

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97 134 422

※ 申請日期： 97.9.8

※IPC 分類：H01L 21/304 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用以拋光晶圓之組合物，方法及製程

COMPOSITION, METHOD AND PROCESS FOR POLISHING A
WAFER

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商3M新設資產公司

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

代表人：(中文/英文)

羅伯特 W 史普拉格

SPRAGUE, ROBERT W.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心

3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA 55133-3427, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 李乃朝
LI, NAICHAO
2. 菲利浦 吉瑞德 克拉克
CLARK, PHILIP GERARD
3. 約翰 詹姆斯 蓋葛莉亞迪
GAGLIARDI, JOHN JAMES
4. 派翠西亞 瑪莉 沙維
SAVU, PATRICIA MARIE

國 籍：(中文/英文)

1. 中華人民共和國 P.R.C.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.
4. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年10月31日；60/984,217

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

概言之，本揭示內容係關於改良半導體晶圓之暴露表面之組合物。更具體而言，本揭示內容係關於一種組合物，可對其進行調節，以在使用固定研磨化學-機械平坦化製程來改良半導體晶圓之方法中，控制切割速率及選擇性。

【先前技術】

在積體電路製作期間，半導體製造中所用之半導體晶圓通常經過多個處理步驟，包括沈積、圖案化及蝕刻步驟。用於半導體晶圓之該等製作步驟之細節係由Tonshoff等人在 "Abrasive Machining of Silicon" (Annals of the International Institution 出版)Production Engineering Research(第39/2/1990卷)，第621頁至635頁中報導。在每一製作步驟中，通常有必要或期望改良或精製晶圓之暴露表面，以製備用於後續製造或製作步驟之晶圓。舉例而言，具有用於動態隨機存取記憶體(DRAM)應用之淺溝道隔離(STI)結構之半導體晶圓，在進一步處理前通常需要對介電材料實施平坦化。

一種改良或精製晶圓暴露表面之方法，使用以含有多個分散於液體中之鬆散研磨顆粒的漿液來處理晶圓表面之製程。通常將該漿液施用於拋光墊，然後研磨晶圓表面或使其抵靠該墊而運動，以去除或去掉來自晶圓表面上之材料。一般而言，漿液亦含有可與晶圓表面發生化學反應之試劑。此類製程通常被稱為化學-機械平坦化(CMP)製程。

然而，CMP漿液之一侷限係必須小心監測漿液研磨製程，以達成所期望晶圓表面形貌。另一侷限係與鬆散研磨漿液有關之混亂。另一侷限係漿液產生大量顆粒，必須自晶圓表面將其去除且在隨後晶圓處理中處置掉。該等漿液之處理及處置為半導體晶圓製造者增加額外處理成本。

CMP漿液方法之替代方案使用研磨物件來改良或精製半導體表面。使用研磨物件之CMP製程已由(例如)Bruxvoort等人在美國專利第5,958,794號中及由Kaisaki等人在美國專利第6,194,317號中報導。所報導研磨物件具有紋理化研磨表面，其包括分散於黏結劑中之研磨顆粒。在使用中，通常在流體或液體存在下使研磨物件與半導體晶圓表面接觸以提供平坦均勻晶圓表面。使用研磨物件可克服許多與CMP漿液有關的侷限性。

【發明內容】

概言之，本揭示內容係關於用於改良半導體晶圓之暴露表面之組合物及方法。更具體而言，本揭示內容係關於可經調節以在使用固定研磨CMP製程來改良半導體晶圓之方法中控制切割速率及選擇性之組合物。在某些實施例中，本揭示內容可利用藉由使用研磨物件所獲得之優點來改良圖案化半導體晶圓之表面。

在一個態樣中，本揭示內容係關於包含基本不含鬆散研磨顆粒之初始組份水溶液之工作液體，該等組份包括水、聚電解質及表面活性劑，且該工作液體呈現約2-7之pH。在實例性實施例中，工作液體可用於改良適用於製造半導

體器件之晶圓表面，其中當與固定研磨物件一起用於DRAM STI晶圓之化學機械平坦化時，表面活性劑係以有效獲得至少約200埃/分鐘之氧化物去除速率之量存在，且聚電解質係以有效獲得至少約10之氧化物與氮化物之選擇性之量存在。在某些實施例中，工作液體可另外包括錯合劑，其可為多牙酸性錯合劑，例如胺基酸或由胺基酸所形成之二肽。

在另一態樣中，本揭示內容係關於改良適用於製造半導體器件之晶圓表面之方法，該晶圓至少包含表面經蝕刻以形成圖案之第一材料、佈置於第一材料至少部分表面上之第二材料、及佈置於第二材料至少部分表面上之第三材料。該方法包括在工作液體存在下提供晶圓及提供晶圓與複數個三維研磨複合物間之相對運動，同時第三材料係與複數個研磨複合物接觸直至晶圓暴露表面經平坦化且包含至少一個區域之經暴露第三材料及一個區域之經暴露第二材料。

在實例性實施例中，將研磨複合物固定於研磨物件之表面上。在其他實例性實施例中，研磨複合物包含複數個固定且分散於黏結劑中之研磨顆粒。在其他實例性實施例中，工作液體包含基本不含鬆散研磨顆粒之初始組份水溶液，該等組份包括水、聚電解質及表面活性劑，且該工作液體呈現約2-7之pH。在某些實例性實施例中，工作液體可用於改良適用於製造半導體器件之晶圓表面，其中當與固定研磨物件一起用於DRAM STI晶圓之化學機械平坦化

時，表面活性劑係以有效獲得至少約200埃/分鐘之氧化物去除速率之量存在，且聚電解質係以有效獲得至少約10之氧化物與氮化物之選擇性之量存在。

在另一態樣中，本揭示內容提供藉由提供包含第一區(其包含諸如二氧化矽等介電材料)及第二區(其包含諸如氮化矽等障壁材料)之晶圓來拋光晶圓之方法。在某些實例性實施例中，使晶圓與包含複數個研磨顆粒及黏結劑之三維紋理化固定研磨物件接觸，同時提供晶圓與研磨物件間之相對運動，並在水溶液存在下使第二區與複數個研磨複合物接觸。在某些實例性實施例中，水溶液呈現範圍為約2-7之pH，且包含至少一種聚電解質及至少一種表面活性劑。在其他實例性實施例中，當與固定研磨物件一起用於DRAM STI晶圓之化學機械平坦化時，表面活性劑係以有效獲得至少約200埃/分鐘之氧化物去除速率之量存在，且聚電解質係以有效獲得至少約10之氧化物與氮化物之選擇性之量存在。

