



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：96124183

09 K7/14 (2006.01)

※ 申請日期：96.7.3

※IPC 分類：H01L 1/30 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於介電薄膜之促進速率之化學機械拋光(CMP)組合物

RATE-ENHANCED CMP COMPOSITIONS FOR DIELECTRIC FILMS

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北康蒙斯路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. 羅伯 法凱西
VACASSY, ROBERT
2. 班傑明 貝爾
BAYER, BENJAMIN
3. 陳湛
CHEN, ZHAN
4. 傑佛瑞 P 錢伯蘭
CHAMBERLAIN, JEFFREY P.

國 籍：(中文/英文)

1. 法國 FRANCE
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07月24日；11/491,612

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。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種化學機械拋光組合物，其主要由矽石、氧化劑、四級銨化合物，及水組成。本發明進一步提供一種使用前述拋光組合物化學機械拋光一基板之方法。當用以拋光介電薄膜時，該拋光組合物提供促進之拋光效率。

六、英文發明摘要：

The invention provides a chemical-mechanical polishing composition consisting essentially of silica, an oxidizing agent, a quaternary ammonium compound, and water. The invention further provides a method of chemically-mechanically polishing a substrate with the aforementioned polishing composition. The polishing composition provides for enhanced polishing rates when used to polish dielectric films.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於化學機械拋光組合物及方法。

【先前技術】

積體電路由數百萬個形成於諸如矽晶圓之基板中或基板上的主動元件組成。主動元件以化學或物理方式連接入基板中且藉由使用多層互連而相互連接以形成功能電路。典型之多層互連包含第一金屬層、層間介電層，及第二金屬層且有時有後繼金屬層。使用諸如摻雜及不摻雜之二氧化矽(SiO_2)及/或低 κ 介電之層間介電來使不同金屬層電隔離。隨著各層之形成，通常將該層平坦化以使得後繼層能夠形成在新形成之層上。

人們逐漸增加使用鎢作為導電材料以在積體電路元件中形成互連。一種在二氧化矽基板上製作平坦鎢電路跡線之方式稱為鑲嵌製程。根據此製程之一實施例，鎢鑲嵌製程始於完全平坦化之介電表面，於其上有圖案化之垂直接觸孔或通道之以便在層及/或溝槽之間提供電連接以界定電路線路。將黏著促進層(通常為鈦或氮化鈦)施加至基板表面以將金屬黏附至介電表面並避免金屬與介電材料發生反應。接下來，使用化學氣相沈積製程沈積鎢以填充孔及/或溝槽。採用化學機械拋光(CMP)以降低鎢上覆層之厚度，以及任一黏著促進層及/或擴散障壁層之厚度，直至獲得暴露二氧化矽表面之升高部分之平坦表面。該等通道及溝槽仍填充有形成電路互連之導電性鎢。

用於鎢及其他金屬之CMP之拋光組合物通常具有酸性pH值。此等拋光組合物通常以顯著低於金屬之速率使介電層平坦化。隨著移除上覆金屬層，從而暴露下伏介電表面，在更緩慢地平坦化該介電表面之同時繼續移除剩餘在孔及/或溝槽中之金屬，此導致孔及/或溝槽中金屬之侵蝕及基板表面之後繼非平坦化。因此，此項技術中需要在一單個拋光步驟中以類似速率有效拋光金屬與介電材料兩者之拋光組合物及方法。

【發明內容】

本發明提供一種主要由以下各物組成之化學機械拋光組合物：(a)砂石，其具有10 nm至40 nm之平均一階粒徑；(b)氧化劑，其係由過氧化氫、尿素過氧化氫、過碳酸鹽、過氧化苯甲醯、過氧乙酸、過氧化鈉、過氧化二第三丁基、單過氧硫酸鹽、二過氧硫酸鹽、鐵(III)化合物，及其組合組成之群中選出；(c)四級銨化合物，其包含具有結構 $R_1R_2R_3R_4N^+$ 之陽離子，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係獨立地由 C_2 - C_6 烷基及 C_7 - C_{12} 芳基烷基組成之群中選出；及(d)水，其中該拋光組合物具有1至5之pH值。

本發明亦提供一種化學機械拋光一基板之方法，該方法包含：(i)使基板與一拋光墊及主要由以下各物組成之化學機械拋光組合物相接觸：(a)砂石，其具有10 nm至40 nm之平均一階粒徑；(b)氧化劑，其係由過氧化氫、尿素過氧化氫、過碳酸鹽、過氧化苯甲醯、過氧乙酸、過氧化鈉、過氧化二第三丁基、單過氧硫酸鹽、二過氧硫酸鹽、鐵(III)

