



(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 I820091 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：108107203

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 05 日

(51)Int. Cl. : C09K3/14 (2006.01)

C09G1/02 (2006.01)

H01L21/304 (2006.01)

B24B37/00 (2012.01)

(30)優先權：2018/03/15 美國

15/922054

(71)申請人：美商羅門哈斯電子材料 C M P 控股公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS CMP HOLDINGS, INC. (US)

美國

(72)發明人：郭 毅 GUO, YI (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 200817497A

TW 201139635A

TW 201546253A

審查人員：羅尹秀

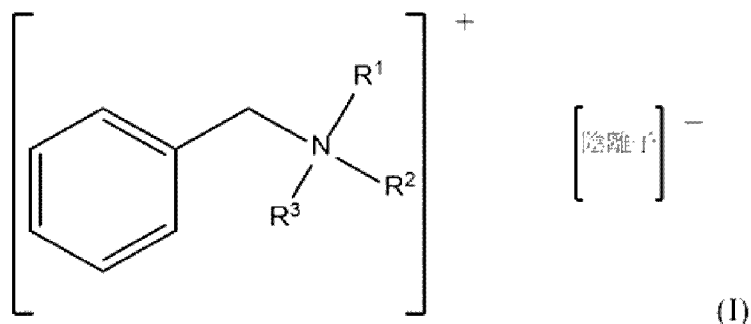
申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 19 頁

(54)名稱

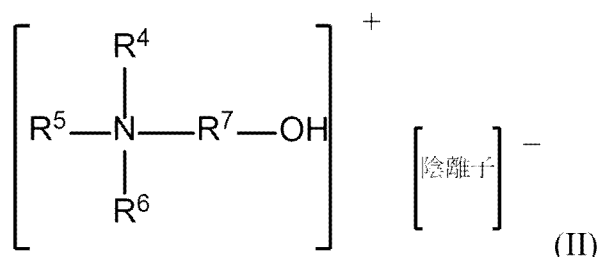
具有增強缺陷抑制之拋光組合物及拋光基板方法

(57)摘要

一種化學機械拋光組合物，其包括以下作為初始組分：水；磨料；鹼金屬之無機鹽或銨鹽或其混合物；具有式 (I) 之苄基三烷基四級銨化合物：

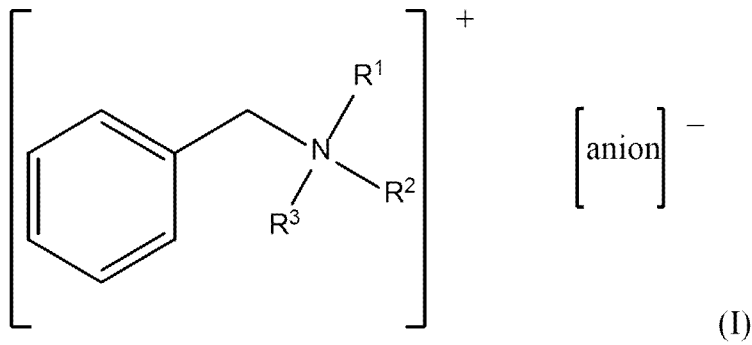


其中 R^1 、 R^2 及 R^3 各自獨立地選自 (C_1 - C_4) 烷基；陰離子；及具有式 (II) 之含羥基之四級銨化合物：

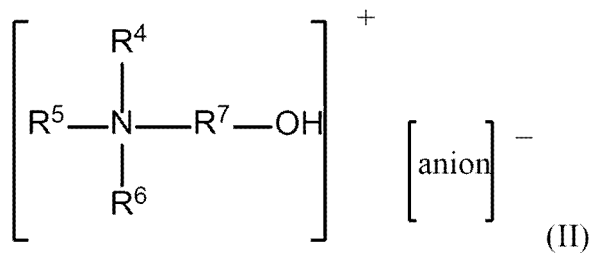


其中 R^4 、 R^5 、 R^6 各自獨立地選自 H 及烷基；其中 R^7 為伸烷基；以及陰離子。亦揭示了用化學機械拋光組合物拋光基板之方法。

A chemical mechanical polishing composition, including, as initial components: water; an abrasive; an inorganic salt of an alkali metal or an ammonium salt or mixtures thereof; a benzyltrialkyl quaternary ammonium compound having formula (I):



wherein R¹, R² and R³ are each independently chosen from a (C₁-C₄)alkyl group; an anion; and, a hydroxyl-containing quaternary ammonium compound having formula (II):



wherein R⁴, R⁵, R⁶ is each independently chosen from H and an alkyl group; wherein R⁷ is an alkylene group; and anions. Also disclosed are methods for polishing a substrate with the chemical mechanical polishing composition.



