

【發明說明書】

【中文發明名稱】

具有經改良穩定性及經改良拋光特性之選擇性氮化物淤漿

【英文發明名稱】

SELECTIVE NITRIDE SLURRIES WITH IMPROVED STABILITY
AND IMPROVED POLISHING CHARACTERISTICS

【技術領域】

【先前技術】

用於平面化或拋光基板表面之組合物及方法係此項技術中所熟知。拋光組合物(亦稱為拋光淤漿)通常含有在液體載劑中之研磨材料且係藉由用該拋光組合物飽和之拋光墊與表面接觸施覆至該表面。典型研磨材料包括二氧化矽、氧化鈾、氧化鋁、氧化銻及氧化錫。拋光組合物通常係用於與拋光墊(例如，拋光布或盤)結合使用。研磨材料可併入至拋光墊中來替代懸浮於拋光組合物中或作為其增補。

作為用於分離半導體裝置之元件之方法，大量關注導向淺渠溝隔離(STI)方法，其中氮化矽層係形成於矽基板上，淺渠溝係經由蝕刻或光微影形成且沉積介電層(例如，氧化物)以填充該等渠溝。由於依此方式所形成之渠溝或線之深度之變差，通常需要沉積過量的介電材料於基板頂部上以確保所有渠溝之完全填充。隨後，通常藉由化學機械平面化處理移除過量的介電材料以暴露氮化矽層。當暴露氮化矽層時，基板之暴露於化學機械拋光組合物之最大區域包括氮化矽，其必須隨後經拋光以達成高度平面且均勻之表面。

一般而言，過去的實務強調氧化物拋光優先於氮化矽拋光之選擇性。

因此，氮化矽層在化學機械平面化處理期間充當終止層，因為整體拋光比率在氮化矽層暴露後而降低。氮化矽層之移除需要氮化矽拋光優先於氧化物拋光之選擇性。

通常使用習知拋光介質及含研磨劑之拋光組合物來拋光STI基板。然而，已觀察到用習知拋光介質及含研磨劑之拋光組合物拋光STI基板會導致基板表面的過度拋光或在STI特徵部形成凹槽及在基板表面上之其他形貌缺陷(諸如微劃痕)。過度拋光且在STI特徵部形成凹槽之此現象稱為凹陷。因為基板特徵部之凹陷可藉由引起電晶體與電晶體組件彼此分離之故障，藉此引起短路而不利於裝置製造，所以凹陷係非所需的。另外，基板之過度拋光可亦引起氧化物損耗及底層氧化物暴露於來自拋光或化學活性的傷害中，其不利於裝置品質及性能。

此外，許多現存拋光組合物，特定言之含有氧化鈾研磨劑之拋光組合物，由於拋光組合物高於一定濃度時之不穩定性而呈現有限的濃縮能力，導致研磨劑組分之沉降。濃拋光組合物之不穩定性因此需要製造更多稀拋光組合物，其增加必須運輸及儲存之材料的體積。

因此，此項技術仍需要拋光組合物及方法，其可提供所需之氧化矽、氮化矽及多晶矽之選擇性及具有合適的移除率、低缺陷率及合適的凹陷性能，同時進一步呈現增強之分散穩定性。

【發明內容】

本發明提供一種化學機械拋光組合物，其包含(a)約0.01重量%至約1重量%之濕加工氧化鈾，(b)約10 ppm至約200 ppm包含第四胺基之陽離子聚合物，(c)約10 ppm至約2000 ppm非氟化非離子界面活性劑，(d)胺基酸，及(e)水，其中該拋光組合物具有約3至約8之pH值。

本發明亦提供一種化學機械拋光基板之方法，其包括：(i)使基板與拋光墊及包含以下之化學機械拋光組合物接觸：(a)約0.01重量%至約1重量%之濕加工氧化鈾，(b)約10 ppm至約200 ppm包含第四胺基之陽離子聚合物，(c)約10 ppm至約2000 ppm非氟化非離子界面活性劑，(d)胺基酸，及(e)水，其中該拋光組合物具有約3至約8之pH值；(ii)相對於該基板移動該拋光墊及該化學機械拋光組合物；及(iii)研磨該基板之至少一部分以拋光該基板。

【實施方式】

本發明提供一種化學機械拋光組合物，其包含(基本上由、或由)(a)約0.01重量%至約1重量%之濕加工氧化鈾，(b)約10 ppm至約200 ppm包含第四胺基之陽離子聚合物，(c)約10 ppm至約2000 ppm非氟化非離子界面活性劑，(d)胺基酸，及(e)水(組成)，其中該拋光組合物具有約3至約8之pH值。

該化學機械拋光組合物包含氧化鈾研磨劑。眾所周知，氧化鈾(ceria)為稀土金屬鈾之氧化物，且亦稱為氧化鈾(ceric oxide)、氧化鈾(cerium oxide)(例如，氧化鈾(IV))或二氧化鈾(cerium dioxide)。氧化鈾(IV)(CeO_2)可係藉由煅燒草酸鈾或氫氧化鈾而形成。鈾亦形成氧化鈾(III)諸如(例如) Ce_2O_3 。氧化鈾研磨劑可係此等鈾氧化物或其他鈾氧化物中之任一者或多者。

氧化鈾研磨劑可係任何合適類型。如本文所用，「濕加工」氧化鈾係指藉由沉澱、縮聚或類似製程製得之氧化鈾(相對於(例如)鍛製或熱解氧化鈾)。已發現當包含濕加工氧化鈾研磨劑之本發明拋光組合物根據本發明方法用於拋光基板時，其通常呈現更低缺陷。不希望受特定理論約束，據信濕加工氧化鈾包括球形氧化鈾顆粒及/或更小團聚氧化鈾顆粒，藉此導致當

用於本發明方法時之更低基板缺陷率。一種說明性濕加工氧化鈾為可購自 Rhodia 之 HC-60™ 氧化鈾。

該等氧化鈾顆粒可具有任何合適平均尺寸(即，平均粒徑)。若平均氧化鈾粒度過小，則拋光組合物可能不呈現充分移除率。相反地，若平均氧化鈾粒度過大，則拋光組合物可呈現非所需之拋光性能，諸如(例如)不良的基板缺陷率。因此，該等氧化鈾顆粒可具有約10 nm或更大(例如，約15 nm或更大、約20 nm或更大、約25 nm或更大、約30 nm或更大、約35 nm或更大、約40 nm或更大、約45 nm或更大或約50 nm或更大)之平均粒度。或者或另外，氧化鈾可具有約1,000 nm或更小(例如，約750 nm或更小、約500 nm或更小、約250 nm或更小、約150 nm或更小、約100 nm或更小、約75 nm或更小或約50 nm或更小)之平均粒度。因此，氧化鈾可具有由任何兩個上述端值為界之平均粒度。例如，氧化鈾可具有約10 nm至約1,000 nm、約10 nm至約750 nm、約15 nm至約500 nm、約20 nm至約250 nm、約20 nm至約150 nm、約25 nm至約150 nm、約25 nm至約100 nm或約50 nm至約150 nm或約50 nm至約100 nm之平均粒度。就球形氧化鈾顆粒而言，顆粒之尺寸為顆粒之直徑。就非球形氧化鈾顆粒而言，顆粒之尺寸為包圍該顆粒之最小球體之直徑。可使用任何合適技術(例如)使用鐳射繞射技術測量氧化鈾之粒度。合適粒度測量儀器係可購自(例如)Malvern Instruments (Malvern, UK)。

在一些實施例中，拋光組合物之氧化鈾研磨劑呈現多峰粒度分佈。如本文所用，術語「多峰」意指氧化鈾研磨劑呈現具有至少2個最大值(例如2個或更多個最大值、3個或更多個最大值、4個或更多個最大值或5個或更多個最大值)之平均粒度分佈。較佳地，在此等實施例中，氧化鈾研磨劑呈現

雙峰粒度分佈，即，氧化鈰研磨劑呈現具有2個平均粒度最大值之粒度分佈。術語「最大值(maximum/maxima)」意指在粒度分佈中之峰或多峰。峰或多峰對應於本文中針對氧化鈰研磨劑顆粒所述之平均粒度。因此(例如)顆粒數量對粒度之圖將反映雙峰粒度分佈，具有在約75 nm至約150 nm(例如，約80 nm至約140 nm、約85 nm至約130 nm或約90 nm至約120 nm)之粒度範圍內之第一峰，及在約25 nm至約70 nm(例如，約30 nm至約65 nm、約35 nm至約65 nm或約40 nm至約60 nm)之粒度範圍內之第二峰。可藉由組合各自具有單峰粒度分佈之兩種不同的氧化鈰研磨劑獲得具有多峰粒度分佈之氧化鈰研磨劑。

