

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 3/14 (2006.01)

H01L 21/304 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710193445.6

[43] 公开日 2008 年 7 月 16 日

[11] 公开号 CN 101220256A

[22] 申请日 2007. 11. 27

[21] 申请号 200710193445.6

[30] 优先权

[32] 2006. 11. 27 [33] JP [31] 2006 - 318670

[71] 申请人 福吉米股份有限公司

地址 日本岐阜县各务原市

[72] 发明人 河村笃纪 佐藤英行 服部雅幸

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 熊玉兰 李平英

权利要求书 1 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

研磨用组合物和研磨方法

[57] 摘要

本发明提供更适合研磨含有钨的晶片的用途的研磨用组合物, 以及使用该研磨用组合物的研磨方法。本发明的研磨用组合物含有胶体二氧化硅和过氧化氢。研磨用组合物的 pH 为 5 ~ 8.5, 研磨用组合物中铁离子浓度为 0.02ppm 以下。研磨用组合物优选进一步含有磷酸或磷酸盐。

1. 研磨用组合物，其特征在于，该研磨用组合物含有胶体二氧化硅和过氧化氢，pH 为 5 ~ 8.5，研磨用组合物中的铁离子浓度为 0.02 ppm 以下。

2. 权利要求 1 的研磨用组合物，该研磨用组合物中进一步含有磷酸或磷酸盐。

3. 权利要求 1 或 2 的研磨用组合物，其特征在于，对钨膜的研磨速度与对硅氧化膜的研磨速度之比为 3 以上。

4. 权利要求 1 ~ 3 中任一项的研磨用组合物，其中，使用研磨用组合物进行研磨后的晶片上的硅氧化膜的损耗偏差为 20 nm 以下。

5. 研磨方法，该方法是使用权利要求 1 ~ 4 中任一项的研磨用组合物对含有钨的晶片进行研磨。

研磨用组合物和研磨方法

技术领域

本发明涉及主要在研磨含有钨的晶片的用途、更具体地说是在研磨要形成钨栓(タングステンプラグ)的、具有钨图案的晶片的用途中使用的研磨用组合物,以及使用该研磨用组合物的研磨方法。

背景技术

在专利文献1中,作为在研磨含有钨的晶片用途中使用的研磨用组合物,公开了含有过氧化氢等氧化剂、硝酸铁等铁催化剂、以及二氧化硅等磨粒的研磨用组合物。但是,使用该专利文献1的研磨用组合物进行研磨时,无法避免研磨用组合物中铁离子导致的晶片的铁污染问题。另外,专利文献1的研磨用组合物中,无法相对于硅氧化膜选择性地研磨钨膜。

[专利文献1] 日本特开平 10-265766 号公报

发明内容

本发明针对上述情况而设,其目的在于提供更适合研磨含有钨的晶片的用途的研磨用组合物,以及使用该研磨用组合物的研磨方法。

为实现上述目的,本申请第1发明提供一种研磨用组合物,该研磨用组合物含有胶体二氧化硅和过氧化氢,pH为5~8.5,研磨用组合物中铁离子浓度为0.02 ppm以下。

本申请第2发明提供上述第1发明的研磨用组合物,该研磨用组合物中进一步含有磷酸或磷酸盐。

本申请第3发明提供上述第1或第2发明的研磨用组合物,其中,对钨膜的研磨速度与对硅氧化膜的研磨速度之比为3以上。

本申请第4发明提供上述第1~3发明中任一项的研磨用组合物,其中,使用研磨用组合物进行研磨后,可以使晶片上硅氧化膜的损耗(ロス)偏差为0.2 nm以下。

本申请第5发明提供使用上述第1~4发明中任一项的研磨用组合物对含有钨的晶片进行研磨的研磨方法。

本发明可提供更适合研磨含有钨的晶片的用途的研磨用组合物，以及使用该研磨用组合物的研磨方法

具体实施方式

以下说明本发明的一个实施方案。

本实施方案的研磨用组合物如下制备：将胶体二氧化硅和过氧化氢优选与 pH 调节剂一起与水混合，使 pH 为 5~8.5，且使研磨用组合物中铁离子浓度为 0.02 ppm 以下。因此，研磨用组合物含有胶体二氧化硅、过氧化氢和水，优选进一步含有 pH 调节剂。

