

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：96120558

C09K 3/14 (2006.01)

H01L 21/304 (2006.01)

※申請日期：96.6.7

※IPC 分類：B24B 37/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於拋光氮化矽材料之組合物及方法

COMPOSITIONS AND METHODS FOR POLISHING SILICON
NITRIDE MATERIALS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商卡博特微電子公司

CABOT MICROELECTRONICS CORPORATION

代表人：(中文/英文)

斯帝文 維斯曼

WESEMAN, STEVEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國伊利諾州歐洛拉市康蒙斯路870號

870 NORTH COMMONS DRIVE, AURORA, ILLINOIS, 60504, 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. 傑佛瑞 戴薩
DYSARD, JEFFREY
2. 希利藍 安卓
ANJUR, SRIRAM
3. 提摩西 強斯
JOHNS, TIMOTHY
4. 陳湛
CHEN, ZHAN

國 籍：(中文/英文)

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

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；2006年06月07日；11/448,205

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】

本發明係關於拋光組合物及方法。更特定言之，本發明係關於用於拋光含有氮化矽之基板之方法及用於此方法之組合物。

【先前技術】

用於基板表面之化學機械拋光(CMP)之組合物及方法在此項技術中係熟知的。用於半導體基板(例如積體電路)表面之CMP的拋光組合物(亦稱為拋光漿料、CMP漿料及CMP組合物)通常含有研磨劑、多種添加劑化合物及其類似物。

大體而言，CMP涉及同時對表面進行化學及機械研磨，例如研磨上覆第一層以暴露第一層形成於其上之非平坦第二層之表面。一種此處理描述於Beyer等人之美國專利第4,789,648號中。簡言之，Beyer等人揭示一種CMP處理，其使用拋光墊及漿料以比第二層快之速率移除第一層直至上覆第一材料層之表面變為與經覆蓋第二層之上表面共面。化學機械拋光之更詳細解釋可見於美國專利第4,671,851號、第4,910,155號及第4,944,836號中。

在習知CMP技術中，將基板載體或拋光頭安裝於載體組件上且定位成與CMP設備中之拋光墊相接觸。載體組件將可控制壓力提供至基板，從而使基板與拋光墊相抵。使襯墊與載體及其所附接之基板彼此相對移動。襯墊與基板之相對移動用以研磨基板之表面而自基板表面移除一部分材

料，藉此拋光基板。拋光組合物之化學活性(例如氧化劑、酸、鹼或CMP組合物中存在之其他添加劑)及/或懸浮於拋光組合物中之研磨劑的機械活性通常進一步有助於對基板表面之拋光。典型研磨劑材料包括二氧化矽、氧化鈣、氧化鋁、氧化鋇及氧化錫。

舉例而言，Neville等人之美國專利第5,527,423號描述了一種藉由使金屬層之表面與包含懸浮於水介質中之高純度精煉純金屬氧化物顆粒之拋光漿料接觸來化學機械拋光金屬層之方法。或者，可將研磨劑材料併入拋光墊中。Cook等人之美國專利第5,489,233號揭示了具有表面紋理或圖案之拋光墊之用途，且Bruxvoort等人之美國專利第5,958,794號揭示了一種固定研磨拋光墊。

半導體晶圓通常包括諸如矽或砷化鎵之基板，複數個電晶體形成於該基板上。藉由圖案化基板中之區域及基板上之層使電晶體化學及物理地連接至基板。電晶體與層由主要包含某種形式之氧化矽(SiO_2)之層間介電質(ILD)分離。經由使用熟知之多層互連使電晶體相互連接。典型多層互連包含由以下材料中之一或多者組成之堆疊薄膜：鈦(Ti)、氮化鈦(TiN)、鉭(Ta)、鋁銅合金(Al-Cu)、鋁矽合金(Al-Si)、銅(Cu)、鎢(W)、摻雜多晶矽(poly-Si)及其各種組合。此外，通常經由使用以諸如二氧化矽、氮化矽及/或多晶矽之絕緣材料填充之溝槽使電晶體或電晶體群組彼此隔離。

用於形成互連之傳統技術已由Chow等人之美國專利第

4,789,648號中揭示之方法改良，該案係關於一種用於在基板上產生共面多層金屬/絕緣體薄膜之方法。引起廣泛關注且產生多層互連之此技術在裝置製造之多個階段期間使用化學機械拋光平坦化金屬層或薄膜之表面。

雖然許多已知CMP漿料組合物適於有限之目的，然習知漿料傾向於對用於晶圓製造之絕緣體材料展現出不可接受之拋光速率及相應之選擇性水平。此外，已知拋光漿料傾向於對下伏薄膜產生不良薄膜移除特性，或產生導致不良製造良率之不利薄膜腐蝕。

隨著積體電路裝置之技術的進步，正逐漸以新的及不同的方式使用傳統材料以達成先進積體電路所需之效能水平。特定言之，以多種組合形式使用氮化矽、氧化矽及多晶矽以達成新的及更加複雜的裝置組態。大體而言，結構複雜性及效能特徵在不同應用中是不同的。現需要允許氮化矽、氧化矽及多晶矽材料之移除速率在CMP期間可調整或調節以滿足特定IC裝置之拋光要求的方法及組合物。