氧化鈰顆粒較佳為在本發明拋光組合物中膠態穩定。術語膠態係指氧化鈰顆粒於液體載劑(例如水)中之懸浮液。膠態穩定性係指隨時間維持該懸浮液。於本發明情況中，假若在將研磨劑置於100 mL量筒中及讓其靜置未攪動2小時之情況下，該量筒之底部50 mL之顆粒濃度([B]，以g/mL計)與該量筒之頂部50 mL之顆粒濃度([T]，以g/mL計)之差除以研磨劑組合物之初始顆粒濃度([C]，以g/mL計)係小於或等於0.5(即， $\{[B]-[T]\}/[C] \leq 0.5$)，則將該研磨劑視作膠態穩定。更佳地， $[B]-[T]/[C]$ 之值小於或等於0.3，及最佳為小於或等於0.1。

拋光組合物可包含任何合適量之氧化鈰研磨劑。若本發明拋光組合物包含過少氧化鈰研磨劑，則組合物可能不呈現充分移除率。相反地，若拋光組合物包含過多氧化鈰研磨劑，則拋光組合物可能呈現非所需拋光性能及/或可能不具成本效益及/或可能缺少穩定性。拋光組合物可包含約10重量%或更少之氧化鈰，例如，約9重量%或更少、約8重量%或更少、約7重量%或更少、約6重量%或更少、約5重量%或更少、約4重量%或更少、約3

重量%或更少、約2重量%或更少、約1重量%或更少、約0.9重量%或更少、約0.8重量%或更少、約0.7重量%或更少、約0.6重量%或更少之氧化銻或約0.5重量%或更少之氧化銻。或者或另外，拋光組合物可包含約0.05重量%或更多之氧化銻，例如，約0.1重量%或更多、約0.2重量%或更多、約0.3重量%或更多、約0.4重量%或更多、約0.5重量%或更多或約1重量%或更多。因此，拋光組合物可包含由任何兩個上述端值為界之量之氧化銻。例如，拋光組合物可包含約0.05重量%至約10重量%之氧化銻，例如，0.1重量%至約10重量%、約0.1重量%至約9重量%、約0.1重量%至約8重量%、約0.1重量%至約7重量%、約0.1重量%至約6重量%、約0.1重量%至約5重量%之氧化銻、約0.1重量%至約4重量%、約0.1重量%至約3重量%之氧化銻、約0.1重量%至約2重量%之氧化銻、約0.1重量%至約1重量%之氧化銻、約0.2重量%至約2重量%之氧化銻、約0.2重量%至約1重量%之氧化銻、約0.2重量%至約0.6重量%之氧化銻或約0.3重量%至約0.5重量%之氧化銻。於一實施例中，拋光組合物(在使用點)包含約0.2重量%至約0.6重量%之氧化銻(例如，約0.4重量%之氧化銻)。在另一實施例中，作為濃縮物之拋光組合物包含約1至2重量%(例如，約1.2重量%或約1.6重量%)之氧化銻。

拋光組合物包含一或多種包括第四銨基團之陽離子聚合物或共聚物。陽離子聚合物或共聚物可為任何合適陽離子聚合物或共聚物。合適陽離子聚合物或共聚物之非限制性實例包括包含二烯丙基二甲基銨單體單元、甲基丙烯醯氧乙基三甲銨單體單元、N,N-二甲基-2-羥丙基銨單體單元、(氯化3-甲基-1-乙烯基咪唑鎗)單元、四級銨化[雙(2-氯乙基)醚-交替-1,3-雙[3-(二甲基胺基)丙基]脲]單元、四級銨化脫水葡萄糖單元或其組合之陽離子聚合物或共聚物。當陽離子聚合物或共聚物包含四級銨化脫水葡

葡萄糖單元時，陽離子聚合物或共聚物可為稱為四級銨化纖維素之物質。應理解，當陽離子聚合物或共聚物包含攜帶第四銨基團之兩種或更多種單體單元時陽離子聚合物或共聚物通常含有兩種或更多種第四銨基團。

於一實施例中，拋光組合物包含包含二烯丙基二甲基銨單體單元之陽離子聚合物或共聚物。在其他實施例中，拋光組合物包含包含二烯丙基二甲基銨單體單元之陽離子聚合物或共聚物與包含甲基丙烯醯氧乙基三甲銨單體單元、N,N-二甲基-2-羥丙基銨單體單元、(氯化3-甲基-1-乙基咪唑鎗)單元、四級銨化[雙(2-氯乙基)醚-交替-1,3-雙[3-(二甲基胺基)丙基]脲]單元、四級銨化脫水葡萄糖單元之陽離子聚合物或共聚物之組合。在另一實施例中，拋光組合物包含包含甲基丙烯醯氧乙基三甲銨單體單元、N,N-二甲基-2-羥丙基銨單體單元、(氯化3-甲基-1-乙基咪唑鎗)單元、四級銨化[雙(2-氯乙基)醚-交替-1,3-雙[3-(二甲基胺基)丙基]脲]單元、四級銨化脫水葡萄糖單元之陽離子聚合物或共聚物。

陽離子聚合物或共聚物可具有任何合適分子量。陽離子聚合物或共聚物可具有約250 g/mol或更大(例如，約300 g/mol或更大、約400 g/mol或更大、約500 g/mol或更大、約600 g/mol或更大、約750 g/mol或更大、約1,000 g/mol或更大、約1,500 g/mol或更大、約2,000 g/mol或更大、約2,500 g/mol或更大、約3,000 g/mol或更大、約3,500 g/mol或更大、約4,000 g/mol或更大、約4,500 g/mol或更大、約5,000 g/mol或更大、約5,500 g/mol或更大、約6,000 g/mol或更大、約6,500 g/mol或更大、約7,000 g/mol或更大或約7,500 g/mol或更大)之平均分子量。或者或另外，陽離子聚合物或共聚物可具有約50,000 g/mol或更小(例如，約45,000 g/mol或更小、約40,000 g/mol或更小、約35,000 g/mol或更小、約30,000 g/mol或更小、約25,000

g/mol或更小、約20,000 g/mol或更小、約15,000 g/mol或更小或約10,000 g/mol或更小)之平均分子量。因此，陽離子聚合物或共聚物可具有由任何兩個上述端值為界之平均分子量。例如，陽離子聚合物或共聚物可具有約250 g/mol至約50,000 g/mol、約250 g/mol至約45,000 g/mol、約250 g/mol至約40,000 g/mol、約250 g/mol至約35,000 g/mol、約1,000 g/mol至約30,000 g/mol、約1,000 g/mol至約25,000 g/mol、約1,000 g/mol至約20,000 g/mol、約2,000 g/mol至約15,000 g/mol、約3,000 g/mol至約10,000 g/mol、約7,500 g/mol至約50,000 g/mol、約7,500 g/mol至約40,000 g/mol、約7,500 g/mol至約35,000 g/mol之平均分子量。

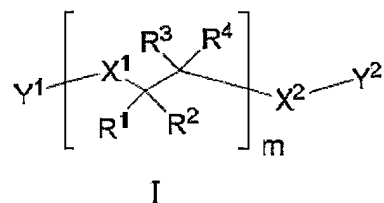
拋光組合物在使用點包含任何合適量之陽離子聚合物或共聚物。陽離子聚合物或共聚物之量係指存在於拋光組合物中之陽離子聚合物或共聚物之總量。拋光組合物可包含約1 ppm或更多之陽離子聚合物或共聚物，例如，約5 ppm或更多、約10 ppm或更多、約20 ppm或更多、約30 ppm或更多、約40 ppm或更多或約50 ppm或更多。或者或另外，拋光組合物可包含約1000 ppm或更少之陽離子聚合物或共聚物，例如，約900 ppm或更少、約800 ppm或更少、約700 ppm或更少、約600 ppm或更少、約500 ppm或更少、約400 ppm或更少、約300 ppm或更少或約200 ppm或更少。因此，拋光組合物可包括由任何兩個上述端值為界之量之陽離子聚合物或共聚物。例如，拋光組合物可包含約1 ppm至約1000 ppm之陽離子聚合物或共聚物，約10 ppm至約900 ppm、約10 ppm至約800 ppm、約10 ppm至約700 ppm、約10 ppm至約600 ppm、約10 ppm至約500 ppm、約10 ppm至約400 ppm、約20 ppm至約300 ppm、約30 ppm至約200 ppm、約30 ppm至約150 ppm、約30 ppm至約100 ppm或約30 ppm至約750 ppm。