该研磨用组合物在研磨含有钨的晶片的用途中使用。更具体地说，是在研磨要形成钨栓的、具有钨图案的晶片的用途，特别是在相对于硅氧化膜选择性地研磨钨膜的用途中使用。

上述胶体二氧化硅在 pH 为 5~8.5 的区域内具有相对于硅氧化膜选择性地机械研磨钨膜的作用，发挥使研磨用组合物对钨膜的研磨速度提高的作用。使用热解法二氧化硅或 α -氧化铝等其它磨粒代替胶体二氧化硅时，无法使得用研磨用组合物研磨后的晶片所测定的腐蚀量(エロージョン量)降低至足以实际应用的水平。

作为研磨用组合物中含有的胶体二氧化硅，比起通过硅酸钠法合成的胶体二氧化硅，优选为通过溶胶凝胶法合成的胶体二氧化硅。通过溶胶凝胶法合成的胶体二氧化硅与通过硅酸钠法合成的胶体二氧化硅相比，纯度高、特别是铁离子或钠离子等杂质金属离子的含量少，这一点有利。通过溶胶凝胶法合成胶体二氧化硅可通过将硅酸甲酯溶解于含有甲醇、氨和水的溶剂中使其水解进行。通过硅酸钠法进行的胶体二氧化硅的合成可通过使用硅酸钠作为起始原料，经由离子交换进行。

研磨用组合物中含有的胶体二氧化硅的平均一次粒径优选为 8 nm 以上，更优选 10 nm 以上，进一步优选 12 nm 以上。随着平均一次粒径的增大，胶体二氧化硅机械研磨钨膜的作用增强，因此研磨用组合物对钨膜的研磨速度提高。从该点来讲，如果胶体二氧化硅的平均一次粒径为 8 nm 以上、进一步说为 10 nm 以上、更进一步说为 12 nm 以上，则可以使研磨用组合物对钨膜的研磨速度提高至实际应用中特别合适的水平。

研磨用组合物中含有的胶体二氧化硅的平均一次粒径还优选为 100 nm 以下, 更优选 85 nm 以下, 进一步优选 70 nm 以下。随着平均一次粒径的减小, 胶体二氧化硅的分散性提高, 研磨用组合物中难以产生胶体二氧化硅的沉淀。从该点考虑, 如果胶体二氧化硅的平均一次粒径为 100 nm 以下、进一步说为 85 nm 以下, 更进一步说为 70 nm 以下, 则可以使研磨用组合物中胶体二氧化硅的分散性提高至实际应用中特别适合的水平。如果胶体二氧化硅的平均一次粒径为 70 nm 以下, 则可以抑制由于胶体二氧化硅平均一次粒径过大而可能引起的研磨用组合物对钨膜的研磨速度的降低。以上说明的平均一次粒径的值是根据 BET 法测定的胶体二氧化硅的比表面积计算得出。

研磨用组合物中胶体二氧化硅的含量优选为 10 g/L 以上, 更优选 15 g/L 以上, 进一步优选 20 g/L 以上。随着胶体二氧化硅含量的增加, 研磨用组合物对钨膜的研磨速度提高。从该点考虑, 如果研磨用组合物中胶体二氧化硅的含量为 10 g/L 以上、进一步说为 15 g/L 以上、更进一步说为 20 g/L 以上, 则可以使研磨用组合物对钨膜的研磨速度提高至实际应用中特别合适的水平。

