

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

分割案

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

93135637 (由 89117424 分割)

※申請日期：89年08月25日

※IPC分類：~~C09c~~

H01L 21/304, C09K 3/14

一、發明名稱：

(中) 化學機械研磨用研磨劑及研磨方法
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 日立化成工業股份有限公司
(英) 日立化成工業株式会社代表人：(中) 1. 內崎功
(英)地址：(中) 日本國東京都新宿區西新宿二丁目一番一號
(英)

別 國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 6 人)

1. 姓名：(中) 內田剛
(英) 內田剛
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN2. 姓名：(中) 星野鐵哉
(英) 星野鉄哉
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN3. 姓名：(中) 上方康雄
(英) 上方康雄
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN4. 姓名：(中) 五十嵐明子
(英) 五十嵐明子
國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

5. 姓名：(中) 寺崎裕樹
(英) 寺崎裕樹

國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

6. 姓名：(中) 倉田靖
(英) 倉田靖

國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

- | | | | |
|-------|--------------|-------------|--|
| 1. 日本 | ； 1999/08/26 | ； 11-239777 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 2. 日本 | ； 1999/08/26 | ； 11-239778 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 3. 日本 | ； 1999/08/26 | ； 11-239779 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 4. 日本 | ； 1999/08/26 | ； 11-239780 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 5. 日本 | ； 1999/08/26 | ； 11-239781 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |

(英) JAPAN

5. 姓名：(中) 寺崎裕樹
(英) 寺崎裕樹

國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

6. 姓名：(中) 倉田靖
(英) 倉田靖

國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

- | | | | |
|-------|--------------|-------------|--|
| 1. 日本 | ； 1999/08/26 | ； 11-239777 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 2. 日本 | ； 1999/08/26 | ； 11-239778 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 3. 日本 | ； 1999/08/26 | ； 11-239779 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 4. 日本 | ； 1999/08/26 | ； 11-239780 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 5. 日本 | ； 1999/08/26 | ； 11-239781 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關特別於半導體裝置之配線步驟中適於研磨之化學機械研磨用之研磨劑及利用其之研磨方法者。

【先前技術】

先行技術中，近來伴隨半導體積成電路（以下稱 LSI）之高積成化、高性能化，被開發新穎之微細加工技術，化學機械研磨（以下稱 CMP）法亦為其一。CMP 係於 LSI 製造步驟，特別於多層配線形成步驟中被頻繁利用於層間絕緣膜之平坦化，金屬管塞形成，埋藏配線形成者。針對此技術，被揭示於美國專利第 4,944,836 號。

又，最近為使 LSI 進行高性能化，被嘗試利用銅合金做為配線材料。惟，銅合金藉由被頻繁利用先行之鋁合金配線形成之乾燥蝕刻法後，不易進行微細加工。因此，多採以於預先形成溝之絕緣膜上堆積銅合金薄膜後埋藏後，藉由 CMP 去除溝部以外之銅合金薄膜後，形成埋藏配線，亦即金屬鑲嵌法為主者。此技術被揭示於特開平 2-278822 號公報中。

一般藉由 CMP 進行研磨金屬之方法係於圓形研磨定盤（壓板）上貼附研磨襯墊，以化學機械研磨用研磨劑浸漬研磨襯墊表面，擠壓形成基本金屬膜之面，由其內面加入所定壓力（以下，稱研磨壓力）之狀態下，旋轉研磨定盤，藉由研磨劑與金屬膜之凸起部相互之機械摩擦後，去

(2)

除凸起部之金屬膜者。

CMP 所使用之研磨劑通常係由氧化劑及固體砥粒所成，必要時更添加氧化金屬溶解劑及／或保護膜形成劑者。藉由此 CMP 用研磨劑之 CMP 基本機序被認為係先藉由氧化後使金屬膜表面進行氧化，其氧化層藉由固體砥粒削取者。凹部金屬表面之氧化層不大接觸研磨襯墊，藉由固體砥粒不影響削取效果，因此，進行 CMP 之同時，凸起部金屬層被去除後，基本表面被平坦化。針對此詳細內容被揭示於 *Janal of electrochemical society* 誌第 138 卷 11 號（1991 年發行）之 3460～3464 頁中。

藉由 CMP 提高研磨速度中，以添加氧化金屬溶解劑者為效率性者。此可被解釋為藉由使藉由固體砥粒被削取之金屬氧化物粒子被溶於研磨劑後，藉由固體砥粒可增加削取效果所致者。惟，添加氧化金屬溶解劑後，連帶使凹部金屬膜表面之氧化層亦一併被溶解（以下，稱蝕刻），藉此，露出金屬膜表面後，藉由氧化劑其金屬膜表面更被氧化之。此重覆進行後，促進凹部金屬膜之蝕刻，造成平坦化效果不彰之虞。

