



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109382756 B

(45) 授权公告日 2021.07.30

(21) 申请号 201810822602.3

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2018.07.24

B24B 37/07 (2012.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B24B 57/02 (2006.01)

申请公布号 CN 109382756 A

审查员 储呈媛

(43) 申请公布日 2019.02.26

(30) 优先权数据

62/543416 2017.08.10 US

(73) 专利权人 罗门哈斯电子材料CMP控股股份  
有限公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 J·D·彭 何藹蓁 S·苏

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公  
司 31100

代理人 陈哲锋 胡嘉倩

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

钨的化学机械抛光方法

(57) 摘要

一种化学机械抛光含钨衬底的方法,以至少减少100  $\mu\text{m}$ 或更小的钨特征部的凹陷。该方法包括提供含有100  $\mu\text{m}$ 或更小的钨特征部的衬底;提供抛光组合物,其含有作为初始组分的水;氧化剂;精氨酸或其盐;二羧酸;铁离子源;胶体二氧化硅研磨剂;和任选地pH调节剂;和任选地表面活性剂;和任选地杀生物剂;提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;在抛光垫和衬底之间的界面处产生动态接触;以及在抛光垫和衬底之间的界面处或附近将抛光组合物分配到抛光表面上;其中一些钨被抛光离开衬底并且还至少减少了100  $\mu\text{m}$ 或更小的钨特征部的凹陷。

1. 一种化学机械抛光钨的方法, 包括:

提供包含钨和电介质的衬底, 其中钨特征部具有 $100\mu\text{m}$ - $0.25\mu\text{m}$ 的尺寸;

提供化学机械抛光组合物, 其包含作为初始组分的:

水;

氧化剂;

精氨酸盐, 其量为 $10$ - $500\text{ppm}$ , 所述精氨酸盐选自精氨酸苹果酸盐、N-甲基-L-精氨酸乙酸盐及其混合物;

胶体二氧化硅研磨剂, 胶体二氧化硅研磨剂是包含 $40$ - $50\text{nm}$ 的小平均颗粒和 $70$ - $100\text{nm}$ 的大平均颗粒的混合胶体二氧化硅研磨剂;

二羧酸,

铁(III)离子源; 和,

任选地, pH调节剂;

任选地, 表面活性剂;

任选地, 杀生物剂;

提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;

在所述化学机械抛光垫和所述衬底之间的界面处产生动态接触; 和

在所述化学机械抛光垫与所述衬底之间的界面或其附近将所述化学机械抛光组合物分配到所述化学机械抛光垫的抛光表面上以去除至少一些钨并减少所述钨特征部的凹陷。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中所提供的所述化学机械抛光组合物具有 $\geq 1500 \text{ \AA}/\text{min}$ 的钨去除速率, 其中台板速度为 $80$ 转/分钟, 载体速度为 $81$ 转/分钟, 化学机械抛光组合物流速为 $125\text{mL}/\text{min}$ , 在 $200\text{mm}$ 抛光机上标称向下力为 $21.4\text{kPa}$ ; 并且其中所述化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒和聚氨酯浸渍的非织造子垫的聚氨酯抛光层。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中所提供的所述化学机械抛光组合物包含作为初始组分的:

所述水;

$0.01$ 至 $10$ 重量%的所述氧化剂, 其中所述氧化剂为过氧化氢;

$30$ 至 $500\text{ppm}$ 的所述精氨酸盐, 所述精氨酸盐选自精氨酸苹果酸盐、N-甲基-L-精氨酸乙酸盐及其混合物;

$0.01$ 至 $15$ 重量%的所述胶体二氧化硅研磨剂;

$1$ 至 $2600\text{ppm}$ 的所述二羧酸;

$100$ 至 $1100\text{ppm}$ 的所述铁(III)离子源, 其中所述铁(III)离子源为硝酸铁; 和,

任选地, 所述pH调节剂;

任选地, 所述表面活性剂;

任选地, 所述杀生物剂; 并且,

其中所述化学机械抛光组合物具有 $1$ 至 $7$ 的pH。

4. 根据权利要求3所述的方法, 其中所提供的所述化学机械抛光组合物具有 $\geq 1500 \text{ \AA}/\text{min}$ 的钨去除速率, 其中台板速度为 $80$ 转/分钟, 载体速度为 $81$ 转/分钟, 化学机械抛光组合物流速为 $125\text{mL}/\text{min}$ , 在 $200\text{mm}$ 抛光机上标称向下力为 $21.4\text{kPa}$ ; 并且其中所述化

学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒和聚氨酯浸渍的非织造子垫的聚氨酯抛光层。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所提供的所述化学机械抛光组合物包含作为初始组分的:

所述水;

0.1至5重量%的所述氧化剂,其中所述氧化剂为过氧化氢;

30至250ppm的所述精氨酸盐,所述精氨酸盐选自精氨酸苹果酸盐、N-甲基-L-精氨酸乙酸盐及其混合物;

0.05至10重量%的所述胶体二氧化硅研磨剂;

100至1400ppm的所述二羧酸;

150至1000ppm的所述铁(III)离子源,其中所述铁(III)离子源为硝酸铁;和,

任选地,所述pH调节剂;

任选地,阴离子醚硫酸盐表面活性剂;并且,

其中所述化学机械抛光组合物具有1.5至4.5的pH。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所提供的所述化学机械抛光组合物具有 $\geq 1500 \text{ \AA}/\text{min}$ 的钨去除速率,其中台板速度为80转/分钟,载体速度为81转/分钟,化学机械抛光组物流速为125mL/min,在200mm抛光机上标称向下力为21.4kPa;并且其中所述化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒和聚氨酯浸渍的非织造子垫的聚氨酯抛光层。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所提供的所述化学机械抛光组合物包含作为初始组分的:

所述水;

0.1至3重量%的所述氧化剂,其中所述氧化剂为过氧化氢;