I820091

【發明摘要】

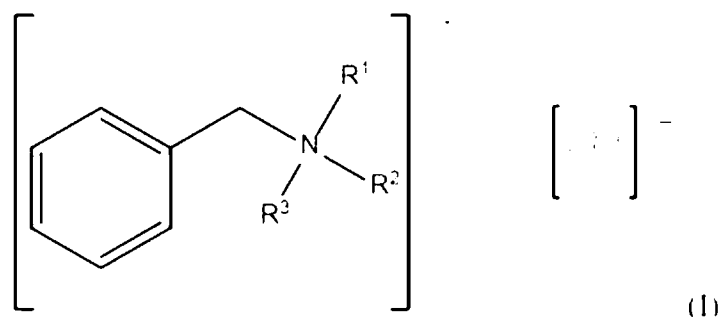
【中文發明名稱】具有增強缺陷抑制之拋光組合物及拋光基板方法

【英文發明名稱】POLISHING COMPOSITION AND METHOD OF POLISHING

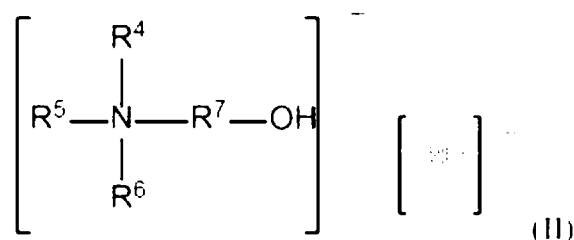
A SUBSTRATE HAVING ENHANCED DEFECT INHIBITION

【中文】

一種化學機械拋光組合物，其包括以下作為初始組分：水；磨料；鹼金屬之無機鹽或銨鹽或其混合物；具有式（I）之苄基三烷基四級銨化合物：



其中 R^1 、 R^2 及 R^3 各自獨立地選自（ C_1 - C_4 ）烷基；陰離子；及具有式（II）之含羟基之四級銨化合物：

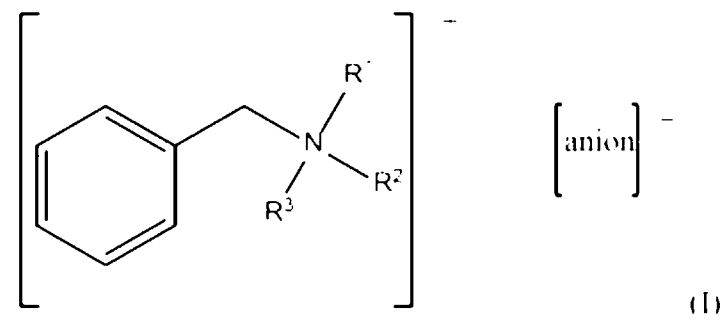


其中 R^4 、 R^5 、 R^6 各自獨立地選自 H 及烷基；其中 R^7 為伸烷基；以及陰離子。亦揭示了用化學機械拋光組合物拋光基板之方法。

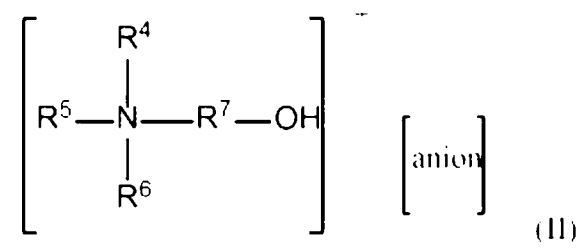
【英文】

A chemical mechanical polishing composition, including, as initial components: water; an abrasive; an inorganic salt of an alkali metal or an ammonium salt or

mixtures thereof; a benzyltrialkyl quaternary ammonium compound having formula (I):



wherein R¹, R² and R³ are each independently chosen from a (C₁-C₄)alkyl group; an anion; and, a hydroxyl-containing quaternary ammonium compound having formula (II):



wherein R⁴, R⁵, R⁶ is each independently chosen from H and an alkyl group; wherein R⁷ is an alkylene group; and anions. Also disclosed are methods for polishing a substrate with the chemical mechanical polishing composition.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】具有增強缺陷抑制之拋光組合物及拋光基板方法

