



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104066807 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 29

(21) 申请号 201280065754. 4

TW I288772 B, 2007. 10. 21,

(22) 申请日 2012. 09. 14

TW I288772 B, 2007. 10. 21,

(30) 优先权数据

10-2012-0038419 2012. 04. 13 KR

TW I270569 B, 2007. 01. 11,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 07. 01

US 2009075566 A1, 2009. 03. 19,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2012/007367 2012. 09. 14

CN 101351518 A, 2009. 01. 21,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/154236 EN 2013. 10. 17

US 2003087525 A1, 2003. 05. 08,

(73) 专利权人 优备材料有限公司

地址 韩国京畿道龙仁市处仁区阳智面鹤村  
路 10

KR 20030063763 A, 2003. 07. 31,

(72) 发明人 朴在勤 李坤燮 朴珍亨 林宰亨

KR 20050032787 A, 2005. 04. 08,

曹宗模 黄熹燮 崔浩

CN 1131125 C, 2003. 12. 17,

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理  
有限公司 11205

CN 101724346 A, 2010. 06. 09,

代理人 藏建明

CN 1699444 A, 2005. 11. 23,

(51) Int. Cl.

CN 1272221 A, 2000. 11. 01,

C09K 3/14(2006. 01)

US 2006/0035564 A1, 2006. 02. 16,

H01L 21/304(2006. 01)

EP 0811666 A2, 1997. 12. 10,

(56) 对比文件

US 5340370 A, 1994. 08. 23,

KR 20060099313 A, 2006. 09. 19,

CN 1289810 A, 2001. 04. 04,

(54) 发明名称

US 2007075042 A1, 2007. 04. 05,

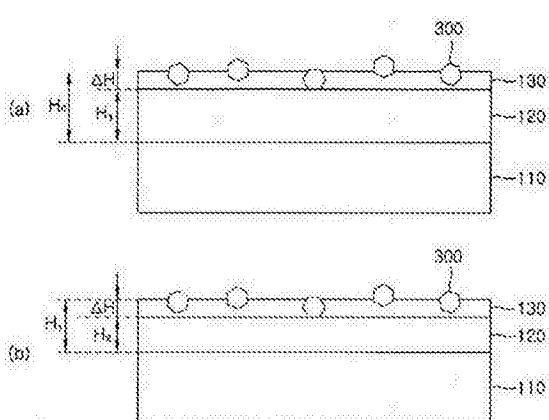
研磨浆料及使用其的研磨方法

US 6152976 A, 2000. 11. 28,

(57) 摘要

审查员 秦圆圆

一种用于钨研磨制程的研磨浆料及使用其的研磨方法。所述浆料包括：用于研磨的研磨料以及用于促进氧化物形成的氧化促进剂。所述研磨料包括氧化钛粒子。



1. 一种研磨钨的浆料，包括：

研磨料，施行所述研磨；以及

氧化促进剂，用于促进氧化物形成，所述研磨料包括氧化钛的粒子，

其中所述氧化钛的粒子具有至少15nm且低于50nm的平均一次粒径，且

其中所述氧化钛的粒子包括锐钛矿晶相及金红石晶相，且相当于所述锐钛矿晶相和所述金红石晶相的总量为100时，所述锐钛矿晶相的量超过50，

其中以所述浆料的总量为基准，包括1.0重量%至2.0重量%的所述氧化钛，且钨的研磨速率为3,700Å/min至3,800Å/min。

2. 根据权利要求1所述的浆料，其中所述氧化促进剂是选自由包含硝酸铁、铁氰化钾、氯化铁、硫酸铁、氟化铁、溴化铁、氯化铜、氟化铜、以及溴化铜所组成的群组中的至少一种成分，且

以所述浆料的总量为基准，所述氧化促进剂的量为0.002重量%至0.1重量%。

3. 根据权利要求2所述的浆料，其中以所述浆料的总量为基准，所述氧化促进剂的量为0.01重量%至0.1重量%。

4. 根据权利要求2所述的浆料，其中以所述浆料的总量为基准，所述氧化促进剂的量为0.05重量%至0.1重量%。

5. 根据权利要求2所述的浆料，其中所述浆料的pH值控制在1至4。

6. 根据权利要求2所述的浆料，还包括至少一氧化剂，用于形成氧化物，所述氧化剂选自由包含过氧化氢、过氧化脲、过硫酸铵、硫代硫酸铵、次氯酸钠、过碘酸钠、过硫酸钠、碘酸钾、过氯酸钾、以及过硫酸钾所组成的群组中，其中

以所述浆料的总量为基准，所述氧化剂的量为0.5重量%至5重量%以下。

7. 根据权利要求6所述的浆料，其中以所述浆料的总量为基准，所述氧化剂的量为0.5重量%至2重量%。

8. 根据权利要求6所述的浆料，其中以所述浆料的总量为基准，所述氧化剂的量为1重量%至2重量%。

9. 根据权利要求2所述的浆料，还包括至少一选择比改良剂，所述选择比改良剂选自由包含聚乙烯吡咯烷酮、乙烯基吡啶、以及乙烯基吡咯烷酮所组成的群组中。

10. 根据权利要求9所述的浆料，其中以所述浆料的总量为基准，所述选择比改良剂的量为0.05重量%至3.0重量%以下。

11. 根据权利要求10所述的浆料，其中以所述浆料的总量为基准，所述选择比改良剂的量为0.05重量%至1.0重量%。

12. 根据权利要求10所述的浆料，其中以所述浆料的总量为基准，所述选择比改良剂的量为0.05重量%至0.1重量%。

13. 根据权利要求2所述的浆料，其中所述氧化钛的粒子形成具结晶相。

14. 一种研磨钨的浆料，包括用于施行所述研磨的研磨料、用于形成氧化物的氧化剂以及用于促进氧化物形成的氧化促进剂，

其中所述研磨料包括氧化钛粒子，

其中所述氧化钛粒子具有结晶相且包括锐钛矿晶相及金红石晶相，且相当于所述锐钛

矿晶相和所述金红石晶相的总量为100时，所述锐钛矿晶相的量超过50，

所述氧化钛粒子具有至少15nm且低于50nm的平均一次粒径，

其中以所述浆料的总量为基准，包括1.0重量%至2.0重量%的所述氧化钛，且钨的研磨速率为3,700Å/min至3,800Å/min。

15. 根据权利要求14所述的浆料，其中所述氧化钛粒子为多面形。

## 研磨浆料及使用其的研磨方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于金属研磨制程的研磨浆料及使用其的研磨方法,尤其涉及一种用于半导体制程中的化学机械研磨制程的研磨浆料,尤其是用于钨金属层的平坦化制程及使用其的研磨方法。

### 背景技术

[0002] 随着半导体装置的尺寸逐渐减小而金属导线的数目逐渐增加,每一层的表面不均匀性转移至下一层,造成最低层的表面不均匀性格外明显。该不均匀性有时会严重影响下一步骤中目标层的形成。因此,为了提升半导体装置的良率,例如,应用平坦化制程去移除于各种制程施行时所产生的表面不均匀性,对于制作半导体装置时,缩小导线的比阻力偏差是必要的。

[0003] 平坦化制程例如以下方法:在沉积层形成之后,进行回流(reflow)、回蚀(etch-back)、或化学机械研磨(CMP)制程……等。

[0004] CMP制程为如下所述的制程:使半导体晶圆表面与研磨垫接触、在研磨垫旋转时进行研磨、采用包含研磨料和多种化合物的浆料,来使晶圆表面平坦化。也就是说,基板的表层或其上层藉由浆料和研磨垫进行CMP而平坦化。一般已知用于研磨金属的金属CMP制程是由以下制程来执行:重复利用氧化剂形成金属氧化物的制程,且利用研磨料移除所形成的金属氧化物的制程。

[0005] 钨可广泛地用来作为半导体装置的导线,用于研磨钨的钨CMP制程可利用氧化剂或氧化促进剂来形成氧化钨(WO<sub>3</sub>)、与利用研磨料来移除氧化钨的重复循环的研磨机制来执行。因此,为了增加研磨效率,利用加入氧化剂来形成氧化钨以及利用研磨料有效地移除氧化钨是很重要的。然而,已知研磨料中广泛使用的胶态二氧化硅,因为受氧化剂浓度的影响极大而无法有效地移除氧化钨。此外,在研磨具有沟渠图案的基板时,像凹陷或侵蚀的缺陷会经常发生。一旦发生凹陷或侵蚀,会对组件的操作特性造成如其后的制作组件故障的负面影响。