研磨用组合物中胶体二氧化硅的含量还优选为 200 g/L 以下, 更优选 150 g/L 以下, 进一步优选 100 g/L 以下。随着胶体二氧化硅含量的减少, 与研磨用组合物对钨膜的研磨速度相比, 研磨用组合物对硅氧化膜的研磨速度大幅降低, 因此相对于硅氧化膜, 对钨膜的研磨选择性提高。从该点考虑, 如果研磨用组合物中胶体二氧化硅的含量为 200 g/L 以下、进一步说为 150 g/L 以下、更进一步说为 100 g/L 以下, 则相对于硅氧化膜, 可以使研磨用组合物对钨膜的研磨选择性提高至实际应用中特别合适的水平。

上述过氧化氢具有氧化钨膜的作用, 发挥使研磨用组合物对钨膜的研磨速度提高的作用。

研磨用组合物中含有的过氧化氢优选为 EL 级, 即, 为电子工业用高纯度品。

研磨用组合物中过氧化氢的含量优选为 10 g/L 以上, 更优选 30 g/L 以上, 进一步优选 50 g/L 以上。随着过氧化氢含量的增加, 研磨用组合物对钨膜的研磨速度提高。从该点考虑, 如果研磨用组合物中过氧化氢的含量为 10 g/L 以上、进一步说为 30 g/L 以上、更进一步说为 50

g/L 以上, 则可以使研磨用组合物对钨膜的研磨速度提高至实际应用中特别合适的水平。

研磨用组合物中过氧化氢的含量还优选为 200 g/L 以下, 更优选 150 g/L 以下, 进一步优选 100 g/L 以下。随着过氧化氢含量的减少, 研磨用组合物的材料成本可以降低。从该点考虑, 如果研磨用组合物中过氧化氢的含量为 200 g/L 以下、进一步说为 150 g/L 以下、更进一步说为 100 g/L 以下, 则在成本与效果的平衡方面有利。

上述 pH 调节剂可根据需要适当添加, 以使研磨用组合物的 pH 为 5~8.5, 优选 6~8, 更优选 6.5~7.5。

作为 pH 调节剂使用的酸可以是选自硝酸、盐酸、硼酸、硫酸和磷酸的无机酸, 也可以是选自琥珀酸、柠檬酸、苹果酸、甘油酸、扁桃酸、抗坏血酸、谷氨酸、乙醛酸、乙醇酸、乳酸、葡糖酸、酒石酸、马来酸和衣康酸的有机酸。其中, 硝酸在提高研磨用组合物稳定性方面优选, 磷酸在提高研磨用组合物对钨膜的研磨速度方面优选, 柠檬酸在使研磨用组合物中的过氧化氢稳定方面优选。

作为 pH 调节剂使用的碱优选为氨、除季铵盐之外的铵盐、或碱金属氢氧化物, 更优选氢氧化钠以外的碱金属氢氧化物或氨, 最优选氨。使用氨、除季铵盐以外的铵盐、或碱金属氢氧化物时, 与使用其它碱、特别是使用季铵盐的情形相比, 可以获得具有良好的浆料稳定性的研磨用组合物。使用氢氧化钠以外的碱金属氢氧化物或氨时, 可以避免钠离子向硅氧化膜中扩散导致的问题, 使用氨时, 可以避免碱金属离子向硅氧化膜中扩散导致的问题。从容易获得的角度考虑, 氢氧化钠以外的碱金属氢氧化物优选氢氧化钾。

研磨用组合物的 pH 必须为 5 以上。这是由于如果研磨用组合物的 pH 为 5 以上, 则可以抑制研磨用组合物对硅氧化膜的研磨, 相对于硅氧化膜, 可以提高对钨膜的研磨选择性。如果研磨用组合物的 pH 为弱酸性, 则研磨用组合物中胶体二氧化硅的稳定性差, 因此, 为了提高胶体二氧化硅的稳定性, 研磨用组合物的 pH 优选为 6 以上, 更优选 6.5 以上。

