



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1966594 B

(45) 授权公告日 2013.01.16

(21) 申请号 200610077360.7

(22) 申请日 1998.07.27

(30) 优先权数据

08/901,803 1997.07.28 US

09/086,659 1998.05.29 US

(62) 分案原申请数据

98809580.7 1998.07.27

(73) 专利权人 卡伯特微电子有限公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 史蒂文·K·格鲁姆宾

克里斯托弗·C·斯特赖恩兹

埃里克·W·G·霍格伦

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉 贾静环

(51) Int. Cl.

*C09G 1/00* (2006.01)

*B44C 1/22* (2006.01)

*H01L 21/00* (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1326199 C, 2007.07.11, 权利要求 6 - 16.

审查员 刘晓静

权利要求书 4 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

包括钨侵蚀抑制剂的抛光组合物

(57) 摘要

包括能侵蚀钨的组合物和至少一种钨侵蚀抑制剂的化学机械抛光组合物和浆料,和使用其组合物和浆料抛光含钨基材的方法。

1. 一种化学机械抛光组合物,包括:  
能侵蚀钨的化合物;和  
至少一种钨侵蚀抑制剂,  
其中钨侵蚀抑制剂选自:  
2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、2-乙酰基吡咯、组氨酸、和其组合;  
2-巯基-苯并咪唑、胱氨酸、二硫化四乙基秋兰姆及其组合;  
异硬脂酰基乙基酰亚胺;  
赖氨酸、酪氨酸、谷酰胺、谷胺酸、丝氨酸;  
5-硝基吡啶;  
3,5-二甲基吡啶;  
3,3-二硫代丙酸;  
2,5-二苯基-1,6,6a-三噻戊烷;  
苯基丙氨酸;  
和其组合;  
其中能侵蚀钨的化合物是至少一种氧化剂;  
其中该能够侵蚀钨的氧化剂在总化学机械抛光组合物中的存在量为0.5至50.0重量%,该钨侵蚀抑制剂在总化学机械抛光组合物中的量为0.001-2.0重量%。
2. 权利要求1的化学机械抛光组合物在水溶液。
3. 权利要求1的化学机械抛光组合物,其中能侵蚀钨的组分具有能侵蚀钨的pH。
4. 权利要求1的化学机械抛光组合物,其中能侵蚀钨的化合物的pH大于约4.0。
5. 权利要求1的化学机械抛光组合物,其中氧化剂为至少一种过氧化物。
6. 权利要求5的化学机械抛光组合物,其中过氧化物是过氧化氢。
7. 权利要求6的化学机械抛光组合物,包括约0.1至约50重量%的过氧化氢。
8. 权利要求7的化学机械抛光组合物,包括约0.5至约10重量%的过氧化氢。
9. 权利要求1和3-8中任一项的化学机械抛光组合物,其中能侵蚀钨的化合物是至少一种含氟化合物。
10. 权利要求1和3-8中任一项的化学机械抛光组合物,还包括至少一种金属催化剂。
11. 权利要求10的化学机械抛光组合物,其中金属催化剂为选自具有多个氧化态的无机铁化合物和有机铁化合物的铁催化剂。
12. 权利要求11的化学机械抛光组合物,其中铁催化剂为硝酸铁。
13. 权利要求12的化学机械抛光组合物,包括约0.001至约2.0重量%的硝酸铁催化剂。
14. 权利要求1的化学机械抛光组合物,其中能侵蚀钨的化合物是过氧化氢,以及其中该组合物还包括约0.001至约0.2重量%的铁催化剂。
15. 一种化学机械抛光浆料,包括权利要求1和3-14中任一项的化学机械抛光组合物和至少一种金属氧化物磨料。
16. 权利要求15的化学机械抛光浆料,其中金属氧化物磨料选自氧化铝、氧化铈、氧化锆、氧化硅、氧化钛、氧化锆及其混合物。
17. 权利要求15或16的化学机械抛光浆料,其中磨料为金属氧化物的水分散体。

18. 权利要求 15 的化学机械抛光浆料,其中金属氧化物磨料由具有尺寸分布低于约  $1.0\ \mu\text{m}$  和平均聚集体直径低于约  $0.4\ \mu\text{m}$  的金属氧化物聚集体组成。

19. 权利要求 15 的化学机械抛光浆料,其中金属氧化物磨料由具有初始颗粒尺寸低于  $0.400\ \mu\text{m}$  和表面积约  $10\text{m}^2/\text{g}$  至约  $250\text{m}^2/\text{g}$  的分离的单个金属氧化物球组成。

20. 权利要求 15 的化学机械抛光浆料,其中磨料的表面积为约  $5\text{m}^2/\text{g}$  至约  $430\text{m}^2/\text{g}$ 。

21. 权利要求 20 的化学机械抛光浆料,其中磨料的表面积为约  $30\text{m}^2/\text{g}$  至约  $170\text{m}^2/\text{g}$ 。

22. 权利要求 15 的化学机械抛光浆料,其中磨料为沉淀磨料或煅制磨料。

23. 权利要求 15 的化学机械抛光浆料,其中金属氧化物磨料为二氧化硅。

24. 权利要求 23 的化学机械抛光浆料,其中二氧化硅为煅制二氧化硅。

25. 权利要求 1 和 3-8 中任一项的化学机械抛光组合物,还包括至少一种稳定剂。

26. 权利要求 15 的化学机械抛光浆料,还包括至少一种稳定剂。

27. 权利要求 25 的化学机械抛光组合物或权利要求 26 的化学机械抛光浆料,包括至少一种选自磷酸、邻苯二甲酸、柠檬酸、己二酸、草酸、丙二酸、苯腈和其混合物的稳定剂。

28. 权利要求 27 的化学机械抛光组合物或化学机械抛光浆料,其中稳定剂为约 1 当量 / 催化剂至约 15 当量 / 催化剂的丙二酸。

29. 一种化学机械抛光浆料,包括:

约 1.0 至约 15.0 重量%的二氧化硅;

约 0.001 至约 0.2 重量%的硝酸铁;

约 1.0 至约 10.0 重量%的过氧化氢;

至少一种稳定剂,和

约 0.001 至约 1.0 重量%的至少一种钨侵蚀抑制剂,其中钨侵蚀抑制剂选自:

2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、2-乙酰基吡咯、组氨酸、和其组合;

2-巯基-苯并咪唑、胱氨酸、二硫化四乙基秋兰姆及其组合;

异硬脂酰基乙基酰亚胺;

赖氨酸、酪氨酸、谷酰胺、谷胺酸、丝氨酸;

5-硝基吡啶;

3,5-二甲基吡啶;

3,3-二硫代丙酸;

2,5-二苯基-1,6,6a-三噻戊烷;

苯基丙氨酸;

和其组合。

30. 权利要求 29 的化学机械抛光浆料,其中稳定剂为约 1.0 当量 / 催化剂 - 约 15 当量 / 催化剂的丙二酸。

31. 一种抛光包括至少一层钨层的基材的方法,包括下列步骤:

(a) 将至少一种能侵蚀钨的化合物、至少一种钨侵蚀抑制剂和去离子水掺混以制备化学机械抛光组合物;

(b) 将该化学机械抛光组合物涂于基材上;和

(c) 通过垫片与基材接触并使垫片相对于基材运动而从基材除去至少一部分钨层,其中能侵蚀钨的化合物是至少一种氧化剂,

其中钨侵蚀抑制剂选自：

2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、2-乙酰基吡咯、组氨酸、和其组合；

2-巯基-苯并咪唑、胱氨酸、二硫化四乙基秋兰姆及其组合；

异硬脂酰基乙基酰亚胺；

赖氨酸、酪氨酸、谷酰胺、谷胺酸、丝氨酸；

5-硝基吡啶；

3,5-二甲基吡啶；

3,3-二硫代丙酸；

2,5-二苯基-1,6,6a-三噻戊烷；

苯基丙氨酸；

和其组合；

其中该能够侵蚀钨的氧化剂在总化学机械抛光组合物中的存在量为 0.5 至 50.0 重量%，该钨侵蚀抑制剂在总化学机械抛光组合物中的量为 0.001-2.0 重量%。