化合物，及其組合組成之群中選出；(c)四級銨化合物，其包含具有結構 $R_1R_2R_3R_4N^+$ 之陽離子，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係獨立地由 C_2 - C_6 烷基及 C_7 - C_{12} 芳基烷基組成之群中選出；及(d)水，其中該拋光組合物具有1至5之pH值；(ii)相對於該基板移動該拋光墊，其中該化學機械拋光組合物位於該基板與該拋光墊之間；及(iii)研磨該基板之至少一部分以拋光該基板。

【實施方式】

本發明提供一種主要由以下各物組成之化學機械拋光組合物：(a)矽石，其具有10 nm至40 nm之平均一階粒徑；(b)氧化劑，其係由過氧化氫、尿素過氧化氫、過碳酸鹽、過氧化苯甲醯、過氧乙酸、過氧化鈉、過氧化二第三丁基、單過氧硫酸鹽、二過氧硫酸鹽、鐵(III)化合物，及其組合組成之群中選出；(c)四級銨化合物，其包含具有結構 $R_1R_2R_3R_4N^+$ 之陽離子，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係獨立地由 C_2 - C_6 烷基及 C_7 - C_{12} 芳基烷基組成之群中選出；及(d)水，其中該拋光組合物具有1至5之pH值。

拋光組合物含有矽石作為研磨劑。矽石可為任何適當形式之矽石。矽石之有用形式包括(但不限於)：煙霧狀矽石、沈澱矽石及縮聚化矽石。較佳地，該矽石為縮聚化矽石。縮聚化矽石顆粒通常藉由縮合 $Si(OH)_4$ 以形成膠體顆粒而製備。舉例而言，可藉由水解高純度烷氧矽烷或藉由酸化矽酸鹽水溶液而獲得前驅物 $Si(OH)_4$ 。此等研磨顆粒可根據美國專利第5,230,833號而製備，或可作為各種市售

產品中之任何一種而獲得，該等市售產品為諸如Fuso PL-1、PL-2及PL-3產品，及Nalco 1050、2327及2329產品，以及其他可購自DuPont、Bayer、Applied Research、Nissan Chemical及Clariant之類似產品。

如此項技術中已所熟知，研磨顆粒在結構之最低階層上包含一階顆粒。一階顆粒係由包含粒子之原子之間的共價鍵形成，並對除最苛性之條件外之所有條件皆係穩定的。在結構之下一階層上，一階顆粒聯合為二階顆粒，通常稱為聚集。聚集顆粒包含一階顆粒且由共價鍵及靜電交互作用而鍵結在一起，且通常對(例如)諸如高剪切混合之機械能輸入導致之降解有抵抗性。在結構之下一階層上，聚集更鬆散地聯合為聚結。通常，聚結可經由機械能輸入而分離為組分聚集。視特定組合物及製備方法而定，一階顆粒及二階顆粒(例如，聚集)可具有球形至橢圓形之範圍內的形狀，且一些聚集可具有延展之鏈狀結構。舉例而言，熱解或煙霧狀砂石通常以具有鏈狀結構之聚集的形式存在。沈澱砂石(例如，藉由中和矽酸鈉而製備之砂石)具有聚集結構，其中近似為球形之一階顆粒聯合為類似"葡萄束"之聚集。一階研磨顆粒及聚集一階顆粒(例如，二階顆粒)能以其平均粒徑作為特徵。在此方面，粒徑指封圍顆粒之最小球體的直徑。應注意：在某些狀況下可製備單分散砂石顆粒，其中單分散顆粒實質上為非聚集的。

研磨劑通常具有10 nm或10 nm以上(例如，15 nm或15 nm以上，或者20 nm或20 nm以上)之平均一階粒徑。較佳

地，研磨劑具有40 nm或40 nm以下(例如，35 nm或35 nm以下，或者30 nm或30 nm以下)之平均一階粒徑。更佳地，研磨劑具有10 nm至40 nm，或15 nm至35 nm之平均一階粒徑。

當研磨劑包含一階顆粒之聚集時，研磨劑通常具有20 nm或20 nm以上(例如，30 nm或30 nm以上、或者40 nm或40 nm以上、或者50 nm或50 nm以上)之平均聚集粒徑。較佳地，研磨劑具有150 nm或150 nm以下(例如，100 nm或100 nm以下、或者90 nm或90 nm以下、或者80 nm或80 nm以下)之平均聚集粒徑。更佳地，研磨劑具有20 nm至150 nm、或30 nm至100 nm、或40 nm至90 nm、或50 nm至80 nm之平均聚集粒徑。