拋光組合物包含非氟化非離子界面活性劑。非氟化非離子界面活性劑可為任何合適非氟化非離子界面活性劑。根據本發明之一實施例，拋光組合物包含選自由聚烷二醇、聚醚胺、聚環氧乙烷/聚環氧丙烷共聚物、聚乙二醇烷基醚、聚丙烯醯胺、聚乙烯吡咯啉酮、矽氧烷聚環氧烷共聚物、經疏水修飾之聚丙烯酸酯共聚物、親水性非離子聚合物、多糖及其混合物組成之群之一或多種非氟化非離子界面活性劑。非氟化非離子界面活性劑較佳係水溶性且與拋光組合物之其他組分相容。

非氟化非離子界面活性劑可具有任何合適分子量。非氟化非離子界面活性劑可具有約500 g/mol或更大(例如，約600 g/mol或更大、約750 g/mol或更大、約1,000 g/mol或更大、約1,500 g/mol或更大或約2,000 g/mol或更大)之平均分子量。或者或另外，非氟化非離子界面活性劑可具有約10,000 g/mol或更小(例如，約9,000 g/mol或更小、約8,000 g/mol或更小、約7,500 g/mol或更小、約7,000 g/mol或更小、約6,500 g/mol或更小、約6,000 g/mol或更小、約5,500 g/mol或更小或約5,000 g/mol或更小)之平均分子量。因此，非氟化非離子界面活性劑可具有由任何兩個上述端值為界之平均分子量。例如，非氟化非離子界面活性劑可具有約500 g/mol至約10,000 g/mol、約500 g/mol至約9,000 g/mol、約500 g/mol至約8,000 g/mol、約500 g/mol至約7,000 g/mol、約500 g/mol至約6,000 g/mol、約500 g/mol至約5,000 g/mol、約1000 g/mol至約10,000 g/mol、約1000 g/mol至約9,000 g/mol、約1000 g/mol至約8,000 g/mol、約1000 g/mol至約7,000 g/mol、約1000 g/mol至約6,000 g/mol或約1000 g/mol至約5,000 g/mol之平均分子量。

拋光組合物視情況進一步包含氟化非離子界面活性劑。氟化非離子界

面活性劑可為任何合適氟化非離子界面活性劑。在實施例中，氟化非離子界面活性劑可包括式I聚合物：



其中 X^1 及 X^2 係獨立地選自O、C及S， Y^1 及 Y^2 係獨立地選自OH、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基及式 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 基團， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係獨立地選自氫、F、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基及雜芳族， x 為1至約20之整數， z 為1至約41之整數， m 為約3至約500之整數，且 Y^1 或 Y^2 中之至少一者為 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 或 R^1 至 R^4 中之至少一者為F。

在某些實施例中，氟化非離子界面活性劑為其中 Y^1 或 Y^2 中之至少一者為 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 之式I聚合物。在某些實施例中，聚合物具有其中 Y^1 及 Y^2 兩者皆為 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 之式I。在某些實施例中， x 為1至9之整數。在某些實施例中， x 為1至8之整數且 y 為1至40之整數。如一般技術者將瞭解，在式 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 基團中， $y+z=2x+1$ ，使得指定 x 、 y 及 z 中之任意兩者允許計算第三變量。在某些較佳實施例中，聚合物具有其中 X^1 及 X^2 皆為O之式I。在某些實施例中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各係獨立地為氫或F。在某些該等實施例中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中之至少一者為F且 Y^1 及 Y^2 可為在本文中針對 Y^1 及 Y^2 所描述之任何基團。合適式I聚合物之非限制性實例包括由DuPont提供之CAPSTONE™系列聚合物之成員，例如，CAPSTONE™ FS-30、CAPSTONE™ FS-31、CAPSTONE™ FS-34、CAPSTONE™ FS-35、CAPSTONE™ FS-65、CAPSTONE™ FS-81、CAPSTONE™ FS-3100及CAPSTONE™ ST-100HS。

氟化非離子界面活性劑可具有任何合適分子量。氟化非離子界面活性劑可具有約500 g/mol或更大(例如，約600 g/mol或更大、約750 g/mol或更

大、約1,000 g/mol或更大、約1,500 g/mol或更大、約2,000 g/mol或更大、約2,500 g/mol或更大、約3,000 g/mol或更大、約3,500 g/mol或更大、約4,000 g/mol或更大、約4,500 g/mol或更大、約5,000 g/mol或更大、約5,500 g/mol或更大、約6,000 g/mol或更大、約6,500 g/mol或更大、約7,000 g/mol或更大或約7,500 g/mol或更大)之平均分子量。或者或另外，氟化非離子界面活性劑可具有約10,000 g/mol或更小(例如，約9,000 g/mol或更小、約8,000 g/mol或更小、約7,500 g/mol或更小、約7,000 g/mol或更小、約6,500 g/mol或更小、約6,000 g/mol或更小、約5,500 g/mol或更小、約5,000 g/mol或更小、約4,500 g/mol或更小、約4,000 g/mol或更小、約3,500 g/mol或更小、約3,000 g/mol或更小、約2,500 g/mol或更小或約2,000 g/mol或更小)之平均分子量。因此，氟化非離子界面活性劑可具有由任何兩個上述端值為界之平均分子量。例如，氟化非離子界面活性劑可具有約500 g/mol至約10,000 g/mol、約500 g/mol至約9,000 g/mol、約500 g/mol至約8,000 g/mol、約500 g/mol至約7,000 g/mol、約500 g/mol至約6,000 g/mol、約500 g/mol至約5,000 g/mol、約1000 g/mol至約10,000 g/mol、約1000 g/mol至約9,000 g/mol、約1000 g/mol至約8,000 g/mol、約1000 g/mol至約7,000 g/mol、約1000 g/mol至約6,000 g/mol或約1000 g/mol至約5,000 g/mol之平均分子量。

拋光組合物在使用點包含任何合適量之非氟化非離子界面活性劑及可選之氟化非離子界面活性劑。拋光組合物可包含約10 ppm或更多之非氟化非離子界面活性劑及可選之氟化非離子界面活性劑，例如，約15 ppm或更多、約20 ppm或更多、約25 ppm或更多、約30 ppm或更多、約35 ppm或更多或約40 ppm或更多。或者或另外，拋光組合物可包含約1000 ppm或

更少之非氟化非離子界面活性劑及可選之氟化非離子界面活性劑，例如，約800 ppm或更少、約600 ppm或更少、約400 ppm或更少、約200 ppm或更少、約100 ppm或更少、約80 ppm或更少、約60 ppm或更少或約40 ppm或更少。因此拋光組合物可包括由任何兩個上述端值為界之量之非氟化非離子界面活性劑及可選之氟化非離子界面活性劑。例如，拋光組合物可包含約10 ppm至約1000 ppm之非氟化非離子界面活性劑及可選之氟化非離子界面活性劑，約15 ppm至約800 ppm、約15 ppm至約600 ppm、約15 ppm至約400 ppm、約15 ppm至約200 ppm、約15 ppm至約100 ppm、約15 ppm至約80 ppm、約15 ppm至約60 ppm或約15 ppm至約40 ppm。

拋光組合物包含一或多種胺基酸。胺基酸可為任何合適胺基酸。合適胺基酸之非限制性實例包括甘胺酸、丙胺酸(例如L-丙胺酸)及纈胺酸(例如L-纈胺酸)或其組合。

拋光組合物可包含任何合適量之胺基酸。拋光組合物可包含約10 ppm或更多之胺基酸，例如，約20 ppm或更多、約30 ppm或更多、約40 ppm或更多或約50 ppm或更多。或者或另外，拋光組合物可包含約1000 ppm或更少之胺基酸，例如，約800 ppm或更少、約600 ppm或更少、約400 ppm或更少、約200 ppm或更少。因此，拋光組合物可包括由任何兩個上述端值限制之量之胺基酸。例如，拋光組合物可包括約10 ppm至約1000 ppm之胺基酸，約10 ppm至約800 ppm、約10 ppm至約600 ppm、約10 ppm至約400 ppm、約10 ppm至約200 ppm。