32. 权利要求 31 的方法，其中基材还包括钛和 / 或氮化钛层，其中在步骤 (c) 中从基材中除去至少部分氮化钛层。

33. 权利要求 31 的方法，其中能侵蚀钨的化合物是过氧化氢。

34. 权利要求 31 的方法，其中化学机械抛光组合物包括选自无机铁化合物和有机铁化合物的催化剂。

35. 权利要求 34 的方法，其中催化剂为约 0.001 至约 2.0 重量%的硝酸铁。

36. 权利要求 31 的方法，其中化学机械抛光组合物还包括至少一种金属氧化物磨料以得到化学机械抛光浆料。

37. 权利要求 36 的方法，其中金属氧化物磨料选自氧化铝、氧化铈、氧化锆、氧化硅、氧化钛、氧化锆及其混合物。

38. 权利要求 36 的方法，其中磨料为金属氧化物的水分散体。

39. 权利要求 36 的方法，其中金属氧化物磨料选自沉淀氧化铝、煅制氧化铝、沉淀氧化硅、煅制氧化硅及其混合物。

40. 权利要求 36 的方法，其中金属氧化物磨料为 0.5- 约 15.0% 重量二氧化硅。

41. 一种抛光包括至少一层钨层的基材的方法，包括下列步骤：

(a) 将约 0.5 至约 15.0 重量%的二氧化硅；约 0.001 至约 0.2 重量%的硝酸铁催化剂；约 1.0 至约 10.0 重量%的过氧化氢；约 1 当量 / 催化剂至约 15 当量 / 催化剂的丙二酸，和约 0.01 至约 0.5 重量%的至少一种钨侵蚀抑制剂和去离子水掺混，以制备化学机械抛光浆料，其中钨侵蚀抑制剂选自：

2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、2-乙酰基吡咯、组氨酸、和其组合；

2-巯基-苯并咪唑、胱氨酸、二硫化四乙基秋兰姆及其组合；

异硬脂酰基乙基酰亚胺；

赖氨酸、酪氨酸、谷酰胺、谷胺酸、丝氨酸；

5-硝基吡啶；

3,5-二甲基吡啶；

3,3-二硫代丙酸；

2,5- 二苯基 -1,6,6a- 三噻戊烷 ;

苯基丙氨酸 ;

和其组合 ;

(b) 将该化学机械抛光浆料涂于基材上 ;和

(c) 通过垫片与基材接触并使垫片相对于基材运动除去至少一部分钨层。

## 包括钨侵蚀抑制剂的抛光组合物

[0001] 本申请是申请日为 1998 年 7 月 27 日、中国申请号为 98809580.7、发明名称为“包括钨侵蚀抑制剂的抛光组合物”的发明申请的分案申请。

[0002] 本发明领域

[0003] 本发明涉及包括一种能够侵蚀钨的化合物和至少一种钨侵蚀抑制剂的一种化学机械抛光 (CMP) 组合物。该化学机械抛组合物可单独使用或与用于金属层和与制造半导体相关的薄膜抛光的其它化学试剂和磨料并用。

[0004] 现有技术的描述

[0005] 集成电路由在硅基材上或硅基材内形成的数百万个活化元件构成。这些开始时相互分离的活化元件互连形成功能电路和部件。这些元件通过使用公知的多层互连件互连。互连结构通常具有第一层金属化的互连层、第二层金属化层、和某些时候第三层和随后的金属化层。层间电质如掺杂和不掺杂二氧化硅用于电隔离硅基材或阱 (well)。不同互连层之间的电连接通过使用金属化的通路进行。US 4,789,648 (这里作为参考引入) 描述了制备金属化层和在绝缘薄膜中的金属通路的方法。在类似方法中。金属接触用于形成在阱中形成的互连层和元件之间的电连接。金属通路和触点通常填充钨,并通常使用粘结层如氮化钛 (TiN) 和 / 或 (Ti),由此将金属层如钨金属层与 SiO<sub>2</sub> 连接。

[0006] 在一个半导体制造方法中,金属通路或触点通过均厚金属沉积接着进行化学机械 (CMP) 步骤进行。在一典型方法中,经层间电介质 (ILD) 至互连线路或半导体基材侵蚀出通路孔。接着通常在 ILD 上形成薄粘结层如氮化钛和 / 或钛,该粘结层直接连接于侵蚀通路孔。然后将钨薄膜均厚沉积于粘结层上和侵蚀通路孔内。继续进行沉积直至通路孔填充钨为止。最后,通过化学机械抛光 (CMP) 除去过量的金属形成金属通路。制造和 / 或 ILD 的 CMP 方法公开于 US 4,671,851、4,910,155 和 4,944,836 中。

[0007] 在典型的化学机械抛光方法中,将基材直接与旋转抛光垫接触。用一载重物在基材背面施加压力。在抛光期间,垫片和操作台旋转,同时在基材背面上保持向下的力。在抛光期间将磨料和化学活性溶液 (通常称为“浆料”) 涂于垫片上。该浆料通过与正在抛光的薄膜化学反应开始抛光过程。在硅片 / 垫片界面涂布浆料下通过垫片相对于基材旋转运动促进抛光过程。按此方式连续抛光直至除去绝缘体上所需的薄膜。

[0008] 浆料组合物在 CMP 步骤中一种重要的因素。可根据选取的氧化剂、磨料和其它合适的添加剂调节浆料,以按所需的抛光速率提供有效抛光,同时将表面缺陷、底点、侵蚀、和具有钨通路的区域内的氧化物侵蚀降至最低。此外,抛光浆料可用于提供对目前集成技术中所用的其它薄膜材料如钛、氮化钛等的控制抛光选择性。

[0009] CMP 抛光浆料通常含磨料,如悬浮于含水氧化介质中的二氧化硅或氧化铝。例如, Yu 等人的 US 5,244,523 报道含氧化铝、过氧化氢和氢氧化钾或氢氧化铵的浆料,该浆料可用于以预期速率在很少除去底层绝缘层下除去钨。Yu 等人的 US 5,209,816 公开了包括在水介质中的高氯酸、过氧化氢和固体磨料的浆料。Cadien 和 Feller 的 US 5,340,370 公开了钨抛光浆料,包括约 0.1M 铁氰化钾、约 5 重量%的二氧化硅和乙酸钾。加入乙酸使 pH 缓冲至约 3.5。

[0010] 目前市购的绝大多数 CMP 浆料含高浓度溶解离子金属组分。结果,抛光基材因带电荷物质吸附于夹层内而被污染。这些物质可在接点和接触处迁移并改变元件的电性能,同时改变 SiO<sub>2</sub> 层的介电性能。这些变化会随时间推移降低集成电路的可靠性。因此,要求将硅片仅暴露于非常低浓度可运动金属离子的高纯化学物料中。

[0011] CMP 浆料组合物不断用能够侵蚀钨的化学组分配制,已试图改进抛光钨通路的速率。然而,在很多情况下所得 CMP 浆料组合物按这样的方式侵蚀钨:将钨溶解,而不是将表面转化为具有改进的钨光性的软化氧化表面。由于这些化学组合物,因不合适的钨侵蚀出现深陷的钨堵塞物。深陷的钨通路(其中钨表面低于周围的绝缘表面)是一个问题,因为它们可造成与元件的其它部分的电接触问题。此外,可造成因钨深陷出现的问题的事实在于:所得的非平面会使金属层进一步沉积在元件的下一层上。