為防止缺失，於 CMP 用研磨劑中更加入保護膜形成劑。藉由添加此氧化金屬溶解劑與保護膜形成劑後，增加化學反應效果而提昇 CMP 速度（CMP 之研磨速度），同時亦可取得減少損傷（破壞）金屬層表面之效果。

又，為取得平坦之被研磨面，於 CMP 用研磨劑中取得氧化金屬溶解劑與保護膜形成劑相互平衡之效果者極為

(3)

重要。CMP 中，凹部金屬膜表面之氧化層以不太被蝕刻者，被削取之氧化層粒子有效被溶解者，使用研磨速度大之研磨劑者宜。

惟，使用含先行之固體砥粒之化學機械研磨用研磨劑後藉由 CMP 之埋藏配線形成中出現。

(1) 被埋入金屬配線之表面中央部份出現如被蝕刻之皿狀凹陷狀態（以下稱凹陷），

(2) 出現原自固體砥粒之研磨傷痕（刮傷），

(3) 為去除殘留於研磨後基本表面之固體砥粒的洗淨過程極為繁雜，

(4) 藉由固體砥粒其該原價，廢棄液處理後，成本提高等之問題點產生。

因此，為抑制凹陷，研磨中銅合金之蝕刻，形成信賴性高之 LSI 配線，被提出使用含有甘胺酸等胺基醋酸或醯胺硫酸所成之氧化金屬溶解劑及 BTA（苯並三唑）之 CMP 用研磨劑之方法。此技術被載於特開平 8-83780 號公報。

惟，BTA 之保護膜形成效果極高，因此，不僅蝕刻速度，甚至研磨速度均明顯降低。故，以蝕刻速度可充份降低，而，CMP 速度不減之 CMP 用研磨劑者為理想者。

【發明內容】

本發明係以提供一種維持高 CMP 速度之同時，充份降低蝕刻速度後，可有效形成信賴性高之埋藏金屬膜之模

(4)

板者之 CMP 用研磨劑及研磨方法為目的者。

又，保護膜形成劑可使用易與銅產生絡合體者，如：乙烯二胺基四醋酸、苯並三唑等。此等被研磨面上形成保護膜之效果極強，如：CMP 用研磨劑中含 0.5 重量% 以上則銅合金膜之蝕刻不足連 CMP 均不足。

針對此，本發明者發現藉由併用保護膜形成劑與水溶性聚合物後，可取得維持極低蝕刻速度且高 CMP 速度者。同時，藉由使用此研磨劑後，即使於研磨劑中不含固體砥粒，仍可於實用上之 CMP 速度下進行研磨者。

此乃被認為以研磨襯墊之摩擦引起削取取代了先行之固體砥粒摩擦之削取效果者。根據本發明可藉由含有被研磨物之氧化劑、氧化金屬溶解劑、保護膜形成劑、及水之金屬研磨劑中添加水溶性聚合物後，可維持原有蝕刻速度同時提昇 CMP 速度者。

又，發現，做為蝕刻速度值者，若控制於 10 nm / 分鐘以下者則可取得理想之平坦化效果者。CMP 速度之降低於可容許範圍者則蝕刻速度以更低者宜，只要控制於 5 nm / 分鐘以下者，則進行 50% 左右之過剩 CMP (使被研磨物進行去除 CMP 所須時間之 1.5 倍之 CMP 者) 乃不致造成凹陷問題。更控制蝕刻速度為 1 nm / 分鐘以下時，則進行 100% 以上之過剩 CMP 仍不致出現凹陷問題。

因此，本發明提供一種含氧化劑與氧化金屬溶解劑、及保護膜形成劑與水溶性聚合物及水之 CMP 用研磨劑、及其所使用之研磨方法者。

(5)

另外，為意圖更使 CMP 速度為高速化、高平坦化、降低凹陷量、降低侵蝕量，以至少滿足 CMP 用研磨劑為以下 (1) ~ (4) 任一者，特別以滿足 (1) ~ (4) 者為更理想。

(1) 水溶性聚合物之重量平均分子量為 500 以上者。藉此可維持原有蝕刻速度同時提昇 CMP 速度。水溶性聚合物之重量平均分子量以 500 以上者宜，1500 以上則更佳，特別以 5000 以上更為理想。重量平均分子量之上限並無特別規定，由溶解性觀點視之，以 500 萬以下者宜。

水溶性聚合物可為同類之水溶性聚合物，亦可為不同類之水溶性聚合物者，而，重量平均分子量為 500 以上，併用相互重量平均分子量為不同類 2 種以上聚合物者宜。

另外，重量平均分子量係於 GPC (凝膠薄膜層析法) 柱體藉由流動水溶性聚合物水溶液後測定之後取得。

(2) 研磨劑之動摩擦係數為 0.25 以上者。

於保護膜形成劑中併用水溶性聚合物後，藉由動摩擦係數做成 0.25 以上者可維持原有蝕刻速度同時使 CMP 速度更為高速者。比較一是研磨時之壓力後，動摩擦係數使用愈高金屬研磨劑可愈取得更高之 CMP 速度者。

