



(21)申請案號：104119043

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 12 日

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

B24D3/34 (2006.01)

B24B1/00 (2006.01)

H01L21/304 (2006.01)

(30)優先權：2014/06/27 美國

14/317,334

(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：郭毅 GUO, YI (CN)；拉夫耶二世 雷蒙 L LAVOIE JR., RAYMOND L. (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 200813202A

審查人員：張芝敏

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

化學機械研磨組成物及研磨鎢之方法

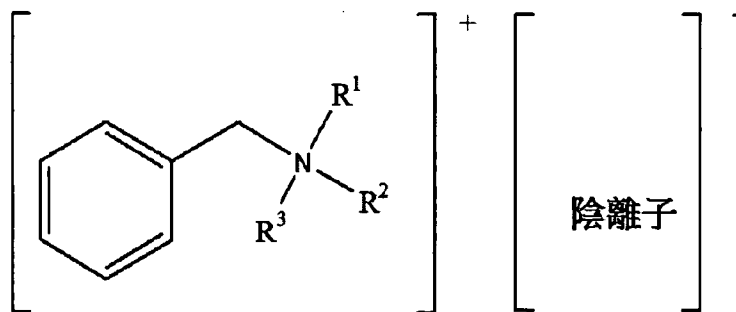
CHEMICAL MECHANICAL POLISHING COMPOSITION AND METHOD FOR POLISHING TUNGSTEN

(57)摘要

提供用於鎢之組成物及方法，其包含：金屬氧化物研磨料；氧化劑；根據化學式 I 之鎢移除率增進物質；以及水；其中，研磨組成物呈現增強型鎢移除率及鎢移除率增強率。

A composition and method for tungsten is provided comprising: a metal oxide abrasive; an oxidizer; a tungsten removal rate enhancing substance according to formula I; and, water; wherein the polishing composition exhibits an enhanced tungsten removal rate and a tungsten removal rate enhancement.

特徵化學式：



(I)

發明摘要

※ 申請案號：104119043

※ 申請日：104 6 12

※ IPC 分類

C09G1/02 (2006.01)

B24D3/34 (2006.01)

B24B1/00 (2006.01)

H01L21/304 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

化學機械研磨組成物及研磨鎢之方法

CHEMICAL MECHANICAL POLISHING COMPOSITION

AND METHOD FOR POLISHING TUNGSTEN

【中文】

提供用於鎢之組成物及方法，其包含：金屬氧化物研磨料；氧化劑；根據化學式 I 之鎢移除率增進物質；以及水；其中，研磨組成物呈現增強型鎢移除率及鎢移除率增強率。

【英文】

A composition and method for tungsten is provided comprising: a metal oxide abrasive; an oxidizer; a tungsten removal rate enhancing substance according to formula I; and, water; wherein the polishing composition exhibits an enhanced tungsten removal rate and a tungsten removal rate enhancement.

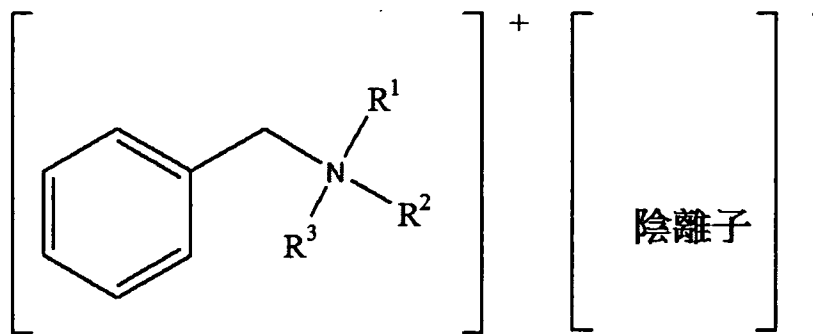
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

本案無圖式。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



(I)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

化學機械研磨組成物及研磨鎢之方法

CHEMICAL MECHANICAL POLISHING COMPOSITION
AND METHOD FOR POLISHING TUNGSTEN

【技術領域】

【0001】 本發明係關於化學機械研磨之領域。特別的是，本發明係針對化學機械研磨組成物，該化學機械研磨組成物含有：金屬氧化物研磨料；氧化劑；根據化學式 I 之鎢移除率增進物質；以及水；其中，研磨組成物呈現增強型鎢移除率及鎢移除率增強率。本發明亦關於研磨鎢基材之方法。

【先前技術】

【0002】 鎢在半導體製造中廣用於在製造積體電路時形成連接層間金屬線接觸貫孔及孔洞。典型地，通孔係蝕刻而穿過交層介電質(interlevel dielectric, ILD)至互連線或至半導體基材。接著，薄黏附層，例如氮化鈦或鈦，可形成在 ILD 上方及蝕刻之通孔內。接著，在黏附層上方及貫孔內毯覆式沉積鎢膜。藉由化學機械研磨移除過量鎢以形成鎢貫孔。

【0003】 鎢研磨時使用的化學機械研磨組成物是判定程序成功與否之重要變數。取決於研磨料及其它添加劑之選擇，化學機械研磨組成物可經裁適而在所欲研磨率下

有效研磨各個層，同時仍最小化表面瑕疵、缺陷、腐蝕、以及相鄰於鎢貫孔之交層介電質之侵蝕。再者，化學機械研磨組成物可用以對出現於所研磨之基材表面的其它材料提供可控研磨選擇性，該等材料舉例而言，如氧化矽、鈦、氮化鈦、氮化矽及類似者。

