

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：P6115068

※申請日期：P6.4.27

※IPC 分類：H01L 21/304

一、發明名稱：(中文/英文)

(2006.01)

使用膠體二氧化矽之矽氧化物拋光方法

SILICON OXIDE POLISHING METHOD UTILIZING COLLOIDAL
SILICA

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

國 籍：(中文/英文)

- | | |
|------------|--------|
| 1. 美國 | U.S.A. |
| 2. 中華人民共和國 | P.R.C. |
| 3. 美國 | U.S.A. |
| 4. 法國 | FRANCE |

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06月29日；11/478,004

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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種拋光矽氧化物基板之方法。

【先前技術】

積體電路係由數百萬個在基板(例如，矽晶圓)中或其上形成之有源器件構成。該等有源器件以化學及物理方式連接至基板上，並藉由使用多層互連線互連以形成功能電路。典型多層互連線包括一第一金屬層、一層間介電層及有時一第三及後續金屬層。可使用諸如經摻雜及未摻雜之矽氧化物(SiO_2)及/或低-k電介質等層間電介質將不同金屬層電絕緣。

可藉由使用金屬通路使不同互連層之間形成電連接。例如，美國專利5,741,626闡述一種用於製備氮化鈦(TaN)介電層之方法。此外，美國專利4,789,648闡述一種在絕緣體膜中製備多個金屬化層及金屬化通路之方法。同樣，可使用金屬觸點在形成於一井中之器件與互連層之間形成電連接。金屬通路及觸點可填有各種金屬及合金，諸如鈦(Ti)、氮化鈦(TiN)、鋁銅(Al-Cu)、鋁矽(Al-Si)、銅(Cu)、鎢(W)或其組合(下文稱為「通路金屬」)。

在一半導體製造過程中，可藉由毯覆金屬沈積繼而進行化學-機械拋光(CMP)步驟形成金屬通路及/或觸點。在一典型過程中，通孔經蝕刻而穿過一層間電介質(ILD)至互連線或半導體基板。爾後，在ILD上形成障壁膜並將其引入已蝕刻之通孔內。然後，將通路金屬毯覆沈積在障壁膜

上並至該通孔內。沈積持續直至通孔充滿經毯覆沈積之金屬。最後，藉由化學-機械拋光(CMP)移除過量金屬以形成金屬通路。通路之製造過程及/或CMP揭示於美國專利第4,671,851號、第4,910,155號及第4,944,836號中。

用於一基板表面之平面化或拋光(尤其用於CMP)之組合物、系統及方法已於此技術中係習知。拋光組合物或系統(亦習知為拋光漿)通常含有一呈水溶液之磨料，且藉由用一浸透有該拋光組合物之拋光墊接觸一表面而應用至該表面。當用於拋光包括金屬之基板時，該等拋光組合物經常包括一氧化劑。該氧化劑之目的係將該等金屬之表面轉化為較該金屬自身更為柔軟、更易於磨蝕之材料。因此，包括氧化劑之拋光組合物與磨料結合一般僅需要較不強烈地機械研磨基板，此可減少由磨蝕過程所致之對該基板之機械損傷。另外，有氧化劑存在通常可增加對於金屬之移除速率，且增加一生產設施中之通過量。

理想地，一CMP系統應產生一經拋光之平坦表面，其中在該ILD之經拋光表面上無殘餘金屬膜，且所有通路具有處於與該ILD之經拋光表面之位準平齊之高度之金屬。然而，一旦高點被快速地拋光，則此時已處於該墊之可及範圍之低點亦會分擔負荷，因此導致一相對較低之拋光壓力。在將金屬層從該ILD之表面全部移除之後，拋光由與ILD平面齊平之金屬層與ILD自身一起來分擔。因為金屬之拋光率不同於該ILD之拋光率，且在某些情形下大於ILD之拋光率，因此於ILD位準之下之金屬亦被移除，因

而留下空間。在此技術中此等空間之形成稱為碟形凹陷。大金屬有源器件內之嚴重碟形凹陷係良率損失之根源，尤以在其發生在基板之較下層時為然(於此碟形凹陷導致上面層中之截留金屬缺陷)。

在諸多CMP作業中，矽氧化物係用作下伏介電質材料。通常，當使用一具有酸性pH值之組合物拋光時，基於矽氧化物之介電膜具有極低之移除速率。此限制會阻礙在低pH值下對諸如鎢等金屬之非選擇性拋光，且會導致碟形凹陷。