化學機械拋光組合物視情況包含一或多種聚乙烯醇。聚乙烯醇可為任何合適聚乙烯醇且可為直鏈或分支鏈聚乙烯醇。合適分支鏈聚乙烯醇之非限制性實例為Nichigo G-聚合物，諸如可購自Nippon Gohsei, Japan之

OKS-1009及OKS-1083產品。

聚乙烯醇可具有任何合適水解度。水解度係指與游離羥基及乙醯化羥基之總和相比較之存在於聚乙烯醇上之游離羥基之量。較佳地，聚乙烯醇具有約90%更高，例如，約92%或更高、約94%或更高、約96%或更高、約98%或更高或約99%或更高之水解度。

聚乙烯醇可具有任何合適分子量。聚乙烯醇可具有約250 g/mol或更大(例如，約300 g/mol或更大、約400 g/mol或更大、約500 g/mol或更大、約600 g/mol或更大、約750 g/mol或更大、約1,000 g/mol或更大、約2,000 g/mol或更大、約3,000 g/mol或更大、約4,000 g/mol或更大、約5,000 g/mol或更大、約7,500 g/mol或更大、約10,000 g/mol或更大、約15,000 g/mol或更大、約20,000 g/mol或更大、約25,000 g/mol或更大、約30,000 g/mol或更大、約50,000 g/mol或更大或約75,000 g/mol或更大)之平均分子量。或者或另外，聚乙烯醇可具有約250,000 g/mol或更小(例如，約200,000 g/mol或更小、約180,000 g/mol或更小、約150,000 g/mol或更小、約100,000 g/mol或更小、約90,000 g/mol或更小、約80,000 g/mol或更小、約70,000 g/mol或更小、約60,000 g/mol或更小、約50,000 g/mol或更小、約45,000 g/mol或更小、約40,000 g/mol或更小、約35,000 g/mol或更小、約30,000 g/mol或更小、約25,000 g/mol或更小、約20,000 g/mol或更小、約15,000 g/mol或更小、約12,500 g/mol或更小或約10,000 g/mol或更小)之平均分子量。因此，聚乙烯醇可具有由任何兩個上述端值為界之平均分子量。例如，聚乙烯醇可具有約250 g/mol至約250,000 g/mol、250 g/mol至約200,000 g/mol、250 g/mol至約180,000 g/mol、250 g/mol至約150,000 g/mol、250 g/mol至約100,000 g/mol、約250 g/mol至約70,000 g/mol、約250 g/mol

至約50,000 g/mol、約250 g/mol至約25,000 g/mol、約250 g/mol至約10,000 g/mol、約10,000 g/mol至約100,000 g/mol、約10,000 g/mol至約75,000 g/mol、約10,000 g/mol至約50,000 g/mol、約10,000 g/mol至約40,000 g/mol、約50,000 g/mol至約100,000 g/mol、約75,000 g/mol至約100,000 g/mol、約25,000 g/mol至約200,000 g/mol或約50,000 g/mol至約180,000 g/mol之平均分子量。

拋光組合物在使用點包含任何合適量之聚乙烯醇。拋光組合物可包含約1 ppm或更多之聚乙烯醇，例如，約5 ppm或更多、約10 ppm或更多、約20 ppm或更多、約30 ppm或更多、約40 ppm或更多或約50 ppm或更多。或者或另外，拋光組合物可包含約1000 ppm或更少之聚乙烯醇，例如，約800 ppm或更少、約600 ppm或更少、約400 ppm或更少、約300 ppm或更少、約200 ppm或更少或約100 ppm或更少。因此，拋光組合物可包括由任何兩個上述端值為界之量之離子聚合物。例如，拋光組合物包括約1 ppm至約1000 ppm之聚乙烯醇，約10 ppm至約800 ppm、約10 ppm至約600 ppm、約20 ppm至約400 ppm、約20 ppm至約200 ppm或約20 ppm至約100 ppm。

化學機械拋光組合物可包含能夠調節(即，調節)拋光組合物之pH值之一或多種化合物(即，pH值調節化合物)。拋光組合物之pH值可使用可調節拋光組合物之pH值之任何合適化合物進行調節。pH值調節化合物宜係水溶性且與拋光組合物之其他組分相容。通常地，化學機械拋光組合物在使用點具有約4至約7之pH值。

據信胺基酸作用為緩衝劑。在一些實施例中，期望拋光組合物包含能夠調節pH值且能夠單獨緩衝拋光組合物之酸性pH值之另一種化合物。因此，在此等實施例中，期望拋光組合物之pH值低於7.0(例如，6.5 +/- 0.5、

6.0 +/- 0.5、5.5 +/- 0.5、5.0 +/- 0.5、4.5 +/- 0.5或4.0 +/- 0.5)。能夠調節拋光組合物之pH值之化合物通常具有當在25°C下測量時具有約3至約7之pKa值之至少一種可電離基團。

能夠調節並緩衝pH值之化合物可係選自由銨鹽、鹼金屬鹽、羧酸鹽、鹼金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽、鹼金屬重碳酸鹽、硼酸鹽及其組合組成之群。

化學機械拋光組合物視情況進一步包含一或多種添加劑。說明性添加劑包括調理液、酸(例如，磺酸)、錯合劑(例如，陰離子聚合物錯合劑)、螯合劑、殺生物劑、結垢抑制劑、分散劑等。

當存在時，殺生物劑可為任何合適殺生物劑且可以任何合適量存在於拋光組合物中。合適殺生物劑為異噻唑啉酮殺生物劑。在拋光組合物中之殺生物劑之量通常係約1至約50 ppm，較佳約10至約20 ppm。

拋光組合物可藉由任何合適技術製得，其中許多技術為熟習此項技術者所熟知。拋光組合物可以分批或連續方法製得。一般而言，拋光組合物係藉由組合拋光組合物之組分製得。如本文所用，術語「組分」包括個別成分(例如，氧化鈾研磨劑、包含第四胺基之陽離子聚合物、非氟化非離子界面活性劑、可選之氟化非離子界面活性劑、可選之聚乙烯醇、胺基酸、可選之pH值調節劑及/或任何可選之添加劑)以及成分(例如，氧化鈾研磨劑、包含第四胺基之陽離子聚合物、非氟化非離子界面活性劑、可選之氟化非離子界面活性劑、可選之聚乙烯醇、胺基酸、可選之pH值調節劑等)之任何組合。

例如，可藉由以下步驟製備拋光組合物：(i)提供所有或一部分液體載劑，(ii)將氧化鈾研磨劑、包含第四胺基之陽離子聚合物、非氟化非離子界

面活性劑、可選之氟化非離子界面活性劑、可選之聚乙烯醇、胺基酸、可選之pH值調節劑及/或任何可選之添加劑分散，使用任何合適方式以製備此分散液，(iii)適當調節該分散液之pH值，及(iv)視情況將合適量之任何其他可選組分及/或添加劑添加至該混合物。

或者，可藉由以下步驟製備拋光組合物：(i)在氧化銻淤漿中提供一或多種組分(例如，液體載劑、包含第四胺基之陽離子聚合物、非氟化非離子界面活性劑、可選之氟化非離子界面活性劑、可選之聚乙烯醇、胺基酸、可選之pH值調節劑及/或任何可選之添加劑)，(ii)在添加劑溶液中提供一或多種組分(例如，液體載劑、包含第四胺基之陽離子聚合物、非氟化非離子界面活性劑、可選之氟化非離子界面活性劑、可選之聚乙烯醇、胺基酸、可選之pH值調節劑及/或任何可選之添加劑)，(iii)將該氧化銻淤漿與該添加劑溶液組合以形成混合物，(iv)視情況將合適量之任何其他可選添加劑添加至該混合物，及(v)適當調節該混合物之pH值。