在另一態樣中，本揭示內容提供晶圓平坦化製程，其包含如本揭示內容之水性工作流體及包含複數個研磨顆粒及黏結劑之三維紋理化固定研磨物件。在某些實例性製程中，研磨物件包含精確成型之研磨複合物。在某些實例性實施例中，水溶液呈現範圍為約2-7之pH，且包含至少一種聚電解質及至少一種表面活性劑。在其他實例性實施例中，當與固定研磨物件一起用於DRAM STI晶圓之化學機械平坦化時，表面活性劑係以有效獲得至少約200埃/分鐘

之氧化物去除速率之量存在，且聚電解質係以有效獲得至少約10之氧化物與氮化物之選擇性之量存在。

在某些實例性實施例中，出乎意料地，本揭示內容之組合物及方法可提高使用固定磨料而非拋光墊及漿液之化學機械平坦化製程之性能。

以上概述並非意欲闡述本發明之每一所揭示實施例或每一實施方案。以下圖、實施方式及申請專利範圍將更具體地舉例說明闡釋性實施例。

【實施方式】

在本揭示內容之上下文中：

"研磨複合物"意指共同地提供包含研磨顆粒及黏結劑之紋理化三維研磨物件之複數個成型體之一，其中該等研磨顆粒可以研磨團聚體形式存在；

"固定研磨物件"意指除在平坦化製程期間產生之不固定研磨顆粒外基本不含不固定研磨顆粒之整體研磨物件；

與晶圓之"相互作用"意指可為極性相互作用(例如，范德華(van der Waals)力)或化學反應之相互作用；

"聚電解質"意指具有至少一種可離子化官能團之聚合物及共聚物，且包括具有至少一種可離子化官能團之甲基丙烯酸、丙烯酸及/或甲基丙烯酸之酯之聚合物及共聚物；

"精確成型研磨複合物"意指具有模製形狀之研磨複合物，該形狀係複合物自模具中移出後所保留的模具腔之相反形狀，其中在使用研磨物件前，可使該複合物基本不含凸出於該形狀暴露表面之研磨顆粒，如Pieper等人在美國

專利第5,152,917號中所闡述；

"選擇性"意指在CMP製程期間可自晶圓表面去除第一材料(例如，諸如二氧化矽等介電材料)之速率與可自晶圓表面去除第二材料(例如，諸如氮化矽等障壁材料)之速率之比率；

"表面活性劑"意指表面活性化學化合物，包括(例如)分子表面活性劑、低聚表面活性劑、聚合表面活性劑、非離子型表面活性劑、陰離子型表面活性劑、陽離子型表面活性劑、兩性離子型表面活性劑及含氟化合物表面活性劑。

"紋理化研磨物件"意指具有凸起部分及凹進部分之研磨物件，其中至少該等凸起部分含有研磨顆粒及黏結劑；

"三維研磨物件"意指具有衆多研磨顆粒之研磨物件，該等研磨顆粒可延伸貫穿至少部分研磨物件之厚度，以使在平坦化期間去除某些顆粒可暴露其他能實施平坦化功能之研磨顆粒；及

"晶圓"意指半導體晶圓，其係呈空白晶圓(即，出於添加諸如金屬化及絕緣區域等表面形貌特徵之目的而進行處理之前之晶圓)或經處理晶圓(即，已經受一個或多個處理步驟以對晶圓表面添加表面形貌特徵之後之晶圓)形式。

現在將具體參考附圖闡述本揭示內容之各種實施例。圖1係適用於本揭示內容製程之圖案化晶圓10之代表圖。為清晰起見，已省略了諸如摻雜區、活性器件、磊晶層、載體及場氧化物層等已知特徵。晶圓10具有底板12及複數個淺溝道隔離結構14。淺溝道隔離結構通常係藉由以下方式

來形成：沈積及圖案化氮化矽以在晶圓表面上形成遮罩層16，且然後使用熟習此項技術者所習知之任何蝕刻製程來形成溝道。

電介質層18係沈積於淺溝道隔離結構表面之上且沈積至淺溝道隔離結構之間之空間中。可使用多種介電材料，例如二氧化矽。本揭示內容上下文中所用"二氧化矽"意指二氧化矽及二氧化矽之經摻雜變體，例如摻雜有氟、硼、及/或亞磷之二氧化矽。

然後使用本揭示內容之CMP製程去除部分電介質層18，以形成圖2所闡述之期望圖案。如圖2所示，經拋光介電材料18'及遮罩層16形成大體平坦的表面。遮罩層用作CMP製程阻擋層以防止淺溝道隔離結構14暴露於CMP處理中。

可用於本揭示內容製程之CMP機器係已有市售且為熟習此項技術者所熟知。實例性CMP機器係可自 Applied Materials, Santa Clara, California購得且係以商品名 Reflexion™網拋光器銷售。可將固定研磨物件安裝於CMP機器壓板或載體上，且可將待拋光之晶圓安裝於對應CMP機器載體或壓板上。較佳地，將固定研磨物件安裝於壓板上且將晶圓安裝於載體上。

CMP機器所用處理條件包括載體及壓板介於約5-10,000轉/分鐘(RPM)之間之旋轉速度。較佳地，使用約10-1,000 RPM之旋轉速度。更佳地，選擇介於約10-250 RPM之間之旋轉速度。最佳地，使用介於約10-100 RPM之間之旋轉速度。在某些實施例中，壓板與載體係以相同方向旋轉。在

其他實施例中，壓板與載體係以相反方向旋轉。

晶圓上的拋光壓力(實際值或設定值)可介於約0.1-20 psi (0.7-138 kPa)之間、較佳介於約1-10 psi (6.9-69 kPa)之間且更佳介於約2-6 psi (13.8-41.4 kPa)之間。