[0012] 钨侵蚀还会造成钨通路不合适的“锁眼”。锁眼是这样现象:孔侵蚀入钨通路的中心,随后该孔向通路的侧面迁移。该锁眼造成与深陷相同的接触和填充问题。

[0013] 因此需要一种既可高速抛光又不造成不合适的钨堵塞物深陷问题。

[0014] 本发明概述

[0015] 本发明涉及一种能够在最低侵蚀和/或腐蚀下高速抛光钨的化学机械抛光组合物。

[0016] 此外,本发明的化学机械抛光组合物能够在良好反表面均匀性下以控制速率抛光具有钨层的物质。

[0017] 本发明为本领域的这样一种化学机械抛光组合物,即该组合物能够非常高速率地抛光包括钨通路和波纹的基材,得到能够接受后继的未填充或无由不可接受的凹穴或栓孔引起的接触问题的金属化层的抛光基材。

[0018] 本发明进一步涉及用本发明浆料形式的化学机械抛光组合物抛光包括钨层的集成电路中的多个金属层的方法。

[0019] 在一个实施方案中,本发明为包括一种能够侵蚀钨的化合物和至少一种钨侵蚀抑制剂的化学机械抛光组合物。

[0020] 在另一实施方案中,本发明为包括一种能够侵蚀钨的化合物和至少一种钨侵蚀抑制剂的化学机械抛光组合物,其中钨侵蚀抑制剂为氨烷基化合物,在 pH 低于约 9.0 下形成烷基铵离子的化合物和其混合物。

[0021] 在另一实施方案中,本发明为一种化学机械抛光组合物,包括:能侵蚀钨的化合物;和至少一种钨侵蚀抑制剂,其中钨侵蚀抑制剂是(1)包括含氮官能基的化合物,该包括含氮官能团的化合物为含氮的杂环、形成烷基铵离子的化合物、氨基烷基化合物、氨基酸或其组合;或(2)包括至少一种官能基的化合物,该官能基选自含氮的杂环、硫化物官能团、烷基铵离子、或一个化合物中各官能基的组合;其中能侵蚀钨的化合物是至少一种氧化剂。

[0022] 在另一实施方案中,本发明为包括约 1.0 至约 15.0wt% 的二氧化硅、约 0.001 至约 0.2wt% 硝酸铁催化剂,约 1.0 至约 10.0wt% 的过氧化氢,约 0.001 至约 2.0wt% 至少一种钨侵蚀抑制剂的化学机械抛光组合物。

[0023] 在另一实施方案中,本发明为包括约 0.5 至约 15.0wt% 的二氧化硅、约 0.001 至约 0.2wt% 的硝酸铁、约 1.0 至约 10.0wt% 的过氧化氢、至少一种稳定剂和约 0.001 至约 1.0wt% 甘油的具有 pH 低于约 4.0 的化学机械抛光浆料。

[0024] 本发明还涉及抛光包括至少一钨层的基材的方法。该抛光方法从掺混至少一种能够侵蚀钨的化合物、至少一种钨侵蚀抑制剂和去离子水得到具有 pH 低于 5.0 的化学机械抛光组合物开始。然后将该化学机械抛光浆料涂于基材上,并通过垫片与基材接触足够长的时间,以从基材上除去至少一部分钨层。

[0025] 本发明通过以下条目内容来实现:

[0026] 1. 一种化学机械抛光组合物,包括:

[0027] 能侵蚀钨的化合物;和

[0028] 至少一种钨侵蚀抑制剂。

[0029] 2. 条目 1 的化学机械抛光组合物,其中钨侵蚀抑制剂是包括含氮官能基的化合物。

[0030] 3. 条目 1 的化学机械抛光组合物,其中可用作钨侵蚀抑制剂的化合物为包括至少一种选自含氮的杂环、硫化物官能团、硫醇、烷基铵离子、或一个化合物中的各官能基的混合物的化合物。

[0031] 4. 条目 2 的化学机械抛光组合物,其中包括含氮官能团的化合物为含氮的杂环、形成烷基铵离子的化合物、氨基烷基、氨基酸和其混合物。

[0032] 5. 条目 2 的化学机械抛光组合物,其中包括含氮官能团的化合物选自 2,3,5-三甲基吡嗪、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、喹啉、乙基吡咯、哒嗪、组氨酸、吡嗪、苯并咪唑和其混合物。

[0033] 6. 条目 1 的化学机械抛光组合物,其中钨侵蚀抑制剂选自还原的谷胱甘肽、半胱氨酸、2-巯基-苯并咪唑、胱氨酸、噻吩、巯基 n-氧吡啶、盐酸硫胺素、二硫化四乙基秋兰姆、2,5-二巯基-1,3-噻二唑及其混合物。

[0034] 7. 条目 1 的化学机械抛光组合物,其中钨侵蚀抑制剂是包括烷基铵离子官能团的化合物,这些化合物选自 Monoquat isies(异硬脂酰基乙基亚氨基脒)、氢氧化十六烷基三甲基铵、alkaterge E(2-十七烷基-4-乙基-2-咪唑啉-4-甲醇)、Aliquat 336(氯化三辛基甲基铵)、Nuospet 101(4,4-二甲基咪唑烷)、氢氧化四丁基铵、十二烷基胺、氢氧化四甲基铵和其混合物。