本業界需要可相對於介電層提供對金屬層之非選擇性拋光之拋光組合物及方法。本發明提供此類組合物及方法。自本文所提供的對本發明之說明可清楚瞭解本發明之此等及其它優點以及其它發明特徵。

【發明內容】

本發明提供一種將一基板以化學-機械方式拋光之方法，該方法包含：(i)提供一包括至少一層矽氧化物之基板；(ii)提供一化學-機械拋光組合物，其包括：(a)一液體載體、及(b)懸浮於該液體載體中之具有20 nm至30 nm之初級粒度之溶膠-凝膠膠體二氧化矽磨料微粒；(iii)用一拋光墊及該化學-機械拋光組合物接觸該基板；(iv)將該基板相對於該拋光墊及該化學-機械拋光組合物運動，及(v)磨蝕至少一部分矽氧化物以拋光該基板。

【實施方式】

本發明提供一種將一基板以化學-機械方式拋光之方

法。該方法包括：(i)提供一包括至少一層矽氧化物之基板；(ii)提供一化學-機械拋光組合物；(iii)用一拋光墊及該化學-機械拋光組合物接觸該基板；(iv)將該基板相對於該拋光墊及該化學-機械拋光組合物運動，及(v)磨蝕至少一部分矽氧化物以拋光該基板。該拋光組合物係包括以下組分或係基本上由以下組分組成或係由以下組分組成：(a)一液體載體；及(b)懸浮於該液體載體中之具有20 nm至30 nm之初級粒度大小之溶膠-凝膠膠體二氧化矽顆粒。

擬使用本發明之方法拋光之基板可係任何適宜之基板，其包括至少一層矽氧化物。適宜之基板包括(但不限於)平板顯示器、積體電路、記憶體或硬磁盤、金屬、層間電介質(ILD)器件、半導體、微電子-機械系統、鐵電體及磁頭。該矽氧化物可包括、基本上或完全由任何適宜之矽氧化物組成，其中許多係此技術中所習知。適宜類型之矽氧化物包括(但不限於)硼磷矽酸鹽玻璃(BPSG)、經電漿增強之四乙酯原矽酸鹽(PETEOS)、熱氧化物、未經摻雜的矽酸鹽玻璃及高密度電漿(HDP)氧化物。較佳地，該基板亦包括一金屬層。該金屬可包括、基本上或完全由任何適宜的金屬組成，其中許多係此技術中所習知，諸如(例如)，鎢。

該拋光墊可係任何適宜的拋光墊，其中許多係此技術中所習知。適宜的拋光墊包括(例如)編織或非編織之拋光墊。另外，適宜的拋光墊可包括具有各種密度、硬度、厚度、可壓縮性、壓縮後回彈之能力、及壓縮模量之任何適

宜的聚合物。適宜的聚合物包括(例如)聚氯乙炔、聚氯乙炔、耐綸、氟代烴、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，其共同生成之產品或其混合物。

該拋光墊在其研磨表面上或內包括固定磨料微粒，或該拋光墊可大體上無固定磨料微粒。固定磨料拋光墊包括具有藉助一黏合劑、結合劑、陶瓷體、樹脂或類似物黏貼至該拋光墊之拋光表面之磨料微粒之墊，或包括磨料，其已浸透於一拋光墊之內以形成該拋光墊之一整體部分，例如一浸透一含有磨料之聚胺基甲酸酯分散液之纖維絮。

該拋光墊可具有任何適宜的組態。舉例而言，該拋光墊可係圓形，且當使用時通常將具有繞一垂直於由墊表面界定之平面之軸之旋轉運動。該拋光墊可係圓柱形，其表面用作研磨表面，且當使用時通常將具有繞該圓柱之中心軸之旋轉運動。該拋光墊可採用一環形帶之形式，其在使用時通常將具有相對於被拋光研磨邊緣之線性運動。該拋光墊可具有任何適宜的形狀，且當使用時，具有一沿一平面或一半圓之往復或軌跡運動。許多其他之變化對熟悉此技術之人員將顯而易見。

該拋光組合物包括一磨料，其合意地懸浮於該液體載體(例如，水)內。該磨料通常呈微粒狀。特定而言，該磨料包括、基本上或完全由經溶膠-凝膠處理之膠體二氧化矽微粒組成，該等微粒可自(例如)Nalco Co.及Fuso Chemical Co.等來源購得。由該磨料組成之該等微粒易於形成聚集