[0006] 韩国专利公开号No.10-0948814揭示一研磨方法,该方法包含用来减少凹陷或侵蚀产生的两个步骤。但在此情形下,必须制备许多浆料及执行许多制程。因此,该制程复杂且产能减小。

### 发明内容

[0007] 【技术问题】

[0008] 本发明提供一种研磨钨的浆料及使用其的研磨基板的方法。

[0009] 本发明另提供一种研磨钨的浆料,在绝缘层对钨方面有良好的选择比,及使用其的研磨基板的方法。

[0010] 本发明又提供一种研磨钨的浆料,可减少凹陷和侵蚀的产生,及使用其的研磨基板的方法。

**[0011] 【技术手段】**

[0012] 依照一实施例，一种研磨钨的浆料包含研磨用的研磨料，和用于促进氧化物形成的氧化促进剂。研磨料包括氧化钛粒子。

[0013] 在实施例中，以浆料的总量为基准，氧化钛的量超过约0.2重量%且约10重量%或低于10重量%。

[0014] 在实施例中，氧化促进剂包含选自由硝酸铁、铁氰化钾、氯化铁、硫酸铁、氟化铁、溴化铁、氯化铜、氟化铜、以及溴化铜所组成群组中的至少一种成分，且以浆料的总量为基准，氧化促进剂的量约0.002重量%至0.1重量%。

[0015] 在实施例中，以浆料的总量为基准，氧化钛的量约0.7重量%至约5重量%。

[0016] 在实施例中，以浆料的总量为基准，氧化促进剂的量约0.01重量%至约0.1重量%。

[0017] 在实施例中，浆料的pH值控制在约1至约4。

[0018] 在实施例中，浆料还包括至少一氧化剂，用于形成氧化物，该氧化剂选自由包含过氧化氢、过氧化脲、过硫酸铵、硫代硫酸铵、次氯酸钠、过碘酸钠、过硫酸钠、碘酸钾、过氯酸钾、以及过硫酸钾所组成的群组中。其中，以浆料的总量为基准，氧化剂的量约0.5重量%至约低于5重量%。

[0019] 在实施例中，以浆料的总量为基准，氧化剂的量约0.5重量%至约2重量%。

[0020] 在实施例中，浆料还包括至少一选择比改良剂(selectivity improving agent)，该选择比改良剂选自由包含聚乙烯吡咯烷酮、乙烯基吡啶、以及乙烯基吡咯烷酮所组成的群组中。

[0021] 在实施例中，以浆料的总量为基准，选择比改良剂的量约0.05重量%至低于约3.0重量%。

[0022] 在实施例中，氧化钛粒子形成具结晶相且平均一次粒径为约10nm至约100nm。

[0023] 依照本发明的另一实施例，一种研磨钨的浆料包含作为研磨用的研磨料的氧化钛粒子，氧化钛粒子具有结晶相且至少部分的氧化钛粒子具有锐钛矿晶相，氧化钛粒子具有约10nm至约100nm的平均一次粒径。

[0024] 在实施例中，氧化钛粒子为多面形。在实施例中，氧化钛粒子具有约15nm至低于约50nm的平均一次粒径。

[0025] 在实施例中，氧化钛粒子可具有该锐钛矿晶相及金红石晶相，且相当于锐钛矿晶相和金红石晶相的总量为100时，锐钛矿晶相的量超过50。

[0026] 在实施例中，以浆料的总量为基准，氧化钛的量超过约0.2重量%且约10重量%或低于10重量%。

[0027] 在实施例中，浆料还包括用于促进氧化物形成的氧化促进剂和pH值调节剂(pH adjusting agent)。

[0028] 依照本发明的又一实施例，一种研磨基板的方法，包括：制作其上形成有钨层的基板，制作包含作为研磨料的氧化钛粒子和氧化促进剂的第一浆料，以及研磨该钨层，同时在基板上供应所述第一浆料。上述研磨的施行是藉由在钨层的表面上形成氧化钨层再通过至少部份的氧化钛粒子穿透到氧化钨层，来研磨所述钨层和所述氧化钨层。

[0029] 在实施例中，当在基板上供应第一浆料时，在基板上供应一氧化剂。

- [0030] 在实施例中,当在基板上供应第一浆料时,在基板上供应选择比改良剂。
- [0031] 在实施例中,选择比改良剂或氧化剂通过与第一浆料分离的一进料线,供应在基板上。
- [0032] 在实施例中,氧化促进剂包含硝酸铁,且氧化剂可为过氧化氢。
- [0033] 在实施例中,氧化钨层的厚度在进行研磨时维持在一预定厚度。
- [0034] 在实施例中,至少部份的氧化钛粒子在进行研磨时直接接触钨层表面。
- [0035] 在实施例中,制作其上形成有钨层的上述基板的步骤可在基板上形成绝缘层,再在绝缘层中形成沟渠,并在含有沟渠的绝缘层的整个表面上形成钨层。
- [0036] 【发明的功效】
  - [0037] 依照上述实施例,氧化钛可用来作为研磨料,且可藉由在钨上直接接触氧化钨进行研磨制程。因此可大大提高对于钨的研磨效率,且可实现一种绝缘层对钨展现高研磨选择比的研磨制程。
  - [0038] 如上述实施例所述的浆料可有效减少在一般的循环研磨中所产生的凹陷(dishing)和侵蚀。尤其可达到不会产生凹陷的研磨制程。
  - [0039] 此外,如上述实施例所述的浆料可藉由简单的方法制得,且通过简易的CMP制程可有效地研磨钨。因此,可改善半导体组件的操作特性和可靠度,并可提升半导体组件的制造产能。

## 附图说明

- [0040] 上述说明配合所附图式如下,可使实施例更详细易懂。
- [0041] 图1a至1d是一般的研磨粒子和依照一实施例的研磨粒子经由穿透式电子显微镜所拍摄的图。
- [0042] 图2是依照一实施例的研磨粒子的X光绕射分析图。
- [0043] 图3a至3d是使用一般的研磨粒子的研磨制程的概念图。
- [0044] 图4a与4b是使用依照一实施例的研磨粒子的研磨制程的概念图。
- [0045] 图5a至5c表示藉由一般的方法和本发明概念的实施例所得到的研磨结果图。
- [0046] 图6显示一种有图案形成于其上的基板的概念图。
- [0047] 图7是用来说明在研磨有图案形成于其上的基板时产生凹陷和侵蚀的概念图。
- [0048] 图8是依照一实施例的有图案形成于其上的基板经由扫描式电子显微镜所拍摄的图。
- [0049] 图9显示藉由一般的方法和本发明概念的实施例所得到的研磨结果图。
- [0050] 图10a至10d是藉由一般的方法所得到的研磨结果并经由扫描式电子显微镜所拍摄的图。
- [0051] 图11a至11d是藉由实验例1所得到的研磨结果经由扫描式电子显微镜所拍摄的图。
- [0052] 图12a至12d是藉由实验例2所得到的研磨结果经由扫描式电子显微镜所拍摄的图。
- [0053] 【符号说明】
- [0054] 100:基板110:氧化硅层

- [0055] 111:沟渠
- [0056] 120:钨层
- [0057] 121:氮化钛层
- [0058] 130:氧化钨层
- [0059] 200:二氧化硅粒子
- [0060] 300:研磨粒子
- [0061] D:凹陷程度
- [0062] E:侵蚀程度
- [0063]  $\Delta H$ :预定厚度
- [0064]  $H_0, H_1, H_2$ :厚度

## 具体实施方式

### [0065] 【发明的实施态样】

[0066] 以下依照所附图式对具体实施例进行详细说明。但是，本发明得以不同形式实现且不限于在此提及的实施例。这些实施例将会相当完整充分地揭示本发明，且将本发明范畴完全灌输给所属技术领域中的技术人员。在图式中，同样的组件符号对应同样的组件。

[0067] 依照本发明概念的一实施例的浆料是一种用于研磨钨的浆料，其包含一种用于研磨的研磨料(abrasive)和一种可促进氧化物形成的氧化促进剂。所述研磨料包含氧化钛粒子，且研磨料和氧化促进剂被包含于一溶液中。尤其氧化促进剂可溶于水中，特别是去离子水(DI)，且研磨料可分散于水中。此外，所述浆料可包含可调整其pH值的pH值调节剂。浆料于液体中具有固体(研磨料)的分散态，且每种成分的量都被控制得宜。

[0068] 当所述浆料，与包含上述组成的第一浆料分离的其他成分，在进行研磨制程时可分开使用。也就是说，在所述浆料中可包括存放于与第一浆料分开的容器中的氧化剂和选择比改良剂。

