



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I837097 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：107124028

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 12 日

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

C23F3/06 (2006.01)

H01L21/321 (2006.01)

(30)優先權：2017/08/10 美國

62/543416

(71)申請人：美商羅門哈斯電子材料 C M P 控股公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS CMP HOLDINGS, INC. (US)

美國

(72)發明人：彭嘉德 PENG, JIA DE (TW) ; 何蘭蓁 HO, LIN-CHEN (TW) ; 許曜薪 HSU, SYIN (TW)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 200720383A

TW 201612285A

US 2003/0040188A4

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

鎢之化學機械拋光方法

(57)摘要

一種化學機械拋光含有鎢之基板以至少減少 100 μm 或更小之鎢特徵之表面凹陷的方法。所述方法包含提供含有 100 μm 或更小之鎢特徵之基板；提供含有以下之拋光組合物作為初始組分：水；氧化劑；精胺酸或其鹽；二羧酸、鐵離子之來源；膠態二氧化矽研磨劑；及視情況選用之 pH 調節劑；及視情況選用之表面活性劑；及視情況選用之殺生物劑；提供具有拋光表面之化學機械拋光墊；在所述拋光墊與所述基板之間的介面處形成動態接觸；及將所述拋光組合物分配於所述拋光墊與所述基板之間的所述介面處或附近的所述拋光表面上；其中所述鎢中的一些自所述基板拋光掉且亦至少減少 100 μm 或更小之所述鎢特徵的表面凹陷。

A process for chemical mechanical polishing a substrate containing tungsten to at least reduce dishing of tungsten features of 100 μm or less. The process includes providing a substrate containing tungsten features of 100 μm or less; providing a polishing composition, containing, as initial components: water; an oxidizing agent; arginine or salts thereof; a dicarboxylic acid, a source of iron ions; a colloidal silica abrasive; and, optionally, a pH adjusting agent; and, optionally, a surfactant; and, optionally, a biocide; providing a chemical mechanical polishing pad, having a polishing surface; creating dynamic contact at an interface between the polishing pad and the substrate; and dispensing the polishing composition onto the polishing surface at or near the interface between the polishing pad and the substrate; wherein some of the tungsten is polished away from the substrate and yet at least reducing dishing of the tungsten features of 100 μm or less.



I837097

【發明摘要】

【中文發明名稱】 鎢之化學機械拋光方法

【英文發明名稱】 CHEMICAL MECHANICAL POLISHING METHOD FOR
TUNGSTEN

【中文】

一種化學機械拋光含有鎢之基板以至少減少 100 μm 或更小之鎢特徵之表面凹陷的方法。所述方法包含提供含有 100 μm 或更小之鎢特徵之基板；提供含有以下之拋光組合物作為初始組分：水；氧化劑；精胺酸或其鹽；二羧酸、鐵離子之來源；膠態二氧化矽研磨劑；及視情況選用之 pH 調節劑；及視情況選用之表面活性劑；及視情況選用之殺生物劑；提供具有拋光表面之化學機械拋光墊；在所述拋光墊與所述基板之間的介面處形成動態接觸；及將所述拋光組合物分配於所述拋光墊與所述基板之間的所述介面處或附近的所述拋光表面上；其中所述鎢中之一些自所述基板拋光掉且亦至少減少 100 μm 或更小之所述鎢特徵的表面凹陷。

【英文】

A process for chemical mechanical polishing a substrate containing tungsten to at least reduce dishing of tungsten features of 100 μm or less. The process includes providing a substrate containing tungsten features of 100 μm or less; providing a polishing composition, containing, as initial components: water; an oxidizing agent; arginine or salts thereof; a dicarboxylic acid, a source of iron ions; a colloidal silica abrasive; and, optionally, a pH adjusting agent; and, optionally, a surfactant; and,

optionally, a biocide; providing a chemical mechanical polishing pad, having a polishing surface; creating dynamic contact at an interface between the polishing pad and the substrate; and dispensing the polishing composition onto the polishing surface at or near the interface between the polishing pad and the substrate; wherein some of the tungsten is polished away from the substrate and yet at least reducing dishing of the tungsten features of 100μm or less.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 鎢之化學機械拋光方法

【英文發明名稱】 CHEMICAL MECHANICAL POLISHING METHOD FOR
TUNGSTEN

【技術領域】

【0001】 本發明係針對化學機械拋光鎢以至少抑制鎢之表面凹陷的領域。更具體言之，本發明係針對一種用於化學機械拋光鎢以至少抑制鎢之表面凹陷的方法，所述方法藉由：提供含有鎢之基板，其中鎢特徵之尺寸為 100 μm 或更小；提供含有以下作為初始組分之拋光組合物：水；氧化劑；足以至少抑制鎢特徵之表面凹陷之量的精胺酸或其鹽；二羧酸、鐵離子之來源；膠態二氧化矽研磨劑；及視情況選用之 pH 調節劑；及視情況選用之表面活性劑；及視情況選用之殺生物劑；提供具有拋光表面之化學機械拋光墊；在拋光墊與基板之間的介面處形成動態接觸；及將拋光組合物分配於拋光墊與所述基板之間的介面處或附近的拋光表面上，其中鎢中之一些遠離基板進行拋光且至少抑制鎢特徵之表面凹陷。

【先前技術】

【0002】 在積體電路及其他電子裝置之製造中，多個導電、半導體及介電材料層沈積於半導體晶圓之表面上或自其移除。導電、半導體及介電材料之薄層可藉由多種沈積技術沈積。現代處理中的常見沈積技術包含亦稱為濺鍍的物理氣相沈積 (PVD)、化學氣相沈積 (CVD)、電漿增強型化學氣相沈積 (PECVD) 及電化學電鍍 (ECP)。

【0003】 因為材料層依序沈積及移除，所以晶圓的最上表面變得不平坦。因為後續半導體處理（例如，金屬化）需要晶圓具有平坦表面，所以晶圓需要平坦化。平坦化適用於移除非所需表面構形及表面缺陷，諸如粗糙表面、聚結材料、晶格損壞、刮痕及被污染的層或材料。