拋光組合物可呈包含氧化銻研磨劑、包含第四胺基之陽離子聚合物、非氟化非離子界面活性劑、可選之氟化非離子界面活性劑、可選之聚乙烯醇、胺基酸、可選之pH值調節劑及/或任何可選之添加劑及水之單包裝體系(one-package system)提供。或者，本發明拋光組合物呈包含在第一包裝中之氧化銻淤漿及在第二包裝中之添加劑溶液之雙包裝體系(two-package system)提供，其中該氧化銻淤漿基本上由或由氧化銻研磨劑、包含第四胺基之陽離子聚合物、胺基酸、可選之pH值調節劑及/或任何可選之添加劑及水組成，且其中該添加劑溶液基本上由或由非氟化非離子界面活性劑、可選之氟化非離子界面活性劑、可選之聚乙烯醇及/或任何可選之添加劑組成。雙包裝體系藉由改變兩個包裝(即，該氧化銻淤漿及該添加劑溶液)之

摻合比率允許基板全域平整化特徵及拋光速度之調整。

可採用多種方法來使用此雙包裝拋光體系。例如，可藉由在供應管道之出口處接合並連接之不同導管遞送氧化銻淤漿及添加劑溶液至拋光臺。可在拋光前短時間或立即混合氧化銻淤漿及添加劑溶液，或可在拋光臺上同時供應兩者。另外，當混合兩個包裝時，可如所需般添加去離子水以調節拋光組合物及所得基板拋光特性。

同樣，就本發明而言，可使用三、四或更多包裝體系，其中多個容器各含有本發明化學機械拋光組合物之不同組分、一或多種可選組分及/或呈不同濃度之相同組分之一或多者。

爲了將含於兩個或更多個貯存裝置中之組分混合以在使用點或接近使用點製備拋光組合物，該等貯存裝置通常設有一或多條自各貯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)之流程線。如本文所用，術語「使用點」係指將拋光組合物施覆至基板表面(例如，拋光墊或基板表面自身)之點。術語「流程線」意指自個別貯存容器至組分所貯存其中之使用點之流動路徑。流程線可各直接導向使用點，或兩條或更多條流程線可在任何點經組合成一條導向使用點之單一流程線。另外，任何條流程線(例如，個別流程線或經組合之流程線)可先導向一或多個其他裝置(例如，泵送裝置、測量裝置、混合裝置等等)，再到達該(等)組分之使用點。

拋光組合物之組分可獨立地遞送至使用點(例如，該等組分遞送至於拋光製程期間該等組分在其上混合之基板表面)，或該等組分之一或多者可在遞送至使用點之前(例如，在遞送至使用點之前短時間或立刻)組合。若該等組分係在以混合形式被添加至壓板上前約5分鐘或更少時間(例如，在以混合形式被添加至壓板上前約4分鐘或更少時間、約3分鐘或更少時間、

約2分鐘或更少時間、約1分鐘或更少時間、約45 s或更少時間、約30 s或更少時間、約10 s或更少時間)或在該等組分遞送至使用點同時進行組合(例如該等組分在分配器處組合),則其等係「在遞送至使用點之前立刻」組合。若該等組分係在距離使用點5 m以內,諸如在距離使用點1 m以內或甚至在距離使用點10 cm以內(例如,在距離使用點1 cm以內)進行組合,則其等亦係「在遞送至使用點之前立刻」組合。

當該拋光組合物之組分中之兩者或更多者係在到達使用點之前組合時,該等組分可在流程線中組合並遞送至使用點,而無需使用混合裝置。或者,該等流程線中之一或多者可引導入混合裝置中以利於該等組分之兩者或更多者組合。可使用任何合適混合裝置。例如,該混合裝置可為該等組分之兩者或更多者流動通過之噴嘴或噴口(例如,高壓噴嘴或噴口)。或者,該混合裝置可為容器型混合裝置,其包括拋光淤漿之兩種或更多種組分藉其引入至混合器之一或多個入口、及經混合之組分通過其退出該混合器而欲直接或經由該設備之其他元件(例如,經由一或多條流程線)遞送至使用點之至少一個出口。另外,該混合裝置可包括一個以上腔室,各腔室具有至少一個入口及至少一個出口,其中兩種或更多種組分在各腔室中組合。若使用容器型混合裝置,則混合裝置較佳包括用於進一步促進組分之組合之混合機構。混合機構一般為相關技藝已知且包括攪拌器、摻合器、攪動器、槳葉式擋板、噴氣系統、振盪器等等。

拋光組合物亦可以意欲在使用前以適量水稀釋之濃縮物形式提供。在此實施例中,拋光組合物濃縮物包含拋光組合物之組分,其量使得在利用適量水稀釋濃縮物時,拋光組合物之各組分將以在上文針對各組分所引述之適當範圍內之量存在於拋光組合物中。例如,氧化鈰研磨劑、包含第四

胺基之陽離子聚合物、非氟化非離子界面活性劑、可選之氟化非離子界面活性劑、可選之聚乙烯醇、胺基酸、可選之pH值調節劑及/或任何可選之添加劑可各以大於上文針對各組分所引述之濃度約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，當經相同體積水(例如，分別地，2倍體積水、3倍體積水或4倍體積水)稀釋濃縮物時，各組分將以在上文針對各組分之範圍內之量存在於拋光組合物中。另外，如一般技術者將瞭解，該濃縮物可含有存在於最終拋光組合物中之適當部分水以確保包含第四胺基之陽離子聚合物、非氟化非離子界面活性劑、可選之氟化非離子界面活性劑、可選之聚乙烯醇、胺基酸、可選之pH值調節劑及/或任何可選之添加劑係至少部分或完全溶於該濃縮物中。理想地，當呈比在使用點之拋光組合物濃4倍之濃縮物形式時，本發明拋光組合物係膠態穩定的。

本發明亦提供化學機械拋光基板之方法，其包括(i)將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)相對於該基板移動該拋光墊，其間具有化學機械拋光組合物，及(iii)研磨該基板之至少一部分以拋光該基板。

化學機械拋光組合物可用於拋光任何合適基板且係特別適用於拋光包括至少一由低介電材料組成之層(通常為表面層)之基板。合適基板包括用於半導體工業中之晶圓。晶圓通常包括(或由)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(組成)。本發明方法係特別適用於拋光包括氧化矽、氮化矽及/或多晶矽(例如前述材料之任何一者、兩者或尤其所有三者)之基板。

在某些實施例中，基板包括多晶矽與氧化矽及/或氮化矽之組合。多晶矽可為任何合適多晶矽，其中許多多晶矽係於此項技術中所知曉。多晶矽

可具有任何合適相且可為非晶型、晶型或其組合。氧化矽同樣可為任何合適氧化矽，其中許多氧化矽係於此項技術中所知曉。合適類型之氧化矽包括(但不限於)硼磷矽酸鹽玻璃(BPSG)、PETEOS、熱氧化物、未經摻雜之矽酸鹽玻璃及HDP氧化物。

當根據本發明方法拋光包括氮化矽之基板時，本發明化學機械拋光組合物理理想地呈現高移除率。例如，當根據本發明之一實施例拋光包括氮化矽之矽晶圓時，拋光組合物理理想地呈現約500 Å/min或更高、700 Å/min或更高、約1,000 Å/min或更高、約1,250 Å/min或更高、約1,500 Å/min或更高、約1,750 Å/min或更高或約2,000 Å/min或更高之氮化矽移除率。

當根據本發明方法拋光包括氧化矽之基板時，本發明化學機械拋光組合物理理想地呈現低移除率。例如，當根據本發明之一實施例拋光包括氧化矽之矽晶圓時，諸如高密度電漿(HDP)氧化物及/或電漿增強型原矽酸四乙酯(PETEOS)及/或原矽酸四乙酯(TEOS)，拋光組合物理理想地呈現約500 Å/min或更低，例如，約400 Å/min或更低、約200 Å/min或更低、約100 Å/min或更低、約75 Å/min或更低、約50 Å/min或更低或甚至約25 Å/min或更低之氧化矽移除率。

當根據本發明方法拋光包括多晶矽之基板時，本發明化學機械拋光組合物理理想地呈現低移除率。例如，當根據本發明之一實施例拋光包括多晶矽之矽晶圓時，拋光組合物理理想地呈現約1,000 Å/min或更低、約750 Å/min或更低、約500 Å/min或更低、約250 Å/min或更低、約100 Å/min或更低、約50 Å/min或更低、約25 Å/min或更低、約10 Å/min或更低或甚至約5 Å/min或更低之多晶矽移除率。