合意地，研磨劑懸浮在拋光組合物中，更特定而言，懸浮在拋光組合物之水中。當研磨劑懸浮於拋光組合物中時，該研磨劑較佳係膠體穩定的。術語"膠體"指研磨顆粒在水中之懸浮體。膠體穩定性指彼懸浮體隨時間逝去之保持。在本發明之內容中，若當將研磨劑置入100 ml量筒中且允許保持不擾動達2個小時的時間時，在量筒之底部50 ml中之顆粒濃度(以g/ml為單位之[B])與在量筒之頂部50 ml中之顆粒濃度(以g/ml為單位之[T])之間的差除以研磨劑組合物中顆粒的初始濃度(以g/ml為單位之[C])小於或等於0.5(亦即， $\{[B] - [T]\} / [C] \leq 0.5$)，則認為研磨劑係膠體穩定的。合意地， $[B] - [T] / [C]$ 之值小於或等於0.3，且較佳小於或等於0.1。

任何適當量之矽石可存在於拋光組合物中。通常，0.1重量%或0.1重量%以上(例如，0.5重量%或0.5重量%以上、或者1重量%或1重量%以上、或者2重量%或2重量%以上)之矽石可存在於拋光組合物中。拋光組合物中之矽石的量較佳不超過10重量%，且更佳地不超過8重量%。甚至更佳地，矽石將包含拋光組合物的0.5重量%至10重量%(例如，1重量%至8重量%)。

拋光組合物含有作用於銅，亦即，使銅氧化之氧化劑。氧化劑係由過氧化氫、尿素過氧化氫、過碳酸鹽、過氧化苯甲醯、過氧乙酸、過氧化鈉、過氧化二第三丁基、單過氧硫酸鹽、二過氧硫酸鹽、硝酸鹽、鐵(III)化合物，及其組合組成之群中選出。除鐵(III)化合物外，在本文中將所述之氧化劑稱為每一類型氧化劑。當拋光組合物含有硝酸鹽時，拋光組合物通常亦含有自特定組選出之至少一種其他氧化劑。較佳地，氧化劑係由過氧化氫、鐵(III)化合物，及其組合組成之群中選出。更佳地，氧化劑係過氧化氫與鐵(III)化合物之組合，最佳地係過氧化氫與硝酸鐵之組合。

拋光組合物可含有任何適當量之氧化劑。拋光組合物通常含有0.1重量%或0.1重量%以上(例如，0.5重量%或0.5重量%以上、或者1重量%或1重量%以上、或者1.5重量%或1.5重量%以上)之氧化劑。較佳地，拋光組合物含有10重量%或10重量%以下(例如，9重量%或9重量%以下、或者8重量%或8重量%以下、或者7重量%或7重量%以下)之氧化

劑。

當拋光組合物含有每一類型氧化劑與鐵(III)化合物之組合時，拋光組合物通常將含有 1 ppm 或 1 ppm 以上(例如，5 ppm 或 5 ppm 以上、或者 10 ppm 或 10 ppm 以上、或者 20 ppm 或 20 ppm 以上)之鐵(III)化合物。較佳地，於拋光組合物中存在 100 ppm 或 100 ppm 以下(例如，90 ppm 或 90 ppm 以下、或者 80 ppm 或 80 ppm 以下)之鐵(III)化合物。在此一情況下，拋光組合物合意地含有一定量之每一類型氧化劑(如針對氧化劑而大致陳述)。在不希望被任何特定理論約束的情況下，當拋光組合物用以拋光包含金屬之基板時，咸信鐵(III)化合物用以藉由自金屬接受電子從而被還原為鐵(II)化合物而使金屬氧化。每一類型化合物用以使鐵(II)化合物再氧化為鐵(III)化合物，但每一類型氧化劑除了其作為鐵(III)化合物之再氧化劑之作用之外可能直接使金屬氧化。

拋光組合物含有包含具有結構 $R_1R_2R_3R_4N^+$ 之陽離子之四級銨化合物，其中四烷基銨陽離子之 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 基團係獨立地由直鏈、分支鏈、或環狀 C_2 - C_6 烷基或 C_7 - C_{12} 芳基烷基殘基組成之群中選出。四級銨化合物包含任何適當之陰離子。適當之陰離子之實例包括：氫氧化物、氯化物、溴化物、碘化物、硝酸鹽、硫酸鹽、硫酸氫鹽、磷酸鹽、磷酸氫鹽、磷酸二氫鹽，及磺酸鹽(例如，對甲苯磺酸鹽)。在一些實施例中，拋光組合物可包含兩種或兩種以上之四級銨化合物，該等四級銨化合物如本文所陳述。