可用於本揭示內容製程及方法之實例性CMP機器可裝配有(例如)上述由Bruxvoort等人及由Kaisaki等人所報導之固定研磨拋光物件。在液體媒介(即，工作液體)存在下，固定研磨物件用於拋光晶圓之暴露表面。

固定研磨物件

可用於本揭示內容之CMP製程之實例性固定研磨物件包括彼等由Bruxvoort等人在美國專利第5,958,794號中及由Kaisaki等人在美國專利第6,194,317號中所揭示者，其以引用方式併入本文中。在某些實施例中，使用三維紋理化固定研磨物件。在某些實施例中，研磨物件包含二氧化鈾研磨顆粒。在其他實施例中，研磨物件包含精確成型之研磨複合物。具有包含二氧化鈾顆粒之精確成型研磨複合物且可用於本揭示內容製程之實例性研磨物件包括彼等可自3M公司，St. Paul，Minnesota購得且以商品名"3M SLURRYFREE CMP FIXED ABRASIVE 3152"及"3M SLURRYFREE CMP FIXED ABRASIVE 3154."市售者。

可以多種組態提供適合的研磨物件，包括(例如)片、網、捲或帶。在該等組態中，在拋光作業期間或即將拋光作業之前，可將研磨物件線性地供至CMP製程中。在本發明之一較佳組態中，將呈網形式之固定研磨物件以捲對捲

方式安裝於托架上，以使該網可延伸鋪在CMP機器之壓板上。在處理過程中，壓板與托架同時旋轉，其中容許固定研磨物件旋轉。在以此組態拋光期間，通常藉由真空使研磨物件保持於壓板上，壓板表面設計有孔、端口及/或通道以促進真空與研磨物件二者間之溝通。在完成拋光作業後，可去除真空且向前移動研磨網，即增加設定量，以暴露壓板上之新研磨區。

在某些實例性實施例中，網增量較佳小於壓板之寬度或直徑，更佳小於50 mm，甚至小於10 mm且最佳小於6 mm。當研磨物件係以特殊形狀(例如，圓盤)之形式存在時，亦可藉由(例如)使用黏著劑、包括(但不限於)鉤環緊固件之機械緊固件、磁性配件及諸如此類以可去除方式將其安裝於CMP機器之壓板上。該等以可去除方式安裝之研磨物件可尤其適用於旋轉式CMP製程。

在某些實例性實施例中，研磨物件可含有背襯。研磨顆粒可分散於黏結劑中以形成固定、黏著或結合至背襯之紋理化三維研磨複合物。視情況，固定研磨物件不必具有單獨背襯。

可用於本揭示內容方法之研磨物件之直徑或寬度範圍通常為約250至約1000毫米(mm)。與目前所用100-500 mm直徑晶圓一起使用之研磨物件之直徑通常為約10-200 mm，較佳約20-150 mm、更佳約25-100 mm。

在其他實例性實施例中，可選擇長效研磨物件，例如，可選擇研磨物件以拋光最小數量之不同晶圓，至少部分係

如此。亦可根據切割速率來選擇研磨物件。另外，可根據研磨物件產生具有期望平滑性、表面光潔度、及最小凹陷之半導體晶圓之能力來對其實施選擇。用於製造研磨物件之材料、期望紋理及製程均可影響能否滿足該等標準。

在其他實例性實施例中，將包含至少一個剛性元件或剛性區段及/或至少一個彈性元件之子墊插入固定磨料與壓板之間，如美國專利第 5,692,950、6,007,407、6,632,129、7,160,178 及 7,163,444 號中所闡述，該等文獻係以引用方式併入本文中。在某些實施例中，可藉由(例如)使用黏結劑或層壓將子墊安裝於固定磨料中，之後將研磨物件安裝於 CMP 機器之壓板中。當使用真空將研磨物件保持在壓板上且將子墊插入壓板與研磨物件之間時，該子墊含有允許壓板之孔、端口及/或通道間溝通之至少一個孔、端口及/或通道，此使得真空可將研磨物件保持在壓板上之適當位置。

工作液體

在使用本揭示內容方法之 CMP 製程期間，工作液體可存在於研磨物件與晶圓間之介面上。工作液體與研磨物件之組合藉由化學及/或機械效應可有助於拋光。通常，在平坦化期間，工作液體連貫地流至研磨物件與晶圓間之介面上。液體流速範圍通常為約 10-10,000 毫米/分鐘。在某些實施例中，液體流速範圍可為約 10-500 毫米/分鐘。在其他實施例中，液體流速可介於約 25-250 毫米/分鐘之間。

在某些實例性應用中，工作液體通常包含水，此種水可

為自來水、蒸餾水或去離子水。針對特定晶圓表面材料及CMP製程可有利地調節工作液體之pH。舉例而言，在本揭示內容某些實施例中，為以高去除速率去除表面氧化物材料，pH一般不大於7、更佳小於6、最佳小於5。在去除表面氧化物材料中所用pH下限一般不小於約2、較佳不小於約3、且更佳不小於約4。通常，工作液體呈現約2-7範圍內之pH。

所屬領域的一般技術人員應瞭解，可使用之pH下限可依據特定CMP設備及材料及其構造材料而定。舉例而言，在某些CMP應用中，pH為2可能過低而在使用中會對用於製造CMP設備及在CMP製程中所用物件(例如固定研磨物件及其安裝組件)之金屬或其他材料產生損傷或腐蝕。因此，在某些實施例中，較窄pH範圍可能較佳，例如約4至約6。可使用彼等熟習此項技術者習知之方法及溶液來調節pH，包括(例如)添加KOH、NaOH、NH₄OH、HCl、HNO₃、H₂SO₄、及/或H₃PO₄。在某些實施例中，可緩衝工作液體。

可用於本揭示內容某些實施例之實例性工作液體包含基本不含鬆散研磨顆粒之初始組份水溶液，該等組份包括水、聚電解質、及表面活性劑，該工作液體呈現約2-7之pH。在某些實施例中，工作液體可另外包括可選錯合劑(例如，與其他化學物質(例如金屬離子)螯合或形成化學錯合物之化學試劑)，其可為酸性錯合劑。