又，介於 CMP 用研磨劑之金屬膜與金屬研磨布間之摩擦係數經本發明者實驗結果顯示其金屬用研磨劑 100 g 中保護膜形成劑含量為 0.0001 mol 以上範圍者為 0.25 以下者。

(6)

其中，動摩擦係數係於研磨晶圓表面金屬膜時，加於攜帶晶圓部之力亦即動摩擦力於研磨壓力下裂開者。具體而言係由張力應力等之測定值換算後求取者。

又，本發明 CMP 用研磨劑之動摩擦係數以 0.35 以上者為更佳，0.45 以上為特別理想者。

(3) 研磨劑之烏伯勞德粘度為 0.95 cp ~ 1.5 cp 者。

使烏伯勞德粘度做成 0.95 ~ 1.5 cp 後，可維持原有蝕刻速度且使 CMP 速度更高速化。比較一定之研磨時壓力後，使用更高烏伯勞德粘度之研磨劑，可取得更高 CMP 速度。

又，烏伯勞德粘度係測定於烏伯勞德粘度測定用玻璃管中維持液溫為 25℃ 之 CMP 用研磨劑所規定距離之移動時間後；此移動時間做成定數者 (JIS K 2283)。烏伯勞德粘度以 0.96 ~ 1.3 cp 者較佳，0.97 ~ 1.0 cp 為更理想者。烏伯勞德粘度若小於 0.95 cp 時，則 CMP 速度將降低，反之，大於 1.5 cp 則 CMP 速度之晶圓面內均勻性變差。

(4) 研磨劑之扭曲點壓力為 50 gf/cm² 以上者。

當扭曲點壓力做成 50 gf/cm² 以上時，更可發現更高效之高平坦化、降低凹陷量及降低侵蝕量。又，扭曲點壓力係指 CMP 速度急劇上昇之研磨壓力者之意。具體而言 CMP 速度係由 10 nm/分鐘以下上昇至 50 nm/分鐘以上領域之研磨壓力 (中間值) 者，藉由各種研磨壓力測定研磨速度 (CMP 速度) 後所求取者。

扭曲點壓力以 50 gf/cm² 以上者宜，100 gf/cm² 以

(7)

上則更爲理想。當扭曲點壓力小於 50 gf/cm^2 則高平坦化效果有變差傾向。

[發明之最佳實施形態]

A. 研磨劑之組成

本發明之 CMP 用研磨劑係含有氧化劑與氧化金屬溶解劑及保護膜形成劑、水溶性聚合物與水者。以下，針對各成份進行說明。

(1) 氧化劑

含於本發明 CMP 用研磨劑中之氧化劑係對於被研磨物具有氧化力之化合物者，具體例如：過氧化氫、硝酸、過碘酸鉀、次亞氯酸、臭氧水等例。其中又以過氧化氫爲特別理想者。此等可以單一化合物使用，亦可併用兩種以上之化合物者。

基體爲含積成電路用元素之矽酮基板時，將藉由鹼金屬、鹼土類金屬、鹵化物等污染而不理想，因此，氧化劑以不含不揮發成份者宜，惟，臭氧水其組成時間變化極大。因此，過氧化氫最適於本發明者。當，適用對象之基體不含半導體元素之玻璃基板等時，即使爲含不揮發性成份之氧化劑者亦無妨。

針對 100 g 總量之氧化劑、氧化金屬溶解劑、保護膜形成劑、水溶性聚合物及水時其氧化劑成份之配合量以 $0.003 \text{ mol} \sim 0.7 \text{ mol}$ 者宜， $0.03 \text{ mol} \sim 0.5 \text{ mol}$ 者更佳， 0.2

(8)

mol ~ 0.3 mol 為特別理想。當此配合量小於 0.003 mol 時，則金屬氧化不足 CMP 速度降低，反之，大於 0.7 mol 則研磨面出現粗糙。

(2) 氧化金屬溶解劑

做為含於本發明 CMP 用研磨劑之氧化金屬溶解劑者以有機酸、有機酸酯、有機酸銨鹽及硫酸中至少任一種者宜。

氧化金屬溶解劑以水溶性者宜，配合於水溶液狀態者亦可。做為適於本發明氧化金屬溶解劑之具體例者如：蟻酸、醋酸、丙酸、酪酸、吉草酸、2-甲基酪酸、正-己酸、3,3-二甲基酪酸、2-乙基酪酸、4-甲基戊酸、正-庚酸、2-甲基己酸、正-辛酸、2-乙基己酸、苯甲酸、乙醇酸、水楊酸、甘油酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、馬來酸、酞酸、蘋果酸、酒石酸、檸檬酸等有機酸，此等有機酸之酯，此等有機酸之鹽（銨鹽等）、硫酸、硝酸、氨、銨鹽類（如：過硫酸銨、硝酸銨、氯化銨等）、鉻酸等例。此等可單一化合物使用，亦可併用二者以上之化合物者。