體，聚集體之大小可使用光散射或盤式離心技術來量測。聚集體粒度通常被稱作次級粒度。初級粒度定義為該聚集體之單位構建區塊。可自藉由BET方法所量測之比表面積來獲得該初級粒度。

該等膠體二氧化矽微粒可具有20 nm或更大之平均初級粒度(例如21 nm或更大，22 nm或更大，23 nm或更大或者24 nm或更大)。該等膠體二氧化矽微粒可具有30 nm或更小之平均初級粒度(例如，29 nm或更小、28 nm或更小、27 nm或更小或者26 nm或更小)。因此，該等膠體二氧化矽微粒可具有20 nm至30 nm之平均初級粒度(例如，21 nm至29 nm、22 nm至28 nm、23 nm至27 nm或者24 nm至26 nm)。更佳者，該等膠體二氧化矽微粒具有25 nm之平均初級粒度。

任何適宜量之磨料可存在於該拋光組合物中。通常，0.01 wt.%或更高(例如，0.05 wt.%或更高)之磨料可存在於該拋光組合物中。更通常而言，0.1 wt.%或更高(例如，1 wt.%或更高、5 wt.%或更高、7 wt.%或更高、10 wt.%或更高或者12 wt.%或更高)之磨料可存在於該拋光組合物中。該拋光組合物中磨料之量通常將係30 wt.%或更低，更通常而言係20 wt.%或更低(例如，15 wt.%或更低)。較佳地，該拋光組合物中磨料之量係1 wt.%至20 wt.%，且更佳地係5 wt.%至15 wt.%(例如，7 wt.%至15 wt.%)。

一液體載體用於使該磨料及任何可選添加劑易於施用於一欲拋光(例如，平面化)之適宜基板之表面上。該液體載

體可係任何適宜的溶劑，包括低碳醇(例如，甲醇、乙醇等)、醚(例如，二惡烷、四氫呋喃等)、水及其混合物。較佳地，該液體載體包括、基本上或完全由水、更佳者除離子水組成。

該拋光組合物亦可包括一氧化劑，該氧化劑可係任何適用於欲用該拋光組合物拋光之基板之一種或多種材料之氧化劑。較佳地，該氧化劑係選自由下列各物組成之群：溴酸鹽、亞溴酸鹽、氯酸鹽、亞氯酸鹽、過氧化氫、次氯酸鹽、碘酸鹽、過氧化硫酸鹽、過氧化亞硫酸鹽、過氧化磷酸鹽、過氧化連二磷酸鹽、過氧化焦磷酸鹽、有機鹵素氧化物化合物、高碘酸鹽、高錳酸鹽、過乙酸、及其混合物。該氧化劑可以任何適宜的量存在於該拋光組合物中。通常，該拋光組合物包括 0.01 wt.% 或更高(例如，0.02 wt.% 或更高、0.1 wt.% 或更高、0.5 wt.% 或更高或者 1 wt.% 或更高)之氧化劑。較佳地，該拋光組合物包括 20 wt.% 或更低(例如，15 wt.% 或更低、10 wt.% 或更低或者 5 wt.% 或更低)之氧化劑。較佳地，該拋光組合物包括 0.01 wt.% 至 20 wt.%(例如，0.05 wt.% 至 15 wt.%、0.1 wt.% 至 10 wt.%、0.3 wt.% 至 6 wt.% 或者 0.5 wt.% 至 4 wt.%)之氧化劑。

該拋光組合物(具體而言，具有任何溶解組分或懸浮於其中之組分之該液體載體)可具有任何適宜的 pH 值。該拋光組合物之實際 pH 值將部分取決於待拋光基板之類型。該拋光組合物可具有一小於 7 之 pH 值(例如，6 或更低、5 或更

低、4或更低、3.5或更低或者3.3或更低)。該拋光組合物可具有一1或更高之pH值(例如，2或更高、2.1或更高、2.2或更高、2.3或更高、2.5或更高、2.7或更高或者3或更高)。該pH值可係(例如)從1至6(例如，從2至5、從2至4、從2至3.5、從2.3至3.5或者從2.3至3.3)。