【0004】 化學機械平坦化或化學機械拋光（CMP）是一種用以使基板（諸如，半導體晶圓）平坦化的常見技術。在習知 CMP 中，晶圓安裝在載體總成上且與 CMP 設備中之拋光墊接觸定位。載體總成向晶圓提供可控制壓力，從而將其抵著拋光墊按壓。藉由外部驅動力使墊相對於晶圓移動（例如，旋轉）。與此同時，在晶圓與拋光墊之間提供拋光組合物（「漿料」）或其他拋光溶液。因此，藉由對墊表面及漿料進行化學及機械作用對晶圓表面拋光且使其平坦。然而，涉及 CMP 有大量複雜性。各類型之材料需要獨特的拋光組合物、恰當設計之拋光墊、為拋光及 CMP 後清潔而優化之方法及必須針對拋光特定材料之本申請案各自調整的其他因素。

【0005】 化學機械拋光已變成在積體電路設計中形成鎢互連件及接觸插塞期間拋光鎢之較佳方法。鎢常常在用於接觸/通孔插塞之積體電路設計使用。通常，接觸或通孔穿過基板上之介電層形成以暴露底層組件（例如，第一級金屬化物或互連件）之區域。鎢為硬金屬，且鎢 CMP 在對鎢 CMP 造成獨特難題的相對較激進的設定操作。不幸地，由於其激進的性質而用於拋光鎢之多種 CMP 漿料造成過度拋光及表面凹陷之問題，其導致不均勻或不平坦表面。術語「表面凹陷」係指在 CMP 期間自半導體上之金屬互連件前驅物及其他特徵過多（非所需）移除金屬，諸如鎢，由此引起鎢中之非所需凹穴。表面凹陷為非所要的，因為除引起不平坦表面之外，其對半導體之電氣性能有不利影響。表面凹陷之嚴重性可不同，但其通常足夠嚴重以引起底層介電材料（諸如二氧化矽（TEOS））之腐蝕。腐蝕為非所要的，因為介電層應理想地為無瑕的且無凹穴以經受半導體

之最佳電氣性能。

【0006】由所述表面凹陷及腐蝕所造成之表面形狀缺陷可進一步導致額外材料（諸如，安置於導電材料或介電材料下方之障壁層材料）自基板表面不均勻地移除，且產生低於理想品質的基板表面，其可不利地影響半導體之積體電路之性能。另外，由於半導體表面上之特徵變得愈來愈小型化，其變得愈加難以成功地拋光半導體表面。

【0007】與拋光鎢有關之另一問題為腐蝕。鎢之腐蝕為 CMP 之常見副作用。在 CMP 處理期間，除 CMP 之作用以外，留存於基板表面上之金屬拋光漿料持續腐蝕基板。有時需要腐蝕；然而，在大多數半導體方法中減少或抑制腐蝕。

【0008】因此，需要至少抑制鎢之表面凹陷之用於鎢之 CMP 拋光方法及組合物。

【發明內容】

【0009】本發明提供一種化學機械拋光鎢的方法，所述方法包括：提供包括鎢及介電質之基板，其中鎢特徵之尺寸為 100 μm 或更小；提供化學機械拋光組合物，其包括以下作為初始組分：水；氧化劑；10 至 500 ppm 之量之精胺酸或其鹽；膠態二氧化矽研磨劑；二羧酸或其鹽；鐵（III）離子之來源；及視情況選用之 pH 調節劑；及視情況選用之表面活性劑；及視情況選用之殺生物劑；提供具有拋光表面之化學機械拋光墊；在化學機械拋光墊與基板之間的介面處形成動態接觸；及將化學機械拋光組合物分配於化學機械拋光墊與基板之間的介面處或附近的化學機械拋光墊之拋光表面上；其中鎢中之一些遠離基板進行拋光，且至少減少尺寸為 100 μm 或更小之鎢特徵之表面凹陷。

【0010】本發明提供一種拋光鎢的化學機械方法，所述方法包括：提供包

括鎢及介電質之基板，其中鎢特徵之尺寸為 100 μm 或更小；提供化學機械拋光組合物，其包括以下作為初始組分：水；氧化劑；30 至 500 ppm 之量之精胺酸或其鹽；具有負 ζ 電位之膠態二氧化矽研磨劑；二羧酸或其鹽；鐵（III）離子之來源；及視情況選用之 pH 調節劑；及視情況選用之表面活性劑；及視情況選用之殺生物劑；提供具有拋光表面之化學機械拋光墊；在化學機械拋光墊與基板之間的介面處形成動態接觸；及將化學機械拋光組合物分配於化學機械拋光墊與基板之間的介面處或附近的化學機械拋光墊之拋光表面上；其中鎢中之一些遠離基板進行拋光，且至少減少尺寸為 100 μm 或更小之鎢特徵之表面凹陷；其中提供的化學機械拋光組合物之鎢移除速率為 $\geq 1000 \text{ \AA}/\text{min}$ ，且壓板速度為 80 轉/分鐘，載體速度為 81 轉/分鐘，化學機械拋光組物流動速率為 125 mL/min，在 200 mm 拋光機器上的標稱向下力為 21.4 kPa；且其中所述化學機械拋光墊包括含有聚合空心微粒之聚胺酯拋光層及聚胺酯浸漬之非編織下墊。

【0011】本發明提供一種拋光鎢的化學機械方法，所述方法包括：提供包括鎢及介電質之基板，其中鎢特徵之尺寸為 100 μm 或更小；提供化學機械拋光組合物，其包括以下作為初始組分：水；氧化劑；30 至 500 ppm 之量之精胺酸或其鹽；具有負 ζ 電位之膠態二氧化矽研磨劑；丙二酸或其鹽；鐵（III）離子之來源；及視情況選用之 pH 調節劑；及視情況選用之表面活性劑；視情況選用之殺生物劑；提供具有拋光表面之化學機械拋光墊；在化學機械拋光墊與基板之間的介面處形成動態接觸，且至少減少尺寸為 100 μm 或更小之鎢特徵之表面凹陷；及將化學機械拋光組合物分配於化學機械拋光墊與基板之間的介面處或附近的化學機械拋光墊之拋光表面上；其中鎢中之一些遠離基板進行拋光；其中提供的化學機械拋光組合物之鎢移除速率為 $\geq 1000 \text{ \AA}/\text{min}$ ，且壓板速度為 80 轉/分鐘之，載體速度為 81 轉/分鐘，化學機械拋光組物流動速率為 125 mL/min，在 200 mm 拋光機器上的標稱向下力為 21.4 kPa；其中化學機械拋光墊包括含有聚