30至250ppm的所述精氨酸盐,所述精氨酸盐选自精氨酸苹果酸盐、N-甲基-L-精氨酸乙酸盐及其混合物;

0.1至5重量%的所述胶体二氧化硅研磨剂;

120至1350ppm的所述二羧酸,其中所述二羧酸为丙二酸;

150至850ppm的所述铁(III)离子源,其中所述铁(III)离子源为硝酸铁;和,

任选地,所述pH调节剂;

任选地,阴离子醚硫酸盐表面活性剂;并且,

其中所述化学机械抛光组合物具有1.5至3.5的pH。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所提供的所述化学机械抛光组合物具有 $\geq 1500 \text{ \AA}/\text{min}$ 的钨去除速率,其中台板速度为80转/分钟,载体速度为81转/分钟,化学机械抛光组物流速为125mL/min,在200mm抛光机上标称向下力为21.4kPa;并且其中所述化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒和聚氨酯浸渍的非织造子垫的聚氨酯抛光层。

## 钨的化学机械抛光方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及钨的化学机械抛光领域,以至少抑制钨的凹陷(dishing)。更具体地,本发明涉及一种用于钨的化学机械抛光的方法,以至少抑制钨的凹陷,其通过提供包含钨的衬底,其中钨特征部具有100 $\mu\text{m}$ 或更小的尺寸;提供抛光组合物,其含有作为初始组分的:水;氧化剂;精氨酸或其盐,其量足以至少抑制钨特征部的凹陷;二羧酸;铁离子源;胶体二氧化硅研磨剂;和任选地pH调节剂;和任选地表面活性剂;和任选地杀生物剂;提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;在抛光垫和衬底之间的界面处产生动态接触;以及在抛光垫和衬底之间的界面处或其附近将抛光组合物分配到抛光表面上,其中钨的一些被抛光离开衬底并且至少抑制钨特征部的凹陷。

### 背景技术

[0002] 在制造集成电路和其它电子器件中,可以在半导体晶片上的表面上沉积或去除导体、半导体和介电材料的多个层。可以通过多种沉积技术沉积导体、半导体和介电材料的薄层。现代加工中的常见沉积技术包括物理气相沉积(PVD),也称为溅射;化学气相沉积(CVD);等离子体增强化学气相沉积(PECVD)和电化学电镀(ECP)。

[0003] 随着材料层依次沉积和去除,晶片的最上表面变得不平坦。由于随后的半导体处理(例如金属化)需要晶片具有平坦的表面,因此晶片需要被平坦化。平坦化可用于去除不合需要的表面形貌和表面缺陷,如粗糙表面、附聚材料、晶格损坏、划痕和被污染的层或材料。

[0004] 化学机械平坦化或化学机械抛光(CMP)是用于平坦化衬底如半导体晶片的常见技术。在常规CMP中,晶片被安装在载体组件上并且定位成与CMP设备中的抛光垫接触。载体组件向晶片提供可控制的压力,将其压靠在抛光垫上。垫通过外部驱动力相对于晶片移动(例如旋转)。与此同时,在晶片和抛光垫之间提供抛光组合物(“浆料”)或其他抛光溶液。因此,通过垫表面和浆料的化学和机械作用,晶片表面被抛光并变平。但是,CMP中涉及很多复杂性。每种类型的材料都需要独特的抛光组合物、设计合适的抛光垫、抛光和CMP后清洁的优化工艺设置、以及其他因素,这些因素必须针对抛光特定材料的应用而单独定制。

[0005] 在集成电路设计中形成钨互连和接触插头期间,化学机械抛光已成为抛光钨的优选方法。钨常常用在接触/通孔插头的集成电路设计中。典型地,通过衬底上的电介质层形成接触或通孔以暴露下面组件的区域,例如第一级金属化或互连。钨是一种硬金属,钨CMP在相对剧烈的设置下运行,这对钨CMP提出了独特的挑战。遗憾的是,许多用于抛光钨的CMP浆料因其侵蚀性而导致过度抛光和凹陷问题,导致不均匀或非平面表面。术语“凹陷(dishing)”是指在CMP期间从半导体上的金属互连前驱物和其他特征过度(不希望的)去除金属例如钨,由此在钨中导致不期望的空腔。凹陷是不期望的,因为除了造成非平面表面之外,它还不利地影响半导体的电性能。凹陷的严重程度可以变化,但通常严重到足以引起下面介电材料诸如二氧化硅( $\text{TEOS}$ )的磨损。磨损是不希望的,因为电介质层理想地应该是无瑕疵的并且没有空腔以耐受半导体的最佳电性能。

[0006] 可能由这种凹陷和磨损导致的形貌缺陷可能进一步导致从衬底表面不均匀地去除额外材料,例如布置在导电材料或介电材料下方的阻挡层材料,并且产生具有低于期望质量的衬底表面,这会对半导体集成电路的性能产生负面影响。另外,随着半导体表面上的特征变得越来越小型化,成功抛光半导体表面变得越来越困难。

[0007] 与抛光钨相关的另一个问题是腐蚀。钨的腐蚀是CMP的常见副作用。在CMP工艺期间,保留在衬底表面上的金属抛光浆料超出CMP的作用继续腐蚀衬底。有时腐蚀是期望的;然而,在大多数半导体工艺中,腐蚀会被减少或抑制。

[0008] 因此,需要一种至少抑制钨的凹陷的用于钨的CMP抛光方法和组合物。

## 发明内容

[0009] 本发明提供了一种化学机械抛光钨的方法,包括:提供包含钨和电介质的衬底,其中钨特征部具有100 $\mu\text{m}$ 或更小的尺寸;提供化学机械抛光组合物,其包含作为初始组分的:水;氧化剂;精氨酸或其盐,其量为10-500ppm;胶体二氧化硅研磨剂;二羧酸或其盐;铁(III)离子源;和任选地pH调节剂;和任选地表面活性剂;和任选地杀生物剂;提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;在化学机械抛光垫和衬底之间的界面处产生动态接触;以及在所述化学机械抛光垫和所述衬底之间的界面处或附近将所述化学机械抛光组合物分配到所述化学机械抛光垫的抛光表面上;其中一些钨被抛光离开衬底,并且至少减少了尺寸为100 $\mu\text{m}$ 或更小的钨特征部的凹陷。