[0069] 氧化钛(研磨料)是以固体粒子研磨剂且被制成多面(polyhedron)型的晶相，氧化钛为一种钛金属的氧化物且包括二氧化钛( $TiO_2$ )。如利用穿透式电子显微镜(TEM)所拍摄的图1a至图1d，一般广泛地用作研磨料的二氧化硅具有非晶相，且其粒子的形状为球形(参考图1a和图1b)。然而，依照一实施例的所述氧化钛研磨粒子具有晶相及包含一小平面(facet)的多面形(参考图1c和图1d)。参考如图2所示的氧化钛研磨粒子的X光绕射分析图，氧化钛粒子具有晶相。因为氧化钛研磨粒子具有晶相和小平面，所以能有效率地执行钨的研磨。有关上述，后续将会详细地描述。

[0070] 氧化钛研磨粒子的平均一次粒径介于约10nm至约100nm的范围内。当氧化钛研磨粒子的平均粒径少于约10nm时，研磨速率低且难以研磨钨；而当氧化钛研磨粒子的平均粒径超过约100nm时，在研磨时会产生刮痕。此外，氧化钛研磨粒子的平均一次粒径可在约15nm至低于约50nm的范围内。在此范围内，研磨粒子的浓度可优化以达到高研磨速率(polishing rate)，同时使刮痕的产生减到最少。

[0071] 此外，至少一部份的氧化钛研磨粒子包含一锐钛矿晶相，且该氧化钛研磨粒子可包含比其他晶相更多的锐钛矿晶相。特别是氧化钛研磨粒子包含锐钛矿晶相和金红石晶相，且可包含比金红石晶相更多的锐钛矿晶相。尤其当含有锐钛矿晶相与金红石晶相的氧

化钛研磨粒子的总量设为100时，含有锐钛矿晶相的研磨粒子的量为55或高于55。一般，对氧化钛而言已知有三种具有不同结晶结构的变形，包括：于高温下安定的金红石型、于低温下安定的锐钛矿型、以及于中温下安定的板钛矿。金红石型有良好的化学抗性且耐热性强，但其具有较锐钛矿型高、约6至约6.5的硬度，使其难以制备。锐钛矿型反而易于制备且具有较金红石型小、约5.5至约6的硬度。研磨钨时形成在钨表面上的氧化钨层的硬度为约5至约6，而在钨下层作为绝缘层的氧化硅层的硬度为约6至约7。为了增加氧化钨层和氧化硅层的研磨速率，研磨粒子必须具有高硬度，也就是说金红石型较为合适。然而当研磨粒子仅包含金红石型时，会造成研磨速率太高而产生很多刮痕。此外，大部分的氧化硅层被移除会造成侵蚀。因此，虽然锐钛矿型的研磨粒子具有比金红石型来说相对低的硬度，但其具有适于研磨氧化钨层的足够硬度，相当适合作为研磨粒子。尤其当研磨粒子包含约55或更多的锐钛矿型时，刮痕的产生明显减少，对于氧化硅层的研磨率降低而可抑制侵蚀产生。

[0072] 此外，以浆料的总量为基准，氧化钛研磨粒子的量在超过约0.2重量%至约10重量%的范围。当氧化钛研磨粒子的量少于或等于约0.2重量%时，研磨速率可能会太低且变得难以研磨；当其量超过约10重量%时，会破坏粒子的分散稳定性且其二次粒径会变得过大。因此，以浆料的总量为基准，氧化钛研磨粒子的量可约0.7重量%至约5重量%，且以约1.0重量%至约2.0重量%为较佳。氧化钛研磨粒子的量在约0.7重量%至约5重量%时，钨的研磨速率佳且分散稳定性好；且在约1.0重量%至约2.0重量%时，钨的研磨速率更佳。

[0073] 氧化促进剂是使钨表面部分氧化的一种成分，其包含选自由硝酸铁(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、铁氰化钾、氯化铁(III)、硫酸铁(III)、氟化铁(III)、溴化铁(III)、氯化铜(II)、氟化铜(II)、以及溴化铜(II)所组成群组中的至少一种成分。其中本发明主要采用硝酸铁。在不使用氧化促进剂时依然可研磨钨，但研磨速率会变很低。硝酸铁氧化促进剂可溶解于超纯水，以浆料的总量为基准，硝酸铁的量在约0.002重量%至约0.1重量%的范围。当硝酸铁的量少于约0.002重量%时，研磨速率会太低且变得难以研磨；当硝酸铁的量超过约0.1重量%时，浆料和研磨垫的颜色会产生变化。以浆料的总量为基准，硝酸铁的量为约0.01重量%至约0.1重量%，且以约0.05重量%至约0.1重量%的范围内为较佳。硝酸铁的量在约0.01重量%至约0.1重量%的范围内，钨的研磨比例佳；而在约0.05重量%至约0.1重量%的范围内，可制备出具有最适值浓度的硝酸铁的浆料且产生相当稀少的凹陷。

[0074] 氧化剂是氧化所述钨层的表面的一种成分，其包含选自由过氧化氢、过氧化脲、过硫酸铵、硫代硫酸铵、次氯酸钠、过碘酸钠、过硫酸钠、碘酸钾、过氯酸钾、以及过硫酸钾所组成群组中的至少一种成分。于此应用中，主要使用过氧化氢。在不使用氧化剂时依然可研磨钨，但研磨速率会变很低。以浆料的总量为基准，作为氧化剂的过氧化氢的量在约0.5重量%至低于约5.0重量%的范围。当过氧化氢的量少于约0.5重量%时，研磨速率会太低且变得难以研磨；当过氧化氢的量超过约5.0重量%时，会开始形成气泡。因此以浆料的总量为基准，过氧化氢的量可在约0.5重量%至约2.0重量%的范围内，且以约1重量%至约2重量%的范围内为较佳。过氧化氢的量在约0.5重量%至约2.0重量%的范围内，钨的研磨速率佳；在约1重量%至2重量%的范围内，浆料中含有最适值浓度的过氧化氢且产生相当小的凹陷。氧化剂和氧化促进剂的作用有时彼此间没有差异，且两者皆致力于钨表面的氧化作用。

[0075] 选择比改良剂可促进钨的研磨速率和氧化硅的研磨速率的比例(也就是研磨选择

比)增加。尤其是降低氧化硅层的研磨速率来提高研磨选择比。选择比改良剂包含选自由聚乙烯吡咯啶酮(PVP)、乙烯基吡啶、以及乙烯基吡咯啶酮所组成群组中的至少一种成分。于此应用中主要使用PVP。以浆料的总量为基准,PVP的量在约0.05重量%至少于3.0重量%的范围内。当PVP的量少于约0.05重量%时,会产生凹陷;当PVP的量约3.0重量%或以上,钨的研磨速率低且难以进行CMP制程。因此,以浆料的总量为基准,PVP的量在约0.05重量%至约1.0重量%的范围内,且以约0.05重量%至约1.0重量%的范围内为较佳。PVP的量在约0.05重量%至约1.0重量%的范围内时,研磨选择比佳且凹陷很少产生。

[0076] pH值调节剂是用来调整浆料的pH值,其包含像是硝酸的酸化合物。使用少量的pH值调节剂即可调整浆料的pH值至约1至约4的值。

[0077] 以上所述的包含氧化钛的浆料阐明不同于已知浆料的机制。以下将详细描述一种研磨机制。

[0078] 胶态二氧化硅已被广泛地用作研磨钨的研磨料。当使用含有胶态二氧化硅浆料来研磨钨层时,已知会进行如图3a至图3d所示的概念图的循环研磨。当氧化硅层110和钨层120形成于基板上然后被研磨时,一层氧化钨层130会形成于钨层120上,且胶态二氧化硅的研磨料200接触到氧化钨层130并开始研磨。在此情况下,二氧化硅粒子200带负电且具有非晶相的球形,能与氧化钨层130的表面接触并研磨氧化钨层130(参考图3a)。进行研磨直到具有第一层厚度(H0-H1)的氧化钨层130被移除(参考图3b),接着氧化钨层130再次形成于曝露的钨层120表面上,且二氧化硅粒子200再次研磨氧化钨层130(参考图3c)直到具有第二层厚度(H1-H2)的氧化钨层130被移除(参考图3d)。以如此方式,氧化钨层130的形成与研磨循环地重复着,并进行厚度由H0→H1→H2改变的钨层120的移除制程。在移除钨层120后,另外研磨氧化硅层110时,球形非晶相的二氧化硅粒子200研磨氧化硅层110。在此情形下,二氧化硅粒子200和氧化硅层110的材料特性相似且研磨速率快。

