



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108372458 A

(43)申请公布日 2018.08.07

(21)申请号 201810033498.X

H01L 21/321(2006.01)

(22)申请日 2018.01.12

C09G 1/02(2006.01)

(30)优先权数据

62/452796 2017.01.31 US

(71)申请人 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 何蔺蓁 蔡薇雯 李振彬

(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

(51)Int.Cl.

B24B 37/04(2012.01)

B24B 37/24(2012.01)

B24B 7/22(2006.01)

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

使用聚二醇和聚二醇衍生物的钨的化学机械抛光方法

(57)摘要

公开一种化学机械抛光含钨衬底的方法,以降低腐蚀速率并抑制钨的凹陷和下层电介质的侵蚀。所述方法包括提供衬底;提供含有以下作为初始组分的抛光组合物:水;氧化剂;聚二醇或聚二醇衍生物;二羧酸、铁离子源;胶态二氧化硅研磨剂;以及任选地pH调节剂;提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;在所述抛光垫与所述衬底之间的界面处产生动态接触;以及将所述抛光组合物分配到所述抛光垫与所述衬底之间的界面处或附近的抛光表面上;其中一些钨(W)被抛光离开所述衬底,降低腐蚀速率,抑制钨(W)的凹陷以及钨(W)下层的电介质侵蚀。

1. 一种化学机械抛光钨的方法,包含:

提供包含钨和电介质的衬底;

提供包含以下作为初始组分的化学机械抛光组合物:

水;

氧化剂;

至少50ppm的量的聚二醇或聚二醇衍生物;

胶态二氧化硅研磨剂;

二羧酸,

铁(III)离子源;以及,

任选地,pH调节剂;

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与所述衬底之间的界面处产生动态接触;以及

将所述化学机械抛光组合物分配到所述化学机械抛光垫与所述衬底之间的界面处或附近的所述化学机械抛光垫的所述抛光表面上,以去除至少一些所述钨。

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在80转/分的压板速度、81转/分的载体速度、125mL/min的化学机械抛光组合物流动速率、在200mm抛光机上21.4kPa的标称下压力下的钨去除速率 $\geq 1,000 \text{ \AA/min}$;以及,其中所述化学机械抛光垫包含含有聚合中空型芯微粒子的聚氨基甲酸酯抛光层和聚氨基甲酸酯浸渍无纺子垫。

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以下作为初始组分:

所述水;

0.01至10重量%的所述氧化剂,其中所述氧化剂是过氧化氢;

50至1000ppm的所述聚二醇或聚二醇衍生物;

0.01至10重量%的所述胶态二氧化硅研磨剂;

1至2,600ppm的所述二羧酸;

100至1,000ppm的所述铁(III)离子源,其中所述铁(III)离子源是九水合硝酸铁;以及,

任选地,所述pH调节剂;

其中所述化学机械抛光组合物的pH值是1至7。

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在80转/分的压板速度、81转/分的载体速度、125mL/min的化学机械抛光组合物流动速率、在200mm抛光机上21.4kPa的标称下压力下的钨去除速率 $\geq 1,000 \text{ \AA/min}$;以及,其中所述化学机械抛光垫包含含有聚合中空型芯微粒子的聚氨基甲酸酯抛光层和聚氨基甲酸酯浸渍无纺子垫。

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以下作为初始组分:

所述水;

0.1至5重量%的所述氧化剂,其中所述氧化剂是过氧化氢;

50至800ppm的所述聚二醇或聚二醇衍生物;

0.05至7.5重量%的所述胶态二氧化硅研磨剂；
100至1,400ppm的所述二羧酸；
150至750ppm的所述铁(III)离子源，其中所述铁(III)离子源是硝酸铁；以及，任选地，所述pH调节剂；
其中所述化学机械抛光组合物的pH值是1.5至4.5。

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在80转/分的压板速度、81转/分的载体速度、125mL/min的化学机械抛光组合物流动速率、在200mm抛光机上21.4kPa的标称下压力下的钨去除速率 $\geq 1,000 \text{ \AA/min}$ ；以及，其中所述化学机械抛光垫包含含有聚合中空型芯微粒子的聚氨基甲酸酯抛光层和聚氨基甲酸酯浸渍无纺子垫。

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以下作为初始组分：

所述水；
0.1至3重量%的所述氧化剂，其中所述氧化剂是过氧化氢；
100至500ppm的所述聚二醇或聚二醇衍生物；
0.1至5重量%的所述胶态二氧化硅研磨剂；
120至1,350ppm的所述二羧酸，其中所述二羧酸是丙二酸；
200至500ppm的所述铁(III)离子源，其中所述铁(III)离子源是硝酸铁；以及，任选地，所述pH调节剂；
其中所述化学机械抛光组合物的pH值是1.5至3.5。

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在80转/分的压板速度、81转/分的载体速度、125mL/min的化学机械抛光组合物流动速率、在200mm抛光机上21.4kPa的标称下压力下的钨去除速率 $\geq 1,000 \text{ \AA/min}$ ；以及，其中所述化学机械抛光垫包含含有聚合中空型芯微粒子的聚氨基甲酸酯抛光层和聚氨基甲酸酯浸渍无纺子垫。

9. 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另外包含聚苯乙烯磺酸盐。

使用聚二醇和聚二醇衍生物的钨的化学机械抛光方法

技术领域

[0001] 本发明涉及使用聚二醇或聚二醇衍生物对钨进行化学机械抛光以抑制钨的凹陷以及抑制下层电介质的侵蚀并降低腐蚀速率的领域。更具体来说，本发明涉及通过以下对钨进行化学机械抛光以抑制钨的凹陷以及抑制下层电介质的侵蚀并降低腐蚀速率的方法：提供含钨衬底；提供含有以下作为初始组分的抛光组合物：水；氧化剂；聚二醇或聚二醇衍生物；二羧酸、铁离子源；胶态二氧化硅研磨剂；以及任选地pH调节剂；提供具有抛光表面的化学机械抛光垫；在抛光垫与衬底之间的界面处产生动态接触；以及将抛光组合物分配到抛光垫与衬底之间的界面处或附近的抛光表面上，其中一些钨被抛光离开衬底。