[0010] 本发明提供了一种抛光钨的化学机械方法,包括:提供包含钨和电介质的衬底,其中钨特征部具有100 $\mu\text{m}$ 或更小的尺寸;提供化学机械抛光组合物,其包含作为初始组分的:水;氧化剂;精氨酸或其盐,其量为30-500ppm;具有负 $\zeta$ 电位的胶体二氧化硅研磨剂;二羧酸或其盐;铁(III)离子源;和任选地pH调节剂;和任选地表面活性剂;和任选地杀生物剂;提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;在化学机械抛光垫和衬底之间的界面处产生动态接触;以及在所述化学机械抛光垫和所述衬底之间的界面处或附近将所述化学机械抛光组合物分配到所述化学机械抛光垫的抛光表面上;其中一些钨被抛光离开所述衬底并且至少减小具有100 $\mu\text{m}$ 或更小尺寸的钨特征部的凹陷;其中所提供的化学机械抛光组合物具有 $\geq 1000\text{\AA}/\text{min}$ 的钨去除速率,其中台板速度为80转/分钟,载体速度为81转/分钟,化学机械抛光组合物流速为125mL/min,在200mm抛光机上的标称向下力为21.4kPa;并且其中所述化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒和聚氨酯浸渍的非织造子垫的聚氨酯抛光层。

[0011] 本发明提供了一种抛光钨的化学机械方法,包括:提供包含钨和电介质的衬底,其中钨特征部具有100 $\mu\text{m}$ 或更小的尺寸;提供化学机械抛光组合物,其包含作为初始组分的:水;氧化剂;精氨酸或其盐,其量为30-500ppm;具有负 $\zeta$ 电位的胶体二氧化硅研磨剂;丙二酸或其盐;铁(III)离子源;和任选地pH调节剂;和任选地表面活性剂;和任选地杀生物剂;提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;在化学机械抛光垫和衬底之间的界面处产生动态接触以及至少减小具有100 $\mu\text{m}$ 或更小尺寸的钨特征部的凹陷;以及在所述化学机械抛光垫和所述衬底之间的界面处或附近将所述化学机械抛光组合物分配到所述化学机械抛光垫的抛光表面上;其中一些钨被抛光离开所述衬底;其中所提供的化学机械抛光组合物具有 $\geq 1000\text{\AA}/\text{min}$ 的钨去除速率,其中台板速度为80转/分钟,载体速度为81转/分钟,化学机械

抛光组合物流速为125mL/min,在200mm抛光机上的标称向下力为21.4kPa;其中所述化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒和聚氨酯浸渍的非织造子垫的聚氨酯抛光层。

[0012] 本发明提供了一种化学机械抛光钨的方法,包括:提供包含钨和电介质的衬底,其中钨特征部具有100 $\mu$ m或更小的尺寸;提供化学机械抛光组合物,其包含作为初始组分的:水;0.01至15重量%的氧化剂,其中所述氧化剂为过氧化氢;30ppm至500ppm的精氨酸或其盐;0.01至10重量%的具有负 $\zeta$ 电位的胶体二氧化硅研磨剂;100至1400ppm的丙二酸或其盐;100至1100ppm的铁(III)离子源,其中铁(III)离子源为硝酸铁;和任选地pH调节剂;任选地表面活性剂;任选地杀生物剂;其中所述化学机械抛光组合物具有1至7的pH;提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;在化学机械抛光垫和衬底之间的界面处产生动态接触;以及在所述化学机械抛光垫和所述衬底之间的界面处或附近将所述化学机械抛光组合物分配到所述化学机械抛光垫的抛光表面上;其中一些钨被抛光离开衬底,并且至少减少了钨特征部的凹陷。

[0013] 本发明提供了一种化学机械抛光钨的方法,包括:提供包含钨和电介质的衬底,其中钨特征部具有100 $\mu$ m或更小的尺寸;提供化学机械抛光组合物,其包含作为初始组分的:水;1至3重量%的氧化剂,其中所述氧化剂为过氧化氢;30ppm至500ppm的精氨酸或其盐;0.2至5重量%的具有负表面电荷的胶体二氧化硅研磨剂;120至1350ppm的丙二酸;150至700ppm的铁(III)离子源,其中铁(III)离子源为硝酸铁;和任选地pH调节剂;和任选地阴离子醚硫酸盐表面活性剂;和任选地杀生物剂;其中所述化学机械抛光组合物具有2至3的pH;提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;在化学机械抛光垫和衬底之间的界面处产生动态接触;以及在所述化学机械抛光垫和所述衬底之间的界面处或附近将所述化学机械抛光组合物分配到所述化学机械抛光垫的抛光表面上;其中一些钨被抛光离开衬底,并且至少减少了钨特征部的凹陷。

[0014] 本发明的前述方法使用一种化学机械抛光组合物,其包含10至500ppm量的精氨酸或其盐;氧化剂;胶体二氧化硅研磨剂;二羧酸或其盐;铁(III)离子源;水;和任选地pH调节剂;和任选地表面活性剂;和任选地杀生物剂,以抛光钨,同时至少抑制钨的凹陷以提供基本平坦的钨表面。除了抑制凹陷之外,本发明的化学机械抛光组合物还可抑制钨腐蚀。本发明的化学机械抛光组合物也具有好的钨与二氧化硅选择性。

