



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103042464 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 01

(21) 申请号 201210289371. 7

0020 至 0163 段.

(22) 申请日 2012. 08. 14

审查员 丁海涛

(30) 优先权数据

13/209, 749 2011. 08. 15 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 郭毅 李在锡 R·L·小拉沃
张广云

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 项丹

(51) Int. Cl.

B24B 37/04(2012. 01)

C09G 1/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1616575 A, 2005. 05. 18, 全文.

US 6641630 B1, 2003. 11. 04, 全文.

US 2009311864 A1, 2009. 12. 17, 说明书第

权利要求书4页 说明书9页

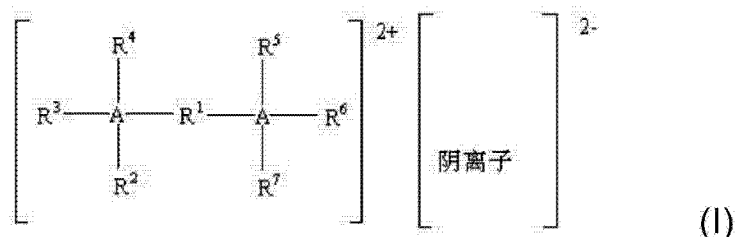
(54) 发明名称

用于化学机械抛光钨的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于化学机械抛光钨的方法, 提供了一种使用非选择性化学机械抛光组合物对含钨基材进行化学机械抛光的方法。

1. 一种用来对基材进行化学机械抛光的方法,该方法包括 :
提供基材,其中所述基材包含钨 ;
提供化学机械抛光浆组合物,其包含如下组分作为初始组分 :
水 ;
0.1 至 5 重量%的磨料 ;
式 (I) 所示的 0.005 至 0.1 重量%的双季化合物 :



其中每一个 A 独立地选自 N 和 P ;其中 R¹选自 :饱和或不饱和 C₁-C₁₅烷基基团、C₆-C₁₅芳基基团以及 C₆-C₁₅芳烷基基团 ;其中 R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶以及 R⁷每一个独立地选自 :氢、饱和或不饱和 C₁-C₁₅烷基基团、C₆-C₁₅芳基基团以及 C₆-C₁₅芳烷基基团以及 C₆-C₁₅烷芳基基团 ;以及,式 (I) 中的阴离子可以是任意阴离子或者平衡了式 (I) 中阳离子的 2+ 电荷的阴离子的组合 ;

0.001 至 10 重量%的邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸盐 / 酯化合物以及邻苯二甲酸衍生物中的至少一种 ;以及

0.001 至 10 重量%的碘酸钾 ;

其中所述化学机械抛光浆组合物的 pH 为 1 至 4 ;其中所述化学机械抛光浆组合物的钨静态蚀刻速率 ≤ 5 Å/ 分钟和钨去除速率 ≥ 100 Å/ 分钟 ;其中所述化学机械抛光浆组合物含 < 0.001 重量%的过氧化氧化剂 ;以及,所述化学机械抛光浆组合物含小于 0.0001 重量%的腐蚀抑制剂 ;

提供具有抛光表面的化学机械抛光垫 ;

以 0.69 至 34.5kPa 的向下作用力在化学机械抛光垫的抛光表面和基材之间的界面处建立动态接触 ;以及

在所述化学机械抛光垫和基材之间的界面处或界面附近,将所述化学机械抛光浆组合物分配到所述化学机械抛光垫上 ;

其中,所述基材是抛光的 ;且从基材上除去一些钨。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述化学机械抛光浆组合物显示的钨去除速率 ≥ 300 Å/ 分钟。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述基材还包含原硅酸四乙酯 ;其中从所述基材去除了至少一些原硅酸四乙酯 ;并且,所述化学机械抛光浆组合物显示出钨去除速率 / 原硅酸四乙酯去除速率选择性为 5:1 至 1:5。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述基材还包含 Si₃N₄ ;其中从所述基材去除了至少一些 Si₃N₄ ;并且,所述化学机械抛光浆组合物显示出钨去除速率 / Si₃N₄ 去除速率选择性为 2:1 至 1:2。

5. 一种用来对基材进行化学机械抛光的方法,该方法包括 :

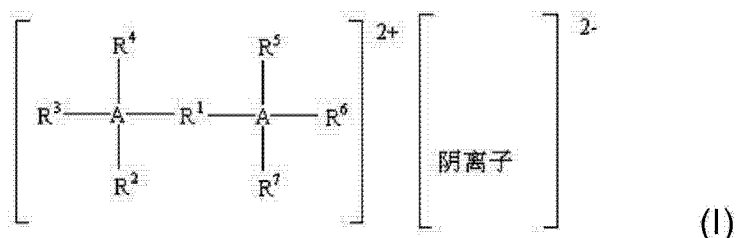
提供基材,其中所述基材包含钨;

提供化学机械抛光浆组合物,其由如下组分构成初始组分:

水;

1.5 至 3.5 重量%的磨料,其中,所述磨料是平均粒径为 10 至 100nm 的胶态二氧化硅磨料;

式 (I) 所示的 0.01 至 0.1 重量%的双季化合物:



其中每一个 A 是 N;其中 R¹是 -(CH₂)₄- 基团;其中 R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶以及 R⁷每一个是 -(CH₂)₃CH₃基团;以及,式 (I) 中的阴离子可以是任意阴离子或者平衡了式 (I) 中阳离子的 2+ 电荷的阴离子的组合;

