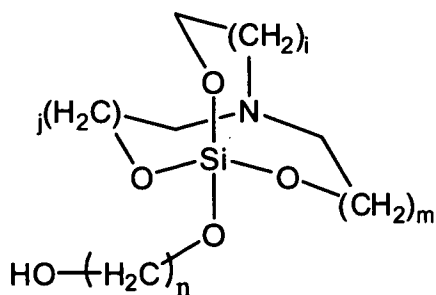
其中 i 、 j 及 m 各自等於 2 而且 X 為 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ 。

在具有方才所述的結構之雜氮矽三環之一特定實例中， n 為 2 而且該結構如下：



此特定的雜氮矽三環在商業上可自威斯康辛州，密爾瓦基市，Sigma Aldrich 購得。

在一具體實施例中，該雜氮矽三環具有下列結構：



其中 i 、 j 及 m 獨立地為 1 至 4 而且 n 為 1 至 6。

本發明的組合物中的雜氮矽三環成分之適合量介於約 5 ppm 至約 1 重量百分比 (10,000 ppm)。在一具體實施例

中，該雜氮矽三環的量介於約 50 ppm 至約 2000 ppm，而且，在另一具體實施例中，該量介於約 100 ppm 至約 1000 ppm。在又另一具體實施例中，該雜氮矽三環的量介於約 100 ppm 至約 500 ppm。

適合的氧化劑包括，舉例來說，一或更多過化合物，其包含至少一過氧基(-O-O-)。適合的過化合物包括，舉例來說，過氧化物(例如，過氧化氫及尿素過氧化氫)、高硫酸鹽類(例如，單過硫酸鹽類及二過硫酸鹽類)、過碳酸鹽類、過氯酸鹽類、過溴酸鹽類、過碘酸鹽類及其酸類，及其混合物等、過氧酸類(例如，過醋酸、過苯甲酸、間-氯過苯甲酸、其鹽類)及其混合物等。較佳的氧化劑包括過氧化氫、尿素過氧化氫過氧化鈉或鉀、過氧化苯甲醯、過氧化二第三丁基、過醋酸、單過硫酸、二過硫酸、碘酸及其鹽類，及其混合物。過氧化氫(H_2O_2)或過醋酸為較佳的氧化劑。強酸氧化劑，例如硝酸，也可使用。該過型氧化劑或強酸氧化劑經常以介於約 0.1% 與 10% 之間量存在，舉例來說介於 0.5% 與 9% 之間，而且有利地是介於 1 重量% 與 5 重量% 之間。當使用時，該 H_2O_2 的較佳濃度為約 0.5% 至約 5%，舉例來說介於 0.5% 與約 4.5% 之間。

適用於本發明的研磨料包括，但不限於，氧化鋁、氧化鈣、氧化鎂、氧化矽、氧化鈦、氧化鋯及其混合物。在一具體實施例中，該研磨料為氧化矽(膠態氧化矽或發煙氧化矽)。在一具體實施例中，該研磨料為膠態氧化矽。在該漿料中的研磨料可寬廣地介於該漿料總重量的約 0.1 重量

百分比至約 25 重量百分比，舉例來說，可介於約 0.1 重量百分比至約 15 重量百分比。在一具體實施例中，該研磨料量介於約 2 重量百分比至約 15 重量百分比，以及，在另一具體實施例中，介於約 4 重量百分比至約 14 重量百分比，舉例來說，介於約 5 重量百分比至約 13 重量百分比。在一較佳具體實施例中，該研磨料量介於約 5 重量百分比至約 13 重量百分比。

其他可加至該 CMP 漿料組合物的化學藥品包括，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、螯合含氟化合物、螯合劑、含氮化合物及鹽類。

可加至該漿料組合物的適合表面活性劑化合物包括，舉例來說，熟於此藝之士所習知的眾多非離子型、陰離子型、陽離子型或兩性表面活性劑之任何者。該等表面活性劑化合物可以約 0.0001 重量%至約 1 重量%的濃度存在於該漿料組合物中而且，若存在的話，較佳以該漿料總重量的約 0.001 重量%至約 0.1 重量%的濃度存在於該漿料組合物。較佳的表面活性劑類型為非離子型、陰離子型或其混合物而且最佳以該漿料總重量的約 10 ppm 至約 1000 ppm 的濃度存在。適合的非離子型表面活性劑為 Surfynol® 104E，其係以 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇及乙二醇(溶劑)，(賓夕凡尼亞州，亞林鎮，Air Products and Chemicals 有限公司)的重量計的 50:50 混合物。適合的陰離子型表面活性劑包括月桂基硫酸銨。