[0035] 8. 条目 2 的化学机械抛光组合物,其中包括含氮官能团的化合物为在 pH 小于约 9 时形成烷基铵离子的化合物。

[0036] 9. 条目 1 的化学机械抛光组合物,其中钨侵蚀抑制剂选自天然存在的氨基酸、合成的氨基酸和其混合物。

[0037] 10. 条目 1 的化学机械抛光组合物,其中钨侵蚀抑制剂是甘氨酸。

[0038] 11. 条目 1-10 任一项的化学机械抛光组合物在水溶液。

[0039] 12. 条目 1 的化学机械抛光组合物,其中钨侵蚀抑制剂是至少一种在 pH 小于约 5.0 的水溶液中形成烷基铵离子的化合物。

[0040] 13. 条目 1 的化学机械抛光组合物,包括氨基丙基甲硅烷醇、氨基丙基硅氧烷和其混合物。

[0041] 14. 条目 1 的化学机械抛光组合物,其中能侵蚀钨的组分具有能侵蚀钨的 pH。

[0042] 15. 条目 14 的化学机械抛光组合物,其中能侵蚀钨的化合物的 pH 大于约 4.0。

[0043] 16. 条目 1-15 中任一项的化学机械抛光组合物,其中能侵蚀钨的化合物是至少一

种氧化剂。

- [0044] 17. 条目 16 的化学机械抛光组合物,其中氧化剂为至少一种过化合物。
- [0045] 18. 条目 17 的化学机械抛光组合物,其中过化合物是过氧化氢。
- [0046] 19. 条目 18 的化学机械抛光组合物,包括约 0.5 至约 50 重量%的过氧化氢。
- [0047] 20. 条目 19 的化学机械抛光组合物,包括约 0.5 至约 10 重量%的过氧化氢。
- [0048] 21. 条目 1-20 中任一项的化学机械抛光组合物,其中能侵蚀钨的化合物是至少一种含氟化合物。
- [0049] 22. 条目 1-21 中任一项的化学机械抛光组合物,还包括至少一种金属催化剂。
- [0050] 23. 条目 22 的化学机械抛光组合物,其中金属催化剂为选自具有多个氧化态的无机铁化合物和有机铁化合物的铁催化剂。
- [0051] 24. 条目 23 的化学机械抛光组合物,其中铁催化剂为硝酸铁。
- [0052] 25. 条目 24 的化学机械抛光组合物,包括约 0.001 至约 2.0 重量%的硝酸铁催化剂。
- [0053] 26. 条目 1 化学机械抛光组合物,其中能侵蚀钨的化合物是过氧化氢,以及其中该组合物还包括约 0.001 至约 0.2 重量%的铁催化剂。
- [0054] 27. 一种化学机械抛光浆料,包括权利要求 1-26 中任一项的化学机械抛光组合物和至少一种金属氧化物磨料。
- [0055] 28. 条目 27 的化学机械抛光浆料,其中金属氧化物磨料选自氧化铝、氧化铈、氧化锆、氧化硅、氧化钛、氧化锆及其混合物。
- [0056] 29. 条目 27 或 28 的化学机械抛光浆料,其中磨料为金属氧化物的水分散体。
- [0057] 30. 条目 27-29 中任一项的化学机械抛光浆料,其中金属氧化物磨料由具有尺寸分布低于约  $1.0\ \mu\text{m}$  和平均聚集体直径低于约  $0.4\ \mu\text{m}$  的金属氧化物聚集体组成。
- [0058] 31. 条目 27-29 中任一项的化学机械抛光浆料,其中金属氧化物磨料由具有初始颗粒尺寸低于  $0.400\ \mu\text{m}$  和表面积约  $10\text{m}^2/\text{g}$  至约  $250\text{m}^2/\text{g}$  的分离的单个金属氧化物球组成。
- [0059] 32. 条目 27-31 中任一项的化学机械抛光浆料,其中磨料的表面积为约  $5\text{m}^2/\text{g}$  至约  $430\text{m}^2/\text{g}$ 。
- [0060] 33. 条目 32 的化学机械抛光浆料,其中磨料的表面积为约  $30\text{m}^2/\text{g}$  至约  $170\text{m}^2/\text{g}$ 。
- [0061] 34. 条目 27-33 中任一项的化学机械抛光浆料,其中磨料为沉淀磨料或煅制磨料。
- [0062] 35. 条目 27-34 中任一项的化学机械抛光浆料,其中金属氧化物磨料为二氧化硅。
- [0063] 36. 条目 35 的化学机械抛光浆料,其中二氧化硅为煅制二氧化硅。
- [0064] 37. 条目 1-26 的化学机械抛光组合物,还包括至少一种稳定剂。
- [0065] 38. 条目 27-36 任何一项的化学机械抛光浆料,还包括至少一种稳定剂。
- [0066] 39. 条目 37 的化学机械抛光组合物或权利要求 38 的化学机械抛光浆料,包括至少一种选自磷酸、邻苯二甲酸、柠檬酸、己二酸、草酸、丙二酸、苯腈和其混合物的稳定剂。
- [0067] 40. 条目 39 的化学机械抛光组合物或化学机械抛光浆料,其中稳定剂为约 1 当量 / 单位催化剂至约 15 当量 / 单位催化剂的丙二酸。
- [0068] 41. 一种化学机械抛光浆料,包括:
- [0069] 约 1.0 至约 15.0 重量%的二氧化硅;
- [0070] 约 0.001 至约 22 重量%的硝酸铁;

- [0071] 约 1.0% 至约 10.9% 重量的至少一种稳定剂, 和
- [0072] 约 0.001 至约 1.0 重量% 的至少一种钨侵蚀抑制剂。
- [0073] 42. 一种化学机械抛光浆料, 包括:
- [0074] 约 1.0 至约 15.0 重量% 的二氧化硅;
- [0075] 约 0.001 至约 0.2 重量% 的硝酸铁;
- [0076] 约 1.0 至约 10.0 重量% 的过氧化氢;
- [0077] 至少一种稳定剂, 和
- [0078] 约 0.001 至约 1.0 重量% 的至少一种钨侵蚀抑制剂。
- [0079] 43. 条目 41-42 中任一项的化学机械抛光浆料, 其中钨侵蚀抑制剂是哒嗪。
- [0080] 44. 条目 41-43 中任一项的化学机械抛光浆料, 其中稳定剂为每当量催化剂约 1.0- 约 15 当量的丙二酸。
- [0081] 45. 一种化学机械抛光浆料, 包括:
- [0082] 约 0.5 至约 15.0 重量% 的二氧化硅;
- [0083] 约 0.001 至约 0.2 重量% 的硝酸铁;
- [0084] 约 0.5 至约 10.0 重量% 的过氧化氢;
- [0085] 至少一种稳定剂, 和
- [0086] 约 0.001 至约 1.0 重量% 的选自甘氨酸、氨基丙基甲硅烷醇、氨基丙基硅氧烷和其混合物的钨侵蚀抑制剂, 其中浆料的 pH 小于约 9。
- [0087] 46. 条目 45 的化学机械抛光浆料, 其中钨侵蚀抑制剂是甘氨酸。
- [0088] 47. 条目 45 或 46 的化学机械抛光浆料, 其中钨侵蚀抑制剂选自甘氨酸、氨基丙基甲硅烷醇、氨基丙基硅氧烷和其混合物。
- [0089] 48. 条目 45-47 中任一项的化学机械抛光浆料, 其中稳定剂为每当量催化剂约 1- 约 5 当量的丙二酸。
- [0090] 49. 一种抛光包括至少一层金属层的基材的方法, 包括下列步骤:
- [0091] (a) 将至少一种能侵蚀钨的化合物、至少一种钨侵蚀抑制剂和去离子水掺混以制备化学机械抛光组合物;
- [0092] (b) 将该化学机械抛光浆料涂于基材上; 和
- [0093] (c) 通过垫片与基材接触并使垫片相对于基材运动除去至少一部分钨层。
- [0094] 50. 一种抛光包括至少一层金属层的基材的方法, 包括下列步骤:
- [0095] (a) 将至少一种能侵蚀钨的化合物、至少一种钨侵蚀抑制剂和去离子水掺混, 制备 pH 小于 9.0 化学机械抛光组合物, 其中钨侵蚀抑制剂是氨基烷基、在 pH 低于约 9.0 下形成烷基铵离子的化合物和其混合物,
- [0096] (b) 将该化学机械抛光浆料涂于基材上; 和
- [0097] (c) 通过垫片与基材接触并使垫片相对于基材运动除去至少一部分钨层。
- [0098] 51. 条目 49 或 50 的方法, 其中基材还包括钛和 / 或氮化钛层, 其中在步骤 (c) 中从基材中除去至少部分氮化钛层。
- [0099] 52. 条目 49-51 的方法, 其中能侵蚀钨的化合物是过氧化氢。
- [0100] 骤 (c) 中从基材中除去至少部分氮化钛层。
- [0101] 53. 条目 49-52 的方法, 其中化学机械抛光组合物包括选自无机铁化合物和有机

铁化合物的催化剂。

[0102] 54. 条目 53 的方法,其中催化剂为约 0.001 至约 2.0 重量%的硝酸铁。

[0103] 55. 条目 49-54 的方法,其中化学机械抛光组合物还包括至少一种金属氧化物磨料以得到化学机械抛光浆料。

[0104] 56. 条目 55 的方法,其中金属氧化物磨料选自氧化铝、氧化铈、氧化锆、氧化硅、氧化钛、氧化锆及其混合物。

[0105] 57. 条目 55 或 56 的方法,其中磨料为金属氧化物的水分散体。

[0106] 58. 条目 55-57 中任一项的方法,其中金属氧化物磨料选自沉淀氧化铝、煅制氧化铝、沉淀氧化硅、煅制氧化硅及其混合物。

[0107] 59. 条目 55-58 中任一项的方法,其中金属氧化物磨料为 0.5-约 15.0%重量二氧化硅。

[0108] 60. 条目 49-59 中任一项的方法,其中钨侵蚀抑制剂选自天然存在的氨基酸、合成的氨基酸和其混合物。

[0109] 61. 条目 49-60 中任一项的方法,其中钨侵蚀抑制剂是甘氨酸。

[0110] 62. 条目 49-60 中任一项的方法,其中钨侵蚀抑制剂是至少一种在 pH 低于约 5.0 下形成烷基铵离子的化合物。

[0111] 63. 条目 49-62 中任一项的方法,其中抑制剂选自甘氨酸、氨基丙基硅醇、氨基丙基硅氧烷及其混合物。

[0112] 64. 一种抛光包括至少一层钨层的基材的方法,包括下列步骤:

[0113] (a) 将约 0.5 至约 15.0 重量%的二氧化硅;约 0.001 至约 0.2 重量%的硝酸铁催化剂;约 0.5 至约 10.0 重量%的过氧化氢;至少一种稳定剂,和约 0.001 至约 1.0 重量%的甘氨酸和去离子水掺混,制备 pH 约 2.0-5.0 化学机械抛光组合物;

[0114] (b) 将该化学机械抛光浆料涂于基材上;和

[0115] (c) 通过垫片与基材接触并使垫片相对于基材运动除去至少一部分钨层。

[0116] 65. 条目 64 的方法,其中化学机械抛光组合物包括氨基丙基甲硅烷醇、氨基丙基硅氧烷和其混合物。

[0117] 66. 一种抛光包括至少一层钨层的基材的方法,包括下列步骤:

[0118] (a) 将约 0.5 至约 15.0 重量%的二氧化硅;约 0.001 至约 0.2 重量%的硝酸铁催化剂;约 0.5 至约 10.0 重量%的过氧化氢;每摩尔催化剂约 1 当量至约 15 当量的丙二酸,和约 0.01 至约 0.5 重量%的至少一种钨侵蚀抑制剂和去离子水掺混,制备化学机械抛光组合物;

[0119] (b) 将该化学机械抛光浆料涂于基材上;和

[0120] (c) 通过垫片与基材接触并使垫片相对于基材运动除去至少一部分钨层。

[0121] 本发明实施方案的详细描述

[0122] 本发明涉及一种化学机械抛光组合物,包括能够侵蚀钨的化合物和至少一种钨侵蚀抑制剂的化学机械抛光组合物。该化学机械抛光组合物可用于抛光与基材连接的至少一钨金属层,所述基材选自硅基材、TFT-LCD 玻璃基材、GaAs 基材和其它与集成电路相关的基材、薄薄膜、多层半导体层和硅片。特别地,本发明的化学机械抛光浆料当用于在单一步骤中抛光基材(包括一层或多层钨、钛和氮化钛)时,呈现极好的抛光性能。

[0123] 在详细描述本发明的各种优选实施方案之前,对这里使用的一些术语进行定义。“化学机械抛光组合物”是指包括能够侵蚀钨的化合物和至少一种钨侵蚀抑制剂的混合物,该混合物可与磨蚀垫片一起使用以从多金属化层中除去一层或多层金属。

[0124] 术语化学机械抛光浆料或“CMP 浆料”是指本发明的另一有用产品,它包括本发明的化学机械抛光组合物和至少一种磨料。该 CMP 浆料用于抛光多层金属化层,包括但不限于:半导体薄薄膜、集成电路薄薄膜,及用于抛光其中可使用 CMP 方法的任何其它薄膜、表面和基材。

[0125] 本发明一方面涉及一种包括能够侵蚀钨的化合物和至少一种钨侵蚀抑制剂的化学机械抛光组合物。本发明的化学机械抛光组合物当加入化学机械抛光浆料中时可用于包括钨的金属层。这里公开的混合物当加入 CMP 浆料中或当仅与磨蚀垫片结合使用以抛光金属和基于金属的组分(包括钨、钛、氮化钛、铜、铝和及其各种混合物和组合物)时,是有用的。

[0126] 本发明的化学机械组合物包括至少一种能够侵蚀钨的化合物。这里使用的术语“能够侵蚀钨的化合物”是指通过将固态钨金属或其氧化物转化为可溶性钨侵蚀产品的方式侵蚀钨的化合物。能够侵蚀钨的化合物可包括一种或多种与钨金属或其氧化物反应形成可溶性钨侵蚀产品的一种或多种组分,和/或它是指以控制条件如高 pH、高温、高压或其组合涂于钨上的组合物,该组合物可促进钨金属或其氧化物转化可溶性钨侵蚀产品。

[0127] 能够侵蚀钨的化合物的非限制性例子包括氧化剂、含氟化合物、和有机酸如草酸和丙二酸。很多氧化剂在低 pH 下低速侵蚀钨。某些时候,该组合物的 pH 可增强氧化剂的侵蚀速率。

[0128] 本发明能够侵蚀钨的化合物可为含氟化物的添加剂。可用作钨侵蚀剂的含氟添加剂可为在水溶液中的任何已知含氟添加剂。可使用的含氟添加剂的例子包括氟化物盐、含氟的酸、氟化物聚合物,和任何与钛反应的其它含有有机或无机氟的添加剂。能够在这些温度和/或 pH 下施于钨上的促进钨侵蚀的含水化合物,也落入能够侵蚀钨的化合物的定义内。当控制这些组合物的施用条件以使钨侵蚀时,溶液的 pH 优选为控制组合物施用的参数。

[0129] 钨侵蚀抑制剂在组合物的 pH 高达约 9.0 时有效。本发明组合物优选具有 pH 低于约 7.0,最优选低于约 5.0。

[0130] 能够侵蚀钨的化合物可为一种或多种氧化剂。使用的氧化剂优选为一种或多种无机和有机过氧化物。由 Hawley's Condensed Chemical Dictionary 定义的过氧化物是含至少一个过氧基团(-O-O-)的化合物或含一种处于其最高氧化态的元素的化合物。含至少一个过氧基团的化合物的例子包括但不限于过氧化氢和其加合物如过氧化氢脒和过碳酸酯,有机过氧化物如过氧化苯甲酰、过乙酸和过氧化二叔丁基、单过硫酸盐( $\text{SO}_5^-$ )和二过硫酸盐( $\text{S}_2\text{O}_8^-$ )和过氧化钠。

[0131] 含一种处于其最高氧化态的元素的化合物的例子包括但不限于高碘酸、高碘酸盐、过溴酸、过溴酸盐、高氯酸、高氯酸盐、过硼酸、过硼酸盐和高锰酸盐。满足该电化学势要求的非过氧化物的例子包括但不限于溴酸盐、氯酸盐、铬酸盐、碘酸盐、碘酸和铈(IV)化合物如硝酸铵铈。

[0132] 优选的氧化剂为过氧化氢和其加合物如过氧化氢脒和过碳酸盐,有机过氧化物如过氧化苯甲酰、过乙酸和二叔丁基过氧化物、单过硫酸盐( $\text{SO}_5^-$ )和二过硫酸盐( $\text{S}_2\text{O}_8^-$ )、过

氧化钠和其混合物。能够侵蚀钨的最优化合物为过氧化氢。本发明的化学机械抛光组合物优选包括约 0.1 至约 50 重量%的过氧化氢。

[0133] 能够侵蚀钨的氧化剂在总化学机械抛光组合物中的存在量可为约 0.5 至约 50.0 重量%，优选约 0.5 至约 10.0 重量%。

[0134] 本发明的组合物包括至少一种钨侵蚀抑制剂。该化合物抑制固态钨转化为可溶性钨化合物，同时该组合物使钨转化为可最终通过磨蚀除去的软化氧化薄膜。可用作钨侵蚀抑制剂的组合物类型包括具有含氮官能团如含氮的杂环、烷基铵离子、氨基、氨基酸的化合物。合适的侵蚀抑制剂的例子包括 2,3,5-三甲基吡嗪、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、喹啉、乙基吡咯、哒嗪、组氨酸、吡嗪、苯并咪唑和其混合物。