0.01 至 1 重量%的邻苯二甲酸氢铵;

0.01 至 1 重量%的碘酸钾;以及

任选的酸,其中,所述酸选自硝酸、硫酸和盐酸;

其中所述化学机械抛光浆组合物的 pH 为 2 至 3;其中所述化学机械抛光浆组合物的钨静态蚀刻速率小于或等于 5 Å/分钟且钨去除速率大于或等于 100 /分钟;其中所述化学机械抛光浆组合物含 <0.001 重量%的过氧化氧化剂;

提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;

以 0.69 至 34.5kPa 的向下作用力在化学机械抛光垫的抛光表面和基材之间的界面处建立动态接触;以及

在所述化学机械抛光垫和基材之间的界面处或界面附近,将所述化学机械抛光浆组合物分配到所述化学机械抛光垫上;

其中,所述基材是抛光的;且从基材上除去一些钨。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述化学机械抛光浆组合物通过以下方式促进了钨去除速率 ≥ 300 Å/分钟:板速 133 转每分钟,支架转速 111 转每分钟,化学机械抛光浆组合物的流速 200ml/分钟,以及使用包含聚氨酯浸渍的非机织抛光垫的化学机械抛光垫在 200mm 的抛光机上施加 13.8kPa 的标称向下作用力。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述基材还包含原硅酸四乙酯;其中从所述基材上除去至少一些原硅酸四乙酯;并且,所述化学机械抛光浆组合物在以下条件下显示出钨去除速率/原硅酸四乙酯去除速率选择性为 5:1 至 1:5:板速 133 转每分钟,支架转速 111 转每分钟,化学机械抛光浆组合物的流速 200ml/分钟,以及使用包含聚氨酯浸渍的非机织抛光垫的化学机械抛光垫在 200mm 的抛光机上施加 13.8kPa 的标称向下作用力。

8. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述基材还包含 Si₃N₄;其中从所述基材上除去至少一些 Si₃N₄;并且,所述化学机械抛光浆组合物在以下条件下显示出钨去除速率/Si₃N₄去除速率选择性为 2:1 至 1:2:板速 133 转每分钟,支架转速 111 转每分钟,化学机械抛光浆组合物的流速 200ml/分钟,以及使用包含聚氨酯浸渍的非机织抛光垫的化学机械

抛光垫在 200mm 的抛光机上施加 13.8kPa 的标称向下作用力。

9. 如权利要求 5 所述的方法, 其特征在于, 所述化学机械抛光浆组合物由如下组分构成初始组分:

水;

1.5 至 3.5 重量%的磨料, 其中, 所述磨料是平均粒径为 25 至 75nm 的胶态二氧化硅磨料;

0.01 至 0.03 重量%的式 (I) 所示的双季化合物; 其中每一个 A 是 N; 其中 R^1 是 $-(CH_2)_4-$ 基团; 其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 以及 R^7 每一个是 $-(CH_2)_3CH_3$ 基团;

0.05 至 0.5 重量%的邻苯二甲酸氢铵; 以及,

0.1 至 0.5 重量%的碘酸钾;

任选的酸, 其中, 所述酸选自硝酸、硫酸和盐酸。

10. 如权利要求 9 所述的方法, 其特征在于, 所述化学机械抛光浆组合物通过以下方式促进了钨去除速率 $\geq 300 \text{ \AA} / \text{分钟}$: 板速 133 转每分钟, 支架转速 111 转每分钟, 化学机械抛光浆组合物的流速 200ml/分钟, 以及使用包含聚氨酯浸渍的非机织抛光垫的化学机械抛光垫在 200mm 的抛光机上施加 13.8kPa 的标称向下作用力; 其中所述基材还包含 Si_3N_4 ; 从基材上去除了至少一些 Si_3N_4 ; 以及, 其中所述化学机械抛光浆组合物在以下条件下显示出钨去除速率/ Si_3N_4 去除速率选择性为 2:1 至 1:2: 板速 133 转每分钟, 支架转速 111 转每分钟, 化学机械抛光浆组合物的流速 200ml/分钟, 以及使用包含聚氨酯浸渍的非机织抛光垫的化学机械抛光垫在 200mm 的抛光机上施加 13.8kPa 的标称向下作用力。

11. 如权利要求 9 所述的方法, 其特征在于, 所述化学机械抛光浆组合物具有 $\geq 300 \text{ \AA} / \text{分钟}$ 的钨去除速率。

12. 如权利要求 9 所述的方法, 其特征在于, 所述基材还包含原硅酸四乙酯; 其中从所述基材除去至少一些原硅酸四乙酯; 并且, 所述化学机械抛光浆组合物的钨去除速率/原硅酸四乙酯去除速率的选择性为 5:1 至 1:5。

13. 如权利要求 9 所述的方法, 其特征在于, 所述基材还包含 Si_3N_4 ; 其中从所述基材除去至少一些 Si_3N_4 ; 并且, 所述化学机械抛光浆组合物的钨去除速率/ Si_3N_4 去除速率的选择性为 2:1 至 1:2。