其中又以蟻酸、丙二酸、蘋果酸、酒石酸、檸檬酸較易與保護膜形成劑取得平衡點較為理想者，利用此等之 CMP 用研磨劑較適於針對含有由銅、銅合金、銅氧化物及／或銅合金氧化物（以下將此等統稱為銅合金者）所成導體（亦可為半導體）層之層合膜者。特別是針對蘋果酸

(9)

、酒石酸、檸檬酸其可維持實用之 CMP 速度，可有效抑制蝕刻速度面更為理想者。

本發明中氧化金屬溶解劑成份之配合量當 100 g 氧化劑、氧化金屬溶解劑、保護膜形成劑、水溶性聚合物及水之總量時以 0~0.005 mol 者宜，以 0.00005 mol~0.0025 mol 為較佳，特別以 0.0005 mol~0.0015 mol 為更佳者。當此配合量大於 0.005mol 時，則不易控制蝕刻。

(3) 保護膜形成劑

保護膜形成劑係於被研磨對象之表面形成保護膜者，以含氮化合物（如：氨、烷基胺、胺基酸、亞胺、氮雜、及其鹽）、氫硫基、葡萄糖、及纖維素等宜。

做為適於本發明之保護膜形成劑之具體例者如：氨、二甲胺、三甲胺、三乙胺、丙烯二胺、乙烯二胺四醋酸（EDTA）、二乙基二硫代胺基甲酸鈉及殼聚糖等之烷基胺；甘胺酸、L-丙胺酸、 β -丙胺酸、L-2-胺基酪酸、L-戊胺酸、L-纈胺酸、L-白胺酸、L-正白胺酸、L-異白胺酸、L-別異白胺酸、L-苯基丙胺酸、L-脯胺酸、肌胺酸、L-鳥胺酸、L-賴胺酸、牛磺酸、L-絲胺酸、L-蘇胺酸、L-別蘇胺酸、L-均絲胺酸、L-酪胺酸、3,5-二磺-L-酪胺酸、 β -(3,4-二羥基苯基)-L-丙胺酸、L-甲狀腺素、4-羥基-L-脯胺酸、L-半胱胺酸、L-蛋胺酸、L-乙硫胺酸、L-羊毛硫胺酸、L-胱胺酸、L-半胱胺酸、L-磺基丙胺酸、L-天冬胺

(10)

酸、L-谷胺酸、S-(羧甲基)-L-半胱胺酸、4-胺基酪酸、L-天冬醯胺、L-谷醯胺、重氮乙醯絲胺酸、L-精胺酸、L-刀豆胺酸、L-瓜胺酸、 δ -羥基-L-賴胺酸、肌酸、L-犬尿素、L-組胺酸、1-甲基-L-組胺酸、3-甲基-L-組胺酸、麥角硫因、L-色胺酸、放線菌素 C1、蜂毒明肽、高血壓蛋白寧 I、高血壓蛋白寧 II 及抗木瓜酶等胺基酸；雙硫脲、聯喹啉(2, 2'-雙喹啉)、新聯喹啉(2, 9-二甲基-1, 10-菲繞啉)、Vaso 聯喹啉(2, 9-二甲基-4, 7-二苯基-1, 10-菲繞啉)及 Quperazone(雙環已酮草醯脲)等亞胺；苯並咪唑-2-硫醇、三嗪二硫醇、三嗪三硫醇、2-[2-(苯並噻唑基)]硫代丙酸、2-[2-(苯並噻唑基)]硫代丁酸、2-氫硫基苯並噻唑)、1, 2, 3-三唑、1, 2, 4-三唑、3-胺基-1-氫-1, 2, 4-三唑、苯並三唑、1-氫基苯並三唑、1-二羥基丙基苯並三唑、2, 3-二羧基丙基苯並三唑、4-羥基苯並三唑、4-羧基-1-氫-苯並三唑、4-羧基-1-氫-苯並三唑甲酯、4-羧基-1-氫-苯並三唑丁酯、4-羧基-1-氫-苯並三唑辛酯、5-己基苯並三唑[1, 2, 3-苯並三唑基-1-甲基][1, 2, 4-三唑基-1-甲基][2-乙基己基]胺、甲苯基三唑、萘三唑、雙[(1-苯並三唑基)甲基]磺酸等氮雜；壬基硫醇及月桂基硫醇等之硫醇；以及葡萄糖、纖維素等糖類之例。此等可單一化合物使用，亦可併用二者以上化合物者。

(11)

其中又以殼聚糖、乙烯二胺四醋酸、L-色胺酸、Quperazone、三嗪二硫醇、苯並三唑、4-羥基苯並三唑、4-羧基-1-氫-苯並三唑丁酯、甲苯基三唑、萘三唑較可同時增加 CMP 速度與降低蝕刻速度為較理想者。