[0079] 依照本发明概念的实施例,以不同的方法使用包含氧化钛的浆料进行研磨。参考如图4a和图4b所述的概念图,氧化硅层110和钨层120形成于基板上,并提供浆料进行CMP制程。在此情形下,一层氧化钨层130形成于钨层120上,且至少一部分的氧化钛的研磨料300穿透氧化钨层130的内部来研磨钨层120和氧化钨层130。当浆料包含分散剂时,氧化钛研磨粒子300具有结晶的多面形,且在酸性pH值范围内带正电;而当浆料包含分散剂时,氧化钨层130在酸性pH值范围内带负电。因此,带正电且具有小平面(facet)的氧化钛研磨粒子300会穿透带负电且相当软(硬度约5~6)的氧化钨层130内部。部份的氧化钛研磨粒子300直接和钨层120接触,在此状态下开始研磨。进行研磨时,部份的氧化钨层130和钨层120被剥离,且氧化钨层130再次形成于氧化钨层130和钨层120间的界面。因此进行研磨时,氧化钨层130的厚度维持在一预定厚度( $\Delta H$ )。在此情形下,氧化钨层130的厚度维持在约数个 $\text{\AA}$ 至数十 $\text{\AA}$ 的范围内。此外,因为氧化钛研磨粒子300具有晶相、硬度高且具有大的接触面积,以致机械研磨比化学研磨更能密集地进行且其研磨速率很快。持续进行研磨,直到钨层120被移除。当在移除钨层120后另外研磨氧化硅层110时,结晶的氧化钛300研磨粒子会研磨氧化硅层110。在此情形下,因为氧化钛研磨粒子300比氧化硅层110具有较低的硬度,以致研磨进行得比胶态二氧化硅还慢。因为氧化钛研磨粒子的硬度约5.5至约6.5,而氧化硅层110的硬度为约6至约7,在使用氧化钛研磨粒子来研磨氧化硅层时,研磨能力会变低。由于大量研磨

氧化硅层，导致研磨能力的降低将造成侵蚀现象的减少。

[0080] 使用包含已知胶态二氧化硅与于相同条件下制备的氧化钛的研磨料的浆料进行研磨钨层与氧化硅层的结果将在后段中说明。

[0081] 比较例的浆料是由包含约1重量%的胶态二氧化硅、约0.1重量%的硝酸铁、以及约2重量%的过氧化氢制备而成。实验例1的浆料是由包含约1重量%的氧化钛、约0.1重量%的硝酸铁、以及约2重量%的过氧化氢制备而成。实验例2的浆料是由包含约1重量%的氧化钛、约0.1重量%的硝酸铁、约2重量%的过氧化氢、以及约0.05重量%的PVP制备而成。

[0082] 待研磨物包括钨层晶圆以及一氧化硅层晶圆，钨层晶圆是藉由在硅晶圆上分别沉积作为绝缘层的氧化硅层及厚度约1,000 Å的氮化钛，并沉积厚度约6,000 Å的钨而获得；氧化硅层晶圆是藉由在一晶圆上利用作为原料的硅酸四乙酯(tetraethyl orthosilicate, TEOS)与电浆沉积法，沉积厚度约7,000 Å的氧化硅层(以下称为PETEOS)而获得。研磨装置使用G&P Tech Co.的poli-762装置，研磨垫使用Rohm&Haas Co.的IC1000/Suba IV化学机械研磨垫。研磨条件为，压降5psi、台面和转轴的旋转速度分别为93rpm和87rpm、浆料的流率为约100mL/min，分别研磨钨层和氧化硅层约60秒。各种研磨料的条件和研磨结果显示于表1。

[0083] 【表1】

[0084]

	比较例	实验例 1	实验例 2
研磨料	胶态二氧化硅	氧化钛	氧化钛
选择比改良剂	-	-	PVP
研磨料特性	非晶相 / 球形	晶相 / 多面形	晶相 / 多面形

[0085]

研磨机制	循环式	直接接触式	直接接触式
钨研磨速率 (Å/min)	1787.1	3720.0	2814.0
氧化硅层研磨速率 (Å/min)	85.7	11.2	5.3
研磨选择比 (W:SiO <sub>2</sub> )	20.9:1	332.1:1	531:1

[0086] 图5a至图5c显示进行研磨前后的钨层厚度，前述研磨是依照藉由一般方法与本发明概念的实验例所获得的基板位置和研磨速率。

[0087] 参考表1和图5a至图5c，相较于利用一般作为研磨料的胶态二氧化硅的比较例，在实验例中氧化硅层的研磨速率降低的同时，钨层的研磨速率明显提高。因此，钨层和氧化硅层的研磨选择比会增加。实验例2额外包含选择比改良剂，氧化硅层的研磨速率降更低，而钨层和氧化硅层的研磨选择比增加更多。此外，在使用一般的胶态二氧化硅作为研磨料时，所研磨的厚度依照被研磨物的位置而不同，且研磨均匀性(约7%)不佳(参考图5a)。然而，在实验例中使用氧化钛作为研磨料时，所研磨的厚度差随被研磨物的位置而减少，且研磨均匀性提高(参考图5b和图5c)。尤其在额外使用选择比改良剂的实验例2中，研磨均匀性甚至增加约1.5%。

[0088] 进行关于在其上具有如沟渠等的图案的基板的研磨制程。首先，制备一具有图案的基板作为被研磨物。参考图6，氧化硅层110形成在硅基板100上作为绝缘层，沟渠111形成在氧化硅层110中。接着，氮化钛层121和钨层120形成在整个表面上。例如由扫描式电子显微镜所拍摄的截面图所示的图8中，PETEOS层形成在硅晶圆上作为氧化硅层，具有宽和深分别约为90nm和约190nm~220nm的图案的沟渠形成在PETEOS层中。接着，在整个包含沟渠的表面上，沉积约200Å厚的氮化钛和约3,000Å厚的钨层，以制备待用的晶圆。研磨装置和研磨条件同于上述。

[0089] 当研磨具有图案的基板时，进行研磨的同时，钨层和氧化硅层中至少一者可能被过度蚀刻而产生凹陷或侵蚀。参考图7所示的说明凹陷和侵蚀的概念图，凹陷意谓当钨层120内部在进行研磨后被蚀刻掉，内陷而呈现凹洞的现象（参考图7的D）。侵蚀意谓在金属区域与不包含金属的绝缘层区域之间所产生的位移程度。也就是说，侵蚀意指从一开始的绝缘层（虚线位置）来看，绝缘层过度蚀刻的程度（参考图7的E）。

[0090] 使用上述比较例、实验例1以及实验例2所获得的浆料，研磨图8中在沟渠图案上沉积钨层所获得的晶圆。所得到的结果显示于图9至图12d。图9显示在使用每种浆料研磨具有图案的基板之后，所得到及所估算的凹陷与侵蚀的量的研磨结果的曲线。图10a至图12d为使用比较例、实验例1以及实验例2所获得的浆料研磨具有图案的基板后，由扫描式电子显微镜所拍摄的截面图。为了观察每种浆料凹陷和侵蚀的产生程度及其之间的关系，进行过度蚀刻直到侵蚀发生。

[0091] 一开始，当研磨进行得缓慢时，凹陷的产生程度微弱以致所有例子很少会发生侵蚀。但是相较于实验例1和2，使用胶态二氧化硅作为研磨料的比较例产生明显的凹陷。如图9和图10a至图10d所示，当故意延长研磨的时间来产生侵蚀时，随着比较例中侵蚀量增加，凹陷量急遽地增加。反之，图9、图11a至图11d、和图12a至图12d显示，在使用氧化钛研磨料的实验例1和2中，当侵蚀量达到约300Å时，凹陷量达到约60Å。即使侵蚀量增加，凹陷量并没有增加很多而是到达约100Å的程度。特别是包含PVP选择比改良剂的实验例2，即使侵蚀增加，凹陷确实很少产生。

[0092] 因此当使用氧化钛研磨料而不是胶态二氧化硅研磨料时，研磨速率或蚀刻选择比佳，且具有图案的基板的研磨特性也佳。当加入PVP选择比改良剂时，研磨速率会降低一点，但蚀刻选择比却很好。此外，对于具有图案的基板的研磨估计中很少发现包含凹陷的缺陷。