研磨用组合物的 pH 还必须为 8.5 以下。这是由于, 如果研磨用组合物的 pH 超过 8.5, 则无法使研磨用组合物对钨膜的研磨速度提高至足以实际应用的水平。为了使研磨用组合物对钨膜的研磨速度提高

至特别合适实际应用的水平，优选研磨用组合物的 pH 为 8 以下，更优选 7.5 以下。

本实施方案可得到以下优点。

- 本实施方案的研磨用组合物含有胶体二氧化硅和过氧化氢，pH 设定为 5~8.5，因此相对于硅氧化膜，可以选择性地研磨钨膜。因此，该研磨用组合物可以减少硅氧化膜的损耗，将硅氧化膜的损耗的偏差抑制在较小范围。由此，研磨后晶片的表面平坦性提高。另外，研磨用组合物中的铁离子浓度为 0.02 ppm 以下，因此可以极力抑制晶片的铁污染。因此，本实施方案的研磨用组合物适合研磨含有钨的晶片的用途，更具体地说，适合研磨要形成钨栓的、具有钨图案的晶片的用途。

- 本实施方案的研磨用组合物中不含有碘酸或高碘酸盐等碘化合物，因此不用担心在研磨中会从研磨用组合物中产生可能腐蚀研磨装置或研磨垫的碘气。

上述实施方案可进行如下变更。

- 上述实施方案的研磨用组合物中可以含有两种以上的胶体二氧化硅，例如含有平均一次粒径不同的两种以上的胶体二氧化硅。

- 上述实施方案的研磨用组合物中可以含有两种以上的 pH 调节剂。

- 上述实施方案的研磨用组合物中可以添加磷酸盐。添加了磷酸盐时，与使用磷酸作为 pH 调节剂的情况相同，可以使研磨用组合物对钨膜的研磨速度提高。研磨用组合物中添加的磷酸盐可以是碱金属的磷酸盐，也可以是磷酸二氢铵等磷酸铵。

- 可以根据需要在上述实施方案的研磨用组合物中添加表面活性剂、水溶性高分子、金属螯合剂。表面活性剂可以是阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂的任意一种。水溶性高分子例如可以是聚丙烯酸、羟乙基纤维素或支链淀粉。金属螯合剂例如可以是乙二胺四乙酸或二亚乙基三胺五乙酸。

- 上述实施方案的研磨用组合物可以是单剂型，也可以是以双剂型为代表的多剂型。制成多剂型时，含有胶体二氧化硅的制剂的 pH 优选为 6~12，更优选 6.5~11。该 pH 过低，则胶体二氧化硅的分散稳定性不好，容易发生凝胶化。相反 pH 过高时，可能引起胶体二氧

化硅的溶解。

· 上述实施方案的研磨用组合物可通过用水稀释研磨用组合物的原液来制备。

· 上述实施方案的研磨用组合物也可以在研磨要形成钨布线的、具有钨图案的晶片的用途中使用。

下面说明本发明的实施例和比较例。

通过将胶体二氧化硅、过氧化氢、酸、碱和磷酸盐与水适当混合来制备实施例 1~16 的研磨用组合物。通过将胶体二氧化硅或其替代品磨粒、过氧化氢或其替代的氧化剂、酸、碱、和磷酸盐或其替代品盐与水适当混合，制备比较例 1~13 的研磨用组合物。各例子的研磨用组合物中的胶体二氧化硅或其替代品磨粒、过氧化氢或其替代的氧化剂、酸、碱、和磷酸盐或其替代品盐的详细内容，以及测定研磨用组合物的 pH 和研磨用组合物中铁离子浓度的结果如表 1 所示。研磨用组合物中的铁离子浓度的测定使用株式会社岛津制作所制造的等离子体发光分析装置“ICPS-8100”。