合空心微粒之聚胺酯拋光層及聚胺酯浸漬之非編織下墊。

【0012】 本發明提供一種化學機械拋光鎢的方法，所述方法包括：提供包括鎢及介電質之基板，其中鎢特徵之尺寸為 100 μm 或更小；提供化學機械拋光組合物，其包括以下作為初始組分：水；0.01 至 15 重量%之氧化劑，其中氧化劑為過氧化氫；30 ppm 至 500 ppm 之精胺酸或其鹽；0.01 至 10 重量%之具有負 ζ 電位之膠態二氧化矽研磨劑；100 至 1,400 ppm 之丙二酸或其鹽；100 至 1,100 ppm 之鐵（III）離子之來源，其中鐵（III）離子之來源為硝酸鐵；及視情況選用之 pH 調節劑；視情況表面活性劑；視情況殺生物劑；其中化學機械拋光組合物之 pH 為 1 至 7；提供具有拋光表面之化學機械拋光墊；在化學機械拋光墊與基板之間的介面處形成動態接觸；及將化學機械拋光組合物分配於化學機械拋光墊與基板之間的介面處或附近的化學機械拋光墊之拋光表面上；其中鎢中的一些遠離基板進行拋光，且至少減少鎢特徵之表面凹陷。

【0013】 本發明提供一種化學機械拋光鎢的方法，所述方法包括：提供包括鎢及介電質之基板，其中鎢特徵之尺寸為 100 μm 或更小；提供化學機械拋光組合物，其包括以下作為初始組分：水；1 至 3 重量%之氧化劑，其中氧化劑為過氧化氫；30 至 500 ppm 之精胺酸或其鹽，0.2 至 5 重量%之具有負表面電荷之膠態二氧化矽研磨劑；120 至 1,350 ppm 之丙二酸；150 至 700 ppm 之鐵（III）離子之來源，其中鐵（III）離子之來源為硝酸鐵；及視情況選用之 pH 調節劑；及視情況選用之陰離子醚硫酸鹽表面活性劑；及視情況選用之殺生物劑；其中化學機械拋光組合物之 pH 為 2 至 3；提供具有拋光表面之化學機械拋光墊；在化學機械拋光墊與基板之間的介面處形成動態接觸；及將化學機械拋光組合物分配於化學機械拋光墊與基板之間的介面處或附近的化學機械拋光墊之拋光表面上；其中鎢中的一些遠離基板進行拋光，且至少減少鎢特徵之表面凹陷。

【0014】 本發明之前述方法使用化學機械拋光組合物，其包括 10 至 500

第 5 頁，共 19 頁(發明說明書)

ppm 之量之精胺酸或其鹽；氧化劑；膠態二氧化矽研磨劑；二羧酸或其鹽；鐵(III)離子之來源；水；及視情況選用之 pH 調節劑；及視情況選用之表面活性劑；及視情況選用之殺生物劑，從而拋光鎢且同時至少抑制鎢之表面凹陷以提供基本上平坦的鎢表面。除抑制表面凹陷之外，本發明之化學機械拋光組合物可抑制鎢腐蝕。本發明之化學機械拋光組合物對二氧化矽選擇率亦具有良好的鎢。

【實施方式】

【0015】如在整個本說明書中所用，除非上下文另外指示，否則以下縮寫具有以下含義：℃ =攝氏度；g =公克；L =公升；mL =毫升； $\mu = \mu\text{m}$ =微米；kPa =千帕；Å =埃；mV =毫伏；DI =去離子；ppm =百萬分之一 = mg/L；mm =毫米；cm =公分；min =分鐘；rpm =轉/分鐘；lbs =磅；kg =公斤；W =鎢；PO =環氧丙烷；EO =環氧乙烷；ICP-OES =感應耦合電漿光學發射光譜分析；DLS =動態光散射；wt% =重量%；及 RR =移除速率。

【0016】術語「化學機械拋光」或「CMP」係指一種方法，其中基板僅藉助於化學及機械力進行拋光，且區別於電化學-機械拋光(ECMP)，其中將電偏壓施加至基板。術語「精胺酸」意謂 α -胺基酸精胺酸，且包含 L-精胺酸（最常見天然形式）。術語「TEOS」意謂由正矽酸四乙酯($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)之分解形成之二氧化矽。術語「平坦」意謂具有長度及寬度之兩個尺寸之基本上平坦表面或平坦表面形狀。術語「尺寸」係指線寬。術語「一(a/an)」係指單數及複數兩者。除非另外指出，否則所有百分比皆按重量計。所有數值範圍皆為包含性的且可以任何順序組合，但在邏輯上所述數值範圍限於合計達 100%。

【0017】本發明之拋光基板之方法使用化學機械拋光組合物，其含有氧化劑；10 ppm 至 500 ppm 之量之精胺酸或其鹽；膠態二氧化矽研磨劑；二羧酸或

其鹽；鐵（III）離子之來源；水；及視情況選用之 pH 調節劑；及視情況選用之表面活性劑；及視情況選用之殺生物劑，從而使得可自基板表面移除鎢，同時至少抑制鎢之表面凹陷。

【0018】較佳地，本發明之拋光基板之方法包括：提供基板，其中基板包括鎢及介電質，其中鎢特徵之尺寸為 100 μm 或更小，較佳為 100 μm 至 0.25 μm ，更佳為 50 μm 至 0.25 μm ，甚至更佳為 10 μm 至 0.25 μm ，且再更佳為 9 μm 至 0.25 μm ，或在替代方案中再更佳為 7 μm 至 0.25 μm ；提供化學機械拋光組合物，其包括以下（較佳由以下組成）作為初始組分：水；較佳至少 0.01 重量%至 10 重量%之量、更佳 0.1 重量%至 5 重量%、最佳 1 重量%至 3 重量%之量之氧化劑；10 ppm 至 500 ppm、較佳 30 ppm 至 500 ppm 之量之精胺酸或其鹽或其混合物；較佳 0.01 重量%至 15 重量%、更佳 0.05 重量%至 10 重量%、甚至更佳 0.1 重量%至 7.5 重量%、再更佳 0.2 重量%至 5 重量%之膠態二氧化矽研磨劑；較佳 100 ppm 至 1400 ppm、更佳 120 ppm 至 1350 ppm 之量之二羧酸、其鹽或其混合物；鐵（III）離子之來源，較佳地，其中鐵（III）離子之來源硝酸鐵；及視情況選用之 pH 調節劑；其中化學機械拋光組合物之 pH 為 1 至 7；較佳為 1.5 至 4.5；更佳為 1.5 至 3.5；再更佳為 2 至 3；及視情況選用之表面活性劑；及視情況選用之殺生物劑；提供具有拋光表面之化學機械拋光墊；在化學機械拋光墊與基板之間的介面處形成動態接觸；及將化學機械拋光組合物分配於化學機械拋光墊與基板之間的介面處或附近的化學機械拋光墊之拋光表面上；其中至少一些鎢遠離基板進行拋光，且至少減少鎢特徵之表面凹陷，且較佳地，減少鎢特徵之表面凹陷及抑制鎢腐蝕。