## 具体实施方式

[0015] 如整个说明书中使用的,以下缩写具有以下含义,除非上下文另有说明:°C=摄氏度;g=克;L=升;mL=毫升; $\mu$ = $\mu$ m=微米;kPa=千帕;Å=埃;mV=毫伏;DI=去离子水;ppm=百万分之一=mg/L;mm=毫米;cm=厘米;min=分钟;rpm=每分钟转数;lbs=磅;kg=千克;W=钨;PO=环氧丙烷;EO=环氧乙烷;ICP-OES=电感耦合等离子体发射光谱;DLS=动态光散射;wt%=重量百分比;和RR=去除速率。

[0016] 术语“化学机械抛光”或“CMP”是指仅通过化学和机械力抛光衬底并且不同于其中将电偏压施加到衬底的电化学机械抛光(ECMP)的方法。术语“精氨酸”是指 $\alpha$ -氨基酸精氨酸并且包括L-精氨酸(最常见的天然形式)。术语“TEOS”意指由原硅酸四乙酯( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )的分解形成的二氧化硅。术语“平面”是指具有长度和宽度两个维度的基本上平坦的表面或平坦的形貌。术语“尺寸”是指线宽。术语“一(a)”和“一个(an)”在整个说明书中可指单数和复

数。除非另外规定,否则所有百分比都是以重量计。所有数值范围都是包括性的并且可以任何顺序组合,但逻辑上这类数值范围被限制于总计100%。

[0017] 本发明衬底抛光方法使用一种化学机械抛光组合物,其包含氧化剂;精氨酸或其盐,其量为10ppm至500ppm;胶体二氧化硅研磨剂;二羧酸或其盐;铁(III)离子源;水;和任选地pH调节剂;和任选地表面活性剂;和任选地杀生物剂,以提供从衬底表面去除钨,同时至少抑制钨的凹陷。

[0018] 优选地,本发明的抛光衬底的方法包括:提供衬底,其中衬底包括钨和电介质,其中钨特征部的尺寸为100 $\mu\text{m}$ 或更小,优选地100 $\mu\text{m}$ 至0.25 $\mu\text{m}$ ,更优选地从50 $\mu\text{m}$ 至0.25 $\mu\text{m}$ ,甚至更优选地从10 $\mu\text{m}$ 至0.25 $\mu\text{m}$ 并且还更优选地从9 $\mu\text{m}$ 至0.25 $\mu\text{m}$ ,或者可选地,还更优选地从7 $\mu\text{m}$ 至0.25 $\mu\text{m}$ ;提供化学机械抛光组合物,其包含(优选地由其组成)作为初始组分的:水;氧化剂,其量优选地为至少0.01重量%至10重量%,更优选地为0.1重量%至5重量%,最优选地为1重量%至3重量%;精氨酸或其盐或其混合物,其量为10ppm至500ppm,优选地30ppm至500ppm;胶体二氧化硅研磨剂,优选地其量为0.01重量%至15重量%,更优选地0.05重量%至10重量%,甚至更优选地0.1重量%至7.5重量%,还更优选地0.2重量%至5%重量;二羧酸、其盐或其混合物,优选地其量为100ppm至1400ppm,更优选地120ppm至1350ppm;铁(III)离子源,优选地,其中铁(III)离子源是硝酸铁;和任选地pH调节剂;其中所述化学机械抛光组合物具有1至7的pH;优选地1.5至4.5;更优选地为1.5至3.5;还更优选地2至3;和任选地表面活性剂;以及任选地杀生物剂;提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;在化学机械抛光垫和衬底之间的界面处产生动态接触;以及在所述化学机械抛光垫和所述衬底之间的界面处或附近将所述化学机械抛光组合物分配到所述化学机械抛光垫的抛光表面上;其中至少一些钨被抛光离开衬底并且至少钨特征部的凹陷被减少,并且优选地,钨特征部的凹陷被减少并且钨腐蚀被抑制。

[0019] 优选地,提供的衬底是包含钨和诸如TEOS的电介质的半导体衬底。

[0020] 优选地,在本发明的抛光衬底的方法中,作为初始组分,在所提供的化学机械抛光组合物中包含的水是去离子水和蒸馏水中的至少一种以限制偶然的杂质。

[0021] 优选地,在本发明的衬底抛光方法中,所提供的化学机械抛光组合物含有作为初始组分的氧化剂,其中氧化剂选自过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ ),单过硫酸盐,碘酸盐,过邻苯二甲酸镁,过乙酸和其他过酸,过硫酸盐,溴酸盐,过溴酸盐,过硫酸盐,过乙酸,高碘酸盐,硝酸盐,铁盐,铈盐,Mn(III)、Mn(IV)和Mn(VI)盐,银盐,铜盐,铬盐,钴盐,卤素,次氯酸盐及其混合物。更优选地,氧化剂选自过氧化氢、高氯酸盐、过溴酸盐、高碘酸盐、过硫酸盐和过乙酸。最优选地,氧化剂是过氧化氢。

[0022] 优选地,在本发明的衬底抛光方法中,所提供的化学机械抛光组合物含有作为初始组分的0.01至10重量%,更优选地为0.1至5重量%,最优选地1至3重量%的氧化剂。

[0023] 优选地,在本发明的衬底抛光方法中,所提供的化学机械抛光组合物含有作为初始组分的铁(III)离子源。更优选地,在本发明的方法中,所提供的化学机械抛光组合物含有作为初始组分的铁(III)离子源,其中铁(III)离子源选自铁(III)盐。最优选地,在本发明的方法中,所提供的化学机械抛光组合物含有作为初始组分的铁(III)离子源,其中铁(III)离子源为硝酸铁( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ )。

[0024] 优选地,在本发明的衬底抛光方法中,所提供的化学机械抛光组合物含有作为初

始组分的足以引入1至250ppm,优选地5至200ppm,更优选地7.5-150ppm,最优选地10-100ppm的铁(III)离子到化学机械抛光组合物中的铁(III)离子源。