【0004】 典型為使用包括研磨料粒子及化學試劑之化學機械研磨組成物來完成鎢研磨。用於鎢研磨之習知研磨組成物在嚴苛的氧化環境中使用氧化鋁 (Al_2O_3) 或矽土 (SiO_2) 微粒子作為研磨料材料。氧化劑之選擇取決於研磨組成物之總體配方及基材中整合鎢之特定要求。使用之研磨組成物正逐漸以經設計用以蝕刻鎢以便增強組成物呈現之鎢移除率的成分來配製。然而，在許多例子中，其產生的組成物蝕刻鎢採用的方式是從表面化學蝕刻鎢而非將鎢轉換成軟性氧化膜之方式，該軟性氧化膜更容易藉由機械磨耗從表面移除。由於這種增強型化學作用，此類組成物易於造成鎢插塞凹陷。貫孔中鎢表面低於週圍層間介電材料表面情況下凹陷之鎢貫孔會對裝置其它區域造成電接觸問題。此外，鎢貫孔中心凹陷會在後續裝置層上導致非平面性提升。從貫孔中心蝕刻鎢亦會造成不理想的「鑰孔成形」。

【0005】 用於改良鎢貫孔形成之一項聲稱的解決方案是由 Grumbine 等人在美國專利第 6,136,711 號中揭示。Grumbine 等人揭示一種化學機械研磨組成物，其包含能夠蝕刻鎢之化合物；以及至少一鎢蝕刻抑制劑，其中，該鎢

蝕刻抑制劑是一種包括含有官能基之氮的化合物，該官能基係選自於具有三或多個碳原子之化合物，其形成烷基銨離子、具有三或多個碳原子之胺烷基、有別於含胺基酸之硫的胺基酸及其混合物。

【0006】 儘管如此，仍持續需要呈現增強型鎢研磨率及選擇性之新穎的化學機械研磨組成物。

【發明內容】

【0007】 本發明提供一種用於研磨包含鎢之基材的化學機械研磨組成物，其包含：金屬氧化物研磨料；氧化劑；根據化學式 I 之鎢移除率增進物質；其中， R^1 、 R^2 及 R^3 各獨立選自於 C_{1-4} 烷基(alkyl)團；以及水；其中，該化學機械研磨組成物具有 1 至 5 之 pH；其中，該化學機械研磨組成物呈現 $\geq 2,000 \text{ \AA}/\text{min}$ 之鎢移除率 W^{RR} ；以及其中，根據化學式 I 之該鎢移除率增進物質賦予該化學機械研磨組成物增強型鎢移除率，其中，下列表示式得到滿足

$$W^{RR} > W^{RR_0}$$

其中， W^{RR} 係以 $\text{\AA}/\text{min}$ 為單位用於該化學機械研磨組成物之該鎢移除率，並且 W^{RR_0} 係以 $\text{\AA}/\text{min}$ 為單位在同樣條件下獲得之鎢移除率，差別在於根據化學式 I 之該鎢移除率增進物質不存在於該化學機械研磨組成物；以及其中，根據下列方程式，該化學機械研磨組成物呈現根據下列方程式 $\geq 10\%$ 之鎢移除率增強率 ΔW^{RR}

$$\Delta W^{RR} = ((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100\%。$$

【0008】 本發明提供一種用於研磨包含鎢及氧化矽

之基材的化學機械研磨組成物(例如：TEOS)，其由下列所組成：0.1 wt%至 5 wt%之矽土研磨料；0.1 wt%至 0.5 wt%之 KIO_3 氧化劑；0.01 wt%至 < 1 wt%之根據化學式 I 之鎢移除率增進物質；其中， R^1 、 R^2 及 R^3 各獨立選自於 C_{1-4} 烷基團；以及任選的 pH 調整劑；其中，該化學機械研磨組成物具有 1 至 5 之 pH；其中，該化學機械研磨組成物呈現 $\geq 2,000 \text{ \AA}/\text{min}$ 之鎢移除率 W^{RR} ；以及其中，根據化學式 I 之該鎢移除率增進物質賦予該化學機械研磨組成物增強型鎢移除率，其中，下列表示式得到滿足

$$W^{RR} > W^{RR_0}$$

其中， W^{RR} 係以 $\text{\AA}/\text{min}$ 為單位用於該化學機械研磨組成物之該鎢移除率，並且 W^{RR_0} 係以 $\text{\AA}/\text{min}$ 為單位在同樣條件下獲得之鎢移除率，差別在於根據化學式 I 之該鎢移除率增進物質不存在於該化學機械研磨組成物；以及其中，該化學機械研磨組成物呈現根據下列方程式 $\geq 10\%$ 之鎢移除率增強率 ΔW^{RR}

$$\Delta W^{RR} = ((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100\%。$$

【0009】 本發明提供一種化學機械研磨基材之方法，其包含：提供研磨機；提供基材，其中，該基材包含鎢；提供本發明之化學機械研磨組成物；提供化學機械研磨墊；在該研磨機中安裝該化學機械研磨墊及該基材；在該化學機械研磨墊與該基材之間產生動態接觸；於接近介於該化學機械研磨墊與該基材間的介面，施配該化學機械研磨組成物；其中，該化學機械研磨組成物與該基材之鎢