【0019】較佳地，提供的基板為包括鎢及介電質之半導體基板，諸如 TEOS。

【0020】較佳地，在本發明之拋光基板之方法中，在提供的化學機械拋光

組合物中作為初始組分所含的水為去離子水及蒸餾水中之至少一種以限制附帶雜質。

【0021】較佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物含有氧化劑作為初始組分，其中氧化劑選自由以下組成之群：過氧化氫（ H_2O_2 ）、單過硫酸鹽、碘酸鹽、過鄰苯二甲酸鎂、過氧乙酸及其他過酸、過硫酸鹽、溴酸鹽、過溴酸鹽、過硫酸鹽、過氧乙酸、高碘酸鹽、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。更佳地，氧化劑選自由以下組成之群：過氧化氫、過氯酸鹽、過溴酸鹽；高碘酸鹽、過硫酸鹽及過氧乙酸。氧化劑最佳為過氧化氫。

【0022】較佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物含有 0.01 至 10 重量%、更佳 0.1 至 5 重量%、最佳 1 至 3 重量%之氧化劑作為初始組分。

【0023】較佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物含有鐵（III）離子之來源作為初始組分。更佳地，在本發明方法中，提供的化學機械拋光組合物含有鐵（III）離子之來源作為初始組分，其中鐵（III）離子之來源選自組成鐵（III）的群。最佳地，在本發明方法中，提供的化學機械拋光組合物含有鐵（III）離子之來源作為初始組分，其中鐵（III）離子之來源為硝酸鐵（ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ）。

【0024】較佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物含有鐵（III）離子之來源作為初始組分，所述鐵（III）離子之來源足以將 1 至 250 ppm、較佳 5 至 200 ppm、更佳 7.5 至 150 ppm、最佳 10 至 100 ppm 的鐵（III）離子引入化學機械拋光組合物中。

【0025】較佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物含有鐵（III）離子之來源作為初始組分。更佳地，在本發明之拋光基板之方

法中，提供的化學機械拋光組合物含有 100 至 1,100 ppm、較佳 125 至 1000 ppm、更佳 150 至 850 ppm、且最佳 175 至 700 ppm 的鐵（III）離子之來源作為初始組分。最佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物含有 100 至 1,100 ppm、較佳 150 至 1000 ppm、更佳 150 至 850 ppm、最佳 175 至 700 ppm 的鐵（III）離子之來源作為初始組分，其中鐵（III）離子之來源為硝酸鐵（ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ）。

【0026】較佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物含有精胺酸（L-精胺酸）、精胺酸鹽或其混合物作為初始組分。精胺酸鹽包含但不限於 L-精胺酸 HCl、精胺酸蘋果酸鹽及 N-甲基-L-精胺酸乙酸鹽。較佳地，精胺酸鹽選自 L-精胺酸 HCl 及 N-甲基-L-精胺酸乙酸鹽，精胺酸鹽最佳為 L-精胺酸 HCl。較佳地，在本發明之拋光基板之方法中，代替其鹽及其混合物的精胺酸（L-精胺酸）包含於本發明之化學機械拋光組合物中。在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物含有以下作為初始組分：10 ppm 至 500 ppm、較佳 30 ppm 至 500 ppm、更佳 50 ppm 至 500 ppm、甚至更佳 30 ppm 至 350 ppm；仍甚至更佳 30 ppm 至 250 ppm、最佳 30 ppm 至 150 ppm（例如，30-50 ppm、50-100 ppm 或 50-150 ppm）之精胺酸（L-精胺酸）及其鹽中之一或多者。

【0027】較佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物含有具有負 ζ 電位之膠態二氧化矽研磨劑。更佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物含有具有永久性負 ζ 電位之膠態二氧化矽研磨劑，其中化學機械拋光組合物之 pH 為 1 至 7，較佳為 1.5 至 4.5；更佳為 1.5 至 3.5；再更佳為 2 至 3；最佳為 2 至 2.5。再更佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物含有具有永久性負 ζ 電位之膠態二氧化矽研磨劑，其中如由 -0.1 mV 至 -20 mV 之 ζ 電位指示，化學機械拋光組合物之 pH 為

1 至 7，較佳為 1.5 至 4.5；更佳為 1.5 至 3.5；再更佳為 2 至 3；最佳為 2 至 2.5。

【0028】較佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物含有膠態二氧化矽研磨劑作為初始組分，其中如藉由動態光散射技術所量測，膠態二氧化矽研磨劑之平均粒度 $\leq 100\text{ nm}$ ，較佳為 5 至 100 nm；更佳為 10 至 90 nm；最佳為 20 至 80 nm。

【0029】較佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物含有 0.01 至 15 重量%、較佳 0.05 至 10 重量%、更佳 0.1 至 7.5 重量%、再更佳 0.2 至 5 重量%、最佳 0.2 至 2 重量%的膠態二氧化矽研磨劑。較佳地，膠態二氧化矽研磨劑具有負 ζ 電位。

【0030】在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物可含有混合膠態二氧化矽研磨劑，其中混合膠態二氧化矽研磨劑包含 0.01 至 7.5 重量%、較佳 0.05 至 5 重量%、更佳 0.5 至 2 重量%、再更佳 0.5 至 1.5 重量%、最佳 0.5 至 1 重量%之量之小顆粒膠態二氧化矽研磨劑，其包括 40-50 nm、較佳為 42-45 nm、更佳為 44-45 nm 的平均（mean/average）粒度（如藉由 DLS 所量測），且包含 0.01 至 7.5 重量%、再更佳 0.05 至 5 重量%、進一步更佳 0.5 至 2 重量%、又進一步更佳 0.5 至 1.5 重量%、最佳 0.5 至 1 重量%之量之大顆粒研磨劑，其包括 70-100 nm、較佳 75-80 nm、更佳 75-76 nm 的平均（mean/average）粒度。膠態二氧化矽研磨劑較佳具有負 ζ 電位。