適當之四烷基銨陽離子包括：四乙基銨、四丙基銨、四丁基銨、四戊基銨、四己基銨、苄基三甲基銨及類似者。較佳地，四烷基銨陽離子為四乙基銨、四丙基銨，或四丁基銨。適當之四烷基銨化合物之特定實例包括(但不限於)：氫氧化四乙基銨、硝酸四乙基銨，氫氧化四丙基銨、硝酸四丙基銨、氫氧化四丁基銨及硝酸四丁基銨。

應瞭解：拋光組合物中之四烷基銨化合物之特定性質將視與用以製備拋光組合物之四烷基銨化合物相關聯之特定陰離子及拋光組合物之pH值而定。舉例而言，若使用氫氧化四烷基銨配製拋光組合物且在使用點(例如，在使用拋光組合物拋光之基板之表面上)之拋光組合物之pH值係酸性的(亦即，其中拋光組合物之pH值小於7)，則因氫氧化物與用以調整拋光組合物之pH值之特定酸的快速酸鹼反應，氫氧化物之平衡濃度相對於由氫氧化四烷基銨所供應之氫氧化物的初始濃度將會降低。因此，在一酸性pH值上，存在於拋光組合物中之實際四烷基銨化合物將包含用以調整拋光組合物之pH值之酸的共軛鹼。舉例而言，在水中包含氫氧化四烷基銨之藉由硝酸調整至pH值為3的拋光組合物將包含在彼特定pH值上之硝酸四烷基銨。

拋光組合物可含有任何適當量之四價化合物。通常，10 ppm或10 ppm以上(例如，100 ppm或100 ppm以上)之四價化合物將存在於拋光組合物中。更為通常地，250 ppm或250 ppm以上(例如，500 ppm或500 ppm以上)之四價化合物將存在於拋光組合物中。四價化合物之量通常將不超過

5000 ppm(例如，將不超過2500 ppm)。較佳地，四價化合物之量為250 ppm至2500 ppm(例如，500 ppm至2250 ppm，或者750 ppm至2000 ppm)。

拋光組合物合意地具有9或9以下(例如，8或8以下，或者6或6以下，或者4或4以下)之pH值。較佳地，該拋光組合物具有1或1以上(例如，2或2以上)之pH值。甚至更佳地，拋光組合物具有2至5(例如，2至4)之pH值。拋光組合物視情況可含有pH值調整劑，例如，硝酸或氫氧化鉀。拋光組合物視情況可含有pH值緩衝系統，例如，鄰苯二甲酸氫鉀。此項技術中已熟知許多此等pH值緩衝系統。

當拋光組合物含有鐵(III)化合物與每一類型氧化劑之組合時，拋光組合物視情況可包含穩定劑。已熟知在不使用穩定劑的情況下，過氧化氫及其他每一類型氧化劑在包括鐵(III)化合物之許多金屬離子存在時係不穩定的。在沒有穩定劑的情況下，金屬離子或離子與每一類型氧化劑可以隨著時間逝去以降解每一類型氧化劑之方式而反應。

適當之穩定劑改良每一類型氧化劑之穩定性但並不實質地影響化學機械拋光組合物的化學性質，此係在於穩定劑之存在大體上不影響拋光組合物在用以化學機械拋光給定基板時所展現的移除速率。有用之穩定劑包括(但不限於)：磷酸、有機酸(例如，丙二酸、檸檬酸、己二酸、草酸、鄰苯二甲酸，及乙二胺四乙酸)、腈，及能夠結合至金屬離子並降低其與每一化合物之反應性之其他配位體。應瞭解：前述酸可以鹽(例如，金屬鹽、銨鹽，或其類似

者)、酸或作為其部分鹽之形式存在。舉例而言，丙二酸鹽包括丙二酸以及其單鹽及雙鹽。較佳之穩定劑係由丙二酸、檸檬酸、己二酸、草酸，及其混合物組成之群中選出。尤其較佳之穩定劑係丙二酸。

穩定劑可以任何適當之量存在於拋光組合物中。合意地，穩定劑之量係基於存在於組合物中之鐵(III)化合物之量。較佳地，穩定劑之量將為與鐵(III)化合物之量比較之1莫耳當量或1莫耳以上(例如，2莫耳當量或2莫耳以上)。穩定劑之量將通常為與鐵(III)化合物之量比較之少於5莫耳當量。