背景技术

[0002] 在集成电路和其它电子装置的制造中，多层导电、半导电和电介质材料沉积在半导体晶片的表面上或从半导体晶片的表面去除。导电、半导电和电介质材料的薄层可以通过多种沉积技术来沉积。现代加工中常见的沉积技术包括物理气相沉积 (PVD) (又称为溅射)、化学气相沉积 (CVD)、等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 和电化学镀敷 (ECP)。

[0003] 随着材料层依序沉积和去除，晶片的最上表面变得不平坦。由于后续半导体加工(例如金属化)需要晶片具有平坦表面，所以晶片需要被平面化。平面化可用于去除不需要的表面形貌和表面缺陷，如粗糙表面、附聚材料、晶格损伤、划痕和污染层或材料。

[0004] 化学机械平面化或化学机械抛光 (CMP) 是用于使衬底(如半导体晶片)平面化的常见技术。在常规CMP中，晶片安装在载体组合件上并且定位成与CMP设备中的抛光垫接触。载体组合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”)或其它抛光溶液。因此，通过衬垫表面和浆料的化学和机械作用，晶片表面被抛光并变平。

[0005] 电子行业中的衬底具有高集成度，其中半导体基底包括多层互连结构。层和结构包括各种各样的材料，如单晶硅、多晶硅、原硅酸四乙酯、二氧化硅、氮化硅、钨、钛、氮化钛和各种其它导电、半导电和电介质材料。因为这些衬底需要各种加工步骤，包括CMP以形成最终的多层互连结构，所以通常非常期望利用取决于预期应用的对特定材料具有选择性的抛光组合物和方法。令人遗憾的是，这类抛光组合物会造成导电材料的过度凹陷，这会导致电介质材料的侵蚀。可能由这类凹陷和侵蚀导致的表面形貌缺陷可能进一步导致从衬底表面(如布置在导电材料或电介质材料下方的阻挡层材料)非均匀地去除附加材料，并产生具有低于所需质量的衬底表面，这会不利地影响集成电路的性能。

[0006] 在集成电路设计中形成钨互连和接触插塞期间，化学机械抛光已成为抛光钨的优选方法。钨常常用于接触/通孔插头的集成电路设计。通常，通过衬底上的电介质层形成接触或通孔以暴露下层组件的区域，例如第一级金属化或互连。令人遗憾的是，用于抛光钨的许多CMP浆料导致凹陷的问题。凹陷的严重程度可以变化，但通常严重到足以引起下层电介质材料(如TEOS)的侵蚀。

[0007] 与抛光金属(如钨)相关的另一个问题是腐蚀。金属腐蚀是CMP的常见副作用。在

CMP工艺期间,残留在衬底表面上的金属抛光浆料继续腐蚀衬底超过CMP的作用。有时需要腐蚀;然而,在大多数半导体工艺中,腐蚀会被减少或抑制。腐蚀也可能导致表面缺陷,如点蚀和穿孔。这些表面缺陷显著影响半导体装置的最终性能并妨碍其有用性。因此,需要一种用于钨的CMP抛光方法和组合物,其抑制钨的凹陷和如TEOS等下层电介质材料的侵蚀,并且降低腐蚀速率。

发明内容

[0008] 本发明提供一种化学机械抛光钨的方法,包含:提供包含钨和电介质的衬底;提供包含以下作为初始组分的化学机械抛光组合物:水;氧化剂;至少50ppm的量的聚二醇或聚二醇衍生物;胶态二氧化硅研磨剂;二羧酸或其盐;铁(III)离子源;以及任选地pH调节剂;提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;在化学机械抛光垫与衬底之间的界面处产生动态接触;以及将化学机械抛光组合物分配到化学机械抛光垫与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;其中一些钨被抛光离开衬底。

[0009] 本发明提供一种抛光钨的化学机械方法,包含:提供包含钨和电介质的衬底;提供包含以下作为初始组分的化学机械抛光组合物:水;氧化剂;50ppm至1000ppm的量的聚二醇或聚二醇衍生物;胶态二氧化硅研磨剂;二羧酸或其盐;铁(III)离子源;以及任选地pH调节剂;提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;在化学机械抛光垫与衬底之间的界面处产生动态接触;以及将化学机械抛光组合物分配到化学机械抛光垫与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;其中一些钨被抛光离开衬底;其中所提供的化学机械抛光组合物在80转/分的压板速度、81转/分的载体速度、125mL/min的化学机械抛光组合物流动速率、在200mm抛光机上21.4kPa的标称下压力下的钨去除速率 $\geq 1,000 \text{ \AA/min}$;以及其中化学机械抛光垫包含含有聚合中空型芯微粒子的聚氨基甲酸酯抛光层和聚氨基甲酸酯浸渍无纺子垫。