可藉由任何適宜的方法達到及/或維持該拋光組合物之pH值。更具體而言，該拋光組合物可進一步包含一pH調節劑、一pH緩衝劑或其組合。該pH調節劑可包括、基本上或完全由任何適宜的pH-調節化合物組成。舉例而言，該pH調節劑可係任何適宜的酸，例如一無機或有機酸，或其組合。舉例而言，該酸可係硝酸。該pH緩衝劑可係任一適宜的緩衝劑，例如，磷酸鹽、乙酸鹽、硼酸鹽、磺酸鹽、羧酸鹽、銨鹽及類似物。此拋光組合物可包含任何適宜量之pH調節劑及/或pH緩衝劑，只要此量足以達成及/或維持(例如)本文所提出範圍內之拋光組合物之合意pH值。

視需要，該拋光組合物可包含一腐蝕抑制劑(即，成膜劑)。該腐蝕抑制劑可包括、基本上或完全由任何適宜的腐蝕抑制劑組成。較佳地，該腐蝕抑制劑係甘氨酸。該拋光組合物中所用腐蝕抑制劑之量通常係拋光組合物總重量之0.0001 wt.%至3 wt.%(較佳係0.001 wt.%至2 wt.%)。

視需要，該拋光組合物可包含一螯合劑或錯合劑。該錯合劑係任何適宜的化學添加劑，該添加劑增強正被移除之基板層之移除速率，或在矽拋光中移除痕量金屬污染物。合適的螯合劑或錯合劑可包括(例如)：羧基化合物(例如，

乙醯丙酮化物及類似物)、簡單的羧酸鹽(例如乙酸鹽、羧酸芳酯及類似物)、包含一或多個羥基之羧酸鹽(例如羥乙酸鹽、乳酸鹽、葡萄糖酸鹽、沒食子酸及其鹽,及類似物)、二-、三-及多羧酸鹽(例如,草酸鹽、草酸、鄰苯二甲酸鹽、檸檬酸鹽、琥珀酸鹽、酒石酸鹽、蘋果酸鹽、乙二胺四乙酸鹽(例如,乙二胺四乙酸二鉀EDTA)、其混合物及類似物)、含有一或多個磺酸基及/或膦酸基之羧酸鹽、及類似物。合適的螯合劑或錯合劑亦可包括(例如)二元、三元或多元醇(例如,乙二醇、鄰苯二酚、連苯三酚、丹寧酸及類似物)、諸如 Dequest 2010、Dequest 2060 或 Dequest 2000 等(可自 Solutia Corp.購得)之多元膦酸鹽及含胺基化合物(例如,氨、胺基酸、胺基醇、二-、三-及多胺及類似物)。該螯合劑或錯合劑之選擇將相依於等被移除基板層之類型而定。

應瞭解,許多上述化合物可以鹽(例如,金屬鹽、銨鹽或類似物)、酸或亞鹽之形式存在。例如,檸檬酸鹽包括檸檬酸及其單-、二-及三-鹽;鄰苯二甲酸鹽包括鄰苯二甲酸及其單鹽(例如,鄰苯二甲酸氫鉀)及二-鹽;高氯酸鹽包括相應酸(亦即,高氯酸)及其鹽。此外,某些化合物或試劑可具有一種以上之功能。例如,某些化合物可兼作螯合劑與氧化劑二者(例如,某些鐵硝酸鹽及類似物)。

該拋光組合物視情況可進一步包括一種或多種其他添加劑。該等添加劑包含包括一個或多個丙烯亞基之丙烯酸鹽(例如,乙烯基丙烯酸鹽及苯乙烯丙烯酸鹽)及其聚合體、

共聚體及低聚體，以及其鹽。

該拋光組合物可包括一表面活性劑及/或流變控制劑，包括黏度增強劑及凝結劑(例如，聚合流變控制劑，諸如(例如)聚氨酯聚合物)。適宜的表面活性劑可包含(例如)陽離子表面活性劑、陰離子表面活性劑、非離子表面活性劑、兩性表面活性劑、其混合物，及類似物。較佳地，該拋光組合物包含非離子表面活性劑。一適宜的非離子表面活性劑之實例係乙二胺聚乙二醇表面活性劑。該拋光組合物中表面活性劑之量通常係0.0001 wt.%至1 wt.%(較佳係0.001 wt.%至0.1 wt.% 及更佳係0.005 wt.%至0.05 wt.%)。

該拋光組合物可包括一消泡劑。該消泡劑可包括、基本上或完全由任何適宜的消泡劑組成。適宜之消泡劑包括(但不限於)基於矽及基於炔系二醇之消泡劑。在拋光組合物中消泡劑之量通常係10 ppm至140 ppm。