如上所述，在本揭示內容之實例性實施例中，工作液體

基本不含無機微粒，例如，與固定研磨物件無關之鬆散研磨顆粒。在某些實施例中，工作液體含有小於1重量%、或小於0.1重量%之與固定研磨物件無關之無機微粒。

根據本揭示內容某些實施例，聚電解質一般可選自聚丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸、聚丙烯酸鹽、聚(甲基)丙烯酸鹽、及其混合物之聚合物或共聚物。在某些實例性實施例中，聚電解質呈現至少500道爾頓(Da)、更佳至少約1,000 Da、甚至更佳至少約2,000 Da、最佳至少約5,000 Da之均重平均分子量(M_w)。在其他實例性實施例中，聚電解質呈現至多30,000 Da、更佳至多約20,000 Da、甚至更佳至多約15,000 Da、且最佳至多約10,000 Da之均重平均分子量(M_w)。

在其他實例性實施例中，聚電解質存在於工作液體中之量可為至少0.001% w/w、更佳至少約0.01% w/w、更佳至少約0.025% w/w、且最佳至少約0.1% w/w。在其他實例性實施例中，聚電解質存在於工作液體中之量可為至多5.0% w/w、更佳至多約3.0% w/w、更佳至多約2.5% w/w。

表面活性劑一般可選自水溶性表面活性劑，其中非離子型表面活性劑較佳。一般而言，非離子型表面活性劑展現所計算之親水-親脂平衡(即，HLB，其係藉由將表面活性劑分子中親水部分之重量百分比除以5來計算)為至少約4、更佳至少約6、甚至更佳至少約8、且最佳至少約10。所計算HLB係一般不大於20。在某些實施例中，表面活性劑係含氟化合物表面活性劑，亦即，該表面活性劑分子包

含一或多個氟原子。

非離子型表面活性劑可有利地選自直鏈一級醇乙氧基化物、二級醇乙氧基化物、具支鏈二級醇乙氧基化物、辛基酚乙氧基化物、一級炔醇乙氧基化物、一級炔二醇乙氧基化物、烷烴二醇、羥基末端之環氧乙烷-環氧丙烷隨機共聚物、氟代脂肪族聚合酯、及其混合物。

一般而言，非離子型表面活性劑存在於工作液體中之量可為至少約0.025% w/w、更佳至少約0.05% w/w、甚至更佳約0.1% w/w。基於工作液體重量計，工作液體中之表面活性劑濃度上限一般可為至多1% w/w、更佳至多約0.5% w/w、甚至更佳至多約0.2%。

在某些目前較佳實施例中，可選擇含氟化合物表面活性劑作為表面活性劑。在一實例性實施例中，工作液體呈現4.5之pH，且以0.5% w/w工作液體之濃度包含13,350 Da (M_w)含氟化合物表面活性劑(例如L-19909，可自3M公司，St. Paul，MN購得)，且以0.025% w/w工作液體之濃度包含10,000 Da (M_w)聚丙烯酸聚電解質(例如L-19457，可自Polysciences公司，Warrington, PA購得)。在其他實例性實施例中，可選擇非離子型表面活性劑作為表面活性劑，且工作液體另外包括可選錯合劑。在該等實施例中，較佳pH一般可為約4-7。

在其他實例性實施例中，工作液體包含基本不含鬆散研磨顆粒之初始組份之水溶液，該等組份包括水、聚電解質、及表面活性劑，且該工作液體呈現約2-7之pH。在某

些實例性實施例中，工作液體可用於改良適用於製造半導體器件之晶圓表面，其中當與固定研磨物件一起用於DRAM STI晶圓之化學機械平坦化時，表面活性劑係以有效獲得至少約200埃/分鐘之氧化物去除速率之量存在，且聚電解質係以有效獲得至少約10之氧化物與氮化物之選擇性之量存在。

在本揭示內容之其他實例性實施例中，可選錯合劑係包括於工作液體內。可選錯合劑較佳係與工作液體之酸性pH相容之酸性錯合劑。較佳地，酸性錯合劑係多牙酸性錯合劑，更佳係至少一種胺基酸或由胺基酸形成之二肽。適合的胺基酸包括丙胺酸、脯胺酸、甘胺酸、組胺酸、離胺酸、精胺酸、鳥胺酸、半胱胺酸、酪胺酸、及其組合。較佳多牙酸性錯合劑係胺基酸脯胺酸、更佳係L-脯胺酸。

酸性錯合劑一般存在量可為約0.1% w/w(即基於工作液體之重量百分比)、更佳至少約1% w/w、甚至更佳至少約2% w/w、且最佳約2.5% w/w；且基於工作液體之重量一般不大於約5% w/w、更佳不大於4% w/w、且甚至更佳小於約3% w/w。

CMP方法及製程

在一實例性實施例中，本揭示內容提供一種拋光晶圓之方法，其藉由以下步驟來達成：提供包含第一區(其包含諸如二氧化矽等介電材料)及第二區(其包含諸如氮化矽等障壁材料)之晶圓，使晶圓與包含複數個研磨顆粒及黏結劑之三維紋理化固定研磨物件接觸，且相對移動晶圓及固

定研磨物件。

在一特定實施例中，本揭示內容提供改良適用於製造半導體器件之晶圓表面之方法，該方法包括：

- a. 提供晶圓，其至少包含表面經蝕刻以形成圖案之第一材料、佈置於第一材料之至少部分表面上之第二材料、及佈置於第二材料之至少部分表面上之第三材料；
- b. 在包含基本不含鬆散研磨顆粒之初始組份水溶液之工作液體存在下(該等組份包括水、聚電解質及表面活性劑，且該工作液體呈現約2-7之pH之)，使晶圓之第三材料與複數個固定於研磨物件之三維研磨複合物接觸，該等三維研磨複合物包含複數個固定且分散於黏結劑中之研磨顆粒；及
- c. 提供晶圓與研磨物件間之相對運動同時使第三材料與複數個研磨複合物接觸，直至晶圓之暴露表面平坦化且包含至少一個區域之經暴露第三材料及一個區域之經暴露第二材料。