[0010] 本发明提供一种抛光钨的化学机械方法,包含:提供包含钨和电介质的衬底;提供包含以下作为初始组分的化学机械抛光组合物:水;氧化剂;50ppm至800ppm的量的聚二醇或聚二醇衍生物;胶态二氧化硅研磨剂;丙二酸或其盐;铁(III)离子源;以及任选地pH调节剂;提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;在化学机械抛光垫与衬底之间的界面处产生动态接触;以及将化学机械抛光组合物分配到化学机械抛光垫与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;其中一些钨被抛光离开衬底;其中所提供的化学机械抛光组合物在80转/分的压板速度、81转/分的载体速度、125mL/min的化学机械抛光组合物流动速率、在200mm抛光机上21.4kPa的标称下压力下的钨去除速率 $\geq 1,000 \text{ \AA/min}$;其中化学机械抛光垫包含含有聚合中空型芯微粒子的聚氨基甲酸酯抛光层和聚氨基甲酸酯浸渍无纺子垫。

[0011] 本发明提供一种化学机械抛光钨的方法,包含:提供包含钨和电介质的衬底;提供包含以下作为初始组分的化学机械抛光组合物:水;0.01至10重量%的氧化剂,其中氧化剂是过氧化氢;100ppm至500ppm的聚二醇或聚二醇衍生物;0.01至10重量%的胶态二氧化硅研磨剂;100至1,400ppm丙二酸或其盐;100至1,000ppm的铁(III)离子源,其中铁(III)离子源是九水合硝酸铁;以及任选地pH调节剂;其中化学机械抛光组合物的pH值是1至7;提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;在化学机械抛光垫与衬底之间的界面处产生动态接触;以

及将化学机械抛光组合物分配到化学机械抛光垫与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;其中一些钨被抛光离开衬底。

[0012] 本发明提供一种化学机械抛光钨的方法,包含:提供包含钨和电介质的衬底;提供包含以下作为初始组分的化学机械抛光组合物:水;1至3重量%的氧化剂,其中氧化剂是过氧化氢;50至500ppm的聚二醇或聚二醇衍生物、0.2至5重量%的胶态二氧化硅研磨剂;120至1,350ppm的丙二酸;250至400ppm的铁(III)离子源,其中铁(III)离子源是九水合硝酸铁;以及任选地pH调节剂;其中化学机械抛光组合物的pH值是2至3;提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;在化学机械抛光垫与衬底之间的界面处产生动态接触;以及将化学机械抛光组合物分配到化学机械抛光垫与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;其中一些钨被抛光离开衬底。

[0013] 本发明的前述方法使用包含一定量的聚二醇或聚二醇衍生物的化学机械抛光组合物来抛光钨并抑制钨的凹陷,以及抑制下层电介质的侵蚀。所述方法还降低腐蚀速率。

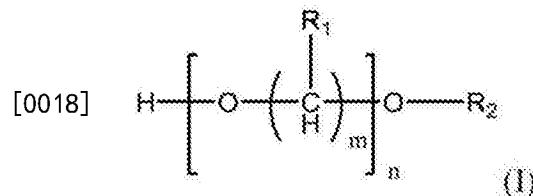
具体实施方式

[0014] 如本说明书通篇所用,以下缩写具有以下含义,除非上下文另有说明: $^{\circ}\text{C}$ =摄氏度; g =克; L =升; mL =毫升; μm =微米; kPa =千帕; \AA =埃; mV =毫伏; DI =去离子; ppm =百万分率= mg/L ; mm =毫米; cm =厘米; min =分钟; rpm =转/分; lbs =磅; kg =千克; W =钨; HO =羟基; PO =环氧丙烷; EO =环氧乙烷; PEG =聚乙二醇; Mw =以 g/mol 计的重量平均分子量; ICP-OES =电感耦合等离子体光学发射光谱; PS =抛光浆料; CS =对照浆料; wt\% =重量%;和 RR =去除速率。

[0015] 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的方法,并且不同于将电偏压施加到衬底的电化学机械抛光(ECMP)。术语“TEOS”意指由原硅酸四乙酯($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)形成的二氧化硅。术语“聚二醇”意指具有多个醚键的有机化合物,其在醚键水解时产生一个或多个二醇。术语“聚二醇衍生物”意指由聚二醇衍生的有机化合物,其中聚二醇的一个或多个氢原子被有机官能部分置换。术语“烷基”意指具有以下通式的有机基团: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$,其中“n”是整数并且“基”端意指通过去除氢形成的烷烃片段。式或部分中的“—”指示化学键。术语“部分”意指分子的一部分或官能团。术语“一(a)”和“一(an)”是指单数和复数。除非另外指出,否则所有百分比都以重量计。所有的数值范围都是包含性的并且可以任何顺序组合,除非合乎逻辑的是,这类数值范围被限制为合计达到100%。

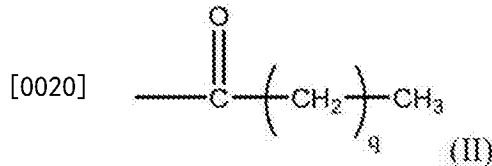
[0016] 本发明的抛光衬底的方法使用化学机械抛光组合物,其含有氧化剂;50ppm或更大的量的聚二醇或聚二醇衍生物;胶态二氧化硅研磨剂;二羧酸或其盐;铁(III)离子源;水;以及任选地pH调节剂,以便从衬底表面去除钨,同时抑制钨的凹陷、下层电介质材料的侵蚀并降低腐蚀速率。

[0017] 优选地,本发明的聚二醇和聚二醇衍生物具有以下通式:

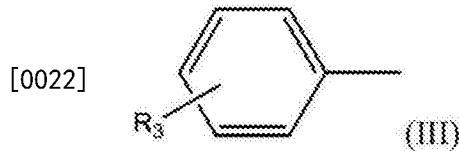


[0019] 其中 R_1 是氢或直链或支链($\text{C}_1\text{-C}_4$)烷基,优选地 R_1 是氢或($\text{C}_1\text{-C}_2$)烷基,更优选地 R_1

