



(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 I723284 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：107132358

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 14 日

(51)Int. Cl. : C09G1/02 (2006.01)
B24B37/04 (2012.01)

C23F1/30 (2006.01)

(30)優先權：2017/09/15 美國

62/559,259

(71)申請人：美商 CMC 材料股份有限公司 (美國) CMC MATERIALS, INC. (US)
美國(72)發明人：達克利 凱文 P DOCKERY, KEVIN P. (US)；卡特 泰勒 CARTER, TYLER
(US)；卡尼斯 馬修 E CARNES, MATTHEW E. (US)；凡庫肯 潔西卡
VANKUIKEN, JESSICA (US)；辛 潘卡 SINGH, PANKAJ (IN)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201631113A

TW 201718818A

US 2010/0075501A1

審查人員：簡昭莢

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

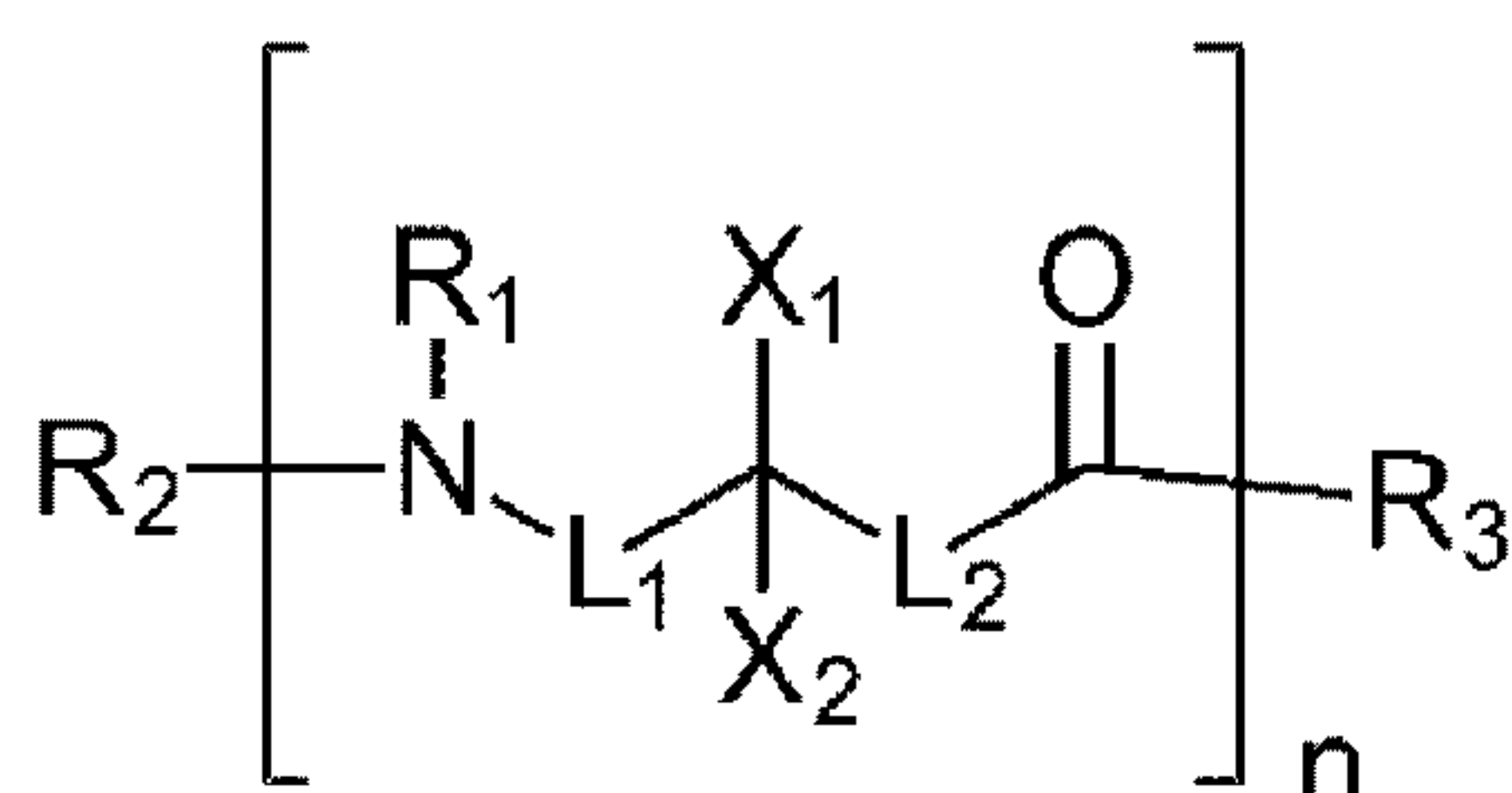
鎢化學機械拋光(CMP)之組合物

(57)摘要

本發明係關於一種拋光具有鎢層之基板之化學機械拋光組合物，其包括基於水之液體載劑、分散於該液體載劑中之研磨粒子、含鐵加速劑及具有胺基酸單體之陽離子聚合物。一種化學機械拋光包括鎢層之基板之方法，其包括使該基板與上述拋光組合物接觸、相對於該基板移動該拋光組合物、及研磨該基板以自該基板移除一部分該鎢且藉此拋光該基板。

A chemical mechanical polishing composition for polishing a substrate having a tungsten layer includes a water based liquid carrier, abrasive particles dispersed in the liquid carrier, an iron containing accelerator, and a cationic polymer having an amino acid monomer. A method for chemical mechanical polishing a substrate including a tungsten layer includes contacting the substrate with the above-described polishing composition, moving the polishing composition relative to the substrate, and abrading the substrate to remove a portion of the tungsten from the substrate and thereby polish the substrate.

特徵化學式：





公告本

I723284

【發明摘要】

【中文發明名稱】

鎢化學機械拋光(CMP)之組合物

【英文發明名稱】

COMPOSITION FOR TUNGSTEN CMP

【中文】

本發明係關於一種拋光具有鎢層之基板之化學機械拋光組合物，其包括基於水之液體載劑、分散於該液體載劑中之研磨粒子、含鐵加速劑及具有胺基酸單體之陽離子聚合物。一種化學機械拋光包括鎢層之基板之方法，其包括使該基板與上述拋光組合物接觸、相對於該基板移動該拋光組合物、及研磨該基板以自該基板移除一部分該鎢且藉此拋光該基板。

【英文】

A chemical mechanical polishing composition for polishing a substrate having a tungsten layer includes a water based liquid carrier, abrasive particles dispersed in the liquid carrier, an iron containing accelerator, and a cationic polymer having an amino acid monomer. A method for chemical mechanical polishing a substrate including a tungsten layer includes contacting the substrate with the above-described polishing composition, moving the polishing composition relative to the substrate, and abrading the substrate to remove a portion of the tungsten from the substrate and thereby polish the substrate.

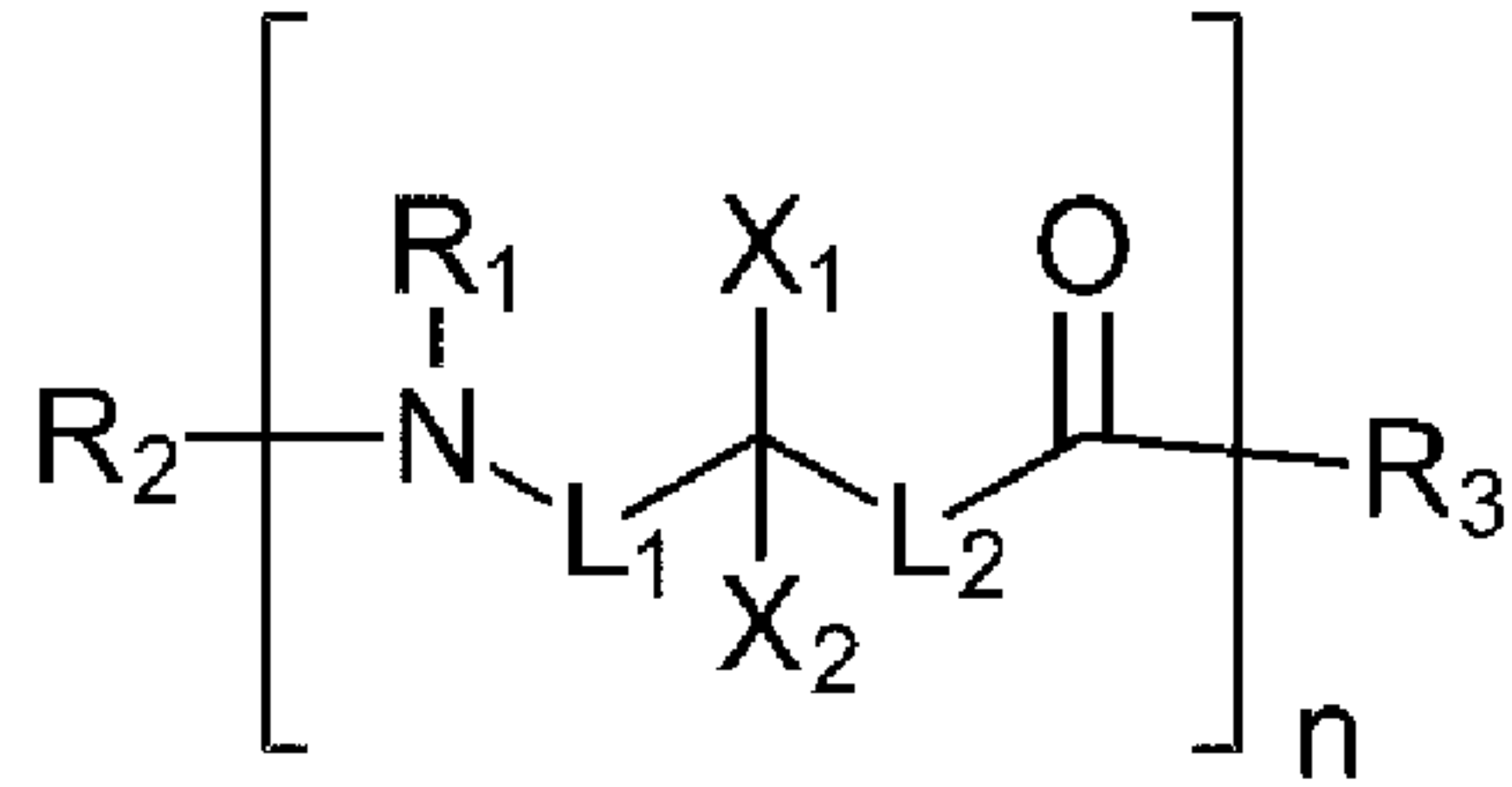
【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

