



(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 I600615 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：105103564

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 03 日

(51)Int. Cl. : C01B33/141 (2006.01)

C09K3/14 (2006.01)

C09G1/02 (2006.01)

H01L21/304 (2006.01)

(30)優先權：2015/02/03 美國

14/612,736

(71)申請人：卡博特微電子公司 (美國) CABOT MICROELECTRONICS CORPORATION (US)  
美國

(72)發明人：黃宏聰 HUANG, HUNG TSUNG (TW)；葉銘智 YEH, MING CHIH (TW)；蔡智斌 TSAI, CHIH PIN (TW)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201005077A1

CN 101490201A

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：23 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

用於移除氮化矽之化學機械拋光 (CMP) 組合物

CMP COMPOSITION FOR SILICON NITRIDE REMOVAL

(57)摘要

本發明提供一種化學機械拋光組合物，其包含：(a)膠態二氧化矽粒子，其經選自 Mg、Ca、Al、B、Be 及其組合之金屬離子表面改質，且其中該等膠態二氧化矽粒子之表面羥基密度為每平方奈米該等粒子之表面積約 1.5 個羥基至約 8 個羥基，(b)陰離子界面活性劑，(c)緩衝劑及(d)水，其中該拋光組合物之 pH 為約 2 至約 7，且其中該拋光組合物實質上不含氧化金屬之氧化劑。本發明進一步提供一種用本發明化學機械拋光組合物對基板進行化學機械拋光之方法。通常，該基板含有氮化矽、氧化矽及/或多晶矽。

The invention provides a chemical-mechanical polishing composition comprising: (a) colloidal silica particles that are surface modified with metal ions selected from Mg, Ca, Al, B, Be, and combinations thereof, and wherein the colloidal silica particles have a surface hydroxyl group density of from about 1.5 hydroxyls per nm<sup>2</sup> to about 8 hydroxyls per nm<sup>2</sup> of a surface area of the particles, (b) an anionic surfactant, (c) a buffering agent, and (d) water, wherein the polishing composition has a pH of about 2 to about 7, and wherein the polishing composition is substantially free of an oxidizing agent that oxidizes a metal. The invention further provides a method of chemically-mechanically polishing a substrate with the inventive chemical-mechanical polishing composition. Typically, the substrate contains silicon nitride, silicon oxide, and/or polysilicon.

# 發明摘要

※ 申請案號：105103564

※ 申請日：105/02/03

※IPC 分類：  
C01B 33/141 (2006.01)  
C09K 3/14 (2006.01)  
C09G 1/02 (2006.01)  
H01L 21/304 (2006.01)

## 【發明名稱】

用於移除氮化矽之化學機械拋光(CMP)組合物

CMP COMPOSITION FOR SILICON NITRIDE REMOVAL

## 【中文】

本發明提供一種化學機械拋光組合物，其包含：(a)膠態二氧化矽粒子，其經選自Mg、Ca、Al、B、Be及其組合之金屬離子表面改質，且其中該等膠態二氧化矽粒子之表面羥基密度為每平方奈米該等粒子之表面積約1.5個羥基至約8個羥基，(b)陰離子界面活性劑，(c)緩衝劑及(d)水，其中該拋光組合物之pH為約2至約7，且其中該拋光組合物實質上不含氧化金屬之氧化劑。本發明進一步提供一種用本發明化學機械拋光組合物對基板進行化學機械拋光之方法。通常，該基板含有氮化矽、氧化矽及/或多晶矽。

## 【英文】

The invention provides a chemical-mechanical polishing composition comprising: (a) colloidal silica particles that are surface modified with metal ions selected from Mg, Ca, Al, B, Be, and combinations thereof, and wherein the colloidal silica particles have a surface hydroxyl group density of from about 1.5 hydroxyls per nm<sup>2</sup> to about 8 hydroxyls per nm<sup>2</sup> of a surface area of the particles, (b) an anionic surfactant, (c) a buffering agent, and (d) water, wherein the polishing composition has a pH of about 2 to about 7, and wherein the polishing composition is substantially free of an oxidizing agent that oxidizes a metal. The invention further provides a method of chemically-mechanically polishing a substrate with the inventive chemical-mechanical polishing composition. Typically, the substrate contains silicon nitride, silicon oxide, and/or polysilicon.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：(無)。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

用於移除氮化矽之化學機械拋光(CMP)組合物

CMP COMPOSITION FOR SILICON NITRIDE REMOVAL

## 【先前技術】

作為一種賦能技術，已將高K金屬閘極模組引入現代邏輯裝置(45 nm技術節點及大於45 nm技術節點)以供效能改良。替換金屬閘極(後閘極)法已成為先進裝置製造中用於高k金屬閘極模組之主流技術，尤其針對20 nm及大於20 nm。對於替換金屬閘極模組，若干關鍵CMP製程，包括選擇性氧化物/氮化物拋光、多晶矽開口拋光(poly open polishing；POP)及自對準接觸(self aligned contact；SAC)必須經過最佳化以滿足嚴格的平面度及缺陷要求。雖然該等裝置存在多種製造方法，但常常使用氮化矽作為罩蓋層及作為蝕刻終止層。關於POP及SAC步驟，選擇性移除氮化矽罩蓋層且很好地終止於多晶矽閘極或氧化物層以供精確控制閘極高度，且將閘極周圍之氧化物損耗或侵蝕降至最低極具挑戰性。同時，關於POP步驟之侵蝕可在金屬層沈積及後續金屬拋光以形成閘極之後產生諸如鋁之金屬殘留物。

在替換金屬閘極(RMG)製程中通常存在兩個CMP拋光步驟：(i)移除大量氧化物，使表面形貌平坦化，且選擇性地終止於氮化物應力及罩蓋層處，及(ii)經氮化物與氧化物之可調選擇比進行較高速率之拋光。通常，用於第一步之基於二氧化矽或基於二氧化鈾之漿料應具有較高的氧化物與氮化物之選擇比。在實踐中，會存在氮化物損耗之不均勻性及圍繞氧化物之凹陷。將此表面形貌減至最小對於POP拋光至關重要，否則其可能導致不良閘極高度控制且導致後續金屬化步驟中

之缺陷度。一般而言，POP拋光需要靈活的氮化物與氧化物之選擇比來滿足RMG製程中之嚴格要求。SAC中之挑戰同樣需要較高的氮化物與氧化物之選擇比，其提供極佳平坦化效率及表面形貌。

因此，在此項技術中仍需要可提供氮化矽、氧化矽及多晶矽之合乎需要之可調選擇比且具有適合移除速率的拋光組合物及方法。

### 【發明內容】

本發明提供一種化學機械拋光組合物，其包含：(a)膠態二氧化矽粒子，其經選自Mg、Ca、Al、B、Be及其組合之金屬離子表面改質，且其中膠態二氧化矽粒子之表面羥基密度為每平方奈米粒子表面積約1.5個羥基至約8個羥基，(b)陰離子界面活性劑，(c)緩衝劑及(d)水，其中拋光組合物之pH為約2至約7，且其中拋光組合物不含或實質上不含氧化金屬之氧化劑。

本發明亦提供一種化學機械拋光基板之方法，其包含：(i)使基板與拋光墊及化學機械拋光組合物接觸，該化學機械拋光組合物包含：(a)膠態二氧化矽粒子，其經選自Mg、Ca、Al、B、Be及其組合之金屬離子表面改質，且其中膠態二氧化矽粒子之表面羥基密度為每平方奈米粒子表面積約1.5個羥基至約8個羥基，(b)陰離子界面活性劑，(c)緩衝劑及(d)水，其中拋光組合物之pH為約2至約7，且其中拋光組合物不含或實質上不含氧化金屬之氧化劑，(ii)使拋光墊及化學機械拋光組合物相對於基板移動，及(iii)研磨基板之至少一部分以拋光基板。

### 【圖式簡單說明】

無

### 【實施方式】

本發明提供一種化學機械拋光組合物，其包含以下各者、主要由以下各者組成或由以下各者組成：(a)膠態二氧化矽粒子，其經選

自Mg、Ca、Al、B、Be及其組合之金屬離子表面改質，且其中膠態二氧化矽粒子之表面羥基密度為每平方奈米粒子表面積約1.5個羥基至約8個羥基，(b)陰離子界面活性劑，(c)緩衝劑及(d)水，其中拋光組合物之pH為約2至約7，且其中拋光組合物不含或實質上不含氧化金屬之氧化劑。