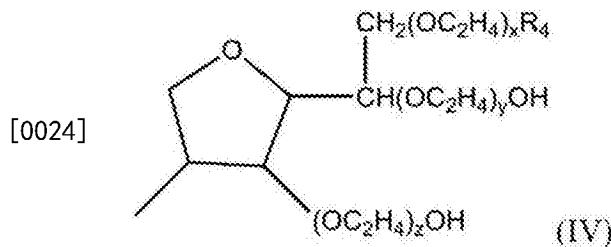
是氢；m和n是整数，其中m是2至4的整数，优选地m是2至3，更优选地m是2，n是3或更大的整数，优选地n是3至200的整数，更优选地n是3至150的整数，再更优选地n是3至100的整数，甚至更优选地n是3至50的整数，并且当m是2时，优选地R₁是氢或(C₁-C₂)烷基，更优选地R₁是氢或甲基，最优选地当m是2时，R₁是氢；R₂是氢或直链或支链(C₁-C₂₀)烷基，或R₂是具有下式的部分：



[0021] 其中q是1或更大的整数，优选地q是10至20的整数，更优选地q是12至20的整数，再更优选地q是15至16的整数，或R₂是具有下式的部分：



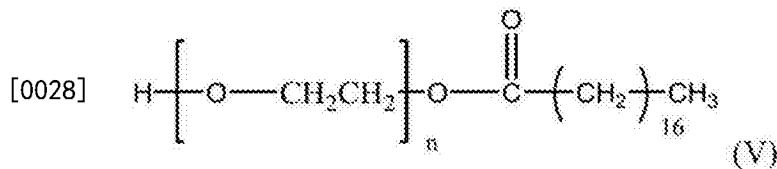
[0023] 其中R₃是直链或支链(C₁-C₂₀)烷基，优选地R₃是直链或支链(C₁-C₁₅)烷基，更优选地R₃是直链或支链(C₂-C₁₀)烷基，或R₂是具有以下通式的部分：



[0025] 其中R₄是具有10至20个碳原子、优选地12至18个碳原子的脂肪酸，更优选地R₄是月桂酸或油酸部分并且再更优选地R₄是油酸部分，并且x、y和z是总和等于20的整数。优选地，R₂是氢、或具有式(II)的部分或具有式(IV)的部分，更优选地R₂是氢或具有式(II)的部分，甚至更优选地R₂是氢或具有式(II)的部分，并且其中q是15至16的整数，再更优选地R₂是氢或式(II)的部分并且其中q是16，并且最优选地R₂是氢。

[0026] 本发明的优选聚二醇是重量平均分子量(g/mol)为150和更大、优选地200和更大、更优选地200至100,000、再更优选地200至20,000、甚至更优选地200至10,000并且进一步再更优选地200至1000的聚乙二醇和聚丙二醇。最优选的是，聚二醇是重量平均分子量(g/mol)为200至100,000、更优选地200至10,000的聚乙二醇。优选的聚二醇还包括重量平均重量分子量(g/mol)大于1000、优选地大于10,000并且更优选大于50,000的无规EO/PO共聚物。

[0027] 优选的聚二醇衍生物的实例是聚烷二醇酯。优选的聚烷二醇酯的实例是具有以下通式的聚乙二醇单硬脂酸酯化合物：

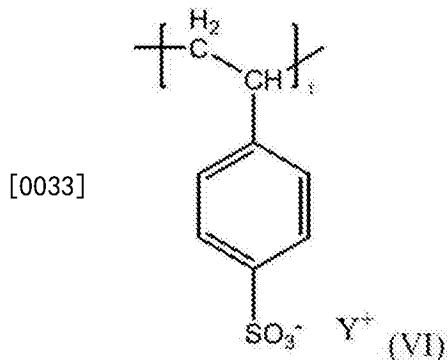


[0029] 其中n是10至100、优选地10至50的整数。

[0030] 优选的聚二醇衍生物的实例还有聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯(聚山梨酸酯化合物),其中R₂是以上部分(IV)。这类酯的实例是聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单硬脂酸酯和聚氧乙烯脱水山梨糖醇单油酸酯。

[0031] 聚二醇和聚二醇衍生物可以通过所属领域和文献中已知的方法制备。许多聚二醇和聚二醇衍生物可以从商业上获得,如来自SIGMA-ALDRICH®。

[0032] 任选地,本发明的化学机械抛光组合物包括聚苯乙烯磺酸盐或其衍生物。聚苯乙烯磺酸盐是在其结构中包括具有以下通式的部分的化合物:



[0034] 其中t是2或更大的整数并且Y⁺是H⁺或碱金属离子,如Na⁺或K⁺。聚苯乙烯磺酸盐衍生物的优选实例是聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸盐)。聚苯乙烯磺酸盐及其衍生物优选地包括在含有聚乙二醇的化学机械抛光组合物中。聚苯乙烯磺酸盐及其衍生物优选地包括在本发明的化学机械抛光组合物中,其中化学机械抛光组合物包括聚乙二醇和具有(-)ζ电位的胶态二氧化硅研磨剂。优选地包括100ppm或更大、更优选地100ppm至3000ppm、甚至更优选地200ppm至2500ppm的量的聚苯乙烯磺酸盐和聚苯乙烯磺酸盐衍生物。