【英文發明名稱】POLISHING COMPOSITION AND METHOD OF POLISHING
A SUBSTRATE HAVING ENHANCED DEFECT INHIBITION

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種具有增強缺陷減少及良好介電移除速率之拋光組合物及拋光基板方法。更特定而言，本發明係關於一種具有增強缺陷減少及良好介電移除速率之拋光組合物及拋光基板方法，其中拋光組合物包括某些季氮化合物之組合，以增強包括氧化矽介電質之基板上缺陷之減少，並且其中自基板移除至少一些氧化矽。

【先前技術】

【0002】在積體電路及其他電子裝置之製造中，將多層導體、半導體及介電材料沈積在半導體晶圓之表面上或自半導體晶圓之表面上移除。可以藉由多種沈積技術沈積導體、半導體及介電材料之薄層。現代處理中之常見沈積技術包括物理氣相沈積（PVD），亦稱為濺射，化學氣相沈積（CVD）、電漿增強化學氣相沈積（PECVD）及電化學電鍍（ECP）。

【0003】隨著材料層按順序沈積及移除，晶圓之最上表面變為非平面的。因為隨後之半導體處理（例如，金屬化）需要晶圓具有平坦表面，所以晶圓需要被平面化。平面化可用於移除不希望之表面形貌及表面缺陷，例如粗糙表面、附聚材料、晶格損傷、劃痕及污染之層或材料。

【0004】化學機械平面化或化學機械拋光（CMP）為用於平面化基板（例

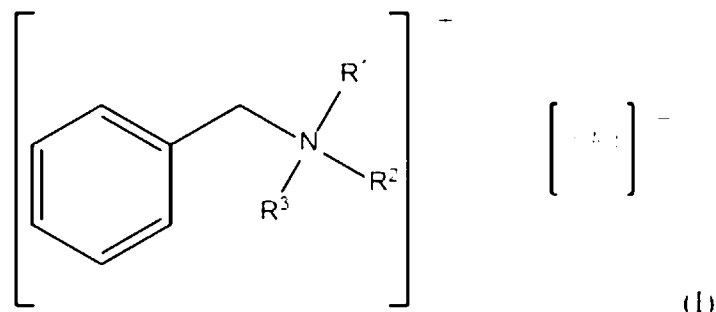
如半導體晶圓)之常用技術。在傳統的 CMP 中，晶圓被安裝在載體組件上並且定位成與 CMP 設備中之拋光墊接觸。載體組件向晶圓提供可控壓力，將其壓向拋光墊。藉由外部驅動力使墊相對於晶圓移動(例如，旋轉)。與此同時，在晶圓及拋光墊之間提供拋光組合物(「漿料」)或其他拋光溶液。因此，藉由墊表面及漿料之化學以及機械作用拋光晶圓表面並使其成為平面。

【0005】某些先進的裝置設計要求拋光組合物在較低之使用點(POU)磨料重量%下提供增強之氧化矽移除效率以及減少之劃痕缺陷，以改良整個拋光過程及產品產率%。隨著半導體裝置上之結構大小繼續縮小，對於平面化及減少拋光介電材料缺陷曾經可接受之效能標準變得越來越不可接受。曾經被認為可接受之劃痕現在變得限制了產量。

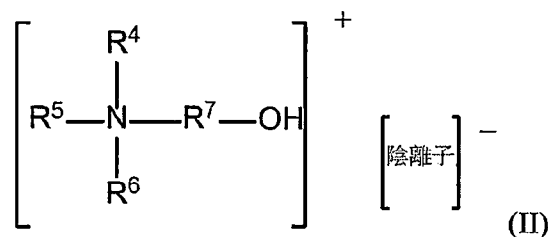
【0006】因此，需要拋光組合物及拋光方法，其表現出所需之平面化效率、均勻性及介電移除速率，同時使諸如劃痕之缺陷最小化。

【發明內容】

【0007】本發明提供一種化學機械拋光組合物，其包含以下作為初始組分：水；磨料；鹼金屬或銨之無機鹽或其混合物；具有式(I)之苄基三烷基四級銨化合物：



其中 R^1 、 R^2 及 R^3 各自獨立地選自 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基；及具有式(II)之含羥基之四級銨化合物：