該拋光組合物可包括一除生物劑。該除生物劑可包括、基本上或完全由任何適宜的除生物劑組成，例如一異噻唑啉酮除生物劑。在該拋光組合物中殺蟲劑之量通常係1至50 ppm，較佳係10至20 ppm。

該拋光組合物較佳地具有膠態穩定性。術語「膠體」意指微粒於液體載劑中之懸浮液。膠態穩定性指經過一段時間仍能維持此懸浮液形式。當將該拋光組合物置於100毫升量筒內並使其無攪動靜置2小時時，若量筒底部50毫升內的顆粒濃度([B]，以g/ml表示)與量筒頂部50毫升內的顆粒濃度([T]，以g/ml表示)的差除以拋光組合物中的初始顆

粒濃度([C]，以g/ml表示)小於或等於0.5(亦即，{ [B]-[T] }/[C]≤0.5)，則認為拋光組合物具有膠態穩定性。[B]-[T]/[C]的值較佳地小於或等於0.3，更佳地小於或等於0.1，甚至更佳地小於或等於0.05，且最佳地小於或等於0.01。

該拋光組合物可以任何適宜的技術製備，其中許多技術為熟悉此技術者所習知。可以一成批或連續過程製備該拋光組合物。一般而言，可藉由以任一順序組合其組分來製備該拋光組合物。如本文所使用之術語「組分」包含單數成分(例如，氧化劑、磨料等)以及成分之任一組合(例如，水、鹵素陰離子、表面活性劑等)。

該拋光組合物可作為一單包裝系統提供，其包括一液體載體，及(視需要)一磨料及/或其他添加劑。或者，某些組分，例如一氧化劑可以乾燥形式或者作為該液體載體中之一溶液或分散液供應於一第一容器中，且剩餘組分，例如磨料及其他添加劑可供應於一第二容器或多個其他容器中。該拋光組合物之該等組分之其他兩個容器或三個或多個容器組合之方案亦在熟悉此技術者之知識範圍內。

固體組分(例如，一磨料)可以乾燥狀態或作為該液體載體之一溶液置入一個或多個容器中。另外，合適之情形係在該第一、第二或其他容器中之組分具有不同的pH值，或另一情形係具有大體上相似或甚至相等的pH值。該拋光組合物之組分可被部分地或全部地彼此獨立地供應或可(例如)由最終用戶於使用前不久(例如，使用前1周或更短、使用前1天或更短、使用前1小時或更短、使用前10分鐘或更

短、使用前1分鐘或更短)組合。

該拋光組合物亦可被提供為一濃縮物，其意欲在使用之前藉由適宜量之液體載體對其稀釋。在此一實施例中，該拋光組合物濃縮物可包括一液體載體，及(視需要)一定量之其他組分，以便當組分藉由適宜量之液體載體稀釋該濃縮物時，每種組分將以一上文所述之每種組分之適宜範圍內之量存在於該拋光組合物中。舉例而言，每種組分可以2倍(例如，3倍、4倍或5倍)於上述每一組分之濃度存在於該拋光組合物，以便當用適當體積之液體載體(例如，分別以一倍體積之液體載體、2倍體積之液體載體、3倍體積之液體載體或4倍體積之液體載體)稀釋該濃縮物，則每一組分將以上文所提及之量存在於該拋光組合物中。另外，如熟悉此技術者將瞭解，該濃縮物可含有一適當份數之最終拋光組合物中存在之液體載體，以保證聚醚胺及其他適宜的添加劑(例如，磨料)至少部分地或全部地溶解或懸浮於該濃縮物中。

具體而言，本發明之拋光一基板之方法適於結合一化學-機械拋光(CMP)裝置使用。通常，此裝置包括：一平臺，當使用時，該平臺會運動且具有一因軌道、線性或圓周運動產生的速度；一拋光墊，其與該平臺接觸且隨平臺運動而移動；及一支座，其握持將藉由接觸並相對於拋光墊表面移動來拋光之基板。藉由將該基板與該拋光墊及本發明之拋光組合物(其通常置於該基板及該拋光墊之間)接觸安置來發生該基板之拋光，其中該拋光墊相對於該基板

運動以磨蝕該基板之一部分來拋光該基板。

較為合意地，該CMP裝置進一步包含一原位拋光端點偵測系統，其多數係於此技術所習知。藉由分析自基板表面反射的光或其它輻射來檢查並監視拋光過程之技術係此技術所習知。較為合意地，檢查或監視所拋光基板的拋光過程進程可確定拋光終點，即，可確定何時終止一特定基板之拋光過程。此等方法係闡釋於(例如)美國專利第5,196,353號、美國專利第5,433,651號、第美國專利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。