[0025] 优选地,在本发明的衬底抛光方法中,所提供的化学机械抛光组合物含有作为初始组分的铁(III)离子源。更优选地,在本发明的衬底抛光方法中,所提供的化学机械抛光组合物包含作为初始组分的100至1100ppm,优选地125至1000ppm,更优选地150至850ppm,最优选地175-700ppm的铁(III)离子源。最优选地,在本发明的衬底抛光方法中,所提供的化学机械抛光组合物含有作为初始组分的100-1100ppm,优选地150-1000ppm,更优选地150-850ppm,最优选地175至700ppm的铁(III)离子源,其中铁(III)离子源为硝酸铁( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ )。

[0026] 优选地,在本发明的衬底抛光方法中,所提供的化学机械抛光组合物含有精氨酸(L-精氨酸)、精氨酸盐或其混合物作为初始组分。精氨酸盐包括但不限于L-精氨酸盐酸盐、精氨酸苹果酸盐和N-甲基-L-精氨酸乙酸盐。优选地,精氨酸盐选自L-精氨酸盐酸盐和N-甲基-L-精氨酸乙酸盐,最优选地,精氨酸盐是L-精氨酸盐酸盐。优选地,在本发明的衬底抛光方法中,本发明的化学机械抛光组合物中包含精氨酸(L-精氨酸)而不是其盐和它们的混合物。在本发明的衬底抛光方法中,所提供的化学机械抛光组合物含有作为初始成分的10ppm至500ppm,优选地30ppm至500ppm,更优选地50ppm至500ppm,甚至更优选地30ppm至350ppm;还更优选地30ppm至250ppm,最优选地30ppm至150ppm(例如,30-50ppm、50-100ppm或50-150ppm)的一种或多种精氨酸(L-精氨酸)及其盐。

[0027] 优选地,在本发明的衬底抛光方法中,所提供的化学机械抛光组合物含有具有负 $\zeta$ 电位的胶体二氧化硅研磨剂。更优选地,在本发明的衬底抛光方法中,所提供的化学机械抛光组合物含有具有永久负 $\zeta$ 电位的胶态二氧化硅研磨剂,其中化学机械抛光组合物的pH值为1至7,优选地为1.5至4.5,更优选地为1.5至3.5;还更优选地为2至3;最优选地为2至2.5。还更优选地,在本发明的衬底抛光方法中,所提供的化学机械抛光组合物包含具有永久负 $\zeta$ 电位的胶态二氧化硅研磨剂,其中化学机械抛光组合物具有1至7的pH,优选地,1.5至4.5;更优选地为1.5至3.5;还更优选地2至3;最优选地2至2.5,如由-0.1mV至-20mV的 $\zeta$ 电位所指示的。

[0028] 优选地,在本发明的衬底抛光方法中,所提供的化学机械抛光组合物含有作为初始组分的胶态二氧化硅研磨剂,其中胶态二氧化硅研磨剂的平均粒径 $\leq 100\text{nm}$ ,优选地为5至100nm;更优选地10至90nm;最优选地20至80nm,如通过动态光散射技术测量的。

[0029] 优选地,在本发明的衬底抛光方法中,所提供的化学机械抛光组合物包含0.01至15重量%,优选地0.05至10重量%,更优选地0.1至7.5重量%,还更优选地0.2至5重量%,最优选地0.2至2重量%的胶体二氧化硅研磨剂。优选地,胶态二氧化硅研磨剂具有负 $\zeta$ 电位。

[0030] 在本发明的衬底抛光方法中,所提供的化学机械抛光组合物可包含混合胶态二氧化硅研磨剂,其中混合胶态二氧化硅研磨剂包括小颗粒胶态二氧化硅研磨剂,其包含均值(平均)粒度(通过DLS测量)40至50nm,优选地42至45nm,更优选地44至45nm,其量为0.01至7.5重量%,优选地0.05至5重量%,更优选地0.5至2重量%,还更优选地0.5-1.5重量%,最优选地0.5-1重量%,并且包括大颗粒研磨剂,其包含均值(平均)粒度70-100nm,优选地75-80nm,更优选地75-76nm,其量为0.01至7.5重量%,还更优选地为0.05至5重量%,进一步更



优选地为0.5至2重量%，还进一步更优选为0.5至1.5重量%，最优选地为0.5至1重量%。优选地胶体二氧化硅研磨剂具有负的ζ电位。

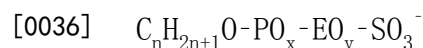
[0031] 优选地，在本发明的衬底抛光方法中，所提供的化学机械抛光组合物包含作为初始组分的二羧酸，其中所述二羧酸包括但不限于丙二酸、草酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、苹果酸、戊二酸、酒石酸、其盐或其混合物。更优选地，在本发明的衬底抛光方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有作为初始组分的二羧酸，其中所述二羧酸选自丙二酸、草酸、琥珀酸、酒石酸、其盐及其混合物。还更优选地，所提供的化学机械抛光组合物含有作为初始组分的二羧酸，其中二羧酸选自丙二酸、草酸、琥珀酸、其盐和它们的混合物。最优选地，在本发明的衬底抛光方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有作为初始组分的二羧酸丙二酸或其盐。

[0032] 优选地，在本发明的衬底抛光方法中，所提供的化学机械抛光组合物优选含有作为初始组分的1-2600ppm，优选地100-1400ppm，更优选地120-1350ppm，还更优选地130-1100ppm的二羧酸，其中二元羧酸包括但不限于丙二酸、草酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、苹果酸、戊二酸、酒石酸、其盐或其混合物。优选地，在本发明的衬底抛光方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有作为初始组分的1至2600ppm的丙二酸、其盐或其混合物。更优选地地，在本发明的衬底抛光方法中，所提供的化学机械抛光组合物包含作为初始组分的100至1400ppm，甚至更优选地120至1350ppm，还更优选地130至1350ppm的二羧酸丙二酸或其盐。