【0031】較佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物含有二羧酸作為初始組分，其中二羧酸包含但不限於丙二酸、乙二酸、丁二酸、己二酸、順丁烯二酸、蘋果酸、戊二酸、酒石酸、其鹽或其混合物。更佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物含有二羧酸作為初始組分，其中二羧酸選自由以下組成之群：丙二酸、乙二酸、丁二酸、酒石酸、其鹽及其混合物。再更佳地，提供的化學機械拋光組合物含有二羧酸作為初始組

分，其中二羧酸選自由以下組成之群：丙二酸、乙二酸、丁二酸、其鹽及其混合物。最佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物含有二羧酸丙二酸或其鹽作為初始組分。

【0032】較佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物含有 1 至 2,600 ppm、較佳 100 至 1,400 ppm、更佳 120 至 1,350 ppm、再更佳 130 至 1,100 ppm 之二羧酸作為初始組分，其中二羧酸包含但不限於丙二酸、乙二酸、丁二酸、己二酸、順丁烯二酸、蘋果酸、戊二酸、酒石酸、其鹽或其混合物。較佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物含有 1 至 2,600 ppm 之丙二酸、其鹽或其混合物作為初始組分。更佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物含有 100 至 1,400 ppm、甚至更佳 120 至 1,350 ppm、再更佳 130 至 1,350 ppm 之二羧酸丙二酸或其鹽作為初始組分。

【0033】較佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物之 pH 為 1 至 7。更佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物之 pH 為 1.5 至 4.5。再更佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物之 pH 為 1.5 至 3.5。甚至再更佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物之 pH 為 2 至 3；且最佳 pH 為 2 至 2.5。

【0034】再更佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物視情況含有 pH 調節劑。較佳地，pH 調節劑選自由無機及有機 pH 調節劑組成之群。較佳地，pH 調節劑選自由無機酸及無機鹼組成之群。較佳地，pH 調節劑選自由硝酸及氫氧化鉀組成之群。pH 調節劑最佳為氫氧化鉀。

【0035】視情況，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物含有表面活性劑。較佳地，在本發明之拋光基板之方法中，表面活性劑為含有表面活性劑之 PO 或 EO 或 PO/EO。更佳地，在本發明之拋光基板之方法中，

表面活性劑為含有陰離子官能基之 PO 或 EO 或 PO/EO 表面活性劑。甚至更佳地，在本發明之拋光基板之方法中，表面活性劑為具有式 (I) 的陰離子醚硫酸鹽：



其中 n 可為 12、15、18、20、22、25、28、30、35、38、40、42 or 44； x 可為 0、2、5、8、10、12、14、16、18、20、30、40 或 50；且 y 可為 0、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、80、90 或 100，其限制條件為 x 及 y 無法在同一情況下為 0，且相對離子較佳可為鹼金屬離子，諸如鈉陽離子或鉀陽離子；或銨陽離子。較佳地，在本發明之拋光基板之方法中，陰離子醚硫酸鹽為月桂基醚硫酸鈉（SLES）。

【0036】 在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物可含有 50 ppm 至 1000 ppm、較佳 100 ppm 至 900 ppm、更佳 120 ppm 至 600 ppm、再更佳 140 ppm 至 250 ppm 之陰離子醚硫酸鹽作為初始組分。更佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物含有 50 至 1000 ppm、更佳 100 ppm 至 900 ppm、甚至更佳 120 ppm 至 600 ppm、再更佳 140 ppm 至 250 ppm 之陰離子醚硫酸鹽表面活性劑之鹼金屬鹽作為初始組分。再更佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物含有 50 ppm 至 1000 ppm、較佳 100 ppm 至 900 ppm、更佳 120 ppm 至 600 ppm、再更佳 140 ppm 至 250 ppm 之月桂基醚硫酸鈉作為初始組分。

【0037】 視情況，拋光組合物可含有殺生物劑，諸如 KORDEX™ MLX(9.5-9.9%甲基-4-異噻唑啉-3-酮，89.1-89.5%水及≤1.0%相關反應產物)或含有 2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮及 5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮之活性成分之 KATHON™ ICP III，其各自由陶氏化學公司（The Dow Chemical Company）製造（KATHON™及 KORDEX™為陶氏化學公司的商標）。所述殺生物劑可以本領域中熟習此項技

術者已知之習知量包含於本發明之化學機械拋光組合物中。

【0038】較佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光墊可為此項技術中已知的任何適合的拋光墊。一般熟習此項技術者已知選擇用於本發明方法之適當的化學機械拋光墊。更佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光墊選自編織及非編織拋光墊。再更佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光墊包括聚胺酯拋光層。最佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光墊包括含有聚合空心微粒之聚胺酯拋光層及聚胺酯浸漬之非編織下墊。較佳地，提供的化學機械拋光墊在拋光表面上具有至少一個凹槽。

【0039】較佳地，在本發明之拋光基板之方法中，將提供的化學機械拋光組合物分配於化學機械拋光墊與基板之間的介面處或附近的提供的化學機械拋光墊之拋光表面上。

【0040】較佳地，在本發明之拋光基板之方法中，在提供的化學機械拋光墊與基板之間的介面處在與正進行拋光的基板表面垂直的 0.69 至 34.5 kPa 的向下力下形成動態接觸。

【0041】較佳地，在本發明之拋光基板之方法中，提供的化學機械拋光組合物之鎢移除速率 $\geq 1,000 \text{ \AA}/\text{min}$ ；較佳 $\geq 1,500 \text{ \AA}/\text{min}$ ；更佳 $\geq 1,700 \text{ \AA}/\text{min}$ 。更佳地，在本發明之拋光基板之方法中，其中提供的化學機械拋光組合物之鎢移除速率 $\geq 1,000 \text{ \AA}/\text{min}$ ；較佳 $\geq 1,500 \text{ \AA}/\text{min}$ ；更佳 $\geq 1,700 \text{ \AA}/\text{min}$ ；且 W/TEOS 選擇率 ≥ 2 。再更佳地，在本發明之拋光基板之方法中，其中鎢自基板移除之移除速率 $\geq 1,000 \text{ \AA}/\text{min}$ ；較佳 $\geq 1,500 \text{ \AA}/\text{min}$ ；更佳 $\geq 1,700 \text{ \AA}/\text{min}$ ；且 W/TEOS 選擇率為 2.5 至 15。最佳地，在本發明之拋光基板之方法中，其中鎢自基板移除之移除速率 $\geq 1,500 \text{ \AA}/\text{min}$ ；較佳 $\geq 1,700 \text{ \AA}/\text{min}$ ；且 W/TEOS 選擇率為 7 至 8，且壓板速度為 80 轉/分鐘，載體速度為 81 轉/分鐘，化學機械拋光組物流動速率為 125 mL/min，