拋光組合物包含由經選自Mg、Ca、Al、B、Be及其組合之金屬離子表面改質的膠態二氧化矽粒子所組成之研磨劑。在一較佳實施例中，金屬離子為鋁離子(亦即Al(III))。膠態二氧化矽粒子可為任何適合之膠態二氧化矽粒子且通常為「濕式製程」膠態二氧化矽粒子。如本文所用，「濕式製程」二氧化矽係指藉由沈澱、縮合-聚合或類似製程所製備之二氧化矽(例如與煙霧狀或熱解二氧化矽相對)。在不存在金屬離子之情況下製備膠態二氧化矽粒子，使得在經選自Mg、Ca、Al、B及/或Be之金屬離子表面改質之前，膠態二氧化矽粒子不含或實質上不含金屬離子。較佳地，藉由 $\text{Si(OH)}_4$ 之縮合-聚合來製備膠態二氧化矽粒子。例如，可藉由諸如正矽酸四乙酯(TEOS)之高純度烷氧矽烷的水解獲得前驅體 $\text{Si(OH)}_4$ 。該膠態二氧化矽可以各種市售產品形式獲得，諸如Fuso PL-1、PL-1H、PL-1SL、PL-2、PL-2L、PL-3、PL-3H、PL-3L、PL-5、PL-6L、PL-7、PL-7H、PL-10H、PL-SH3及PL-20產品，及Nalco 1050、2327及2329產品，以及可購自DuPont、Bayer、Applied Research、Nissan Chemical及Clariant之其他類似產品。

膠態二氧化矽粒子之表面羥基密度可為每平方奈米粒子表面積約1.5個羥基或大於1.5個羥基，例如約1.6個羥基/ $\text{nm}^2$ 或大於1.6個羥基/ $\text{nm}^2$ 、約1.7個羥基/ $\text{nm}^2$ 或大於1.7個羥基/ $\text{nm}^2$ 、約1.8個羥基/ $\text{nm}^2$ 或大於1.8個羥基/ $\text{nm}^2$ 、約1.9個羥基/ $\text{nm}^2$ 或大於1.9個羥基/ $\text{nm}^2$ 、約2.0個羥基/ $\text{nm}^2$ 或大於2.0個羥基/ $\text{nm}^2$ 、約2.2個羥基/ $\text{nm}^2$ 或大於2.2個羥基

/nm<sup>2</sup>、約2.4個羥基/nm<sup>2</sup>或大於2.4個羥基/nm<sup>2</sup>、約2.6個羥基/nm<sup>2</sup>或大於2.6個羥基/nm<sup>2</sup>、約2.8個羥基/nm<sup>2</sup>或大於2.8個羥基/nm<sup>2</sup>、約3個羥基/nm<sup>2</sup>或大於3個羥基/nm<sup>2</sup>、約4個羥基/nm<sup>2</sup>或大於4個羥基/nm<sup>2</sup>、或約5個羥基/nm<sup>2</sup>或大於5個羥基/nm<sup>2</sup>。或者或此外，膠態二氧化矽粒子之表面羥基密度可為每平方奈米粒子表面積約8個羥基或小於8個羥基，例如約7.5個羥基/nm<sup>2</sup>或小於7.5個羥基/nm<sup>2</sup>、約7個羥基/nm<sup>2</sup>或小於7個羥基/nm<sup>2</sup>、約6.5個羥基/nm<sup>2</sup>或小於6.5個羥基/nm<sup>2</sup>、約6個羥基/nm<sup>2</sup>或小於6個羥基/nm<sup>2</sup>、約5.5個羥基/nm<sup>2</sup>或小於5.5個羥基/nm<sup>2</sup>、或約5個羥基/nm<sup>2</sup>或小於5個羥基/nm<sup>2</sup>。因此，膠態二氧化矽粒子可具有以前述端點中之任意兩者為界之表面羥基密度。例如，膠態二氧化矽粒子之表面羥基密度可為每平方奈米粒子表面積約1.5個羥基至約8個羥基，例如約1.6個羥基/nm<sup>2</sup>至約8個羥基/nm<sup>2</sup>、約1.7個羥基/nm<sup>2</sup>至約8個羥基/nm<sup>2</sup>、約1.8個羥基/nm<sup>2</sup>至約8個羥基/nm<sup>2</sup>、約1.9個羥基/nm<sup>2</sup>至約8個羥基/nm<sup>2</sup>、約2.0個羥基/nm<sup>2</sup>至約8個羥基/nm<sup>2</sup>、約2.2個羥基/nm<sup>2</sup>至約8個羥基/nm<sup>2</sup>、約2.4個羥基/nm<sup>2</sup>至約8個羥基/nm<sup>2</sup>、約2.6個羥基/nm<sup>2</sup>至約8個羥基/nm<sup>2</sup>、約2.8個羥基/nm<sup>2</sup>至約8個羥基/nm<sup>2</sup>、約3個羥基/nm<sup>2</sup>至約8個羥基/nm<sup>2</sup>、約3個羥基/nm<sup>2</sup>至約7.5個羥基/nm<sup>2</sup>、約3個羥基/nm<sup>2</sup>至約7個羥基/nm<sup>2</sup>、約3個羥基/nm<sup>2</sup>至約6.5個羥基/nm<sup>2</sup>、約3個羥基/nm<sup>2</sup>至約6個羥基/nm<sup>2</sup>、或約4個羥基/nm<sup>2</sup>至約6個羥基/nm<sup>2</sup>。

可使用任何適合方法測定膠態二氧化矽粒子之表面羥基密度。在一實施例中，膠態二氧化矽粒子之水性分散液可調整至pH 4.0以製備滴定樣本。可用具有已知濃度之氫氧化鈉水溶液將滴定樣本滴定至pH 9.0以測定存在於該滴定樣本中之羥基數。可使用任何適合方法，例如藉由BET法測定膠態二氧化矽粒子之表面積。由此可確定每平方奈米之羥基數。

可使用任何適合方法對膠態二氧化矽粒子進行表面改質。在一實施例中，將膠態二氧化矽粒子分散於諸如水之載劑中，且隨後用適合金屬離子源進行表面處理。在一實施例中，金屬離子源為水溶性金屬鹽。例如，可用金屬鹽之水溶液處理膠態二氧化矽粒子之水性分散液，使得膠態二氧化矽粒子之表面變成與金屬離子締合。據認為，金屬離子與膠態二氧化矽粒子表面之締合涉及與膠態二氧化矽粒子之表面上所存在的矽烷醇基鍵結。金屬離子與膠態二氧化矽粒子之表面締合，而不在粒子內部。

膠態二氧化矽粒子每平方奈米粒子表面積包含約0.1或大於0.1，例如約0.11或大於0.11、約0.12或大於0.12、約0.13或大於0.13、約0.14或大於0.14、或約0.15或大於0.15個金屬離子。或者或此外，膠態二氧化矽粒子每平方奈米粒子表面積包含約0.2或小於0.2，例如約0.19或小於0.19、約0.18或小於0.18、約0.17或小於0.17、或約0.16或小於0.16個金屬離子。因此，膠態二氧化矽粒子每平方奈米粒子表面積可包含以前述端點中之任意兩者為界之金屬離子量。例如，膠態二氧化矽粒子每平方奈米粒子表面積可包含約0.1至約0.2、約0.1至約0.19、約0.1至約0.18、約0.1至約0.17、約0.1至約0.16、約0.11至約0.2、約0.12至約0.2、約0.13至約0.2、約0.14至約0.2或約0.15至約0.2個金屬離子。

可使用任何適合方法測定每平方奈米粒子表面積之金屬離子數。在一實施例中，可例如使用BET法測定表面積。可用具有已知濃度之金屬離子之水溶液處理膠態二氧化矽粒子之分散液。於適合之處理時間段之後，可測定溶液中剩餘金屬離子之濃度。起始金屬離子濃度與處理後之濃度的差值表示與膠態二氧化矽粒子之表面締合的金屬離子之量，藉此得以計算出每平方奈米粒子表面積之金屬離子數。