[0135] 包括一个含氮官能团和至少一个选自硫或硫化物官能团的官能团的侵蚀抑制剂包括谷胱甘肽（还原的）、半胱氨酸、2-巯基苯并咪唑、胱氨酸、噻吩、巯基吡啶 N-氧化物、盐酸硫酸、二硫化四乙基秋兰姆、2,5-二巯基-1,3-噻二唑及其混合物。

[0136] 这里使用的术语“烷基铵离子”是指具有可在水溶液中产生烷基铵离子的官能团的含氮化合物。在水溶液中产生烷基铵离子（包括具有含氮官能团的化合物）的量取决于溶液的 pH 和选取的化合物。在水溶液 pH 低于 9.0 下产生抑制量的烷基铵离子官能团的含氮官能团侵蚀抑制剂的例子包括 monoquat isies（异硬脂酰基乙基亚氨基脒）、氢氧化十六烷基三甲基铵、alkaterge E(2-十七烷基 4-乙基-2-咪唑啉 4-甲醇)、aliquat 336（氯化三辛基甲基铵）、nuospet 101(4,4-二甲基咪唑啉)、氢氧化四丁基铵、十二烷基胺、氢氧化四甲基铵和其混合物。

[0137] 有用的氨基烷基侵蚀抑制剂包括例如：氨基丙基甲硅烷醇、氨基丙基硅氧烷、十二烷基胺、其混合物、及合成的和天然存在的氨基酸，例如包括赖氨酸、酪氨酸、谷酰胺、谷氨酸、甘氨酸、胱氨酸、丝氨酸和甘氨酸。

[0138] 优选的含钨侵蚀抑制剂的烷基铵离子官能基是由 OSI Specialties, Inc. 制备的 SILQUEST A-1106 硅氧烷。SILQUEST A-1106 是约 60% 重量的水、约 30% 重量的氨基丙基硅氧烷、和约 10% 重量的氨基丙基甲硅烷醇的混合物。氨基丙基硅氧烷和氨基丙基甲硅烷醇在 pH 小于约 7 时各自形成抑制量的相应烷基铵离子。最优化的氨基烷基侵蚀抑制剂是甘氨酸（氨基乙酸）。

[0139] 钨侵蚀抑制剂在本发明组合物中的量应为约 0.001- 约 2.0 重量%，并优选约 0.005- 约 1.0% 重量，最优选约 0.01- 约 0.10 重量%。

[0140] 本发明的化学机械组合物任选包括至少一种催化剂。催化剂的作用是将电子从要被氧化的金属转移至氧化剂上（或类似使化学电流从氧化剂输送至金属）。选取的催化剂可为金属、非金属或其组合，催化剂必须能够使电子在氧化剂与金属基材表面之间有效且快速地重排。优选的催化剂是铁催化剂，例如但不限于铁的无机盐，如铁（II 或 III）硝酸盐、铁（II 或 III）硫酸盐、铁（II 或 III）卤化物（包括氟化物、氯化物、溴化物和碘化物，以及高氯酸盐、过溴酸盐和高碘酸盐），和有机铁（II 或 III）混合物，包括但不限于乙酸盐、乙酰丙酮化物、柠檬酸盐、葡糖酸盐、草酸盐、邻苯二甲酸盐和丁二酸盐及其混合物。

[0141] 催化剂在化学机械抛光组合物中的存在量可为约 0.001 至约 2.0 重量%，优选约 0.005 至约 0.5 重量%，最优选约 0.01 至约 0.5 重量%。

[0142] 本发明化学机械抛光浆料中的催化剂量可根据所用的氧化剂而变化。当将优选氧

化剂过氧化氢与优选催化剂如硝酸铁并用时,催化剂在组合物中的存在量优选为约 0.005 至约 0.20 重量% (在溶液中约存在 7 至 280ppm 铁)。

[0143] 催化剂在本发明化学机械抛光浆料中的浓度通常以整个化合物的重量百分比形式报道。使用仅包括很小重量百分比的催化剂的含高分子量金属化合物刚好在本发明催化剂范围内。这里使用的术语催化剂还包括这样一些化合物,即其中起催化作用的金属占在组合物中金属的 10 重量%以下,而其中在 CMP 浆料中的金属催化剂浓度为整个浆料重量的约 2 至约 3000ppm。

[0144] 本发明的优选化学机械组合物包括过氧化氢和铁催化剂。优选的钨侵蚀抑制剂为甘氨酸、氨基丙基甲硅烷醇、氨基丙硅氧烷和其混合物。优选的抑制剂对铁催化剂没有不利影响,对过氧化物的分解相对稳定,并且不会显著降低钨的抛光速率。

[0145] 本发明的化学机械抛光组合物可与至少一种磨料混合以生产 CMP 浆料。磨料通常为金属氧化物磨料。金属氧化物磨料选自氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化锗、氧化硅、氧化铈及其混合物。本发明的 CMP 浆料优选包括约 0.5 至约 15 重量%或更多的磨料。然而,本发明的 CMP 浆料更优选包括约 1.0 至约 10.0 重量%的磨料,最优选约 1.5- 约 6.0 重量%的磨料。

[0146] 金属氧化物磨料可通过本领域熟练技术人员已知的任何工艺生产。金属氧化物磨料可用如溶胶-凝胶、水热或等离子体方法,或通过制造煅制或沉淀金属氧化物的方法生产。金属氧化物优选为煅烧或沉淀磨料,更优选为煅制磨料如煅制二氧化硅或煅制氧化铝。例如,生产煅制金属氧化物是公知方法,该方法涉及将合适的原料蒸汽(如用于生产氧化铝磨料的氯化铝)在氢气和氧气火焰中水解。在燃烧过程中形成近似球形的熔融颗粒,其直径可通过方法参数变化。这些氧化铝或类似氧化物的熔融球(通常称为初始颗粒)相互通过进行碰撞在其接触点相互稠合形成支化的三维链状聚集体。使聚集体破裂所需的力相当大,且通常认为是不可逆的。在冷却和收集期间,聚集体承受进一步碰撞,可导致一些机械缠结,由此形成附聚物。这些附聚物通过 Van der Waals 力松散连接并可逆(即可通过在合适介质中的合适分散而去除附聚)。

[0147] 沉淀磨料可通过常规技术,如通过所需颗粒在高盐浓度、酸或其它凝固剂作用下自水介质中凝固而生产。将这些颗粒通过本领域熟练技术人员已知的常规方法过滤、洗涤、干燥并从其反应产品的残余物中分离。

[0148] 优选的金属氧化物可具有表面积为约  $5\text{m}^2/\text{g}$  至约  $430\text{m}^2/\text{g}$ , 优选约  $30\text{m}^2/\text{g}$  至约  $170\text{m}^2/\text{g}$ , 所述表面积由 S. Brunauer, P. H. Emmet 和 I. Teller 的方法,通常称为 BET(美国化学会志, Vol. 60, p 309(1938)) 计算。由于在 IC 工业中严格的纯度要求,优选的金属氧化物应为高纯的。高纯是指来自诸如原料不纯物和痕量加工污染物源的总不纯物含量通常低于 1%, 优选低于 0.01% (即 100ppm)。

[0149] 在该优选实施方案中,金属氧化物磨料由具有颗粒尺寸分布低于约  $1.0\ \mu\text{m}$ 、平均聚集体直径低于约  $0.4\ \mu\text{m}$ , 及足以排斥和克服磨料聚集体之间的 van der Waals 力的金属氧化物聚集体组成。已发现这些金属氧化物磨料在抛光期间对尽可能降低或避免划痕、微细斑点、divot 和其它表面缺陷有效。本发明聚集体尺寸分布可通过已知技术如透射电子显微镜(TEM)测定。聚集体平均直径是指用 TEM 图像分析时的平均等球直径,即基于聚集体横截面的直径。力是指金属氧化物颗粒的表面势或水合力必须足以排斥和克服颗粒之间