舉例而言，對於許多IC裝置應用，持續需要達成快速氮化矽移除速率。傳統拋光漿料係針對(諸如)淺溝槽隔離(STI)中之"在氮化矽上停止"之應用來設計。典型STI漿料利用高pH值及高研磨劑濃度之二氧化矽研磨劑來達成合理的氮化矽移除速率。使用高研磨劑顆粒濃度與拋光裝置中之高度刮痕缺陷相關聯。

共同擁有同在申請中之Chen等人之美國專利申請案序號第11/374,238號描述了用於拋光氮化矽基板的具有1至6 pH

值之新穎拋光組合物，其包括與特定酸性組份(例如，丙二酸及胺基羧酸之組合、錫酸鹽、尿酸、苯乙酸或丙二酸、胺基羧酸及硫酸鹽之組合)組合之研磨劑。

現需要研發提供相對較高之氮化矽移除速率之新型的拋光方法及組合物。本發明提供該等經改良之拋光方法及組合物。根據本文提供之本發明之描述可清楚瞭解本發明之此等及其他優點以及額外發明之特徵。

【發明內容】

本發明提供用於拋光含有氮化矽之表面之方法及適用於該等方法之拋光組合物。在一較佳實施例中，本發明提供一種用於拋光含有氮化矽之基板之方法。該方法包含用拋光組合物研磨含有氮化矽之基板之表面，該拋光組合物包含膠體二氧化矽、至少一種具有範圍為1至4.5之pKa值之酸性組份及水性載劑。拋光組合物之pH值之範圍為小於該至少一種酸性組份之pKa值0.5個pH單位至大於該pKa值1.5個pH單位。

酸性組份較佳為無機酸、羧酸、有機磷酸、酸性雜環化合物、其鹽或兩種或兩種以上前述物質之組合。

組合物包含0.01重量%至15重量%之膠體二氧化矽及10 ppm至100,000 ppm(0.001重量%至10重量%)之至少一種酸性組份。

在一些較佳實施例中，尤其是包含相對低含量之膠體二氧化矽(亦即，0.05重量%至4重量%)之組合物，在拋光氧化矽晶圓時所獲得之氧化矽之移除速率小於在相同拋光條

件下用相同漿料拋光氮化矽晶圓時所獲得之相應氮化矽移除速率。通常，對於包含0.1重量%至4重量%之膠體二氧化矽之組合物而言，氮化矽移除速率超過氧化矽移除速率2倍或2倍以上，更通常為10倍或10倍以上。此外，氮化矽與多晶矽相比可獲得類似選擇性。

在另一態樣中，本發明提供一種用於拋光含有氮化矽之基板的化學機械拋光方法。該方法包含以下步驟：使含有氮化矽之基板之表面與拋光墊及水性拋光組合物相接觸，及使拋光墊與基板之間相對運動，同時使一部分拋光組合物與襯墊與基板之間的表面保持接觸歷時足以研磨掉至少一部分基板表面之時間段。該拋光組合物包含0.01重量%至15重量%之膠體二氧化矽；10 ppm至100,000 ppm之至少一種酸性組份，該酸性組份具有範圍為1至4.5之pKa值；及水性載劑。拋光組合物之pH值之範圍為小於該至少一種酸性組份之pKa值0.5個pH單位至大於該pKa值1.5個pH單位。

【實施方式】

本發明提供用於拋光含有氮化矽之表面之方法。在一較佳實施例中，該方法包含用拋光組合物研磨含有氮化矽之基板之表面，該拋光組合物包含膠體二氧化矽、至少一種具有範圍為1至4.5之pKa值之酸性組份及水性載劑。拋光組合物之pH值之範圍為小於該至少一種酸性組份之pKa值0.5個pH單位至大於該pKa值1.5個pH單位。

膠體二氧化矽係以範圍為0.01重量%至15重量%之量存

在於拋光組合物中。較佳地，膠體二氧化矽係以範圍為0.05重量%至8重量%，更佳0.1重量%至4重量%之量存在於CMP組合物中。膠體顆粒較佳具有如由此項技術中熟知之雷射光散射技術所測定之範圍為1 nm至500 nm，更佳10 nm至50 nm之平均粒度。

膠體二氧化矽理想地係懸浮於拋光組合物中，更特定言之，懸浮於拋光組合物之水性載劑組份中。當二氧化矽懸浮於拋光組合物中時，其較佳係呈膠體穩定的。術語"膠體"係指研磨劑顆粒於水性載劑中之懸浮液。"膠體穩定性"係指懸浮液隨時間之保持程度。在本發明之情況下，二氧化矽懸浮液若符合以下條件則視為膠體穩定的：當將二氧化矽置於100 mL量筒中且使其在無攪拌之情況下靜置2小時之時間時，量筒底部50 mL中之顆粒濃度([B]，單位為g/mL)與量筒頂部50 mL中之顆粒濃度([T]，單位為g/mL)之差除以研磨劑組合物中之總顆粒濃度([C]，單位為g/mL)小於或等於0.5(亦即， $([B]-[T])/[C] \leq 0.5$)。 $([B]-[T])/[C]$ 之值理想地小於或等於0.3，且較佳小於或等於0.1。