膠態二氧化矽粒子可具有任何適合之平均粒度。膠態二氧化矽

粒子之平均粒度可為約20 nm或大於20 nm、約25奈米或大於25 nm、約30 nm或大於30 nm、約35 nm或大於35 nm、約40 nm或大於40 nm、約45 nm或大於45 nm、或約50 nm或大於50 nm。或者或此外，膠態二氧化矽粒子之平均粒度可為約100 nm或小於100 nm，例如約90 nm或小於90 nm、約80 nm或小於80 nm、約70 nm或小於70 nm、或約60 nm或小於60 nm。因此，膠態二氧化矽粒子可具有以前述端點中之任意兩者為界之平均粒度。例如，膠態二氧化矽粒子之平均粒度可為約20 nm至約100 nm、約20 nm至約90 nm、約20 nm至約80 nm、約20 nm至約70 nm、約20 nm至約60 nm、約30 nm至約100 nm、約30 nm至約90 nm、約30 nm至約80 nm、約30 nm至約70 nm、或約30 nm至約60 nm。膠態二氧化矽可具有任何適合之形態。膠態二氧化矽可具有球狀形態、橢圓狀形態或非球形「繭」狀形態。粒度為涵蓋粒子之最小球體之直徑。可使用任何適合技術，例如使用雷射繞射技術量測膠態二氧化矽粒子之粒度。適合之粒度量測儀器可購自例如Malvern Instruments (Malvern, UK)。

膠態二氧化矽粒子較佳為在本發明拋光組合物中膠體穩定的。術語膠體係指粒子在液體載劑(例如水)中之懸浮液。膠體穩定性係指隨時間經過維持該懸浮。在本發明的上下文中，若當將研磨劑置放於100 mL量筒中且使得其靜置2小時之時間，量筒下部50 mL中的粒子濃度([B]，以g/mL為單位)與量筒上部50 mL中的粒子濃度([T]，以g/mL為單位)之間的差值除以研磨劑組合物中之粒子的初始濃度([C]，以g/mL為單位)小於或等於0.5(亦即 $\{[B] - [T]\} / [C] \leq 0.5$ )時，則將研磨劑視為膠體穩定的。更佳地， $[B] - [T] / [C]$ 之值小於或等於0.3，且最佳小於或等於0.1。

拋光組合物可包含任何適合量之膠態二氧化矽粒子。拋光組合物可包含約5 wt.%或小於5 wt.%，例如約4 wt.%或小於4 wt.%、約3

wt.%或小於3 wt.%、約2 wt.%或小於2 wt.%、約1 wt.%或小於1 wt.%、約0.9 wt.%或小於0.9 wt.%、約0.8 wt.%或小於0.8 wt.%、約0.7 wt.%或小於0.7 wt.%、約0.6 wt.%或小於0.6 wt.%、或約0.5 wt.%或小於0.5 wt.%之膠態二氧化矽粒子。或者或此外，拋光組合物可包含約0.1 wt.%或大於0.1 wt.%，例如約0.2 wt.%或大於0.2 wt.%、約0.3 wt.%或大於0.3 wt.%、約0.4 wt.%或大於0.4 wt.%、約0.5 wt.%或大於0.5 wt.%、或約1 wt.%或大於1 wt.%之膠態二氧化矽粒子。因此，拋光組合物可按以前述端點中之任意兩者為界之量包含膠態二氧化矽粒子。例如，拋光組合物可包含約0.1 wt.%至約5 wt.%之膠態二氧化矽粒子，約0.1 wt.%至約4 wt.%、約0.1 wt.%至約3 wt.%、約0.1 wt.%至約2 wt.%、約0.1 wt.%至約1 wt.%、約0.2 wt.%至約2 wt.%、或約0.2 wt.%至約1 wt.%之膠態二氧化矽粒子。

拋光組合物包含陰離子界面活性劑。陰離子界面活性劑可為包含選自羧酸、磺酸、磷酸及其組合之官能基的單體之聚合物或共聚物。在一實施例中，陰離子界面活性劑為包含丙烯酸單體之聚合物或共聚物。在一較佳實施例中，陰離子界面活性劑為聚(丙烯酸-共-順丁烯二酸)共聚物。

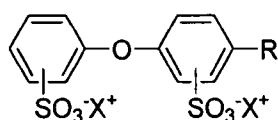
拋光組合物包含任何適合量之陰離子界面活性劑。拋光組合物可包含約1 ppm或大於1 ppm，例如5 ppm或大於5 ppm、約10 ppm或大於10 ppm、約25 ppm或大於25 ppm、或約50 ppm或大於50 ppm之陰離子界面活性劑。或者或此外，拋光組合物可包含約1000 ppm或小於1000 ppm，例如約900 ppm或小於900 ppm、約800 ppm或小於800 ppm、約700 ppm或小於700 ppm、約600 ppm或小於600 ppm、約500 ppm或小於500 ppm、約400 ppm或小於400 ppm、約300 ppm或小於300 ppm、或約200 ppm或小於200 ppm之陰離子界面活性劑。因此，拋光組合物可按以前述端點中之任意兩者為界之量包含陰離子界面活

性劑。例如，拋光組合物可包含約1 ppm至約1000 ppm、約5 ppm至約500 ppm、約5 ppm至約400 ppm、約5 ppm至約300 ppm、約5 ppm至約200 ppm、或約10 ppm至約200 ppm之陰離子界面活性劑及其類似者。

當陰離子界面活性劑為聚合物或共聚物時，該陰離子界面活性劑可具有任何適合之分子量。通常，陰離子界面活性劑之分子量可為約100,000道爾頓或小於100,000道爾頓，例如約90,000道爾頓或小於90,000道爾頓、約80,000道爾頓或小於80,000道爾頓、約70,000道爾頓或小於70,000道爾頓、約60,000道爾頓或小於60,000道爾頓、或約50,000道爾頓或小於50,000道爾頓。

在其他實施例中，陰離子界面活性劑可為包含磺酸基之聚合物或共聚物。包含磺酸基之聚合物或共聚物的非限制性實例包括聚苯乙烯磺酸及WE001。

在其他實施例中，陰離子界面活性劑可為包含磺酸基之單體界面活性劑。界面活性劑可為具有以下結構之氧化烷二苯基磺酸鹽界面活性劑：



其中R為C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>，較佳C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>，更佳C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>直鏈或分支鏈飽和或不飽和烷基，其中該烷基視情況含有一或多個選自由O及N組成之群的雜原子，且其中X<sup>+</sup>為H或陽離子，例如鹼金屬陽離子或鹼土金屬陽離子(例如鈉、鉀、鋰、鈣、鎂及其類似者)。適合之氧化烷二苯基磺酸鹽界面活性劑之實例包括可以商標名Dowfax™ 2A1、Dowfax™ 3B2、Dowfax™ 8390、Dowfax™ C6L、Dowfax™ C10L及Dowfax™ 30599購自Dow Chemical Company (Midland, MI)之界面活性劑。

在其他實施例中，陰離子界面活性劑可為直鏈或分支鏈烷基苯

磺酸鹽，諸如十二烷基苯磺酸鹽。

應理解，陰離子界面活性劑可呈游離酸、其鹽(例如鈉鹽、鉀鹽或銨鹽)形式，或當陰離子界面活性劑具有一個以上酸基時，呈其部分鹽形式。

在某些實施例中，拋光組合物可進一步包含非離子界面活性劑。非離子界面活性劑可為任何適合之非離子界面活性劑。適合之非離子界面活性劑的非限制性實例包括BRIJ™及聚氧化乙烯界面活性劑、PLURONIC™ L-64、聚乙烷基甲基醚、聚乙二醇、聚氧乙烯23十二烷基醚、聚丙酸、聚丙烯酸及聚醚二醇雙(醚)。

化學機械拋光組合物可包含一或多種緩衝劑(亦即，能夠調整拋光組合物之pH之化合物)。可使用能夠調整拋光組合物之pH的任何適合緩衝劑來調整拋光組合物之pH。緩衝劑可為任何適合之緩衝劑且可為有機緩衝劑或無機緩衝劑。在一實施例中，緩衝劑可為有機羧酸，例如乙酸。緩衝劑宜為水溶性的且與拋光組合物之其他組分相容。通常，化學機械拋光組合物在使用點處之pH為約2至約7。較佳地，化學機械拋光組合物在使用點處之pH為約3至約4。

通常，緩衝劑能夠緩衝拋光組合物之酸性pH。因此，拋光組合物之pH需要低於7.0，例如，6.5 +/- 0.5、6.0 +/- 0.5、5.5 +/- 0.5、5.0 +/- 0.5、4.5 +/- 0.5、4.0 +/- 0.5、3.5 +/- 0.5、3.0 +/- 0.5、2.5 +/- 0.5或2.0 +/- 0.5。當在25°C下量測時，緩衝劑通常具有至少一個具有約3至約7之pKa的可電離基團。