14. 如权利要求 9 所述的方法, 其特征在于, 所述化学机械抛光浆组合物通过以下方式促进了钛去除速率 $\geq 300 \text{ \AA} / \text{分钟}$: 板速 133 转每分钟, 支架转速 111 转每分钟, 化学机械抛光浆组合物的流速 200ml/分钟, 以及使用包含聚氨酯浸渍的非机织抛光垫的化学机械抛光垫在 200mm 的抛光机上施加 13.8kPa 的标称向下作用力。

15. 如权利要求 14 所述的方法, 其特征在于, 所述基材还包含原硅酸四乙酯; 其中从所述基材上除去至少一些原硅酸四乙酯; 并且, 所述化学机械抛光浆组合物在以下条件下显示出钨去除速率/原硅酸四乙酯去除速率选择性为 5:1 至 1:5: 板速 133 转每分钟, 支架转速 111 转每分钟, 化学机械抛光浆组合物的流速 200ml/分钟, 以及使用包含聚氨酯浸渍的非机织抛光垫的化学机械抛光垫在 200mm 的抛光机上施加 13.8kPa 的标称向下作用力。

16. 如权利要求 14 所述的方法, 其特征在于, 所述基材还包含 Si_3N_4 ; 其中从所述基材上除去至少一些 Si_3N_4 ; 并且, 所述化学机械抛光浆组合物在以下条件下显示出钨去除速率/ Si_3N_4 去除速率选择性为 2:1 至 1:2: 板速 133 转每分钟, 支架转速 111 转每分钟, 化学机械

抛光浆组合物的流速 200ml/ 分钟, 以及使用包含聚氨酯浸渍的非机织抛光垫的化学机械抛光垫在 200mm 的抛光机上施加 13.8kPa 的标称向下作用力。

用于化学机械抛光钨的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用来对包含钨的基材进行化学机械抛光的方法。更具体地,本发明涉及用来对包含钨通孔的半导体基材进行化学机械抛光的方法。

背景技术

[0002] 钨广泛地用于半导体制备中,所述半导体制备用于形成连接集成电路制造中的中间层金属线的接触通孔和孔。通常,通孔通过层间电介质(ILD)蚀刻到互连导线或者半导体基材上。然后,可以在 ILD 上以及蚀刻的通孔中形成例如氮化钛或者钛的薄粘合剂层。然后在粘合剂层上以及通孔中掩盖沉积钨膜。然后通过化学机械抛光(CMP)去除过量的钨以形成钨通孔。

[0003] CMP 中所使用的化学机械抛光组合物对于确定 CMP 的成功是重要的变量。取决于磨料以及其他添加剂的选择,可以调整化学机械抛光组合物以对各层以所需的抛光速率提供有效抛光,同时最小化表面瑕疵、缺陷、腐蚀、以及与钨通孔相邻的层间电介质的侵蚀。除此之外,所述化学机械抛光组合物可用于提供对于被抛光的基材表面存在的其他材料的受控制的抛光选择性,所述被抛光的基材例如,钛、氮化钛、以及氮化硅等。

[0004] 通常,使用包含磨料颗粒以及化学试剂的化学机械抛光组合物来完成钨 CMP 过程。用于钨 CMP 的传统抛光组合物使用氧化铝(Al_2O_3)或者二氧化硅(SiO_2)细颗粒作为恶劣氧化环境下的磨料材料。氧化剂的选择取决于抛光组合物的总体配方以及钨 CMP 整体工艺的具体要求。越来越多地用设计以蚀刻钨的成分来配制所使用的抛光组合物,从而努力增强通过组合物所展现的钨去除速率。然而,在许多情况下,所得的组合物以如下方式蚀刻钨:从表面化学蚀刻钨,代替将钨转化为更易通过机械磨蚀从表面去除的柔软的氧化膜。由于该增强的化学作用,这些组合物倾向于引起钨堵塞的凹陷。凹陷的钨通孔会导致与装置其他区域的电接触问题,所述通孔中钨的表面低于周围中间层电介质材料。此外,钨通孔中央的凹陷会导致后续装置的非平面度的增加。从通孔的中央蚀刻钨还会导致不合乎希望的“键孔(keyholing)”。

[0005] Grumbine 等的美国专利第 6,136,711 号中揭示了一种据称用于改善钨通孔形成的溶液。Grumbine 等揭示了一种化学机械抛光组合物,该化学机械抛光组合物包含:可以蚀刻钨的化合物;以及至少一种钨蚀刻的抑制剂,其中所述钨蚀刻的抑制剂是包含含氮官能团的化合物,所述含氮官能团的化合物选自:具有三个或多个形成烷基铵离子的碳原子的化合物,具有三个或多个碳原子的氨烷基,除了含硫氨基酸的氨基酸以及它们的混合物。

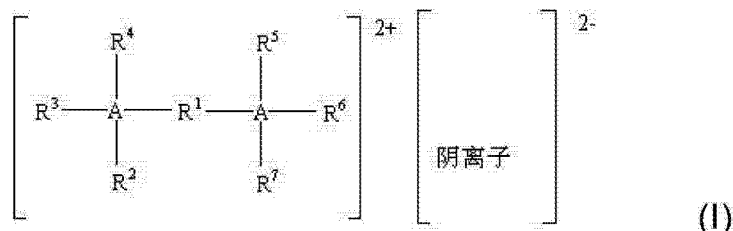
[0006] 在钨抛光步骤之后使用氧化磨光步骤提供了另一种方式以实现更好的钨通孔形貌。由于半导体基材上的接触尺寸持续收缩,该氧化磨光步骤变得越来越重要。

