



(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 I550044 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：101128396

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 07 日

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

C09K3/14 (2006.01)

H01L21/321 (2006.01)

(30)優先權：2011/08/15 美國

13/209,749

(71)申請人：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：郭毅 GUO, YI (CN)；李在錫 LEE, JERRY (KR)；拉夫耶二世 雷蒙 L LAVOIE, JR., RAYMOND L. (US)；張廣雲 ZHANG, GUANGYUN (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 200706703A

US 2009/0311864A1

審查人員：林婉婷

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

用於化學機械研磨鎢之方法

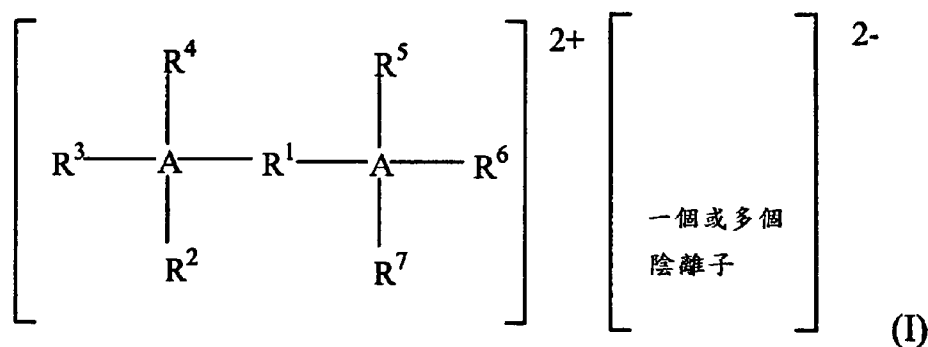
METHOD FOR CHEMICAL MECHANICAL POLISHING TUNGSTEN

(57)摘要

一種使用非選擇性化學機械研磨組成物來化學機械研磨含鎢基板之方法。

A method for chemical mechanical polishing of a substrate comprising tungsten using a nonselective chemical mechanical polishing composition.

特徵化學式：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：101128396

※ 申請日：101.8.7

※IPC 分類：C09G 4/02 (2006.01)

C09K 3/14 (2006.01)

H01L 21/321 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於化學機械研磨鎢之方法

METHOD FOR CHEMICAL MECHANICAL POLISHING TUNGSTEN

二、中文發明摘要：

一種使用非選擇性化學機械研磨組成物來化學機械研磨含鎢基板之方法。

三、英文發明摘要：

A method for chemical mechanical polishing of a substrate comprising tungsten using a nonselective chemical mechanical polishing composition.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：本案無圖式。

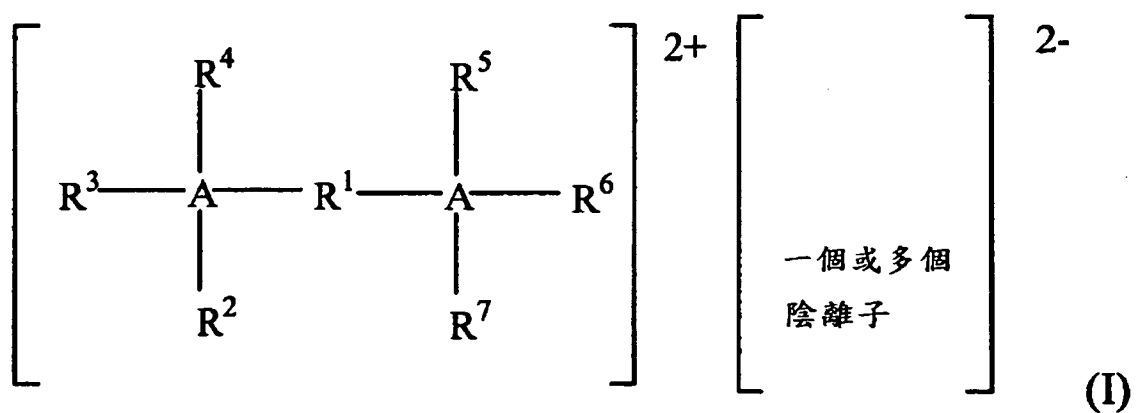
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

(10.0000)

(10.0000)

(10.0000)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於化學機械研磨含鎢基板之方法。更具體言之，本發明係關於化學機械研磨具有鎢導孔(via)之半導體基板的方法。

【先前技術】

鎢係廣泛用於半導體製造中，用於在積體電路加工中形成連接層間金屬線的接觸導孔及孔。典型地，導孔係蝕刻通過層間介電質(ILD)，到達互連之線或到達半導體基板。隨後，可將一薄黏著層例如氮化鈦或鈦層形成於該ILD上以及所蝕刻之導孔內。隨後，鎢膜係沉積覆於該黏著層上以及該導孔內。隨後，藉由化學機械研磨(CMP)移除過量之鎢以形成鎢導孔。

於CMP中使用之化學機械研磨組成物係決定該CMP成功與否的重要變數。依據研磨劑及其他助劑之選擇，可調整該化學機械研磨組成物，從而以所欲之研磨速率對存在之各種層提供有效之研磨，同時最小化與該等鎢導孔相鄰之層間介電質的表面瑕疵、缺陷、腐蝕及銹蝕。此外，該化學機械研磨組成物可用以對存在於所研磨之基板表面上的其他材質如，舉例而言，鈦、氮化鈦、氮化矽等提供受控之研磨選擇性。

典型地，該鎢CMP製程係使用包括研磨劑粒子及化學試劑之化學機械研磨組成物予以實施。用於鎢CMP之傳統研磨組成物係使用氧化鋁(Al_2O_3)或氧化矽(SiO_2)微粒作為

嚴苛氧化環境中之研磨劑材質。氧化劑之選擇係取決於該研磨組成物之整體配方及該鎢 CMP 整合方案之具體要求。所使用之研磨組成物逐漸以設計為蝕刻鎢以增強該組成物所顯現之鎢移除速率的組分配製。然而，於很多情況中，所得組成物係以將鎢自該表面化學蝕刻的方式蝕刻鎢，而非將鎢轉換成柔軟的氧化膜之更容易藉由機械研磨自該表面移除的方式。由於這一增強之化學作用，該等組成物容易造成鎢栓之凹陷(recessing)。於凹陷鎢導孔處(該導孔內之鎢的表面係低於周圍之層間介電質)，可能造成與該裝置之其他區域電性接觸的問題。此外，鎢導孔之中心處凹陷可能於後續之裝置層上導致裝置之不平整性增加。自導孔之中心蝕刻鎢亦可造成非所欲之「鑰匙孔化」。