拋光組合物不含或實質上不含氧化金屬之氧化劑。如本文所用，片語「不含氧化劑」意謂拋光組合物包括不超過微量污染物量之氧化材料，該等量不足以影響CMP期間組合物可獲得之任何金屬移除速率。在一特定實施例中，拋光組合物不含或實質上不含過氧化氫、硝酸鐵、碘酸鉀、過氧乙酸及過錳酸鉀。

化學機械拋光組合物視情況進一步包含一或多種添加劑。例示性添加劑包括調整劑、錯合劑、螯合劑、殺生物劑、防垢劑、分散劑等。

殺生物劑當存在時可為任何適合之殺生物劑且可以任何適合量存在於拋光組合物中。適合殺生物劑為異噻唑啉酮殺生物劑。拋光組合物中所使用之殺生物劑的量通常為約1至約50 ppm，較佳約10至約20 ppm。

應理解，當拋光組合物之組分中為酸、鹼或鹽(例如陰離子界面活性劑、緩衝劑等)之任一者溶解於拋光組合物之水中時，其可作為陽離子及陰離子以解離形式存在。如本文所述存在於拋光組合物中之該等化合物的量應理解為係指用於製備拋光組合物的未解離化合物之重量。

拋光組合物可藉由任何適合技術製造，其中許多技術為熟習此項技術者已知。拋光組合物可以分批或連續製程製備。一般而言，藉由組合拋光組合物之組分來製備拋光組合物。如本文所用，術語「組分」包括個別成分(例如經金屬離子表面改質之膠態二氧化矽粒子、陰離子界面活性劑、緩衝劑及/或任何視情況選用之添加劑)以及成分(例如經金屬離子表面改質之膠態二氧化矽粒子、陰離子界面活性劑、緩衝劑等)之任意組合。

例如，可藉由以下步驟製備拋光組合物：(i)提供全部或一部分液體載劑，(ii)使用用於製備此類分散液的任何適合手段來分散經金屬離子表面改質之膠態二氧化矽粒子、陰離子界面活性劑、緩衝劑及/或任何視情況選用之添加劑，(iii)按需要調整分散液之pH，及(iv)視情況將適量的任何其他視情況選用之組分及/或添加劑添加至混合物中。

或者，可藉由以下步驟製備拋光組合物：(i)在經金屬離子表面

改質之膠態二氧化矽粒子的漿料中提供一或多種組分(例如，液體載劑、陰離子界面活性劑、緩衝劑及/或任何視情況選用之添加劑)，(ii)在添加劑溶液中提供一或多種組分(例如，液體載劑、陰離子界面活性劑、緩衝劑及/或任何視情況選用之添加劑)，(iii)合併經金屬離子表面改質之膠態二氧化矽粒子的漿料及添加劑溶液以形成混合物，(iv)視情況將適量的任何其他視情況選用之添加劑添加至混合物中，及(v)按需要調整混合物之pH。

可以單封裝系統形式供應拋光組合物，其包含經金屬離子表面改質之膠態二氧化矽粒子、陰離子界面活性劑、緩衝劑及/或任何視情況選用之添加劑及水。或者，以雙封裝系統形式供應本發明拋光組合物，其包含經金屬離子表面改質之膠態二氧化矽粒子的漿料及添加劑溶液，其中經金屬離子表面改質之膠態二氧化矽粒子的漿料主要由經金屬離子表面改質之膠態二氧化矽粒子及水組成，或由經金屬離子表面改質之膠態二氧化矽粒子及水組成，且其中添加劑溶液主要由陰離子界面活性劑、緩衝劑及/或任何視情況選用之添加劑組成，或由陰離子界面活性劑、緩衝劑及/或任何視情況選用之添加劑組成。

可採用各種方法來利用此類雙封裝拋光系統。例如，可藉由與供應管道之出口接合且連接的不同管道將經金屬離子表面改質之膠態二氧化矽粒子的漿料及添加劑溶液遞送至拋光台。經金屬離子表面改質之膠態二氧化矽粒子的漿料及添加劑溶液可在拋光前即刻或立即混合，或可同時供應於拋光台上。此外，當混合兩種封裝時，可視需要添加去離子水以調整拋光組合物及所得基板拋光特徵。

類似地，可結合本發明採用三封裝、四封裝或更多封裝系統，其中多個容器中之每一者含有本發明化學機械拋光組合物之不同組分、一或多種視情況選用之組分及/或一或多個呈不同濃度之相同組分。

為了在使用點處或接近使用點處混合兩個或兩個以上儲存裝置中所含之組分以產生拋光組合物，儲存裝置通常配備有一或多個自各儲存裝置通向拋光組合物之使用點(例如壓板、拋光墊或基板表面)之流線。如本文所用，術語「使用點」係指拋光組合物塗覆至基板表面之點(例如，拋光墊或基板表面本身)。術語「流線」意謂自個別儲存容器流動至儲存於其中之組分的使用點之路徑。流線可各自直接通向使用點，或兩個或兩個以上流線可在任何點處合併成通向使用點之單一流線。此外，流線中之任一者(例如個別流線或經合併流線)可在到達組分的使用點之前首先通向一或多個其他裝置(例如抽汲裝置、量測裝置、混合裝置等)。

拋光組合物之組分可獨立地遞送至使用點(例如將組分遞送至基板表面，接著在拋光製程期間混合組分)，或可在遞送至使用點之前合併一或多種組分，例如在遞送至使用點之前即刻或立即合併。若在以混合形式添加至壓板上之前約5分鐘或少於5分鐘，例如在以混合形式添加至壓板上之前約4分鐘或少於4分鐘、約3分鐘或少於3分鐘、約2分鐘或少於2分鐘、約1分鐘或少於1分鐘、約45秒或少於45秒、約30秒或少於30秒、約10秒或少於10秒，或在將組分遞送至使用點的同時合併組分(例如在分配器中合併組分)，則組分係「在遞送至使用點之前立即」合併。若在使用點之5 m內，諸如在使用點之1 m內，或甚至在使用點之10 cm內(例如，在使用點之1 cm內)合併組分，則組分亦「在遞送至使用點之前立即」合併。

若在到達使用點之前合併拋光組合物之組分中之兩者或兩者以上，則可在流線中合併組分且將其遞送至使用點而不使用混合裝置。或者，可使流線中之一或多者通向於混合裝置中以促進兩種或兩種以上組分之合併。可使用任何適合之混合裝置。例如，混合裝置可為兩種或兩種以上組分所流經之噴嘴或噴口(例如高壓噴嘴或噴口)。或

者，混合裝置可為容器型混合裝置，其包含一或多個入口，拋光漿料之兩種或兩種以上組分藉由該一或多個入口引入至混合器中，及至少一個出口，已混合組分經由該至少一個出口離開混合器，直接地或經由設備之其他元件(例如，經由一或多個流線)遞送至使用點。此外，混合裝置可包含一個以上腔室，各腔室具有至少一個入口及至少一個出口，其中在各腔室中合併兩種或兩種以上組分。若使用容器型混合裝置，則混合裝置較佳包含混合結構以進一步促進組分合併。混合機構一般為此項技術中已知且包括攪拌器、摻合器、攪動器、漿板、噴氣系統、振動器等。

亦可以預期在使用前用適量水加以稀釋之濃縮物形式提供拋光組合物。在此類實施例中，拋光組合物濃縮物包含一定量之拋光組合物組分，該等量使得在用適量水稀釋濃縮物後，拋光組合物之各組分將以上文關於各組分所述之適當範圍內之量存在於拋光組合物中。例如，經金屬離子表面改質之膠態二氧化矽粒子、陰離子界面活性劑、緩衝劑及/或任何視情況選用之添加劑可各自以上文關於各組分所述之濃度之約2倍(例如，約3倍、約4倍或約5倍)之量存在於濃縮物中，使得當用等體積之水(例如，分別用2份等體積之水，3份等體積之水或4份等體積之水)稀釋濃縮物時，各組分將以上文關於各組分所述之範圍內之量存在於拋光組合物中。此外，如一般熟習此項技術者將理解，濃縮物可含有適當一部分水存在於最終拋光組合物中，以確保經金屬離子表面改質之膠態二氧化矽粒子、陰離子界面活性劑、緩衝劑及/或任何視情況選用之添加劑至少部分或完全溶解於濃縮物中。