[0007] 因此,不断需要新化学机械抛光组合物以及用作钨磨光制剂以实现更好形貌性能的方法。

发明内容

[0008] 本发明提供了一种用来对基材进行化学机械抛光的方法,该方法包括:提供基材,其中所述基材包含钨;提供化学机械抛光浆组合物,该化学机械抛光浆组合物包含(基本由以下成分组成组成):水;0.1至5重量%的磨料;0.005至0.1重量%的式(I)的双季化合物作为初始组分,

[0009]



[0010] 其中,每一个A独立地选自N和P;其中R¹选自饱和或不饱和C₁-C₁₅烷基基团、C₆-C₁₅芳基基团以及C₆-C₁₅芳烷基基团;其中R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶和R⁷每一个独立地选自:氢、饱和或不饱和C₁-C₁₅烷基基团、C₆-C₁₅芳基基团、C₆-C₁₅芳烷基基团以及C₆-C₁₅烷芳基基团;其中,式(I)中的阴离子可以是任意阴离子或者平衡了式(I)中阳离子的2+电荷的阴离子的组合;0.001至10重量%的邻苯二甲酸,邻苯二甲酸酐,邻苯二甲酸盐/酯化合物以及邻苯二甲酸衍生物中的至少一种;以及0.001至10重量%的碘酸钾;其中提供的化学机械抛光组合物的pH为1至4;其中所述化学机械抛光组合物展现了 $\leq 5 \text{ \AA}$ /分钟的钨静态蚀刻速率以及 $\geq 100 \text{ \AA}$ /分钟的钨去除速率;其中所述化学机械抛光组合物含有<0.001重量%的过氧化氧化剂;其中所述化学机械抛光组合物含有<0.005重量%的腐蚀抑制剂;提供了具有抛光表面的化学机械抛光垫;以0.69至34.5kPa的向下作用力在化学机械抛光垫的抛光表面和基材之间的界面处建立动态接触;并将化学机械抛光浆组合物分散到化学机械抛光垫和基材之间的界面上或者界面附近的化学机械抛光垫上;其中所述基材是抛光的;其中从基材去除了一些钨。

[0011] 本发明还提供了用于化学机械抛光基材的方法,该方法包括:提供基材,其中所述基材包含钨;提供化学机械抛光浆组合物,该化学机械抛光浆组合物包含(基本由以下成分组成):水;1.5至3.5重量%的磨料,其中所述磨料是平均粒径为10至100nm的胶态二氧化硅磨料;0.01至0.1重量%的双季化合物,其中每一个A是N;其中R¹是 $-(\text{CH}_2)_4-$ 基团;其中R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶以及R⁷每一个是 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 基团;0.01至1重量%的邻苯二甲酸氢铵;以及0.01至1重量%的碘酸钾,作为初始组分;以及,其中所述化学机械抛光组合物的pH为2至3;其中所述化学机械抛光组合物展现了 $\leq 5 \text{ \AA}$ /分钟的钨静态蚀刻速率以及 $\geq 100 \text{ \AA}$ /分钟的钨去除速率;其中所述化学机械抛光组合物含有<0.001重量%的过氧化氧化剂;其中所述化学机械抛光组合物含有<0.005重量%的腐蚀抑制剂;提供了具有抛光表面的化学机械抛光垫;以0.69至34.5kPa的向下作用力在化学机械抛光垫的抛光表面和基材之间的界面处建立动态接触;并将化学机械抛光浆组合物分散到化学机械抛光垫和基材之间的界面上或者界面附近的化学机械抛光垫上;其中所述基材是抛光的;其中从基材去除了一些钨。

[0012] 本发明还提供了用于化学机械抛光基材的方法,该方法包括:提供基材,其中所述基材包含钨;提供化学机械抛光浆组合物,该化学机械抛光浆组合物包含(基本由以下成分组成):水;1.5至3.5重量%的磨料,其中所述磨料是平均粒径为25至75nm的胶态

二氧化硅磨料;0.01至0.03重量%的式(I)的双季化合物,其中每一个A是N;其中R¹是-(CH₂)₄-基团;其中R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶以及R⁷每一个是-(CH₂)₃CH₃基团;0.05至0.5重量%的邻苯二甲酸氢铵;以及0.1至0.5重量%的碘酸钾,作为初始组分;以及,其中所述化学机械抛光组合物的pH为2至3;其中所述化学机械抛光组合物展现了 $\leq 5 \text{ \AA}$ /分钟的钨静态蚀刻速率以及 $\geq 100 \text{ \AA}$ /分钟的钨去除速率;其中所述化学机械抛光组合物含有<0.001重量%的过氧化氧化剂;其中所述化学机械抛光组合物含有<0.005重量%的腐蚀抑制剂;提供了具有抛光表面的化学机械抛光垫;以0.69至34.5kPa的向下作用力在化学机械抛光垫的抛光表面和基材之间的界面处建立动态接触;并将化学机械抛光浆组合物分散到化学机械抛光垫和基材之间的界面上或者界面附近的化学机械抛光垫上;其中所述基材是抛光的;从基材上去除一些钨;其中所述化学机械抛光组合物通过以下方式促进了 $\geq 300 \text{ \AA}$ /分钟的钨去除速率:133转每分钟的板速、111转每分钟的支架转速、200ml/分钟的化学机械抛光组合物的流速以及使用包含聚氨酯浸渍的非机织抛光垫的化学机械抛光垫在200mm的抛光机上施加13.8kPa的标称向下作用力;其中所述基材还包含Si₃N₄;其中从基材上去除了至少一些Si₃N₄;其中所述化学机械抛光组合物通过以下方式显示了钨去除速率/Si₃N₄去除速率的选择性为2:1至1:2:133转每分钟的板速、111转每分钟的支架转速、200ml/分钟的化学机械抛光组合物的流速以及使用包含聚氨酯浸渍的非机织抛光垫的化学机械抛光垫在200mm的抛光机上施加13.8kPa的标称向下作用力。