(初始或附加) pH 調節劑可用以改善該拋光組合物的

安定性，改善處理及使用時的安全性，或符合各種不同規定的要求。用以降低本發明的拋光組合物的 pH 之適合的 pH 調節劑或附加的 pH 調節劑包括，但不限於，氫氯酸、硝酸、硫酸、氯醋酸、酒石酸、丁二酸、檸檬酸、蘋果酸、丙二酸、多種不同的脂肪酸、多種不同的聚羧酸類及其混合物。用以提高本發明的拋光組合物的 pH 之適合的 pH 調節劑或附加的 pH 調節劑包括，但不限於，氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化銨、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類及其混合物。

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

可添加至該漿料組合物之適合(初始或附加)的螯合劑包括，但不限於，乙二胺四醋酸(EDTA)、N-羥乙基乙二胺三醋酸(NHEDTA)、硝基三醋酸(NTA)、二乙三胺五醋酸(DPTA)、乙醇二甘胺酸、三羥甲基甲基甘胺酸(tricine)、2,2'-聯吡啶、酒石酸、胺基戊二酸、天門冬酸、麩胺酸、L-天門冬酸、L-色胺酸、L-天門冬素、L-精胺酸及其混合物。該螯合劑可以約 0 重量%至約 3 重量%的濃度存在於該漿料組合物中，而且較佳地以該漿料總重量之約 0.05 重量%至

約 0.20 重量%的濃度存在。

可添加至該漿料組合物之適合的含氮化合物包括，但不限於，氫氧化銨、羥基胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二乙二醇胺、N-羥乙基六氫吡嗪、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多種不同的胺基酸類。適合的胺基酸類包括，但不限於，丙胺酸、精胺酸、天門冬素、天門冬酸、半胱胺酸、胺基戊二酸、麩胺酸、胺基醋酸、組胺酸、異白胺酸、白胺酸、離胺酸、蛋胺酸(methionine)、苯基丙胺酸、脯胺酸、絲胺酸、羥丁胺酸、色胺酸、酪胺酸及纈草胺酸。有一具體實施例中，該胺基酸為胺基醋酸。該等含氮化合物可以約 0 重量%至約 1 重量%的濃度存在於該漿料組合物中，而且較佳地以該漿料總重量之約 0.01 重量%至約 0.20 重量%的濃度存在。

可添加至該漿料組合物之適合的鹽類包括，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、硫酸羥胺及其混合物。該鹽類可以約 0 重量%至約 10 重量%的濃度存在於該漿料中，且較佳地係以該漿料總重量之約 0 重量%至約 5 重量%的濃度存在。較佳的鹽係硝酸銨，而且最佳係以該漿料總重量之約 0 重量%至約 0.15 重量%的濃度存在。

還有其他可添加至該漿料組合物的化學物質係生物製劑，例如殺菌劑、生物殺滅劑及殺黴菌劑，尤其是若 pH 在約 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；1,3-二羥甲基-5,5-二甲基乙內醯脲；1-羥甲基-5,5-二甲基乙內醯脲；3-碘-2-丙炔基丁基胺基甲酸酯；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。

與本發明相關的漿料組合物可具有廣泛地介於約 1 至約 11 的 pH 值而且較佳介於約 1.5 至約 5，例如約 2 至約 4。有一具體實施例中，該 pH 介於約 2 至約 4；在另一具體實施例中，該 pH 介於約 5 至約 10。在本發明的許多應用中，例如鎢的 CMP，較佳為介於約 2 至約 4 的 pH 值。具有低於 2 的 pH 可提高有關安全及於這些低 pH 值下發生的腐蝕意外。有關鎢的 CMP 具有高於約 4 的 pH 會造成顯著降低的鎢移除速率。

相關方法

本發明的相關方法必然伴隨使用上述用於包含金屬與介電材料的基材之化學機械平坦化的組合物(如先前揭示的)。在此方法中，基材(例如，晶圓)面向下放在一拋光墊上，該拋光墊牢固地黏貼於 CMP 拋光機之旋轉式壓盤上。依此方式，使待拋光並且平坦化的基材與拋光墊直接接觸。使用晶圓承載系統或拋光頭部將基材固持於定位，並且在 CMP 處理期間對基材背側施加向下的壓力，同時使該壓盤與該基材旋轉。在 CMP 處理期間在該墊上施用(通常連續地)拋光組合物(漿料)以使材料的移除發生效用而使該