的 van der Waals 力。

[0150] 在另一优选实施方案中,金属氧化物磨料可由具有初始颗粒直径低于  $0.4\ \mu\text{m}$  (400nm) 和表面积约  $10\text{m}^2/\text{g}$  至约  $250\text{m}^2/\text{g}$  的分离的单个金属氧化物颗粒组成。

[0151] 金属氧化剂磨料优选为具有表面积约  $120\text{m}^2/\text{g}$  至约  $200\text{m}^2/\text{g}$  的二氧化硅。

[0152] 优选将金属氧化物磨料以金属氧化物的浓水分散体形式加入抛光浆料的水介质中,所述金属氧化物磨料的水分散体通常含有约 3% 至约 45% 的固体物,优选 10% 至 20% 的固体物。金属氧化物水分散体可用常规工艺生产,例如将金属氧化物磨料慢慢加入合适的介质(如去离子水)中形成胶态分散体。可通过本领域技术人员公知的技术洗涤、干燥和从其它反应产物分离。该分散体通常通过对其进行本领域熟练技术人员已知的高剪切混合制得。浆料的 pH 可调节至远离等电点以获得最大的胶体稳定性。

[0153] 其它公知的抛光浆料添加剂可单独或结合加入本发明的化学抛光浆料中。非限制性地列举无机酸、有机酸、表面活性剂、烷基铵盐或氢氧化物和分散剂。

[0154] 可用于本发明的任选添加剂为在金属配合物存在下稳定无机或有机过氧化物的物质。例如,若不使用稳定剂,过氧化氢在多种金属离子存在下不稳定是公知的。为此,本发明的 CMP 组合物和浆料可包括稳定剂。若无稳定剂,则任选的催化剂和无机或有机过氧化物会按这样的方式反应,即其经一段时间后快速降解。在本发明组合物中加入稳定剂会降低催化剂的效果。因此,选取加入组合物的稳定剂的类型和量是重要的且对 CMP 性能具有明显的影响。

[0155] 可用于本发明的添加剂为在金属配合物存在下稳定氧化剂的一种物质。若不使用稳定剂,过氧化物在多种金属离子存在下不稳定是公知的。为此,本发明的 CMP 组合物和浆料可包括稳定剂。若无稳定剂,则催化剂和氧化剂会按这样的方式反应,即氧化剂经一段时间后快速降解。在本发明组合物中加入稳定剂会降低催化剂的效果。因此,选取加入组合物的稳定剂的类型和量是重要的且对 CMP 性能具有明显的影响。

[0156] 目前认为在本发明组合物和浆料中加入稳定剂可形成抑制催化剂与氧化剂反应的稳定剂/催化剂配合物。鉴于本发明公开目的,“至少一种具有多个氧化态的催化剂与至少一种稳定剂的混合物产品”是指组合物和浆料中使用的两种组分的掺混物,无论这些组分的掺混物是否在最终产品中形成配合物。

[0157] 可用的稳定剂包括磷酸、有机酸(例如己二酸、柠檬酸、丙二酸、邻苯二甲酸和 EDTA)、磷酸盐化合物、腈和其它与金属键合并降低其对过氧化氢分解的活性的配体,及其混合物。酸稳定剂可为其共轭形式,例如可用羧酸盐代替羧酸。在本申请中,用于描述合适稳定剂的术语“酸”也指该酸稳定剂的共轭碱。例如术语“己二酸”指的是己二酸和其共轭碱。稳定剂可单体或组合使用且明显降低氧化剂如过氧化氢分解的速率。

[0158] 优选的稳定剂包括磷酸、邻苯二甲酸、柠檬酸、己二酸、草酸、丙二酸、苄腈和其混合物。加入本发明组合物和浆料中的优选的稳定剂量为 1 当量/单位催化剂至约 3.0 重量%或更多。更优选的量为 1 当量/单位催化剂至约 15 重量%。这里使用的术语“当量/单位催化剂”是指在组合物中每一催化剂离子有一个稳定剂分子。例如 2 当量/单位催化剂是指每个催化剂离子有两个稳定剂分子。

[0159] 更优选的稳定剂为约 1 当量至约 15 当量丙二酸/单位催化剂,最优选约 1 当量/单位催化剂至约 5 当量丙二酸/单位催化剂。

[0160] 已发现,本发明的化学机械抛光组合物具有高钨(W)抛光速率和良好的钛(Ti)抛光速率。此外,本发明的化学机械抛光组合物呈现所需的对介电绝缘层的低抛光速率。

[0161] 本发明的组合物可用本领域熟练技术人员已知的任何技术生产。例如,把能侵蚀钨的化合物和起作抑制钨侵蚀的化合物可在把该组合物涂布到含钨硅片之前混合,或在钨硅片抛光之前或之中单独把它们涂布到抛光垫上。本发明组合物通常可以任何顺序混合各组分而制得。

[0162] 在一种方法中,可将侵蚀钨的化合物和钨侵蚀抑制剂按预定浓度在低剪切条件下混入水介质,如去离子水或蒸馏水中直至这些组分完全溶于介质中。将金属氧化物磨料,如煅制二氧化硅的浓分散体加入介质中并稀释至磨料在最终 CMP 浆料中的所需加入量。此外,可通过能够将本发明的金属催化剂化合物掺入水溶液中的任何方法将催化剂和添加剂,如一种或多种稳定剂加入浆料中。生成的浆料通常在其使用前过滤来除去浆料中的大的污染物、杂质等。

[0163] 在另一方法中,首先将稳定剂和催化剂掺混形成配合物,然后将该配合物与氧化剂如过氧化氢混合。这可通过将稳定剂与金属氧化物磨料分散体掺混得到磨料/稳定剂分散体,接着将催化剂与磨料/稳定剂分散体掺混在金属氧化物分散体中来得到催化剂/稳定剂配合物。然后将氧化剂加入掺混物中。当金属氧化物磨料为氧化铝时,应首先将稳定剂与催化剂掺混形成配合物,然后将该配合物与氧化铝磨料掺混形成配合物,否则会使催化剂失效。

[0164] 一些钨侵蚀抑制剂可在过氧化氢或其它能侵蚀钨的组合物存在下分解。如果在钨侵蚀抑制剂和其它配合组分之间存在相容问题,则该抑制剂应与其它组分在即将使用前混合。

[0165] 本发明组合物可以一个包括至少一种能侵蚀钨的组合物和钨侵蚀的抑制剂的包装体系的形式提供。非必要组分如磨料和任何非必要的添加剂可放入第一个容器、第二个容器或第三个容器中。此外第一个容器中的组分或第二个容器中的组分可为干燥形式,而对应容器中的组分为水分散体形式。例如,第一个容器可包括液态形式的有机过氧化物如过氧化氢,而第二个容器包括干燥形式的钨侵蚀抑制剂。另外,第一个容器可包括干燥过氧化物或含氟化合物,而第二个容器可包括钨侵蚀抑制剂的水溶液。本发明化学机械抛光组合物和 CMP 浆料的其它双容器、三个或多个容器组合在本领域熟练人员的知识范围内。

[0166] 实施例

[0167] 我们已发现,包括侵蚀钨的化合物和钨侵蚀的抑制剂的组合物能够以高速率抛光包括钨和钛的多金属层,同时呈现对介电层可接受的低抛光速率。

[0168] 下列实施例说明本发明的优选实施方案以及使用本发明组合物的优选方法。

[0169] 实施例 1

[0170] 制备化学机械抛光浆料以评估所得 CMP 浆料侵蚀钨的性能。制备包括 5.3 重量% 二氧化硅、53ppm 呈硝酸铁形式的铁、3.75% 重量的  $H_2O_2$  和 0.05% 重量的丙二酸的标准 CMP 浆料。在配混二氧化硅之前如实施例 3 所述用其它浆料分散二氧化硅。