如本文及所附申請專利範圍中所使用之術語"膠體二氧化矽"係指藉由 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 之縮聚而製備之二氧化矽。前驅物 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 可(例如)藉由高純度烷氧基矽烷之水解或藉由矽酸鹽水溶液之酸化而獲得。該等研磨劑顆粒可根據美國專利5,230,833來製備或可以多種市售產品(諸如Fuso PL-1、PL-2及PL-3產品及Nalco 1050、2327及2329產品以及可自DuPont、Bayer、Applied Research、Nissan Chemical及

Clariant購得之其他類似產品)中之任一者來獲得。

關於本發明之組合物及方法之如本文及所附申請專利範圍中所使用之術語"至少一種具有範圍為1至4.5之pKa值之酸性組份"涵蓋包含至少一個具有對應於範圍為1至4.5之pKa值之解離常數之酸性氫的物質。因此，具有單一酸性氫之物質及具有兩個或兩個以上酸性氫之物質均在組合物之酸組份之範疇內。具有兩個或兩個以上酸性氫之物質(例如，硫酸、磷酸、丁二酸、檸檬酸及其類似物)具有對應於每一酸性氫之連續解離的複數個連續pKa值。舉例而言，磷酸具有三個酸性氫，及分別對應於第一、第二及第三氫之解離的三個pKa值(亦即，2.1、7.2及12.4)。對具有多個酸性氫之物質而言，僅pKa值之一必須處於1至4.5之範圍內。該等化合物中之任何其他酸性氫可具有1至4.5之範圍內之pKa值，可具有小於1之pKa值，或可具有大於4.5之pKa值。

酸性組份占拋光組合物之0.001重量%至10重量%(10 ppm至100,000 ppm)。較佳地，酸性組份係以範圍為100 ppm至5000 ppm，更佳範圍為500 ppm至2000 ppm之量存在於組合物中。

酸性組份可為具有範圍為1至4.5之pKa值的任何無機或有機酸。在一些較佳實施例中，酸性組份可為無機酸、羧酸、有機膦酸、酸性雜環化合物、其鹽或兩種或兩種以上前述物質之組合。合適無機酸之非限制性實例包括硫酸(亦即，硫酸氫根離子 HSO_4^-)、磷酸、亞磷酸、焦磷酸、

亞硫酸及四硼酸。合適羧酸之非限制性實例包括單羧酸(例如, 苯甲酸、苯乙酸、1-萘甲酸、2-萘甲酸、乙醇酸、甲酸、乳酸、扁桃酸及其類似物)及聚羧酸(例如, 草酸、丙二酸、丁二酸、己二酸、酒石酸、檸檬酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、天冬胺酸、麩胺酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、1,2,3,4-丁烷四甲酸、衣康酸及其類似物)。合適有機膦酸之非限制性實例包括膦醯乙酸、亞胺基二(甲基膦酸)、DEQUEST® 2000LC牌胺基-三(亞甲基膦酸)及DEQUEST® 2010牌羥基亞乙基-1,1-二膦酸(兩者均可自 Solutia購得)。合適酸性雜環化合物之非限制性實例包括尿酸、抗壞血酸及其類似物。表1提供經選擇之合適酸性組份之非限制性清單以及該等酸性組份之報告pKa值。各種無機及有機酸之pKa值彙編於一般熟習化學技術者所熟悉之多種資料來源中, 包括(但不限於)由 The Chemical Rubber Company 出版之 The CRC Handbook of Chemistry and Physics 及由 McGraw-Hill 出版之 Lange's Handbook of Chemistry(僅舉兩例)之多種版本。對於pKa值不能在文獻中找到的酸而言, 可使用 ACD/pKa dB 軟體(Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, Canada)估算pKa值。

在本發明之界限內之組合物之pH值改變(亦即, 小於pKa值0.5個單位至大於pKa值1.5個單位)通常將導致氮化矽移除速率之改變。舉例而言, 包含0.5重量%之膠體二氧化矽、0.01 mol/L之DEQUEST® 2010及0.02 mol/L之硫酸鹽

的組合物在pH 2.2下提供650 Å/min之氮化物移除速率，而在pH 3下，當在相同拋光條件下量測時，移除速率為300 Å/min。在其他情況下，移除速率可隨著pH值增加而增加。舉例而言，包含0.5重量%之膠體二氧化矽、0.01 mol/L之鄰苯二甲酸及0.02 mol/L之硫酸鹽的組合物在pH 3下提供300 Å/min之氮化物移除速率，而在pH 4下，當在相同拋光條件下量測時，移除速率為400 Å/min。