Grumbine 等人於美國專利案第 6,136,711 號中揭露宣稱用於改良鎢導孔之形成的一種溶液。Grumbine 等人揭露了一種化學機械研磨組成物，其係包含：能蝕刻鎢之化合物；以及至少一種鎢蝕刻之抑制劑，其中，該鎢蝕刻之抑制劑係包括含氮官能基之化合物，係選自具有形成烷基銨離子之三個或更多個碳原子的化合物、具有三個或更多個碳原子之胺基烷基、除了含硫胺基酸之外的胺基酸、及其混合物。

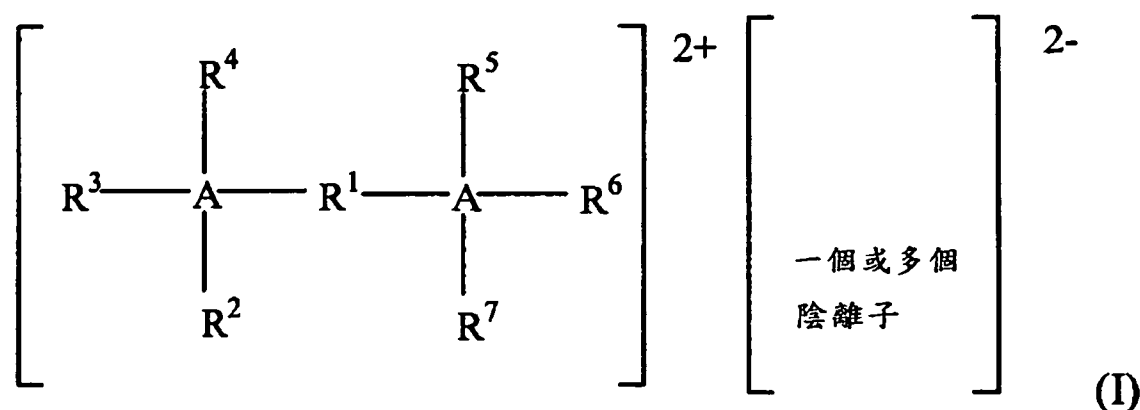
於該鎢研磨步驟後使用氧化物緩衝步驟係提供用以達成更佳之鎢導孔形貌之替代手段。隨著半導體基板上之接觸尺寸持續收縮，此等氧化物緩衝步驟正變得越發重要。

據此，對於作為鎢緩衝製劑之用於達成更佳形貌效能

的新化學機械研磨組成物及方法存在持續之需求。

【發明內容】

本發明係提供一種化學機械研磨基板之方法，係包含：提供基板，其中，該基板係包含鎢；提供化學機械研磨漿料組成物，該組成物係包含下列者（主要由下列組成）作為初始成分：水；0.1 至 5 wt% 之研磨劑；0.005 至 0.1 wt% 之根據式 (I) 之二（四級）化合物（diquaternary compound）：



其中，A 係各別獨立選自 N 及 P；其中，R¹ 係選自飽和或不飽和之 C₁-C₁₅ 烷基、C₆-C₁₅ 芳基及 C₆-C₁₅ 芳烷基；其中，R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及 R⁷ 係各別獨立選自氫、飽和或不飽和之 C₁-C₁₅ 烷基、C₆-C₁₅ 芳基、C₆-C₁₅ 芳烷基及 C₆-C₁₅ 烷芳基；以及，其中，式 (I) 中之陰離子可為平衡式 (I) 中陽離子上 2+ 電荷之任何陰離子或陰離子之組合；0.001 至 10 wt% 之酞酸、酞酸酐、酞酸鹽化合物與酞酸衍生物之至少一者；以及 0.001 至 10 wt% 之碘酸鉀；其中，所提供之化學機械研磨漿料組成物係具有 1 至 4 之 pH；其中，該化學機械研磨組成物係顯現 ≤ 5 Å/分 之鎢靜態蝕刻速率及 ≥ 100 Å/分 之鎢移除速

率；其中，該化學機械研磨組成物係含有 $< 0.001 \text{ wt}\%$ 之過氧類氧化劑；以及，其中，該化學機械研磨組成物係含有 $< 0.005 \text{ wt}\%$ 之腐蝕抑制劑；提供具有研磨表面之化學機械研磨墊；以 0.69 至 34.5 kPa 之下壓力於該化學機械研磨墊之研磨表面與基板間的介面處產生動態接觸；以及，將該化學機械研磨漿料組成物分注於該化學機械研磨墊上之該化學機械研磨墊與該基板之介面或接近該介面處；其中，該基板係經研磨；以及，其中，部份鎢係自該基板移除。

本發明亦提供一種化學機械研磨基板之方法，係包含：提供基板，其中，該基板係包含鎢；提供化學機械研磨漿料組成物，該組成物係包含下列者（主要由下列組成），作為初始成分：水； 1.5 至 $3.5 \text{ wt}\%$ 之研磨劑，其中，該研磨劑係平均粒徑為 10 至 100 nm 之膠體氧化矽研磨劑； 0.01 至 $0.1 \text{ wt}\%$ 之二（四級）化合物；其中 A 各別係 N；其中， R^1 係 $-(\text{CH}_2)_4-$ 基；其中， R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 係各別為 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 基； 0.01 至 $1 \text{ wt}\%$ 之酞酸氫銨；以及 0.01 至 $1 \text{ wt}\%$ 之碘酸鉀；其中，所提供之化學機械研磨組成物係具有 2 至 3 之 pH；其中，該化學機械研磨組成物係顯現 $\leq 5 \text{ \AA/分}$ 之鎢靜態蝕刻速率及 $\geq 100 \text{ \AA/分}$ 之鎢移除速率；其中，該化學機械研磨組成物係含有 $< 0.001 \text{ wt}\%$ 之過氧類氧化劑(per-oxy oxidizer)；以及，其中，該化學機械研磨組成物係含有 $< 0.005 \text{ wt}\%$ 之腐蝕抑制劑；提供具有研磨表面之化學機械研磨墊；以 0.69 至 34.5 kPa 之下壓力於該化學機械研磨墊之研磨表面與基板間的介面處產生動態