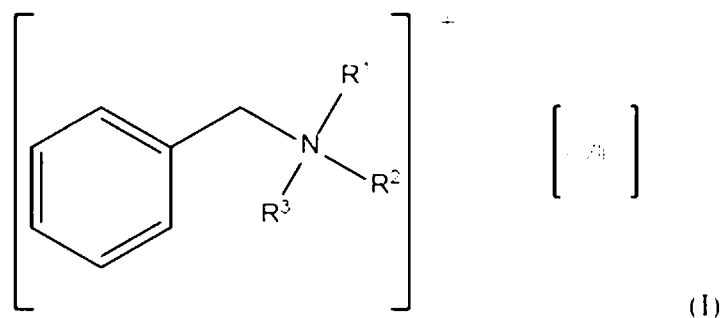
其中 R^4 、 R^5 、 R^6 各自獨立地選自 H 及烷基；其中 R^7 為伸烷基。

【0008】 本發明亦提供一種化學機械拋光組合物，其包含以下作為初始組分：水；0.1 至 40 重量%之磨料；0.001 至 5 重量%之鹼金屬或銨之無機鹽或其混合物；0.001 至 1 重量%之具有式 (I) 之苺基三烷基四級銨化合物；其中式 (I) 之陰離子為平衡式 (I) 之陽離子上之+電荷之陰離子；0.001 至 1 重量%之具有式 (II) 之含羥基之四級銨化合物；其中式 (II) 中之陰離子為平衡式 (II) 中陽離子上之+電荷之陰離子。

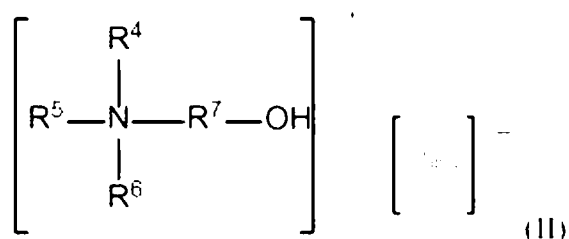
【0009】 本發明進一步提供一種化學機械拋光組合物，其包含以下作為初始組分：水；5 至 25 重量%之磨料，其中所述磨料為平均粒徑為 20 至 200 nm 的膠體二氧化矽磨料；0.01 至 2 重量%之鹼金屬或銨之無機鹽或混合物，其中鹼金屬選自鋰、鈉、鉀、銫中之一或多者，抗衡陰離子選自硝酸根、碳酸根、碳酸氫鹽、鹵根、磷酸根、二磷酸根、焦磷酸根、三磷酸根及硫酸根中之一或多者；0.01 至 1 重量%之具有式 (I) 之苺基三烷基四級銨化合物，其中式 (I) 中之陰離子選自氫氧根、鹵根、硝酸根、碳酸根、硫酸根、磷酸根及乙酸根中之一或多者；0.001 至 1 重量%之具有式 (II) 之含羥基之四級銨化合物，其中式 (II) 之陰離子選自氫氧根、鹵根、硝酸根、碳酸根、硫酸根、磷酸根及乙酸根中之一或多者。

【0010】 本發明提供一種用於基板之化學機械拋光的方法，其包含：提供基板，其中所述基板包含氧化矽；提供一種化學機械拋光組合物，其包含以下作為初始組分：水；磨料；鹼金屬或銨之無機鹽或其混合物；具有 (I) 之苺基

三烷基四級銨化合物：

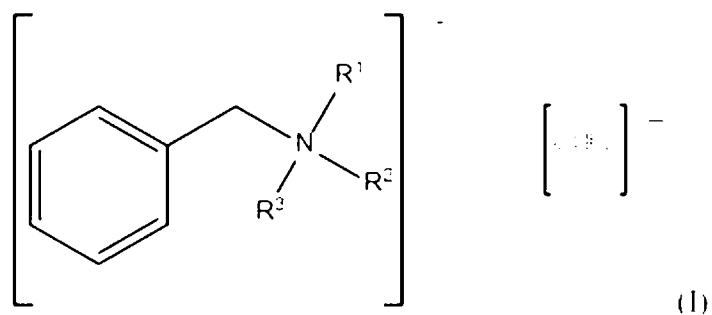


其中 R^1 、 R^2 及 R^3 各自獨立地選自 (C₁-C₄) 烷基；及具有式 (II) 之含羥基之四級銨化合物：

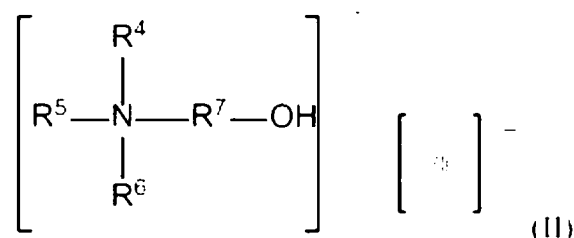


其中 R⁴、R⁵、R⁶ 各自獨立地選自 H 及烷基；其中 R⁷ 為伸烷基。

【0011】 本發明亦提供了一種用於基板之化學機械拋光之方法，其包括：提供基板，其中所述基板包括氧化矽；提供一種化學機械拋光組合物，其包含以下作為初始組分：水；磨料；鹼金屬或銨之無機鹽或其混合物；具有式(I)之苄基三烷基四級銨化合物：