接觸；以及其中，自該基材移除一些鎢。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0010】 本發明之化學機械研磨組成物係經設計用於研磨包含鎢之基材。本發明之化學機械研磨組成物尤其是設計用於從基材大量移除鎢。在某些整合方案中，為了填充接觸孔而在基材表面上方塗敷鎢。在此類方案中，可在氧化物層上方塗敷鎢。在這些方案中，從基材表面將過量鎢研磨掉，在接觸孔中留下插塞。

【0011】 因為將根據化學式 I 之鎢移除率增進物質添加至化學機械研磨組成物，本文及隨附申請專利範圍中用以描述鎢之移除率(用於以 Å/min 為單位測量之移除率)所使用的用語「增強型鎢移除率」意味著滿足下列表示式。

$$W^{RR} > W^{RR_0}$$

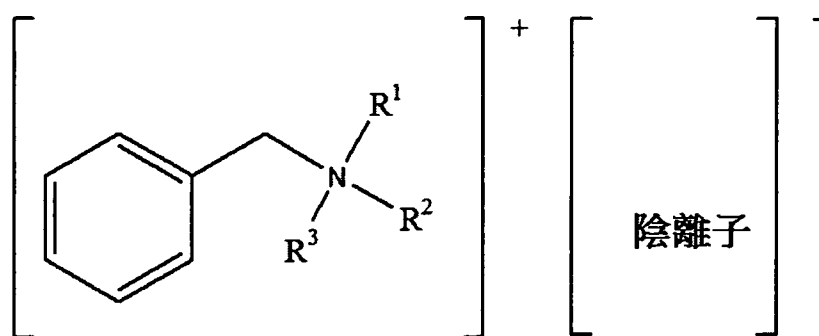
其中， W^{RR} 為如實施例中所提研磨條件下測量，以 Å/min 為單位用於含有根據化學式 I 之鎢移除率增進物質之本發明之化學機械研磨組成物的鎢移除率； W^{RR_0} 為以 Å/min 為單位在同樣條件下獲得之鎢移除率，差別在於根據化學式 I 之鎢移除率增進物質不存在於化學機械研磨組成物。

【0012】 本文及隨附申請專利範圍中使用之用語「鎢移除率增強率」或「 ΔW^{RR} 」意味著根據下列方程式之鎢移除率中之相對增強率

$$\Delta W^{RR} = ((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100\%$$

其中， ΔW^{RR} 為含有根據化學式 I 之鎢移除率增進物質之本發明之化學機械研磨組成物呈現之鎢移除率增強率； W^{RR} 為如實施例中所提研磨條件下測量，以 $\text{\AA}/\text{min}$ 為單位用於含有根據化學式 I 之鎢移除率增進物質之本發明之化學機械研磨組成物的鎢移除率；以及 W^{RR_0} 為以 $\text{\AA}/\text{min}$ 為單位在同樣條件下獲得之鎢移除率，差別在於根據化學式 I 之鎢移除率增進物質不存在於化學機械研磨組成物。

【0013】 本發明之化學機械研磨組成物含有：金屬氧化物研磨料；氧化劑；根據化學式 I 之鎢率增進物質



(I)

其中， R^1 、 R^2 及 R^3 各獨立選自於 C_{1-4} 烷基團；以及水；其中，根據化學式 I 之鎢移除率增進物質賦予化學機械研磨組成物增強型鎢移除率，其中，化學機械研磨組成物呈現鎢移除率增強率。

【0014】 用於研磨包含鎢之基材之本發明之化學機械研磨組成物，較佳為包含：0.01 wt%至 40 wt%(較佳為 0.1 wt%至 10 wt%；更佳為 0.1 wt%至 5 wt%；最佳為 1 wt%至 4 wt%)之金屬氧化物研磨料。

【0015】 金屬氧化物研磨料較佳為矽土研磨料。金屬氧化物研磨料更佳為矽土研磨料，其中，矽土研磨料係

選自於膠質矽土研磨料及煙氣矽土研磨料之至少一者。金屬氧化物研磨料最佳為選自於下列至少一者之矽土研磨料：帶正電膠質矽土研磨料(例如：可得自 Fuso Chemical Co., Ltd.之 Fuso PL-3 膠質矽土研磨料)及煙氣矽土研磨料(例如：可得自 Evonik Industries 之親水性煙氣矽土之 AERODISP[®] W 7512 S 分散劑)。

【0016】 金屬氧化物研磨料較佳為具有 1 nm 至 300 nm(更佳為 10 nm 至 300 nm；最佳為 10 nm 至 200 nm)之粒子大小。金屬氧化物研磨料更佳為選自於下列至少一者之矽土研磨料：具有 10 nm 至 200 nm(最佳為 25 nm 至 50 nm)平均粒子大小之帶正電膠質矽土研磨料及具有 10 nm 至 300 nm(最佳為 100 nm 至 200 nm)平均粒子大小之煙氣矽土研磨料。

【0017】 本發明之化學機械研磨組成物較佳為含有 0.001 wt%至 10 wt%(更佳為 0.01 wt%至 1 wt%；最佳為 0.1 wt%至 0.5 wt%)之氧化劑。