具体实施方式

[0013] 本发明用于化学机械抛光的方法适用于含钨基材的抛光,特别是包含钨通孔的半导体晶片的抛光。用于本发明的方法中的化学机械抛光组合物理想地在非选择性可调节剂中展现出低钨静态蚀刻速率($\leq 5 \text{ \AA}$ /分钟)。

[0014] 本发明的用于化学机械抛光基材的方法适用于含钨基材的化学机械抛光。本发明的用于化学机械抛光基材的方法特别适用于具有钨通孔的半导体晶片的化学机械抛光。

[0015] 优选地,使用本发明的方法抛光的基材还可任选地包含选自如下的另外的材料:磷硅酸盐玻璃(PSG)、硼-磷硅酸盐玻璃(BPSG)、未掺杂的硅酸盐玻璃(USG)、旋涂玻璃(SOG)、原硅酸四乙酯(TEOS)、等离子体增强的TEOS(PETEOS)、可流动氧化物(FOX)、高密度等离子体化学气相沉积(HDP-CVD)氧化物、以及氮化硅(Si₃N₄)。优选地,使用本发明的方法抛光的基材还包含选自TEOS和Si₃N₄的另外的材料。

[0016] 优选地,在本发明的化学机械抛光法中使用的化学机械抛光组合物中包含的作为初始组分的水是去离子水和蒸馏水中的至少一种,以限制附带的杂质。

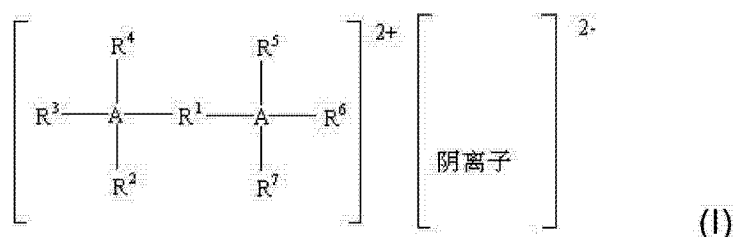
[0017] 适合用于本发明的化学机械抛光法的化学机械抛光组合物的磨料包括:例如无机氧化物、无机氢氧化物、无机水合氧化物(inorganic hydroxide oxide)、金属硼化物、金属碳化物、金属氮化物、聚合物颗粒、以及包含上述至少一种的混合物。合适的无机氧化物包括:例如二氧化硅(SiO₂)、氧化铝(Al₂O₃)、氧化锆(ZrO₂)、二氧化铈(CeO₂)、氧化锰(MnO₂)、氧化钛(TiO₂),或者包含至少一种上述氧化物的组合。如果需要,也可使用这些无机氧化物的改性形式,例如有机聚合物涂覆的无机氧化物颗粒和无机物涂覆的颗粒。合适的金属碳化物、硼化物和氮化物包括:例如碳化硅、氮化硅、碳氮化硅(SiCN)、碳化硼、碳化钨、碳化锆、硼化铝、碳化钽、碳化钛、或包含上述金属碳化物、硼化物和氮化物中的至少一

种的组合。优选地,所用的磨料是胶态二氧化硅磨料。更优选地,所用的磨料是平均粒径为 1 至 100nm (更优选为 10 至 100nm,最优选为 25 至 75nm)的胶态二氧化硅,所述平均粒径通过众所周知的光散射技术测定。

[0018] 用于本发明的化学机械抛光方法的化学机械抛光组合物优选包含 0.1 至 5 重量% (更优选为 1.5 至 3.5 重量%) 的磨料,作为初始组分。优选地,所述磨料是胶态氧化硅磨料。最优选地,本发明的化学机械抛光组合物包含,0.1 至 5 重量% (更优选为 1.5 至 3.5 重量%) 的胶态二氧化硅磨料,作为初始组分,所述胶态二氧化硅磨料的平均粒径为 1 至 100nm (更优选为 10 至 100nm,最优选为 25 至 75nm)。

[0019] 本发明的化学机械抛光方法使用的化学机械抛光组合物优选包含式(I)的双季物质作为初始组分:

[0020]