表1：多種酸之pKa值

酸	pKa	酸	pKa	酸	pKa
己二酸	4.43; 4.41	衣康酸	3.85; 5.45	對氨基苯磺酸	3.23
茴香酸	4.47	乳酸	3.08	α -酒石酸	2.98; 4.34
抗壞血酸	4.10; 11.79	順丁烯二酸	1.83; 6.07	內消旋酒石酸	3.22; 4.82
天冬胺酸	3.86; 9.82	丙二酸	2.83; 5.69	鄰甲苯甲酸	3.91
苯甲酸	4.19	扁桃酸	3.85	間甲苯甲酸	4.27
BTC*	3.36; 4.38; 5.45; 6.63	1-萘甲酸	3.70	對甲苯甲酸	4.36
氯乙酸	2.85	2-萘甲酸	4.17	尿酸	3.89
鄰氯苯甲酸	2.92	草酸	1.23; 4.19	D 2000**	~1-2****
檸檬酸	3.14, 4.77; 6.39	苯乙酸	4.28	D 2010***	~1-2****
甲酸	3.75	鄰苯二甲酸	2.89; 5.51	亞硝酸	3.37
麩胺酸	2.19; 9.13	間苯二甲酸	3.54; 4.60	磷酸	2.12; 7.21; 12.67
戊二酸	4.34; 5.41	對苯二甲酸	3.51; 4.82	亞磷酸	2.00; 6.59
甘胺酸	2.34; 9.60	喹啉酸	2.52	硫酸	-3; 1.99
乙醇酸	3.83	柳酸	2.98	亞硫酸	1.81; 6.91
馬尿酸	3.64	丁二酸	4.16; 5.61	四硼酸	4.0; 9.0

*丁烷-1,2,3,4-四甲酸

**DEQUEST® 2000(胺基-三(亞甲基膦酸))

***以60%水溶液出售之DEQUEST® 2010LA(羥基亞乙基-1,1-二膦酸)。

****當胺基-三(亞甲基膦酸)及羥基亞乙基-1,1-二膦酸各自具有一個以上據估算在1與2之間(如由ACD/pKa dB軟體(Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, Canada)所計算)的pKa值時。

本發明之組合物及方法在範圍廣泛之pH值、膠體二氧化矽濃度及酸組份濃度下提供適用之氮化矽移除速率。在一

些特別較佳之實施例中，當在桌面型(table-top)CMP拋光器上以每平方吋3.5磅(3.5 psi)之下壓力、每分鐘60轉(60 rpm)之平臺轉速、56 rpm之載體轉速及每分鐘100毫升(100 mL/min)之拋光漿料流動速率拋光氮化矽毯覆式晶圓時，氮化矽移除速率為每分鐘250埃(250 Å/min)或250 Å/min以上。一個額外之優點為本發明之組合物亦可在氧化矽或多晶矽存在下提供對氮化矽之選擇性移除。

本發明之拋光組合物視情況可包括一或多種氧化劑(例如，用於氧化半導體表面之組份，諸如金屬組份)。適用於本發明之拋光組合物及方法中之氧化劑包括(但不限於)過氧化氫、過氧硫酸鹽(例如，單過氧硫酸銨、二過氧硫酸銨、單過氧硫酸鉀及二過氧硫酸鉀)、過碘酸鹽(例如，過碘酸鉀)、其鹽及兩種或兩種以上前述物質之組合。較佳地，氧化劑係以足以氧化一或多種存在於半導體晶圓中之經選擇金屬或半導體材料之量存在於組合物中，且氧化劑在半導體CMP技術中係熟知的。

本發明之拋光組合物亦可視情況包括合適量的一或多種通常包括於拋光組合物中之其他添加劑材料，諸如金屬錯合劑、腐蝕抑制劑、黏度調節劑、殺生物劑及其類似物。

在較佳實施例中，拋光組合物進一步包含殺生物量之殺生物劑(例如異噻唑啉酮組合物，諸如可自Rohm and Haas購得之KATHON®殺生物劑)。

水性載劑可為任何水性溶劑，例如水、甲醇水溶液、乙醇水溶液、其組合及其類似物。較佳地，水性載劑為去離

子水。

本發明之拋光組合物具有範圍為小於酸性組份之 pK_a 值(亦即，在1至4.5之範圍內之 pK_a 值)0.5個單位至大於該 pK_a 值1.5個單位的pH值。舉例而言，若酸性組份為磷酸($pK_a=2.12$ 、 7.21 、 12.67)，則組合物之pH值可在1.6至3.6(亦即，比2.12小0.5至比2.12大1.5)之範圍內。類似地，若酸性組份為草酸($pK_a=1.23$ 、 4.19)，則由於草酸之兩個 pK_a 值均在1至4.5之範圍內，因此組合物之pH值可在0.7至5.7(亦即，比1.23小0.5至比4.19大1.5)之範圍內。

本發明之拋光組合物可藉由任何合適技術來製備，其中許多技術已為熟習此項技術者所知。可以分批法或連續法製備拋光組合物。大體而言，拋光組合物可藉由以任何順序組合其組份來製備。如本文所使用之術語"組份"包括個別成份(例如，膠體二氧化矽、酸、鹼、氧化劑及其類似物)及成份之任何組合。舉例而言，可在水中分散膠體二氧化矽，且可添加酸性組份，且藉由能夠將組份合併為拋光組合物之任何方法將其混合。通常，當使用氧化劑時，直至組合物準備好用於CMP處理時才將其添加至拋光組合物，例如可在即將開始拋光之前添加氧化劑。可在任何合適時間藉由添加酸或鹼(視需要)進一步調整pH值。