鎢化學機械拋光(CMP)之組合物

【英文發明名稱】

COMPOSITION FOR TUNGSTEN CMP

【技術領域】

【先前技術】

【0001】 用於拋光(或平坦化)基板表面之化學機械拋光(CMP)組合物及方法在此項技術中為吾人所熟知。用於拋光半導體基板上之金屬層(諸如鎢)的拋光組合物(亦稱為拋光漿料、CMP漿料及CMP組合物)可包括懸浮於水溶液中之研磨粒子及化學加速劑，諸如氧化劑、螯合劑、催化劑及其類似試劑。

【0002】 在習知CMP操作中，待拋光之基板(晶圓)安裝於載體(拋光頭)上，該載體又安裝於載體總成上且在CMP設備(拋光工具)中與拋光墊接觸定位。載體總成向基板提供可控壓力，相抵於拋光墊按壓基板。基板及墊藉由外部驅動力相對於彼此移動。基板與墊之相對運動自基板表面研磨且移除一部分材料，藉此拋光基板。藉由墊與基板之相對移動之基板拋光可進一步藉由拋光組合物的化學活性(例如，藉由存在於CMP組合物中之氧化劑及其他化合物)及/或懸浮於拋光組合物中之研磨劑之機械活性輔助。

【0003】 在典型鎢插塞及互連件方法中，鎢沈積於介電質之上且在形成於其中之開口內。接著在CMP操作期間移除介電層上之過量鎢以在介電質內形成鎢插塞及互連件。由於半導體裝置特徵大小持續收縮，因此

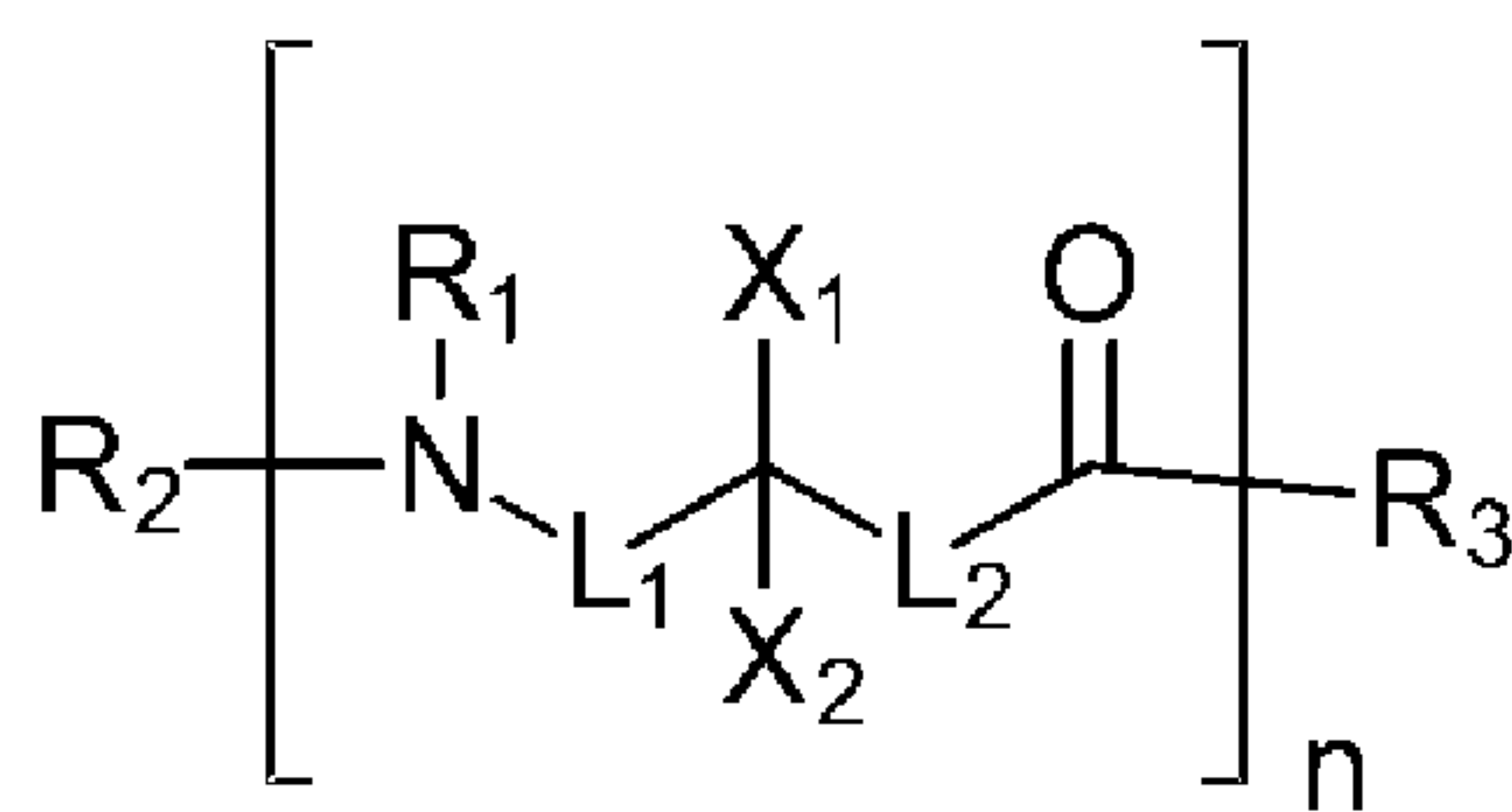
在CMP操作(例如，在鎢CMP操作)中滿足局部及完全平坦度要求已變得較困難。已知陣列侵蝕(亦稱為氧化侵蝕)、插塞及直線凹進(亦稱為凹陷)及鎢蝕刻缺陷損害平面度及總體裝置完整性。舉例而言，過度氧化侵蝕及/或凹陷可導致後續微影步驟之困難以及引起可降低電學性能之電接觸問題。鎢蝕刻/腐蝕亦可降低電學性能或甚至引起裝置失效。因此，在行業中存在對在鎢CMP操作期間提供提高之平面度之鎢CMP漿料(或組合物)的需要。

【發明內容】

【0004】 揭示一種拋光具有鎢層之基板之化學機械拋光組合物。該拋光組合物包括基於水之液體載劑、分散於該液體載劑中之研磨粒子、含鐵加速劑及具有胺基酸單體之陽離子聚合物。在一個實施例中，研磨粒子可包括膠態二氧化矽且陽離子聚合物可包括聚離胺酸。進一步揭示一種化學機械拋光包括鎢層之基板之方法。該方法可包括使該基板與上述拋光組合物接觸、相對於該基板移動該拋光組合物，及研磨該基板以自該基板移除一部分該鎢且藉此拋光該基板。

【實施方式】

【0005】 揭示一種拋光具有鎢層之基板之化學機械拋光(CMP)組合物。該拋光組合物包括基於水之液體載劑、分散於該液體載劑中之研磨粒子、含鐵加速劑及具有胺基酸單體之陽離子聚合物(在本文中亦被稱作聚胺基酸)。該CMP組合物可基本上包括任何含有胺基酸單體單元之陽離子聚合物，包括均聚物及共聚物。式(I)描繪包括胺基酸單體之例示性均聚物。共聚物包括兩種或兩種以上不同單體單元。在合適共聚物中，單體單元中之至少一者為胺基酸。



(I)

【0006】 在式(I)中， L_1 、 L_2 、 X_1 及 X_2 中之至少一者包括帶正電基團。帶正電基團之實例可包括可滴定胺基-及烷基-胺基取代基，其可在漿料pH下質子化(例如，在約2之pH下，或在約3之pH下，或在約4、5或6之pH下質子化)。帶正電基團亦可含有具有諸如四烷基銨基團之永久性正電荷之基團。其他含氮帶正電基團之非限制性實例可包括咪唑鎊基團、吡啶鎊基團及胍基團(包括可滴定及對應烷基化鹽)。其他帶正電基團可包括鎘及/或銻基團。在 X_1 及/或 X_2 含有帶正電基團之情況下， L_1 及/或 L_2 可視情況為任何鍵聯基團。在 X_1 及/或 X_2 含有帶正電基團(諸如可滴定胺基)之特定化合物中， L_1 及 L_2 為視情況存在的。在 L_1 及/或 L_2 含有帶正電基團之特定其他化合物中， X_1 及 X_2 可基本上為任何基團，例如包括氫或烷基。 R_1 、 R_2 及 R_3 可基本上為包括例如OH、H或烷基之任何合適取代基。 R_2 及 R_3 可基本上包括形成單體單元之間的鍵的任何官能基。小寫字母n用於指示由單體單元之鍵產生之聚合物的重複單元。

【0007】 如上文所指出，聚胺基酸可為諸如式(I)中所描繪之合適胺基酸單體的均聚物或以合適方式包括具有至少一種其他單體單元之合適胺基酸單體的共聚物。均聚物聚胺基酸化合物通常較佳。

【0008】 在較佳實施例中，聚胺基酸化合物包括酸解離常數(pK_a)大於約5，例如在約5至約14之範圍內或較佳在約6至約11(或約6至約8)之範圍內的可滴定基團。表1列舉若干聚胺基酸及其對應 pK_a 值。在表1中，化