保護膜形成劑之配合量為 100 g 氧化劑、氧化金屬溶解劑、保護膜形成劑、水溶性聚合物及水之總量時，以 0.0001 mol~0.05 mol 者宜，0.0003 mol~0.005 mol 者較佳，0.0005 mol~0.0035 mol 為特別理想者。當此配合量小於 0.00001 mol 時，則不易控制蝕刻，反之，大於 0.05 mol 則將降低 CMP 速度。

(4) 水溶性聚合物

做為適於本發明之水溶性聚合物者如：褐藻酸、果膠酸、羧甲基纖維素、瓊脂、cardian 及 pullulan 等多糖類；聚天冬胺酸、聚谷胺酸、聚賴胺酸、聚蘋果酸、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸銨鹽、聚甲基丙烯酸鈉鹽、聚醯胺酸、聚馬來酸、聚衣康酸、聚苯二甲酸、聚(對-苯乙烯羧酸)、聚丙烯酸、聚丙烯醯胺、胺基聚丙烯醯胺、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸銨鹽、聚丙烯酸鈉鹽、聚醯胺酸、聚醯胺酸銨鹽、聚醯胺酸鈉鹽及聚乙醛酸一等之聚羧酸、聚羧酸酯及其鹽；聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮及聚丙烯醛，等乙烯系聚合物等例。此等可單一化合物使用，亦可合併二者以上化合物使用之。

惟，基體為半導體積成電路用矽酮基板等時，為不被

(12)

鹼金屬、鹼土類金屬、鹼化物等污染，故以酸或其銨鹽者宜。基體為玻璃基板時，則不在其限。

此等化合物中，特別以果膠酸、瓊脂、聚蘋果酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸、聚丙烯醯胺、聚乙烯醇及聚乙烯吡咯烷酮、其酯及其銨鹽者更佳。

水溶性聚合物之配合量針對 100 g 氧化劑、氧化金屬溶解劑、保護膜形成劑、水溶性聚合物及水總量時，以 0.001~0.3 重量%者宜，0.003~0.1 重量%者較佳，0.01~0.08 為特別理想。當此配合量小於 0.001 重量%時，則於抑制蝕刻中與保護膜形成劑之併用效果將無法展現，反之，大於 0.3 重量%時，則 CMP 速度將降低。

(5) 其他

本發明 CMP 研磨劑於必要時亦可含有適當添加劑。實質上未含固體砥粒者亦可，含有者亦無妨。又，未含砥粒之本發明 CMP 用研磨劑比固體砥粒更易藉由與機械性柔軟研磨襯墊之摩擦後更促進 CMP，因此研磨損傷急劇降低。

B. 研磨劑之特徵

本發明研磨劑與先行之保護膜形成劑所使用之研磨劑為相異者，不需藉由固體砥粒之強力機械性摩擦，可藉由比其更柔軟之研磨襯墊與之摩擦後，經 CMP 進行平坦化者。

(13)

本發明之 CMP 用研磨劑中，藉由併用保護膜形成劑與水溶性聚合物後，針對控制蝕刻，藉由研磨襯墊之摩擦中無金屬表面保護膜作用，而進行 CMP 者。

通常，CMP 中研磨損傷出現程度係依固體砥粒之粒徑、粒徑分佈、形狀而定。且，絕緣膜之切削後膜厚之減少（以下稱侵蝕）、平坦化效果之劣化仍依固體砥粒之粒徑、研磨襯墊之物理性質而定者。

以 BTA 進行處理金屬膜，特別是銅膜之表面時，通常金屬膜之凹陷被認為依研磨襯墊之硬度、研磨劑之化學性質而定者。亦即，堅硬之固體砥粒於 CMP 之進行中為必要者，惟，於 CMP 中却無法期待提昇平坦化效果，CMP 面之完整性（無研磨損傷等之傷痕者）。因此，可證明平坦化效果實際上係依賴比固體砥粒更柔軟之研磨襯墊之特性取得者。

針對此，以保護膜形成劑中之 BTA 為例進行說明之。使銅合金膜表面曝露於含 BTA 之液中，藉由銅或其氧化物與 BTA 相互反應後，以 Cu(I)BTA 或 Cu(II)BTA 之結構為主骨架形成聚合物狀絡化合物被膜者。此被膜為極堅固，且使用含 BTA 1 重量%之 CMP 用研磨劑時，即使含固體砥粒於此研磨劑則通常幾乎不被研磨。又，於 CMP 用研磨劑中配合水溶性聚合物後，未配合保護膜形成劑時，特別無持控制蝕刻速度，保護效果不足。先行之公知者有因應此保護膜形成劑種類而形成不同種類之保護膜者，惟，本發明所示之組合保護膜形成劑與水溶性聚

(14)