【0018】 氧化劑較佳為選自於過氧化氫(H_2O_2)、單過氧硫酸鹽、碘酸鹽、過酞酸鎂脂(magnesium perphthalate)、過氧乙酸及其它過酸、過硫酸鹽、溴酸鹽、過碘酸鹽、硝酸鹽、鐵鹽、銻鹽、Mn (III)、Mn (IV)及 Mn (VI)鹽、銀鹽、銅鹽、鉻鹽、鈷鹽、鹵素、次氯酸鹽及其混合物。氧化劑更佳為選自於 KIO_3 及 KIO_4 。氧化劑最佳為 KIO_3 。

【0019】 本發明之化學機械研磨組成物較佳為含有 0.001 wt%至 10 wt%(更佳為 0.01 wt%至 < 1 wt%；最佳為 0.1

wt%至 0.8 wt%)之根據化學式 I 之鎢移除率增進物質；其中， R^1 、 R^2 及 R^3 各獨立選自於 C_{1-4} 烷基團(較佳為其中， R^1 、 R^2 及 R^3 各獨立選自於 C_{1-2} 烷基基團；最佳為其中， R^1 、 R^2 及 R^3 各獨立為甲基基團)。根據化學式 I 之物質最佳為氫氧化苄三甲基銨(benzyltrimethylammonium hydroxide)。

【0020】 本發明之化學機械研磨組成物中含有之水較佳為經去離子及蒸餾之至少一者以限制伴隨的雜質。

【0021】 本發明之化學機械研磨組成物較佳係設計用於在 1 至 5 之 pH 下研磨。本發明之化學機械研磨組成物更佳係設計用於在 2 至 4(還更佳為 2 至 3；最佳為 2 至 2.5)之 pH 下研磨。本發明之化學機械研磨組成物可供選擇地包括無機及有機 pH 調整劑。可選的 pH 調整劑較佳為選自於無機酸及無機鹼。可選的 pH 調整劑最佳為選自於硝酸、硫酸、鹽酸、磷酸、硫酸鉀及氫氧化鉀。

【0022】 用於研磨包含鎢之基材之本發明之化學機械研磨組成物較佳為含有藉由靜態蝕刻或其它移除機制控制非鐵質互連材移除率 $< 0.001\text{wt}\%$ 之抑制劑。用於研磨包含鎢之基材之本發明之化學機械研磨組成物更佳為含有藉由靜態蝕刻或其它移除機制控制非鐵質互連材移除率 $< 0.0001\text{wt}\%$ 之抑制劑。用於研磨包含鎢之基材之本發明之化學機械研磨組成物最佳為含有藉由靜態蝕刻或其它移除機制控制非鐵質互連材移除率小於 ($<$) 可檢測極限之抑制劑。藉由靜態蝕刻用以控制非鐵質互連材移除率之抑制劑包括用於銅與銀互連材之唑抑制劑。典型的唑抑制劑包括

苯并三唑(BTA)、巯基苯并唑硫(mercaptobenzothioazole)(MBT)、甲苯三唑(tolytriazole)及咪唑。

【0023】 本發明之化學機械研磨組成物較佳為呈現 $\geq 2,000 \text{ \AA}/\text{min}$ (較佳為 $\geq 2,500 \text{ \AA}/\text{min}$; 更佳為 $\geq 2,600 \text{ \AA}/\text{min}$; 最佳為 $\geq 2,700 \text{ \AA}/\text{min}$) 之鎢移除率 W^{RR} , 測量所利用的台板速率為 113 每分鐘旋轉數、載體速率為 111 每分鐘旋轉數、化學機械研磨組成物流率為 150 ml/min、以及使用包含聚氨酯研磨層之化學機械研磨墊在 200 mm 研磨機上之標稱下壓力為 29 kPa, 該聚氨酯研磨層含有聚合型空心微粒子及聚氨酯浸漬型非織子墊; 其中, 根據化學式 I 之鎢移除率增進物質賦予化學機械研磨組成物增強型鎢移除率, 其中, 下列表示式得到滿足

$$W^{RR} > W^{RR_0}$$

其中, W^{RR} 係以 $\text{\AA}/\text{min}$ 為單位用於該化學機械研磨組成物之該鎢移除率, 並且 W^{RR_0} 係以 $\text{\AA}/\text{min}$ 為單位在同樣條件下獲得之鎢移除率, 差別在於根據化學式 I 之該鎢移除率增進物質不存在於該化學機械研磨組成物; 以及其中, 本發明之化學機械研磨組成物呈現根據下列方程式 $\geq 10\%$ (較佳為 $\geq 15\%$; 更佳為 $\geq 20\%$; 最佳為 $\geq 25\%$) 之鎢移除率增強率 ΔW^{RR}

$$\Delta W^{RR} = ((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100\%。$$

本發明之化學機械研磨組成物最佳為呈現鎢移除率增強率 ΔW^{RR} , 其中, 下列方程式之至少一者得到滿足:

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 10;$$

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 15 ;$$

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 20 ; \text{ 以及}$$

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 25 .$$

【0024】 用於研磨包含鎢(較佳為鎢與氧化矽)之基材之本發明之化學機械研磨組成物較佳為由下列組成：0.1 wt%至 5 wt%之矽土研磨料；0.1 wt%至 0.5 wt%之 KIO_3 氧化劑；0.01 wt%至 < 1 wt%(較佳為 0.01 wt%至 0.8 wt%)之根據化學式 I 之鎢移除率增進物質，其中， R^1 、 R^2 及 R^3 各獨立選自於 C_{1-4} 烷基團(較佳為其中， R^1 、 R^2 及 R^3 各獨立選自於 C_{1-2} 烷基基團；最佳為其中， R^1 、 R^2 及 R^3 各獨立為甲基基團)；水；以及供選擇地，pH 調整劑；其中，化學機械研磨組成物具有 1 至 5(較佳為 2 至 4；更佳為 2 至 3；最佳為 2 至 2.5)之 pH；其中，化學機械研磨組成物呈現 $\geq 2,000 \text{ \AA} / \text{min}$ (較佳為 $\geq 2,500 \text{ \AA} / \text{min}$ ；更佳為 $\geq 2,600 \text{ \AA} / \text{min}$ ；最佳為 $\geq 2,800 \text{ \AA} / \text{min}$)之鎢移除率 W^{RR} ，測量使用的台板速率為 113 每分鐘旋轉數、載體速率為 111 每分鐘旋轉數、化學機械研磨組成物流率為 150 ml/min、以及使用包含聚氨酯研磨層之化學機械研磨墊在 200 mm 研磨機上之標稱下壓力為 29 kPa，該聚氨酯研磨層含有聚合型空心微粒子及聚氨酯浸漬型非織子墊；其中，根據化學式 I 之鎢移除率增進物質賦予化學機械研磨組成物增強型鎢移除率，其中，下列表示式得到滿足

$$W^{RR} > W^{RR_0}$$

其中， W^{RR} 係以 $\text{\AA} / \text{min}$ 為單位用於該化學機械研磨組成物

之該鎢移除率，並且 W^{RR_0} 係以 $\text{\AA}/\text{min}$ 為單位在同樣條件下測得之鎢移除率，差別在於根據化學式 I 之該鎢移除率增進物質不存在於該化學機械研磨組成物；以及其中，本發明之化學機械研磨組成物呈現根據下列方程式 $\geq 10\%$ (較佳為 $\geq 15\%$ ；更佳為 $\geq 20\%$ ；最佳為 $\geq 25\%$) 之鎢移除率增強率 ΔW^{RR}

$$\Delta W^{RR} = ((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100\%。$$

【0025】 本發明之化學機械研磨法較佳為包含：提供研磨機；提供基材，其中，該基材包含鎢；提供本發明之化學機械研磨組成物；提供化學機械研磨墊；在該研磨機中安裝該化學機械研磨墊及該基材；在該化學機械研磨墊與該基材之間產生動態接觸；於接近介於該化學機械研磨墊與該基材間的介面，施配該化學機械研磨組成物；其中，該化學機械研磨組成物與該基材之鎢接觸；以及其中，自該基材移除一些鎢。

【0026】 本發明之化學機械研磨法中提供的基材包含鎢。提供的基材較佳為包含塗敷於基材表面上方用以填充接觸孔之鎢，其中，本發明之方法係用於從基材上接觸孔中留下鎢插塞之基材大量移除鎢。提供的基材更佳為包含塗敷於基材表面上氧化物上方用以填充接觸孔之鎢。該氧化物較佳為氧化矽 (例如：硼磷矽酸鹽玻璃 (BPSG)、電漿蝕刻型四乙基正矽酸鹽 (PETEOS)、熱氧化物、未摻雜矽酸鹽玻璃、高密度電漿 (HDP) 氧化物)。

【0027】 本發明之化學機械研磨法中提供的化學機

械研磨墊可為所屬領域已知之任何合適的研磨墊。提供的化學機械研磨墊較佳為選自於織型及非織研磨墊。提供的化學機械研磨墊較佳為包含聚氨酯研磨層。提供的化學機械研磨墊可由密度、硬度、厚度、壓縮度及模數不同之任何合適的聚合物製成。提供的化學機械研磨墊較佳為具有開槽型及打孔型研磨表面之至少一者。

【0028】 在本發明之化學機械研磨法中，較佳為在介於化學機械研磨墊與基材間的介面處或附近之化學機械研磨墊之研磨表面上施配化學機械研磨組成物。

【0029】 在本發明之化學機械研磨法中，較佳為以 0.69 kPa 至 34.5 kPa 之下壓力在介於化學機械研磨墊與基材間的介面處產生動態接觸。

【0030】 在本發明之化學機械研磨法中，提供的化學機械研磨組成物較佳為呈現 $\geq 2,000 \text{ \AA}/\text{min}$ 之鎢移除率 W^{RR} 。在本發明之化學機械研磨法中，提供的化學機械研磨組成物更佳為呈現 $\geq 2,000 \text{ \AA}/\text{min}$ (較佳為 $\geq 2,500 \text{ \AA}/\text{min}$ ；更佳為 $\geq 2,600 \text{ \AA}/\text{min}$ ；最佳為 $\geq 2,700 \text{ \AA}/\text{min}$) 之鎢移除率 W^{RR} ，測量利用的台板速率為 113 每分鐘旋轉數，化學機械研磨組成物流率為 150 ml/min，以及使用包含聚氨酯研磨層之化學機械研磨墊在 200 mm 研磨機上之標稱下壓力為 29 kPa，該聚氨酯研磨層含有聚合型空心微粒子及聚氨酯浸漬型非織子墊，其中，鎢移除率為增強型鎢移除率，其中，下列表示式得到滿足