在 200 mm 拋光機器上的標稱向下力為 21.4 kPa；且其中化學機械拋光墊包括含有聚合空心微粒之聚胺酯拋光層及聚胺酯浸漬之非編織下墊。

【0042】較佳地，在本發明之拋光基板之方法中，其中提供的化學機械拋光組合物包括小平均粒度組合大平均粒度之混合膠態研磨劑，本發明之拋光基板之方法的鎢移除速率 $\geq 1,900 \text{ \AA}/\text{min}$ ；較佳 $\geq 2,000 \text{ \AA}/\text{min}$ ；更佳 $\geq 2,040 \text{ \AA}/\text{min}$ ；且 W/TEOS 選擇率 ≥ 11 。

【0043】以下實例意欲說明本發明之化學機械拋光組合物關於鎢之表面凹陷抑制效能、本發明之化學機械拋光組合物關於鎢之腐蝕抑制效能及本發明之一或多個實施例的 W/TEOS 選擇率，但不意欲限制其範疇。

實例 1

漿料調配物

【0044】此實例之化學機械拋光組合物藉由以表 1 中所列出之量合併組分而製備，且其餘部分為 DI 水，且用 45 重量%的氫氧化鉀將組合物之 pH 調節至表 1 中所列出之最終 pH。

表 1

拋光漿料 編號	研磨劑 ¹ (重量%)	精胺酸 ² (ppm)	Fe(NO ₃) ₃ (ppm)	丙二酸 (ppm)	H ₂ O ₂ (重量%)	pH
對照組	2	-----	362	1320	2	2.5
PS-1	2	30	362	1320	2	2.5
PS-2	2	150	362	1320	2	2.5

¹ KLEBOSOL™ 1598-B25(-) 電位研磨漿料由可購自陶氏化學公司之 AZ Electronics Materials 製造；且
² 可以 L-精胺酸購自 Sigma-Aldrich。

實例 2

化學機械拋光-精胺酸 CMP 漿料之表面凹陷效能

【0045】對安設於塗覆的材料 200 mm MIRRA®拋光機器上的 200 mm 毯覆式晶圓進行拋光實驗。對 200 mm 毯覆式 15 kÅ 厚的 TEOS 片材晶圓進行拋光

移除速率實驗，所述晶圓來自 Novellus，且 W、Ti 及 TiN 毯覆式晶圓可購自 WaferNet Inc.、Silicon Valley Microelectronics 或 SKW Associates, Inc.。除非另外規定，否則所有拋光實驗使用與 SP2310 下墊（可購自 Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.）配對之 IC1010™聚胺酯拋光墊進行，其中典型向下壓力為 21.4 kPa（3.1 psi），化學機械拋光組合物流動速率我 125 mL/min，工作台旋轉速度為 80 rpm 且載體旋轉速度為 81 rpm。Kinik PDA33A-3 金剛石墊調整器（可購自 Kinik Company）用於打磨拋光墊。以 80 rpm（壓板）/36 rpm（調整器）用調整器使用 9.0 lbs（4.1 kg）之向下力打破拋光墊內部達 15 分鐘及 7.0 lbs（3.2 kg）之向下力打破達 15 分鐘。將拋光墊進一步異位調整，隨後使用 7 lbs（3.2 kg）之向下力拋光達 24 秒。W 表面凹陷速率使用 KLA-Tencor RS100C 度量衡工具測定。如表 2 中所示，晶圓具有不同標準線寬特徵。

表 2

拋光漿料#	100 μm 表面凹陷 (Å)	50 μm 表面凹陷 (Å)	10 μm 表面凹陷 (Å)	9 μm 表面凹陷 (Å)	7 μm 表面凹陷 (Å)	0.25 μm 表面凹陷 (Å)
對照組	1600	1500	772	298	491	182
PS-1	1093	1037	636	300	427	152
PS-2	1173	1045	519	86	219	86

【0046】 如由拋光結果所示，與不含精胺酸之對照漿料相比，本發明之兩種漿料的 W 特徵之整體表面凹陷減少。

實例 3

W、TEOS 移除速率及 W、TEOS 最大拋光溫度

【0047】 對 W 及 TEOS 移除率之拋光實驗基本上如實例 2 中所述使用相同設備及參數進行。TEOS 移除率使用 KLA-Tencor FX200 度量衡工具藉由量測拋光前後的膜厚度測定。W 移除率使用 KLA-Tencor RS100C 度量衡工具測定。晶圓來自 WaferNet Inc.或 Silicon Valley Microelectronics。表 3 中為結果。

表 3

拋光漿料#	W RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)	W/TEOS 選擇性	W 溫度 (°C)	TEOS 溫度 (°C)
對照組	1887	193	9.8	36	33
PS-1	1729	211	8.2	39	34
PS-2	1572	210	7.5	40	33

【0048】 本發明之精胺酸化學機械拋光組合物展示大於 1500 Å/min 之良好 WRR、大於 200 Å/min 之 TEOS RR 及在 7 與 9 之間的良好 W/TEOS 選擇率。

實例 4

漿料調配物

【0049】 此實例之化學機械拋光組合物藉由以表 4-6 中所列出之量合併組分而製備，其中其餘部分為 DI 水，且用 45 重量%的氫氧化鉀將組合物之 pH 調節至表 4-6 中所列出之最終 pH。

表 4

拋光漿料#	研磨劑 ¹ (重量%)	精胺酸 ² (ppm)	Fe(NO ₃) ₃ (ppm)	丙二酸 (ppm)	H ₂ O ₂ (重量 %)	pH
對照組	2	-----	362	1320	2	2.5
PS-3	2	50	362	1320	2	2.5
PS-4	2	500	362	1320	2	2.5