本發明之拋光組合物亦可以濃縮物形式提供，濃縮物意欲在使用之前用合適量之水性溶劑(例如水)稀釋。在此實施例中，拋光組合物濃縮物可包括以符合以下條件之量分散或溶解於水性溶劑中之多種組份：在用合適量之水性溶

劑稀釋濃縮物後，拋光組合物之各組份將以使用合適範圍內之量存在於拋光組合物中。

本發明亦提供一種化學機械拋光氮化矽基板之方法。該方法包含(i)使含有氮化矽之基板之表面與拋光墊及如本文所述之本發明之拋光組合物相接觸，及(ii)使拋光墊與基板之表面彼此相對移動，同時保持至少一部分拋光組合物處於襯墊與表面之間，藉此研磨掉至少一部分表面而拋光基板。

本發明之拋光組合物可用於拋光任何合適基板，且尤其適用於拋光包含氮化矽之基板及含有氮化矽及氧化矽及/或多晶矽之基板。本發明之組合物在足以避免過度刮痕缺陷之低研磨劑含量下提供相對較高的氮化矽移除速率。特定言之，可改變CMP組合物之調配物及pH值來改變氮化矽移除速率。在一些較佳實施例中，尤其是在包括4%或小於4%之膠體二氧化矽之實施例中，移除氮化矽之相對速率超過移除氧化矽及/或多晶矽之速率。此選擇性為用於拋光具有相對較窄氧化物線寬之現代半導體材料之額外優點。

本發明之拋光組合物尤其適用於與化學機械拋光設備一起使用。通常，CMP設備包含平臺，其在使用時處於運動中且具有由軌道、線性及/或圓周運動得到之速度；拋光墊，其與平臺接觸且當平臺運動時相對於平臺移動；及載體，其固持基板使其藉由接觸及相對於拋光墊之表面移動而得以拋光。拋光基板藉由以下步驟來進行：將基板置放

成與拋光墊及本發明之拋光組合物相接觸，且接著使拋光墊相對與基板移動以研磨掉至少一部分基板而拋光基板。

可使用任何合適之拋光墊(例如拋光表面)用本發明之拋光組合物平坦化或拋光基板。合適拋光墊包括(例如)編織及非編織拋光墊、有槽或無槽墊、多孔或無孔墊及其類似物。此外，合適拋光墊可包含任何合適的不同密度、硬度、厚度、可壓縮性、壓縮後反彈能力及壓縮模數之聚合物。合適聚合物包括(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、聚胺甲酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯、其共形成產物及其混合物。

理想地，CMP設備進一步包含原位拋光端點偵測系統，許多此種系統在此項技術中係已知的。此項技術中已知藉由分析自工件表面反射之光或其他輻射來檢查及監控拋光過程之技術。該等方法描述於(例如)Sandhu等人之美國專利第5,196,353號，Lustig等人之美國專利第5,433,651號，Tang之美國專利第5,949,927號及Birang等人之美國專利第5,964,643號中。理想地，檢查或監控對於經拋光工件之拋光過程的進展使得可確定拋光端點，亦即確定何時終止對於特定工件之拋光過程。

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本發明之範疇。如本文及以下實例及申請專利範圍中所使用，以百萬分率(ppm)報告之濃度係基於所關注活性組份之重量除以組合物之重量(例如，毫克組份/公斤

組合物)。舉例而言，DEQUEST® 2010LA係作為羥基亞乙基-1,1-二膦酸之60重量%水溶液來出售；因此，2000 ppm之DEQUEST® 2010LA係指1公斤組合物中之2000毫克羥基亞乙基-1,1-二膦酸(以活性成份計)，其對應於996.7公克CMP組合物中之3300毫克DEQUEST® 2010LA產品(60%水溶液)。

實例 1

此實例說明本發明之組合物拋光氮化矽基板之有效性。

使用10種不同拋光組合物單獨化學機械拋光類似氮化矽毯覆式晶圓(組合物1A-1J)。各拋光組合物包含0.5重量%至5重量%之膠體二氧化矽(具有20 nm之平均粒度)。表2中展示各組合物之二氧化矽量、酸量及類型、組合物之pH值及酸之pKa值。實例1B、1D、1F及1I為本發明之組合物，而實例1A、1C、1E、1G及1H為比較組合物，其中該組合物之pH值係在本發明之範圍外。

在以下拋光條件下，在桌上型(bench-top)拋光器上利用拋光組合物拋光氮化矽之毯覆式晶圓：3.5 psi之下壓力、60 rpm之平臺轉速、56 rpm之載體轉速及每分鐘100毫升(100 mL/min)之漿料饋入速率。測定對各拋光組合物獲得之氮化矽移除速率("氮化物RR")。結果闡述於表2中。

表2：酸性組份及pH值對氮化矽移除速率之影響

實例	二氧化矽 Wt %	酸組份 (量, ppm)	pH	pKa	氮化物RR Å/min
1A (比較)	0.5	D2010 (2000 ppm)*	4	1-2	133
1B (本發明)	0.5	D2010 (2000 ppm)*	2.2	1-2	641
1C (比較)	0.5	丁二酸(1180 ppm)	2.2	4.19	0