化合物1-4之 pK_a 值在較佳範圍中。化合物5及6之 pK_a 值小於5。

表1

化合物	聚胺基酸	pK_a	參考文獻
1	α -聚-L-離胺酸	10.1	以實驗方式確定
2	ϵ -聚-L-離胺酸	7.2	以實驗方式確定
3	聚-L-精胺酸	12.5	<i>L. Bromberg</i> 等人, <i>Polymer</i> , 第48卷, 2007, 第7490-7498頁
4	聚-L-組胺酸	6.5	<i>D.Mavrogorgis</i> 等人, <i>Polymer Chem.</i> , 第5卷, 2014, 第6256-6277頁
5	α -聚-L-麩胺酸	4.6	<i>E. Kokufuta</i> 等人, <i>Biosystems</i> , 第10卷, 1978, 第299-306頁
6	聚-天冬胺酸	4.4	<i>E. Kokufuta</i> 等人, <i>BioSystems</i> , 第9卷, 1977, 第211-214頁

【0009】 在表1中，使用電位滴定以實驗方式確定 α -聚-L-離胺酸及 ϵ -聚-L-離胺酸(化合物1及2)之 pK_a 值。在端點(EP)模式(EP=最終 pH=pH 12)中使用配備有模型DG115-SC pH探針之Mettler-Toledo Model T5自動滴定器，在10 mL滴定管中使用作為滴定液之0.5 N KOH來進行滴定。藉由亦來自Mettler Toledo之LabX軟件驅動自動滴定器資料收集及分析。藉由混合52毫克聚離胺酸氫氨酸鹽(亦即，自Alamanda Polymers獲得之4700道爾頓MW α -聚-L-離胺酸氫氨酸鹽或自Bonding Chemical獲得之 ϵ -聚-L-離胺酸氫氨酸鹽)與2.5公克1 N硝酸(Aldrich Chemicals)及水以獲得150公克之總質量來製備聚離胺酸溶液。攪拌混合物且接著音波處理10分鐘。如上文所述，自動滴定溶液。藉由減去水基線滴定資料中之對應酸對照溶液(酸對照=水中之2.5 g之1 N硝酸至具有150g的總質量)來標準化所得滴定資料。用非線性最小平方演算法擬合所添加之標準化KOH之體積的所得標準化滴定資料與pH來提供以實驗方式確定之 pK_a 值。

【0010】 在最佳實施例中，聚胺基酸化合物可包括例如聚離胺酸、

聚精胺酸及/或聚組胺酸。研磨粒子可基本上包括任何合適研磨粒子，例如包括膠態二氧化矽。在一個實施例中，拋光組合物包括可溶性含鐵催化劑、與該含鐵催化劑結合之穩定劑、膠態二氧化矽、聚離胺酸及在約1.0至約5.0範圍內之pH。可視情況用官能化矽烷化合物處理膠態二氧化矽以給予永久性陽離子或陰離子電荷。舉例而言，用胺基矽烷化合物處理膠態二氧化矽可給予永久性正電荷。

【0011】 應瞭解，可有利地將所揭示之CMP組合物用於塊狀鎢移除及/或鎢磨光CMP操作(其在此項技術中有時稱作第一及第二步驟鎢CMP操作)。塊狀移除操作可需要較高鎢移除速率而磨光操作可需要較低缺陷水準。亦可有利地將所揭示之CMP組合物用於單步驟鎢CMP操作。不意欲將所揭示之實施例限於任何特定CMP操作。

【0012】 拋光組合物含有懸浮於液體載劑中之研磨粒子。研磨粒子可基本上包括任何合適研磨劑材料，諸如金屬氧化物粒子、金剛石粒子及/或陶瓷粒子。金屬氧化物粒子可包括例如二氧化矽及/或氧化鋁研磨粒子。陶瓷粒子可包括諸如立方氮化硼或碳化矽之材料。不相對於研磨粒子限制所揭示之實施例。

【0013】 在某些實施例中(諸如在以下所揭示之實例中)，研磨劑可包括膠態二氧化矽、熱解(煙霧狀)二氧化矽或其混合物。如本文中所使用，術語膠態二氧化矽粒子係指經由濕式製程而非產生結構上不同粒子之熱解或火焰水解方法製備之二氧化矽粒子。膠態二氧化矽粒子可為聚集或非聚集的。非聚集粒子為形狀可為球形或近似球形，但同樣可具有其他形狀(諸如一般橢圓、方形或矩形橫截面)之單獨離散粒子。聚集粒子為多種離散粒子群集或結合在一起而形成具有一般不規則形狀之聚集體的粒子。

【0014】 研磨粒子可基本上具有任何合適之粒徑。行業中可使用各種手段定義懸浮於液體載劑中之粒子的粒徑。舉例而言，粒徑可定義為涵蓋粒子之最小球面之直徑且可使用多種市售儀器來量測，例如包括CPS盤式離心機、Model DC24000HR (可獲自路易斯安納州Prairieville之CPS Instruments)或可獲自Malvern Instruments®之Zetasizer®。研磨粒子之平均粒徑可為約5 nm或更大(例如，約20 nm或更大、約40 nm或更大、約50 nm或更大或約60 nm或更大。研磨粒子可具有約200 nm或更小(例如，約160 nm或更小、約140 nm或更小、約120 nm或更小或約100 nm或更小)的平均粒徑。因此，研磨粒子可具有約5 nm至約200 nm(例如，約20 nm至約160 nm、約40 nm至約140 nm、約50 nm至約120 nm或約60 nm至約100 nm)之範圍內的平均粒徑。

【0015】 拋光組合物可基本上包括任何合適量之研磨粒子。拋光組合物通常包括約0.01重量%或更高研磨粒子(例如，約0.05重量%或更高)。更通常地，拋光組合物可包括約0.1重量%或更多(例如，約0.2重量%或更多、約0.5重量%或更多或1重量%或更多)研磨粒子。拋光組合物中之研磨粒子的量通常為約30重量%或更少，且更通常約20重量%或更少(例如，約10重量%或更少、約5重量%或更少或約3重量%或更少)。較佳地，拋光組合物中之研磨粒子的量在約0.01重量%至約30重量%，且更佳約0.05重量%至約20重量%(例如，約0.1重量%至約20重量%、約0.1重量%至約10重量%、約0.1重量%至約5重量%或約0.2重量%至約3重量%)之範圍內。

【0016】 使用液體載劑有助於將研磨劑及任何視情況選用之化學添加劑塗覆至待拋光(例如，平坦化)之基板表面。液體載劑可為包括低級醇

(例如，甲醇、乙醇等)、醚(例如，二噁烷、四氫呋喃等)、水及其混合物之任何適合載劑(例如，溶劑)。較佳地，液體載劑包含水(更佳去離子水)、基本上由水(更佳去離子水)組成，或由水(更佳去離子水)組成。

【0017】 在研磨粒子包含二氧化矽(諸如膠態或熱解二氧化矽)之實施例中，二氧化矽粒子可視情況在拋光組合物中具有正電荷。分散粒子(諸如二氧化矽粒子)上之電荷在此項技術中通常稱為 ζ 電位(或動電位)。粒子之 ζ 電位係指圍繞粒子之離子的電荷與拋光組合物之本體溶液(例如，液體載劑及溶解於其中之任何其他組分)的電荷之間的電位差。 ζ 電位通常視含水介質之pH而定。對於給定拋光組合物，粒子之等電點定義為 ζ 電位為零之pH。由於pH自等電點升高或降低，因此表面電荷(及因此 ζ 電位)相應地減少或增加(至負 ζ 電位值或正 ζ 電位值)。可使用市售測試設備來獲得分散液(諸如拋光組合物)之 ζ 電位，諸如可獲自Malvern Instruments之Zetasizer、可獲自Brookhaven Instruments之ZetaPlus ζ 電位分析器及/或可獲自Dispersion Technologies, Inc.之電聲波光譜儀。

【0018】 在某些實施例中，研磨粒子包含永久性正電荷為約6 mV或更高(例如，約10 mV或更高、約15 mV或更高或約20 mV或更高)之膠態二氧化矽粒子。拋光組合物中之膠態二氧化矽粒子可具有約50 mV或更低(例如，約45 mV或更低或約40 mV或更低)的永久性正電荷。較佳地，膠態二氧化矽粒子具有在約6 mV至約50 mV (例如，約10 mV至約45 mV、約15 mV至約40 mV、或約20 mV至約40 mV)之範圍內的永久性正電荷。

【0019】 永久性正電荷意謂二氧化矽粒子上之正電荷不容易例如經沖洗、稀釋、過濾及其類似方法逆轉。永久性正電荷可為例如陽離子化合物與膠態二氧化矽共價鍵結之結果。永久性正電荷與可逆正電荷相對，可

逆正電荷可為例如陽離子化合物與膠態二氧化矽之間的靜電相互作用之結果。

【0020】 儘管如此，如本文所使用，至少6 mV之永久性正電荷意謂在第三步驟超過濾測試後之膠態二氧化矽粒子之 ζ 電位保持高於6 mV，該第三步驟超過濾測試進一步詳細描述於共同讓渡之美國專利9,238,754中，其以全文引用之方式併入本文中。

【0021】 在拋光組合物中具有永久性正電荷之膠態二氧化矽粒子可例如經用至少一種如共同讓渡之美國專利7,994,057及9,028,572中所揭示的胺基矽烷化合物處理粒子來獲得。替代地，在拋光組合物中具有永久性正電荷之膠態二氧化矽粒子可藉由在如共同讓渡之美國專利9,422,456中所揭示的膠態二氧化矽粒子中併入化學物質(諸如胺基矽烷化合物)來獲得。

【0022】 拋光組合物為一般酸性的，其pH小於約7。拋光組合物通常具有約1或更高(例如，約1.5或更高、約2或更高、約2.5或更高或約3或更高)之pH。較佳地，拋光組合物具有約6或更低(例如約5或更低、約4.5或更低、約4或更低或約3.5或更低)之pH。拋光組合物可因此具有在約1至約6(例如，約2至約5、約2至約4.5或約2.5至約4.5)範圍內之pH。用於塊狀鎢移除之拋光組合物可較佳具有在約2至約4(例如，約2至約3.5)範圍內之pH。用於鎢磨光操作之拋光組合物可較佳具有在約3至約5(例如，約3至約4.5)範圍內之pH。拋光組合物之pH可藉由任何適合手段達成及/或維持。拋光組合物可基本上包括任何合適pH調節劑或緩衝系統。舉例而言，合適之pH調節劑可包括硝酸、硫酸、磷酸、鄰苯二甲酸、檸檬酸、己二酸、乙二酸、丙二酸、順丁烯二酸、氫氧化銨及其類似者，而合適之