基材平坦化。

在本發明的組合物及相關方法中，當拋光於 4 psi 的向下作用力下進行時藉由其化學機械拋光使鎢的移除速率維持於至少每分鐘 800 埃。當使用大於 4 psi 的向下作用力時將達到較高的移除速率。有一具體實施例中，於 4 psi 的向下作用力下該鎢的移除速率為至少每分鐘 1000 埃。在其他具體實施例中，於 4 psi 的向下作用力下該鎢的移除速率為至少每分鐘 1200 埃，每分鐘 1500 埃，及每分鐘 2000 埃。

如上所示，本發明的具體實施例為用於化學機械拋光含金屬基材(例如，鎢)的組合物。有一具體實施例中，該基材表面上也具有至少一包含介電材料的特徵。有一具體實施例中，該介電材料為氧化矽。

儘管不受任何理論所束縛，發明人提供下列解釋為何某些雜氮矽三環類對於根據本發明的金屬拋光特別有效。雜氮矽三環類，其係含矽烷環狀有機胺化合物，可描述為利用矽原子及氮原子作為二架橋原子稠合在一起的兩個有機內醚型環。咸認為該氮原子的孤對電子能透過空間效應把電荷供給該矽原子的空軌域。有至少四個位於此類型含矽烷環狀有機胺化合物的不同位置的配位原子存在使得這樣的化合物適於拋光過程中透過配位交互作用使帶正電的鎢陽離子鈍化。以包括雜氮矽三環作為組成分以降低在該經拋光的金屬(例如，鎢)基材表面上的碟化作用可歸因於此配位過程所引發的鈍化保護，舉例來說，像是鎢通孔上

可能發生的情況。若經選擇使該 X 基團含有更多具有直鏈或支鏈結構的配位原子，將使得此含矽烷的環狀有機胺化合物擁有更多可於該拋光過程中被鍵結於該經氧化的鎢陽離子的部位。

胺基、胺基醇、有機羧酸及所有其他適合的基團均可輕易附接於該雜氮矽三環分子中的矽原子。藉著把不同官能基接附在該矽原子上，可根據應用規格微調最後所製備的分子之溶解度及表面鈍化能力。在鎢 CMP 漿料中作為碟化降低添加物的最終製備及使用的分子可使提供更多選擇的側鏈上具有更高的親水性或更高的疏水性以用該等分子作為 CMP 漿料中適合的碟化降低添加物。

本發明將進一步藉由以下的實施例加以證實。

實施例

總論

除非另行指明，否則所有的百分比皆為重量百分比。

CMP 方法論

在以下所示的實施例中，使用以下提供的的步驟與實驗條件進行 CMP 實驗。

詞彙

組成分

CDI4310：由康乃狄克州，諾瓦克市， King Chemical



Industries 股份有限公司所供應的化學添加物。

塗佈 Fe 的氧化矽：於 2.5 重量%固體量的膠態氧化矽，其具有大約 45 奈米的粒徑；該等氧化矽粒子以鐵塗佈至某個程序使得鐵原子鍵結至大約該等氧化矽粒子上容許的結合部位的 25%。

Nyacol® 50：由麻州，亞士蘭城，Nyacol 股份有限公司所供應的膠態氧化矽粒子，其具有大約 50 nm 的平均粒徑。

TEOS：原矽酸四乙酯

拋光墊：Politex®及 IC1000 係於 CMP 的期間使用，由 DOW 股份有限公司所供應的(以前由 Rodel (Rohm and Haas)供應，其現在為 DOW 股份有限公司的一部分)。

參數

總論

Å：埃 - 長度的單位；

BP：背壓，以 psi 為單位；

CMP：化學機械平坦化 = 化學機械拋光；

CS：載具速度；

DF：向下作用力：CMP 期間施用的壓力，單位 psi；

min：分鐘；

ml：毫升；

mV：毫伏特；

psi：每平方吋磅；

PS：拋光機具的壓盤轉動速度，單位 rpm (每分鐘轉數)；

SF：漿料流速，ml/min；

wt. %：(所列舉的成分的)重量百分比；

W：TEOS 選擇性：W 的移除速率/TEOS 的移除速率。

移除速率：

鎢移除速率：於指定的向下壓力下測得的鎢移除速率。在下列實施例中該 CMP 機具的向下壓力為 4.5 psi。

CMP 方法論：

在以下所示的實施例中，使用以下提供的的步驟與實驗條件進行 CMP 實驗。

度量衡學

鎢膜利用加州，95014，庫比蒂諾市歐安利博士路 20565 號之 Creative Design Engineering 股份有限公司製造的 ResMap CDE，168 型，加以測量。此 ResMap 機具係四點探針型面電阻機具。關於鎢膜在距離邊緣 5 毫米處進行四十九點直徑掃描。