[0021] 其中,每一个 A 独立地选自 N 和 P,优选地每一个 A 是 N;其中 R¹选自饱和或不饱和 C₁-C₁₅烷基基团、C₆-C₁₅芳基基团以及 C₆-C₁₅芳烷基基团(优选为 C₂-C₁₀烷基基团;更优选为 C₂-C₆烷基基团;更优选为 -(CH₂)₆- 基团和 -(CH₂)₄- 基团;最优选为 -(CH₂)₄- 基团);其中 R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶以及 R⁷每一个独立地选自:氢、饱和或不饱和 C₁-C₁₅烷基基团、C₆-C₁₅芳基基团、C₆-C₁₅芳烷基基团以及 C₆-C₁₅烷芳基基团(优选为氢和 C₁-C₆烷基基团;更优选为氢和丁基基团;最优选为丁基基团);以及,其中式(I)中的阴离子可以是任意阴离子或者平衡了式(I)中阳离子的 2+ 电荷的阴离子的组合(优选地,所述式(I)中的阴离子选自卤阴离子、氢氧根阴离子、硝酸根阴离子、硫酸根阴离子和磷酸根阴离子;更优选为卤阴离子和氢氧根阴离子;最优选为氢氧根阴离子)。优选地,所用的化学机械抛光组合物包含 0.005 至 0.1 重量% (更优选为 0.01 至 0.1 重量%,最优选为 0.01 至 0.03 重量%) 的式(I)的双季物质,作为初始组分。最优选地,使用的化学机械抛光组合物包含 0.005 至 0.1 重量% (更优选为 0.01-0.1 重量%,最优选为 0.01 至 0.03 重量%) 的式(I)的双季物质,其中每一个 A 是 N;R¹是 -(CH₂)₄- 基团;其中 R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶以及 R⁷各自是 -(CH₂)₃CH₃基团,作为初始组分。包含本发明的化学机械抛光浆组合物中的式(I)中可任选的双季物质(在实施例所示的抛光条件下)增加了二氧化硅的去除速率,降低了 Si₃N₄的去除速率并稍微增加了钨的去除速率。

[0022] 用于本发明的化学机械抛光法的化学机械抛光组合物优选包含 0.001 至 10 重量% (更优选为 0.01 至 1 重量%,最优选为 0.05 至 0.5 重量%) 的邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸盐/酯化合物以及邻苯二甲酸衍生物中的至少一种,作为初始组分。优选地,通过以下方式将邻苯二甲酸加入所述化学机械抛光组合物中:通过加入邻苯二甲酸盐/酯化合物,例如邻苯二甲酸氢钾;或者通过加入邻苯二甲酸衍生物,例如邻苯二甲酸氢铵。最优选地,使用的化学机械抛光组合物包含 0.001 至 10 重量%(更优选为 0.01 至 1 重量%,最优选为 0.05 至 0.5 重量%) 的邻苯二甲酸氢铵作为初始组分。

[0023] 用于本发明的化学机械抛光方法的化学机械抛光组合物优选包含 0.001 至 10 重量% (更优选为 0.01 至 1 重量%, 最优选为 0.1 至 0.5 重量%) 的碘酸钾作为初始组分。

[0024] 用于本发明的化学机械抛光方法的化学机械抛光组合物的 pH 优选为 1 至 4 (更优选为 2 至 3)。适用于调节化学机械抛光组合物的 pH 的酸包括例如: 硝酸、硫酸和盐酸。适用于调节化学机械抛光组合物的 pH 的碱包括例如: 氢氧化铵、氢氧化钾、氢氧化四甲基铵以及四甲基碳酸氢铵, 优选为氢氧化四甲基铵。

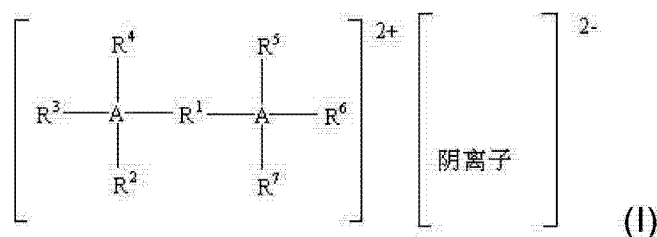
[0025] 用于本发明的化学机械抛光法的化学机械抛光组合物还可任选地包含选自消泡剂、分散剂、表面活性剂以及缓冲剂的另外的添加剂。

[0026] 用于本发明的化学机械抛光法的化学机械抛光组合物不含过氧化氧化剂。本文以及所附权利要求中所用术语“过氧化氧化剂”指的是: 选自过氧化氢、氢过氧化脒、过碳酸盐、过氧化苯甲酰、过氧乙酸、过氧化钠、过氧化二-叔丁基、单过硫酸盐、二过硫酸盐、铁(III)化合物的氧化剂。本文以及所附权利要求中所用术语“不含过氧化氧化剂”指的是化学机械抛光组合物含有 <0.001 重量% 的过氧化氧化剂。优选地, 所述化学机械抛光组合物含有 <0.0005 重量% (更优选 <0.0001 重量%) 的过氧化氧化剂。

[0027] 用于本发明的化学机械抛光法的化学机械抛光组合物不含腐蚀抑制剂。本文以及所附权利要求中所用术语“腐蚀抑制剂”指的是一种组分, 该组分通过被要抛光的表面吸收并在其上形成膜来起了抑制钨腐蚀的作用。所述腐蚀抑制剂是, 例如: 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- 双(羟乙基) 氨基甲基] 苯并三唑; 或者 1-(羟甲基) 苯并三唑。本文以及所附权利要求中所用术语“不含腐蚀抑制剂”指的是化学机械抛光组合物含有 <0.005 重量% 的腐蚀抑制剂。优选地, 所述化学机械抛光组合物含有 <0.001 重量% (更优选 <0.0001 重量%) 的腐蚀抑制剂。