拋光組合物視情況可含有殺生物劑以在儲存期間抑制拋光組合物中之細菌生長。適當之殺生物劑之非限制性實例包括來自Rohm及Haas，Philadelphia，PA之Kathon[®]殺生物劑。

合意地，拋光組合物不含有腐蝕抑制劑。在本發明之內容中，腐蝕抑制劑係當被添加至拋光組合物時，起到降低使用本發明性拋光組合物所拋光之金屬之移除速率及/或靜態蝕刻速率之作用的組份。腐蝕抑制劑之實例包括陰離子界面活性劑、非離子界面活性劑、兩性界面活性劑及聚合物、以及雜環式有機化合物。陰離子界面活性劑包括具有係由磺酸鹽、硫酸鹽、羧酸鹽、磷酸鹽，及其衍生物組成之群中選出之官能團的界面活性劑。非離子界面活性劑包括矽基化合物、氟基化合物、酯、環氧乙烷衍生物、乙醇、乙氧基化物、乙醚、苷類，及其衍生物。兩性界面活

性劑包括聚羧酸鹽、聚丙烯醯胺、纖維素、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯啉酮，及其衍生物。充當腐蝕抑制劑之雜環式有機化合物之實例包括諸如咪唑及其衍生物之唑，及諸如苯并三唑、甲苯并三唑之三唑，及其類似物。

可藉由任何適當之技術製造化學機械拋光組合物，該等技術中之許多技術已為熟習此項技術者所熟知。舉例而言，矽石、氧化劑及四級銨化合物可在將拋光組合物塗覆至基板前在水中組合，或者可在基板拋光前或基板拋光期間以(例如)水分散液或水溶液之形式將其分別塗覆至拋光墊或基板。大體上，拋光組合物之組份可藉由以任何順序組合成份而製備。如本文中所使用之術語“組份”包括個別成份(例如，矽石、氧化劑、四級銨化合物等)以及成份之任何組合。

舉例而言，氧化劑與四級銨化合物可以預定濃度在水中組合並混合直至此等組份完全溶解。繼而可添加矽石之濃縮分散液，且稀釋混合物以在最終之拋光組合物中給出所要之矽石濃度。視情況可在製備拋光組合物期間之任何時間(例如在添加氧化劑及四級銨化合物之前或之後，及在添加矽石之前或之後)將穩定劑、殺生物劑及/或pH值調整劑添加至拋光組合物，並且藉由任何能夠將成份併入拋光組合物中之方法而混合。若需要，則可過濾混合物以在使用前移除諸如聚結矽石或其他污染物之較大顆粒污染物。

可在使用前製備拋光組合物，其中一或多種組份(諸如氧化劑)僅在使用前(例如，在使用前之1分鐘內、或在使用

前之5分鐘內、或在使用前之1小時內、或在使用前之24小時內、或在使用前之7天內)被添加至拋光組合物中。舉例而言，當拋光組合物含有每一類型氧化劑及鐵(III)化合物時，每一類型氧化劑可在存在鐵(III)化合物之條件下分解。在此情況下，每一類型氧化劑或鐵(III)化合物可在使用前(例如，在使用前之1分鐘內、或在使用前之5分鐘內、或在使用前之1小時內、或在使用前之24小時內、或在使用前之7天內)即刻添加至拋光組合物。

可將化學機械拋光組合物作為含有矽石、氧化劑、四級銨化合物及水之一包系統供應。視情況可將一或多種氧化劑置放在第二或第三容器中。此外，第一或第二容器中之組份可為乾燥形式，而在相應容器中之組份可為水分散液形式。若氧化劑為固體，則其可以乾燥形式或作為水混合物而分別自拋光組合物之其他組份供應。拋光組合物之組份之其他兩容器或三個或三個以上容器組合係在一般熟習此項技術者之知識範圍內。

亦可將拋光組合物提供為濃縮物，其意欲在使用前經合適量之水稀釋。在此實施例中，拋光組合物濃縮物可含有一定量之矽石、氧化劑、四級銨化合物及水以便以合適量之水稀釋該濃縮物之後，拋光組合物之各組份將以在上文中針對各組份所陳述之合適範圍內的量存在於拋光組合物中。舉例而言，矽石、氧化劑及四級銨化合物可各以大於上文中針對各組份所陳述之濃度2倍(例如，3倍、4倍或5倍)的量存在於濃縮物中以便當以等體積的水(例如，分別