[0035] 优选地,本发明的抛光衬底的方法包含:提供衬底,其中衬底包含钨和电介质;提供包含以下、优选地由以下组成作为初始组分的化学机械抛光组合物:水;优选地至少0.01重量%至10重量%的量、更优选地0.1重量%至5重量%的量、再更优选地1重量%至3重量%的氧化剂;至少50ppm、优选地50ppm至1000ppm、更优选地50ppm至800ppm、甚至更优选地100ppm至500ppm的量的聚二醇或聚二醇衍生物;优选地0.01重量%至10重量%、更优选地0.05重量%至7.5重量%、甚至更优选地0.1重量%至5重量%、再更优选地0.2重量%至5重量%、最优选地0.2重量%至2重量%的量的具有正或负ζ电位的胶态二氧化硅研磨剂;优选地100ppm至1400ppm、更优选地120ppm至1350ppm的量的二羧酸、其盐或其混合物;铁(III)离子源,优选地,其中铁(III)离子源是九水合硝酸铁;以及任选地pH调节剂;优选地,其中化学机械抛光组合物的pH值是1至7;更优选地1.5至4.5;再更优选地1.5至3.5;甚至更优选地2至3、最优选地2至2.5;提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;在化学机械抛光垫与衬底之间的界面处产生动态接触;以及将化学机械抛光组合物分配到化学机械抛光垫与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;其中至少一些钨被抛光离开衬底。

[0036] 优选地,在本发明的抛光衬底的方法中,衬底包含钨和电介质。更优选地,所提供

的衬底是包含钨和电介质的半导体衬底。最优选地，所提供的衬底是半导体衬底，其包含沉积在形成于如TEOS的电介质中的孔和沟槽中的至少一个内的钨。优选地，衬底不含镍磷。

[0037] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物中作为初始组分含有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。

[0038] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有氧化剂作为初始组分，其中氧化剂选自由以下组成的组：过氧化氢(H_2O_2)、单过硫酸盐、碘酸盐、过邻苯二甲酸镁、过氧乙酸和其它过酸、过硫酸盐、溴酸盐、高溴酸盐、过硫酸盐、过氧乙酸、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、高溴酸盐；高碘酸盐、过硫酸盐和过氧乙酸。最优选地，氧化剂是过氧化氢。

[0039] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有0.01至10重量%、更优选地0.1至5重量%；最优选地1至3重量%的氧化剂作为初始组分。

[0040] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有铁(III)离子源作为初始组分。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铁(III)离子源作为初始组分，其中铁(III)离子源选自铁(III)盐组成的组。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铁(III)离子源作为初始组分，其中铁(III)离子源是九水合硝酸铁($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)。

[0041] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有足以将1至200ppm、优选地5至150ppm、更优选地7.5至125ppm、最优选地10至100ppm的铁(III)离子引入化学机械抛光组合物中的铁(III)离子源作为初始组分。尤其优选的是，包括铁(III)源以将10至150ppm的铁(III)引入到化学机械抛光组合物中。

[0042] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有铁(III)离子源作为初始组分。更优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有100至1,000ppm、优选地150至750ppm、更优选地200至500ppm并且最优选地250至400ppm的铁(III)离子源作为初始组分。最优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有100至1,000ppm、优选地150至750ppm、更优选地200至500ppm、最优选地250至400ppm的铁(III)离子源作为初始组分，其中铁(III)离子源是九水合硝酸铁($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)。

[0043] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有聚二醇或聚二醇衍生物作为初始组分。优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有至少50ppm、优选地50ppm至1000ppm、更优选地50ppm至800ppm、甚至更优选地100ppm至500ppm的聚二醇或聚二醇衍生物作为初始组分。

[0044] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有具有正或负 ζ 电位的胶态二氧化硅研磨剂。更优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有具有永久性负 ζ 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值是1至7、优选地1.5至4.5；更优选地1.5至3.5；再更优选地2至3、最优选地2至2.5。再更优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有具有永久性负 ζ 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值是1至7、优选地1.5至4.5；更优选地1.5至3.5；再更优选地2至3、最优选地2至2.5，如由-0.1mV至-20mV的 ζ

电位所指示。

[0045] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有胶态二氧化硅研磨剂作为初始组分，其中胶态二氧化硅研磨剂的平均粒度≤100nm、优选地5至100nm；更优选地10至60nm；最优选地20至60nm，如通过动态光散射技术所测量。

[0046] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有0.01至10重量%、优选地0.05至7.5重量%、更优选地0.1至5重量%、再更优选地0.2至5重量%、最优选地0.2至2重量%的胶态二氧化硅研磨剂。优选地，胶态二氧化硅研磨剂具有负电位。

[0047] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有二羧酸作为初始组分，其中二羧酸包括但不限于丙二酸、乙二酸、丁二酸、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，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有二羧酸作为初始组分，其中二羧酸选自由以下组成的组：丙二酸、乙二酸、丁二酸、酒石酸、其盐及其混合物。再更优选地，所提供的化学机械抛光组合物含有二羧酸作为初始组分，其中二羧酸选自由以下组成的组：丙二酸、乙二酸、丁二酸、其盐及其混合物。最优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有二羧酸丙二酸或其盐作为初始组分。

[0048] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有1至2,600ppm、优选地100至1,400ppm、更优选地120至1,350ppm、再更优选地130至1,100ppm的二羧酸作为初始组分，其中二羧酸包括但不限于丙二酸、乙二酸、丁二酸、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，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有1至2,600ppm的丙二酸、其盐或其混合物作为初始组分。最优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有100至1,400ppm、更优选地120至1,350ppm、再更优选地130至1,350ppm二羧酸丙二酸或其盐作为初始组分。

[0049] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物的pH值是1至7。更优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物的pH值是1.5至4.5。再更优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物的pH值是1.5至3.5。再甚至更优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物的pH值是2至3。最优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物的pH值是2至2.5。

[0050] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，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调节剂选自由无机和有机pH调节剂组成的组。优选地，pH调节剂选自由无机酸和无机碱组成的组。更优选地，pH调节剂选自由硝酸和氢氧化钾组成的组。最优选地，pH调节剂是氢氧化钾。