緩衝劑可包括磷酸鹽、硫酸鹽、乙酸鹽、丙二酸鹽、乙二酸鹽、硼酸鹽、銨鹽及其類似者。

【0023】 視情況存在之拋光組合物之實施例可進一步包括含鐵加速劑。如本文中所使用之含鐵加速劑為在鎢CMP操作期間增加鎢移除速率之含鐵化合物。舉例而言，含鐵加速劑可包括諸如美國專利第5,958,288號及第5,980,775號中揭示之可溶性含鐵催化劑。此類含鐵催化劑可溶於液體載劑，且可包括例如三價鐵(鐵III)或二價鐵(鐵II)化合物，諸如硝酸鐵、硫酸鐵；鹵化鐵，包括氟化鐵、氯化鐵、溴化鐵及碘化鐵，以及過氧酸鐵、過溴酸鐵及過碘酸鐵；及有機鐵化合物，諸如乙酸鐵、羧酸鐵、乙醯基丙酮酸鐵、檸檬酸鐵、葡萄糖酸鐵、丙二酸鐵、乙二酸鐵、鄰苯二甲酸鐵及丁二酸鐵及其混合物。

【0024】 諸如美國專利第7,029,508號及第7,077,880號中所揭示，含鐵加速劑亦可包括與膠態二氧化矽粒子表面結合(例如，塗佈或鍵結)之含鐵活化劑(例如，自由基產生化合物)或含鐵催化劑。舉例而言，含鐵加速劑可與膠態表面粒子之表面上之矽烷醇基團鍵結。

【0025】 拋光組合物中含鐵加速劑之量可視所用氧化劑及加速劑之化學形式而變化。當使用較佳氧化劑過氧化氫(或其類似物)且使用可溶性含鐵催化劑(諸如硝酸鐵)時，催化劑可以足以提供以組合物之總重量計約0.5至約3000 ppm範圍內Fe之量存在於組合物中。拋光組合物可包括約1 ppm Fe或更多(例如，約2 ppm或更多、約5 ppm或更多或約10 ppm或更多)。拋光組合物較佳包括約500 ppm Fe或更少(例如，約200 ppm或更少、約100 ppm或更少或約50 ppm或更少)。拋光組合物可因此包括約1至約500 ppm範圍內Fe (例如，約2至約200 ppm、約5至約100 ppm或約10

至約50 ppm)。用於塊狀鎢移除之拋光組合物可較佳包括約5至約50 ppm Fe (例如，約10至約40 ppm Fe)。用於鎢磨光操作之拋光組合物可較佳包括約0.5至約20 ppm Fe (例如，約1至約10 ppm Fe)。

【0026】 包括含鐵加速劑之拋光組合物的實施例可進一步包括穩定劑。在無此類穩定劑之情況下，含鐵加速劑及氧化劑(若存在)可以隨時間快速降解氧化劑之方式反應。穩定劑之添加傾向於降低含鐵加速劑之有效性，使得添加至拋光組合物之穩定劑類型及量之選擇可能對CMP效能具有顯著影響。穩定劑之添加可能導致在抑制加速劑與氧化劑(若存在)反應的同時允許加速劑保留充分活性，以便促進快速鎢拋光速率之穩定劑/加速劑複合物的形成。

【0027】 適用之穩定劑包括磷酸、有機酸、磷酸鹽化合物、腈化物及結合至金屬且降低其對過氧化氫分解之反應性的其他配位體及其混合物。酸穩定劑可以其共軛物形式使用，例如可使用羧酸鹽代替羧酸。本文用以描述適用穩定劑之術語「酸」亦意謂酸穩定劑之共軛鹼。舉例而言，術語「己二酸」意謂己二酸及其共軛鹼。穩定劑可單獨或以組合形式使用，且顯著降低氧化劑(諸如過氧化氫)之分解速率。

【0028】 較佳穩定劑包括磷酸、乙酸、鄰苯二甲酸、檸檬酸、己二酸、乙二酸、丙二酸、天冬胺酸、丁二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、順丁烯二酸、戊烯二酸、黏康酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、丙二胺四乙酸(PDTA)及其混合物。可將較佳穩定劑以約每含鐵加速劑1當量至約3.0重量百分比或更高(例如，約3至約10當量)範圍內之量添加至本發明之組合物中。如本文中所使用，術語「當量/含鐵加速劑」意謂一個穩定劑分子/組合物中之鐵離子。舉例而言，每含鐵加速劑2

當量意謂兩個穩定劑分子用於各催化劑離子。

【0029】 拋光組合物可視情況進一步包括氧化劑。可在漿料製造過程期間或僅在CMP操作之前將氧化劑添加至拋光組合物中(例如，在位於半導體製造設備之槽中)。較佳氧化劑包括無機或有機過化合物。如本文中所定義之過化合物為含有至少一個過氧基(-O--O-)之化合物或含有處於其最高氧化態的元素的化合物。含有至少一個過氧基之化合物之實例包括(但不限於)過氧化氫及其加合物(諸如過氧化脲及過碳酸鹽)、有機過氧化物(諸如過氧化苯甲醯、過氧乙酸及二第三丁基過氧化物)、單過氧硫酸鹽(SO_5^-)、二過氧硫酸鹽(S_2O_8^-)及過氧化鈉。含有處於其最高氧化態之元素的化合物之實例包括(但不限於)過碘酸、過碘酸鹽、過溴酸、過溴酸鹽、過氯酸、過氯酸鹽、過硼酸及過硼酸鹽及高錳酸鹽。最佳氧化劑為過氧化氫。

【0030】 氧化劑可以例如約0.1至約10重量百分比範圍內之量存在於拋光組合物中。在使用過氧化氫氧化劑及可溶性含鐵加速劑之較佳實施例中，氧化劑可以約0.1至約6重量百分比(例如，約0.2至約5重量百分比、約0.3至約4重量百分比或約0.5至約3重量百分比)範圍內之量存在於拋光組合物中。

【0031】 拋光組合物在液體載劑中進一步包括呈溶液狀態之具有胺基酸單體單元的陽離子聚合物(在本文中亦稱作聚胺基酸化合物)。應瞭解，聚胺基酸化合物為衍生自胺基酸單體之聚合物。聚胺基酸化合物意欲抑制鎢插塞及直線凹進(亦即，凹陷)且特定言之鎢直線凹進(互連件)以及減少陣列侵蝕。合適之聚胺基酸化合物可進一步(儘管非必要)抑制鎢蝕刻。基本上可採用任何合適之聚胺基酸，例如上文根據式(I)所揭示者。

此類合適聚胺基酸可包括聚精胺酸、聚鳥胺酸、聚組胺酸及聚離胺酸。較佳聚胺基酸化合物包括聚離胺酸、聚精胺酸及聚組胺酸。最佳聚胺基酸化合物包括聚離胺酸。

【0032】 應理解，聚離胺酸可包括由D-離胺酸及/或L-離胺酸構成之 ϵ -聚離胺酸及/或 α -聚離胺酸。聚離胺酸可因此包括 α -聚-L-離胺酸、 α -聚-D-離胺酸、 ϵ -聚-L-離胺酸、 ϵ -聚-D-離胺酸及其混合物。在某些較佳實施例中，聚離胺酸為 ϵ -聚-L-離胺酸。應進一步理解，聚胺基酸化合物(或多種聚胺基酸化合物)可以任何可獲取之形式(例如，共軛酸或共軛鹼)使用，且可使用聚胺基酸之鹽形式代替(或另加)聚胺基酸。在此上下文中用以描述適用聚胺基酸添加劑之術語「酸」欲意謂聚胺基酸及可藉由調節pH以改質可能存在之任何可滴定官能基而獲取的任何形式。此類形式包括其共軛鹼或共軛酸及其任何其他鹽。舉例而言，術語「聚離胺酸」意謂聚離胺酸胺基酸以及由質子化胺官能基形成之其共軛酸。

【0033】 聚胺基酸化合物基本上具有任何合適分子量及聚合度分佈性。舉例而言，聚胺基酸之分子量可在約1至約100 kDa之範圍內。然而，應理解，所揭示之實施例不受聚胺基酸化合物之分子量或聚合度分佈性之限制。

【0034】 拋光組合物中之聚胺基酸化合物的量可視所用特定聚胺基酸、所用氧化劑及加速劑之化學形式而變化。當使用較佳聚胺基酸、聚離胺酸(例如， ϵ -聚-L-離胺酸)且使用較佳過氧化氫氧化劑及可溶性含鐵催化劑時，聚離胺酸可以組合物之總重量計以約1至約1000 ppm範圍內之量存在於組合物中。拋光組合物較佳包括約1 ppm聚離胺酸或更多(例如，約5 ppm或更多、約10 ppm或更多、約15 ppm或更多或約20 ppm或更多)。拋

光組合物較佳包括約1000 ppm聚離胺酸或更少(例如，約500 ppm或更少、約200 ppm或更少、約100 ppm或更少、約75 ppm或更少、約50 ppm或更少或約25 ppm或更少)。拋光組合物可因此包括約1至約1000 pp範圍內聚離胺酸(例如，約1至約500 ppm、約1至約200 ppm、約1至約100 ppm、約1至約50 ppm、約5至約500 ppm、約5至約200 ppm、約5至約100 ppm、約5至約50 ppm或約5至約25 ppm聚離胺酸)。

【0035】 拋光組合物可視情況包括提供進一步鎢蝕刻抑制(亦即，除了由聚胺基酸提供之任何鎢蝕刻抑制以外)之化合物。此類視情況選用之化合物(當包括時)意欲在抑制固體鎢轉換為可溶性鎢化合物的同時，允許經由CMP操作有效移除固體鎢。可能適用之化合物類別包括具有含氮官能基(諸如含氮雜環)、烷基銨離子、胺基烷基及胺基酸之化合物。鎢蝕刻之合適抑制劑較詳細地揭示於美國專利第6,136,711及9,238,754中。