拋光係指移除一表面之至少一部分以拋光該表面。可實施拋光以藉由移除擦痕、凹坑、凹陷及類似凹凸來提供一具有經降低的表面粗糙度之表面，但亦可實施拋光以引入或恢復以平面部分交叉為特徵為之表面幾何圖形。

本發明之方法可用於拋光任何適宜的包括至少一層矽氧化物之基板。該矽氧化物層可以一500 Å/min或更高(例如，600 Å/min或更高、700 Å/min或更高、800 Å/min或更高、900 Å/min或更高或者1000 Å/min或更高)之速率來移除。該矽氧化物層可以一4000 Å/min或更低(例如，3800 Å/min或更低、3700 Å/min或更低、3500 Å/min或更低、3300 Å/min或更低或者3000 Å/min或更低)之速率來移

除。因此，該矽氧化物層可以500 Å/min至4000 Å/min(例如，600 Å/min至3700 Å/min、700 Å/min至3500 Å/min、800 Å/min至3300 Å/min或者1000 Å/min至3000 Å/min)之速率自該基板上移除。

該基板可進一步包括至少一層鎢。該鎢層可以500 Å/min或更高(例如，600 Å/min或更高、700 Å/min或更高、800 Å/min或更高、900 Å/min或更高、1000 Å/min或更高、1500 Å/min或更高或者2000 Å/min或更高)之速率來移除。該鎢層可以4000 Å/min或更低(例如，3500 Å/min或更低、3000 Å/min或更低、2800 Å/min或更低、2500 Å/min或更低或者2000 Å/min或更低)之速率移除。因此，該鎢層可以500 Å/min至4000 Å/min(例如，600 Å/min至3700 Å/min、700 Å/min至3500 Å/min、800 Å/min至3300 Å/min或者1000 Å/min至3000 Å/min)之速率自該基板上移除。

以下實例進一步說明本發明，但是，當然無論如何不能視為限制本發明之範圍。

實例1

此實例表明在一拋光組合物中經溶膠-凝膠處理之膠體二氧化矽微粒之大小及濃度與藉由此一化學-機械拋光組合物所達到之矽氧化物及鎢之移除速率之間之關係。

藉由九種不同組合物來拋光一PETEOS晶圓及一鎢晶圓。該等拋光組合物中之每一者包含2 wt.%、7 wt.%或12 wt.%之經溶膠-凝膠處理之膠體二氧化矽微粒(購自Nalco

Co.)、170 ppm之丙二酸、0.02071 wt.%之 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 及1250 ppm之TBAH，且被調節至3.3之pH值。每一拋光組合物之經溶膠-凝膠處理之膠體二氧化矽微粒之平均初級粒度係7 nm、25 nm或80 nm。

針對每一組合物來確定鎢移除速率 ($\text{\AA}/\text{min}$)及PETEOS移除速率 ($\text{\AA}/\text{min}$)，結果如表1所示。

表 1

| 拋光組合物 | 二氧化矽粒度 (nm) | 二氧化矽微粒濃度 (wt.%) | PETEOS 移除速率 ($\text{\AA}/\text{min}$) | 鎢移除速率 ($\text{\AA}/\text{min}$) | 平均 PETEOS 移除速率 ($\text{\AA}/\text{min}$) |
|---------|-------------|-----------------|---|-----------------------------------|--|
| 1A(比較物) | 7 | 2 | 601.8 | 3867.9 | 638.04 |
| 1B(比較物) | 7 | 7 | 771.1 | 3810.6 | |
| 1C(比較物) | 7 | 12 | 541.2 | 3535.9 | |
| 1D(本發明) | 25 | 2 | 598.9 | 3261.6 | 1525.82 |
| 1E(本發明) | 25 | 7 | 1618.3 | 4107.8 | |
| 1F(本發明) | 25 | 12 | 2360.3 | 4459.5 | |
| 1G(比較物) | 80 | 2 | 632.4 | 4122.0 | 964.13 |
| 1H(比較物) | 80 | 7 | 1040.2 | 3249.4 | |
| 1I(比較物) | 80 | 12 | 1219.8 | 3007.3 | |