合物後，則可同時提高 CMP 速度與降低蝕刻速度，且，無須藉由固體砥粒之強力摩擦者。

因此，本發明 CMP 用研磨劑，利用銅合金 CMP，其埋藏型板之形成者，於其無固體砥粒仍可實現 CMP 進行之面極為理想者。

C. 研磨方法

本發明係提供一種利用上述本發明 CMP 用研磨劑後，藉由研磨金屬或金屬氧化物之被研磨膜後，去除被研磨膜之至少一部份之研磨方法者。本發明之 CMP 用研磨劑其被研磨膜即使為含有銅、銅合金、銅氧化物及／或銅合金氧化物之層合膜者，仍可實現高速之高平坦化者。

本發明之研磨方法係於研磨定盤之研磨布上供與本發明 CMP 用研磨劑之同時，使用有被研磨膜基板於研磨布上以擠壓狀態下研磨定盤與基板對立移動後可進行研磨被研磨膜者。

本發明係表面具凹陷之基體上進行含銅、銅合金（銅／鉻等）之金屬膜之所成，填充。此基體藉由本發明後，利用研磨劑進行 CMP 後，其基體凸部金屬膜選擇性殘留於被 CMP 後之凹部後，取得所期待之導體型板。

本發明研磨方法中可使用具有維持半導體基板等之被研磨物之握柄與貼附研磨布（襯墊）（旋轉數裝置可變更之馬達）之定盤者之一般研磨裝置者。做為研磨布者通常可使用不織布、發泡聚胺酯、多孔質氟樹脂等，無特別限

(15)

定。

研磨條件並無限定，一般以定盤旋轉速度在不飛出基板之原則下 200 rpm 以下之低旋轉者宜。擠壓具有被研磨膜之半導體基板之研磨布壓力以 $100 \sim 1000 \text{ gf/cm}^2$ 者宜，為滿足研磨速度晶圓面內均勻性及型板之平坦性則以 $100 \sim 500 \text{ gf/cm}^2$ 者為更理想者。

研磨時，於研磨布中以泵等連續性供與 CMP 用研磨劑。此供與量無特別限定，一般以使研磨布表面可隨時被覆研磨劑者宜。

研磨結束後之半導體基板於流水中充份洗淨後，利用旋轉乾燥器等瀝去附著於半導體基板上之水滴後乾燥者宜。

又，本發明之研磨方法係適於半導體裝置中之銅合金配線之研磨者。例如：於圖 1 所示矽酮晶圓 10（圖 1（a））之表面形成二氧化矽酮膜 11（圖 1（b）），於此表面形成所定之型板光阻層 12 後（圖 1（c）），藉由乾燥蝕刻後於二氧化矽酮膜 11 形成凹部 13 後去除光阻層 12（圖 1（d）），為使被覆二氧化矽銅膜 11 表面與矽晶圓 10 之露出部份，以銅等金屬進行蒸鍍，電鍍或 CVD 後成膜之後做成配線層 15（圖 1（e））之後，藉由 CMP 研磨此表面後，如圖 1（f）所示取得具有銅之埋藏配線 15 之半導體基板 14。

【實施方式】

(16)

[實施例]

以下，藉由實施例進行本發明明具體說明，惟，本發明並非僅限於此實施例。

(1) CMP 用研磨劑之調整

於 0.15 重量份之 DL-蘋果酸（特級試藥）中加入 70 重量份水進行溶解，於此中加入溶於 0.8 重量份甲醇中之 0.2 重量份苯並三唑之溶液。更加入 0.05 重量份（固形份量）之水溶性聚合物（惟，比較例 3 以 1.5 重量份做為水溶性聚合物之配合量）。最後，加入 33.2 重量份之過氧化氫水（特級試藥，30 重量%水溶液），取得 CMP 用研磨劑。表 1~3 代表各實施例及比較例所使用之表面保護劑及水溶性聚合物。

(2) 研磨

利用取得之研磨劑，以以下條件進行 CMP。

被研磨基體：形成厚度 $1\mu\text{m}$ 銅膜之矽酮基板

研磨襯墊：IC 1000（Rodell 公司製）

研磨壓力： 210 gf/cm^2 （扭曲點壓力： $0\sim 500\text{ gf/cm}^2$ ）

基體與研磨定盤之相對速度： 36 m/分鐘

(3) 研磨品評定項目

CMP 速度：由電氣抵抗值換算銅膜 CMP 前後之膜厚

(17)

差之後，求取之。

蝕刻速度：由電氣抵抗值換算浸漬攪拌後研磨劑前後之銅層膜厚差之後，求取之。

(4) 評定結果

表 1~3 顯示各實施例及比較例中，針對上述項目所評定之結果。

表 1

	實施例					
	1	2	3	4	5	6
保護膜形成劑	苯並三唑					
水溶性聚合物	果膠酸	瓊脂	聚丙烯酸			
(分子量 MW)	(50000)	(40000)	(300)	(5000)	(12000)	(90000)
CMP 速度 (nm/分)	160	132	85	147	153	321
蝕刻速度 (nm/分)	1.0	1.1	1	0.9	0.9	0.9
變曲點壓力 (gf/cm ²)	30	30	20	300	150	60
烏伯勞德粘度 (c P)	0.95	0.95	0.94	0.94	0.95	0.98
動摩擦係數	0.34	0.37	0.19	0.27	0.30	0.50