本發明亦提供一種化學機械拋光基板之方法，其包含：(i)使基板與拋光墊及如本文所述之化學機械拋光組合物接觸，(ii)使拋光墊相對於基板移動，其中化學機械拋光組合物位於其間，及(iii)研磨基板之至少一部分以拋光基板。

化學機械拋光組合物可用於拋光任何適合基板且尤其適用於拋光包含至少一個由氮化矽所構成的層(通常為表層)之基板。適合基板包括用於半導體行業之晶圓。晶圓通常包含以下各者或由以下各者組成：例如金屬、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬複合物、金屬合金、低介電材料或其組合。本發明方法尤其適用於拋光包含氮化矽、氧化矽及/或多晶矽之基板，例如包含前述材料中之任何一者、兩者或尤其全部三者之基板。

在某些實施例中，基板包含多晶矽以及氮化矽及/或氧化矽。多晶矽可為任何適合之多晶矽，其中許多為此項技術中已知。多晶矽可具有任何適合相且可為非晶形、晶體或其組合。氧化矽同樣可為任何適合之氧化矽，其中許多為此項技術中已知。適合類型之氧化矽包括(但不限於)硼磷矽玻璃(BPSG)、PETEOS、熱氧化物、未摻雜之矽酸鹽玻璃及HDP氧化物。其他適合之金屬氧化物包括部分穩定之氧化鋯(PSZ)。

本發明化學機械拋光組合物當根據本發明之方法拋光包含氮化矽之基板時，宜展現高移除速率。例如，當根據本發明之一實施例拋光包含氮化矽之矽晶圓時，拋光組合物所展現之氮化矽移除速率宜為約100 Å/min或高於100 Å/min、約150 Å/min或高於150 Å/min、約200 Å/min或高於200 Å/min、約250 Å/min或高於250 Å/min、約300 Å/min或高於300 Å/min、約350 Å/min或高於350 Å/min、約400 Å/min或高於400 Å/min、約450 Å/min或高於450 Å/min、或約500 Å/min或高於500 Å/min。

本發明化學機械拋光組合物當根據本發明之方法拋光包含氧化矽之基板時，宜展現低移除速率。例如，當根據本發明之一實施例拋光包含氧化矽之矽晶圓時，拋光組合物所展現之氧化矽移除速率宜為約50 Å/min或低於50 Å/min、約45 Å/min或低於45 Å/min、約40

Å/min或低於40 Å/min、約35 Å/min或低於35 Å/min、約30 Å/min或低於30 Å/min、約25 Å/min或低於25 Å/min、約20 Å/min或低於20 Å/min、約15 Å/min或低於15 Å/min、約10 Å/min或低於10 Å/min、或甚至約5 Å/min或低於5 Å/min。

本發明化學機械拋光組合物當根據本發明之方法拋光包含多晶矽之基板時，宜展現低移除速率。例如，當根據本發明之一實施例拋光包含多晶矽之矽晶圓時，拋光組合物所展現之多晶矽移除速率宜為約50 Å/min或低於50 Å/min、約45 Å/min或低於45 Å/min、約40 Å/min或低於40 Å/min、約35 Å/min或低於35 Å/min、約30 Å/min或低於30 Å/min、約25 Å/min或低於25 Å/min、約20 Å/min或低於20 Å/min、約15 Å/min或低於15 Å/min、約10 Å/min或低於10 Å/min、或甚至約5 Å/min或低於5 Å/min。

可定製本發明化學機械拋光組合物以在所需拋光範圍內選擇向特定薄層材料提供有效拋光，而同時使終止層之表面不完美性、缺陷、腐蝕、侵蝕及移除降至最低。在一定程度上，可藉由改變拋光組合物之組分的相對濃度來控制選擇比。當合乎需要時，可使用本發明化學機械拋光組合物以約5:1或高於5:1（例如，約10:1或高於10:1、約15:1或高於15:1、約20:1或高於20:1、或約25:1或甚至高於25:1）之氮化矽與氧化矽拋光選擇比來拋光基板。此外，可使用本發明化學機械拋光組合物以約2:1或高於2:1（例如，約4:1或高於4:1、約6:1或高於6:1、或約8:1或高於8:1）之氮化矽與多晶矽拋光選擇比來拋光基板。

本發明化學機械拋光組合物及方法尤其適合與化學機械拋光設備結合使用。該設備通常包含：壓板，其在使用時處於運動中且具有由軌道運動、線性運動或圓周運動所產生之速度；拋光墊，其與壓板接觸且在運動時隨壓板移動；及載體，其支撐待藉由接觸且使基板相對於拋光墊之表面移動而經拋光之基板。基板之拋光藉由以下步驟來

進行：將基板置放成與拋光墊及本發明拋光組合物接觸，且隨後使拋光墊相對於基板移動，以便研磨基板之至少一部分來拋光基板。

可使用任何適合之拋光墊(例如拋光表面)，用化學機械拋光組合物拋光基板。適合拋光墊包括例如編織及非編織拋光墊。此外，適合拋光墊可包含具有不同密度、硬度、厚度、可壓縮性、壓縮回彈能力及壓縮模數的任何適合聚合物。適合聚合物包括例如聚氯乙烯、聚氟乙烯、耐綸(nylon)、碳氟化合物、聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚乙烯、聚醯胺、聚胺基甲酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯、其共形成產物及其混合物。軟聚胺基甲酸酯拋光墊尤其適用於與本發明拋光方法結合使用。典型墊包括(但不限於)SURFIN™ 000、SURFIN™ SSW1、SPM3100 (Eminess Technologies)、POLITEX™ (Dow Chemical Company)及POLYPAS™ 27 (Fujibo)。尤其較佳之拋光墊為可購自Cabot Microelectronics之EPIC™ D100墊。

化學機械拋光設備宜進一步包含原位拋光終點偵測系統，其中許多為此項技術中已知。藉由分析自正拋光基板之表面反射的光或其他輻射來檢驗及監測拋光製程的技術為此項技術中已知。該等方法描述於例如美國專利 5,196,353、美國專利 5,433,651、美國專利 5,609,511、美國專利 5,643,046、美國專利 5,658,183、美國專利 5,730,642、美國專利 5,838,447、美國專利 5,872,633、美國專利 5,893,796、美國專利 5,949,927及美國專利 5,964,643中。合乎需要地，檢驗或監測關於正拋光基板之拋光製程之進展使得能夠測定出拋光終點，亦即測定出何時終止關於特定基板之拋光製程。

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

此實例說明用鋁對膠態二氧化矽粒子進行表面改質對氮化矽及

氧化矽移除速率之影響。

用三種不同拋光組合物，即拋光組合物1A-1C，拋光包含氮化矽及氧化矽之包覆層的獨立基板。所有拋光組合物均包含1 wt.%具有約80 nm之平均粒度的膠態二氧化矽粒子於水中，pH 3.5。拋光組合物1A (對照)包含未經處理之膠態二氧化矽粒子。拋光組合物1B及1C (本發明)包含具有約80 nm之平均粒度的膠態二氧化矽粒子，其經鋁濃度分別為400 ppm及800 ppm之硝酸鋁於水中之溶液表面處理。拋光後，測定氮化矽及氧化矽之移除速率。結果及氮化矽/氧化矽選擇比列舉於表1中。

表1

| 拋光組合物    | 處理濃度<br>(ppm, 以Al計) | SiN 移除速率<br>(Å/min) | SiO 移除速率<br>(Å/min) | SiN/SiO選擇比 |
|----------|---------------------|---------------------|---------------------|------------|
| 1A (對照)  | 無                   | 252                 | 1058                | 0.24       |
| 1B (本發明) | 400                 | 445                 | 111                 | 4          |
| 1C (本發明) | 800                 | 451                 | 29                  | 15         |

如自表1中列舉之結果顯而易見，含有經鋁離子表面處理之膠態二氧化矽粒子的拋光組合物1B及1C所展現之氮化矽移除速率分別為對照拋光組合物所展現之氮化矽移除速率之約1.76及1.79倍。含有經鋁離子處理之膠態二氧化矽粒子的拋光組合物1B及1C所展現之氧化矽移除速率分別為對照拋光組合物1A所展現之氧化矽移除速率之約0.10及0.03。

## 實例2

此實例比較用包含經鋁離子表面處理之膠態二氧化矽粒子的拋光組合物所觀測到之氮化矽移除速率及氧化矽移除速率與用包含鋁離子均勻分佈於整個粒子中之膠態二氧化矽粒子之拋光組合物所觀測到之氮化矽移除速率及氧化矽移除速率。