表 1

	胶体二氧化硅 或其替代磨粒		过氧化氢 或其替代 氧化剂		酸				碱		磷酸盐或 其替代盐		pH	铁离子 浓度 [ppm]
	种类	含量 [g/L]	名称	含量 [g/L]	名称	含量 [g/L]	名称	含量 [g/L]	名称	含量 [g/L]	名称	含量 [g/L]		
实施例 1	胶体二氧化硅*1	50	H ₂ O ₂	70	硝酸	1	柠檬酸	0.4	KOH	0.3	NH ₄ H ₂ PO ₄	0.5	5.3	<0.02
实施例 2	胶体二氧化硅*1	50	H ₂ O ₂	70	硝酸	0.4	柠檬酸	0.4	KOH	0.4	NH ₄ H ₂ PO ₄	0.5	6.2	<0.02
实施例 3	胶体二氧化硅*1	50	H ₂ O ₂	70	硝酸	0.4	-	-	KOH	0.5	NH ₄ H ₂ PO ₄	0.5	7.4	<0.02
实施例 4	胶体二氧化硅*1	50	H ₂ O ₂	70	硝酸	0.1	-	-	KOH	1	NH ₄ H ₂ PO ₄	0.5	8.2	<0.02
实施例 5	胶体二氧化硅*1	50	H ₂ O ₂	70	磷酸	0.4	-	-	NH ₃	0.04	NH ₄ H ₂ PO ₄	0.5	6.0	<0.02
实施例 6	胶体二氧化硅*1	50	H ₂ O ₂	70	磷酸	0.4	乳酸	0.4	NH ₃	0.4	-	-	6.2	<0.02
实施例 7	胶体二氧化硅*1	50	H ₂ O ₂	70	硝酸	0.05	-	-	NH ₃	0.1	NH ₄ H ₂ PO ₄	0.1	7.2	<0.02
实施例 8	胶体二氧化硅*2	50	H ₂ O ₂	70	硝酸	0.3	柠檬酸	0.4	KOH	1	NH ₄ H ₂ PO ₄	0.5	6.1	<0.02
实施例 9	胶体二氧化硅*3	50	H ₂ O ₂	70	硝酸	0.3	柠檬酸	0.4	KOH	1	NH ₄ H ₂ PO ₄	0.5	6.1	<0.02
实施例 10	胶体二氧化硅*4	50	H ₂ O ₂	70	硝酸	0.3	柠檬酸	0.4	KOH	1	NH ₄ H ₂ PO ₄	0.5	6.1	<0.02
实施例 11	胶体二氧化硅*5	50	H ₂ O ₂	70	硝酸	0.3	柠檬酸	0.4	KOH	1	NH ₄ H ₂ PO ₄	0.5	6.1	<0.02
实施例 12	胶体二氧化硅*3 胶体二氧化硅*6	30 20	H ₂ O ₂	70	硝酸	0.2	柠檬酸	0.4	NH ₃	1	NH ₄ H ₂ PO ₄	0.5	7.2	<0.02
实施例 13	胶体二氧化硅*7 胶体二氧化硅*8	25 25	H ₂ O ₂	70	硝酸	0.2	柠檬酸	0.4	NH ₃	1	NH ₄ H ₂ PO ₄	0.5	7.3	<0.02
实施例 14	胶体二氧化硅*1	60	H ₂ O ₂	70	-	-	-	-	NH ₃	0.1	NH ₄ H ₂ PO ₄	1	7.1	<0.02
实施例 15	胶体二氧化硅*3 胶体二氧化硅*9	40 20	H ₂ O ₂	70	-	-	-	-	NH ₃	0.1	NH ₄ H ₂ PO ₄	1	7.1	<0.02
实施例 16	胶体二氧化硅*9	60	H ₂ O ₂	70	-	-	-	-	NH ₃	0.1	NH ₄ H ₂ PO ₄	1	7.1	<0.02
比较例 1	热解法二氧化硅	50	H ₂ O ₂	70	硝酸	0.6	柠檬酸	1	NH ₃	0.9	NH ₄ H ₂ PO ₄	2.5	6.2	<0.02
比较例 2	α-氧化铝	50	H ₂ O ₂	70	硝酸	0.6	柠檬酸	1	NH ₃	0.9	NH ₄ H ₂ PO ₄	2.5	7.2	<0.02
比较例 3	胶体二氧化硅*10	50	硝酸铁	20	-	-	柠檬酸	2	-	-	-	-	2.2	4000
比较例 4	胶体二氧化硅*10	50	H ₂ O ₂ 硝酸铁	40 1	硝酸	1.2	柠檬酸	2	-	-	-	-	2.4	54
比较例 5	胶体二氧化硅*10	50	H ₂ IO ₆	10	-	-	-	-	KOH	1	-	-	2.6	<0.02
比较例 6	胶体二氧化硅*10	50	-	-	硝酸	0.4	柠檬酸	0.4	KOH	0.4	NH ₄ H ₂ PO ₄	0.5	6.2	<0.02
比较例 7	胶体二氧化硅*11	50	H ₂ O ₂	70	-	-	-	-	-	-	NH ₄ NO ₃	2.5	4.5	0.4
比较例 8	胶体二氧化硅*11	50	H ₂ O ₂	70	-	-	-	-	-	-	NH ₄ Cl	2.5	4.5	0.3
比较例 9	胶体二氧化硅*11	50	H ₂ O ₂	70	硝酸	1.2	-	-	-	-	-	-	1.8	0.1
比较例 10	胶体二氧化硅*1	50	H ₂ O ₂	70	硝酸	0.3	柠檬酸	0.4	-	-	NH ₄ H ₂ PO ₄	0.5	2.1	<0.02
比较例 11	胶体二氧化硅*1	50	H ₂ O ₂	70	硝酸	0.3	柠檬酸	0.1	-	-	NH ₄ H ₂ PO ₄	0.5	3.3	<0.02
比较例 12	胶体二氧化硅*1	50	H ₂ O ₂	70	硝酸	0.3	-	-	NH ₃	0.6	NH ₄ H ₂ PO ₄	0.5	9.2	<0.02
比较例 13	胶体二氧化硅*1	50	H ₂ O ₂	70	-	-	-	-	NH ₃	2	NH ₄ H ₂ PO ₄	0.5	10.0	<0.02