[0033] 优选地，在本发明的衬底抛光方法中，所提供的化学机械抛光组合物具有1至7的pH。更优选地，在本发明的衬底抛光方法中，所提供的化学机械抛光组合物具有1.5至4.5的pH。还更优选地，在本发明的衬底抛光方法中，所提供的化学机械抛光组合物具有1.5至3.5的pH。甚至更进一步优选地，在本发明的衬底抛光方法中，所提供的化学机械抛光组合物的pH为2至3，并且最优选地.pH为2至2.5。

[0034] 优选地，在本发明的衬底抛光方法中，所提供的化学机械抛光组合物任选地含有pH调节剂。优选地，pH调节剂选自无机和有机pH调节剂。优选地，pH调节剂选自无机酸和无机碱。更优选地，pH调节剂选自硝酸和氢氧化钾。最优选地，pH调节剂是氢氧化钾。

[0035] 任选地，在本发明的衬底抛光方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有表面活性剂。优选地，在本发明的衬底抛光方法中，表面活性剂是含PO或EO或PO/EO的表面活性剂。更优选地，在本发明的衬底抛光方法中，表面活性剂是含有阴离子官能团的PO或EO或PO/EO表面活性剂。甚至更优选地，在本发明的衬底抛光方法中，表面活性剂是具有式(I)的阴离子醚硫酸盐：



[0037] 其中n可以是12、15、18、20、22、25、28、30、35、38、40、42或44；x可以是0、2、5、8、10、12、14、16、18、20、30、40或50；并且y可以是0、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、80、90或100，条件是x和y不能同时为0，以及抗衡离子可以优选地为碱金属离子如钠阳离子或钾阳离子；或铵阳离子。优选地，在本发明的衬底抛光方法中，阴离子醚硫酸盐是十二烷基硫酸钠(SLES)。

[0038] 在本发明的衬底抛光方法中，所提供的化学机械抛光组合物可以含有作为初始组分的50ppm至1000ppm，优选地100ppm至900ppm，更优选地120ppm至600ppm，还更优选地140ppm至250ppm的阴离子醚硫酸盐。更优选地，在本发明的衬底抛光方法中，所提供的化学

机械抛光组合物包含作为初始组分的50至1000ppm,更优选地100ppm至900ppm,甚至更优选地120ppm至600ppm,还更优选地140ppm至250ppm的阴离子醚硫酸盐表面活性剂的碱金属盐。还更优选地,在本发明的衬底抛光方法中,所提供的化学机械抛光组合物包含作为初始组分的50ppm至1000ppm,优选地100ppm至900ppm,更优选地120ppm至600ppm,还更优选地140ppm至250ppm的十二烷基醚硫酸钠。

[0039] 任选地,抛光组合物可含有杀生物剂,例如KORDEX™ MLX (9.5-9.9%甲基-4-异噻唑啉-3-酮、89.1-89.5%水和 $\leq 1.0\%$ 相关反应产物)或含有2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮和5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮的活性成分的KATHON™ ICP III,每种都由陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)生产(KATHON™和KORDEX™是陶氏化学公司的商标)。如本领域普通技术人员已知的,这些杀生物剂可以以常规量包含在本发明的化学机械抛光组合物中。

[0040] 优选地,在本发明的衬底抛光方法中,所提供的化学机械抛光垫可以是本领域已知的任何合适的抛光垫。本领域的普通技术人员知道选择用于本发明的方法中的合适的化学机械抛光垫。更优选地,在本发明的衬底抛光方法中,所提供的化学机械抛光垫选自织造和非织造抛光垫。还更优选地,在本发明的衬底抛光方法中,所提供的化学机械抛光垫包括聚氨酯抛光层。最优选地,在本发明的衬底抛光方法中,所提供的化学机械抛光垫包含含聚合物空芯微粒和聚氨酯浸渍的非织造子垫的聚氨酯抛光层。优选地,所提供的化学机械抛光垫在抛光表面上具有至少一个凹槽。

[0041] 优选地,在本发明的衬底抛光方法中,将所提供的化学机械抛光组合物分配到设置在化学机械抛光垫和衬底之间的界面处或附近的化学机械抛光垫的抛光表面上。

[0042] 优选地,在本发明的衬底抛光方法中,在所提供的化学机械抛光垫与衬底之间的界面处产生动态接触,并且垂直于被抛光衬底的表面的向下力为0.69至34.5kPa。

[0043] 优选地,在本发明的衬底抛光方法中,所提供的化学机械抛光组合物具有 $\geq 1000 \text{ \AA}/\text{min}$ 的钨去除速率;优选地 $\geq 1500 \text{ \AA}/\text{min}$ ;更优选地 $\geq 1700 \text{ \AA}/\text{min}$ 。更优选地,在本发明的衬底抛光方法中,其中提供的化学机械抛光组合物具有 $\geq 1000 \text{ \AA}/\text{min}$ 的钨去除速率;优选地 $\geq 1500 \text{ \AA}/\text{min}$ ;更优选地 $\geq 1700 \text{ \AA}/\text{min}$ ;并且W/TEOS选择性 $\geq 2$ 。还更优选地,在本发明的衬底抛光方法中,其中以 $\geq 1000 \text{ \AA}/\text{min}$ 的去除速率从衬底去除钨;优选地 $\geq 1500 \text{ \AA}/\text{min}$ ;更优选地 $\geq 1700 \text{ \AA}/\text{min}$ ;并且W/TEOS选择性为2.5至15。最优选地,在本发明的衬底抛光方法中,其中以 $\geq 1500 \text{ \AA}/\text{min}$ 的去除速率从衬底去除钨;优选地 $\geq 1700 \text{ \AA}/\text{min}$ ;和W/TEOS选择性为7-8,台板速度为80转/分钟,载体速度为81转/分钟,化学机械抛物流速为125mL/min,在200mm抛光机上标称向下力为21.4kPa;并且其中所述化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒和聚氨酯浸渍的非织造子垫的聚氨酯抛光层。