該平均PETEOS移除速率 ($\text{\AA}/\text{min}$)係藉由平均該等膠體二氧化矽微粒每一平均磨料初級粒度之三種不同濃度之移除速率來計算。自表1所示之資料可顯見，與7 nm或80 nm之大小時相反，當該等膠體二氧化矽微粒具有25 nm之大小時該矽氧化物移除速率大致係較高，同時保持一高速率之鎢拋光率。

表1所列舉之資料亦說明相對於三種不同組合物之膠體二氧化矽微粒濃度之矽氧化物移除速率 ($\text{\AA}/\text{min}$)。自表1列

舉之資料中可顯見，當該等膠體二氧化矽微粒具有 25 nm 之大小且以一高於 2 wt.% 之濃度(例如，在 7-12 wt.% 之濃度下)存在時，該矽氧化物移除速率大體上係較高。

實例 2

此實例說明一拋光組合物中經溶膠-凝膠處理之膠體二氧化矽微粒之大小與藉由此一化學-機械拋光組合物所達到之矽氧化物及鎢之移除速率之間之關係。

藉由三種不同組合物拋光一 PETEOS 晶圓及一鎢晶圓。該等拋光組合物中之每一者包含 8 wt.% 之經溶膠-凝膠處理之膠體二氧化矽微粒(購自 Fuso Chemical Co.)、93 ppm 之丙二酸、0.0723 wt.% 之 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 及 1250 ppm 之 TBAH，且被調節至 3.3 之 pH 值。每種拋光組合物之經溶膠-凝膠處理之膠體二氧化矽微粒之平均初級粒度係 15 nm、25 nm 或 35 nm。

針對每種組合物來確定鎢移除速率 ($\text{\AA}/\text{min}$) 及 PETEOS 移除速率 ($\text{\AA}/\text{min}$)，結果如表 2 所示。

表 2

| 拋光組合物 | 二氧化矽粒度(nm) | PETEOS 移除速率 ($\text{\AA}/\text{min}$) | 鎢移除速率 ($\text{\AA}/\text{min}$) |
|---------|------------|--|--------------------------------------|
| 2A(本發明) | 15 | 152.5 | 3361.2 |
| 2B(本發明) | 25 | 2989.2 | 3276.8 |
| 2C(本發明) | 35 | 2366.4 | 2952.2 |

表 2 所列舉之資料說明相對於各種組合物之膠體二氧化矽微粒之平均初級粒度 (nm) 之 PETEOS 的移除速率 ($\text{\AA}/\text{min}$)。自表 2 列舉之資料中可顯見，與 15 nm 或 35 nm 之

大小時相反，該等膠體二氧化矽微粒具有25 nm之大小時，該矽氧化物移除速率大致係較高，同時保持一高速率之鎢拋光率。儘管使用購自不同製造商(即，Nalco及Fuso)之經溶膠-凝膠處理之膠體二氧化矽微粒，但表2中列舉之資料係相似於實例1表1中列舉之資料。考量開始材料、處理條件及來自Nalco及Fuso之微粒形態之不同，另人驚奇地係，來自兩家製造商之25 nm膠體二氧化矽微粒均展現大體上高於其他微粒大小之矽氧化物移除速率。此等結果指示膠體二氧化矽微粒之初級粒度在增加矽氧化物移除速率方面之重要性。

實例3

此實例說明包含具有25 nm平均大小之經溶膠-凝膠處理膠體二氧化矽微粒之一拋光組合物的pH值與藉由此一化學-機械拋光組合物所達到之矽氧化物及鎢之移除速率之間之關係。

藉由六種不同組合物拋光一PETEOS晶圓及一鎢晶圓，該等組合物中之每一者含有5 wt.%之經溶膠-凝膠處理之膠體二氧化矽微粒(購自Fuso，平均初級粒度25 nm)、0.0398 wt.%之 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、500 ppm之甘氨酸及1000 ppm之TBAH。此六種不同之組合物含有三種不同量之丙二酸，且處於或2.5或3.3之pH值下。

針對每種組合物來確定鎢移除速率($\text{\AA}/\text{min}$)及PETEOS移除速率($\text{\AA}/\text{min}$)，結果如表3所示。

表 3

| 拋光組合物 | pH | 丙二酸濃度 (ppm) | PETEOS 移除速率 (Å/min) | 鎢移除速率 (Å/min) |
|---------|-----|-------------|---------------------|---------------|
| 3A(本發明) | 2.5 | 85.3 | 1081 | 1182 |
| 3B(本發明) | 3.3 | 85.3 | 1856 | 1301 |
| 3C(本發明) | 2.5 | 153.6 | 1117 | 1089 |
| 3D(本發明) | 3.3 | 153.6 | 2121 | 1260 |
| 3E(本發明) | 2.5 | 221.9 | 1288 | 1136 |
| 3F(本發明) | 3.3 | 221.9 | 2039 | 1175 |