[0028] 本发明的用于化学机械抛光的方法优选包括: 提供基材, 其中所述基材包含钨(优选地, 所述基材是包含钨通孔的半导体晶片); 提供化学机械抛光浆组合物, 该化学机械抛光浆组合物包含(基本由以下成分组成): 水; 0.1 至 5 重量% (优选为 1.5 至 3.5 重量%) 的磨料(优选地, 所述磨料是平均粒径为 10 至 100nm (优选为 25 至 50nm) 的胶态二氧化硅磨料); 0.005 至 0.1 重量% (优选为 0.01 至 0.1 重量%; 更优选为 0.01 至 0.03 重量%) 的式(I) 的双季化合物, 作为初始组分,

[0029]



[0030] 其中, 每一个 A 独立地选自 N 和 P (优选地, 其中每一个 A 是 N); 其中 R¹ 选自饱和或不饱和 C₁-C₁₅ 烷基基团、C₆-C₁₅ 芳基基团以及 C₆-C₁₅ 芳烷基基团(优选地, R¹ 是 -(CH₂)₄- 基团); 其中 R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 和 R⁷ 每一个独立地选自: 氢、饱和或不饱和 C₁-C₁₅ 烷基基团、C₆-C₁₅ 芳基基团、C₆-C₁₅ 芳烷基基团以及 C₆-C₁₅ 烷芳基基团(优选地, 其中 R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 和 R⁷ 每一个是 -(CH₂)₃CH₃ 基团); 其中, 式(I) 中的阴离子可以是任意阴离子或者平衡了式(I) 中阳

离子的 2+ 电荷的阴离子的组合 ;0.001 至 10 重量% (优选为 0.01 至 1 重量%,更优选为 0.05 至 0.5 重量%)的邻苯二甲酸,邻苯二甲酸酐,邻苯二甲酸盐 / 酯化合物以及邻苯二甲酸衍生物中的至少一种(优选邻苯二甲酸氢铵);以及 0.001 至 10 重量% (优选为 0.01 至 1 重量%,更优选为 0.1 至 0.5 重量%)的碘酸钾 ;其中提供的化学机械抛光组合物的 pH 为 1 至 4(优选为 2 至 3);其中所述化学机械抛光组合物展现了(在实施例所示的条件下测定的) $\leq 5 \text{ \AA} / \text{分钟}$ 的钨静态蚀刻速率以及(在实施例所示的抛光条件下测定的) $\geq 100 \text{ \AA} / \text{分钟}$ (优选为 $\geq 300 \text{ \AA} / \text{分钟}$)的钨去除速率 ;其中所述化学机械抛光组合物含有 <0.001 重量%的过氧化氧化剂 ;其中所述化学机械抛光组合物含有 <0.005 重量%的腐蚀抑制剂 ;提供了具有抛光表面的化学机械抛光垫 ;以 0.69 至 34.5kPa 的向下作用力在化学机械抛光垫的抛光表面和基材之间的界面处建立动态接触 ;并将化学机械抛光浆组合物分散到化学机械抛光垫和基材之间的界面上或者界面附近的化学机械抛光垫上 ;其中所述基材是抛光的 ;其中从基材去除了一些钨。优选地,所述基材还包含 TEOS,其中从基板去除了至少一些 TEOS,其中所述化学机械抛光组合物(在实施例所示的抛光条件下测定)的钨去除速率 / TEOS 去除速率的选择性为 5 : 1 至 1 : 5。优选地,所述基材还包含 Si_3N_4 ,其中从基板去除了至少一些 Si_3N_4 ,其中所述化学机械抛光组合物(在实施例所示的抛光条件下测定)的钨去除速率 / Si_3N_4 去除速率的选择性为 2 : 1 至 1 : 2。

[0031] 用于本发明的化学机械抛光的方法优选包括 :提供基材,其中所述基材包含钨(优选地,所述基材是包含钨通孔的半导体晶片);提供化学机械抛光浆组合物,该化学机械抛光浆组合物包含(基本由以下成分组成):水 ;1.5 至 3.5 重量%的磨料,其中所述磨料是平均粒径为 25 至 75nm 的胶态二氧化硅磨料 ;0.01 至 0.03 重量%的式(I)的双季化合物,其中每一个 A 是 N ;其中 R^1 是 $-(\text{CH}_2)_4-$ 基团 ;其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 以及 R^7 每一个是 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 基团 ;0.05 至 0.5 重量%的邻苯二甲酸氢铵 ;以及 0.1 至 0.5 重量%的碘酸钾,作为初始组分 ;其中所述化学机械抛光浆组合物的 pH 为 2 至 3 ;其中所述化学机械抛光组合物展现了(在实施例所示条件下测定的) $\leq 5 \text{ \AA} / \text{分钟}$ 的钨静态蚀刻速率以及(在实施例所示的抛光条件下测定的) $\geq 100 \text{ \AA} / \text{分钟}$ (优选 $\geq 300 \text{ \AA} / \text{分钟}$) 的钨去除速率 ;其中所述化学机械抛光组合物含有 <0.001 重量%的过氧化氧化剂 ;其中所述化学机械抛光组合物含有 <0.005 重量%的腐蚀抑制剂 ;提供了具有抛光表面的化学机械抛光垫 ;以 0.69 至 34.5kPa 的向下作用力在化学机械抛光垫的抛光表面和基材之间的界面处建立动态接触 ;并将化学机械抛光浆组合物分散到化学机械抛光垫和基材之间的界面上或者界面附近的化学机械抛光垫上 ;其中所述基材是抛光的 ;其中从基材去除了一些钨。优选地,所述基材还包含 TEOS,其中从基板去除了至少一些 TEOS,其中所述化学机械抛光组合物(在实施例所示的抛光条件下测定)的钨去除速率 / TEOS 去除速率的选择性为 5 : 1 至 1 : 5。优选地,所述基材还包含 Si_3N_4 ,其中从基板去除了至少一些 Si_3N_4 ,其中所述化学机械抛光组合物(在实施例所示的抛光条件下测定)的钨去除速率 / Si_3N_4 去除速率的选择性为 2 : 1 至 1 : 2。