表 1 的“胶体二氧化硅或其替代磨粒”栏中，“胶体二氧化硅^{*1}”表示通过溶胶凝胶法得到的平均一次粒径为 28 nm 的胶体二氧化硅，“胶体二氧化硅^{*2}”表示通过溶胶凝胶法得到的平均一次粒径为 23 nm 的胶体二氧化硅，“胶体二氧化硅^{*3}”表示通过溶胶凝胶法得到的平均一次粒径为 36 nm 的胶体二氧化硅，“胶体二氧化硅^{*4}”表示通过溶胶凝胶法得到的平均一次粒径为 44 nm 的胶体二氧化硅，“胶体二氧化硅^{*5}”表示通过溶胶凝胶法得到的平均一次粒径为 67 nm 的胶体二氧化硅，“胶体二氧化硅^{*6}”表示通过溶胶凝胶法得到的平均一次粒径为 22 nm 的胶体二氧化硅，“胶体二氧化硅^{*7}”表示通过溶胶凝胶法得到的平均一次粒径为 90 nm 的胶体二氧化硅，“胶体二氧化硅^{*8}”表示通过溶胶凝胶法得到的平均一次粒径为 11 nm 的胶体二氧化硅，“胶体二氧化硅^{*9}”表示通过溶胶凝胶法得到的平均一次粒径为 10 nm 的胶体二氧化硅，“胶体二氧化硅^{*10}”表示通过溶胶凝胶法得到的平均一次粒径为 30 nm 的胶体二氧化硅，“胶体二氧化硅^{*11}”表示通过硅酸钠法得到的平均一次粒径为 30 nm 的胶体二氧化硅，“热解法二氧化硅”表示平均粒径为 30 nm 的热解法二氧化硅，“ α -氧化铝”表示平均粒径为 190 nm 的 α -氧化铝。