在一實例性實施例中，第一材料包含圖案化材料，第二材料包含障壁材料，且第三材料包含介電材料。在目前較佳實例性實施例中，第一材料包含金屬，第二材料包含氮化矽，且第三材料包含氧化矽。在其他實例性實施例中，工作液體包含基本不含鬆散研磨顆粒之初始組份之水溶液，該等組份包括水、聚電解質、及表面活性劑，且該工作液體呈現約2-7之pH。在某些實例性實施例中，工作液

體可用於改良適用於製造半導體器件之晶圓之表面，其中當與固定研磨物件一起用於DRAM STI晶圓之化學機械平坦化時，表面活性劑係以有效獲得至少約200埃/分鐘之氧化物去除速率之量存在，且聚電解質係以有效獲得至少約10之氧化物與氮化物之選擇性之量存在。

在其他實例性實施例中，本揭示內容提供拋光適用於製造半導體器件之晶圓表面之製程，該製程包括：

- a. 提供晶圓，其至少包含佈置於至少部分晶圓上之障壁材料、及佈置於至少部分障壁材料上之介電材料；
- b. 在基本不含鬆散研磨顆粒且包括水、聚電解質及表面活性劑之水性工作液體存在下(該工作液體呈現約2-7之pH)，使晶圓之介電材料與複數個固定於研磨物件之三維研磨複合物接觸，該等三維研磨複合物包含複數個固定且分散於黏結劑中之研磨顆粒；及
- c. 提供晶圓與研磨物件間之相對運動同時使介電材料與複數個研磨複合物接觸，直至晶圓之暴露表面經平坦化且包含至少一個區域之經暴露介電材料及一個區域之經暴露障壁材料。

在某些目前較佳實例性實施例中，障壁材料包含氮化矽，且介電材料包含氧化矽。在其他實例性實施例中，工作液體包含基本不含鬆散研磨顆粒之初始組份之水溶液，該等組份包括水、聚電解質、及表面活性劑，且該工作液體呈現約2-7之pH。在某些實例性實施例中，工作液體可

用於改良適用於製造半導體器件之晶圓之表面，其中當與固定研磨物件一起用於DRAM STI晶圓之化學機械平坦化時，表面活性劑係以有效獲得至少約200埃/分鐘之氧化物去除速率之量存在，且聚電解質係以有效獲得至少約10之氧化物與氮化物之選擇性之量存在。

熟習此項技術者藉由本揭示內容之指導可選擇本揭示內容之實例性方法及製程之處理參數以達成期望去除速率及/或選擇性。舉例而言，可調節工作液體之組成、濃度及pH以控制介電材料之去除速率。在某些實施例中，改良組成以控制介電材料或遮罩層之去除速率。為了測定期望去除速率或選擇性之組合物濃度，可對一系列具有不同濃度之至少兩種工作液體進行測試以測定最佳濃度。同樣，為了測定期望去除速率或選擇性之工作液體pH，可對一系列具有不同pH值之至少兩種工作液體進行測試以測定最佳pH值。

舉例而言，在某些實例性實施例中，可選擇具有至少約200埃/分鐘之電介質去除速率之工作液體。在其他實施例中，可選擇具有至少500埃/分鐘之電介質去除速率之工作液體。在其他實施例中，可選擇具有至少1,000埃/分鐘之電介質去除速率之工作液體。在其他實施例中，可選擇具有至少1,500埃/分鐘之電介質去除速率之工作液體。在其他實施例中，可選擇具有至少2,000埃/分鐘之電介質去除速率之工作液體。

在其他實例性實施例中，可選擇具有不大於約100埃/分

鐘之氮化矽去除速率之工作液體。在其他實施例中，可選擇具有不大於50埃/分鐘之氮化矽去除速率之工作液體。在其他實施例中，可選擇具有不大於30埃/分鐘之氮化物去除速率之工作液體。在其他實施例中，可選擇具有不大於10埃/分鐘之氮化物去除速率之工作液體。

電介質去除速率與障壁去除速率之比率可用於測定CMP製程之選擇性比率，亦即，對電介質與障壁層之選擇性。在某些實例性實施例中，選擇具有至少10之電介質與障壁層之選擇性之工作液體。在其他實施例中，選擇具有至少50之電介質與障壁層之選擇性之工作液體。在其他實施例中，選擇具有至少100之電介質與障壁層之選擇性之工作液體。在其他實施例中，選擇具有至少約150之電介質與障壁層之選擇性之工作液體。

工作液體之量較佳足以有助於自晶圓表面去除電介質及其他沈積材料。在許多實例中，存在來自鹼性工作液體之足夠液體。然而，在某些實例中，在平坦化介面處除了存在第一工作液體外，較佳具有第二液體。此種第二液體可與來自第一液體之液體相同或不同。

實例

藉助以下實例可進一步說明本揭示內容優點及其他實施例，但不應將該等實例中所引用之特定材料及其量以及其他條件及細節理解為對發明之不適當限制。舉例而言，可改變工作液體之組成及濃度。除非另外說明，否則所有份數及百分比均以重量計。表1所示之材料名稱係通用於該

等實例中。

表 1

名稱	材料
Dynol 607	呈現HLB 8、可自 Air Products & Chemicals公司，Allentown，PA購得之炔二醇乙氧基化物
L-19455	重量平均分子量介於15,000-30,000道爾頓之間、可自3M公司，St. Paul，MN購得之聚甲基丙烯酸鈉鹽(聚電解質)
L-19457	均重平均分子量為 10,000 Da、可自 Polysciences 公司，Warrington，PA購得之聚丙烯酸(聚電解質)
L-19909	呈現HLB 12、以溶於< 2% 1-甲基-2-吡咯啉酮/甲苯/2-丙烯酸摻合物中之85-95% w/w氟代脂肪族聚合酯及5-10% w/w聚醚聚合物溶液提供、可自3M公司，St. Paul，MN購得之含氟化合物表面活性劑
PAA-1	均重平均分子量為2,000 Da、可自Polysciences公司，Warrington，PA購得之聚丙烯酸(聚電解質)

工作液體之評價

實施一系列試驗以評價可用於改良適用於製造半導體器件之晶圓表面之各種工作液體。在實例性實施例中，在可用於改良適用於製造半導體器件之晶圓表面之各種工作液體中，結合聚電解質使用表面活性劑。工作液體係基本不含鬆散研磨顆粒之初始組份水溶液且呈現約2至約7之pH，該等組份包含水、表面活性劑、及聚電解質。