[0093] 所述浆料的制程与一般所用浆料的制程并无显著的不同，将简短描述之。准备制备浆料的容器，秤所需量的控制到所需状态的氧化钛研磨粒子，并加入容器中。接着加超纯水至容器中使氧化钛研磨粒子分散于超纯水中。然后将所需量的溶有硝酸铁的超纯水溶液加至所述容器中并搅拌均匀。加入如硝酸等pH值调节剂至所述容器中混合得到第一浆料。在研磨时，过氧化氢和选择比改良剂在分离的容器中制备，且与第一浆料供应至被研磨物。过氧化氢和选择比改良剂的量得以被控制和提供。

[0094] 以下将描述藉由改变实验例中浆料的每种成分量及使用所述浆料的钨层与氧化硅层的研磨制程。

#### [0095] 【改变氧化钛的量】

[0096] 藉由改变氧化钛研磨粒子的量制备浆料且如上所述进行研磨，其结果如表2所示。

在此情形下,以浆料的总量为基准,硝酸铁的量为约0.1重量%,过氧化氢的量为约2重量%,研磨装置及研磨条件与前述相同。

[0097] 如表2所示,以浆料的总量为基准,所加的氧化钛研磨粒子的量在超过约0.2重量%至约10重量%的范围内。当氧化钛研磨粒子的量约0.2重量%或以下时,钨的研磨速率会太低并低于或等于约 $249.5\text{ \AA/min}$ ,且难以研磨钨。当氧化钛研磨粒子的量超过约10重量%时,固体含量会增加,粒子的分散稳定性会下降且二次粒径变得过大。因此,以浆料的总量为基准,氧化钛研磨粒子的量约0.7重量%至约5重量%,且较佳是约1.0重量%至约2.0重量%。当氧化钛研磨粒子的量在约0.7重量%至约5重量%的范围内,钨的研磨速率佳并约 $2,500\text{ \AA/min}$ 或大于 $2,500\text{ \AA/min}$ ,且分散稳定性佳。此外,当氧化钛研磨粒子的量在约1.0重量%至约2.0重量%的范围内,钨的研磨速率相当好可维持在约 $3,700\text{ \AA/min}$ 至约 $3,800\text{ \AA/min}$ ,且CMP制程可变得稳定。

[0098] 【表2】

$\text{TiO}_2$ 浓度(重量%)	研磨速率 ( $\text{\AA/min}$ )	
	钨层	$\text{SiO}_2$ 层
0.1	80.9	10.3
0.2	249.5	16.4
0.3	832.9	14.7
0.5	1844.3	12.3
0.7	2564.1	18.1
1.0	3720.0	11.2
1.5	3746.4	13.4
2.0	3844.2	16.4
2.5	4151.3	21.7
3.0	4091.7	24.5
5.0	4017.4	30.1
7.0	4242.6	34.2
10.0	4101.1	38.6

[0100] 【改变过氧化氢的量】

[0101] 改变氧化剂过氧化氢的量,且如上所述对钨层和氧化硅层进行研磨,得到的结果如表3所示。在此情形下,以浆料的总量为基准,氧化钛的量约1.0重量%,硝酸铁的量约0.1重量%,研磨装置及研磨条件与前述相同。

[0102] 如表3所示,以浆料的总量为基准,所加的过氧化氢的量在约0.5重量%至约5.0重量%的范围内。当过氧化氢的量少于约0.5重量%时,钨的研磨速率会太低且难以研磨钨。在不使用过氧化氢时依然可对钨进行研磨,但其研磨速率太低约 $182.8\text{ \AA/min}$ ,在此情形下难以确定产能。当过氧化氢的量超过约5.0重量%时,开始产生气泡。当过氧化氢的量为约5.0重量%时,研磨速率相当好约 $5,826.4\text{ \AA/min}$ ,但会与硝酸铁发生剧烈的反应并观察到开始冒泡。因此,以浆料的总量为基准,过氧化氢的量为约0.5重量%至约2.0重量%,较佳为约1重量%至约2重量%。过氧化氢的量在约0.5重量%至约2.0重量%的范围内时,钨

的研磨速率佳约 $1,300\text{\AA}/\text{min}$ 至约 $3,700\text{\AA}/\text{min}$ ;过氧化氢的量在约1重量%至约2重量%的范围内时,过氧化氢的浓度会有最适值且产生的凹陷相当小。

[0103] 【表3】

$\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度(重量%)	研磨速率 ( $\text{\AA}/\text{min}$ )	
	钨层	$\text{SiO}_2$ 层
0	182.8	410
0.5	1377.2	13.2
1	2447.7	11.9
2	3720.0	11.2
3	4693.2	10.8
4	5345.7	12.4
5	5826.4	11.5

[0105] 【改变硝酸铁的量】

[0106] 在改变氧化促进剂硝酸铁的量时,依前述方法进行对钨层和氧化硅层进行研磨,得到的结果如表4所示。在此情形下,以浆料的总量为基准,氧化钛的量为约1.0重量%,过氧化氢量为约2重量%,研磨装置及研磨条件与前述相同。

[0107] 如以下表4所示,以浆料的总量为基准,硝酸铁的量在约0.002重量%至约0.1重量%的范围内。当硝酸铁的量低于约0.002重量%时,钨的研磨速率太低且难以进行钨的CMP制程。在不使用硝酸铁时也许能够研磨钨,但研磨速率会太低约 $163.9\text{\AA}/\text{min}$ ,且难以确定产能。当硝酸铁的量超过约0.1重量%时,研磨垫会褪色。因此,以浆料的总量为基准,硝酸铁的量在约0.01重量%至约0.1重量%的范围内,且可在约0.05重量%至约0.1重量%的范围内。硝酸铁的量在约0.01重量%至约0.1重量%的范围内时,钨的研磨速率佳约 $2,700\text{\AA}/\text{min}$ 至约 $3,700\text{\AA}/\text{min}$ ;硝酸铁的量在约0.05重量%至约0.1重量%的范围内时,硝酸铁的浓度会有最适值且产生的凹陷相当少。

[0108] 【表4】

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 浓度(重量%)	研磨速率 ( $\text{\AA}/\text{min}$ )	
	钨层	$\text{SiO}_2$ 层
0	163.9	15.6
0.002	1173.7	12.4
0.004	2083.1	14.5
0.006	2293.2	12.7
0.008	2682	13.1
0.01	2717.6	11.9
0.02	3191.7	11.5
0.03	3393.9	12.1
0.05	3465.1	9.8
0.07	3362.4	10.6
0.1	3720	11.2

[0110] 【改变PVP的量】

[0111] 在改变选择比改良剂PVP的量时,依前述方法进行对钨层和氧化硅层进行研磨,得

到的结果如表5所示。在此情形下,以浆料的总量为基准,氧化钛的量为约1.0重量%,过氧化氢量为约2重量%,硝酸铁的量为约0.1重量%,研磨装置及研磨条件与前述相同。

[0112] 如以下表5所示,以浆料的总量为基准,PVP的量在约0.05重量%至约3.0重量%的范围内。当PVP的量低于约0.05重量%时,会大量产生凹陷;当PVP的量超过约3.0重量%时,钨的速率会很低约 $153\text{ \AA/min}$ ,且难以进行CMP制程。因此,PVP的量在约0.05重量%至约1.0重量%的范围内,且可在约0.05重量%至约0.1重量%的范围内。PVP的量在约0.05重量%至约1.0重量%的范围内时,钨的研磨速率佳,在约 $1,400\text{ \AA/min}$ 至约 $2,800\text{ \AA/min}$ 的范围内,且研磨选择比佳;PVP的量在约0.05重量%至约0.1重量%的范围内时,研磨选择比为约500或更高,且产生的凹陷相当少。

[0113] 【表5】

[0114]

PVP 浓度(重量%)	研磨速率( $\text{\AA/min}$ )		选择比
	钨层	$\text{SiO}_2$ 层	
0	3720	11.2	332
0.05	2814	5.3	531
0.1	2678	5.1	525
0.3	2461	5.2	473
0.5	2344	5.1	460
0.7	2042	5.3	385
0.9	1672	4.7	356
1	1451	4.3	337
1.5	832	4.1	203
2	537	3.6	149
3	153	3.1	49

[0115] 虽然用于金属研磨制程的研磨浆料及使用该浆料的研磨方法已以实施例揭示如上,但其并非用以限定本发明。任何所属技术领域的技术人员,在不脱离本发明的精神和范围内,当可作适当的改动和同等替换,故本发明的保护范围应以本申请的权利要求所界定者为准。