表 1 的“氧化剂”栏中，“ H_2O_2 ”表示过氧化氢，“ H_5IO_6 ”表示原高碘酸。

表 1 的“碱”栏中，“ KOH ”表示氢氧化钾，“ NH_3 ”表示氨。

表 1 的“盐类”栏中，“ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ”表示磷酸二氢铵，“ NH_4NO_3 ”表示硝酸铵，“ NH_4Cl ”表示氯化铵。

下述表 2 的“钨膜的研磨速度”栏和“硅氧化膜的研磨速度”栏表示使用各例子的研磨用组合物，在表 3 所示的研磨条件下对覆盖钨的晶片和覆盖 TEOS 的晶片进行研磨时测定钨膜的研磨速度和硅氧化膜 (TEOS 膜) 的研磨速度的结果。研磨速度是用研磨前后各晶片厚度的差除以研磨时间求出。覆盖钨的晶片 (タングステンブランケットウエハ) 的厚度测定是使用国际电气システムサービス株式会社の片电阻测定计“VR-120”，覆盖 TEOS 的晶片的厚度测定是使用ケーエルエー・テンコール公司的膜厚测定装置“ASET F5x”。

表 2 的“选择比”栏表示由上述求出的钨膜和硅氧化膜的研磨速度计算钨膜的研磨速度与硅氧化膜的研磨速度的比率的结果。

表 2 的“腐蚀”栏表示对使用各例子的研磨用组合物、在表 3 所示的研磨条件下进行研磨的具有钨图案的晶片(株式会社アドバンテック制造)测定腐蚀量的结果。所使用的具有钨图案的晶片由下至上依次设置有 400 nm 厚的 TEOS 膜、20 nm 厚的钛膜、50 nm 的氮化钛膜和 400 nm 厚的钨膜。将具有钨图案的晶片研磨至 TEOS 膜的研磨量达到厚度 80 nm, 在晶片上形成以 0.2 μm 间隔设置的 0.2 μm 宽的钨栓。腐蚀量的测定使用 ケーエルエー・テンコール 公司的接触式表面测定装置 プロファイラ“HRP340”进行。

表 2 的“铁污染”栏表示对使用各例子的研磨用组合物、在表 3 所示的研磨条件下进行研磨后得到的具有钨图案的晶片的铁污染程度进行评价的结果。具体来说, 使用株式会社 テクノス 制造的全反射荧光 X 射线分析装置“TREX620”, 计测研磨后具有钨图案的晶片表面的铁原子个数, 低于 1×10^{10} [个原子/ cm^2] 时, 评价为 ○(良), 为 1×10^{10} [个原子/ cm^2] 以上时评价为 × (不良)。

表 2 的“硅氧化膜损耗的偏差”栏表示对于使用各例子的研磨用组合物、在表 3 所示的研磨条件下进行研磨后得到的具有钨图案的晶片。测定其硅氧化膜的损耗偏差的结果。具体来说, 测定晶片中心附近的中心部分、距离晶片中心 30 nm 附近的中间部分、以及距离晶片边缘 30 nm 附近的边缘部分的硅氧化膜在研磨前后的厚度差, 以该厚度差的最大值和最小值的差作为硅氧化膜损耗的偏差。

表 2 的“浆料稳定性”栏表示对各例子的研磨用组合物的浆料稳定性进行评价的结果, 更具体来说, 将 1 L 各例子的研磨用组合物加入到容量为 1 L 的聚乙烯瓶中, 保持在 80°C 的恒温槽中, 在经过了 1 天时, 如果研磨用组合物中产生沉淀或研磨用组合物发生凝胶化, 则判定为 × (不良); 1 天后没有变化, 但经过一周时有沉淀或凝胶化时则判定为 △(尚可); 即使经过一周也没有沉淀或凝胶化时则评价为 ○(良)。