[0044] 优选地,在本发明的衬底抛光方法中,其中所提供的化学机械抛光组合物包含小平均粒度与大平均粒度结合的混合胶态研磨剂,本发明的抛光衬底的方法具有钨去除速率 $\geq 1900 \text{ \AA}/\text{min}$ ;优选地 $\geq 2000 \text{ \AA}/\text{min}$ ;更优选地 $\geq 2040 \text{ \AA}/\text{min}$ ;并且W/TEOS选择性 $\geq 11$ 。

[0045] 以下实例旨在说明本发明的一种或多种实施例的本发明化学机械抛光组合物对钨的凹陷抑制性能、本发明化学机械抛光组合物对钨的腐蚀抑制性能和W/TEOS选择性,但

并不意在限制其范围。

[0046] 实例1

[0047] 浆料制剂

[0048] 本实例的化学机械抛光组合物通过将表1中所列量的组分与余量的去离子水结合并用45重量%氢氧化钾将组合物的pH值调节至表1中列出的最终pH进行制备。

[0049] 表1

	抛光浆料 #	研磨剂 <sup>1</sup> (wt%)	精氨酸 <sup>2</sup> (ppm)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (ppm)	丙二酸 (ppm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (wt%)	pH
[0050]	对照	2	-----	362	1320	2	2.5
	PS-1	2	30	362	1320	2	2.5
	PS-2	2	150	362	1320	2	2.5

[0051] <sup>1</sup>由AZ电子材料公司(AZ Electronics Materials)制造的KLEBOSOL™1598-B25(-) ζ电位研磨剂浆料,可得自陶氏化学公司;和

[0052] <sup>2</sup>作为L-精氨酸可从Sigma-Aldrich获得。

[0053] 实例2

[0054] 精氨酸CMP浆料的化学机械抛光-凹陷性能

[0055] 抛光实验在安装在应用材料公司(Applied Materials) 200mmMIRRA®抛光机上的200mm无图案晶片上进行。抛光去除速率实验在诺发公司(Novellus)的200mm无图案15kÅ厚TEOS片状晶片和万隆公司(WaferNet Inc.)、硅谷微电子公司(Silicon Valley Microelectronics)或SKW Associates, Inc的W、Ti和TiN无图案晶片上进行。所有的抛光实验均使用IC1010™聚氨酯抛光垫与SP2310子垫(商购自罗门哈斯电子材料CMP公司(Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.))配对以21.4kPa (3.1psi)的典型向下压力、125mL/min的化学机械抛光组合物流量、80rpm的台转速和81rpm的载体转速进行,除非另有规定。使用Kinik PDA33A-3金刚石垫调节器(可从Kinik Company商购)修整抛光垫。使用9.01bs (4.1kg)的向下力15分钟和7.01bs (3.2kg)的向下力15分钟在80rpm(台板)/36rpm(调节器)下用调节器打磨抛光垫。进一步非原位调节抛光垫,然后使用71bs (3.2kg)的向下力抛光24秒。使用KLA-Tencor RS100C度量工具确定W凹陷率。晶片具有不同的标准线宽特征,如表2所示。

[0056] 表2

	抛光浆料 #	100μm 凹 陷(Å)	50μm 凹 陷(Å)	10μm 凹 陷(Å)	9μm 凹陷 (Å)	7μm 凹陷 (Å)	0.25μm 凹陷(Å)
[0057]	对照	1600	1500	772	298	491	182
	PS-1	1093	1037	636	300	427	152
	PS-2	1173	1045	519	86	219	86

[0058] 如抛光结果所示,与不包含精氨酸的对照浆料相比,本发明的两种浆料总体上具有减少的W特征部的凹陷。

[0059] 实例3

[0060] W、TEOS去除速率和W、TEOS最大抛光温度

[0061] 基本上如实例2中所述使用相同的装置和参数进行W和TEOS去除速率的抛光实验。通过使用KLA-Tencor FX200度量工具在抛光之前和之后测量膜厚度来确定TEOS去除速率。使用KLA-Tencor RS100C度量工具测定W去除速率。晶片来自万隆公司或硅谷微电子公司。结果在表3中。

[0062] 表3

	抛光浆料 #	W RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)	W/TEOS 选择性	W 温度 (°C)	TEOS 温度 (°C)
[0063]	对照	1887	193	9.8	36	33
	PS-1	1729	211	8.2	39	34
	PS-2	1572	210	7.5	40	33

[0064] 本发明的精氨酸化学机械抛光组合物表现出良好的W RR大于1500 Å/min、TEOS RR大于200 Å/min 和在7和9之间的良好的W/TEOS选择性。

[0065] 实例4

[0066] 浆料制剂

[0067] 通过将表4-6中列出的量的组分与余量的去离子水组合并用45wt%氢氧化钾将组合物的pH调节至表4-6中列出的最终pH,制备本实例的化学机械抛光组合物。

[0068] 表4

	抛光浆料 #	研磨剂 <sup>1</sup> (wt%)	精氨酸 <sup>2</sup> (ppm)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (ppm)	丙二酸 (ppm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (wt%)	pH
[0069]	对照	2	-----	362	1320	2	2.5
	PS-3	2	50	362	1320	2	2.5
	PS-4	2	500	362	1320	2	2.5

[0070] <sup>1</sup>由AZ电子材料公司(AZ Electronics Materials)制造的KLEBOSOL™1598-B25(-) ζ电位研磨剂浆料,可得自陶氏化学公司;和

[0071] <sup>2</sup>作为L-精氨酸可从Sigma-Aldrich获得。

[0072] 表5

	抛光浆料 #	研磨剂 <sup>1</sup> (wt%)	盐酸精氨酸 <sup>3</sup> (ppm)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (ppm)	丙二酸 (ppm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (wt%)	pH
[0073]	对照	2	-----	362	1320	2	2.5
	PS-5	2	50	362	1320	2	2.5
	PS-6	2	500	362	1320	2	2.5