【0036】 拋光組合物可視情況進一步包括殺生物劑。殺生物劑可包括任何合適殺生物劑，例如異噻唑啉酮殺生物劑。拋光組合物中之殺生物劑的量通常在約1 ppm至約50 ppm，且較佳約1 ppm至約20 ppm之範圍內。

【0037】 拋光組合物可使用任何適合技術製備，其中許多為熟習此項技術者已知。拋光組合物可以分批或連續方法製備。一般而言，拋光組合物可藉由按任何次序組合其組分來製備。如本文中所使用之術語「組分」包括單一成份(例如，研磨粒子、含鐵加速劑、聚胺基酸等)。

【0038】 舉例而言，二氧化矽可分散於水性液體載劑中。接著可添加其他組分(諸如含鐵加速劑、穩定劑、聚胺基酸以及殺生物劑)且藉由能夠將組分併入至拋光組合物中的任何方法混合。可在製備拋光組合物期間

之任何時間添加氧化劑。舉例而言，可在使用之前製備拋光組合物，其中僅在CMP操作之前(例如，在CMP操作之約1分鐘內，或約10分鐘內，或約1小時內，或約1天內，或約1週內)添加一或多種組分(諸如氧化劑)。亦可藉由在CMP操作期間在基板表面(例如，在拋光墊上)混合組分來製備拋光組合物。

【0039】 本發明之拋光組合物亦可提供為意欲在使用之前用適量水稀釋之濃縮物。在此類實施例中，拋光組合物濃縮物可包含一定量之研磨粒子、聚胺基酸化合物、視情況選用之含鐵加速劑及穩定劑、視情況選用之殺生物劑及水，含或不含氧化劑，以使得使用適量水及氧化劑(若其未以適量已經存在)稀釋濃縮物時，拋光組合物之每一組分將以在上文針對每一組分所列舉之適當範圍內的量存在於拋光組合物中。舉例而言，研磨粒子、聚胺基酸化合物及視情況選用之含鐵加速劑及穩定劑可各自以高於上文針對每一組分所列舉之濃度約2倍(例如，約3倍、約4倍或約5倍)的量存在於拋光組合物中，使得當用等體積之(例如，分別1等體積之水、2等體積之水、3等體積之水或甚至4等體積之水)與適含量之氧化劑一起稀釋濃縮物時，每一組分將以在上文針對每一組分所闡述之範圍內之量存在於拋光組合物中。另外，如將由一般技術者所理解，濃縮物可含有存在於最終拋光組合物中之適當分率的水，以確保其他組分至少部分或完全溶解於濃縮物中。

【0040】 儘管本發明之拋光組合物可用於拋光任何基板，但拋光組合物在拋光包含至少一種包括鎢之金屬及至少一種介電材料之基板中特別適用。鎢層可沈積於一或多個例如包括鈦及/或氮化鈦(TiN)的障壁層上。介電層可為金屬氧化物，諸如衍生自正矽酸四乙酯(TEOS)、多孔金屬氧

化物、多孔或無孔經碳摻雜之氧化矽、經氟摻雜之氧化矽、玻璃、有機聚合物、經氟化之有機聚合物或任何其他適合的高k或低k絕緣層之氧化矽層。

【0041】 本發明之拋光方法尤其適合於與化學機械拋光(CMP)裝置結合使用。通常，裝置包括壓板，其在使用時處於運動中且具有由軌道、線性或圓周運動產生之速度；拋光墊，其與壓板接觸且在運動時隨壓板移動；及載體，其固持待藉由接觸且相對於拋光墊表面移動而拋光之基板。基板之拋光藉由使基板與拋光墊及本發明之拋光組合物接觸而置放且接著相對於基板移動拋光墊來進行，以便研磨至少一部分基板(諸如鎢、鈦、氮化鈦及/或如本文中所描述之介電材料)以拋光基板。

【0042】 基板可用化學機械拋光組合物與任何合適拋光墊(例如，拋光表面)平坦化或拋光。合適拋光墊包括例如編織及非編織拋光墊。此外，合適拋光墊可包含具有不同密度、硬度、厚度、可壓縮性、在壓縮後反彈之能力及壓縮模數之任何合適聚合物。合適聚合物包括(例如)聚氯乙烯、聚氟乙烯、耐綸、碳氟化合物、聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚乙烯、聚醯胺、聚胺甲酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯、其共形成產物及其混合物。

【0043】 應理解，本發明包括多個實施例。此等實施例包括(但不限於)以下實施例。

【0044】 在第一實施例中，一種化學機械拋光組合物包括：基於水之液體載劑；分散於該液體載劑中之研磨粒子、含鐵加速劑；及具有胺基酸單體單元之陽離子聚合物。

【0045】 第二實施例可包括第一實施例，其中該研磨粒子包含膠態

二氧化矽研磨劑。

【0046】 第三實施例可包括第二實施例，其中該膠態二氧化矽研磨劑之永久性正電荷為至少10 mV。

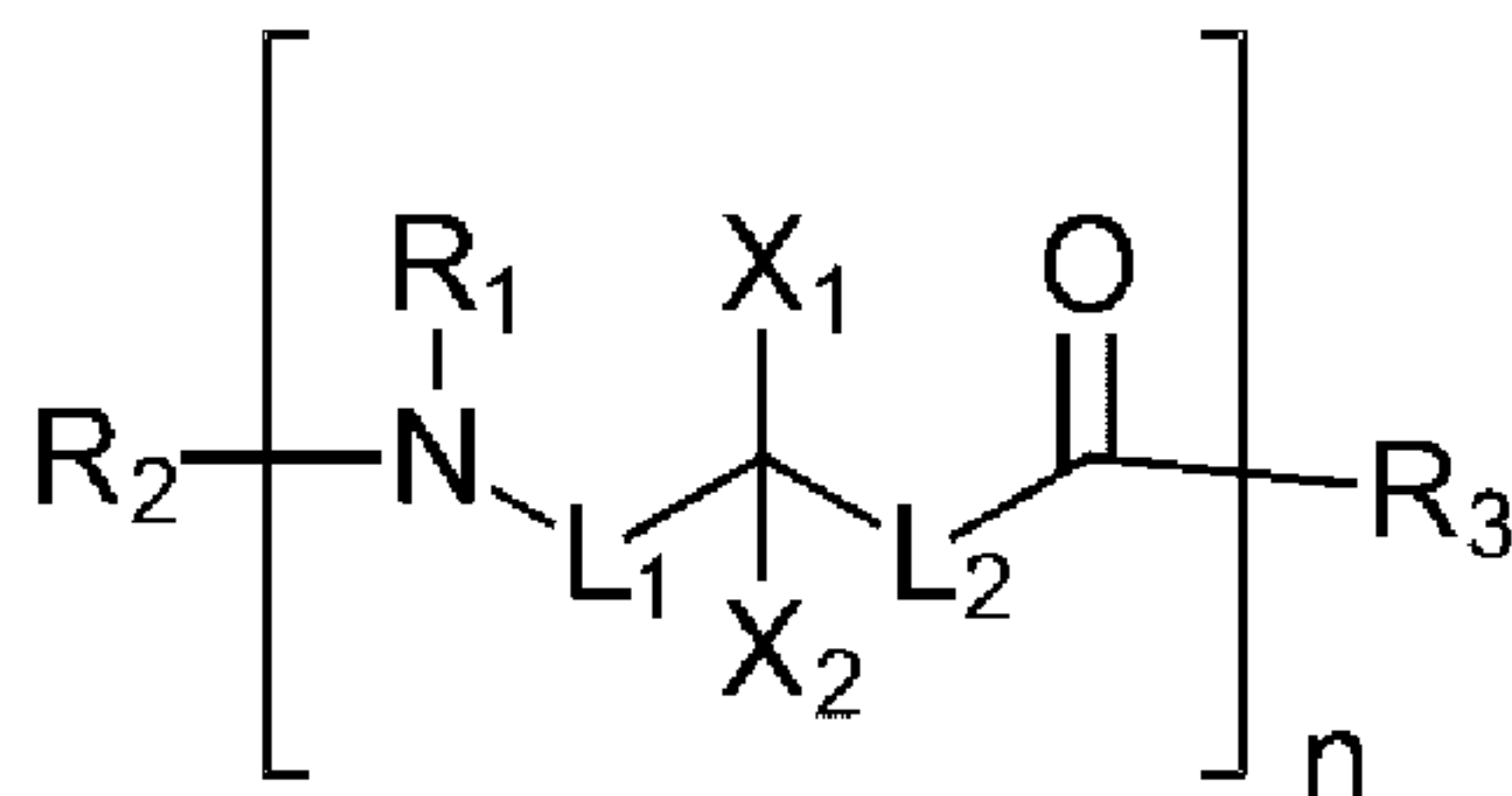
【0047】 第四實施例可包括前三個實施例中之任一者，其中該含鐵加速劑包含可溶性含鐵催化劑。

【0048】 第五實施例可包括第四實施例且進一步包括與該可溶性含鐵催化劑結合之穩定劑，該穩定劑選自由以下組成之群：磷酸、鄰苯二甲酸、檸檬酸、己二酸、乙二酸、丙二酸、天冬胺酸、丁二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、順丁烯二酸、戊烯二酸、黏康酸、乙二胺四乙酸、丙二胺四乙酸及其混合物。