1D (本發明)	0.5	丁二酸(1180 ppm)	5	4.19	259
1E (比較)	0.5	鄰苯二甲酸(1660 ppm)	2.2	2.98	44
1F (本發明)	0.5	鄰苯二甲酸(1660 ppm)	4	2.98	383
1G (比較)	2	5.5 mS硝酸(至pH 2.2)	2.2	-1.3	32
1H (比較)	2	70 mS硝酸(至pH 2.2)	2.2	-1.3	173
1I (本發明)	2	硫酸鹽(2000 ppm)	2.2	1.99	548

*DEQUEST® 2010LA(羥基亞乙基-1,1-二膦酸)

自表2中闡述之結果明顯可見，本發明之拋光組合物中之每一者均展現出大於250 Å/min之氮化矽移除速率。比較組合物展現出相當低的移除速率。

實例2

此實例說明本發明組合物中之膠體二氧化矽對氮化矽移除之重要性。

在桌上型拋光器上，在3.5 psi之下壓力、60 rpm之平臺轉速、56 rpm之載體轉速及100 mL/min之拋光漿料流動速率下，用一系列不同之拋光組合物拋光氮化矽毯覆式晶圓。使用3000 ppm之硫酸作為酸性組份(pH 2.2)且使用4重量%或8重量%之二氧化矽，在去離子水中製備所有拋光組合物。出於比較目的，實例2A及2B包括煙霧狀二氧化矽來替代膠體二氧化矽。表3中展示二氧化矽之量及類型以及對各組合物所觀察到之氮化矽移除速率(RR)。

表3：二氧化矽類型對氮化矽移除速率之影響

實例	二氧化矽 Wt %	二氧化矽類型 (量, ppm)	氮化物RR Å/min
2A (比較)	4	煙霧狀二氧化矽	28
2B (比較)	8	煙霧狀二氧化矽	32
2C (本發明)	4	膠體二氧化矽	873
2D (本發明)	8	膠體二氧化矽	1029

表3中之資料清晰地展示了與提供較低氮化物移除速率之煙霧狀二氧化矽相比，在本發明之組合物中使用膠體二氧化矽之重要性。

實例3

此實例說明膠體二氧化矽濃度對氮化矽移除之影響。

在桌上型拋光器上，在3.5 psi之下壓力、60 rpm之平臺轉速、56 rpm之載體轉速及100 mL/min之拋光漿料流動速率下，用一系列不同之拋光組合物拋光氮化矽毯覆式晶圓。使用2000 ppm之羥基亞乙基-1,1-二膦酸(DEQUEST® 2010LA)作為酸性組份(pH 2.2)且使用0重量%至8重量%之二氧化矽，在去離子水中製備所有拋光組合物。表4中展示所用二氧化矽之量以及對各組合物所觀察到之氮化矽移除速率(RR)。

表4：二氧化矽濃度對氮化矽移除速率之影響

實例	二氧化矽Wt %	氮化物RR Å/min
3A(比較)	0	2
3B(本發明)	0.2	510
3C(本發明)	2	853
3D(本發明)	4	986
3E(本發明)	8	983

表4中之資料表明，即使在二氧化矽含量低至0.2重量%之情況下，亦可觀察到氮化矽之有效移除。

實例4

此實例說明酸濃度及膠體二氧化矽濃度對氮化矽移除之影響。

在桌上型拋光器上，在3.5 psi之下壓力、60 rpm之平臺轉速、56 rpm之載體轉速及100 mL/min之拋光漿料流動速率下，用一系列不同之拋光組合物拋光氮化矽毯覆式晶圓。使用10 ppm至1000 ppm之羥基亞乙基-1,1-二膦酸(DEQUEST® 2010LA)作為酸性組份(pH 2.2)且使用0.5重量%或5重量%之二氧化矽，在去離子水中製備所有拋光組合物。表5中展示所用二氧化矽及酸組份之量以及對各組合物所觀察到之氮化矽移除速率(RR)。

表5：酸濃度對氮化矽移除速率之影響

實例	二氧化矽Wt %	酸組份*(量, ppm)	氮化物RR Å/min
4A(本發明)	0.5	D2010 (100 ppm)	450
4B(本發明)	0.5	D2010 (200 ppm)	591
4C(本發明)	0.5	D2010 (500 ppm)	612
4D(本發明)	0.5	D2010 (1000 ppm)	695
4E(本發明)	5	D2010 (10 ppm)	238
4F(本發明)	5	D2010 (100 ppm)	705
4G(本發明)	5	D2010 (200 ppm)	805
4H(本發明)	5	D2010 (500 ppm)	783
4I(本發明)	5	D2010 (1000 ppm)	907

*DEQUEST® 2010LA(羥基亞乙基-1,1-二膦酸)

表5中之資料表明可在範圍廣泛之酸濃度及膠體二氧化矽濃度下達成有效之氮化矽移除。

實例5

此實例說明氮化矽相對於氧化矽之移除選擇性。

使用一系列不同之拋光組合物拋光氮化矽及氧化矽毯覆式晶圓。使用2060 ppm之羥基亞乙基-1,1-二膦酸(DEQUEST® 2010LA)(實例5A及5B)、1660 ppm之鄰苯二