[0074] <sup>1</sup>由AZ电子材料公司(AZ Electronics Materials)制造的KLEBOSOL™1598-B25(-) ζ电位研磨剂浆料,可得自陶氏化学公司;和

[0075] <sup>3</sup>作为L-精氨酸盐酸盐可从Sigma-Aldrich获得。

[0076] 表6

[0077]

抛光浆料 #	研磨剂 <sup>1</sup> (wt%)	N-甲基- 精氨酸乙 酸盐 <sup>4</sup> (ppm)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (ppm)	丙二酸 (ppm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (wt%)	pH
对照	2	-----	362	1320	2	2.5
PS-7	2	50	362	1320	2	2.5
PS-8	2	500	362	1320	2	2.5

[0078] <sup>1</sup>由AZ电子材料公司(AZ Electronics Materials)制造的KLEBOSOL™1598-B25(-)  
ζ电位研磨剂浆料,可得自陶氏化学公司;和

[0079] <sup>4</sup>作为N-甲基-L-精氨酸乙酸盐可从Sigma-Aldrich获得。

[0080] 实例5

[0081] 精氨酸CMP浆料的腐蚀速率抑制性能

[0082] 通过将W无图案晶片(1cm x 4cm)浸入15克浆料样品中进行腐蚀测试。10分钟后将W晶片从测试浆料中移出。随后将溶液以9000rpm离心20分钟以除去浆料颗粒。通过ICP-OES分析上清液以确定钨的重量。假设蚀刻晶片表面积为4cm<sup>2</sup>,腐蚀速率(Å/min)从W质量转换而来。腐蚀测试的结果在表7中。

[0083] 表7

[0084]

浆料#	W 腐蚀速率(Å/min)
对照	33
PS-3	10
PS-4	2.7

[0085]

PS-5	10
PS-6	3.2
PS-7	14
PS-8	9

[0086] 腐蚀速率测试的结果显示,与不包含精氨酸及其盐的对照相比,含有L-精氨酸、L-精氨酸盐酸盐和N-甲基-L-精氨酸乙酸盐的化学机械抛光浆料显著降低了晶片上W的腐蚀。

[0087] 实例6

[0088] 具有混合和非混合研磨剂的浆料制剂

[0089] 通过将下表中列出的量的组分与余量的去离子水混合并用45wt%的氢氧化钾、硝酸或其混合物将组合物的pH调节至最终pH=2.5,制备本实例的化学机械抛光组合物。

[0090] 表8



抛光浆料 #	小直径研 磨剂 <sup>1</sup> (wt%)	大直径研 磨剂 <sup>2</sup> (wt%)	精氨酸 <sup>3</sup> (ppm)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (ppm)	丙二酸 (ppm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (wt%)
对照 1	2	-----	30	362	1320	2
对照 2	-----	2	30	362	1320	2

[0092] <sup>1</sup>由AZ Electronics制造的KLEBOSOL™ 1598-B25 (-) ζ电位研磨剂浆料,平均粒度=45nm

[0093] <sup>2</sup>由AZ Electronics制造的KLEBOSOL™ 1498-B50 (-) ζ电位研磨剂浆料,平均粒度=76nm

[0094] 材料,获自陶氏化学公司;和

[0095] <sup>3</sup>作为L-精氨酸可从Sigma-Aldrich获得。

[0096] 表9

抛光浆料 #	小直径 研磨剂 <sup>1</sup> (wt%)	大直径 研磨剂 <sup>2</sup> (wt%)	精氨酸 <sup>3</sup> (ppm)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (ppm)	丙二酸 (ppm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (wt%)	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

[0098] <sup>1</sup>由AZ Electronics制造的KLEBOSOL™ 1598-B25 (-) ζ电位研磨剂浆料,平均粒度=45nm

[0099] <sup>2</sup>由AZ Electronics制造的KLEBOSOL™ 1498-B50 (-) ζ电位研磨剂浆料,平均粒度=76nm

[0100] 材料,获自陶氏化学公司;和

[0101] <sup>3</sup>作为L-精氨酸可从Sigma-Aldrich获得。

[0102] 实例7

[0103] 混合研磨剂对比非混合研磨剂的W/TEOS选择性

[0104] 抛光实验在安装在应用材料公司200mmMirra®抛光机上的200mm无图案晶片上进行。抛光去除速率实验是在来自诺发公司的200mm无图案15kÅ厚原硅酸四乙酯(TEOS)片状晶片和全部来自万隆公司的钨(W)无图案晶片上进行的。所有的抛光实验均使用IC1010™聚氨酯抛光垫与SP2310子垫(商购自罗门哈斯电子材料CMP公司)配对以21.4kPa(3.1psi)的典型向下压力、125mL/min的化学机械抛光组合物流量、80rpm的台转速和81rpm的载体转速进行,除非另有规定。使用Kinik PDA33A-3金刚石垫调节器(可从Kinik Company商购)修整抛光垫。使用9.01bs(4.1kg)的向下力15分钟和7.01bs(3.2kg)的向下力15分钟在80rpm(台板)/36rpm(调节器)下用调节器打磨抛光垫。进一步非原位调节抛光垫,然后使用71bs(3.2kg)的向下力抛光24秒。通过使用KLA-Tencor FX200度量工具在抛光之前和之后测量膜厚度来确定TEOS去除速率。使用KLA-Tencor RS100C度量工具测定钨(W)去除速率。

[0105] 表10

[0106]	抛光浆料 #	W RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)	W/TEOS 选择性	W 温度 (°C)	TEOS 温度 (°C)
	对照 1	1729	211	8.2	42	38
	对照 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

[0107] 与包含小平均粒度研磨剂 (45nm) 或大平均粒度研磨剂 (76nm) 的精氨酸化学机械抛光组合物相比,使用混合研磨剂 (分别为平均粒径=61nm、68nm和73nm) 的本发明精氨酸化学机械抛光组合物显示出良好的W RR大于 1900 Å/min, 且改善的W/TEOS选择性大于 11。