用兩種不同拋光組合物，即拋光組合物2A及2B，拋光包含氮化矽及氧化矽之包覆層的獨立基板。拋光組合物2A (比較)包含1 wt.%具

有約45 nm之平均粒度且鋁離子均勻分佈於整個粒子中之膠態二氧化矽粒子。拋光組合物2B (本發明)包含1 wt.%經鋁離子表面處理且具有約50 nm之平均粒度的膠態二氧化矽粒子。拋光後，測定氮化矽及氧化矽之移除速率。結果及氮化矽/氧化矽選擇比列舉於表2中。

表2

| 拋光組合物    | SiN 移 除 速 率<br>(Å/min) | SiO 移 除 速 率<br>(Å/min) | SiN/SiO選擇比 |
|----------|------------------------|------------------------|------------|
| 2A (比較)  | 390                    | 21                     | 18         |
| 2B (本發明) | 512                    | 23                     | 22         |

如自表2中列舉之結果顯而易見，含有經鋁離子表面處理之膠態二氧化矽粒子的拋光組合物2B所展現之氮化矽移除速率為拋光組合物2A所展現之氮化矽移除速率之約1.3倍，該拋光組合物2A含有鋁離子均勻分佈於整個粒子中之膠態二氧化矽粒子。此外，拋光組合物2B所展現之SiN/SiO選擇比為拋光組合物2A所展現之SiN/SiO選擇比之約1.22倍。

實例3

此實例說明用包含經鋁離子表面處理之膠態二氧化矽粒子的拋光組合物所觀測到的，拋光在圖案化氧化矽基板上包含氮化矽層之圖案化基板對活性氧化物損耗的影響。

用兩種不同拋光組合物，即拋光組合物3A及3B，拋光在圖案化氧化矽基板上包含氮化矽層的圖案化基板。拋光組合物3A (比較)包含1 wt.%具有約45 nm之平均粒度且鋁離子均勻分佈於整個粒子中之膠態二氧化矽粒子。拋光組合物3B (本發明)包含1 wt.%經鋁離子表面處理且具有約50 nm之平均粒度的膠態二氧化矽粒子。基板包含以下圖案：(a)100 μm特徵寬度及50%圖案密度，(b)200 μm特徵寬度及50%圖案密度，(c)400 μm特徵寬度及50%圖案密度，(d)900 μm特徵寬度及50%圖案密度，(e)1800 μm特徵寬度及50%圖案密度，(f)2 μm特徵

寬度及50%圖案密度，(g)20  $\mu\text{m}$ 特徵寬度及50%圖案密度，(h)50  $\mu\text{m}$ 特徵寬度及50%圖案密度，(i)50  $\mu\text{m}$ 特徵寬度及90%圖案密度，(j)50  $\mu\text{m}$ 特徵寬度及10%圖案密度及(k)0.36  $\mu\text{m}$ 特徵寬度及38%圖案密度。將所有基板拋光至終點且隨後進行10秒過度拋光。

拋光後，量測剩餘活性氧化物(溝槽外之氧化物)之厚度，且結果列舉於表3中。

表3

| 特徵寬度及密度                 | 剩餘活性氧化物      |               |         |
|-------------------------|--------------|---------------|---------|
|                         | 拋光組合物3A (比較) | 拋光組合物3B (本發明) | 起始氧化物厚度 |
| 100 $\mu\text{m}$ 及50%  | 700          | 1070          | 1160    |
| 200 $\mu\text{m}$ 及50%  | 650          | 1080          | 1160    |
| 400 $\mu\text{m}$ 及50%  | 960          | 1100          | 1160    |
| 900 $\mu\text{m}$ 及50%  | 1050         | 1120          | 1160    |
| 1800 $\mu\text{m}$ 及50% | 1080         | 1120          | 1160    |
| 2 $\mu\text{m}$ 及50%    | 1110         | 1160          | 1160    |
| 20 $\mu\text{m}$ 及50%   | 880          | 1140          | 1160    |
| 50 $\mu\text{m}$ 及50%   | 600          | 1080          | 1150    |
| 50 $\mu\text{m}$ 及90%   | 1060         | 1150          | 1160    |
| 50 $\mu\text{m}$ 及10%   | 100          | 1040          | 1150    |
| 0.36 $\mu\text{m}$ 及38% | 1130         | 1130          | 1160    |

如自表3中列舉之結果顯而易見，拋光組合物3B展現出剩餘活性氧化物之減少不超過約2.6%。除在2  $\mu\text{m}$ 特徵寬度及50%圖案密度下及在0.36  $\mu\text{m}$ 特徵寬度及38%圖案密度下之外，拋光組合物3A展現出剩餘活性氧化物明顯較大程度之減少。

#### 實例4

此實例說明用包含陰離子界面活性劑及經鋁離子表面處理之膠態二氧化矽粒子的拋光組合物所觀測到之對氮化矽及氧化矽移除速率的影響。

用28種不同拋光組合物，即拋光組合物4AA-4BB，拋光包含氮化矽及氧化矽之包覆層的獨立基板。拋光組合物中之每一者含有膠態二氧化矽粒子，該等粒子經如表4中所列之量之鋁離子表面處理且具

有如表4中所列之粒度。拋光組合物4AB-4AD、4AF-4AJ、4AL-4AP、4AQ-4AV及4AX-4BB進一步含有如表4中所列之量的聚(丙烯酸-共-順丁烯二酸)共聚物。拋光後，測定氮化矽及氧化矽之移除速率。結果及氮化矽/氧化矽選擇比列舉於表4中。

表4

| 拋光組合物 | 研磨粒子粒度 (nm) | 研磨劑之量 (wt.%) | 陰離子界面活性劑之量 (ppm) | SiN移除速率 (Å/min) | SiO <sub>2</sub> 移除速率 (Å/min) | SiN/SiO <sub>2</sub> 選擇比 |
|-------|-------------|--------------|------------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------|
| 4AA   | 50          | 1            | 0                | 366             | 20                            | 18                       |
| 4AB   | 50          | 1            | 10               | 363             | 20                            | 18                       |
| 4AC   | 50          | 1            | 25               | 341             | 20                            | 17                       |
| 4AD   | 50          | 1            | 50               | 297             | 20                            | 15                       |
| 4AE   | 25          | 0.50         | 0                | 242             | 5                             | 48                       |
| 4AF   | 25          | 0.50         | 10               | 181             | 6                             | 30                       |
| 4AG   | 25          | 0.50         | 25               | 127             | 6                             | 21                       |
| 4AH   | 25          | 0.50         | 50               | 91              | 9                             | 10                       |
| 4AI   | 25          | 0.50         | 90               | 74              | 9                             | 8                        |
| 4AJ   | 25          | 0.50         | 200              | 36              | 10                            | 4                        |
| 4AK   | 25          | 1            | 0                | 293             | 22                            | 13                       |
| 4AL   | 25          | 1            | 10               | 251             | 20                            | 13                       |
| 4AM   | 25          | 1            | 25               | 183             | 21                            | 9                        |
| 4AN   | 25          | 1            | 50               | 117             | 20                            | 6                        |
| 4AO   | 25          | 1            | 90               | 87              | 23                            | 4                        |
| 4AP   | 25          | 1            | 200              | 43              | 19                            | 2                        |
| 4AQ   | 25          | 1.5          | 0                | 327             | 48                            | 7                        |
| 4AR   | 25          | 1.5          | 10               | 238             | 43                            | 6                        |
| 4AS   | 25          | 1.5          | 25               | 200             | 46                            | 4                        |
| 4AT   | 25          | 1.5          | 50               | 130             | 39                            | 3                        |
| 4AU   | 25          | 1.5          | 90               | 99              | 39                            | 3                        |
| 4AV   | 25          | 1.5          | 200              | 41              | 38                            | 1                        |
| 4AW   | 25          | 2            | 0                | 344             | 74                            | 5                        |
| 4AX   | 25          | 2            | 10               | 317             | 70                            | 5                        |
| 4AY   | 25          | 2            | 25               | 225             | 62                            | 4                        |
| 4AZ   | 25          | 2            | 50               | 157             | 76                            | 2                        |
| 4BA   | 25          | 2            | 90               | 69              | 78                            | 1                        |
| 4BB   | 25          | 2            | 200              | 89              | 75                            | 1                        |