接觸；以及，將該化學機械研磨漿料組成物分注於該化學機械研磨墊上之該化學機械研磨墊與該基板之介面或接近該介面處；其中，該基板係經研磨；以及，其中，部份鎢係自該基板移除。

本發明亦提供一種化學機械研磨基板之方法，係包含：提供基板，其中，該基板係包含鎢；提供化學機械研磨漿料組成物，該組成物係包含下列者(主要由下列組成)作為初始成分：水；1.5 至 3.5 wt%之研磨劑，其中，該研磨劑係平均粒徑為 25 至 75 nm 之膠體氧化矽研磨劑；0.01 至 0.03 wt %之根據式(I)之二(四級)化合物；其中 A 各別係 N；其中， R^1 係 $-(CH_2)_4-$ 基；其中， R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 係各別為 $-(CH_2)_3CH_3$ 基；0.05 至 0.5 wt%之酞酸氫銨；以及 0.1 至 0.5 wt%之碘酸鉀；其中，所提供之化學機械研磨組成物係具有 2 至 3 之 pH；其中，該化學機械研磨組成物係顯現 ≤ 5 Å/分之鎢靜態蝕刻速率及 ≥ 100 Å/分之鎢移除速率；其中，該化學機械研磨組成物係含有 < 0.001 wt%之過氧類氧化劑；以及，其中，該化學機械研磨組成物係含有 < 0.005 wt%之腐蝕抑制劑；提供具有研磨表面之化學機械研磨墊；以 0.69 至 34.5 kPa 之下壓力於該化學機械研磨墊之研磨表面與基板間的介面處產生動態接觸；以及，將該化學機械研磨漿料組成物分注於該化學機械研磨墊上之該化學機械研磨墊與該基板之介面或接近該介面處；其中，該基板係經研磨；以及，其中，部份鎢係自該基板移除；其中，以平台速度為每分鐘 133 轉(133 rpm)、

載體速度為 111 rpm、化學機械研磨組成物流速為 200 毫升(mL)/分，且於使用包含聚胺酯灌注之非織研磨墊的化學機械研磨墊之 200 毫米(mm)研磨機上之標稱下壓力為 13.8 千帕(kPa)時，該化學機械研磨組成物促使鎢之移除速率為 $\geq 300 \text{ \AA/分}$ ；以及，其中，該基板復包含 Si_3N_4 ；其中，至少部份 Si_3N_4 係自該基板移除；以及，其中，以平台速度為 133 rpm、載體速度為 111 rpm、化學機械研磨組成物流速為 200 mL/分，且於使用包含聚胺酯灌注之非織研磨墊的化學機械研磨墊之 200 mm 研磨機上之標稱下壓力為 13.8 kPa 時，該化學機械研磨組成物顯現鎢移除速率對 Si_3N_4 移除速率之選擇性為 2：1 至 1：2。

【實施方式】

本發明之化學機械研磨方法係有用於研磨含鎢基板，尤其是包含鎢導孔之半導體晶圓。於本發明之方法中使用的化學機械研磨組成物係所欲地在非選擇性可調整製劑中提供低鎢靜態蝕刻速率($\leq 5 \text{ \AA/分}$)。

本發明之化學機械研磨基板的方法係可用於化學機械研磨含鎢基板。本發明之化學機械研磨基板的方法係尤其有用於具有鎢導孔之半導體晶圓的化學機械研磨。

較佳地，使用本發明之方法研磨之基板視需要復包含選自下列之額外之材質：磷矽酸鹽玻璃(PSG)、硼-磷矽酸鹽玻璃(BPSG)、未摻雜之矽酸鹽玻璃(USG)、旋塗式玻璃(SOG)、原矽酸四乙酯(TEOS)、電漿增強 TEOS(PETEOS)、流動性氧化物(FO_x)、高密度電漿化學氣相沉積(HDP-CVD)

氧化物、及氮化矽(Si_3N_4)。較佳地，使用本發明之方法研磨之基板復包含選自 TEOS 與 Si_3N_4 之額外之材質。

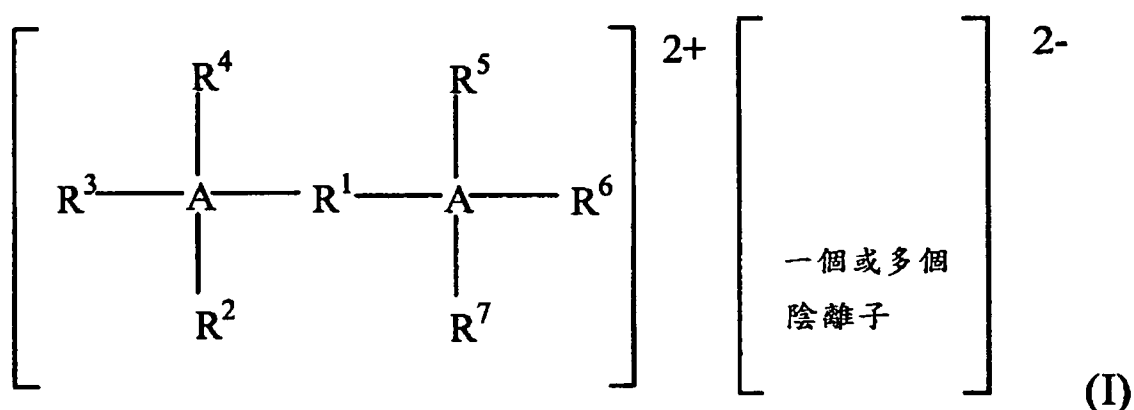
較佳地，作為初始成分用於本發明之化學機械研磨方法中使用之化學機械研磨組成物中的水係經蒸餾與去離子化之至少一者處理，以限制偶發之雜質。