其中 R^1 、 R^2 及 R^3 各自獨立地選自 (C₁-C₄) 烷基；及具有式 (II) 之含羥基之四級銨化合物：



其中 R^4 、 R^5 、 R^6 各自獨立地選自 H 及烷基；其中 R^7 為 (C_1 - C_4) 伸烷基；並且視情況，將 pH 調節劑添加至組合物以將化學機械拋光組合物之 pH 調節至 > 7 。

【0012】本發明亦提供一種化學機械拋光基板之方法，其包含：提供基板，其中所述基板包含至少一層氧化矽；提供如上所描述之化學機械拋光組合物；提供具有拋光表面之化學機械拋光墊；以 0.69 至 69 kPa 之向下力在化學機械拋光墊之拋光表面及基板之間的界面處產生動態接觸；將化學機械拋光組合物分配至化學機械拋光墊與基板之間界面處或附近之化學機械拋光墊上；其中所提供之化學機械拋光組合物之 $pH > 7$ ；且其中拋光所述基板。

【0013】本發明之化學機械拋光組合物及方法能夠增強缺陷之減少，能夠實現良好之氧化矽移除速率並且化學機械拋光組合物係穩定的。

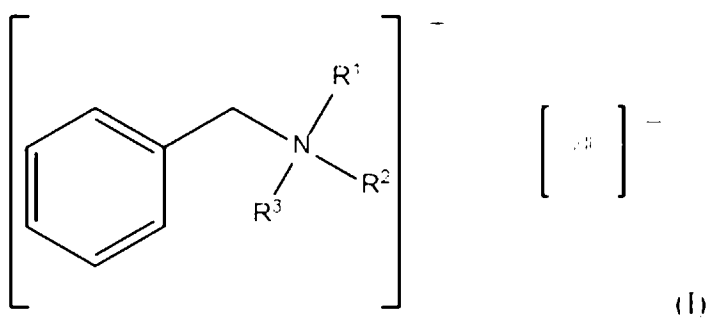
【實施方式】

【0014】除非上下文另有指示，否則本說明書中使用之以下縮寫具有以下含義： $^{\circ}C$ =攝氏度；g=公克；L=升；mL=毫升； μ = μm =微米；kPa=千帕； $\text{\AA}$ =埃；mm=毫米；cm=公分；nm=奈米；min=分鐘；rpm=每分鐘轉數；lbs=磅；kg=公斤；wt%=重量百分比；RR=移除率；PS=本發明之拋光漿料；PC=比較拋光漿料。

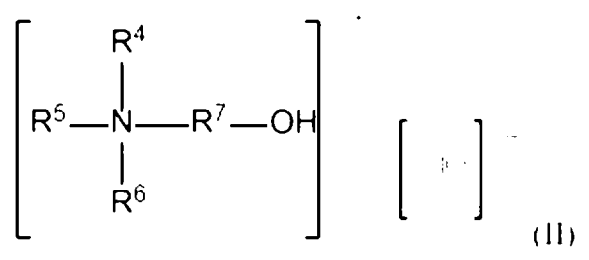
【0015】術語「化學機械拋光」或「CMP」係指僅藉由化學及機械力拋光基板並且區別於其中將電偏壓施加至基板上之電化學-機械拋光 (ECMP) 的過程。術語「TEOS」係指由原矽酸四乙酯 ($Si(OC_2H_5)_4$) 之分解形成的氧化矽。

術語「組合物」及「漿料」在整個說明書中可互換使用。術語「鹵化物」係指氯化物、溴化物、氟化物及碘化物。術語「一(a)」及「一(an)」係指單數及複數。除非另有指示，否則所有百分比均以重量計。所有數值範圍均為包括性的，並且可按任何順序組合，除非此等數值範圍被限制為加起來為 100%係合乎邏輯的。