CMP 機具

所用的 CMP 機具係由加州，95054，聖塔克拉克市，布拉耳士大道 3050 號之 Applied Materials 公司製造的



Mirra。在壓盤 1 上使用 IC1000，有一溝紋堆疊在德拉威州 19713，紐華克市，貝勒優路 451 號的 DOW 股份有限公司所供應的 suba IV 墊子(以前由 Rodel 供應)上，以供空白晶圓及圖案晶圓的研究。在壓盤 3 上使用 Politex 墊子，由 DOW 股份有限公司供應，供經過壓盤 1 上拋光之後的 TEOS 缺陷晶圓用。

該 IC1000 墊子係藉由調節器於 7 lbs 向下作用力下調整該墊子 18 分鐘而破損。該 Politex 墊子係利用去離子水拋光 20 個 TEOS 仿晶圓而破損。為了使機具設定及墊子試運轉適合，於基準條件利用 DuPont Air Products NanoMaterials L.L.C.所供應的 Microplanar® CMP3850 拋光二鎢監視器及二 TEOS 監視器。

晶圓

利用 CVD 沉積的鎢晶圓進行拋光實驗。這些空白晶圓係由加州，95054，聖塔克拉克市，喀富爾路 2985 號之 Silicon Valley Microelectronics 公司所購得。該膜厚度規格總結如下：W：8,000 Å CVD 鎢；240 Å TiN；5000 Å TEOS 在矽上。

拋光實驗：

在空白晶圓研究中，於基準條件下拋光鎢空白晶圓。該機具基準條件為：工作檯速度：120 rpm；頭部速度：123 rpm；膜壓：3.0 psi；管內壓力：6.0 psi；保持環壓力：6.5

psi；漿料流速：120 ml/min。

在拋光實驗中將該漿料應用於圖案化晶圓(加州，95054，聖塔克拉克市，史考特大道 2920 號之 SWK Associates 所供應的 SKW5-3)上。這些晶圓藉由 Veeco VX300 剖面儀/AFM 儀器來測量。以 100x100 微米線結構用於碟化測量，及以 1x1 微米陣列用於侵蝕測量。晶圓係於中心、中間及邊緣晶粒位置進行測量。

實施例 1

將使用端漿料配成具有下列組成：

- 1) 塗佈 Fe 的氧化矽 0.33 wt. %
- 2) 膠態氧化矽 0.25 wt. %
- 3) 雜氮矽三環(具有結構 1)200 ppm
- 4) Nyacol® 50 0.50 wt. %
- 5) 硝酸 約 0.02 wt. %以得到 pH = 2.5
- 6) 過氧化氫 3.0 wt. %
- 7) 去離子水 剩餘部分

利用該漿料應用上述的總論方法學拋光含鎢晶圓。利用 4.0 psi 向下作用力、120 rpm 及 120 ml/min 漿料流速的拋光條件，把該等鎢晶圓有效地平坦化並且給予 794 埃的碟化程度及 4242 埃/分鐘的鎢移除速率。

實施例 2 (比較性)

將使用端漿料配成具有下列組成：



- 1) 塗佈 Fe 的氧化矽 0.33 wt. %
- 2) 膠態氧化矽 0.25 wt. %
- 3) CDI4310 200 ppm
- 4) Nyacol® 50 0.50 wt. %
- 5) 硝酸 約 0.02 wt. % 以得到 pH = 2.5
- 6) 過氧化氫 3.0 wt. %
- 7) 去離子水 剩餘部分

利用該漿料應用上述的總論方法學拋光含鎢晶圓。利用 4.0 psi 向下作用力、120 rpm 及 120 ml/min 漿料流速的拋光條件，把該等鎢晶圓平坦化但是測到 1192 埃之高出許多的碟化程度而且該鎢移除速率為 4187 埃/分鐘。

實施例 3 (比較性)

將使用端漿料配成具有下列組成：

- 1) 塗佈 Fe 的氧化矽 0.33 wt. %
- 2) 膠態氧化矽 0.25 wt. %
- 3) Nyacol® 50 0.50 wt. %
- 4) 硝酸 約 0.02 wt. % 以得到 pH = 2.5
- 5) 過氧化氫 3.0 wt. %
- 6) 去離子水 剩餘部分

利用該漿料應用上述的總論方法學拋光含鎢晶圓。利用 4.0 psi 向下作用力、120 rpm 及 120 ml/min 漿料流速的拋光條件，把該等鎢晶圓平坦化但是測到超過 2000 埃之高出許多的碟化程度而且該鎢移除速率為 4374 埃/分鐘。