適用於本發明之化學機械研磨方法中使用之化學機械研磨組成物中的研磨劑係包括，舉例而言，無機氧化物、無機氮氧化物、無機氮氧化物氧化物、金屬硼化物、金屬碳化物、金屬氮化物、聚合物粒子以及包含前述之至少一者的混合物。適當之無機氧化物係包括，舉例而言，氧化矽(SiO_2)、氧化鋁(Al_2O_3)、氧化鋯(ZrO_2)、氧化鈰(CeO_2)、氧化錳(MnO_2)、氧化鈦(TiO_2)或包含前述氧化物之至少一者的組合。若需要，亦可使用此等無機氧化物之改質形式，如有機聚合物包覆之氧化物粒子及無機包覆之粒子。適當之金屬碳化物、硼化物及氮化物係包括，舉例而言，碳化矽、氮化矽、碳氮化矽(SiCN)、碳化硼、碳化鎢、碳化鋯、硼化鋁、碳化鈮、碳化鈦或包含前述之金屬碳化物、金屬硼化物及金屬氮化物之至少一者的組合。較佳地，所使用之研磨劑係膠體氧化矽研磨劑。更佳地，所使用之研磨劑係平均粒徑為 1 至 100 nm (更佳係 10 至 100 nm，最佳係 25 至 75 nm) 之膠體氧化矽，該平均粒徑係藉由習知之雷射光散射技術測定之。

於本發明之化學機械研磨方法中使用之化學機械研磨組成物較佳係包含作為初始成分之 0.1 至 5 wt%(更佳 1.5

至 3.5 wt%)之研磨劑。較佳地，該研磨劑係膠體氧化矽研磨劑。最佳地，本發明之化學機械研磨組成物係包含作為初始成分之 0.1 至 5 wt%(更佳 1.5 至 3.5 wt%)之平均粒徑為 1 至 100 nm(更佳 10 至 100 nm，最佳 25 至 75 nm)的膠體氧化矽研磨劑。

於本發明之化學機械研磨方法中使用之化學機械研磨組成物較佳係包含作為初始成分之根據式(I)之二(四級)物質：



其中，A 係各別獨立選自 N 及 P，較佳係 A 各別為 N；其中，R¹ 係選自飽和或不飽和之 C₁-C₁₅ 烷基、C₆-C₁₅ 芳基及 C₆-C₁₅ 芳烷基(較佳係 C₂-C₁₀ 烷基；更佳係 C₂-C₆ 烷基；再更佳係 -(CH₂)₆-基及 -(CH₂)₄-基；最佳係 -(CH₂)₄-基)；其中，R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及 R⁷ 係各別獨立選自氫、飽和或不飽和之 C₁-C₁₅ 烷基、C₆-C₁₅ 芳基、C₆-C₁₅ 芳烷基及 C₆-C₁₅ 烷芳基(較佳係氫及 C₁-C₆ 烷基；更佳係氫及丁基；最佳係丁基)；以及，其中，式(I)中之陰離子可為平衡式(I)中陽離子上 2+電荷之任何陰離子或陰離子之組合(較佳地，式(I)中之陰離子係選自鹵化物陰離子、氫氧根陰離子、硝酸根陰離子、硫酸

根陰離子及磷酸根陰離子；更佳係鹵化物陰離子及氫氧根陰離子；最佳係氫氧根陰離子)。較佳地，所使用之化學機械研磨組成物係包含作為初始成分之 0.005 至 0.1 wt%(更佳 0.01 至 0.1 wt%，最佳 0.01 至 0.03 wt%)之根據式(I)之二(四級)物質。最佳地，所使用之化學機械研磨組成物係包含作為初始成分之 0.005 至 0.1 wt%(更佳 0.01 至 0.1 wt%，最佳 0.01 至 0.03 wt%)之根據式(I)之二(四級)物質，其中，A 各別為 N；R¹ 係-(CH₂)₄-基；以及，其中，R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及 R⁷係各別為-(CH₂)₃CH₃基。於本發明之化學機械研磨漿料組成物中包括視需要之根據式(I)之二(四級)物質，(於實施例中詳述之研磨條件下)提供增加之氧化矽移除速率、降低之 Si₃N₄ 移除速率及略微增強之鎢移除速率。

於本發明之化學機械研磨方法中使用之化學機械研磨組成物較佳係包含作為初始成分之 0.001 至 10 wt%(更佳 0.01 至 1 wt%，最佳 0.05 至 0.5 wt%)之酞酸、酞酸酐、酞酸鹽化合物及酞酸衍生物之至少一者。較佳係透過加入酞酸鹽化合物如，舉例而言，酞酸氫鉀或透過加入酞酸衍生物如，舉例而言，酞酸氫銨而將酞酸併入所使用之化學機械研磨組成物中。最佳地，所使用之化學機械研磨組成物係包含作為初始成分之 0.001 至 10 wt%(更佳 0.01 至 1 wt%，最佳 0.05 至 0.5 wt%)之酞酸氫銨。

於本發明之化學機械研磨方法中使用之化學機械研磨組成物較佳係包含作為初始成分之 0.001 至 10 wt%(更佳

0.01 至 1 wt%，最佳 0.1 至 0.5 wt%)之碘酸鉀。

於本發明之化學機械研磨方法中使用之化學機械研磨組成物較佳係具有 1 至 4 (更佳 2 至 3)之 pH。適用於調節該化學機械研磨組成物之 pH 的酸包括，舉例而言，硝酸、硫酸及鹽酸。適用於調節該化學機械研磨組成物之 pH 的鹼包括，舉例而言，氫氧化銨、氫氧化鉀、氫氧化四甲基銨及四甲基碳酸氫銨；較佳係氫氧化四甲基銨。

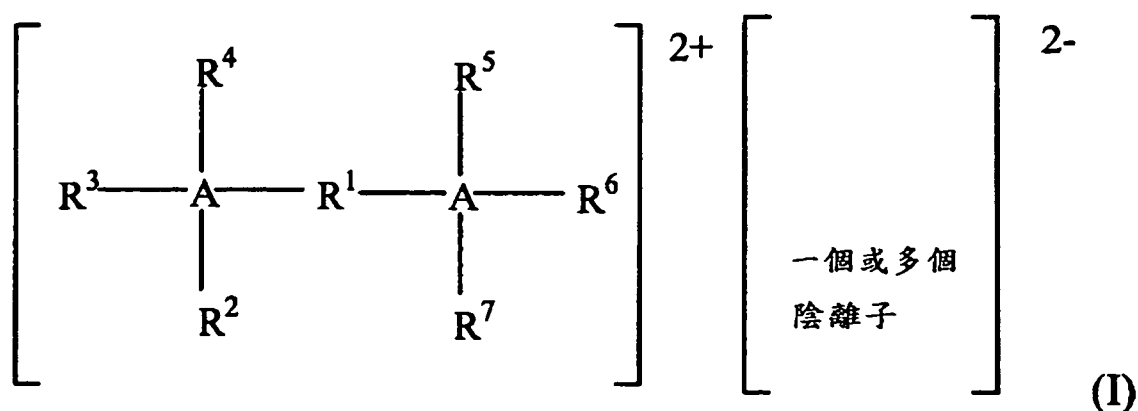
於本發明之化學機械研磨方法中使用之化學機械研磨組成物視需要復包含選自消泡劑、分散劑、界面活性劑及緩衝劑之額外助劑。