[0051] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光垫可以利用所属领域中已知的任何合适的抛光垫。所属领域的一般技术人员知道选择适当的化学机械抛光垫用于本发明的方法中。更优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光垫选自纺织和无纺抛光垫。再更优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光垫包含聚氨基甲酸酯抛光层。最优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光垫包含含有聚合中空型芯微粒子的聚氨基甲酸酯抛光层和聚氨基甲酸酯浸渍无

纺子垫。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。

[0052] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，将所提供的化学机械抛光组合物分配到化学机械抛光垫于衬底之间的界面处或附近的所提供的化学机械抛光垫的抛光表面上。

[0053] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，在垂直于所抛光衬底的表面的0.69至34.5kPa的下压力下，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。

[0054] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，其中所提供的化学机械抛光组合物的钨去除速率 $\geq 1,000 \text{ \AA/min}$ ；优选地 $\geq 1,500 \text{ \AA/min}$ ；更优选地 $\geq 2,000 \text{ \AA/min}$ 。更优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，其中所提供的化学机械抛光组合物的钨去除速率 $\geq 1,000 \text{ \AA/min}$ ；优选地 $\geq 1,500 \text{ \AA/min}$ ；更优选地 $\geq 2,000 \text{ \AA/min}$ ；并且W/TEOS选择性 ≥ 5 。再更优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，其中钨是以 $\geq 1,000 \text{ \AA/min}$ ；优选地 $\geq 1,500 \text{ \AA/min}$ ；更优选地 $\geq 2,000 \text{ \AA/min}$ 的去除速率；和5至15的W/TEOS选择性从衬底去除。最优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，其中钨是以 $\geq 1,000 \text{ \AA/min}$ ；优选地 $\geq 1,500 \text{ \AA/min}$ ；更优选地 $\geq 2,000 \text{ \AA/min}$ 的去除速率；和6至14的W/TEOS选择性并且在80转/分的压板速度、81转/分的载体速度、125mL/min的化学机械抛光组合物流动速率、在200mm抛光机上21.4kPa的标称下压力下从衬底去除；并且其中化学机械抛光垫包含含有聚合中空型芯微粒子的聚氨基甲酸酯抛光层和聚氨基甲酸酯浸渍无纺子垫。

[0055] 如以下实例中所说明，本发明的聚二醇和聚二醇衍生物CMP方法抑制钨凹陷以及抑制下层TEOS侵蚀并且进一步抑制腐蚀速率。

[0056] 实例1

[0057] 浆料配制品

[0058] 此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组合并且使用45重量%氢氧化钾将组合物的pH值调节至表1中所列的最终pH值来制备。

[0059] 表1

[0060]

浆料#	研磨剂 ¹ (wt%)	PEG (Mw)	PEG (ppm)	PSS ² (ppm)	Fe(NO ₃) ₃ (ppm)	丙二酸 (ppm)	H ₂ O ₂ (wt%)	pH
CS-1	2	-----	-----	-----	362	137	2	2.3
PS-1	2	1000	800	-----	362	137	2	2.3
PS-2	2	200	200	-----	362	137	2	2.3
PS-3	2	10,000	200	600	362	137	2	2.3
PS-4	2	10,000	800	2400	362	137	2	2.3
PS-5	2	1000	200	600	362	137	2	2.3
PS-6	2	1000	800	2400	362	137	2	2.3

[0061] ¹由AZ Electronics Materials制造、可从陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)购得的KLEBOSOLTM 1598-B25(-)电位研磨剂浆料；和

[0062] ²可从SIGMA-ALDRICH[®]购得的聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸盐)，Mw=7000。

[0063] 实例2

[0064] 聚乙二醇CMP浆料的腐蚀速率性能

[0065] 腐蚀测试是通过将W覆盖晶片(1cm×4cm)浸入15g浆料样品中进行的。10分钟后将W晶片从测试浆料中去除。随后将溶液以9,000rpm离心20分钟以去除浆料粒子。通过ICP-OES分析上清液以测定按重量计的钨量。假设蚀刻晶片表面积为4cm², 腐蚀速率(Å/min)由W质量转换而来。腐蚀测试的结果在表2中。

[0066] 表2

[0067]

浆料#	W 腐蚀速率 (Å/min)
CS-1	25
PS-1	17
PS-2	23
PS-3	5
PS-4	9
PS-5	8
PS-6	16

[0068] 腐蚀速率测试结果显示,含有聚乙二醇和聚乙二醇与PSS组合的化学机械抛光浆料比对照浆料(CS-1)更好地有效减少了含W晶片的腐蚀。

[0069] 实例3

[0070] 浆料配制品

[0071] 此实例的化学机械抛光组合物通过将表3中所列量的组分与余量的去离子水组合并且使用45重量%氢氧化钾将组合物的pH值调节至表3中所列的最终pH值来制备。

[0072] 表3

[0073]

浆料#	研磨剂 ¹ (wt%)	PEG ³ , Mw = 200 (ppm)	Fe(NO ₃) ₃ (ppm)	丙二酸 (ppm)	H ₂ O ₂ (wt%)	pH
CS-2	2	-----	362	137	2	2.3
PS-7	2	50	362	137	2	2.3
PS-8	2	200	362	137	2	2.3
PS-9	2	400	362	137	2	2.3
PS-10	2	600	362	137	2	2.3

[0074] ¹由AZ Electronics Materials制造、可从陶氏化学公司购得的KLEBOSOLTM1598-B25(-)电位研磨剂浆料;