甲酸(實例 5C 及 5D)及 2000 ppm 之硫酸(硫酸氫根)(實例 5E 及 5F)作為酸組份，在包括 0.1 重量%及 1 重量%之膠體二氧化矽之去離子水中製備所有拋光組合物。使用此等組合物在 Mirra 拋光器上，在 4 psi 之向下壓力、93 rpm 之平臺轉速、86 rpm 之載體轉速及 150 mL/min 之流動速率下拋光氮化矽及氧化矽毯覆式晶圓。此等測試之結果展示於表 6 中。

表 6：酸性組份對氮化矽及二氧化矽移除速率之影響

拋光組合物	氮化物RR (Å/min)	氧化物RR (Å/min)	選擇性
5A (0.1%二氧化矽)	100	19	5.3
5B (1%二氧化矽)	500	70	7.1
5C (0.1%二氧化矽)	450	27	16.9
5D (1%二氧化矽)	680	130	5.2
5E (0.1%二氧化矽)	120	14.5	8.2
5F (1%二氧化矽)	510	69	7.4

表 6 中之結果表明在所評估之拋光條件下氮化矽對氧化矽之非常高的選擇性。

實例 6

此實例說明氮化矽相對於多晶矽之移除選擇性。

在桌面型 CMP 拋光器上，在 3.5 psi 之下壓力、60 rpm 之平臺轉速、56 rpm 之載體轉速及 100 mL/min 之拋光漿料流動速率下，使用兩種不同之本發明拋光組合物拋光氮化矽及多晶矽毯覆式晶圓。組合物具有 2.3 之 pH 值，且包括 500 ppm 之羥基亞乙基-1,1-二膦酸(DEQUEST® 2010LA)及 0.5 重量%或 5 重量%之膠體二氧化矽。對各組合物測定氮化矽及多晶矽移除速率。由於移除矽表面上之保護性氧化物塗

層，因而多晶矽之CMP通常展現出一段開始時間。因此，多晶矽之移除速率藉由繪圖標定10秒、60秒及180秒後所移除之多晶矽量來測定。接著藉由參考曲線圖根據拋光30秒與拋光90秒之間之1分鐘間隔期間所移除之多晶矽量來計算多晶矽移除速率(單位為Å/min)。

包含0.5重量%之膠體二氧化矽之組合物展現出600 Å/min之氮化矽移除速率及130 Å/min之多晶矽移除速率。包括5重量%之膠體二氧化矽之組合物展現出780 Å/min之氮化物移除速率及小於100 Å/min之多晶矽移除速率。因此，本發明之組合物展現出在相同拋光條件下氮化矽對多晶矽之顯著移除選擇性。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種用於拋光含有氮化矽之基板之方法。該方法包含用拋光組合物研磨氮化矽基板之表面，該拋光組合物包含膠體二氧化矽、至少一種酸性組份及水性載劑。該至少一種酸性組份具有範圍為1至4.5之pKa值。該組合物具有範圍為小於該至少一種酸性組份之pKa值0.5個pH單位至大於該pKa值1.5個pH單位之pH值。

六、英文發明摘要：

The present invention provides a method for polishing silicon nitride-containing substrates. The method comprises abrading a surface of a silicon nitride substrate with a polishing composition, which comprises colloidal silica, at least one acidic component, and an aqueous carrier. The at least one acidic component has a pKa in the range of 1 to 4.5. The composition has a pH in the range of 0.5 pH units less than the pKa of the at least one acidic component to 1.5 pH units greater than the pKa.

十、申請專利範圍：

1. 一種用於拋光一含有氮化矽之基板之方法，該方法包含用一拋光組合物研磨一含有氮化矽之基板之一表面，該拋光組合物包含：

(a) 0.01重量%至15重量%之膠體二氧化矽；

(b) 百萬分之10至百萬分之100,000(10 ppm至100,000 ppm)之至少一種酸性組份，其具有範圍為1至4.5之pKa值；及

(c) 用於其之水性載劑；

其中該拋光組合物具有範圍為小於該至少一種酸性組份之pKa值0.5個pH單位至大於該pKa值1.5個pH單位之pH值。

2. 如請求項1之方法，其中該膠體二氧化矽係以範圍為0.1重量%至4重量%之量存在於該組合物中。
3. 如請求項1之方法，其中該至少一種酸性組份係以範圍為500 ppm至2000 ppm之量存在於該拋光組合物中。
4. 如請求項1之方法，其中該至少一種酸性組份係選自由無機酸、羧酸、有機膦酸、酸性雜環化合物、其鹽及兩種或兩種以上前述物質之組合組成之群。
5. 如請求項1之方法，其中該拋光組合物之pH值大於該至少一種酸性組份之pKa值不超過1個pH單位。
6. 如請求項1之方法，其中該拋光組合物之pH值大於該至少一種酸性組份之pKa值小於1個pH單位。
7. 一種化學機械拋光(CMP)方法，其係用於拋光一含有氮

化矽之基板，該方法包含以下步驟：

(a) 使一含有氮化矽之基板之一表面與一拋光墊及一水性CMP組合物接觸，該CMP組合物包含0.01重量%至15重量%之膠體二氧化矽；10 ppm至100,000 ppm之至少一種酸性組份，其具有範圍為1至4.5之pKa值；及用於其之水性載劑，其中該拋光組合物具有範圍為小於該至少一種酸性組份之pKa值0.5個pH單位至大於該pKa值1.5個pH單位之pH值；及