$$W^{RR} > W^{RR}_0$$

其中， W^{RR} 係以 $\text{\AA}/\text{min}$ 為單位而用於該化學機械研磨組成物之該鎢移除率，並且 W^{RR_0} 係以 $\text{\AA}/\text{min}$ 為單位在同樣條件下測得之鎢移除率，差別在於根據化學式 I 之該鎢移除率增進物質不存在於該化學機械研磨組成物。

【0031】 在本發明之化學機械研磨法中，提供的化學機械研磨組成物較佳為呈現 $\geq 2,000 \text{ \AA}/\text{min}$ 之鎢移除率 W^{RR} ；以及 $\geq 10\%$ 之鎢移除率增強率 ΔW^{RR} (其中，所提供之該化學機械研磨組成物係滿足下列方程式之至少一者：

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 10 ;$$

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 15 ;$$

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 20 ; \text{ 以及}$$

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 25 .$$

在本發明之化學機械研磨法中，提供的化學機械研磨組成物更佳為呈現 $\geq 2,000 \text{ \AA}/\text{min}$ (較佳為 $\geq 2,500 \text{ \AA}/\text{min}$ ；更佳為 $\geq 2,600 \text{ \AA}/\text{min}$ ；最佳為 $\geq 2,700 \text{ \AA}/\text{min}$) 之鎢移除率 W^{RR} ，測量利用的台板速率為 113 每分鐘旋轉數，化學機械研磨組成物流率為 $150 \text{ ml}/\text{min}$ ，以及使用包含聚氨酯研磨層之化學機械研磨墊在 200 mm 研磨機上之標稱下壓力為 29 kPa ，該聚氨酯研磨層含有聚合型空心微粒子及聚氨酯浸漬型非織子墊，其中，鎢移除率為增強型鎢移除率，其中，下列表示式得到滿足

$$W^{RR} > W^{RR_0}$$

其中， W^{RR} 係以 $\text{\AA}/\text{min}$ 為單位用於該化學機械研磨組成物之該鎢移除率，並且 W^{RR_0} 係以 $\text{\AA}/\text{min}$ 為單位在同樣條件下

測得之鎢移除率，差別在於根據化學式 I 之該鎢移除率增進物質不存在於該化學機械研磨組成物；以及 $\geq 10\%$ 之鎢移除率增強率 ΔW^{RR} (最佳的是，其中，所提供的化學機械研磨組成物滿足下列方程式之至少一者：

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 10;$$

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 15;$$

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 20; \text{ 以及}$$

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 25。$$

【0032】 在本發明之化學機械研磨法中，提供的基材較佳為更包含氧化矽。較佳的是，在本發明之化學機械研磨法中，其中，提供的基材係進一步包含氧化矽，提供的化學機械研磨組成物呈現 $\geq 5:1$ (較佳為 $\geq 6:1$ ；更佳為 $\geq 50:1$ ；最佳為 $\geq 75:1$) 之鎢對氧化矽移除率選擇性。更佳的是，在本發明之化學機械研磨法中，其中，提供的基材係進一步包含氧化矽，提供的化學機械研磨組成物呈現 $\geq 2,000 \text{ \AA} / \text{min}$ (較佳為 $\geq 2,500 \text{ \AA} / \text{min}$ ；更佳為 $\geq 2,600 \text{ \AA} / \text{min}$ ；最佳為 $\geq 2,700 \text{ \AA} / \text{min}$) 之鎢移除率 W^{RR} ，測量使用的台板速率為 113 每分鐘旋轉數，載體速率為 111 每分鐘旋轉數，化學機械研磨組成物流率為 150 ml/min，以及使用包含聚氨酯研磨層之化學機械研磨墊在 200 mm 研磨機上之標稱下壓力為 29 kPa，該聚氨酯研磨層含有聚合型空心微粒子及聚氨酯浸漬型非織子墊；其中，鎢移除率為增強型鎢移除率，其中，下列表示式得到滿足

$$W^{RR} > W^{RR_0}$$

其中， W^{RR} 係以 $\text{\AA}/\text{min}$ 為單位用於該化學機械研磨組成物之該鎢移除率，並且 W^{RR_0} 係以 $\text{\AA}/\text{min}$ 為單位在同樣條件下測得之鎢移除率，差別在於根據化學式 I 之該鎢移除率增進物質不存在於該化學機械研磨組成物；以及其中，化學機械研磨組成物呈現 $\geq 10\%$ 之鎢移除率增強率 ΔW^{RR} (較佳的是，其中，下列方程式之至少一者得到滿足：