表 2

	實施例					
	7	8	9	10	11	12
保護膜形成劑	苯並三唑					
水溶性聚合物	聚丙烯醯胺			聚乙烯醇		
(分子量 MW)	(1500)	(10000)	(800000)	(23000)	(66000)	(88000)
CMP 速度 (nm/分)	162	124	162	132	135	135
蝕刻速度(nm/分)	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9
變曲點壓力 (gf/cm ²)	60	50	50	90	70	60
烏伯勞德粘度(cP)	0.94	0.96	0.99	0.97	0.98	0.98
動摩擦係數	0.27	0.32	0.35	0.48	0.54	0.57

表 3

	實施例		比較例			
	13	14	1	2	3	4
保護膜形成劑	苯並三唑			無		
水溶性聚合物	聚乙烯吡咯烷酮		無	聚丙烯醯胺		無
(分子量 MW)	(40000)	(120000)		(800000)		
CMP 速度 (nm/分)	91	99	80	112	20	145
蝕刻速度 (nm/分)	0.8	0.8	0.7	39.6	5.0	50.6
變曲點壓力 (gf/cm ²)	80	60	20	無	無	無
烏伯勞德粘度 (c P)	0.95	0.96	0.94	0.99	1.6	0.94
動摩擦係數	0.40	0.45	0.16	0.42	0.25	0.23

(20)

又，為評定實際之 CMP 特性，針對絕緣層中形成深度 $0.5 \mu\text{m}$ 之溝後藉由公知之濺射法形成銅膜再藉由公知之熱處理所埋藏之矽酮基板進行 CMP，CMP 之後，藉由基體目測，光學顯微鏡觀察，以及電子顯微鏡觀察後，確定有無侵蝕及研磨損傷之產生。其結果於實施例中均未出現侵蝕及研磨損傷之產生。

研磨劑中配合保護膜形成劑後，未配合水溶性聚合物之比較例 1 其 CMP 速度呈遲緩者。又，配合水溶性聚合物，來配合保護膜形成劑之比較例 2 及 3，以及保護膜形成劑與水溶性聚合物均未配合之比較例 4 其蝕刻速度快，其結果凹陷量大增。

針對此，併用保護膜形成劑與水溶性聚合物之實施例 1~14 其蝕刻速度不但緩慢，且，CMP 速度快，可縮短研磨時間。同時，凹陷量小，可呈高平坦化者。又，比較水溶性聚合物分子量為 500 以下之實施例 3 後，500 以上實施例 4~6 之 CMP 速度較快，證明水溶性聚合物分子量為 500 以上者較為理想。

又，動摩擦係數小於 0.16 與 0.25 之比較例 1 之 CMP 速度為遲緩者。更且，動摩擦係數為 0.23 極低值之比較例 4 之研磨劑其 CMP 速度仍比蝕刻速度緩慢，凹陷量大者。烏伯勞德粘度為低於 0.94 cp 與 0.95 之比較例 1 及 4 中，其 CMP 速度呈遲緩者。且，扭曲點低於 $50 \text{ gf}/\text{cm}^2$ 之 $20 \text{ gf}/\text{cm}^2$ 比較例 1 中，CMP 速度呈遲緩。另外，未存在扭曲點壓力之比較例 2~4 中，其蝕刻速度快，其結

(21)

果凹陷量為極大者。

〔產業上可利用性〕

如上述，根據本發明 CMP 用研磨劑，可有效形成信賴性高之金屬膜埋藏【主要元件符號說明】型板。

【圖式簡單說明】

圖 1 係代表實施例中基板研磨步驟之說明圖者。

【主要元件符號說明】

10	矽酮晶圓
11	二氧化矽酮膜
12	光阻層
13	凹部
14	半導體基板
15	配線層

五、中文發明摘要

發明名稱：化學機械研磨用研磨劑及研磨方法

本發明係提供一種含有氧化劑與氧化金屬溶解劑，及保護膜形成劑，以及水溶性聚合物與水之 CMP 用研磨劑以及利用此之研磨方法者。另外，水溶性聚合物之重量平均分子量為 500 以上者，研磨劑之動摩擦係數為 0.25 以上者，研磨劑之烏伯勞德粘度為 0.95cp~1.5cp 者，研磨劑之扭曲點壓力為 50gf/cm² 以上者。

六、英文發明摘要

發明名稱：

(1)

十、申請專利範圍

1. 一種化學機械研磨用研磨劑，其特徵係含有過氧化氫、硝酸、過碘酸鉀、次亞氯酸及臭氧水中至少 1 種之氧化劑與氧化金屬溶解劑、以及保護膜形成劑、及水溶性聚合物與水者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之化學機械研磨用研磨劑，其中該水溶性聚合物之重量平均分子量為 500 以上者者。