表 2 的“碘气”栏表示对各例子的研磨用组合物的碘气浓度进行评价的结果。具体来说, 使用理研计器株式会社的碘气浓度检测器“EC-777”测定各例子的研磨用组合物的碘气浓度, 在碘气浓度为 0.1 ppm 以下时评价为 ○(良), 高于 0.1 ppm 时评价为 × (不良)。

表 2

	钨膜的 研磨 速度	硅氧化 膜的 研磨 速度	选择比	腐蚀	铁污染	硅氧化膜 损耗的 偏差	浆料 稳定性	碘气
	[nm/分钟]	[nm/分钟]		[nm]		[nm]		
实施例 1	240	51	4.7	26	○	13	△	○
实施例 2	225	21	10.7	22	○	10	△	○
实施例 3	228	15	15.2	26	○	9	○	○
实施例 4	180	22	8.2	29	○	8	○	○
实施例 5	234	23	10.2	12	○	9	△	○
实施例 6	224	15	14.9	28	○	2	△	○
实施例 7	205	11	18.6	21	○	3	○	○
实施例 8	238	15	15.9	28	○	3	△	○
实施例 9	240	15	16.0	28	○	3	△	○
实施例 10	220	12	18.3	18	○	3	△	○
实施例 11	240	15	16.0	28	○	2	△	○
实施例 12	226	14	16.1	15	○	1	○	○
实施例 13	221	17	13.0	15	○	2	○	○
实施例 14	228	19	12.0	22	○	4	○	○
实施例 15	221	11	20.1	15	○	2	○	○
实施例 16	210	9	23.3	15	○	1	○	○
比较例 1	184	22	8.4	150	○	15	△	○
比较例 2	183	19	9.6	130	○	2	○	○
比较例 3	320	210	1.5	98	×	31	○	○
比较例 4	390	210	1.9	11	×	25	○	○
比较例 5	230	110	2.1	45	○	32	△	×
比较例 6	19	21	0.9	22	○	-	△	○
比较例 7	71	102	0.7	68	×	42	×	○
比较例 8	64	192	0.3	72	×	41	×	○
比较例 9	98	260	0.4	81	×	31	○	○
比较例 10	210	290	0.7	12	○	55	○	○
比较例 11	204	234	0.9	23	○	29	△	○
比较例 12	91	125	0.7	21	○	31	○	○
比较例 13	45	104	0.4	33	○	29	○	○

表 3

研磨机:	单面 CMP 用研磨机 Miria (アプライドマテリアルズ公司制造)
研磨垫:	聚氨酯制层合垫 IC-1000/SubaIV (ロームアンドハース公司)
研磨压力:	6 psi (约 42 kPa)
平台转速:	117 rpm
支座转速:	123 rpm
研磨用组合物的供给速度:	125 mL/分钟

如表 2 所示, 在实施例 1~16 的研磨用组合物中, 钨膜的研磨速度为 100 nm/分钟以上, 得到了足以实际应用的值。硅氧化膜和钨膜之间的选择比也得到了 3 以上的足以实际应用的值。在实施例 1~16 的研磨用组合物中, 对于腐蚀量得到了 40 nm 以下的足以实际应用的水平的值。并且对于硅氧化膜的损耗偏差得到了 20 nm 以下的足以实际应用的水平的值。在实施例 1~16 的研磨用组合物中, 对于铁污染的评价均为良。

与此相对, 比较例 3~13 的研磨用组合物中, 对硅氧化膜和钨膜之间的选择比未得到足以实际应用的水平的值。比较例 1、2 的研磨用组合物中, 对于腐蚀未得到足以实际应用的水平的值。