可定制本發明化學機械拋光組合物以提供在所需拋光範圍內對於具

體薄層材料有選擇性之有效拋光，同時最小化表面瑕疵、缺陷、腐蝕、侵蝕及終止層之移除。藉由改變拋光組合物之組分之相對濃度，可將選擇性控制在一定程度。當期望時，本發明化學機械拋光組合物可用於拋光具有約5:1或更高(例如，約10:1或更高、約15:1或更高、約25:1或更高、約50:1或更高、約100:1或更高或約150:1或更高)之氮化矽比多晶矽之拋光選擇性之基板。同樣，本發明化學機械拋光組合物可用於拋光具有約2:1或更高(例如，約4:1或更高或約6:1或更高)之氮化矽比氧化矽之拋光選擇性之基板。某些調配物可呈現甚至更高之氮化矽比氧化矽選擇性，諸如約20:1更高或甚至約30:1或更高。

本發明化學機械拋光組合物及方法特別適於與化學機械拋光設備結合使用。通常，該設備包括在使用時呈運動狀態且具有由軌道、線性、或圓周運動所導致之速度之壓板、與該壓板接觸且在呈運動狀態時隨該壓板移動之拋光墊、及固定待藉由接觸及相對於該拋光墊之表面移動拋光之基板之托架。基板之拋光藉由將基板放置成與拋光墊及本發明拋光組合物接觸，且接著使該拋光墊相對於該基板移動，以研磨該基板之至少一部分以拋光該基板而發生。

可使用任何適宜之拋光墊(例如，拋光表面)以化學機械拋光組合物來拋光基板。適宜之拋光墊包括(例如)編織及非編織拋光墊。此外，適宜之拋光墊可包括具有不同密度、硬度、厚度、可壓縮性、壓縮回彈能力及壓縮模量之任何適宜聚合物。適宜之聚合物包括(例如)聚氯乙烯、聚氟乙烯、尼龍、氟碳化物、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。軟質聚胺基甲酸酯拋光墊特別適於與本發明拋光方法結合使用。典型的墊包括(但不

限於)SURFIN™ 000、SURFIN™ SSW1、SPM3100 (可購自,例如,Eminess Technologies)、POLITEX™及Fujibo POLYPAS™ 27。一特別佳的拋光墊為可購自Cabot Microelectronics之EPIC™ D100墊。

理想地,化學機械拋光設備進一步包括原位拋光終點偵測系統,其中許多原位拋光終點偵測系統係於此項技術中所知曉。藉由分析自所拋光之基板表面反射之光或其他輻射來檢測及監測拋光製程之技術係於此項技術中所知曉。該等方法述於(例如)美國專利案5,196,353、美國專利案5,433,651、美國專利案5,609,511、美國專利案5,643,046、美國專利案5,658,183、美國專利案5,730,642、美國專利案5,838,447、美國專利案5,872,633、美國專利案5,893,796、美國專利案5,949,927及美國專利案5,964,643中。理想地,針對所拋光基板之拋光製程之進展的檢測或監測使得拋光終點可確定,即,確定何時終止針對特定基板之拋光製程。

此等以下實例進一步說明本發明,而(當然)不應解釋為以任何方式限制本發明之範圍。

在整個實例中使用下列縮寫:移除率(RR)、原矽酸四乙酯(TEOS)、氮化矽(SiN)、多晶矽(polySi)、分子量(MW)及聚乙二醇(PEG)。

在以下實例中,使用MIRRA™ (Applied Materials, Inc.)或AP-300™ 工具(CTS Co., Ltd.)拋光基板、塗覆於矽上之TEOS氧化矽(自四乙氧基矽烷製得)、塗覆於矽上之HDP (高密度電漿)氧化矽、塗覆於矽上之多晶矽、塗覆於矽上之氮化矽及自Silyb Inc.獲得之圖案化晶圓。圖案化晶圓包括於經氧化矽塗覆之基板上之100 μm氮化矽。對於所有組合物,以相同之拋光參數使用IC 1010™拋光墊(Rohm and Haas Electronic Materials)。標準Mirra拋光參數標準如下:IC1010™墊、下壓力=20.7 kPa (3 psi)或13.8 kPa

(2 psi)、頭速度 = 85 rpm、壓板速度 = 100 rpm、總流速 = 150 mL/min。
藉由使用光譜橢圓偏光儀測量薄膜厚度並將起始厚度減去最終厚度計算得
移除率。

實例1

此實例證實包含第四胺基之陽離子聚合物對於氧化矽移除率比氮化矽及多晶矽移除率的作用。

使用7種不同的拋光組合物(拋光組合物1A至1G)拋光包括經TEOS塗覆之矽、經氮化矽塗覆之矽及經多晶矽塗覆之矽之單獨基板。在具有300 mm壓板之CTS拋光工具上，使用IC1010™墊在20.7 kPa下壓力下拋光基板。各拋光組合物含有pH值為4.3之0.4重量%濕加工氧化銻及320 ppm硝酸銨。各拋光組合物進一步包含以如表1所示之量的聚MADQUAT (聚氯化(甲基丙烯醯氧乙基三甲銨))、聚Quat-2 (四級銨化[雙(2-氯乙基)醚-交替-1,3-雙[3-(二甲基胺基)丙基]脲])及聚DADMAC (聚氯化(二烯丙基二甲基銨))中之一或多者。

拋光後，測定TEOS、氮化矽及多晶矽之移除率。結果述於表1中。

表1

拋光組合物	聚 MADQUAT	聚 Quat-2	聚 DADMAC	TEOS RR (Å/min)	SiN RR (Å/min)	polySi RR (Å/min)
1A	50	0	0	5626	1770	2436
1B	25	25	0	294	1560	2871
1C	0	50	0	200	1184	3172
1D	50	50	0	198	1298	3190
1E	25	0	25	224	1614	3256
1F	0	0	50	176	914	3566
1G	50	0	50	186	784	3356

自表1中所述之結果將明瞭，含有50 ppm聚MADQUAT之拋光組合物1A呈現最高氮化矽移除率及約0.31:1之氮化矽比TEOS之選擇性。含有聚MADQUAT與聚Quat-2之組合(拋光組合物1B及1D)、聚MADQUAT與聚DADMAC之組合(拋光組合物1E及1G)、僅聚Quat-2(拋光組合物1C)及僅聚DADMAC(拋光組合物1F)之拋光組合物1B至1G呈現自約4.2:1至7.2:1之氮化矽比TEOS之選擇性。所有拋光組合物1A至1G皆呈現自約0.23:1 (拋光組合物1G)至0.73:1 (拋光組合物1A)之氮化矽比多晶矽之選擇性。據信，針對拋光組合物1A所觀察到之高TEOS移除率係異常的且由在300 mm CTS拋光工具邊緣附近之高線性拋光表面速度所致。

實例2

此實例證實包含第四胺基之陽離子聚合物及非氟化非離子界面活性劑對於氮化矽、氧化矽及多晶矽移除率的作用。

使用7種不同的拋光組合物(拋光組合物2A至2G)拋光包括經TEOS塗覆之矽、經氮化矽塗覆之矽及經多晶矽塗覆之矽之單獨基板。在具有200 mm壓板之Mirra工具上使用IC1010™墊在13.8 kPa下壓力下拋光基板。拋光組合物2A(對照組)含有0.4重量%濕加工氧化銻及50 ppm聚MADQUAT。拋光組合物2B(對照組)含有0.4重量%濕加工氧化銻、25 ppm聚MADQUAT及25 ppm聚Quat-2。拋光組合物2A及2B皆不含非氟化非離子界面活性劑。拋光組合物2C至2G各含有0.2重量%具有110 nm之平均粒度之濕加工氧化銻及0.2重量%具有50 nm之平均粒度之濕加工氧化銻、25 ppm聚MADQUAT、25 ppm聚Quat-2及60 ppm乙酸。拋光組合物2C及2E至2G進一步含有400 ppm硝酸鉀。使用硝酸或氫氧化銨將所有拋光組合物調節至pH值為5.3。拋光組合物2B及2D(本發明)進一步含有Pluronic™

L31。拋光組合物2E(本發明)進一步含有Pluronic™ L31及聚乙烯醇。拋光組合物2F(本發明)進一步含有Pluronic™ L31及Pluronic™ P123。拋光組合物2G(本發明)進一步含有Pluronic™ L31及Brij 58。