於本發明之化學機械研磨方法中使用之化學機械研磨組成物係不含過氧類氧化劑。如本文及後附申請專利範圍中所使用者，術語「過氧類氧化劑」係意指，選自過氧化氫、過氧化氫脲、過碳酸鹽、過氧化苯甲醯、過乙酸、過氧化鈉、過氧化二第三丁基、單過硫酸鹽、二過硫酸鹽、鐵(III)化合物。如本文及後附申請專利範圍中所使用者，術語「不含過氧類氧化劑」係意指，該化學機械研磨組成物係含有 < 0.001 wt%之過氧類氧化劑。較佳地，該化學機械研磨組成物係含有 < 0.0005wt%(更佳 < 0.0001 wt%)之過氧類氧化劑。

於本發明之化學機械研磨方法中使用之化學機械研磨組成物係不含腐蝕抑制劑。如本文及後附申請專利範圍中所使用者，術語「腐蝕抑制劑」係指藉由吸附於待研磨表面上並於該其上形成膜而起到抑制鎢之腐蝕功能的成分。

腐蝕抑制劑係，舉例而言：苯并三唑、1, 2, 3-苯并三唑、5, 6-二甲基-1, 2, 3-苯并三唑、1-(1, 2-二羧基乙基)苯并三唑、1-[N, N-雙(羥乙基)胺基甲基]苯并三唑或 1-(羥甲基)苯并三唑。如本文及後附申請專利範圍中所使用者，術語「不含腐蝕抑制劑」係意指，該化學機械研磨組成物係含有 < 0.005 wt% 之腐蝕抑制劑。較佳地，該化學機械研磨組成物係含有 < 0.001 wt% (更佳 < 0.0001 wt%) 之腐蝕抑制劑。

本發明之化學機械研磨方法較佳係包含：提供基板，其中，該基板係包含鎢(較佳地，其中，該基板係具有鎢導孔之半導體基板)；提供化學機械研磨漿料組成物，該組成物係包含下列者(主要由下列組成)作為初始成份：水；0.1 至 5 wt%(較佳 1.5 至 3.5 wt%)之研磨劑(較佳地，其中，該研磨劑係平均粒徑為 10 至 100 nm (較佳 25 至 50 nm)之膠體氧化矽研磨劑)；0.005 至 0.1 wt% (較佳 0.01 至 0.1 wt%，更佳 0.01 至 0.03 wt%)之根據式(I)之二(四級)化合物：



其中，A 係各別獨立選自 N 及 P(較佳地，其中，較佳係 A 各別為 N)；其中，R¹ 係選自飽和或不飽和之 C₁-C₁₅ 烷基、

C_6-C_{15} 芳基及 C_6-C_{15} 芳烷基(較佳地, R^1 係 $-(CH_2)_4-$ 基); 其中, R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 係各別獨立選自氫、飽和或不飽和之 C_1-C_{15} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基、 C_6-C_{15} 芳烷基及 C_6-C_{15} 烷芳基(較佳地, 其中, R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 係各別為 $-(CH_2)_3CH_3$ 基); 以及, 其中, 式(I)中之陰離子可為平衡式(I)中陽離子上 2+ 電荷之任何陰離子或陰離子之組合; 0.001 至 10 wt% (較佳 0.01 至 1 wt%, 更佳 0.05 至 0.5 wt%) 之酞酸、酞酸酐、酞酸鹽化合物及酞酸衍生物之至少一者(較佳酞酸氫鉍); 以及, 0.001 至 10 wt% (較佳 0.01 至 1 wt%, 更佳 0.1 至 0.5 wt%) 之碘酸鉀; 其中, 所提供之化學機械研磨組成物係具有 1 至 4 (較佳 2 至 3) 之 pH; 其中, 該化學機械研磨組成物顯現鎢靜態蝕刻速率為 ≤ 5 Å/分 (於實施例中詳述之條件下量測之) 且鎢移除速率為 ≥ 100 Å/分 (較佳 ≥ 300 Å/分) (於實施例中詳述之研磨條件下量測之); 其中, 該化學機械研磨組成物係含有 < 0.001 wt% 之過氧類氧化劑; 以及, 其中, 該化學機械研磨組成物係含有 < 0.005 wt% 之腐蝕抑制劑; 提供具有研磨表面之化學機械研磨墊; 以 0.69 至 34.5 kPa 之下壓力於該化學機械研磨墊之研磨表面與基板間的介面處產生動態接觸; 以及, 將化學機械研磨漿料組成物分注於該化學機械研磨墊上之該化學機械研磨墊與該基板之介面或接近該介面處; 其中, 該基板係經研磨; 以及, 其中, 部份鎢係自該基板移除。較佳地, 其中, 該基板復包含 TEOS, 其中, 至少部份 TEOS 係自該基板移除, 其中, 該化學機械研磨組成物顯現鎢移除速率

對 TEOS 移除速率選擇性(於實施例中詳述之研磨條件下量測之)為 5:1 至 1:5。較佳地,該基板復包含 Si_3N_4 , 其中,至少部份 Si_3N_4 係自該基板移除,其中,該化學機械研磨組成物顯現鎢移除速率對 Si_3N_4 移除速率選擇性(於實施例中詳述之研磨條件下量測之)為 2:1 至 1:2。