如自表4中列舉之結果顯而易見，在25 nm及50 nm粒度下及在經表面處理之膠態二氧化矽粒子的全部濃度下，氮化矽移除速率隨聚(丙烯酸-共-順丁烯二酸)共聚物濃度升高而降低。氧化矽移除速率並未受到聚(丙烯酸-共-順丁烯二酸)共聚物濃度升高之特定影響。

## 實例5

此實例說明用包含陰離子界面活性劑及經鋁離子表面處理之膠態二氧化矽粒子的拋光組合物所觀測到之對氮化矽及氧化矽移除速率的影響。

用9種不同拋光組合物，即拋光組合物5A-5I，拋光包含氮化矽及氧化矽之包覆層的獨立基板。拋光組合物中之每一者含有1 wt.%經鋁離子表面處理的具有約25 nm之平均粒度的膠態二氧化矽粒子。拋光組合物5A (對照)不含陰離子界面活性劑。拋光組合物5B進一步含有10 ppm聚(丙烯酸-共-順丁烯二酸)共聚物。拋光組合物5C進一步含有25 ppm DOWFAX™ C10L氧化烷二苯基磺酸鹽界面活性劑。拋光組合物5D進一步含有25 ppm DOWFAX™ C6L氧化烷二苯基磺酸鹽界面活性劑。拋光組合物5E進一步含有25 ppm聚苯乙烯磺酸鹽界面活性劑。拋光組合物5F進一步含有25 ppm十二烷基苯磺酸鹽。拋光組合物5G-5I分別進一步含有100 ppm、150 ppm及200 ppm WE001，WE001為含羧基及磺酸基之陰離子界面活性劑。拋光後，測定氮化矽及氧化矽之移除速率。結果及氮化矽/氧化矽選擇比列舉於表5中。

表5

| 拋光組合物    | 陰離子界面活性劑       | SiN移除速率<br>(Å/min) | SiO移除速率<br>(Å/min) | SiN/SiO選擇比 |
|----------|----------------|--------------------|--------------------|------------|
| 5A (對照)  | 無              | 293                | 22                 | 13         |
| 5B (本發明) | 聚(丙烯酸-共-順丁烯二酸) | 251                | 20                 | 13         |
| 5C (本發明) | DOWFAX™ C10L   | 175                | 24                 | 7          |
| 5D (本發明) | DOWFAX™ C6L    | 207                | 14                 | 15         |
| 5E (本發明) | 聚苯乙烯磺酸鹽        | 12                 | 17                 | 1          |
| 5F (本發明) | 十二烷基苯磺酸鹽       | 291                | 18                 | 16         |
| 5G (本發明) | WE001          | 285                | 15                 | 19         |
| 5H (本發明) | WE001          | 291                | 12                 | 24         |
| 5I (本發明) | WE001          | 237                | 13                 | 18         |

如自表5中列舉之結果顯而易見，在本發明拋光組合物中陰離子界面活性劑之存在提供可調的氮化矽/氧化矽選擇比及可調的氮化矽

移除速率。如與對照拋光組合物5A相比，含有聚(丙烯酸-共-順丁烯二酸)之拋光組合物5B展現出相同的SiN/SiO選擇比，但SiN移除速率減少約14%。如與對照拋光組合物5A相比，含有DOWFAX™ C6L氧化烷二苯基磺酸鹽界面活性劑之拋光組合物5D展現出SiN/SiO選擇比略微增加，但SiN移除速率減少約29%。如與對照拋光組合物5A相比，含有DOWFAX™ C10L氧化烷二苯基磺酸鹽界面活性劑之拋光組合物5C展現出較低的SiN/SiO選擇比且SiN移除速率減少約40%。如與對照拋光組合物5A相比，分別含有十二烷基苯磺酸鹽、100 ppm WE001及150 ppm WE001之拋光組合物5F-5H展現出經改良之SiN/SiO選擇比。如與對照拋光組合物5A相比，含有200 ppm WE001之拋光組合物5I展現出SiN/SiO選擇比升高約38%但SiN移除速率減少約19%。

#### 實例6

此實例說明用包含陰離子界面活性劑及經鋁離子表面處理之膠態二氧化矽粒子的拋光組合物所觀測到之對氮化矽、氧化矽及多晶矽移除速率的影響。

用4種不同拋光組合物，即拋光組合物6A-6D，拋光包含氮化矽、氧化矽及多晶矽之包覆層的獨立基板。拋光組合物中之每一者含有1 wt.%經鋁離子表面處理的具有約25 nm之平均粒度的膠態二氧化矽粒子。拋光組合物5A (對照)不含陰離子界面活性劑。拋光組合物5B (本發明)進一步含有10 ppm聚(丙烯酸-共-順丁烯二酸)共聚物。拋光組合物5C (比較)進一步含有100 ppm沒食子酸丙酯(propyl gallate)。拋光組合物5D (本發明)進一步含有100 ppm WE001。拋光後，測定氮化矽、氧化矽及多晶矽之移除速率。結果及氮化矽/多晶矽選擇比列舉於表6中。

表6

| 拋光組合物    | SiN移除速率<br>(Å/min) | SiO移除速率<br>(Å/min) | 多晶矽移除速<br>率 (Å/min) | SiN/多晶矽選<br>擇比 |
|----------|--------------------|--------------------|---------------------|----------------|
| 5A (對照)  | 293                | 15                 | 291                 | 1              |
| 5B (本發明) | 251                | 20                 | 91                  | 3              |
| 5C (比較)  | 307                | 19                 | 110                 | 3              |
| 5D (本發明) | 279                | 11                 | 33                  | 8              |

如自表6中列舉之結果顯而易見，含有陰離子界面活性劑之拋光組合物5B及5D所展現之氮化矽與多晶矽之選擇比分別為3及8，而對照拋光組合物5A所展現之氮化矽與多晶矽之選擇比為1。拋光組合物5B及5D所展現之氮化矽移除速率分別為對照拋光組合物所展現之氮化矽移除速率的約86%及95%，且所展現之多晶矽移除速率分別為對照拋光組合物所展現之多晶矽移除速率的約31%及11%。

實例7

此實例顯示如與行業標準拋光組合物相比，當用於拋光圖案化基板時，本發明拋光組合物可達成氮化矽厚度隨時間而減少。

用兩種不同拋光組合物，即拋光組合物7A及7B，拋光在圖案化氧化矽基板上包含氮化矽層的圖案化基板。拋光組合物7A (比較)包含約22 wt.%煙霧狀二氧化矽於水中，pH約10。拋光組合物7B (本發明)包含1 wt.%經鋁離子表面處理之膠態二氧化矽粒子及50 ppm聚(丙烯酸-共-順丁烯二酸)共聚物，pH 3.5。基板包含以下圖案：(a) 50%圖案密度及20 μm特徵寬度，(b) 50%圖案密度及2 μm特徵寬度，(c) 90%圖案密度及50 μm特徵寬度及(d) 10%圖案密度及50 μm特徵寬度。拋光30秒、60秒及90秒之後量測氮化矽厚度，且結果列舉於表7-10中。

表7. 50%圖案密度及20 μm特徵寬度

| 時間(秒) | 剩餘厚度         |               |
|-------|--------------|---------------|
|       | 拋光組合物7A (比較) | 拋光組合物7B (本發明) |
| 0     | 900          | 900           |
| 30    | 690          | 490           |
| 60    | 380          | 約0            |
| 90    | 80           | 約0            |

表 8. 50%圖案密度及2  $\mu\text{m}$ 特徵寬度

| 時間(秒) | 剩餘厚度         |               |
|-------|--------------|---------------|
|       | 拋光組合物7A (比較) | 拋光組合物7B (本發明) |
| 0     | 870          | 870           |
| 30    | 720          | 450           |
| 60    | 330          | 20            |
| 90    | 120          | 約0            |

表 9. 90%圖案密度及50  $\mu\text{m}$ 特徵寬度

| 時間(秒) | 剩餘厚度         |               |
|-------|--------------|---------------|
|       | 拋光組合物7A (比較) | 拋光組合物7B (本發明) |
| 0     | 1150         | 1150          |
| 30    | 1000         | 900           |
| 60    | 750          | 350           |
| 90    | 450          | 20            |

表 10. 10%圖案密度及50  $\mu\text{m}$ 特徵寬度

| 時間(秒) | 剩餘厚度         |               |
|-------|--------------|---------------|
|       | 拋光組合物7A (比較) | 拋光組合物7B (本發明) |
| 0     | 740          | 740           |
| 30    | 500          | 400           |
| 60    | 340          | 70            |
| 90    | 30           | 10            |