拋光後，測定TEOS、氮化矽及多晶矽之移除率且計算SiN/TEOS及SiN/polySi之選擇性。結果述於表2中。

表2

拋光組合物	非離子界面活性劑	TEOS RR (Å/min)	SiN RR (Å/min)	polySi RR (Å/min)	SiN/TEOS	SiN/polySi
2A (對照組)	無	532	1573	430	3.0	3.7
2B (對照組)	無	37	678	409	18	1.7
2C (本發明)	Pluronic™ L31	11	881	25	80	35
2D (本發明)	Pluronic™ L31 (無 KNO ₃)	168	929	11	5.5	84
2E (本發明)	Pluronic™ L31 + 聚乙烯醇	43	899	47	21	19
2F (本發明)	Pluronic™ L31 + Pluronic™ P123	0	773	31	>100	24
2G (本發明)	Pluronic™ P123 + Brij 58	17	864	34	51	25

自表2中所述之結果將明瞭，進一步含有非氟化非離子界面活性劑之拋光組合物2C至2G呈現自約19.1至約84.5之氮化矽比多晶矽之選擇性。不含非氟化非離子界面活性劑之拋光組合物2A及2B呈現約3.7及1.7之氮化矽比多晶矽之選擇性。進一步含有Pluronic™ L31與Pluronic™ P123之組合之拋光組合物2F呈現實質上為零之TEOS移除率。

實例3

此實例證實根據本發明之一實施例之拋光組合物之膠態穩定性。

製備六種拋光組合物，拋光組合物3A至3F。拋光組合物3A、3B及3D至3F含有1.2重量%濕加工氧化鈾，其表示於使用點所預期之氧化鈾之量的三倍濃度。拋光組合物3C含有1.6重量%濕加工氧化鈾，其表示於使用點所預期之氧化鈾之量的四倍濃度。拋光組合物3A(對照組)進一步含有156 ppm 聚乙烷基咪唑(PVI)及三乙醇胺(TEA)作為緩衝劑。拋光組合物3B至3F進一步含有聚DADMAC及甘胺酸或纈胺酸作為緩衝劑。拋光組合物之組成及其pH值述於表3中。在製備後，允許拋光組合物靜置並隨後觀察沉降之跡象。

表3

拋光組合物	濃縮水平	陽離子聚合物	緩衝劑	pH 值	穩定性
3A (對照組)	3X	156 ppm PVI	TEA	7	不穩定-沉澱
3B (本發明)	3X	156 ppm 聚 DADMAC	甘胺酸	7	穩定-不沉澱
3C (本發明)	4X	208 ppm 聚 DADMAC	甘胺酸	7	穩定-不沉澱
3D (本發明)	3X	30 ppm 聚 DADMAC	纈胺酸	7	穩定-不沉澱
3E (本發明)	3X	90 ppm 聚 DADMAC	纈胺酸	5.3	穩定-不沉澱
3F (本發明)	3X	90 ppm 聚 DADMAC	纈胺酸	4.3	穩定-不沉澱

自於表3中所述之結果將明瞭，含有不包含第四胺基之陽離子聚合物且不含胺基酸之拋光組合物3A在三倍於其在使用點之濃度之濃度下不穩定。含有包含第四胺基之陽離子且含有胺基酸之拋光組合物3B至3F呈現在自4.3至7之pH值下在3倍及4倍於其在使用點之濃度之濃度下之穩定性。

實例4

此實例證實氟化非離子界面活性劑與非氟化非離子界面活性劑之組合對於氮化矽、氧化矽及多晶矽移除率的作用。

使用4種不同的拋光組合物(拋光組合物4A至4D)拋光包括經TEOS塗

覆之矽、經氮化矽塗覆之矽及經多晶矽塗覆之矽之單獨基板。在具有200 mm壓板之Mirra工具上，使用IC1010™墊在20.7 kPa下壓力下拋光基板。拋光組合物各含有含於水中之0.4重量%濕加工氧化銻。拋光組合物4A(對照組)進一步含有在pH值為4.3下之50 ppm聚MADQUAT及硝酸銨。拋光組合物4B(本發明)進一步含有在pH值為5.3下之15 ppm聚DADMAC、甘胺酸、Pluronic L13 (即，非氟化非離子界面活性劑)及Capstone FS3100 (即，氟化非離子界面活性劑)。拋光組合物4C(本發明)進一步含有在pH值為3.3下之25 ppm聚DADMAC、甘胺酸、Pluronic L13 (即，非氟化非離子界面活性劑)及Capstone FS3100 (即，氟化非離子界面活性劑)。拋光組合物4D(本發明)進一步含有在pH值為4.3下之25 ppm聚DADMAC、甘胺酸、Pluronic L13 (即，非氟化非離子界面活性劑)、Capstone FS3100 (即，氟化非離子界面活性劑)及OKS1009 (即，聚乙烯醇)。

拋光後，測定TEOS、氮化矽及多晶矽之移除率。結果述於表4中。

表4

拋光組合物	陽離子 聚合物	緩衝劑/鹽	界面 活性劑	pH 值	SiN RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)	polySi RR (Å/min)
4A (對照組)	50 ppm 聚 MADQUAT	硝酸銨	無	4.3	1573	532	430
4B (本發明)	15 ppm 聚 DADMAC	甘胺酸	L31 + FS3100	5.3	821	197	24
4C (本發明)	25 ppm 聚 DADMAC	纈胺酸	L31 + FS3100	4.3	416	180	16
4D (本發明)	25 ppm 聚 DADMAC	纈胺酸	L31 + FS3100 + OKS1009	4.3	542	61	3

自表4中所述之結果將明瞭，拋光組合物4A呈現約3.0:1之氮化矽比氧化矽之選擇性及約3.7:1之氮化矽比多晶矽之選擇性。拋光組合物4B呈現約4.2:1之氮化矽比氧化矽之選擇性及約34:1之氮化矽比多晶矽之選擇性。拋

光組合物4C呈現約2.3:1之氮化矽比氧化矽之選擇性及約26:1之氮化矽比多晶矽之選擇性。拋光組合物4D呈現約8.9:1之氮化矽比氧化矽之選擇性及約181:1之氮化矽比多晶矽之選擇性。

實例5

此實例證實氟化非離子界面活性劑與非氟化非離子界面活性劑之組合對於氮化矽、氧化矽及多晶矽移除率的作用。

使用4種不同的拋光組合物(拋光組合物5A至5D)拋光包括經TEOS塗覆之矽、經氮化矽塗覆之矽及經多晶矽塗覆之矽之單獨基板。在具有200 mm壓板之Mirra工具上，使用IC1010™墊在20.7 kPa下壓力下拋光基板。拋光組合物各含有在pH值為7下之含於水中之0.4重量%濕加工氧化鈾、聚DADMAC及巰胺酸。拋光組合物5A至5C含有40 ppm聚DADMAC，且拋光組合物5D含有48 ppm聚DADMAC。拋光組合物5A(對照組)不進一步含有非離子界面活性劑。拋光組合物5B(本發明)進一步含有Pluronic P123 (即，非氟化非離子界面活性劑)。拋光組合物5C(本發明)進一步含有Pluronic P123 (即，非氟化非離子界面活性劑)及Brij 58 (即，非氟化非離子界面活性劑)。拋光組合物5D(本發明)進一步含有Brij 58 (即，非氟化非離子界面活性劑)及Capstone FS 3100 (即，氟化非離子界面活性劑)。

拋光後，測定TEOS、氮化矽及多晶矽之移除率。結果述於表5中。

表5

拋光組合物	聚 DADMAC (ppm)	非離子界面活性劑	SiN RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)	polySi RR (Å/min)
5A (對照組)	40	無	290	119	268
5B (本發明)	40	Pluronic P123	832	115	14
5C (本發明)	40	Pluronic P123 + Brij 58	730	115	14
5D (本發明)	48	Brij 58 + Capstone FS 3100	534	117	23

自表5中所述之結果將明瞭，拋光組合物5A呈現約2.4:1之氮化矽比氧

化矽之選擇性及約1.1:1之氮化矽比多晶矽之選擇性。拋光組合物5B呈現約7.2:1之氮化矽比氧化矽之選擇性及約59:1之氮化矽比多晶矽之選擇性。拋光組合物5C呈現約6.4:1之氮化矽比氧化矽之選擇性及約52:1之氮化矽比多晶矽之選擇性。拋光組合物5D呈現約4.6:1之氮化矽比氧化矽之選擇性及約23:1之氮化矽比多晶矽之選擇性。