自表 3 列舉之資料中可顯見，與 2.5 之 pH 值相反，當該拋光組合物具有 3.3 之 pH 值時，矽氧化物移除速率大致係較高，同時保持一高速率之鎢拋光率。此對於所有經評價之丙二酸之濃度均如此。

此外，使用一含有 5 wt.% 經溶膠-凝膠處理之膠體二氧化矽微粒(購自 Fuso, 25 nm 平均初級粒度)、0.01664 wt.% 之 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、1500 ppm 之甘氨酸、250 ppm 之丙二酸及 1742.7 ppm 之 K_2SO_4 ，且具有 2.3 pH 值之拋光組合物來拋光一 PETEOS 晶圓及一鎢晶圓。鎢移除速率係 3773 Å/min 及 PETEOS 移除速率係 1351 Å/min。

應注意，在上述拋光組合物中所含之鐵催化劑於大於 4 之 pH 值下變得不穩定。

五、中文發明摘要：

本發明之方法包括用一種拋光組合物將一基板以化學-機械方式拋光，該拋光組合物包括一液體載體及溶膠-凝膠膠體二氧化矽磨料微粒。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種將一基板以化學-機械方式拋光之方法，該方法包括：
 - (i) 提供一包括至少一層矽氧化物之基板，
 - (ii) 提供一化學-機械拋光組合物，其包括：
 - (a) 一液體載體，及
 - (b) 懸浮於該液體載體中之具有20 nm至30 nm平均初級粒度之溶膠-凝膠膠體二氧化矽磨料微粒，
 - (iii) 用一拋光墊及該化學-機械拋光組合物接觸該基板，
 - (iv) 相對於該拋光墊及該化學-機械拋光組合物運動該基板，及
 - (v) 磨蝕該矽氧化物之至少一部分以拋光該基板。
2. 如請求項1之方法，其中該液體載體包括水。
3. 如請求項1之方法，其中該等磨料微粒具有20 nm至28 nm之平均初級粒度。
4. 如請求項1之方法，其中該等磨料微粒具有25 nm之平均初級粒度。
5. 如請求項1之方法，其中該等磨料微粒係以佔該液體載體及任何融解或懸浮於其中之組分之重量之5 wt.%或更高的量存在組分。
6. 如請求項1之方法，其中該等磨料微粒係以佔該液體載體及任何融解或懸浮於其中之組分之重量之7 wt.%至

- 30 wt.%或更高的量存在組分。
7. 如請求項6之方法，其中該液體載體包括水。
 8. 如請求項7之方法，其中該等磨料微粒具有20 nm至28 nm之平均初級粒度。
 9. 如請求項8之方法，其中具有任何組分溶解或懸浮於其中之組分之該液體載體具有5或更低之pH值。
 10. 如請求項1之方法，其中該化學-機械拋光組合物包括一氧化劑，該氧化劑氧化該基板之至少一部分。
 11. 如請求項1之方法，其中具有任何組分溶解或懸浮於其中之組分之該液體載體具有7或更低之pH值。
 12. 如請求項1之方法，其中具有任何溶解或懸浮於其中之組分之該液體載體具有5或更低之pH值。
 13. 如請求項1之方法，其中具有任何溶解或懸浮於其中之組分之該液體載體具有4或更低之pH值。
 14. 如請求項1之方法，其中具有任何溶解或懸浮於其中之組分之該液體載體具有3.5或更低之pH值。
 15. 如請求項1之方法，其中具有任何溶解或懸浮於其中之組分之該液體載體具有2至3.5之pH值。
 16. 如請求項1之方法，其中具有任何溶解或懸浮於其中之組分之該液體載體具有2.3至3.3之pH值。
 17. 如請求項1之方法，其中該矽氧化物被以500 Å/min至4000 Å/min之移除速率自該基板上移除。
 18. 如請求項1之方法，其中該矽氧化物被以1000 Å/min至3000 Å/min之移除速率自該基板上移除。

19. 如請求項1之方法，其中該基板進一步包括至少一鎢層。
20. 如請求項19之方法，其中該矽氧化物被以1000 Å/min至3000 Å/min之移除速率自該基板上移除。

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)