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 10 ;$$

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 15 ;$$

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 20 ; \text{ 以及}$$

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 25 ; \text{ 以及，}$$

其中，化學機械研磨組成物呈現 $\geq 5:1$ (較佳為 $\geq 6:1$ ；更佳為 $\geq 50:1$ ；最佳為 $\geq 75:1$) 之鎢對氧化矽移除率選擇性，測量使用的台板速率為 113 每分鐘旋轉數，載體速率為 111 每分鐘旋轉數，化學機械研磨組成物流率為 150 ml/min，以及使用包含聚氨酯研磨層之化學機械研磨墊在 200 mm 研磨機上之標稱下壓力為 29 kPa，該聚氨酯研磨層含有聚合型空心微粒子及聚氨酯浸漬型非織子墊。

【0033】 現將在以下實施例中詳述本發明之某些具體實施例。

對照實施例 C1 至 C7 及實施例 1 至 6

化學機械研磨組成物

【0034】 對照實施例 C1 至 C7 及實施例 1 至 6 之化學機械研磨組成物係藉由以表 1 (以 wt% 為單位) 中所列之量來組合成分而製備，以去離子水作為平衡劑，並且視

需要以硝酸或氫氧化鉀調整組成物之 pH 至表 1 中列示之最終 pH。

表 1

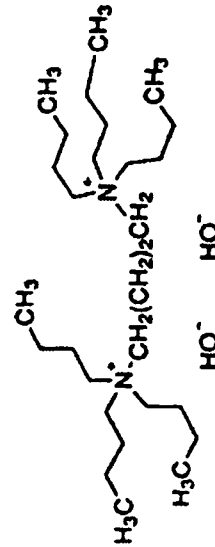
實施例編號 #	矽酸膠磨料 (wt%)	煙氣砂土研磨料 [£] (wt%)	KIO ₃ (wt%)	酞酸氫鉍 (wt%)	BTMAC [※] (wt%)	TBAH (wt%)	氮 (wt%)	敵草快 (wt%) [€]	pH
C1	1	---	0.6	0.25	---	---	---	---	2.2
C2	1	---	0.6	0.25	---	---	---	0.05	2.2
C3	2	---	0.6	0.25	---	---	---	---	2.2
C4	2	---	0.6	0.25	---	---	0.1	---	2.2
C5	2	---	0.6	0.25	---	---	---	---	2.2
C6	2	---	0.6	0.25	---	0.738	---	---	2.2
C7	---	2	0.6	0.25	---	---	---	---	2.2
1	2	---	0.6	0.25	0.530	---	---	---	2.2
2	2	---	0.6	0.25	0.265	---	---	---	2.2
3	2	---	0.6	0.25	0.530	---	---	---	2.2
4	2	---	0.6	0.25	0.795	---	---	---	2.2
5	---	2	0.6	0.25	0.020	---	---	---	2.2
6	---	2	0.6	0.25	0.100	---	---	---	2.2

* 可得自 Fuso Chemical Co., Ltd. 之 Fuso PL-3 矽酸膠研磨料。

£ 可得自 Evonik Industries 之親水性煙氣砂土 AERODISP® W 7512 S 分散劑。

※ 根據化學式之鈹移除率增進物質，尤其是可得自 Aldrich 之氯化平三甲基鈹 (BTMAC)。

€ 可得自 Sachem, Inc. 具有底下結構之 N,N,N',N',N'-六丁基-1,4-二氫氧化丁烷二鈹。



對照實施例 PC1 至 PC7 及實施例 P1 至 P6
化學機械研磨移除率實驗

【0035】 分別使用在對照實施例 PC1-PC7 及實施例 P1 至 P6 中根據對照實施例 C1 至 C7 及實施例 1 至 6 製備之化學機械研磨組成物(CMPC)之各者，進行移除率研磨試驗以判定二氧化矽移除率(以 Å/min 為單位)及鎢移除率(以 Å/min 為單位)。在出自 SEMATECH SVTC 之 200 mm 毯覆式 1k 四乙基正矽酸鹽 (TEOS) 片體晶圓，及可得自 SEMATECH SVTC 之鎢 (W) 毯覆式晶圓上進行研磨移除率實驗。Applied Materials 之 200 mm Mirra[®] 拋光機係用於所有研磨試驗。在表 2 中列示的研磨條件下，使用 IC1010[™] 聚氨酯研磨墊(市售自 Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.)進行所有研磨實驗。AM02BSL8031C1-PM 鑽石墊調態器(市售自 Saesol Diamond Ind. Co., Ltd.)係用以調態研磨墊。研磨墊係以調態器使用 7.0 lbs(3.18 kg)之下壓力打斷(broken in) 20 分鐘。研磨墊是在使用 5.2 lbs(2.36 kg)之下壓力研磨前先進一步異地調態。在使用 KLA-Tencor FX200 度量衡工具研磨之前及之後，藉由測量膜厚度來判定表 3 中列示之 TEOS 移除率。表 3 中列示之 W 移除率是使用 Jordan Valley JVX-5200T 度量衡工具來判定。

表 2

實施例編號 #	CMPC	CMPC 流率 (ml/min)	下壓力 (kPA)	台板速率 (RPM)	載體速率 (RPM)
PC1	C1	150	20.7	133	111
PC2	C2	150	20.7	133	111
PC3	C3	150	29.0	113	111
PC4	C4	150	29.0	113	111
PC5	C5	150	29.0	113	111
PC6	C6	150	29.0	113	111
PC7	C7	150	29.0	113	111
P1	1	150	29.0	113	111
P2	2	150	29.0	113	111
P3	3	150	29.0	113	111
P4	4	150	29.0	113	111
P5	5	150	29.0	113	111
P6	6	150	29.0	113	111