以2倍等體積的水、3倍等體積的水、或4倍等體積的水)稀釋濃縮物時，各組份將以上文中針對各組份所提出之範圍內的量存在於拋光組合物中。此外，如一般熟習此項技術者所理解，濃縮物可含有合適分率之水存在於最終拋光組合物中，以便確保氧化劑、四級銨化合物，及其他可選組份(例如，穩定劑及/或殺生物劑)至少部分或全部溶解在濃縮物中。在另一實施例中，拋光組合物濃縮物可含有一定量之矽石、四級銨化合物，及水以便在水中以合適量之氧化劑溶液稀釋濃縮物時，拋光組合物之各組份將以上文中針對各組份所陳述之合適範圍內的量而存在於拋光組合物中。

儘管拋光系統之組份可在使用前或甚至在使用前不久充分組合，但拋光組合物之組份可在使用點或接近使用點組合。如本文中所使用，術語"使用點"指拋光組合物與基板表面接觸之點。當使用使用點混合組合拋光組合物之組份時，拋光組合物之組份分別儲存於兩個或兩個以上儲存元件中。

為了在使用點或接近使用點混合包含在儲存元件中之拋光組合物的組份，儲存元件通常具備一或多個自各儲存元件導引至拋光組合物之使用點(例如，壓板或基板表面)之流線。術語"流線"意謂自個別儲存容器至其中儲存之組份之使用點的流動路徑。該或該等流線可各自直接導引至使用點，或在使用一個以上流線之狀況下，可在任一點將兩個或兩個以上流線組合為導引至使用點之一單個流線。此

外，一或多個流線(例如，個別流線或組合流線)中之任一者在到達組份之使用點之前，可首先被導引至其他元件(例如，抽汲元件、量測元件、混合元件等)中之一或多元件。拋光組合物之組份傳遞至基板之表面之流動速率(亦即，拋光組合物之特定組份之傳遞量)在拋光製程之前及/或在拋光製程期間可改變，使得拋光組合物之拋光特徵(例如，拋光速率)改變。

可將拋光組合物之組份獨立地傳遞至使用點(例如，可將組份傳送至在拋光製程期間在上面混合該等組份之基板表面)，或在傳遞至使用點即刻之前可將組份組合。若組份在到達使用點前不到10秒鐘、較佳在到達使用點前不到5秒鐘、更佳在到達使用點前不到1秒鐘，或甚至與組份在使用點之傳遞(例如，將組份在分配器處組合)同時組合，則組份係在"傳遞至使用點即刻之前"組合。若組份在使用點5 m內(諸如在使用點1 m內)或甚至在使用點10 cm內(例如，在使用點1 cm內)組合，則組份亦在"傳遞至使用點即刻之前"組合。

當拋光組合物之兩種或兩種以上之組份在到達使用點前組合時，該等組份可在流線中組合且傳遞至使用點而不使用混合元件。或者，該等流線中之一或多個流線可導引入一混合元件中以促進該等組份中之兩種或兩種以上之組份的組合。可使用任何適當之混合元件。舉例而言，混合元件可為該等組份中之兩種或兩種以上之組份流動經過之噴嘴或噴口(例如，高壓噴嘴或噴口)。或者，混合元件可為

包含一或多個入口及至少一個出口之容器型混合元件，其中拋光組合物中之兩種或兩種以上之組份經由該或該等入口引入至混合器中，且該等經混合之組份經由該出口離開該混合器以直接或經由設備之其他組件(例如經由一或多個流線)傳遞至使用點。此外，混合元件可包含一個以上之腔室，各腔室具有至少一個入口及至少一個出口，其中在各腔室中將兩種或兩種以上組份組合。若使用一容器型混合元件，則該混合元件較佳包含一混合機構以進一步促進組份之組合。混合機構係此項技術中普遍已知且包括攪拌器、摻合器、攪動器、攪拌擋板、噴氣系統、振動器等。

本發明進一步提供一種化學機械拋光一基板之方法，其包含：(i)將基板與拋光墊及如本文所描述之拋光組合物相接觸；(ii)相對於該基板移動該拋光墊，其中該拋光組合物位於該基板與該拋光墊之間；及(iii)研磨該基板之至少一部分以拋光該基板。

本發明之方法可用以拋光任何適當之基板，且對拋光包含諸如金屬氧化物、多孔金屬氧化物及玻璃(例如，硼磷矽玻璃)之絕緣層的基板尤其有用。適當之金屬氧化物包括氧化矽。當絕緣層包含氧化矽時，氧化矽可衍生自任何適當之前驅物。氧化矽較佳衍生自矽烷前驅物，更佳衍生自諸如正矽酸四乙酯(TEOS)之經氧化之矽烷前驅物。可使用任何適當之方法，例如藉由正矽酸四乙酯之電漿促進沈積(PETEOS)來製備氧化矽。