本發明之化學機械研磨方法較佳係包含:提供基板,其中,基板係包含鎢(較佳地,其中,該基板係具有鎢導孔之半導體基板);提供化學機械研磨漿料組成物,該組成物係包含下列者(主要由下列組成),作為初始成分:水 1.5 至 3.5 wt%之研磨劑,其中,該研磨劑係平均粒徑為 25 至 75 nm 之膠體氧化矽研磨劑;0.01 至 0.03 wt%之根據式(I)之二(四級)化合物;其中,A 各別為 N;其中, R^1 係 $-(\text{CH}_2)_4-$ 基;其中, R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 係各別為 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 基;0.05 至 0.5 wt%之酞酸氫銨;以及,0.1 至 0.5 wt%之碘酸鉀;其中,所提供之化學機械研磨組成物係具有 2 至 3 之 pH;其中,該化學機械研磨組成物顯現鎢靜態蝕刻速率為 $\leq 5 \text{ \AA/min}$ (於實施例中詳述之條件下量測之)且鎢移除速率為 $\geq 100 \text{ \AA/分}$ (較佳 $\geq 300 \text{ \AA/分}$)(於實施例中詳述之研磨條件下量測之);其中,該化學機械研磨組成物係含有 $< 0.001 \text{ wt\%}$ 之過氧類氧化劑;以及,其中,該化學機械研磨組成物係含有 $< 0.005 \text{ wt\%}$ 之腐蝕抑制劑;提供具有研磨表面之化學機械研磨墊;以 0.69 至 34.5 kPa 之下壓力於該化學機械研磨墊之研磨表面與基板間的介面處產生動態接觸;以及,將化學機械研磨漿料組成物分注於該化

學機械研磨墊上之該化學機械研磨墊與該基板之介面或接近該介面處；其中，該基板係經研磨；以及，其中，部份鎢係自該基板移除。較佳地，其中，該基板復包含 TEOS，其中，至少部份 TEOS 係自該基板移除，其中，該化學機械研磨組成物顯現鎢移除速率對 TEOS 移除速率選擇性(於實施例中詳述之研磨條件下量測之)為 5:1 至 1:5。較佳地，該基板復包含 Si_3N_4 ，其中，至少部份 Si_3N_4 係自該基板移除，其中，該化學機械研磨組成物顯現鎢移除速率對 Si_3N_4 移除速率選擇性(於實施例中詳述之研磨條件下量測之)為 2:1 至 1:2。

現在，將於下述實施例中詳細揭示本發明之某些態樣。

化學機械研磨組成物

[實施例]

所測試之化學機械研磨組成物(CMPC)係揭示於表 1 中。化學機械研磨組成物 A 至 F 係比較性製劑，其係不處於本發明所主張之範疇內。

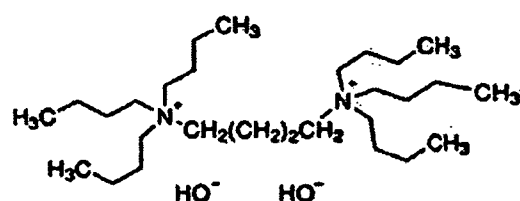
表 1

CMPC	研磨劑 A [□]	研磨劑 B [×]	二(四級)化 合物 [□]	AHP	KIO ₃	H ₂ O ₂	甘胺酸	pH
A	2.4	0.6	--	0.16	0.1	--	--	2.7
B	2.4	0.6	0.02	--	0.1	--	--	2.7
C	2.4	0.6	--	--	0.1	--	0.0033	2.7
D	2.4	0.6	--	--	0.1	--	--	2.7
E	2.4	--	0.015	0.2	0.05	2	--	2.3
F	2.4	0.6	0.03	0.3	0.05	2	--	2.3
1	2	0.4	0.015	0.3	0.5	--	--	2.3
2	2	0.4	0.015	0.3	1	--	--	2.3
3	2	0.4	0.015	0.3	2	--	--	2.3
4	2.4	0.6	0.03	0.3	1	--	--	2.3
5	2.4	0.6	0.02	0.16	0.1	--	--	2.3
6	2.4	0.6	0.02	0.24	0.2	--	--	2.3
7	2.4	0.6	0.02	0.08	0.2	--	--	2.7
8	2.4	0.6	0.02	0.08	0.3	--	--	2.5
9	2.4	0.6	0.02	0.16	0.1	--	--	2.7
10	2.4	0.6	0.02	0.16	0.2	--	--	2.5
11	2.4	0.6	0.02	0.08	0.1	--	--	2.5
12	2.4	0.6	0.02	0.16	0.3	--	--	2.7
13	2.4	0.6	0.02	0.24	0.1	--	--	2.5
14	2.4	0.6	0.02	0.24	0.2	--	--	2.7
15	2.4	0.6	0.02	0.16	0.3	--	--	2.3
16	2.4	0.6	0.02	0.24	0.3	--	--	2.5
17	2.4	0.6	0.02	0.08	0.2	--	--	2.3
18	2.8	0.8	0.02	0.16	0.2	--	--	2.5
19	2.4	0.6	0.02	0.16	0.1	--	--	2.7

□ AZ 電子材料公司(AZ Electronic Materials)製造且可自羅門哈斯電子材料CMP 控股公司(Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.)商購之平均粒徑為 25 nm 的 Klebosol™ PL1598-B25 膠體氧化矽

× AZ 電子材料公司製造且可自羅門哈斯電子材料CMP 控股公司商購之平均粒徑為 50 nm 的 Klebosol® II 1501-50 膠體氧化矽

□ HBBAH：來自三開化學公司(Sachem, Inc.)之二氫氧化 N,N,N',N',N'-六丁基-1,4-丁烷二銨，其結構如下：



靜態蝕刻測試

將鎢覆膜晶圓分別於含有過氧化氫之傳統整體鎢漿料(比較性 CMPC G)、根據實施例 5 之 CMPC 及根據實施例 7 之 CMPC 中浸潤 30 分鐘。所觀察到的靜態蝕刻速率報導於表 2 中。

表 2

CMPC	鎢的總移除量(Å)	靜態蝕刻速率(Å/分)
G	920	31
5	60	2
7	40	1.5

研磨測試

使用表 1 中揭示之化學機械研磨組成物於購自 SVTC (Advantiv and SKW Associates Inc.) 之原矽酸四乙酯 (TEOS)、氮化矽 (Si_3N_4) 及鎢 (W) 之覆膜晶圓上分別施行研磨實驗。使用配備 ISRM 偵檢器系統之應用材料公司 (Applied Materials, Inc.) 之 Mirra® 200 mm 研磨機，使用 IC1010™ 聚胺酯研磨墊 (可自羅門哈斯電子材料 CMP 控股公司商購之)，於 2 psi (13.8 kPa) 下壓力、化學機械研磨組成物流速為 200 mL/分、平台速度為 133 rpm 及載體速度為 111 rpm 的條件下，施行研磨實驗。使用 Diagrid® AD3BG-150855 鑽石墊調節器 (可自中國砂輪企業 (Kinik Company) 商購之)。