評價含有表面活性劑及聚電解質之工作液體在使用固定研磨網之氮化物阻擋CMP製程中促進或維持氧化物去除速率之能力。作為比較實例，亦評價對照工作液體，其pH為7或更高且包含水、酸性錯合劑(例如L-脯胺酸)、鹼性pH調節劑(例如氫氧化銨)、及(視情況)含氟化合物表面活性

劑。

除非另有說明，否則所有試驗皆係在安裝有 Contour 200 mm 載體之 Reflexion™ 拋光器 (Applied Materials 公司，Santa Clara，CA) 上使用 3M SWR550 固定研磨網 (3M 公司，St. Paul，MN) 及 60/90 具棱子墊 (3M 公司，St. Paul，MN) 來實施。設定膜壓力為 3 psi (約 20.7 kPa)。對於實例 3-7 及比較實例 I-L 而言，使用 60/90 平滑子墊且設定膜壓力為 2 psi (13.8 kPa)。載體及壓板旋轉速度分別為 28 RPM 及 30 RPM。使用 5 毫米 (mm) 增量並每分鐘將 100 ml 工作液體施加至固定研磨網表面。

拋光直徑均為 200 mm 之空白原矽酸四乙酯 (TEOS) 晶圓 (具有佈置於晶圓表面上之氧化矽介電材料)、及經清潔之 0.17 μm DRAM STI 晶圓 (具有佈置於至少部分圖案化晶圓表面上之氮化矽障壁塗層、及佈置於至少部分氮化矽障壁塗層上之氧化矽電介質塗層)。DRAM STI 晶圓係用於實例 1-2 及比較實例 B、F、G 及 I-L 中。空白 TEOS 晶圓之拋光時間係 1 分鐘且 DRAM STI 晶圓之拋光時間係 30 s。氧化矽及氮化矽晶圓之拋光速率係藉由使用 Thermawave Optiprobe™ 2600 (自 KLA Tencor 公司，Fremont，CA 購得) 量測拋光之前及拋光之後之膜厚度來測定。用 21 點區域掃描量測氧化矽晶圓。0.17 μm DRAM STI 晶圓係用於測定氮化物拋光速率且用平均地分佈於晶圓表面附近之 13 點模板來量測。

首先於 pH 10.5 下運行包含 2.5% w/w L-脯胺酸之對照工

作液體、隨後先於pH 7下、及隨後於pH 4.75下運行溶於去離子DI水中之0.05% w/w L-19909含氟化合物表面活性劑。然後評價兩種不同聚電解質：L-19455及L-19457。在表面活性劑存在下，於2.5% w/w工作液體中評價每一聚電解質。在比較實例J-L中，氟化表面活性劑之分子量可在氟化前藉由改變未經氟化之前體非離子型表面活性劑PLURONIC™ XX(可自BASF公司，Wyandotte，MI購得)之均重平均分子量而改變。相關技術領域的一般技術人員應瞭解，當氟化表面活性劑與聚電解質組合以獲得期望氮化物去除速率及選擇性時，該等方法可用於改變表面活性劑之分子量以改變自晶圓表面去除氧化物(例如，氧化矽)之速率。使用表面活性劑及聚電解質二者之工作流體之結果總結於表2中。

表 2

實例	表面活性劑	錯合劑或聚電解質	pH	氧化物去除速率 (Å/min.)	氮化物去除速率 (Å/min.)	選擇性
對照A (對照)	無	無	10.5	113	-	-
對照B	無	2.5% L-脯胺酸	10.5	275	24	11.5
對照C	0.05% w/w L-19909	無	10.5	649	-	-
對照D	0.05% w/w L-19909	2.5% L-脯胺酸	10.5	2,260	-	-
對照E	無	無	7.0	68	-	-
1	0.05% w/w Dynol 607	2.5% w/w L-19457	7.0	306	0	無限
對照F	0.05% w/w L-19909	無	7.0	308	90	3.4
2	0.05% w/w L-19909	2.5%w/w L-19455	7.0	591	10	59.1

實例	表面活性劑	錯合劑或聚電解質	pH	氧化物去除速率 (Å/min.)	氮化物去除速率 (Å/min.)	選擇性
對照G	0.05% w/w L-19909	無	4.75	362	166	2.2
對照H	無	無	4.5	0	-	-
對照I	0.5% w/w L-19909	無	4.5	925	148	6.3
3	0.5% w/w L-19909	0.001% w/w PAA-1	4.5	930	80	11.6
4	0.5% w/w L-19909	0.005% w/w PAA-1	4.5	989	44	22.5
5	0.2% w/w L-19909 ; 平均 M _w =13,350	0.025% w/w L-19457	4.5	246	0	無限
6	0.5% w/w L-19909 ; 平均 M _w =13,350	0.025% w/w L-19457	4.5	520	4	130.0
7	0.2% w/w L-19909 ; 平均 M _w =13,350	0.025% w/w L-19457	3.5	243	2	121.5
對照J	0.2% w/w L-19909 ; 平均 M _w =13,350	無	4.5	497	36	13.8
對照K	0.2% w/w L-19909 ; 平均 M _w =18,990	無	4.5	881	42	21.0
對照L	0.2% w/w L-19909 ; 平均 M _w =34,370	無	4.5	1065	60	17.8

在一特定實施例中，將非離子型表面活性劑(Dynol 607)添加至2.5%聚甲基丙烯酸(L-19457)水溶液中並調節至pH=7。觀測到經提高之氧化物去除速率及極低氮化矽去除速率，即高氧化物/氮化物選擇性。於pH 7、4.75及4.5下，

0.05% L-19909含氟化合物表面活性劑似乎亦允許相對高的拋光速率。於該等pH值下，L-19909含氟化合物表面活性劑似乎可單獨產生相對低的氧化物/氮化物選擇性。添加聚電解質(例如2.5% w/w L-19455或0.005% PAA-1)導致氮化速率顯著降低，而產生經提高之氧化物/氮化物選擇性。