3. 如申請專利範圍第 1 項之化學機械研磨用研磨劑，其中該氧化金屬溶解劑為有機酸、有機酸酯、有機酸之銨鹽及硫酸中至少 1 種者。

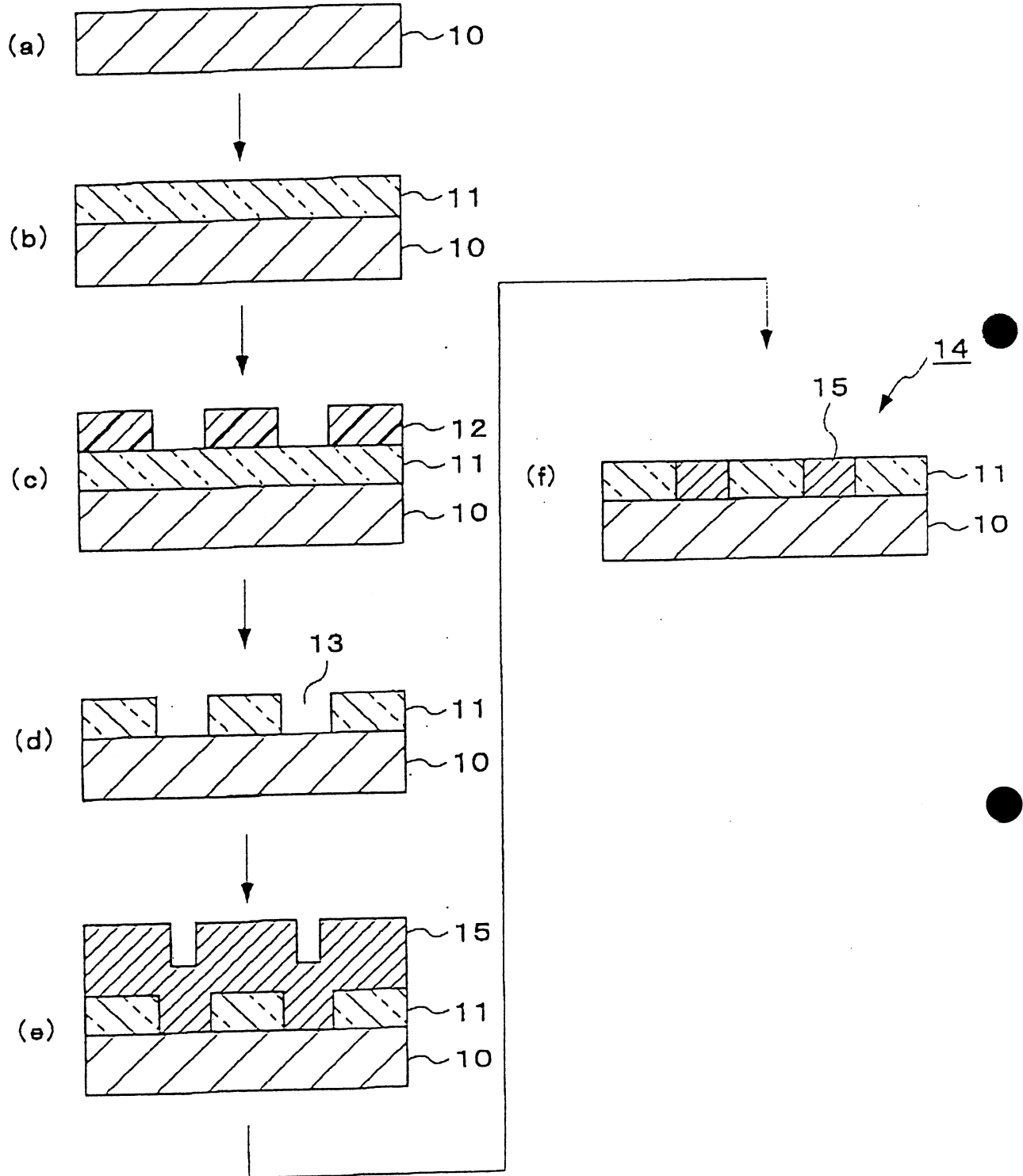
4. 如申請專利範圍第 1 項之化學機械研磨用研磨劑，其中該保護膜形成劑為含氮化合物者。

5. 如申請專利範圍第 1 項之化學機械研磨用研磨劑，其中該保護膜形成劑為硫醇、葡萄糖、及纖維素中至少 1 種者。

6. 一種研磨方法，其特徵係利用如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之化學機械研磨用研磨劑進行研磨金屬、或金屬氧化物之被研磨膜者。

7. 如申請專利範圍第 6 項之研磨方法，其中該被研磨膜為含有銅、銅合金、銅氧化物及銅合金氧化物中至少任一種者。

第 1 圖



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(1)圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 10 矽酮晶圓
- 11 二氧化矽酮膜
- 12 光阻層
- 13 凹部
- 14 半導體基板
- 15 配線層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：