【0049】 第六實施例可包括前五個實施例中之任一者且進一步包括過氧化氫氧化劑。

【0050】 第七實施例可包括前六個實施例中之任一者且具有在約1.0至約5.0範圍內之pH。

【0051】 第八實施例可包括前七個實施例中之任一者，其中該陽離子聚合物包含根據以下式之化合物



【0052】 其中L₁、L₂、X₁及X₂中之至少一者包括帶正電基團且R₁、R₂及R₃為H、OH或烷基。

【0053】 第九實施例可包括第八實施例，其中該陽離子聚合物之酸解離常數(pK_a)大於約5。

【0054】 第十實施例可包括第八實施例，其中該陽離子聚合物之酸

解離常數(pK_a)為6至11。

【0055】 第十一實施例可包括第八實施例，其中該陽離子聚合物包含聚離胺酸、聚精胺酸及聚組胺酸中之至少一者。

【0056】 第十二實施例可包括第十一實施例，其中該陽離子聚合物包含聚離胺酸。

【0057】 第十三實施例可包括第十二實施例，其中該陽離子聚合物包含 ϵ -聚-L-離胺酸。

【0058】 第十四實施例可包括包括按該陽離子聚合物之重量計約1至約200 ppm之第八實施例。

【0059】 第十五實施例可包括包括按該陽離子聚合物之重量計約5至約50 ppm之第八實施例。

【0060】 第十六實施例可包括第八實施例，其中陽離子聚合物具有在約1至約100 kDa之範圍內的分子量。

【0061】 在第十七實施例中，一種化學機械拋光組合物包括：基於水之液體載劑；分散於該液體載劑中之膠態二氧化矽研磨粒子、可溶性含鐵催化劑；與該可溶性含鐵催化劑結合之穩定劑；具有胺基酸單體單元之陽離子聚合物，該陽離子聚合物包含聚離胺酸、聚精胺酸及聚組胺酸中之至少一者；其中該組合物具有在約1至約5範圍內之pH。

【0062】 第十八實施例可包括第十七實施例，其中該陽離子聚合物為聚離胺酸。

【0063】 在第十九實施例中，一種化學機械拋光包括鎢層之基板之方法包括(a)使該基板與包含以下之拋光組合物接觸：(i)基於水之液體載劑；(ii)分散於該液體載劑中之研磨粒子；(iii)含鐵加速劑；及(iv)具有胺

基酸單體單元之陽離子聚合物；(b)相對於該基板移動該拋光組合物；及(c)研磨該基板以自該基板移除一部分該鎢且藉此拋光該基板。

【0064】 第二十實施例可包括第十九實施例，其中該研磨粒子包含永久性正電荷為至少10 mV之膠態二氧化矽。

【0065】 第二十一實施例可包括第十九或第二十實施例，其中：(i)該含鐵加速劑包含可溶性含鐵催化劑；及(ii)該拋光組合物進一步包含與該可溶性含鐵催化劑結合之穩定劑，該穩定劑選自由以下組成之群：磷酸、鄰苯二甲酸、檸檬酸、己二酸、乙二酸、丙二酸、天冬胺酸、丁二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、順丁烯二酸、戊烯二酸、黏康酸、乙二胺四乙酸、丙二胺四乙酸及其混合物。

【0066】 第二十二實施例可包括第十九至第二十一實施例中之任一者，其中：(i)該拋光組合物進一步包含過氧化氫氧化劑；及(ii)該拋光組合物具有在約1.0至約5.0範圍內之pH。

【0067】 第二十三實施例可包括第十九至第二十二實施例中之任一者，其中該陽離子聚合物包含聚離胺酸、聚精胺酸及聚組胺酸中之至少一者。

【0068】 第二十四實施例可包括第二十三實施例，其中該陽離子聚合物包含聚離胺酸。

【0069】 第二十五實施例可包括第二十三實施例，其包括按重量計約1至約200 ppm之該陽離子聚合物之。

【0070】 以下實例進一步說明本發明，但當然不應解釋為以任何方式限制其範疇。

實例1

【0071】 將九份拋光組合物製備(對照組A及B及實例1A、1B、1C、1D、1E、1F及1G)為即將使用之前用水稀釋2:1倍之濃縮物。組合物1A-1G包括各種濃度之 ϵ -聚-L-離胺酸(範圍30至3000 ppm重量)。九份拋光組合物中之每一者藉由將經濃縮之膠態二氧化矽(諸如可商購自Akzo Nobel、Fuso及Nalco)添加至包括丙二酸、硝酸鐵、TBAH(氫氧化四丁銨)、適當數量之 ϵ -聚-L-離胺酸及Kathon®殺生物劑之混合物中來製備。膠態二氧化矽具有120 nm之平均粒徑。對照組A不包括 ϵ -聚-L-離胺酸。對照組B包括3000 ppm重量離胺酸代替 ϵ -聚-L-離胺酸。九份拋光組合物中之每一者包括2700 ppm重量四丁基氫氧化銨(TBAH)、81 ppm重量丙二酸、3.7 ppm重量九水合硝酸鐵($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、7.5重量百分比膠態二氧化矽及15 ppm重量Kathon LX。使用硝酸將pH調節至3.05。 ϵ -聚-L-離胺酸之濃度如下文較詳細地描述而變化。

【0072】 評估上述九份拋光組合物中之每一者之鎢蝕刻速率。此實例表明 ϵ -聚-L-離胺酸對鎢蝕刻速率之影響。為了獲得各拋光組合物之鎢蝕刻速率，首先將組合物稀釋為一份拋光組合物比兩份去離子水。接著將拋光組合物加熱至45°C，其後添加過氧化氫至0.5重量百分比之濃度。在等待5分鐘以便溫度返回至45°C之後，將具有鎢層之兩吋晶圓浸沒於拋光組合物(鎢側向上)5分鐘。經由在拋光組合物中浸沒之前及之後進行之電阻率量測測定鎢移除速率。

【0073】 鎢蝕刻速率顯示於表2中。對照組A不包括 ϵ -聚-L-離胺酸或離胺酸。對照組B不包括 ϵ -聚-L-離胺酸及1000 ppm重量離胺酸(在稀釋之後)。組合物1A-1G包括如表2中所指示之10 ppm (1A)、25 ppm (1B)、50 ppm (1C)、100 ppm (1D)、250 ppm (1E)、500 ppm (1F)及1000 ppm

(1G)之 ϵ -聚-L-離胺酸。表2中列出之所有 ϵ -聚-L-離胺酸濃度均為在用去離子水2:1倍稀釋之後。

表2

拋光組合物	[ϵ -聚-L-離胺酸]，ppm(重量)	W蝕刻速率，Å/min
對照組A	0	143.7
對照組B	0	28.3
1A	10	120.9
1B	25	150.4
1C	50	6.9
1D	100	2.6
1E	250	1.6
1F	500	0.4
1G	1000	2.1

【0074】 如自表2中列舉之結果顯而易見，包括在50至1000 ppm重量範圍內之 ϵ -聚-L-離胺酸濃度的組合物1C至1G展現二十分之一之W蝕刻速率或小於對照組A(無抑制劑)的W蝕刻速率及四分之一之W蝕刻速率或小於對照組B (1000 ppm重量離胺酸)的W蝕刻速率。

實例2

【0075】 製備二十四份拋光組合物(實例2A至2X)。所製備之拋光組合物除添加劑類型及濃度之外係相同的。量測每一拋光組合物之鎢蝕刻速率，同時評估添加劑之影響。使用如上文實例1中所述之同一程序來量測鎢蝕刻速率(同時亦如實例1中所述，將過氧化氫添加至0.5重量百分比之濃度)。

【0076】 藉由將經濃縮之膠態二氧化矽(Fuso® PL-2)添加至包括丙二酸、硝酸鐵及Kathon®殺生物劑之混合物中來製備拋光組合物中之每一者，使得膠態二氧化矽濃度為3.0重量百分比。拋光組合物中之每一者包

括25 ppm重量丙二酸、12 ppm重量九水合硝酸鐵($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)及15 ppm重量)Kathon LX。使用硝酸將pH調節至2.5。接著在蝕刻測試之前將適當添加劑化合物添加至拋光組合物中。添加劑濃度為50或100 ppm重量。

【0077】表3列舉添加劑化合物及對應濃度以及針對每一拋光組合物量測之鎢蝕刻速率。如自表3中列舉之結果顯而易見，包括 ϵ -聚離胺酸及 α -聚離胺酸添加劑之拋光組合物2A/2B、2O/2P及2Q/2R展現極低鎢靜態蝕刻速率。此外，包括聚組胺酸及聚精胺酸添加劑之拋光組合物2S/2T及2W/2X亦展現極低鎢靜態蝕刻速率。

表3

拋光組合物	添加劑濃度，ppm(重量)	W蝕刻速率，Å/min
2A	50 ppm ϵ -聚離胺酸	0
2B	100 ppm ϵ -聚離胺酸	1.1
2C	50 ppm聚乙二醇	142.6
2D	100 ppm聚乙二醇	158.4
2E	50 ppm聚乙炔吡咯啉酮	113.6
2F	100 ppm聚乙炔吡咯啉酮	115.6
2G	50 ppm聚丙烯酸	289.7
2H	100 ppm聚丙烯酸	203.5
2I	50 ppm聚乙二醇	136.9
2J	100 ppm聚乙二醇	133.9
2K	50 ppm聚天冬胺酸	338
2L	100 ppm聚天冬胺酸	318.5
2M	50 ppm聚麩胺酸	289.2
2N	100 ppm聚麩胺酸	321.3
2O	50 ppm α -聚離胺酸，4 kDa MW	1.3
2P	100 ppm α -聚離胺酸，4 kDa MW	3.7
2Q	50 ppm α -聚離胺酸，66 kDa MW	30.5
2R	100 ppm α -聚離胺酸，66 kDa MW	4.9
2S	50 ppm聚組胺酸	2.7

拋光組合物	添加劑濃度，ppm(重量)	W蝕刻速率，Å/min
2T	100 ppm聚組胺酸	1.7
2U	50 ppm聚甘胺酸	137.7
2V	100 ppm聚甘胺酸	233.7
2W	50 ppm聚精胺酸	1.8
2X	100 ppm聚精胺酸	1.4

實例3

【0078】 在此實例中評估三份拋光組合物之鎢拋光速率及直線凹進(凹陷)。此實例表明在鎢CMP操作期間聚離胺酸對凹陷之抑制性影響。使用與上文關於實例1所述類似之程序獲得CMP組合物(其中將經濃縮之膠態二氧化矽添加至包括丙二酸及硝酸鐵之混合物)。三份拋光組合物中之每一者包括445 ppm重量丙二酸、206 ppm重量九水合硝酸鐵($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、0.33重量百分比之陽離子、胺基矽烷處理之膠態二氧化矽(如美國專利第7,994,057及9,028,572中所揭示製備)、15 ppm重量Kathon LX及2.0重量百分比pH為2.3之過氧化氫(使用硝酸調節之pH)。處理之膠態二氧化矽具有120 nm之平均粒徑。對照組C拋光組合物不包括其他成份。對照組D拋光組合物包括25 ppm重量之陽離子聚合物聚二烯丙基二甲基氯化銨(聚DADMAC)。拋光組合物3A包括25 ppm重量之 ϵ -聚-L-離胺酸。