[0075] ³可从SIGMA-ALDRICH[®]购得。

[0076] 实例4

[0077] 化学机械抛光-聚乙二醇CMP浆料的凹陷和侵蚀性能

[0078] 抛光实验在安装在Applied Materials 200mm MIRRA[®]抛光机上的200mm覆盖晶片上进行。抛光去除速率实验在200mm的覆盖15kÅ厚TEOS片状晶片加可从Silicon Valley Microelectronics购得的W、Ti和TiN覆盖晶片上进行。除非另外规定,否则所有抛光实验都是使用与SP2310子垫配对的IC1010TM聚氨基甲酸酯抛光垫(可购自Rohm and Haas Electronic Materials CMP公司)在21.4kPa (3.1psi)的典型下压力、125mL/min的化学机械抛光组合物流动速率、80rpm的工作台旋转速度和81rpm的载体旋转速度下进行的。使用Kinik PDA33A-3金刚石垫调整器(可购自Kinik公司)来修整抛光垫。在80rpm(压板)/36rpm

(调整器)下使用9.01bs (4.1kg)的下压力持续15分钟和7.01bs (3.2kg)的下压力持续15分钟使调整器进入抛光垫。在抛光之前,使用71bs (3.2kg)的下压力将抛光垫进一步非原位调整24秒。通过使用KLA-Tencor FX200计量工具在抛光前后测量膜厚来确定TEOS侵蚀深度。使用KLA-Tencor RS100C计量工具测定W去除和凹陷速率。如表4A和4B所示,晶片具有不同的标准线宽特征。在此实例的表中,分子是指W并且分母是指TEOS。

[0079] 表4A

[0080]

浆料#	100/100 μm 凹陷(Å)	100/100 μm 侵蚀(Å)	50/50 μm 凹陷(Å)	50/50 μm 侵蚀(Å)	10/10 μm 凹 陷(Å)	10/10 μm 侵 蚀(Å)
CS-2	1520	30	1270	29	724	266
PS-7	1100	6	1003	12	577	99
PS-8	1083	4	1018	12	584	156
PS-9	1373	18	1213	41	666	277
PS-10	1393	17	1197	52	657	246

[0081] 表4B

[0082]

浆料#	7/3 μm 凹陷 (Å)	7/3 μm 侵蚀 (Å)	9/1 μm 凹陷 (Å)	9/1 μm 侵蚀 (Å)	0.25/0.25 μm 凹陷(Å)	0.25/0.25 μm 侵蚀(Å)
CS-2	499	698	450	1143	75	357
PS-7	359	450	269	797	263	246
PS-8	359	415	263	762	165	252
PS-9	424	675	354	1140	99	273
PS-10	423	603	347	975	121	317

[0083] 总的来说,包括聚乙二醇的浆料在抑制W的凹陷和降低TEOS的侵蚀方面表现出改善的性能。

[0084] 实例5

[0085] W、TEOS去除速率和W、TEOS选择性

[0086] 基本上如实例4所述,使用相同的设备和参数进行W和TEOS去除速率的抛光实验。晶片来自Silicon Valley Microelectronics。结果在表5中。

[0087] 表5

[0088]

浆料#	W RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)	W/TEOS 选择性
CS-2	1654	188	9
PS-7	1832	215	9
PS-8	1760	209	8

[0089]

PS-9	1812	184	10
PS-10	1790	156	11

[0090] 本发明的化学机械抛光组合物显示出大于1700 Å/min的良好WRR和良好W/TEOS选择性。

[0091] 实例6

[0092] 浆料配制品

[0093] 此实例的化学机械抛光组合物通过将表6中所列量的组分与余量的去离子水组合并且使用45重量%氢氧化钾将组合物的pH值调节至表6中所列的最终pH值来制备。

[0094] 表6

[0095]

浆料#	研磨剂 ⁴ (wt%)	PEG (Mw)	PEG (ppm)	Fe(NO ₃) ₃ (ppm)	丙二酸 (ppm)	H ₂ O ₂ (wt%)	pH
CS-3	0.6	-----	-----	362	137	2	2.3
PS-11	0.6	100,000	200	362	137	2	2.3
PS-12	0.6	10,000	200	362	137	2	2.3
PS-13	0.6	2000	200	362	137	2	2.3
PS-14	0.6	200	200	362	137	2	2.3
PS-15	0.6	200	800	362	137	2	2.3

[0096] ⁴由Fuso Chemical有限公司制造的FUSO HL-3 (+) ζ电位研磨剂浆料。

[0097] 实例7

[0098] 聚乙二醇CMP浆料的腐蚀速率性能

[0099] 腐蚀测试是通过将W覆盖晶片(1cm×4cm)浸入15g浆料样品中进行的。10分钟后将W晶片从测试浆料中去除。随后将溶液以9,000rpm离心20分钟以去除浆料粒子。通过ICP-OES分析上清液以测定按重量计的钨量。假设蚀刻晶片表面积为4cm², 腐蚀速率(Å/min)由W质量转换而来。腐蚀测试结果在表7中。

[0100] 表7

[0101]

浆料#	W 腐蚀速率 (Å/min)
CS-3	52
PS-11	30
PS-12	28
PS-13	28
PS-14	39
PS-15	43

[0102] 腐蚀速率测试结果显示,含有聚乙二醇的化学机械抛光浆料比对照浆料(CS-3)更好地有效减少了含W晶片的腐蚀。

[0103] 实例8

[0104] 浆料配制品

[0105] 此实例的化学机械抛光组合物通过将表8中所列量的组分与余量的去离子水组合并且使用45重量%氢氧化钾将组合物的pH值调节至表8中所列的最终pH值来制备。

[0106] 表8

[0107]