本發明之方法可用以拋光包含介電層之任何適當基板。就彼方面而言，本發明性方法結合層間介電(ILD)拋光係有用的。本發明性方法對於拋光包含絕緣層並進一步包含係由鎢、銅、鈹、氮化鈹、鋁、鈦、氮化鈦，及其組合組成之群中選出之金屬的基板尤其有用，且對於拋光包含氧化矽及鎢的基板尤其有用。適當之基板包括用於半導體工業之晶圓。拋光組合物尤其適於平坦化或拋光包含已經歷所謂之鑲嵌處理之鎢及氧化矽的基板。鑲嵌處理通常涉及提供矽基板，在該矽基板上沈積一層氧化矽且繼而沈積一黏著層(例如，鈦或氮化鈦)。溝槽及/或通道之圖案係由光微影界定在基板之頂層上，且繼而蝕刻圖案化區域以在基板表面中提供溝槽及/或通道。基板藉由鎢塗飾以填充溝槽及/或通道，且使用拋光組合物藉由化學機械拋光移除過量之鎢，使得溝槽及/或通道中之鎢大體上與駐留在基板表面上之氧化矽齊平。合意地，使用本發明之拋光組合物進行基板拋光以移除鎢並暴露氧化矽，較佳地使得鎢被大體上移除且二氧化矽足夠地平坦化而無基板表面上之鎢的過量侵蝕。有利地，當拋光組合物包含低含量之氧化劑、或甚至大體上不包含氧化劑時，在移除過量鎢之後可使用拋光組合物磨光基板，或者可使用拋光組合物化學機械拋光介電層(例如，包含層間介電之基板)。

本發明之拋光方法尤其適於結合化學機械拋光(CMP)設備使用。通常該設備包含：一壓板，其在使用時處於運動中並具有由環形、線性或圓形運動產生之速度；一拋光

墊，其與該壓板接觸且在運動中時隨壓板移動，及；一載體，其藉由接觸拋光墊之表面且相對於拋光墊之表面移動而固持待拋光之基板。藉由將基板置放為與拋光墊及本發明性拋光組合物相接觸及接下來使拋光墊相對於基板進行移動以便研磨基板之至少一部分以拋光基板而發生基板之拋光。

可連同任何適當之拋光墊(例如，拋光表面)使用本發明性拋光組合物拋光基板。適當之拋光墊包括(例如)編織及非編織拋光墊。此外，適當之拋光墊可包括具有不同密度、硬度、厚度、壓縮係數、壓縮時之回跳能力，及壓縮模數之任何適當之聚合物。適當之聚合物包括(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、聚胺酯、聚苯乙烯、聚丙烯、其共同形成之產物，及其混合物。

合意地，CMP設備另外包含一原位拋光端點偵測系統，該等系統中之許多系統在此項技術中已熟知。用於藉由分析自工件之表面反射之光或其他輻射以檢測及監控拋光製程之技術係此項技術中所已知。舉例而言，美國專利第5,196,353號、美國專利第5,433,651號、美國專利第5,609,511號、美國專利第5,643,046號、美國專利第5,658,183號、美國專利第5,730,642號、美國專利第5,838,447號、美國專利第5,872,633號、美國專利第5,893,796號、美國專利第5,949,927號，及美國專利第5,964,643號中描述了此等方法。合意地，相對於所拋光之

工件檢測或監控拋光製程之進展能夠判定拋光端點，亦即，相對於特定工件判定何時終止拋光製程。

此實例進一步說明本發明，但當然不應解譯為以任何方式限制本發明之範疇。

實例

在此實例中，拋光實驗大體涉及在基板對拋光墊之17.5 kPa (2.5 psi)下壓力、22.5 kPa (3.3 psi)之次載體壓力、17.5 kPa (2.5 psi)之背面壓力、22.5 kPa (3.3 psi)之環壓力、100 rpm之壓板速度、55 rpm之載體速度、150 mL/min之拋光組合物流動速率，及同心刻溝CMP墊之外部調節下，使用市售拋光工具。

此實例展示以本發明之拋光組合物觀測之縮聚化矽石之平均一階粒徑對二氧化矽之移除速率之影響。

分別使用三種不同之拋光組合物(組合物A-C)拋光類似之二氧化矽層。該等拋光組合物中之每一者均包含8重量%之縮聚化矽石、1000 ppm之氫氧化四丁銨、65 ppm之丙二酸、0.0506重量%之硝酸鐵、26 ppm之Kathon[®]殺生物劑，及2重量%之過氧化氫，pH值為3.3。所使用之縮聚化矽石為Fuso Chemical Co., Osaka, Japan的PL-2、PL-5及PL-7產品。組合物A(本發明)進一步包含8重量%之具有25 nm之平均一階顆粒直徑之矽石(Fuso PL-2)。組合物B(比較性)進一步包含8重量%之具有50 nm之平均一次顆粒直徑之矽石(Fuso PL-5)。組合物C(比較性)進一步包含8重量%之具有70 nm之平均一階顆粒直徑之矽石(Fuso PL-7)。