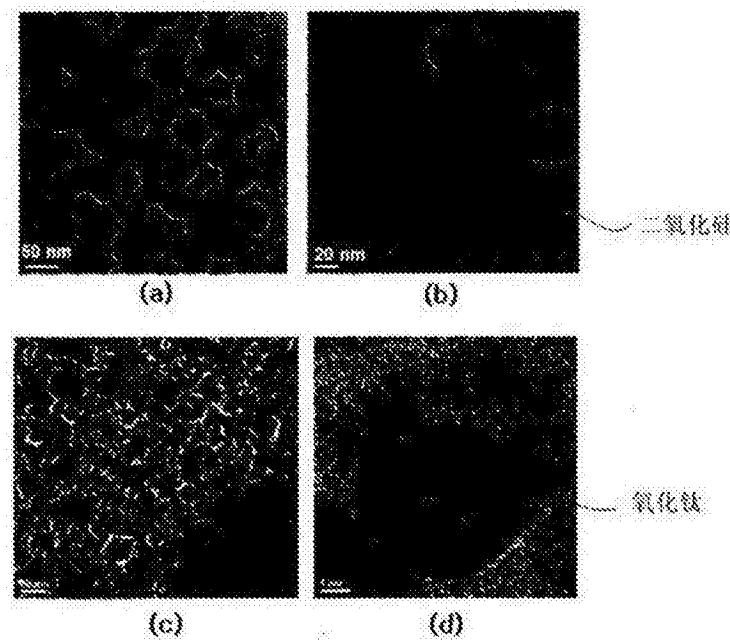


图1

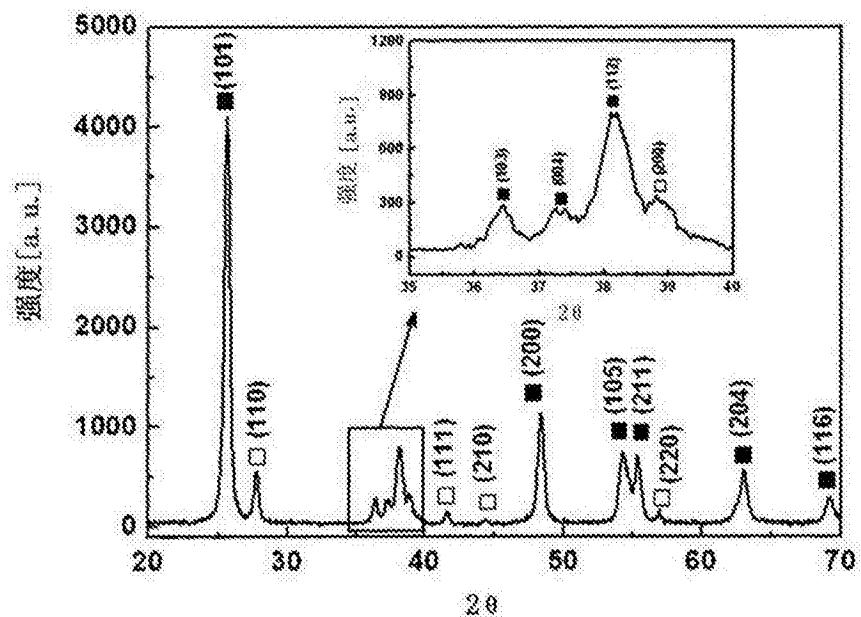


图2

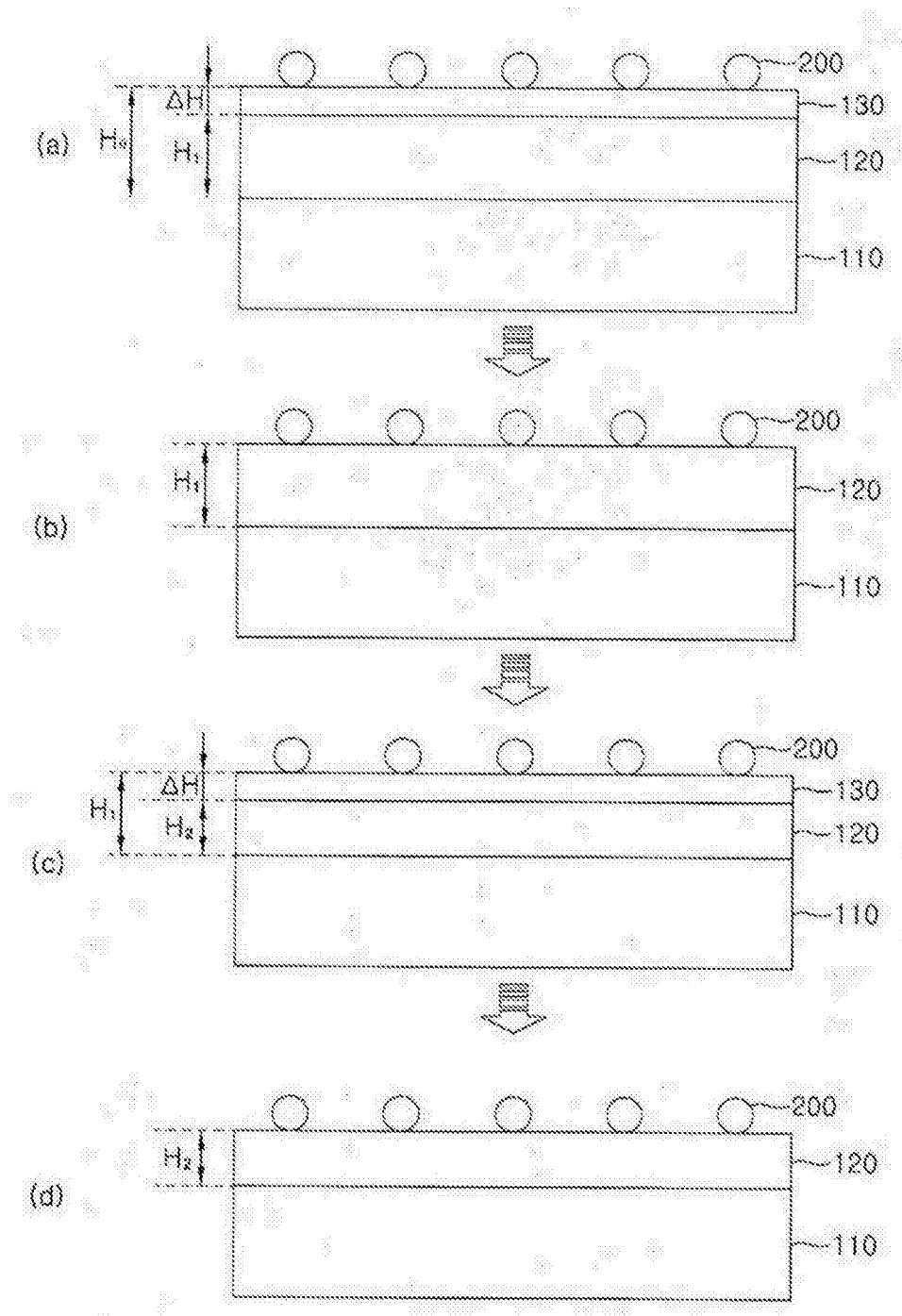


图3

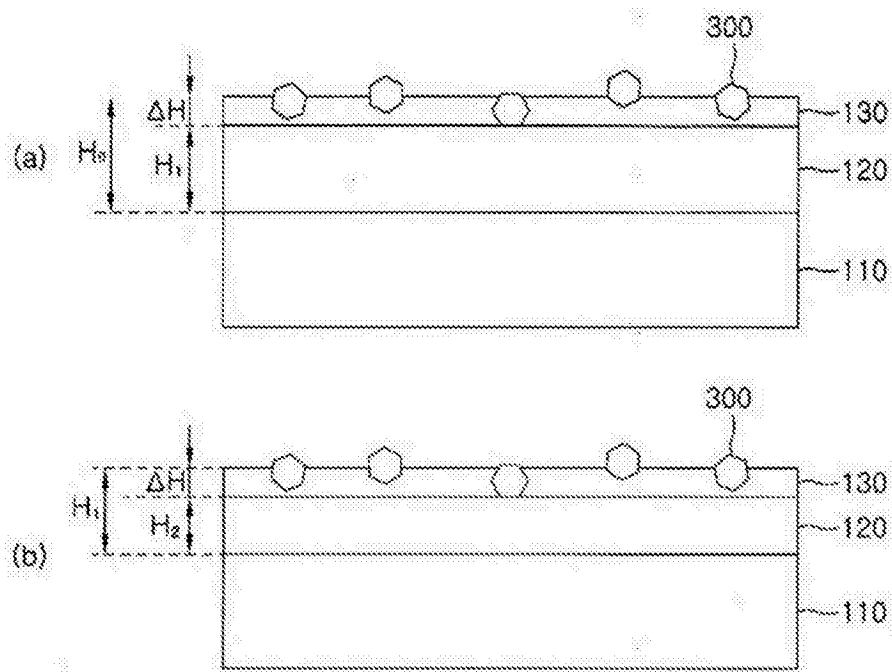


图4