¹ KLEBOSOL™ 1598-B25 (-) ζ 電位研磨漿料由 AZ Electronics Materials 製造，可購自陶氏化學公司；且

² 可以 L-精胺酸購自 Sigma-Aldrich。

表 5

拋光漿料#	研磨劑 ¹ (重量%)	精胺酸 HCl ³ (ppm)	Fe(NO ₃) ₃ (ppm)	丙二酸 (ppm)	H ₂ O ₂ (重量 %)	pH
對照組	2	-----	362	1320	2	2.5
PS-5	2	50	362	1320	2	2.5
PS-6	2	500	362	1320	2	2.5

¹ KLEBOSOL™ 1598-B25 (-) ζ 電位研磨漿料由 AZ Electronics Materials 製造，可購自陶氏化學公司；且

³ 可以 L-精胺酸鹽酸鹽購自 Sigma-Aldrich。

表 6

拋光漿料 #	研磨劑 ¹ (重量%)	N-甲基-精胺酸 乙酸鹽 ⁴ (ppm)	Fe(NO ₃) ₃ (ppm)	丙二酸 (ppm)	H ₂ O ₂ (重量 %)	pH
對照組	2	-----	362	1320	2	2.5
PS-7	2	50	362	1320	2	2.5
PS-8	2	500	362	1320	2	2.5

¹ KLEBOSOL™ 1598-B25 (-) ζ 電位研磨漿料由 AZ Electronics Materials 製造，可購自陶氏化學公司；且

⁴ 可以 N-甲基-L-精胺酸乙酸鹽購自 Sigma-Aldrich。

實例 5

精胺酸 CMP 漿料之腐蝕速率抑制效能

【0050】腐蝕測試藉由將 W 毯覆式晶圓 (1 cm × 4 cm) 浸沒於 15 g 漿料樣品中進行。10 分鐘後自測試漿料移除 W 晶圓。溶液隨後以 9,000 rpm 離心 20 min 以移除漿料顆粒。藉由 ICP-OES 分析上澄液以按重量計測定鎢之量。假設蝕刻晶圓表面面積為 4 cm²，由 W 質量轉換腐蝕速率 (Å/min)。表 7 中為腐蝕測試結果。

表 7

漿料 #	W 腐蝕速率 (Å/min)
對照組	33
PS-3	10
PS-4	2.7
PS-5	10
PS-6	3.2
PS-7	14
PS-8	9

【0051】腐蝕速率測試結果展示，與不含精胺酸及其鹽之對照組相比，含有 L-精胺酸、L-精胺酸鹽酸鹽及 N-甲基-L-精胺酸乙酸鹽之化學機械拋光漿料顯著減少晶圓上 W 之腐蝕。

實例 6

具有混合及未混合物研磨劑之漿料調配物

【0052】此實例之化學機械拋光組合物藉由以下表中所列出之量合併組

分而製備，其中其餘部分為 DI 水，且用 45 重量%的氫氧化鉀、硝酸或其混合物將組合物之 pH 調節至最終 pH = 2.5。

表 8

拋光漿料 #	小直徑研磨劑 ¹ (重量%)	大直徑研磨劑 ² (重量%)	精胺酸 ³ (ppm)	Fe(NO ₃) ₃ (ppm)	丙二酸 (ppm)	H ₂ O ₂ (重量%)
對照組 1	2	-----	30	362	1320	2
對照組 2	-----	2	30	362	1320	2

¹ KLEBOSOL™ 1598-B25 (-) ζ 電位研磨漿料由 AZ Electronics 製造，平均粒度= 45 nm

² KLEBOSOL™ 1498-B50 (-) ζ 電位研磨漿料由 AZ Electronics 製造，平均粒度= 76 nm 材料可購自陶氏化學公司；且

³ 可以 L-精胺酸購自 Sigma-Aldrich。

表 9

拋光漿料#	小直徑研磨劑 ¹ (重量%)	大直徑研磨劑 ² (重量%)	精胺酸 ³ (ppm)	Fe(NO ₃) ₃ (ppm)	丙二酸 (ppm)	H ₂ O ₂ (重量%)	平均粒度 (nm)
PS-9	1.5	0.5	50	362	1320	2	61
PS-10	1.0	1.0	50	362	1320	2	68
PS-11	0.5	1.5	50	362	1320	2	73

¹ KLEBOSOL™ 1598-B25 (-) ζ 電位研磨漿料由 AZ Electronics 製造，平均粒度= 45 nm

² KLEBOSOL™ 1498-B50 (-) ζ 電位研磨漿料由 AZ Electronics 製造，平均粒度= 76 nm 材料可購自陶氏化學公司；且

³ 可以 L-精胺酸購自 Sigma-Aldrich。

實例 7

混合相較於未混合物研磨劑之 W/TEOS 選擇率

【0053】 對安設於塗覆的材料 200 mm Mirra®拋光機器上的 200 mm 毯覆式晶圓進行拋光實驗。對 200 mm 毯覆式 15 kÅ 厚的正矽酸四乙酯 (TEOS) 片材晶圓進行拋光移除速率實驗，所述晶圓來自 Novellus，且鎢 (W) 毯覆式晶圓皆可購自 WaferNet。除非另外規定，否則所有拋光實驗使用與 SP2310 下墊 (可購自 Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.) 配對之 IC1010™聚胺酯拋光墊進行，其中典型向下壓力為 21.4 kPa (3.1 psi)，化學機械拋光組物流動速率我 125 mL/min，工作台旋轉速度為 80 rpm 且載體旋轉速度為 81 rpm。Kinik PDA33A-3 金剛石墊調整器 (可購自 Kinik) 用於打磨拋光墊。以 80 rpm (壓板)

/36 rpm（調整器）用調整器使用 9.0 lbs（4.1 kg）之向下力打破拋光墊內部達 15 分鐘及 7.0 lbs（3.2 kg）之向下力打破達 15 分鐘。將拋光墊進一步異位調整，隨後使用 7 lbs（3.2 kg）之向下力拋光達 24 秒。TEOS 移除率使用 KLA-Tencor FX200 度量衡工具藉由量測拋光前後的膜厚度測定。鎢（W）移除率使用 KLA-Tencor RS100C 度量衡工具測定。