來調節該研磨墊。使用 7.0 lbs(3.18 kg)之下壓力研磨 20 分鐘後，該研磨墊破開。將該研磨墊進一步進行異位(ex situ)調節，再使用 5.2 磅(lbs)(2.36 公斤(kg))下壓力研磨。表 3 報導之 W 移除速率數據係使用 Jordan Valley JVX-5200T 度量工具(metrology tool)測定。於表 3 中報導之 Si_3N_4 及 TEOS 移除速率係藉由在研磨之前及之後使用 KLA-Tencor FX200 度量工具量測膜厚度而測定。研磨測試之結果係列述於表 3 中。

表 3

CMPC	TEOS 移除速率 (Å/分)	W 移除速率 (Å/分)	Si_3N_4 移除速率 (Å/分)	T:W 選擇性	W:T 選擇性	T:S 選擇性	S:T 選擇性	W:S 選擇性	S:W 選擇性
A	240	110	1070	2.18	0.46	0.22	4.46	0.10	9.73
B	650	130	100	5.00	0.20	6.50	0.15	1.30	0.77
C	160	90	1090	1.78	0.56	0.15	6.81	0.08	12.11
D	160	80	1070	2.00	0.50	0.15	6.69	0.07	13.38
E	246	592	--	0.42	2.41	--	--	--	--
F	334	453	--	0.74	1.36	--	--	--	--
1	214	477	--	0.45	2.23	--	--	--	--
2	187	611	--	0.31	3.27	--	--	--	--
3	159	672	--	0.24	4.23	--	--	--	--
4	224	563	--	0.40	2.51	--	--	--	--
5	421	459	--	0.92	1.09	--	--	--	--
6	338	544	--	0.62	1.61	--	--	--	--
7	396	471	--	0.84	1.19	--	--	--	--
8	360	522	--	0.69	1.45	--	--	--	--
9	374	375	--	1.00	1.00	--	--	--	--
10	307	433	--	0.71	1.41	--	--	--	--
11	366	315	--	1.16	0.86	--	--	--	--
12	251	458	--	0.55	1.82	--	--	--	--
13	244	339	--	0.72	1.39	--	--	--	--
14	193	411	--	0.47	2.13	--	--	--	--
15	224	430	--	0.52	1.92	--	--	--	--
16	187	418	--	0.45	2.24	--	--	--	--
17	232	336	--	0.69	1.45	--	--	--	--
18	266	377	--	0.71	1.42	--	--	--	--
19	460	120	80	3.83	0.26	5.75	0.17	1.50	0.67

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種用於化學機械研磨基板之方法，係包含：

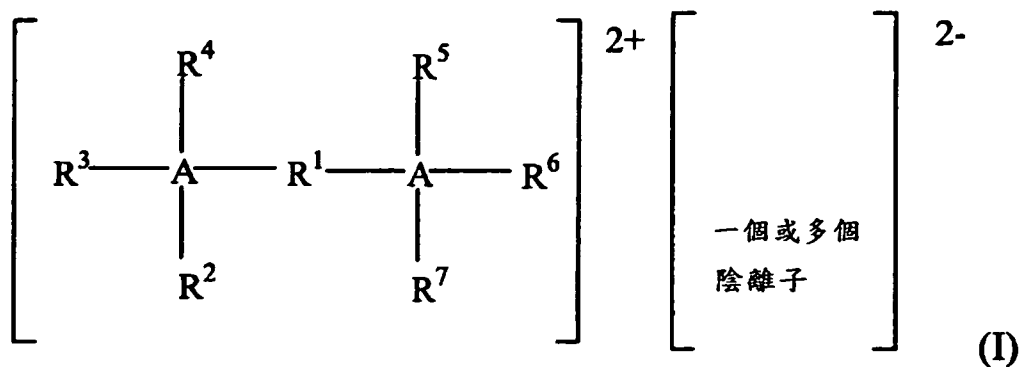
提供基板，其中，該基板係包含鎢；

提供化學機械研磨漿料組成物，該組成物包含作為
初始成份之下列者：

水；

0.1 至 5 wt%之研磨劑；

0.005 至 0.1 wt%之根據式(I)之二(四級)化合物：



其中，A 係各別獨立選自 N 及 P；其中，R¹ 係選自飽和或不飽和之 C₁-C₁₅ 烷基、C₆-C₁₅ 芳基及 C₆-C₁₅ 芳烷基；其中，R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及 R⁷ 係各別獨立選自氫、飽和或不飽和之 C₁-C₁₅ 烷基、C₆-C₁₅ 芳基、C₆-C₁₅ 芳烷基及 C₆-C₁₅ 烷芳基；以及，其中，該式(I)中之陰離子可為平衡該式(I)中陽離子之 2+ 電荷之任何陰離子或陰離子之組合；

0.001 至 10 wt%之酞酸、酞酸酐、酞酸鹽化合物與酞酸衍生物之至少一者；以及

0.001 至 10 wt%之碘酸鉀；

其中，所提供之該化學機械研磨組成物係具有 1 至 4 之 pH；其中，該化學機械研磨組成物係顯現 ≤ 5 Å/分之鎢靜態蝕刻速率及 ≥ 100 Å/分之鎢移除速率；其中，該化學機械研磨組成物係含有 < 0.001 wt%之過氧類氧化劑；以及，其中，該化學機械研磨組成物係含有 < 0.0001 wt%之腐蝕抑制劑；

提供具有研磨表面之化學機械研磨墊；

以 0.69 至 34.5 kPa 之下壓力於該化學機械研磨墊之研磨表面與該基板間的介面處產生動態接觸；以及

將該化學機械研磨漿料組成物分注於該化學機械研磨墊上之該化學機械研磨墊與該基板之介面或接近該介面處；

其中，該基板係經研磨；以及，其中，部份該鎢係自該基板移除。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該化學機械研磨組成物係顯現 ≥ 300 Å/分之鎢移除速率。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該基板復包含原矽酸四乙酯；其中，至少部份該原矽酸四乙酯係自該基板移除；以及，其中，該化學機械研磨組成物顯現鎢移除速率對原矽酸四乙酯移除速率之選擇性為 5:1 至 1:5。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該基板復包含 Si_3N_4 ；其中，至少部份該 Si_3N_4 係自該基板移除；以及，其中，該化學機械研磨組成物顯現鎢移除速率對