七、申請專利範圍：

1. 一種用於上面有至少一包含金屬的特徵之表面的化學機械平坦化之方法，該方法包含下列步驟：

A) 使基材與拋光墊接觸，該基材具有該上面有至少一包含金屬的特徵之表面；

B) 遞送一拋光組合物，其包含：

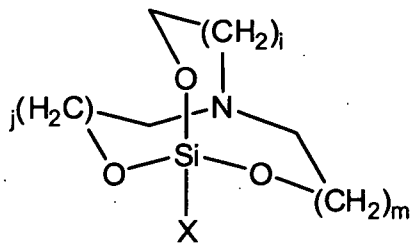
a) 研磨料；

b) 雜氮矽三環化合物(silatrane compound)，其包含多環狀化合物並且具有至少一存在於第一橋頭位置的矽原子並且具有至少一存在於第二橋頭位置的氮原子；及

c) 氧化劑；以及

C) 利用該拋光組合物拋光該基材，

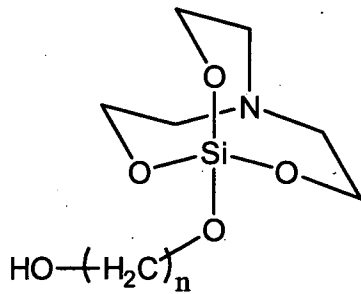
其中該雜氮矽三環化合物具有下列結構：



其中 i、j 及 m 各自獨立地為 1 至 4 而且

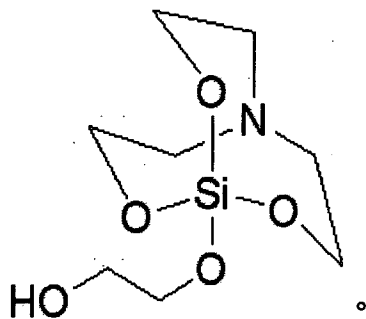
X 係選自由下列所組成的群組：C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基、C₁-C₄-胺基、C₁-C₄-胺基醇、C₁-C₄-羧酸及 C₁-C₄-甘醇。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該雜氮矽三環化合物具有下列結構：



其中 $n = 1$ 至 6 。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該雜氮矽三環化合物具有下列結構：



4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該金屬係選自由銅及鎢所組成的群組。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該金屬為鎢。

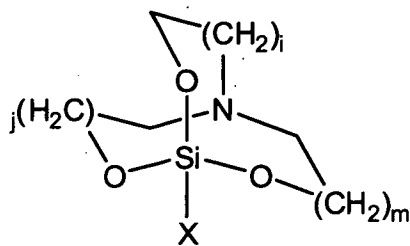
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該拋光組合物具有約 1 至約 5 的 pH。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氧化劑為過氧化氫。

8. 一種拋光組合物，其包含：

- a) 研磨料；
- b) 雜氮矽三環化合物，其包含多環狀化合物並且具有至少一存在於第一橋頭位置的矽原子並且具有至少一存在於第二橋頭位置的氮原子；及
- c) 氧化劑，

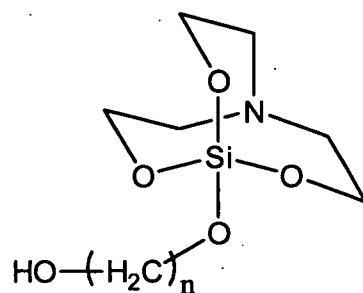
其中該雜氮矽三環化合物具有下列結構：



其中 i 、 j 及 m 各自獨立地為 1 至 4 而且

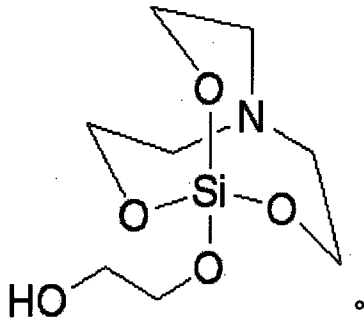
X 係選自由下列所組成的群組： C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -烷氧基、 C_1 - C_4 -胺基、 C_1 - C_4 -胺基醇、 C_1 - C_4 -羧酸及 C_1 - C_4 -甘醇。

9. 如申請專利範圍第 8 項之組合物，其中該雜氮矽三環化合物具有下列結構：



其中 $n = 1$ 至 6。

10. 如申請專利範圍第 9 項之組合物，其中該雜氮矽三環化合物具有下列結構：



11. 如申請專利範圍第 8 項之組合物，其中該拋光組合物具有約 1 至約 5 的 pH。

12. 如申請專利範圍第 8 項之組合物，其中該氧化劑為過氧化氫。