表 3

(CMPC)	鎢 移除率(以 Å/min 為 單位)	TEOS 移除率(以 Å/min 為單位)
C1	2580	383
C2	2233	296
C3	1917	763
C4	1727	745
C5	2037	616
C6	2043	371
C7	1509	37
1	2783	466
2	2634	506
3	2789	500
4	2606	524
5	2055	36
6	2597	32

【符號說明】

無

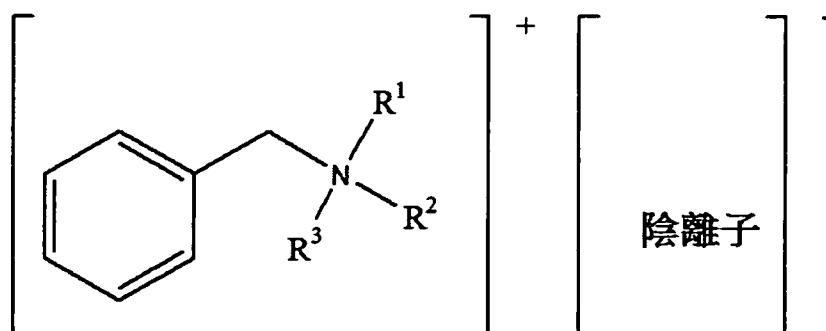
申請專利範圍

1. 一種用於研磨包含鎢之基材之化學機械研磨組成物，係包含：

金屬氧化物研磨料；

氧化劑；

根據化學式 I 之鎢移除率增進物質



(I)

其中， R^1 、 R^2 及 R^3 各獨立選自於 C_{1-4} 烷基團；以及，水；

其中，該化學機械研磨組成物具有 1 至 5 之 pH；其中，該化學機械研磨組成物呈現 $\geq 2,000 \text{ \AA}/\text{min}$ 之鎢移除率 W^{RR} ；以及其中，根據化學式 I 之該鎢移除率增進物質賦予該化學機械研磨組成物增強型鎢移除率，其中，下列表示式得到滿足

$$\text{W}^{\text{RR}} > \text{W}^{\text{RR}_0}$$

其中， W^{RR} 係以 $\text{\AA}/\text{min}$ 為單位用於該化學機械研磨組成物之該鎢移除率，以及 W^{RR_0} 係以 $\text{\AA}/\text{min}$ 為單位在同樣條件下獲得之鎢移除率，差別在於根據化學式 I 之該鎢移除率增進物質不存在於該化學機械研磨組成物；以及其中，該化學機械研磨組成物呈現根據下列方程式 \geq

10%之鎢移除率增強率 ΔW^{RR}

$$\Delta W^{RR} = ((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100\%。$$

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨組成物，其中，該化學機械研磨組成物含有藉由靜態蝕刻或其它移除機制用以控制非鐵質互連材移除率 < 0.001 wt% 之抑制劑。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨組成物，係滿足下列方程式：

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 10。$$

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨組成物，係滿足下列方程式：

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 15。$$

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨組成物，係滿足下列方程式：

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 20。$$

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨組成物，係滿足下列方程式：

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 25。$$

7. 一種化學機械研磨基材之方法，係包含：

提供研磨機；

提供基材，其中，該基材包含鎢；

提供如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨組成物；

提供化學機械研磨墊；

在該研磨機中安裝該化學機械研磨墊及該基材；
在該化學機械研磨墊與該基材之間產生動態接觸；
接近介於該化學機械研磨墊與該基材間的介面施
配該化學機械研磨組成物；

其中，該化學機械研磨組成物與該基材之鎢接觸；
以及其中，自該基材移除一些鎢。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中，提供之該化學機械研磨組成物含有藉由靜態蝕刻或其它移除機制用以控制非鐵質互連材移除率 < 0.001 wt% 之抑制劑。
9. 如申請專利範圍第 8 項所述之方法，其中，所提供之該化學機械研磨組成物係滿足下列方程式：

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 10。$$

10. 如申請專利範圍第 8 項所述之方法，其中，提供之該化學機械研磨組成物呈現 $\geq 2,500 \text{ \AA} / \text{min}$ 之鎢移除率 W^{RR} 。
11. 如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中，所提供之該化學機械研磨組成物係滿足下列方程式：

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 10。$$

12. 如申請專利範圍第 8 項所述之方法，其中，提供之該基材更包含氧化矽。
13. 如申請專利範圍第 12 項所述之方法，其中，提供之該化學機械研磨組成物呈現 $\geq 5:1$ 之鎢對氧化矽移除率選擇性。
14. 如申請專利範圍第 8 或 10 項所述之方法，其中，所提供之該化學機械研磨組成物係滿足下列方程式：

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 15。$$

15. 如申請專利範圍第 8 或 10 項所述之方法，其中，所提供之該化學機械研磨組成物係滿足下列方程式：

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 20。$$

16. 如申請專利範圍第 8 或 10 項所述之方法，其中，所提供之該化學機械研磨組成物係滿足下列方程式：

$$((W^{RR} - W^{RR_0}) / W^{RR_0}) * 100 \geq 25。$$