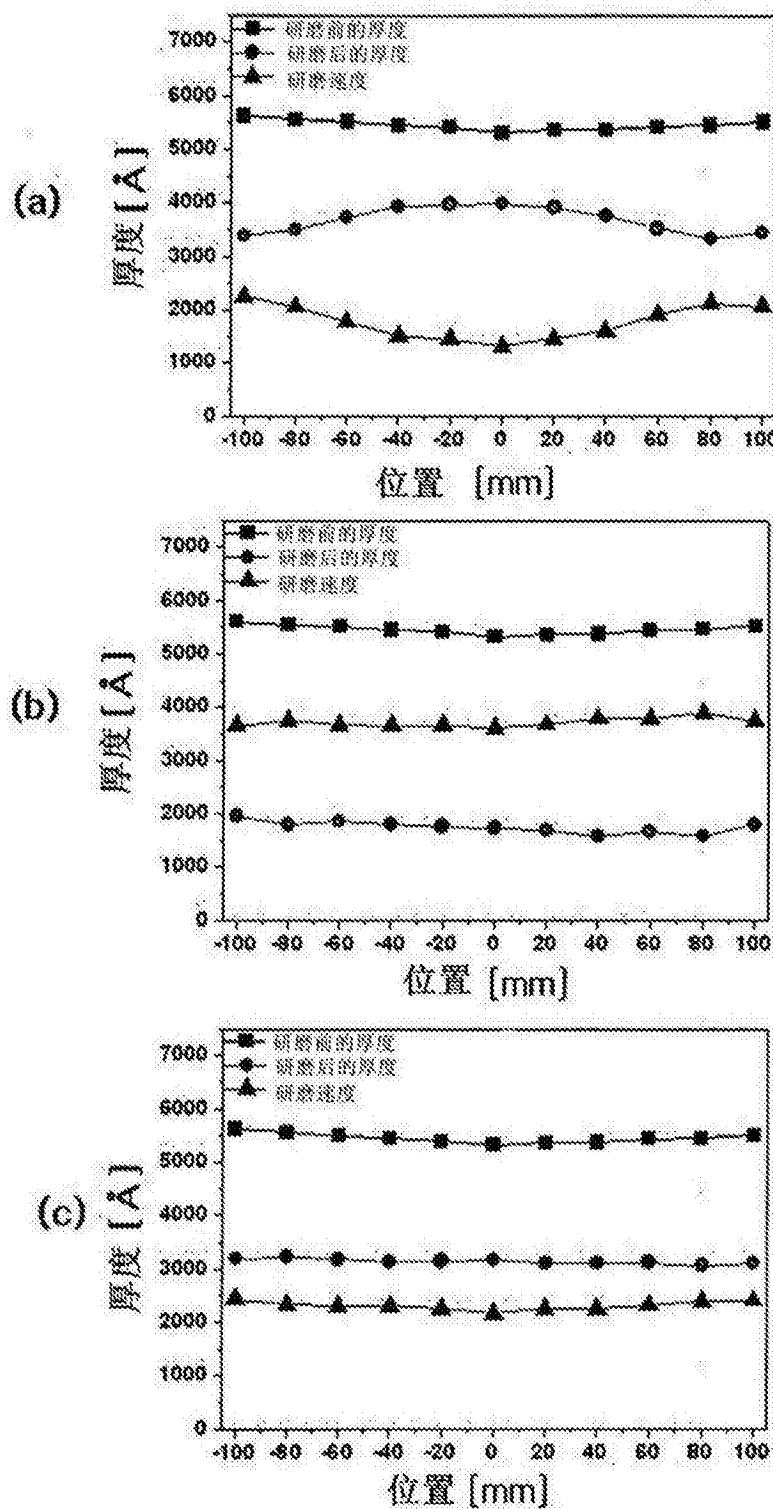


图5

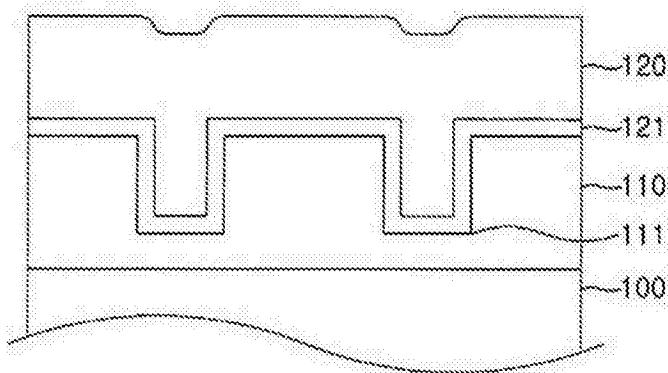


图6

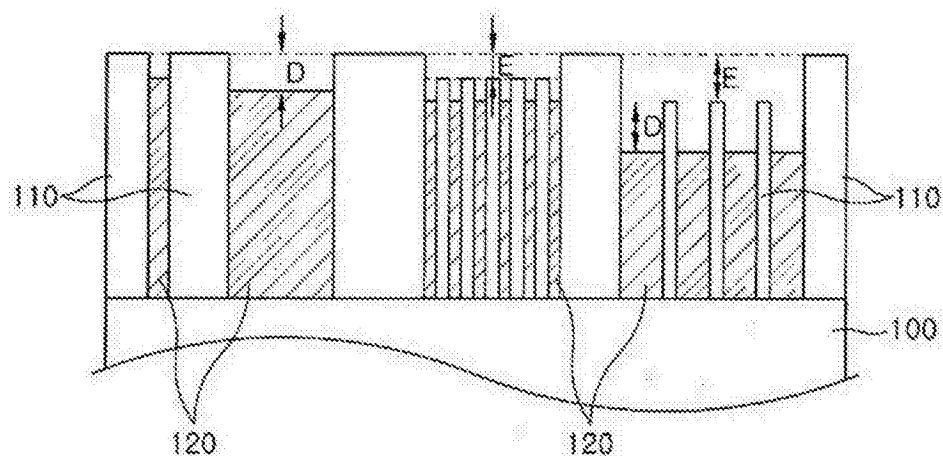


图7

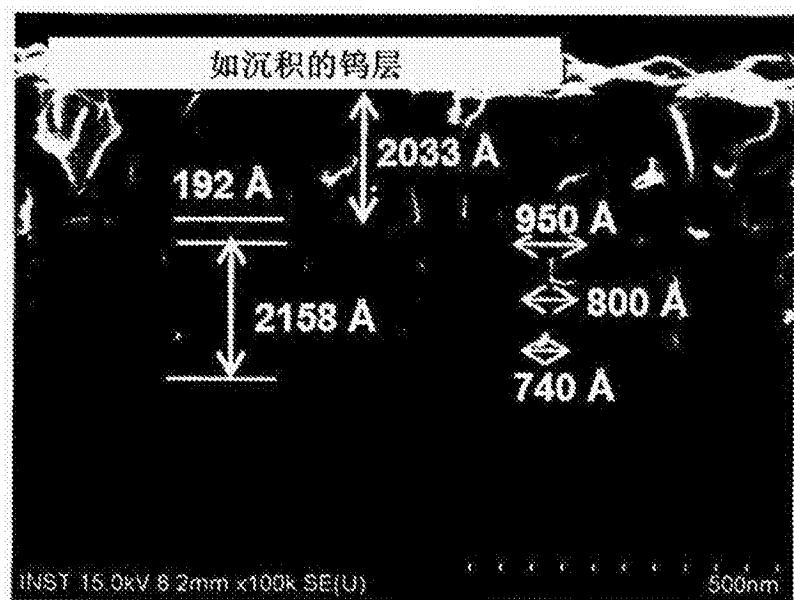


图8