在某些實例性實施例中，在CMP製程中使用酸性或中性pH(例如pH=2-7)之優點可包括(例如)獲得較高氧化物去除速率同時維持氮化物阻擋選擇性之能力。在其他實例性實施例中，在CMP製程中使用酸性或中性pH之優點可包括在晶圓上使用較低拋光壓力並因此減少缺點並提高產率同時維持優良拋光速率之能力。在其他實例性實施例中，在CMP製程中使用酸性或中性pH之優點可包括獲得對刮擦較不敏感之較堅固氧化物表面之能力。

另外，在某些實例性實施例中，當使用基於聚電解質之替代氮化物阻擋化學物質時，酸性pH與表面活性劑結合使用使得可以較高速率實施拋光。在高鹼性條件(例如pH 9-11)下，相對於使用諸如胺基酸等多牙錯合劑之化學物質，該等替代氮化物阻擋化學物質亦可產生較高的選擇性。該等替代氮化物阻擋化學物質可尤其適用於淺溝道隔離，其中期望維持氧化物與氮化物去除速率間之高選擇性。

在其他實例性實施例中，在CMP中使用固定研磨所獲得之低凹陷在使用包括表面活性劑及聚電解質之酸性工作液

體實施之高選擇性STI製程中可大幅度降低晶圓凹陷之風險。舉例而言，在酸性條件下使用L-19909表面活性劑可允許使用固定磨料以獲得較高氧化物去除速率，同時仍允許聚電解質選擇性地進行氮化物阻擋。此可提供使用固定磨料優於STI CMP中習知漿液製程之主要優點，乃因在漿液製程中，當該漿液開始清除至氮化物時，其繼續拋光溝道區域中之氧化物從而導致表面凹陷。凹陷係漿液製程之極顯著缺陷。使用固定磨料可產生較漿液製程至少小一數量級之凹陷。

應瞭解，即使在上述闡述及實例中描述上述本揭示內容之衆多特徵及優點，連同本揭示內容之結構及功能之細節，本揭示內容僅為說明性。在本揭示內容原則內可按照表達隨附申請專利範圍之各項內容之含義及彼等結構及方法之等效形式所指示之程度對文中所述細節(尤其是與工作液體之組成及濃度及使用方法有關之細節)實施充分改變。

根據上文所述熟習此項技術者應明瞭，可進行各種改良而不背離本揭示內容之範圍及原則，且亦應瞭解並非將本揭示內容不適當限制於上文所闡述之說明性實施例中。本文已闡釋本揭示內容之各種實施例。該等及其他實施例皆係在下文申請專利範圍之範疇內。

【圖式簡單說明】

圖1係在表面改良前結構化晶圓之局部剖面示意圖；且

圖2係在使用本揭示內容進行表面改良後圖1結構化晶圓

之剖面示意圖。

該等理想化圖並非按比例繪製且僅意欲闡述本發明之某些實施例且無限制性。

【主要元件符號說明】

10	晶圓
12	底板
14	淺溝道隔離結構
16	遮罩層
18'	經拋光介電材料
18	電介質層

五、中文發明摘要：

本文揭示一種用以拋光晶圓之組合物。該組合物包括基本不含鬆散研磨顆粒且pH範圍為約2-7之初始組份水溶液，該水溶液包括至少一種聚電解質及表面活性劑。在某些實施例中，可調節晶圓拋光組合物，使用固定研磨化學機械拋光(CMP)製程改良半導體晶圓，以控制切割速率及選擇性。本文亦揭示一種CMP方法及一種使用拋光組合物來拋光晶圓之製程。

六、英文發明摘要：

A composition for use in polishing a wafer is disclosed. The composition includes an aqueous solution of initial components substantially free of loose abrasive particles and having a pH in the range of about 2 to 7, the aqueous solution including at least one polyelectrolyte and a surfactant. In certain embodiments, the wafer polishing composition can be adjusted to control cut rate and selectivity for modifying semiconductor wafers using a fixed abrasive Chemical Mechanical Polishing (CMP) process. Also disclosed is a CMP method and a process for polishing a wafer using the polishing composition.

十、申請專利範圍：

1. 一種可用於改良適用於製造半導體器件之晶圓表面之工作液體，該液體係基本不含鬆散研磨顆粒之初始組份之水溶液，該等組份包含：
 - a. 水；
 - b. 聚電解質；及
 - c. 表面活性劑，其中該工作液體呈現3-7之pH。
2. 如請求項1之工作液體，其進一步包含錯合劑。
3. 如請求項2之工作液體，其中該錯合劑包含多牙酸性錯合劑。
4. 如請求項3之工作液體，其中該多牙酸性錯合劑包含至少一種胺基酸或由胺基酸形成之二肽。
5. 如請求項4之工作液體，其中該胺基酸係選自丙胺酸、脯胺酸、甘胺酸、組胺酸、離胺酸、精胺酸、鳥胺酸、半胱胺酸、酪胺酸、及其組合。
6. 如請求項5之工作液體，其中該胺基酸係L-脯胺酸。
7. 如請求項2之工作液體，其中該多牙酸性錯合劑在該工作液體中之存在量係0.1重量%至5重量%。
8. 如請求項1之工作液體，其中該表面活性劑係非離子型表面活性劑。
9. 如請求項8之工作液體，其中該非離子型表面活性劑呈現至少為8之親水-親脂平衡(HLB)。
10. 如請求項8之工作液體，其中該非離子型表面活性劑係

選自一級炔醇乙氧基化物、一級炔二醇乙氧基化物、氟代脂肪族聚合酯、及其混合物。

11. 如請求項8之工作液體，其中該非離子型表面活性劑在該工作液體中之存在量係至少0.025重量%且至多0.5重量%。
12. 如請求項1之工作液體，其中該聚電解質係選自由聚丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸、聚丙烯酸鹽、聚(甲基)丙烯酸鹽、及其混合物組成之群。
13. 如請求項1之工作液體，其中該聚電解質呈現1,000-30,000 Da之重量平均分子量。
14. 如請求項1之工作液體，其中該聚電解質在該工作液體中之存在量係0.001重量%至5.0重量%。
15. 如請求項1之工作液體，其中該工作液體呈現4-7之pH。
16. 如請求項1之工作液體，其中當與固定研磨物件一起用於淺溝道隔離(STI)晶圓之化學機械平坦化時，該表面活性劑係以有效獲得至少200埃/分鐘之氧化物去除速率之量存在，且該聚電解質係以有效獲得至少約10之氧化物與氮化物之選擇性之量存在。
17. 一種改良適用於製造半導體器件之晶圓表面的方法，該方法包括：
 - a. 提供晶圓，其至少包含表面經蝕刻以形成圖案之第一材料、佈置於該第一材料之至少部分表面上之第二材料、及佈置於該第二材料之至少部分表面上之第三材料；