Si_3N_4 移除速率之選擇性為 2 : 1 至 1 : 2。

5. 一種用於化學機械研磨基板之方法，係包含：

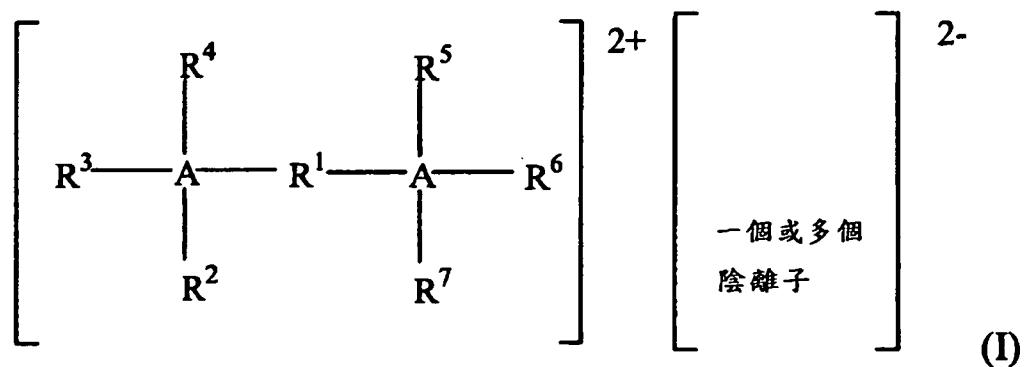
提供基板，其中，該基板係包含鎢；

提供化學機械研磨漿料組成物，該組成物係由作為初始成份之下列者所組成：

水；

1.5 至 3.5 wt% 之研磨劑，其中，該研磨劑係平均粒徑為 10 至 100 nm 之膠體氧化矽研磨劑；

0.01 至 0.1 wt % 之根據式 (I) 之二(四級)化合物：



其中 A 各別係 N；其中， R^1 係 $-(\text{CH}_2)_4-$ 基；其中， R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 係各別為 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 基；以及，其中，該式 (I) 中之陰離子可為平衡該式 (I) 中陽離子之 2+ 電荷之任何陰離子或陰離子之組合；

0.01 至 1 wt% 之酞酸氫銨；

0.01 至 1 wt% 之碘酸鉀；以及

視需要之酸，其中，該酸係選自硝酸、硫酸及鹽酸所組成之群組；

其中，所提供之該化學機械研磨組成物係具有 2 至 3 之 pH；其中，該化學機械研磨組成物係顯現 $\leq 5 \text{ \AA}$ /

分之鎢靜態蝕刻速率及 ≥ 100 Å/分之鎢移除速率；其中，該化學機械研磨組成物係含有 < 0.001 wt%之過氧類氧化劑；

提供具有研磨表面之化學機械研磨墊；

以 0.69 至 34.5 kPa 之下壓力於該化學機械研磨墊之研磨表面與該基板間的介面處產生動態接觸；以及

將該化學機械研磨漿料組成物分注於該化學機械研磨墊上之該化學機械研磨墊與該基板之介面或接近該介面處；

其中，該基板係經研磨；以及，其中，部份該鎢係自該基板移除。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之方法，其中，以平台速度為 133 rpm、載體速度為 111 rpm、化學機械研磨組成物流速為 200 mL/分，且於使用包含聚胺酯灌注之非織研磨墊的化學機械研磨墊之 200 mm 研磨機上之標稱下壓力為 13.8 kPa 時，該化學機械研磨組成物促使鎢之移除速率為 ≥ 300 Å/分。
7. 如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中，該基板復包含原矽酸四乙酯；其中，至少部份該原矽酸四乙酯係自該基板移除；以及，其中，以平台速度為 133 rpm、載體速度為 111 rpm、化學機械研磨組成物流速為 200 mL/分，且於使用包含聚胺酯灌注之非織研磨墊的化學機械研磨墊之 200 mm 研磨機上之標稱下壓力為 13.8 kPa 時，該化學機械研磨組成物顯現鎢移除速率對原矽酸四

乙酯移除速率之選擇性為 5 : 1 至 1 : 5。

8. 如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中，該基板復包含 Si_3N_4 ；其中，至少部份該 Si_3N_4 係自該基板移除；以及，其中，以平台速度為 133 rpm、載體速度為 111 rpm、化學機械研磨組成物流速為 200 mL/分，且於使用包含聚胺酯灌注之非織研磨墊的化學機械研磨墊之 200 mm 研磨機上之標稱下壓力為 13.8 kPa 時，該化學機械研磨組成物顯現鎢移除速率對 Si_3N_4 移除速率之選擇性為 2 : 1 至 1 : 2。

9. 如申請專利範圍第 5 項所述之方法，其中，所提供之該化學機械研磨漿料組成物係由作為初始成份之下列者所組成：

水；

1.5 至 3.5 wt% 之研磨劑，其中，該研磨劑係平均粒徑為 25 至 75 nm 之膠體氧化矽研磨劑；

0.01 至 0.03 wt % 之該根據式(I)之二(四級)化合物；其中 A 各別係 N；其中， R^1 係 $-(\text{CH}_2)_4-$ 基；其中， R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 係各別為 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 基；

0.05 至 0.5 wt% 之酞酸氫銨；以及

0.1 至 0.5 wt% 之碘酸鉀；

視需要之酸，其中，該酸係選自硝酸、硫酸及鹽酸所組成之群組。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述之方法，其中，以平台速度為 133 rpm、載體速度為 111 rpm、化學機械研磨組成

物流速為 200 mL/分，且於使用包含聚胺酯灌注之非纖維研磨墊的化學機械研磨墊之 200 mm 研磨機上之標稱下壓力為 13.8 kPa 時，該化學機械研磨組成物促使鎢之移除速率為 $\geq 300 \text{ \AA/分}$ ；以及，其中，該基板復包含 Si_3N_4 ；其中，至少部份該 Si_3N_4 係自該基板移除；以及，其中，以平台速度為 133 rpm、載體速度為 111 rpm、化學機械研磨組成物流速為 200 mL/分，且於使用包含聚胺酯灌注之非纖維研磨墊的化學機械研磨墊之 200 mm 研磨機上之標稱下壓力為 13.8 kPa 時，該化學機械研磨組成物顯現鎢移除速率對 Si_3N_4 移除速率之選擇性為 2 : 1 至 1 : 2。