(b) 使該拋光墊與該基板之間產生相對運動，同時使一部分該CMP組合物與該拋光墊與該基板之間的表面保持接觸歷時足以自該表面研磨掉氮化矽之時間段。

8. 如請求項7之方法，其中該基板包含氮化矽及氧化矽。
9. 如請求項7之方法，其中該膠體二氧化矽係以範圍為0.1重量%至4重量%之量存在於該組合物中。
10. 如請求項7之方法，其中該至少一種酸性組份係以範圍為500 ppm至2000 ppm之量存在於該拋光組合物中。
11. 如請求項7之方法，其中該至少一種酸性組份係選自由無機酸、羧酸、有機磷酸、酸性雜環化合物、其鹽及兩種或兩種以上前述物質之組合組成之群。
12. 如請求項7之方法，其中該拋光組合物之pH值大於該至少一種酸性組份之pKa值不超過1個pH單位。
13. 如請求項7之方法，其中該拋光組合物之pH值大於該至少一種酸性組份之pKa值小於1個pH單位。
14. 一種化學機械拋光(CMP)方法，其係用於在一基板中存

在氧化矽之情況下選擇性移除氮化矽，該方法包含用一拋光組合物研磨一包含氮化矽及氧化矽之基板之一表面之步驟，該拋光組合物包括0.01重量%至15重量%之膠體二氧化矽；10 ppm至100,000 ppm之至少一種酸性組份，其具有範圍為1至4.5之pKa值；及用於其之水性載劑，其中該拋光組合物具有範圍為小於該至少一種酸性組份之pKa值0.5個pH單位至大於該pKa值1.5個pH單位之pH值。

15. 如請求項14之方法，其中該至少一種酸性組份係選自由無機酸、羧酸、有機磷酸、酸性雜環化合物、其鹽及兩種或兩種以上前述物質之組合組成之群。
16. 如請求項14之方法，其中該拋光組合物之pH值大於該至少一種酸性組份之pKa值不超過1個pH單位。
17. 如請求項14之方法，其中該拋光組合物之pH值大於該至少一種酸性組份之pKa值小於1個pH單位。
18. 如請求項14之方法，其中該膠體二氧化矽係以範圍為0.1重量%至4重量%之量存在於該組合物中。
19. 如請求項14之方法，其中該至少一種酸性組份係以範圍為500 ppm至2000 ppm之量存在於該拋光組合物中。
20. 一種化學機械拋光(CMP)方法，其係用於在一基板中存在多晶矽之情況下選擇性移除氮化矽，該方法包含用一拋光組合物研磨一包含氮化矽及多晶矽之基板之一表面之步驟，該拋光組合物包括0.01重量%至15重量%之膠體二氧化矽；10 ppm至100,000 ppm之至少一種酸性組份，其具有範圍為1至4.5之pKa值；及用於其之水性載劑，其

中該拋光組合物具有範圍為小於該至少一種酸性組份之pKa值0.5個pH單位至大於該pKa值1.5個pH單位之pH值。

21. 如請求項20之方法，其中該至少一種酸性組份係選自由無機酸、羧酸、有機磷酸、酸性雜環化合物、其鹽及兩種或兩種以上前述物質之組合組成之群。
22. 如請求項20之方法，其中該拋光組合物之pH值大於該至少一種酸性組份之pKa值不超過1個pH單位。
23. 如請求項20之方法，其中該拋光組合物之pH值大於該至少一種酸性組份之pKa值小於1個pH單位。
24. 如請求項20之方法，其中該膠體二氧化矽係以範圍為0.1重量%至4重量%之量存在於該組合物中。
25. 如請求項20之方法，其中該至少一種酸性組份係以範圍為500 ppm至2000 ppm之量存在於該拋光組合物中。
26. 一種拋光組合物，其包含：

(a) 0.01重量%至15重量%之膠體二氧化矽；

(b) 10 ppm至100,000 ppm之至少一種酸性組份，其具有範圍為1至4.5之pKa值；及

(c) 用於其之水性載劑；

其中該拋光組合物具有範圍為小於該至少一種酸性組份之pKa值0.5個pH單位至大於該pKa值1.5個pH單位之pH值。

27. 如請求項26之組合物，其中該膠體二氧化矽係以範圍為0.1重量%至4重量%之量存在於該組合物中。
28. 如請求項26之組合物，其中該至少一種酸性組份係以範

圍為 500 ppm 至 2000 ppm 之量存在於該拋光組合物中。

29. 如請求項 26 之組合物，其中該至少一種酸性組份係選自由無機酸、羧酸、有機磷酸、酸性雜環化合物、其鹽及兩種或兩種以上前述物質之組合組成之群。
30. 如請求項 26 之組合物，其中該拋光組合物之 pH 值大於該至少一種酸性組份之 pKa 值不超過 1 個 pH 單位。
31. 如請求項 26 之組合物，其中該拋光組合物之 pH 值大於該至少一種酸性組份之 pKa 值小於 1 個 pH 單位。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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)