在拋光組合物之使用之後，測定二氧化矽("氧化物")之移除速率。表中提出了結果。

表：矽石一階粒徑對二氧化矽移除速率之影響

拋光組合物	矽石平均一階粒徑(nm)	氧化物速率(Å/min)
A	25	2525
B	50	1129
C	70	774

表中所示之結果說明：與具有50 nm或70 nm之平均一階粒徑之縮聚化矽石相比較，具有25 nm之平均一階粒徑之縮聚化矽石之使用在二氧化矽層面之拋光中提供了顯著促進之移除速率。



十、申請專利範圍：

1. 一種用於拋光包含絕緣層且進一步包含金屬之基板之化學機械拋光組合物，其主要由以下各物組成：

- (a) 矽石，其具有10 nm至40 nm之平均一階粒徑；
- (b) 氧化劑，其係過氧化氫與鐵(III)化合物之組合；
- (c) 四級銨化合物，其包含具有結構 $R_1R_2R_3R_4N^+$ 之陽離子，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係獨立地由 C_2 - C_6 烷基及 C_7 - C_{12} 芳基烷基組成之群中選出；
- (d) 穩定劑，其包含有機酸；及
- (e) 水，

其中該拋光組合物具有1至5之pH值。

2. 如請求項1之拋光組合物，其中該矽石係縮聚化矽石。
3. 如請求項2之拋光組合物，其中該矽石係以0.1重量%至10重量%之量存在。
4. 如請求項3之拋光組合物，其中該矽石係以0.5重量%至8重量%之量存在。
5. 如請求項1之拋光組合物，其中該鐵(III)化合物係硝酸鐵。
6. 如請求項5之拋光組合物，其中該過氧化氫係以1重量%至10重量%之量存在，且該硝酸鐵係以0.1 ppm至100 ppm之量存在。
7. 如請求項1之拋光組合物，其中該四級銨化合物係以100 ppm至5000 ppm之量存在。
8. 如請求項7之拋光組合物，其中該四級銨化合物包含由

四乙基銨、四丙基銨、四丁基銨，及四戊基銨組成之群中選出之陽離子。

9. 一種化學機械拋光一包含絕緣層且進一步包含金屬之基板之方法，該方法包含：

(i) 使一基板與一拋光墊及主要由以下各物組成之化學機械拋光組合物相接觸：

(a) 矽石，其具有10 nm至40 nm之平均一階粒徑；

(b) 氧化劑，其係過氧化氫與鐵(III)化合物之組合；

(c) 四級銨化合物，其包含具有結構 $R_1R_2R_3R_4N^+$ 之陽離子，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係獨立地由 C_2 - C_6 烷基及 C_7 - C_{12} 芳基烷基組成之群中選出；

(d) 穩定劑，其包含有機酸；及

(e) 水，

其中該拋光組合物具有1至5之pH值，

(ii) 相對於該基板移動該拋光墊，其中該化學機械拋光組合物位於該基板與該拋光墊之間，及

(iii) 研磨該基板之至少一部分以拋光該基板。

10. 如請求項9之方法，其中該矽石係縮聚化矽石。

11. 如請求項10之方法，其中該矽石係以0.1重量%至10重量%之量存在。

12. 如請求項11之方法，其中該矽石係以0.5重量%至8重量%之量存在。

13. 如請求項9之方法，其中該鐵(III)化合物係硝酸鐵。

14. 如請求項13之方法，其中該過氧化氫係以0.1重量%至10

重量%之量存在，且該硝酸鐵係以1 ppm至100 ppm之量存在。

15. 如請求項9之方法，其中該四級銨化合物係以100 ppm至5000 ppm之量存在。

16. 如請求項15之方法，其中該四級銨化合物包含由四乙基銨、四丙基銨、四丁基銨，及四戊基銨組成之群中選出之陽離子。

17. 如請求項9之方法，其中該基板包含氧化矽。

18. 如請求項17之方法，其中該基板進一步包含由鎢、銅、鉭、氮化鉭、鋁、鈦、氮化鈦，及其組合組成之群中選出之金屬。