[0171] 把小的均匀钨硅片浸在 CMP 浆料中 30 分钟、回收、干燥并根据其电阻测其厚度。然后计算单位为埃 (Å)/ 分的侵蚀钨的速率。标准浆料表现出的侵蚀钨的速率为 41 埃 (Å)/

分。

[0172] 评估 CMP 浆料侵蚀钨的性能后向该标准浆料中加入 0.04% 重量作为侵蚀钨的潜在抑制剂的化合物。侵蚀试验的结果记于下表 1 中。

[0173] 侵蚀钨的评估

[0174]

浆料	添加剂	速率 埃/分
1	无	41
2	2,3,5-三甲基吡嗪	35
3	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	33
4	喹喔啉	31
5	2-乙酰基吡咯	36
6	哒嗪	31
7	组氨酸	6
8	吡唑	48
9	5-硝基吡唑	37
10	3,5-二甲基吡唑	38
11	吡嗪	31
12	苯并咪唑	36
13	苯并三唑	40
14	吡啶	45
15	单季盐 isies(异硬脂酰基乙基酰亚铵)	1
16	氢氧化鲸蜡基三甲基铵	3
17	Alkaterge e(2-十七烷基-4-乙基-2-噁唑啉-4-甲醇)	9
18	aliquat 336(三辛基甲基氯化铵)	22
19	nuosept 101(4,4-二甲基噁唑啉)	37
20	四丁基氢氧化铵	40
21	四甲基氢氧化铵	40
22	谷胱甘肽(还原的)	3
23	半胱氨酸	6
24	2-巯基-苯并咪唑	35
25	胱氨酸	5
26	噻吩	40
27	巯基 n-氧吡啶	39
28	盐酸硫胺素	11
29	二硫化四乙基秋兰姆	39
30	2,5-二巯基-1,3-噻二唑(thiadiazole)	47

[0175] 实施例 2

[0176] 制备包括各种侵蚀钨抑制剂的化学机械抛光浆料以评估所得的各种 CMP 浆料侵

蚀钨的性能。制备包括 5.0 重量%二氧化硅的标准 CMP 浆料。在配混二氧化硅之前如实施例 3 所述用其它浆料分散二氧化硅。分散的二氧化硅与 50ppm 呈硝酸铁形式的铁、4%重量的  $H_2O_2$  和 3 当量的丙二酸合并。用硝酸调节得到的浆料的 pH 至 2.3。把小的均匀钨硅片浸在 CMP 浆料中 30 分钟、回收、干燥并根据其电阻测其厚度。然后计算单位为埃 / 分的侵蚀钨的速率。标准浆料表现出的侵蚀钨的速率为 45 埃 / 分。用同于评估标准浆料侵蚀钨的性能的方法来评估 CMP 浆料侵蚀钨的性能后,向该标准浆料中加入各种量的侵蚀钨抑制剂的化合物。侵蚀试验的结果记于下表 2 中。

[0177] 表 2

[0178]

样品	配方	侵蚀速率 (埃 / 分)
31	无	45
32	0.05% 苯基丙氨酸	29
33	0.05% 赖氨酸	8
34	0.05% 酪氨酸	26
35	0.05% 谷酰胺	11
36	0.05% 谷胺酸	16
37	0.05% 甘氨酸	14
38	0.015% 胱氨酸	8

[0179] 制备第二基本化学机械抛光浆料。该浆料包括 5.0 重量%二氧化硅。在配混二氧化硅之前如实施例 3 所述用其它浆料分散二氧化硅。分散的二氧化硅与 50ppm 呈硝酸铁形式的铁、0.05%重量的丙二酸、4%重量的  $H_2O_2$ 、0.001%重量的由 Rohm & Haas 制造的 Kathon 866MW 杀菌剂和去离子水合并。用硝酸调节该若基本浆料的 pH 至 2.3。该浆料与下表 3 列出的种类和数量的各种氨基酸合并。该浆料的侵蚀速率如上所述。

[0180] 表 3

[0181]

样品	配方	侵蚀速率 (埃 / 分)
39	无	46
40	0.04% 半胱氨酸	7
41	0.05% 胱氨酸	5

42	0.05% 丝氨酸	21
43	0.05% 3,3- 二硫代丙酸	40
44	0.06% 2,5- 二苯基 -1,6,6a- 三噻戊烷	36

[0182] 这些结果表明：含有包括结合有含氮官能基的噻或二硫化物的化合物的浆料对减少钨的侵蚀很有效。

[0183] 实施例 3

[0184] 制备抛光浆料以评估所得 CMP 浆料对钨硅片 CMP 的性能。测量的性能参数包括钨抛光速率。制备包括 5.0 重量% 煅制二氧化硅的标准磨料浆料。在高剪切下预分散表面积为  $150\text{m}^2/\text{g}$  的二氧化硅制备浓分散液。牙继用 5 微米的袋式过滤器、接着用 1 微米的袋式过滤器、然后用 1 微米盒式过滤器、最后用 0.2 微米盒式过滤器过滤该分散液，然后进一步稀释二氧化硅并加入其它其余组分。其余浆料组分包括 0.036 重量% 呈硝酸铁形式的铁、6.0% 重量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、0.05% 重量的丙二酸和加入 0.05% 重量作为侵蚀钨抑制剂的吡嗪的去离子水。用硝酸调节最终浆料的 pH 至 2.3。

[0185] 将 CMP 浆料用 SUBA 500/SUBA IV 垫片（由 Rodel, Inc. 制造）涂于厚度 8000 埃的化学机械抛光钨覆盖硅片上。用 IPEC/WESTTECH 472CMP 工具在 5psi 向下的力、浆料流速 150ml/min、操作台速度 60rpm 和转轴速度 65rpm 下抛光 1 分钟。

[0186] 没有吡嗪侵蚀钨抑制剂时，CMP 浆料表现出在 0.5 微米塞子 (plug) 上约 350 埃的钨塞子凹穴。加入 0.05% 重量侵蚀钨抑制剂的吡嗪降低钨塞子凹穴至约 230 埃而没有其它任何抛光性能特征如速率、均匀性和侵蚀性的损失。

[0187] 实施例 4

[0188] 制备用于此实施例的基础浆料，该基础浆料包括 5.0 重量% 煅制二氧化硅、50ppm 呈硝酸铁形式的铁、2.0% 重量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、0.05% 重量的丙二酸和 0.001% 重量在水中的 Kathon。如实施例 3 所述在与其它浆料组分合并之前预分散二氧化硅。加入表 4 所列的添加剂，若需要，用硝酸或氢氧化钾调节 pH 至指定的 pH。用实施 2 所述的方法测定每一个浆料的侵蚀速率。

[0189] 表 4

[0190]

浆料	添加剂	pH	W 速率埃 / 分
45	无	2.3	29
46	0.02% 草酸	2.3	98
47	0.02% 草酸 + 0.05% 甘氨酸	2.3	45
48	0.05% 十二烷基胺	2.3	0

49	0.03% Silquest A-1106	2.3	1
50	无	5.0	64
51	0.05%甘氨酸	5.0	47
52	无	7.0	124
53	0.05%甘氨酸	7.0	101
54	0.03% Silquest A-1106	7.0	85

[0191] 结果表明：当向浆料 46 中加入有机酸草酸时增加了钨的侵蚀速率。然而，当向含草酸的浆料中加入甘氨酸（一种含氮官能基的化合物）时，降低了钨的侵蚀速率。相比于不含氨基烷基官能基的浆料，加入包括一种或多种氨基烷基官能基化合物如十二烷基胺、甘氨酸和 Silquest A-1106 也明显降低了钨的侵蚀速率。最后，表 4 的结果表明：包括含氮官能基的化合物能抑制钨的侵蚀至 pH 至少为 7.0。