表 10

拋光漿料#	W RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)	W/TEOS 選擇性	W 溫度 (°C)	TEOS 溫度 (°C)
對照組 1	1729	211	8.2	42	38
對照組 2	2347	261	9.0	45	40
PS-9	2044	172	11.9	44	36
PS-10	2019	172	11.8	44	37
PS-11	1954	176	11.1	44	37

【0054】 與包含小平均粒度研磨劑（45 nm）或大平均粒度研磨劑（76 nm）之精胺酸化學機械拋光組合物相比，具有混合研磨劑（平均粒度分別=61 nm、68 nm 及 73 nm）的本發明之精胺酸化學機械拋光組合物展示大於 1900 Å/min 之良好的 W RR 及大於 11 之提高的 W/TEOS 選擇率。

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種化學機械拋光鎢之方法，包括：

提供包括鎢及介電質之基板，其中鎢特徵之尺寸為 100 μm 或更小；

提供化學機械拋光組合物，包括以下作為初始組分：

水；

氧化劑；

30 至 350 ppm 之量的精胺酸或精胺酸鹽，其中所述精胺酸鹽為選自由精胺酸、蘋果酸鹽、N-甲基-L-精胺酸乙酸鹽及其混合物所組成的群組；

膠態二氧化矽研磨劑；

二羧酸，

鐵（III）離子之來源；及，

視情況選用之 pH 調節劑；

視情況選用之表面活性劑；

視情況選用之殺生物劑；

提供具有拋光表面之化學機械拋光墊；

在所述化學機械拋光墊與所述基板之間的介面處形成動態接觸；及

將所述化學機械拋光組合物分配於所述化學機械拋光墊與所述基板之間的所述介面處或附近的所述化學機械拋光墊之所述拋光表面上以移除至少一些所述鎢且減少所述鎢特徵之表面凹陷且減少所述鎢特徵之腐蝕。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述提供的化學機械拋光組合物之鎢移除速率 $\geq 1500 \text{ \AA}/\text{min}$ ，且壓板速度為 80 轉/分鐘，載體速度為 81 轉/分鐘，化學機械拋光組物流動速率為 125 mL/min，在 200 mm 拋光機器上的標稱向下力為 21.4 kPa；且其中所述化學機械拋光墊包括含有聚合空心微粒之聚胺酯拋光層及聚胺酯浸漬之非編織下墊。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述提供的化學機械拋光組合物包括以下作為初始組分：

所述水；

0.01 至 10 重量%之所述氧化劑，其中所述氧化劑為過氧化氫；

30 至 250 ppm 之所述精胺酸或精胺酸鹽；

0.01 至 15 重量%之所述膠態二氧化矽研磨劑；

1 至 2,600 ppm 之所述二羧酸；

100 至 1,100 ppm 之所述鐵（III）離子之來源，其中所述鐵（III）離子之來源為硝酸鐵；及，

視情況選用之所述 pH 調節劑；

視情況選用之所述表面活性劑；

視情況選用之所述殺生物劑；及，

其中所述化學機械拋光組合物之 pH 為 1 至 7。

【第4項】如申請專利範圍第 3 項所述之方法，其中所述提供的化學機械拋光組合物之鎢移除速率 $\geq 1500 \text{ \AA}/\text{min}$ ，且壓板速度為 80 轉/分鐘，載體速度為 81 轉/分鐘，化學機械拋光組物流動速率為 125 mL/min，在 200 mm 拋光機器上的標稱向下力為 21.4 kPa；且其中所述化學機械拋光墊包括含有聚合空心微粒之聚胺酯拋光層及聚胺酯浸漬之非編織下墊。

【第5項】如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述提供的化學機械拋光組合物包括以下作為初始組分：

所述水；

0.1 至 5 重量%之所述氧化劑，其中所述氧化劑為過氧化氫；

30 至 150 ppm 之所述精胺酸或精胺酸鹽；

0.05 至 10 重量%之所述膠態二氧化矽研磨劑；

100 至 1,400 ppm 之所述二羧酸；

150 至 1000 ppm 之所述鐵（III）離子之來源，其中所述鐵（III）離子之來源為硝酸鐵；及，

視情況選用之所述 pH 調節劑；

視情況選用之陰離子醚硫酸鹽表面活性劑；及，

其中所述化學機械拋光組合物之 pH 為 1.5 至 4.5。

【第6項】如申請專利範圍第 5 項所述之方法，其中所述提供的化學機械拋光組合物之鎢移除速率 $\geq 1500 \text{ \AA/min}$ ，且壓板速度為 80 轉/分鐘，載體速度為 81 轉/分鐘，化學機械拋光組物流動速率為 125 mL/min，在 200 mm 拋光機器上的標稱向下力為 21.4 kPa；且其中所述化學機械拋光墊包括含有聚合空心微粒之聚胺酯拋光層及聚胺酯浸漬之非編織下墊。

【第7項】如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述提供的化學機械拋光組合物包括以下作為初始組分：

所述水；

0.1 至 3 重量%之所述氧化劑，其中所述氧化劑為過氧化氫；

50 至 150 ppm 之所述精胺酸或精胺酸鹽；

0.1 至 5 重量%之所述膠態二氧化矽研磨劑；

120 至 1,350 ppm 之所述二羧酸，其中所述二羧酸為丙二酸；

150 至 850 ppm 之所述鐵（III）離子之來源，其中所述鐵（III）離子之來源為硝酸鐵；及，

視情況選用之所述 pH 調節劑；

視情況選用之陰離子醚硫酸鹽表面活性劑；及，

其中所述化學機械拋光組合物之 pH 為 1.5 至 3.5。

【第8項】如申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中所述提供的化學機械

拋光組合物之鎢移除速率 $\geq 1500 \text{ \AA}/\text{min}$ ，且壓板速度為 80 轉/分鐘，載體速度為 81 轉/分鐘，化學機械拋光組物流動速率為 125 mL/min，在 200 mm 拋光機器上的標稱向下力為 21.4 kPa；且其中所述化學機械拋光墊包括含有聚合空心微粒之聚胺酯拋光層及聚胺酯浸漬之非編織下墊。

【第9項】如申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中所述膠態二氧化矽研磨劑為包括小平均粒度組合大平均粒度之混合膠態二氧化矽研磨劑。

【第10項】如申請專利範圍第 9 項所述之方法，其中所述混合膠態二氧化矽研磨劑包括 40-50 nm 之小平均顆粒及 70-100 nm 之大平均顆粒。