浆料#	研磨剂 ⁴ (wt%)	聚脱水山梨 糖醇	量 (ppm)	Fe(NO ₃) ₃ (ppm)	丙二酸 (ppm)	H ₂ O ₂ (wt%)	pH
CS-4	0.6	-----	-----	362	137	2	2.3
PS-16	0.6	单月桂酸酯 ⁵	200	362	137	2	2.3
PS-17	0.6	单月桂酸酯 ⁵	800	362	137	2	2.3
PS-18	0.6	单棕榈酸酯 ⁶	200	362	137	2	2.3
PS-19	0.6	单棕榈酸酯 ⁶	800	362	137	2	2.3
PS-20	0.6	单硬脂酸酯 ⁷	200	362	137	2	2.3
PS-21	0.6	单硬脂酸酯 ⁷	800	362	137	2	2.3
PS-22	0.6	单油酸酯 ⁸	200	362	137	2	2.3
PS-23	0.6	单油酸酯 ⁸	800	362	137	2	2.3

[0108] ⁴由Fuso Chemical有限公司制造的FUSO HL-3 (+) ζ电位研磨剂浆料。[0109] ⁵Mw=1228; ⁶Mw=1277; ⁷Mw=1309; ⁸Mw=1310

[0110] 实例9

[0111] 聚脱水山梨糖醇CMP浆料的腐蚀速率性能

[0112] 腐蚀测试是通过将W覆盖晶片(1cm×4cm)浸入15g浆料样品中进行的。10分钟后将W晶片从测试浆料中去除。随后将溶液以9,000rpm离心20分钟以去除浆料粒子。通过ICP-OES分析上清液以测定按重量计的钨量。假设蚀刻晶片表面积为4cm², 腐蚀速率(Å/min)由W质量转换而来。腐蚀测试结果在表9中。

[0113] 表9

[0114]

浆料#	W 腐蚀速率 (Å/min)
CS-4	52
PS-16	68
PS-17	38
PS-18	32
PS-19	33
PS-20	35
PS-21	39
PS-22	26
PS-23	31

[0115] 除了浆料PS-16, 腐蚀速率测试结果显示, 含有聚脱水山梨糖醇的化学机械抛光浆料比对照浆料(CS-4)更好地有效减少了含W晶片的腐蚀。

[0116] 实例10

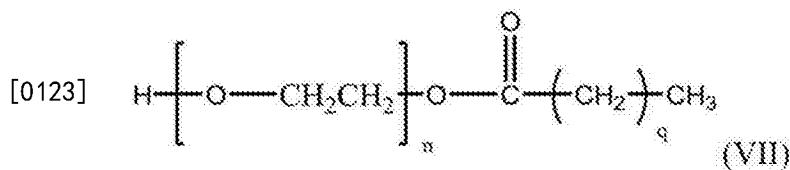
[0117] 浆料配制品

[0118] 此实例的化学机械抛光组合物通过将表10中所列量的组分与余量的去离子水组合并且使用45重量%氢氧化钾将组合物的pH值调节至表10中所列的最终pH值来制备。

[0119] 表10

[0120]

浆料#	研磨剂 ⁴ (wt%)	聚乙二醇酯 ⁹	量 (ppm)	Fe(NO ₃) ₃ (ppm)	丙二酸 (ppm)	H ₂ O ₂ (wt%)	pH
CS-5	0.6	-----	-----	362	137	2	2.3
PS-24	0.6	单硬脂酸酯, n=10, q=16	50	362	137	2	2.3
PS-25	0.6	单硬脂酸酯, n=10, q=16	100	362	137	2	2.3
PS-26	0.6	单硬脂酸酯, n=10, q=16	200	362	137	2	2.3
PS-27	0.6	单硬脂酸酯, n=25, q=16	50	362	137	2	2.3
PS-28	0.6	单硬脂酸酯, n=25, q=16	100	362	137	2	2.3
PS-29	0.6	单硬脂酸酯, n=25, q=16	200	362	137	2	2.3
PS-30	0.6	单硬脂酸酯, n=45, q=16	50	362	137	2	2.3
PS-31	0.6	单硬脂酸酯, n=45, q=16	100	362	137	2	2.3
PS-32	0.6	单硬脂酸酯, n=45, q=16	200	362	137	2	2.3
PS-33	0.6	单十二烷基, n=25, q=11	50	362	137	2	2.3
PS-34	0.6	单十二烷基 n=25, q=11	100	362	137	2	2.3
PS-35	0.6	单十二烷基, n=25, q=11	200	362	137	2	2.3

[0121] ⁴由Fuso Chemical有限公司制造的FUSO HL-3 (+) ζ电位研磨剂浆料。[0122] ⁹聚乙二醇酯具有以下通式:

[0124] 其中n和q定义在表10中。

[0125] 实例11

[0126] 聚乙二醇酯CMP浆料的腐蚀速率性能

[0127] 腐蚀测试是通过将W覆盖晶片(1cm×4cm)浸入15g浆料样品中进行的。10分钟后将W晶片从测试浆料中去除。随后将溶液以9,000rpm离心20分钟以去除浆料粒子。通过ICP-OES分析上清液以测定按重量计的钨量。假设蚀刻晶片表面积为4cm², 腐蚀速率(Å/min)由W质量转换而来。腐蚀测试结果在表11中。

[0128] 表11

[0129]

浆料#	W 腐蚀速率 (Å/min)
CS-5	68
PS-24	84
PS-25	44
PS-26	47
PS-27	31
PS-28	52
PS-29	62
PS-30	34
PS-31	54
PS-32	58
PS-33	38
PS-34	67
PS-35	69

[0130] 除了浆料PS-24和PS-35, 腐蚀速率测试结果显示, 含有式(V)的聚乙二醇酯的化学机械抛光浆料比对照浆料(CS-5)更好地有效减少了含W晶片的腐蚀。