【0079】 藉由拋光毯覆式鎢晶圓來獲得鎢拋光速率。藉由用組合之鈦/氮化鈦障壁層(可獲自Silyb Wafer Services)拋光2k Silyb 854鎢圖案化晶圓來獲得直線凹進值。在2.0 psi之壓力、115 rpm之壓板速度及121 rpm之頭速度下，使用Mirra[®] CMP拋光工具及NexPlanar[®] E6088拋光墊來拋光晶圓。漿料流動速率為90 ml/min。將每一圖案化晶圓拋光至光學端點加額外30%過度拋光。使用原子力顯微鏡(AFM)表面輪廓儀跨越1×1微米直線特徵量測來獲得直線凹進值。鎢拋光速率及直線凹進值顯示於表

4中。

表4

拋光組合物	W拋光速率，Å/min	直線凹進，Å
對照組C	3590	438
對照組D	2840	305
3A	2900	115

【0080】 如自表4中列舉之結果顯而易見，使用 ϵ -聚-L-離胺酸降低直線凹進與對照組C相比達幾乎四倍及與對照組D相比達幾乎三倍。

實例4

【0081】 在此實例中評估九份拋光組合物之鎢拋光速率及直線凹進(凹陷)。此實例表明在鎢CMP操作期間陽離子聚胺基酸對凹陷之影響。使用與上文關於實例1所述類似之程序獲得CMP組合物(其中將經濃縮之膠態二氧化矽添加至包括丙二酸及硝酸鐵之混合物)。拋光組合物中之每一者包括445 ppm重量丙二酸、206 ppm重量九水合硝酸鐵($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、0.33重量百分比之陽離子、胺基矽烷處理之膠態二氧化矽(如美國專利第7,994,057及9,028,572中所揭示製備)、15 ppm重量Kathon LX及2.0重量百分比pH為2.3之過氧化氫(使用硝酸調節之pH)。處理之膠態二氧化矽具有120 nm之平均粒徑。

【0082】 對照組C拋光組合物不包括其他成份。對照組E拋光組合物包括500 ppm重量L-離胺酸。其他拋光組合物含有劑量經調節以使得所有化合物均以等莫耳量之單體存在之聚合物(或抑制劑)。對照組F拋光組合物包括8.6 ppm重量之 α -聚-L-天冬胺酸。對照組G拋光組合物包括9.3 ppm重量之 α -聚-L-麩胺酸。

【0083】 拋光組合物4A-4E分別包括10 ppm重量之 α -聚-L-離胺酸

(4A)、10 ppm重量之 α -聚-D-離胺酸(4B)、11.5 ppm重量之 α -聚-L-精胺酸氫氨酸鹽(4C)、10 ppm重量之4700道爾頓MW α -聚-L-離胺酸氫氨酸鹽(4D)及12.5 ppm重量之66,000 Da MW α -聚-L-離胺酸氫溴酸鹽(4E)。表5示出對照組F、對照組G及組合物4A至4E之聚胺基酸 pK_a 值。自表1獲得此等值。假定組合物4B及4E之值與表1中給出之組合物4D的值相同。

【0084】 藉由拋光毯覆式鎢晶圓來獲得鎢拋光速率。藉由用氫化鈦障壁層(可獲自Silyb Wafer Services)拋光2k Silyb 854鎢圖案化晶圓來獲得直線凹進值。在2.0 psi之壓力、115 rpm之壓板速度及121 rpm之頭速度下，使用Mirra® CMP拋光工具及NexPlanar® E6088拋光墊來拋光晶圓。漿料流動速率為90 ml/min。將各圖案化晶圓拋光至光學端點加額外30%過度拋光。使用原子力顯微鏡(AFM)表面輪廓儀跨越1×1微米直線特徵量測來獲得直線凹進值。鎢拋光速率及直線凹進值顯示於表5中。

表5

拋光組合物	pKa	W拋光速率(Å/min)	鎢直線凹進(Å)
對照組C	N/A	3056	400
對照組E	N/A	1065	92
對照組F	4.4	2513	306
對照組G	4.6	2604	290
4A	7.2	2135	-54
4B	10.1	2390	77
4C	12.1	2345	181
4D	10.1	2406	119
4E	10.1	2405	145

附註：W凹進之典型量測不確定度為 $\pm 50 \text{ \AA}$ 。

【0085】 如自表5中列舉之結果顯而易見，與不含抑制劑之實例(對照組C)相比，使用 $pK_a < 5$ 之非陽離子聚胺基酸(對照組F & G)不顯著減少

鎢直線凹進。同時，非聚合胺基酸L-離胺酸(對照組E)將直線凹進減少至與拋光組合物4B-4E相同之程度，觀測到鎢移除速率降低超過50%。相對於對照組E，與對照組C在鎢拋光速率中無對應降低相比，拋光組合物4A至4E在直線凹進中達成顯著減少。在最佳實例中，使用 ϵ -聚-L-離胺酸產生鎢突起(負向凹進)，其為多種整合方案之高度理想特徵。比較實例4B、4D及4E進一步表明對聚合物分子量及立體化學之改變不顯著影響鎢CMP效能。

實例5

【0086】 在此實例中評估五份拋光組合物之鎢拋光速率及直線凹進(凹陷)。此實例表明在鎢CMP操作期間 ϵ -聚-L-離胺酸濃度對鎢拋光速率及凹陷之影響。使用與上文關於實例1所述類似之程序獲得CMP組合物(其中將經濃縮之膠態二氧化矽添加至包括丙二酸及硝酸鐵之混合物)。拋光組合物中之每一者包括445 ppm重量丙二酸、206 ppm重量九水合硝酸鐵($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、0.33重量百分比之陽離子、胺基矽烷處理之膠態二氧化矽(如美國專利第7,994,057及9,028,572中所揭示製備)、15 ppm重量Kathon LX及2.0重量百分比pH為2.3(使用硝酸調節之pH)之過氧化氫。處理之膠態二氧化矽具有120 nm之平均粒徑。對照組C拋光組合物不包括其他成份(亦即，不包括 ϵ -聚-L-離胺酸)。如表6中所指示，拋光組合物5A-5D包括12 ppm (5A)、25 ppm (5B)、50 ppm(5C)及75 ppm (5D) ϵ -聚-L-離胺酸。

【0087】 藉由拋光毯覆式鎢晶圓來獲得鎢拋光速率。藉由用氮化鈦障壁層(可獲自Silyb Wafer Services)拋光2k Silyb 854鎢圖案化晶圓來獲得直線凹進值。在2.0 psi之壓力、115 rpm之壓板速度及121 rpm之頭速

度下，使用Mirra[®] CMP拋光工具及NexPlanar[®] E6088拋光墊來拋光晶圓。漿料流動速率為90 ml/min。將各圖案化晶圓拋光至光學端點加額外30%過度拋光。使用原子力顯微鏡(AFM)表面輪廓儀跨越1×1微米直線特徵量測來獲得直線凹進值。鎢拋光速率及直線凹進值顯示於表6中。

表6

拋光組合物	ϵ -聚-L-離胺酸(ppm)	W拋光速率($\text{\AA}/\text{min}$)	鎢直線凹進(\AA)
對照組C	0	3056	400
5A	12	2058	50
5B	25	1683	-20
5C	50	554	-20
5E	75	514	無端點

【0088】 如自表6中列舉之結果顯而易見， ϵ -聚-L-離胺酸之添加顯著減少鎢直線凹進。在此特定例示性調配物中， ϵ -聚-L-離胺酸濃度小於或等於25 ppm之組合物為較佳。

實例6

【0089】 在此實例中評估兩份磨光拋光組合物之鎢、TEOS及圖案化場氧化物拋光速率以及直線侵蝕及直線凹進(凹陷)。此實例表明在鎢磨光CMP操作期間 ϵ -聚-L-離胺酸對減少直線侵蝕之影響。兩份拋光組合物中之每一者包括100 ppm重量丙二酸、54 ppm重量九水合硝酸鐵($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、2重量百分比之陽離子膠態二氧化矽(如共同讓渡之美國專利第9,422,456之實例13中所揭示製備)、15 ppm重量Kathon LX及0.80重量百分比pH為4.4(使用硝酸調節之pH)之過氧化氫。拋光組合物7A亦含有額外1600 ppm甘胺酸，而拋光組合物7B含有額外25 ppm之 ϵ -聚-L-離胺酸。

【0090】 藉由拋光毯覆式鎢及TEOS晶圓來獲得鎢及TEOS拋光速率

率。藉由使用Applied Materials 200 mm Mirra[®]拋光工具及NexPlanar[®] E6088拋光墊拋光2k Silyb 854鎢圖案化晶圓來獲得圖案氧化物場移除速率、侵蝕值及直線凹進值。用可獲自Cabot Microelectronics之商業W8051 (2% H₂O₂)主體漿液預拋光(製備)Silyb 854鎢圖案化晶圓。鎢磨光拋光條件如下：下壓力=2.5 psi，壓板速度=100 rpm，頭速度=101 rpm及漿料流動速率=50 ml/min。表7中示出之圖案拋光時間基於以在圖案上500Å TEOS移除為目標之毯覆式TEOS移除速率。使用原子力顯微鏡(AFM)表面輪廓儀跨越3×1微米直線特徵量測來獲得直線凹進值。毯覆式及圖案拋光結果闡述於表7中。

表7

拋光組合物	鎢速率 (Å/min)	TEOS速率 (Å/min)	圖案時間 (秒)	場氧化物 速率 (Å/min)	侵蝕3×1 μm直線 (Å)	凹進3×1 μm直線 (Å)
7A	1337	1781	17	1234	322	-172
7B	1369	918	33	1563	56	-191

【0091】 如自表7中列舉之結果顯而易見，ε-聚-L-離胺酸之添加在顯著減少氧化物侵蝕的同時維持極有利直線突起。

【0092】 本文中所引用之所有參考文獻，包括公開案、專利申請案及專利均以引用之方式併入本文中，其引用程度就如同個別及特定地指示各參考文獻以引用之方式併入且全文闡述於本文中一般。