- b. 在如請求項1之工作液體存在下，使該晶圓之該第三材料與複數個固定於研磨物件之三維研磨複合物接觸，該等三維研磨複合物包含複數個固定且分散於黏結劑中之研磨顆粒；及
- c. 提供該晶圓與該研磨物件間之相對運動，同時使該第三材料與該複數個研磨複合物接觸直至該晶圓之暴露表面平坦且包含至少一個區域之經暴露第三材料及一個區域之經暴露第二材料。

18. 一種拋光適用於製造半導體器件之晶圓表面的方法，該方法包含：

- a. 提供晶圓，其包含佈置於至少部分該晶圓上之障壁材料、及佈置於至少部分該障壁材料上之介電材料；
- b. 在基本不含鬆散研磨顆粒但包括水、聚電解質及表面活性劑且呈現pH 3-7之水性工作液體之存在下，使該晶圓之介電材料與複數個固定於研磨物件之三維研磨複合物接觸，該等三維研磨複合物包含複數個固定且分散於黏結劑中之研磨顆粒；及
- c. 提供該晶圓與該研磨物件間之相對運動，同時使該介電材料與該複數個研磨複合物接觸直至該晶圓之暴露表面平坦且包含至少一個區域之經暴露介電材料及至少一個區域之經暴露障壁材料。

19. 如請求項18之方法，其中該障壁材料包含氮化矽，且該介電材料包含氧化矽。

20. 如請求項19之方法，其中該拋光包含至少約200埃/分鐘

之二氧化矽去除速率。

21. 如請求項19之方法，其中該拋光包含不大於約100埃/分鐘之氮化矽去除速率。

22. 如請求項19之方法，其中該拋光包含至少約10之二氧化矽與氮化矽之選擇性。

23. 一種可用於改良適用於製造半導體器件之晶圓之表面之工作液體，該液體係基本不含鬆散研磨顆粒之初始組份之水溶液，該等組份包含：

a. 水；

b. 聚電解質；及

c. 非離子型表面活性劑，

其中該工作液體呈現約2-7之pH，且其中當與固定研磨物件一起用於淺溝道隔離(STI)晶圓之化學機械平坦化時，該非離子型表面活性劑係以有效獲得至少約200埃/分鐘之氧化物去除速率之量存在，且該聚電解質係以有效獲得至少約10之氧化物與氮化物之選擇性之量存在。

十一、圖式：

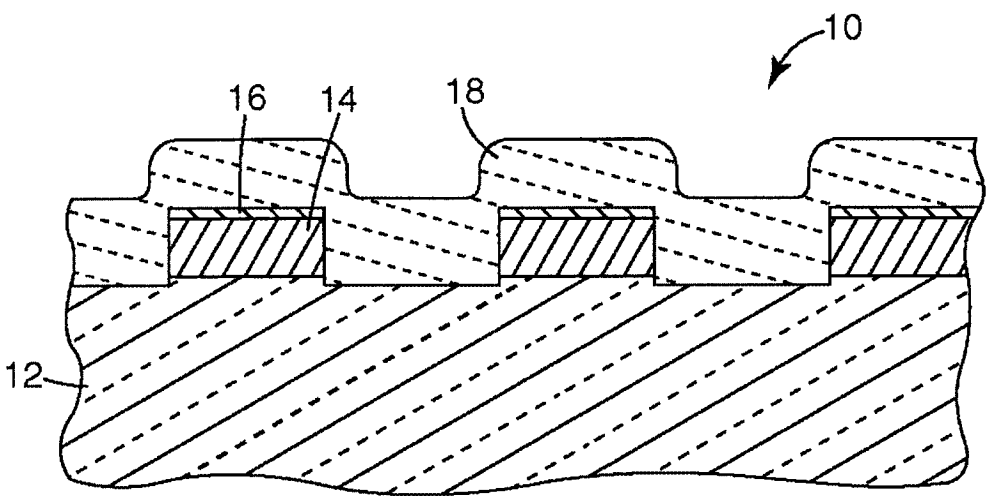


圖 1

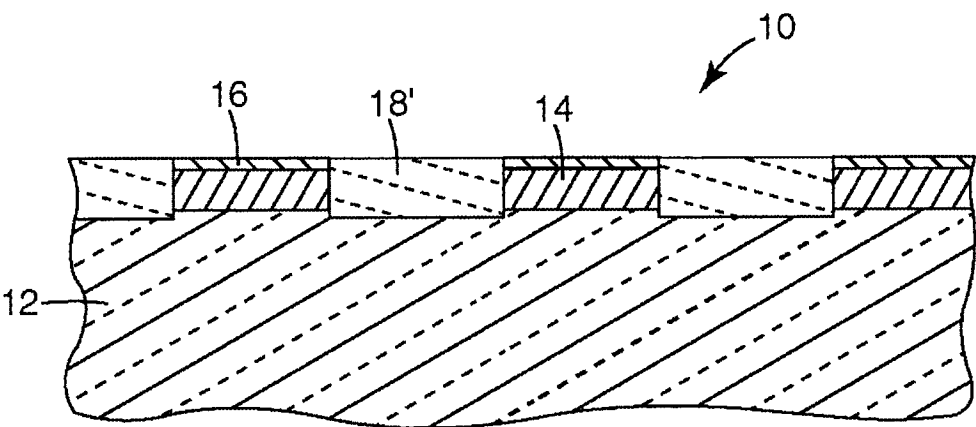


圖2

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	晶 圓
12	底 板
14	淺溝道隔離結構
16	遮罩層
18'	經拋光介電材料

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)