本文所引用之所有參考文獻(包括公開案、專利申請案及專利案)皆係以引用方式併入本文中，其引用程度如同各參考文獻係個別且特定指明以引用方式併入且係以其全文述於本文般。

除非另外於本文中指明或者內文明顯矛盾，否則，在描述本發明之內文中(尤其在隨後之申請專利範圍內文中)使用術語「一」及「一個」及「該」及「至少一個」及類似指示應解釋為包含單數及複數。除非另外於本文中指明或者內文明顯矛盾，否則，使用術語「至少一個」連接一系列一或多個條目(例如，「A及B中之至少一者」)係解釋為意指選自所列條目中之一者(A或B)或所列條目中之兩者或更多者之任何組合(A及B)。除非另外注明，否則術語「包含(comprising)」、「具有(having)」、「包括(including)」、及「含有(containing)」應解釋為開放式術語(亦即，意指「包括(但不限於)」)。除非文中另外指示，否則文中數值範圍之列舉係僅意欲作為個別地係指位於該範圍內之各獨立值之速記法，且各獨立值係併入本說明書中，就如同其係個別地引述於本文中般。除非文中另外指示或與內文明顯矛盾，否則可以任何適宜順序進行文中所述之所有方法。除非另有聲明，否則本文中提供之任何及所有實例或例示性語言(例如，「諸如」)之使用僅欲更佳地闡述本發明而不對本發明範疇造成限制。本說明書之語言不應理解為指明任何非主張要素為實施本發明所必需。

本文描述本發明之較佳實施例，包括本發明者熟知之用於進行本發明之最佳模式。一般技術者在閱讀前述說明時即可明瞭彼等較佳實施例之變化項。本發明者期望熟習此項技術者適當利用此等變化項，且本發明者希望以除如本文所明確描述之外的方式實施本發明。因此，本發明包括列舉於如適用法律所准許附錄至其之請求項中之標的的所有修改及等效物。此外，除非另外於本文中指明或者內文明顯矛盾，否則本發明包涵其所有可能變化項中之上述要素之任何組合。



I646184

公告本

【發明摘要】

申請日: 105.8.29

IPC分類:

C09K 23/04 (2006.01)

C01G 5/02 (2006.01)

【中文發明名稱】

具有經改良穩定性及經改良拋光特性之選擇性氮化物淤漿

B24B 3/01 (2006.01)

【英文發明名稱】

SELECTIVE NITRIDE SLURRIES WITH IMPROVED STABILITY
AND IMPROVED POLISHING CHARACTERISTICS

B24B 3/01 (2006.01)

H01L 30/07 (2006.01)

【中文】

本發明提供一種化學機械拋光組合物，其包括(基本上由、或由)(a)約0.01重量%至約1重量%之濕加工氧化鈾，(b)約10 ppm至約200 ppm包含第四胺基之陽離子聚合物，(c)約10 ppm至約2000 ppm非氟化非離子界面活性劑，(d)胺基酸，及(e)水(組成)，其中該拋光組合物具有約3至約8之pH值。本發明進一步提供一種使用該拋光組合物拋光基板之方法。

【英文】

The invention provides a chemical-mechanical polishing composition comprising, consisting essentially of, or consisting of (a) about 0.01 wt.% to about 1 wt.% of wet-process ceria, (b) about 10 ppm to about 200 ppm of a cationic polymer comprising quaternary amino groups, (c) about 10 ppm to about 2000 ppm of a non-fluorinated nonionic surfactant, (d) an amino acid, and (e) water, wherein the polishing composition has a pH of about 3 to about 8. The invention further provides a method of polishing a substrate with the polishing composition.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【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：

- (a)約0.01重量%至約1重量%之濕加工氧化鈾，
- (b)約10 ppm至約200 ppm包含第四胺基之陽離子聚合物，
- (c)約10 ppm至約2000 ppm非氟化非離子界面活性劑，
- (d)胺基酸，及
- (e)水，

其中該拋光組合物具有約3至約8之pH值。

【第2項】

如請求項1之拋光組合物，其中該濕加工氧化鈾包括具有約10 nm至約60 nm之平均粒度之第一氧化鈾與具有約60 nm至約150 nm之平均粒度之第二氧化鈾之混合物。

【第3項】

如請求項1之拋光組合物，其中該陽離子聚合物包括二烯丙基二甲基銨單體單元。

【第4項】

如請求項1之拋光組合物，其中該陽離子聚合物包括甲基丙烯醯氧乙基三甲銨單體單元、N,N-二甲基-2-羥丙基銨單體單元、(氯化3-甲基-1-乙烯基咪唑鎓)單元、四級銨化[雙(2-氯乙基)醚-交替-1,3-雙[3-(二甲基胺基)丙基]脲]單元、四級銨化脫水葡萄糖單元或其組合。

【第5項】

如請求項1之拋光組合物，其中該非氟化非離子界面活性劑為聚氧乙

烯-聚氧丙烯嵌段共聚物或聚乙二醇烷基醚或其組合。

【第6項】

如請求項5之拋光組合物，其中該非氟化非離子界面活性劑具有約500道耳頓至約2000道耳頓之平均分子量。

【第7項】

如請求項1之拋光組合物，其中該胺基酸為甘胺酸、丙胺酸或纈胺酸或其組合。

【第8項】

如請求項1之拋光組合物，其中該拋光組合物進一步包括氟化非離子界面活性劑。

【第9項】

如請求項1之拋光組合物，其中該拋光組合物進一步包括約1 ppm至約500 ppm聚乙烯醇。

【第10項】

如請求項1之拋光組合物，其中該拋光組合物具有約4至約7之pH值。

【第11項】

一種化學機械拋光基板之方法，其包括：

(i)使基板與拋光墊及包含以下組分之化學機械拋光組合物接觸：

- (a)約0.01重量%至約1重量%濕加工氧化鈾，
- (b)約10 ppm至約200 ppm包含第四胺基之陽離子聚合物，
- (c)約10 ppm至約2000 ppm非氟化非離子界面活性劑，
- (d)胺基酸，及
- (e)水，

其中該拋光組合物具有約3至約8之pH值，

- (ii)相對於該基板移動該拋光墊及該化學機械拋光組合物；及
- (iii)研磨該基板之至少一部分以拋光該基板。

【第12項】

如請求項11之方法，其中該濕加工氧化鈾包括具有約10 nm至約60 nm之平均粒度之第一氧化鈾與具有約60 nm至約150 nm之平均粒度之第二氧化鈾之混合物。

【第13項】

如請求項11之方法，其中該陽離子聚合物包括二烯丙基二甲基銨單體單元。

【第14項】

如請求項11之方法，其中該陽離子聚合物包括甲基丙烯醯氧乙基三甲銨單體單元、N,N-二甲基-2-羥丙基銨單體單元、(氯化3-甲基-1-乙基咪唑鎓)單元、四級銨化[雙(2-氯乙基)醚-交替-1,3-雙[3-(二甲基胺基)丙基]脲]單元、四級銨化脫水葡萄糖單元或其組合。

【第15項】

如請求項11之方法，其中該非氟化非離子界面活性劑為聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物或聚乙二醇烷基醚或其組合。

【第16項】

如請求項15之方法，其中該非氟化非離子界面活性劑具有約500道耳頓至約2000道耳頓之平均分子量。

【第17項】

如請求項11之方法，其中該胺基酸為甘胺酸、丙胺酸或纈胺酸或其組合。

【第18項】

如請求項11之方法，其中該拋光組合物進一步包括氟化非離子界面活性劑。

【第19項】

如請求項11之方法，其中該拋光組合物進一步包括約1 ppm至約500 ppm聚乙烯醇。

【第20項】

如請求項11之方法，其中該拋光組合物具有約4至約7之pH值。

【第21項】

如請求項11之方法，其中該基板包括氮化矽，且其中該氮化矽之至少一部分經研磨以拋光該基板。

【第22項】

如請求項21之方法，其中該基板進一步包括氧化矽，且其中該氧化矽之至少一部分經研磨以拋光該基板。

【第23項】

如請求項22之方法，其中該基板進一步包括多晶矽，且其中該多晶矽之至少一部分經研磨以拋光該基板。