如自表7-10中列舉之結果顯而易見，本發明拋光組合物7B所展現之針對氮化矽層移除速率的時間明顯少於比較拋光組合物7A之針對氮化矽層移除速率的時間。

#### 實例8

此實例提供一種用於測定膠態二氧化矽粒子之表面羥基(矽烷醇基)密度的方法。

[1]稱出15 g二氧化矽粒子且將其置放於已量測質量之容器(X [g])中，且隨後分散於適量(100 ml或少於100 ml)水中。在二氧化矽粒子呈二氧化矽粒子分散於諸如水之介質中之分散液形式的情況下，對分散液進行稱重且將其倒入容器中以使得二氧化矽粒子之量為15 g。

[2]隨後，藉由添加0.1 mol/L鹽酸將pH調整至3.0至3.5，且在此階段量測質量(Y [g])以偵測液體之總質量(Y-X [g])。

[3]稱出[2]中所偵測之質量之1/10之量((Y-X)/10 [g])的液體且將

其倒入另一容器中。在此階段，液體中所含二氧化矽粒子之量(A [g])為1.5 g。

[4]將30 g氯化鈉添加至液體中，且添加超純水直至總量達至150 g。添加0.1 mol/L氫氧化鈉溶液以將pH調整至4.0，從而製備出滴定樣本。

[5]將0.1 mol/L氫氧化鈉逐滴添加至滴定樣本中直至pH達至9.0，且偵測pH自4.0變為9.0所需之氫氧化鈉的量(B [mol])。

[6]藉由以下表達式(1)計算二氧化矽粒子之矽烷醇基密度：

$$\rho = B \cdot N_A / A \cdot S_{\text{BET}} \quad (1)$$

(在表達式(1)中， $N_A$  [數目/莫耳]表示亞佛加厥數(Avogadro number)，且 $S_{\text{BET}}$  [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]表示二氧化矽粒子之BET比表面積)。

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，該引用程度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。

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上下文中(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」及「至少一個/種/者(at least one)」及類似指示物應解釋為涵蓋單數及複數兩者。除非本文中另外指示或與上下文明顯矛盾，否則在一或多個項目之清單後使用術語「至少一者」(例如「A及B中之至少一者」)應解釋為意謂選自所列舉項目之一個項目(A或B)或所列舉項目中之兩者或兩者以上的任何組合(A及B)。除非另外說明，否則術語「包含」、「具有」、「包括」及「含有」應解釋為開放式術語(亦即，意謂「包括(但不限於)」)。除非本文中另外指示，否則本文中數值範圍之列舉僅意欲充當個別提及屬於該範圍內之各獨立值之簡寫方法，且各獨立值併入本說明書中，如同在本文中個別敘述一般。除非本文中另外指示或與上下文明顯矛盾，否則本文中所描述之所有

方法皆可以任何適合次序進行。除非另外主張，否則本文所提供之任何及所有實例或例示性語言(例如，「諸如」)之使用僅意欲更好地闡明本發明且並不對本發明之範疇形成限制。本說明書中之語言不應解釋為指示任何未主張之要素對於實踐本發明而言必不可少。

本發明之較佳實施例描述於本文中，包括本發明人已知的實施本發明之最佳模式。在閱讀前文描述後，彼等較佳實施例之變化對一般熟習此項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方式來實踐本發明。因此，若適用法律允許，則本發明包括在此隨附之申請專利範圍中所陳述之標的物的所有修改及等效物。此外，除非本文中另外指示或者與上下文明顯矛盾，否則本發明涵蓋上述要素以其所有可能之變化形式的任何組合。

#### **【符號說明】**

無

## 申請專利範圍

1. 一種化學機械拋光組合物，其包含：
  - (a) 膠態二氧化矽粒子，其經選自Mg、Ca、Al、B、Be及其組合之金屬離子表面改質，且其中該等膠態二氧化矽粒子之表面羥基密度為每平方奈米該等粒子之表面積約1.5個羥基至約8個羥基，
  - (b) 陰離子界面活性劑，
  - (c) 緩衝劑，及
  - (d) 水，其中該拋光組合物之pH為約2至約7，且其中該拋光組合物實質上不含氧化金屬之氧化劑。
2. 如請求項1之拋光組合物，其中該等膠態二氧化矽粒子係以約0.1 wt.%至約5 wt.%之量存在。
3. 如請求項1之拋光組合物，其中該等膠態二氧化矽粒子之平均粒子直徑為約20 nm至約100 nm。
4. 如請求項1之拋光組合物，其中該等膠態二氧化矽粒子於每平方奈米該等粒子之表面積包含約0.1至約0.2個金屬離子，其中該等金屬離子為鋁離子。
5. 如請求項1之拋光組合物，其中該陰離子界面活性劑為包含選自羧酸、磺酸、磷酸及其組合之官能基的單體之聚合物或共聚物，其中該陰離子界面活性劑之平均分子量為約100,000道爾頓或小於100,000道爾頓，且其中該陰離子界面活性劑係以約5 ppm至約200 ppm之量存在。
6. 如請求項5之拋光組合物，其中該陰離子界面活性劑為聚(丙烯酸-共-順丁烯二酸)共聚物。

7. 如請求項1之拋光組合物，其中該陰離子界面活性劑為包含至少一個磺酸基之單體界面活性劑。
8. 如請求項1之拋光組合物，其中該拋光組合物進一步包含非離子界面活性劑。
9. 如請求項1之拋光組合物，其中該緩衝劑包含有機羧酸。
10. 如請求項1之拋光組合物，其中該拋光組合物實質上不含過氧化氫、硝酸鐵、碘酸鉀、過氧乙酸及過錳酸鉀。
11. 一種化學機械拋光基板之方法，其包含：
  - (i) 使基板與拋光墊及化學機械拋光組合物接觸，該化學機械拋光組合物包含：
    - (a) 膠態二氧化矽粒子，其經選自Mg、Ca、Al、B、Be及其組合之金屬離子表面改質，且其中該等膠態二氧化矽粒子之表面羥基密度為每平方奈米該等粒子之表面積約1.5個羥基至約8個羥基，
    - (b) 陰離子界面活性劑，
    - (c) 緩衝劑，及
    - (d) 水，其中該拋光組合物之pH為約2至約7，且其中該拋光組合物實質上不含氧化金屬之氧化劑，
  - (ii) 使該拋光墊及該化學機械拋光組合物相對於該基板移動，及
  - (iii) 研磨該基板之至少一部分以拋光該基板。
12. 如請求項11之方法，其中該等膠態二氧化矽粒子係以約0.1 wt.%至約5 wt.%之量存在。
13. 如請求項11之方法，其中該等膠態二氧化矽粒子之平均粒子直徑為約20 nm至約100 nm。

14. 如請求項11之方法，其中該等膠態二氧化矽粒子於每平方奈米該等粒子之表面積包含約0.1至約0.2個金屬離子，其中該等金屬離子為鋁離子。
15. 如請求項11之方法，其中該陰離子界面活性劑為包含選自羧酸、磺酸、磷酸及其組合之官能基的單體之聚合物或共聚物，其中該陰離子界面活性劑之平均分子量為約100,000道爾頓或小於100,000道爾頓，且其中該陰離子界面活性劑係以約5 ppm至約200 ppm之量存在。
16. 如請求項15之方法，其中該陰離子界面活性劑為聚(丙烯酸-共-順丁烯二酸)共聚物。
17. 如請求項15之方法，其中該陰離子界面活性劑為包含至少一個磺酸基之單體界面活性劑。
18. 如請求項11之方法，其中該拋光組合物進一步包含非離子界面活性劑。
19. 如請求項11之方法，其中該緩衝劑包含有機羧酸。
20. 如請求項11之方法，其中該拋光組合物實質上不含過氧化氫、硝酸鐵、碘酸鉀、過氧乙酸及過錳酸鉀。
21. 如請求項11之方法，其中該基板包含氮化矽，且其中研磨該氮化矽之至少一部分以拋光該基板。
22. 如請求項21之方法，其中該基板進一步包含氧化矽，且其中研磨該氧化矽之至少一部分以拋光該基板。
23. 如請求項21之方法，其中該基板進一步包含多晶矽，且其中研磨該多晶矽之至少一部分以拋光該基板。