【0093】 除非本文另外指示或與上下文明顯矛盾，否則在描述本發明之內容中(尤其在以下申請專利範圍之上下文中)使用術語「一(a/an)」及「該(the)」及類似參照物應理解為涵蓋單數與複數兩者。除非另外指出，否則術語「包含」、「具有」、「包括」及「含有」應理解為開放式術語(亦即，意謂「包括但不限於」)。除非另外指示，否則本文中值範圍之列

舉僅意欲充當單獨提及屬於該範圍內之各獨立值的簡寫方法，且各獨立值併入至本說明書中，如同在本文中單獨列舉一般。除非本文另外指示或另外與上下文明顯矛盾，否則本文所描述之所有方法均可以任何適合次序進行。除非另外主張，否則使用本文所提供之任何及所有實例或例示性語言(例如，「諸如」)僅意欲較好地闡明本發明而不對本發明之範圍造成限制。本說明書中之語言不應理解為指示實踐本發明所必需之任何未主張要素。

【0094】 本發明之較佳實施例描述於本文中，包括本發明人已知之用於進行本發明的最佳模式。在閱讀前文之描述之後，彼等較佳實施例之變化對於一般技術者可變得顯而易見。本發明人期望熟習此項技術者適當時採用該等變化，且本發明人意欲以不同於本文中特定描述之其他方式來實施本發明。因此，若適用法律允許，則本發明包括隨附於本文之申請專利範圍中所列舉之標的物的所有修改及等效物。此外，除非本文另外指示或另外與上下文明顯矛盾，否則本發明涵蓋上述要素在其所有可能變化中之任何組合。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種化學機械拋光組合物，其包含：

基於水之液體載劑；

分散於該液體載劑中之研磨粒子；

含鐵加速劑；及

具有胺基酸單體單元之陽離子聚合物，

其中該研磨粒子包含永久性正電荷為至少10 mV之膠態二氧化矽研磨劑；且

其中該陽離子聚合物之酸解離常數(pK_a)大於約5。

【第2項】

如請求項1之組合物，其中該含鐵加速劑包含可溶性含鐵催化劑。

【第3項】

如請求項2之組合物，其進一步包含與該可溶性含鐵催化劑結合之穩定劑，該穩定劑係選自由以下組成之群：磷酸、鄰苯二甲酸、檸檬酸、己二酸、乙二酸、丙二酸、天冬胺酸、丁二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、順丁烯二酸、戊烯二酸、黏康酸、乙二胺四乙酸、丙二胺四乙酸及其混合物。

【第4項】

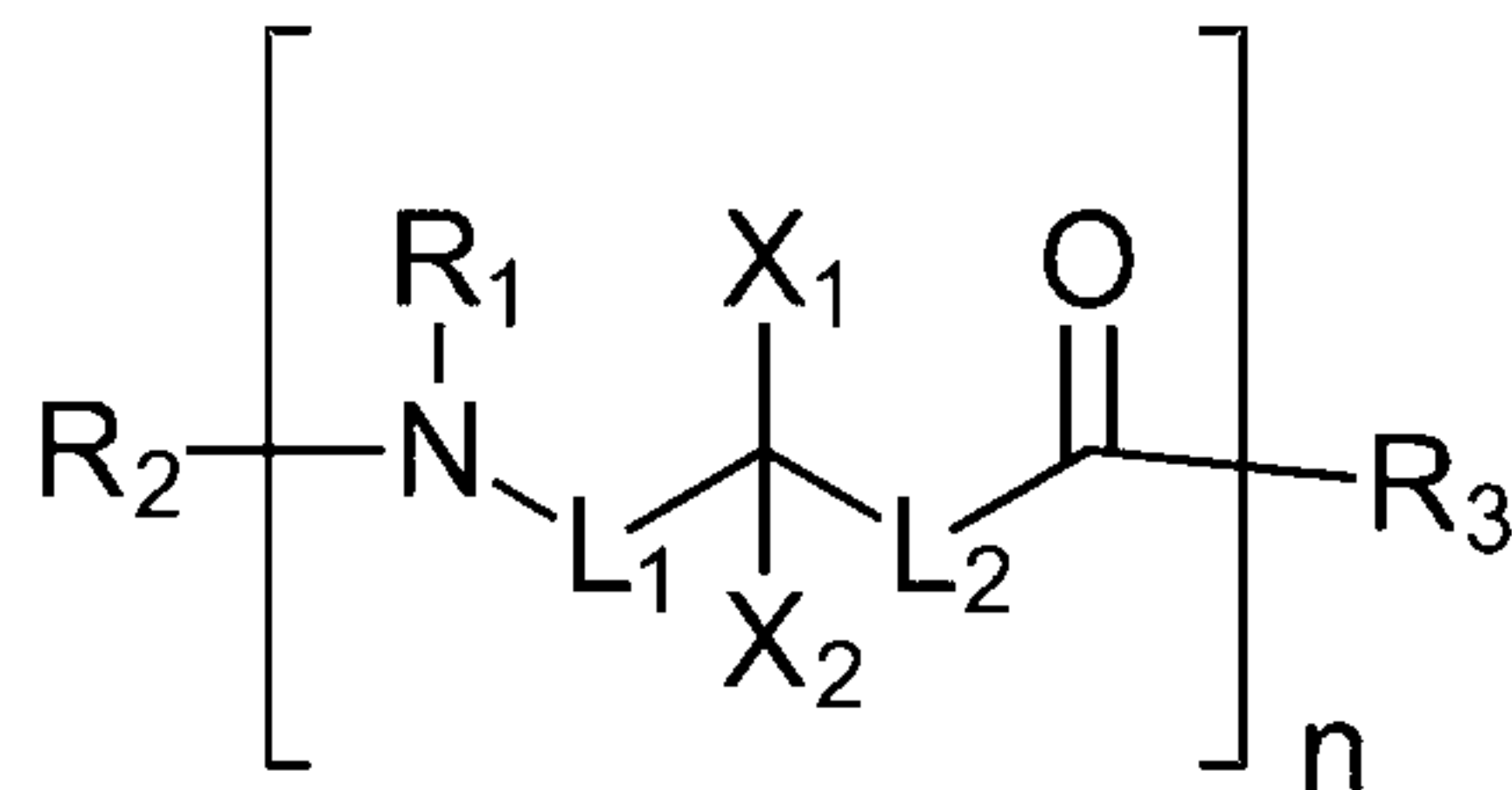
如請求項1之組合物，其進一步包含過氧化氫氧化劑。

【第5項】

如請求項1之組合物，其具有在約1.0至約5.0之範圍內的pH。

【第6項】

如請求項1之組合物，其中該陽離子聚合物包含根據以下式之化合物：



其中L₁、L₂、X₁及X₂中之至少一者包括帶正電基團且R₁、R₂及R₃為H、OH或烷基。

【第7項】

如請求項6之組合物，其中該陽離子聚合物之酸解離常數(pK_a)為6至11。

【第8項】

如請求項6之組合物，其中該陽離子聚合物包含聚離胺酸、聚精胺酸及聚組胺酸中之至少一者。

【第9項】

如請求項8之組合物，其中該陽離子聚合物包含聚離胺酸。

【第10項】

如請求項9之組合物，其中該陽離子聚合物包含ε-聚-L-離胺酸。

【第11項】

如請求項6之組合物，其包含約1至約200 ppm重量之該陽離子聚合物。

【第12項】

如請求項6之組合物，其包含約5至約50 ppm重量之該陽離子聚合物。

【第13項】

如請求項6之組合物，其中該陽離子聚合物具有在約1至約100 kDa之範圍內的分子量。

【第14項】

一種化學機械拋光組合物，其包含：

基於水之液體載劑；

分散於該液體載劑中之膠態二氧化矽研磨劑粒子，

可溶性含鐵催化劑；

與該可溶性含鐵催化劑結合之穩定劑；

具有胺基酸單體單元之陽離子聚合物，該陽離子聚合物包含聚離胺酸、聚精胺酸及聚組胺酸中之至少一者；及

其中該組合物具有在約1至約5範圍內的pH；

其中該膠態二氧化矽研磨劑具有至少10 mV之永久性正電荷；且

其中該陽離子聚合物之酸解離常數(pK_a)大於約5。

【第15項】

如請求項14之組合物，其中該陽離子聚合物為聚離胺酸。

【第16項】

一種化學機械拋光包括鎢層之基板之方法，該方法包含：

(a) 使該基板與包含以下組分之拋光組合物接觸：

(i) 基於水之液體載劑；

(ii) 分散於該液體載劑中之研磨粒子；

(iii) 含鐵加速劑；及

(iv) 具有胺基酸單體單元之陽離子聚合物；

其中該研磨粒子包含永久性正電荷為至少10 mV之膠態二氧化

矽；且

其中該陽離子聚合物之酸解離常數(pK_a)大於約5；

(b) 相對於該基板移動該拋光組合物；及

(c) 研磨該基板以自該基板移除該鎢之一部分，且藉此拋光該基板。

【第17項】

如請求項16之方法，其中：

(i) 該含鐵加速劑包含可溶性含鐵催化劑；及

(ii) 該拋光組合物進一步包含與該可溶性含鐵催化劑結合之穩定劑，該穩定劑係選自由以下組成之群：磷酸、鄰苯二甲酸、檸檬酸、己二酸、乙二酸、丙二酸、天冬胺酸、丁二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、順丁烯二酸、戊烯二酸、黏康酸、乙二胺四乙酸、丙二胺四乙酸及其混合物。

【第18項】

如請求項16之方法，其中：

(i) 該拋光組合物進一步包含過氧化氫氧化劑；及

(ii) 該拋光組合物具有在約1.0至約5.0之範圍內的pH。

【第19項】

如請求項16之方法，其中該陽離子聚合物包含聚離胺酸、聚精胺酸及聚組胺酸中之至少一者。

【第20項】

如請求項19之方法，其中該陽離子聚合物包含聚離胺酸。

【第21項】

如請求項19之方法，其包含約1至約200 ppm重量之該陽離子聚合物。