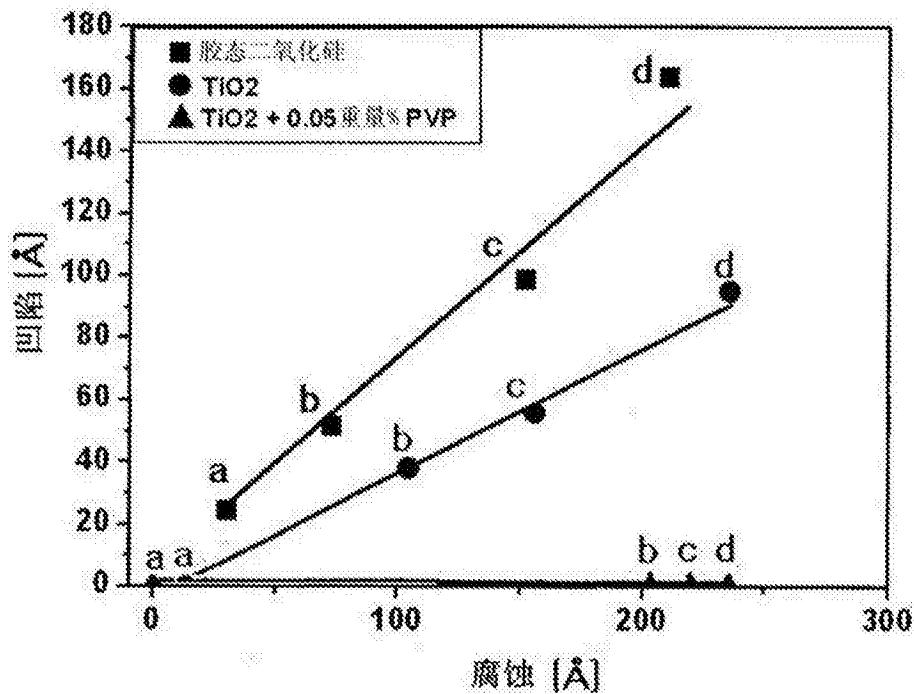


图9

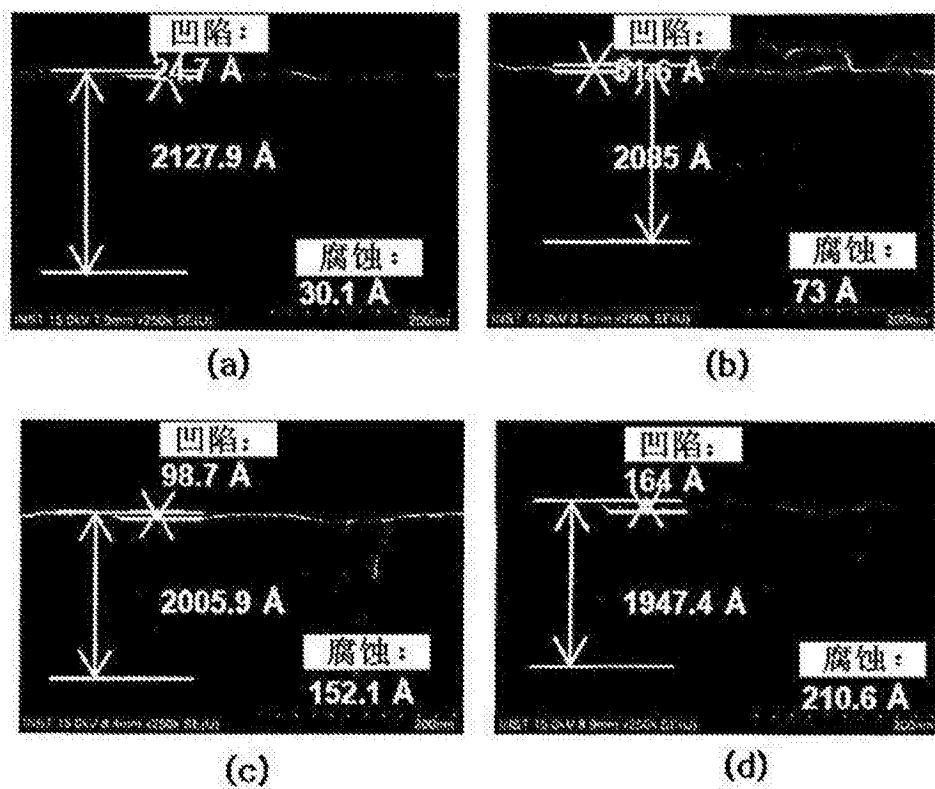


图10

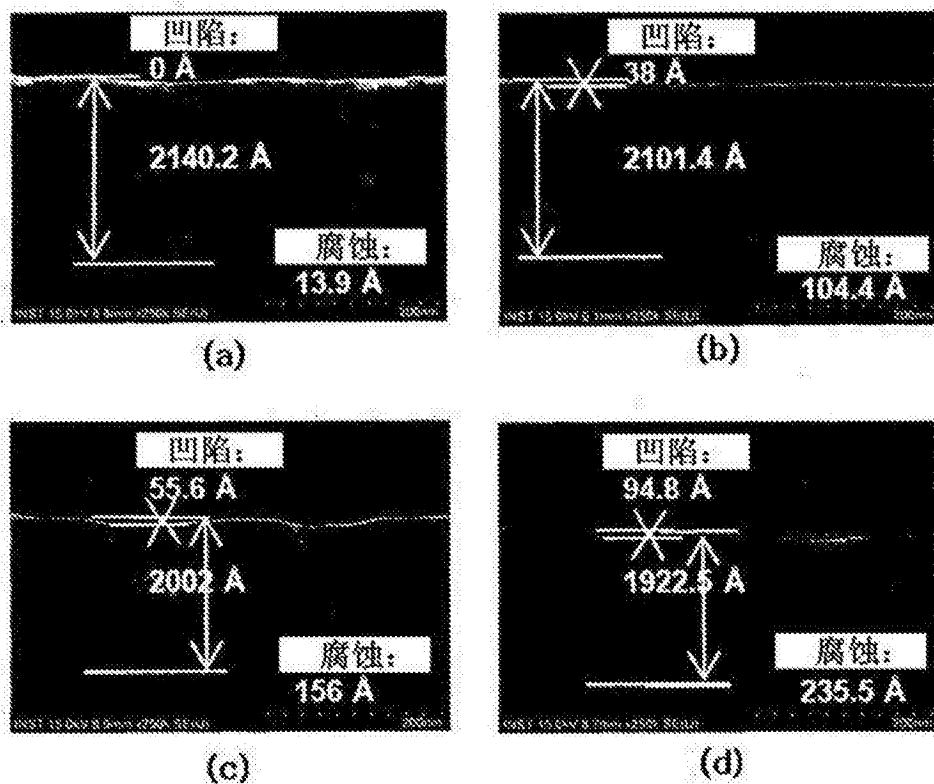


图11

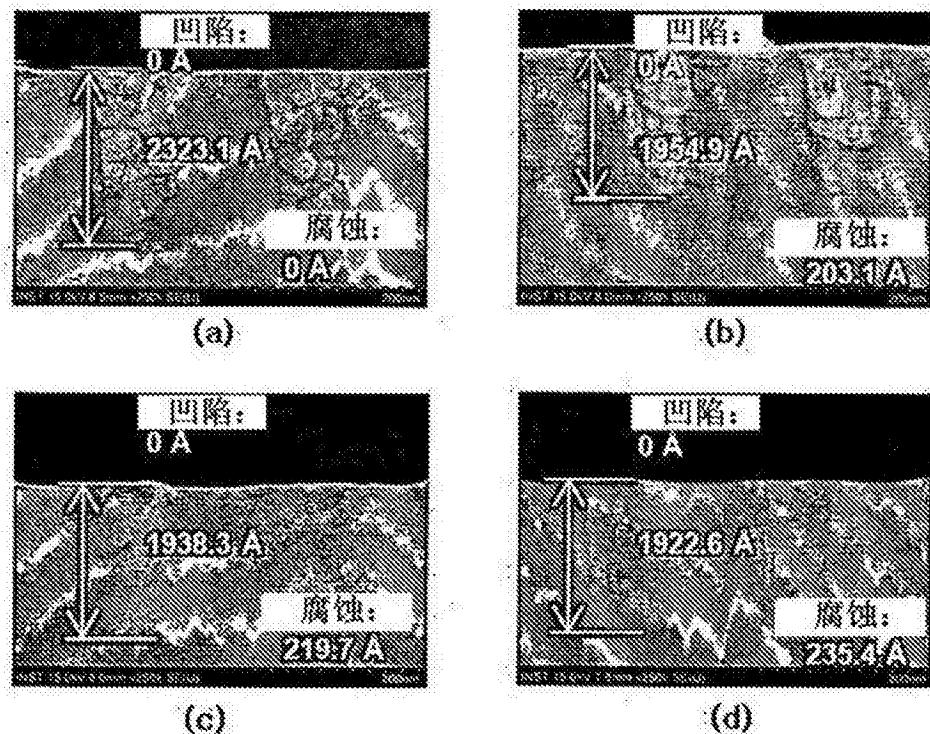


图12