[0032] 现在将在以下实施例中详细描述本发明的一些实施方式。

[0033] 实施例

[0034] 化学机械抛光组合物

[0035] 测试的化学机械抛光组合物(CMPC)如表 1 所述。化学机械抛光组合物 A-F 是比较制剂,不包括在要求保护的本发明的范围之内。

[0036] 表 1

[0037]

<u>CMPC</u>	<u>磨料 A[†]</u>	<u>磨料 B^x</u>	<u>敌 草 快</u> <u>(Diquat)^s</u>	<u>AHP</u>	<u>KIO₃</u>	<u>H₂O₂</u>	<u>甘氨酸</u>	<u>pH</u>
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

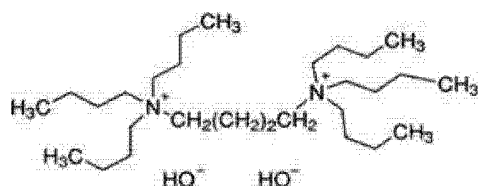
[0038] [†]AZ 电子材料公司 (AZ Electronic Materials) 生产、购自罗门哈斯电子材料 CMP 有限公司 (Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.) 的平均 粒度为 25 纳米的 KlebosolTM PL1598-B25 胶态二氧化硅。

[0039] ^xAZ 电子材料公司 (AZ Electronic Materials) 生产、购自罗门哈斯电子材料 CMP 有限公司 (Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.) 的平均粒度为 50 纳米的

Klebosol® II1501-50 胶态二氧化硅。

[0040] ζ HBBAH :购自萨凯姆有限公司 (Sachem, Inc) 的二氢氧化 N,N,N,N',N',N' - 六丁基 -1,4- 丁二胺,结构如下所示 :

[0041]



[0042] 静态蚀刻测试

[0043] 将钨敷层晶片独立地浸入含本体钨浆 (比较例 CMPC G)、实施例 5 的 CMPC 以及实施例 7 的 CMPC 的传统的过氧化氢中 30 分钟。观察到的静态蚀刻速率如表 2 所示。

[0044] 表 2

[0045]

<u>CMPC</u>	<u>总 W 去除 (单位: Å)</u>	<u>静态蚀刻速率 (单位: Å/分钟)</u>
G	920	31
5	60	2
7	40	1.5

[0046] 抛光测试

[0047] 分别使用表 1 中所述的化学机械抛光组合物对购自 SVTC, Advantiv 和 SKW 联合有限公司 (SVTC, Advantiv and SKW Associates Inc.) 的原硅酸四乙酯 (TEOS)、氮化硅 (Si_3N_4) 以及钨 (W) 覆层晶片进行抛光实验。使用应用材料有限公司 (Applied Materials, Inc.) 的装有 ISRM 检测器系统的 **Mirra®** 200mm 抛光机,使用 IC1010™聚氨酯抛光垫 (可购自罗门哈斯电子材料CMP有限公司 (Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.)) 在以下条件下进行抛光实验:向下压力为 2psi (13.8kPa), 化学机械抛光组合物的流速为 200ml/ 分钟,板速为 133rpm 以及支架转速为 111rpm。使用 **Diagrid®** AD3BG-150855 金刚石板调理器(可购自克尼可公司(Kinik Company)) 调理抛光垫。使用调理器在 7.01bs (3.18kg) 的向下压力下处理 20 分钟磨合 (broken in) 抛光垫。在抛光之前,使用 5.21bs (2.36kg) 的向下作用力对抛光垫进一步进行外部调理。表 3 所示的 W 去除速率数据使用约旦谷 (Jordan Valley) JYX-5200T 度量设备测定。表 3 所示的 Si_3N_4 和 TEOS 的去除速率是通过使用 KLA-Tencor FX200 度量设备测定抛光之前和之后的膜厚度而测得的。抛光测试结果见表 3。

[0048] 表 3

[0049]

CMP C	TEOS 去除速率 (Å/分钟)	W 去除速率 (Å/分钟)	Si₃N₄ 去除速率 (Å/分钟)	T:W 选择 性	W:T 选择 性	T:S 选择 性	S:T 选择 性	W:S 选择 性	S:W 选择 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