【0016】 本發明之化學機械拋光方法可用於拋光包含氧化矽之基板。用於本發明方法之化學機械拋光組合物含有（較佳由以下組成）水；鹼金屬或銨之無機鹽，其呈用於提高氧化矽移除率之濃度；及具有式 (I) 之用以減少缺陷的苄基三烷基四級銨化合物：



其中 R^1 、 R^2 及 R^3 各自獨立地選自 (C₁-C₄) 烷基；及具有式 (II) 之用以減少缺陷的含羟基之四級銨化合物：



其中 R^4 、 R^5 、 R^6 各自獨立地選自 H 及烷基；其中 R^7 為伸烷基；並且，視情況，根據需要將 pH 調節劑添加至組合物以將化學機械拋光組合物之 pH 調節至 > 7。

【0017】 本文及所附申請專利範圍中使用之術語「經增強氧化矽移除速率」描述了由於向化學機械拋光組合物中添加無機鹽而導致的氧化矽之移除速

率（對於以 $\text{\AA}/\text{min}$ 量測之移除速率）意謂至少滿足以下表達式：

$$A > A_0$$

【0018】其中 A 為在實例中所述之拋光條件下量測之含有用於本發明方法中之所主張的無機鹽之化學機械拋光組合物之氧化矽移除速率（ $\text{\AA}/\text{min}$ ）； A_0 為僅存在二氧化矽磨料之在相同條件下獲得的氧化矽移除速率（ $\text{\AA}/\text{min}$ ）。

【0019】本文及所附申請專利範圍中使用之術語「經改良拋光缺陷效能」描述藉由在用於本發明之化學機械拋光方法之化學機械拋光組合物中包含具有式（I）之化合物及具有式（II）之化合物而獲得的缺陷效能意謂至少滿足以下表達式：

$$X < X_0$$

【0020】其中 X 為在實例中所述之拋光條件下量測之含有用於本發明方法中之物質之化學機械拋光組合物之缺陷（亦即 CMP/氟化氫（HF）後劃痕）； X_0 為僅存在二氧化矽磨料之在相同條件下獲得的缺陷（亦即 CMP/氟化氫（HF）後劃痕）。

【0021】在本發明之化學機械拋光方法中使用之化學機械拋光組合物中所含之水較佳為去離子及蒸餾中之至少一者，以限制偶然的雜質。

【0022】用於本發明化學機械拋光方法之化學機械拋光組合物含有 0.1 至 40 重量%之磨料；較佳地，5 至 25 重量%之磨料，更佳地 8 至 12 重量%。所用磨料之平均粒徑較佳 $< 200 \text{ nm}$ ；更佳 75 至 150 nm；最佳 100 至 150 nm。

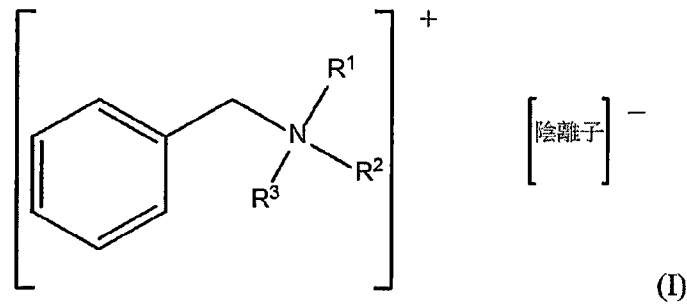
【0023】用於本發明化學機械拋光方法之化學機械拋光組合物中之磨料包括，例如，無機氧化物、無機氫氧化物、無機氫氧化物氧化物、金屬硼化物、金屬碳化物、金屬氮化物、聚合物顆粒及包含至少一種前述物質之混合物。適合之無機氧化物包括例如二氧化矽（ SiO_2 ）、氧化鋁（ Al_2O_3 ）、氧化鋯（ ZrO_2 ）、二氧化鈾（ CeO_2 ）、氧化錳（ MnO_2 ）、氧化鈦（ TiO_2 ）或其組合。若需要，亦

可以使用此等無機氧化物之改性形式，例如有機聚合物塗覆之無機氧化物顆粒及無機塗覆之顆粒。適合之金屬碳化物、硼化物及氮化物包括例如碳化矽、氮化矽、碳氮化矽（SiCN）、碳化硼、碳化鎢、碳化鋳、硼化鋁、碳化鈮、碳化鈦或其組合。

用於本發明化學機械拋光方法之化學機械拋光組合物之較佳磨料為膠體二氧化矽。較佳地，所用之膠體二氧化矽含有沈澱二氧化矽及附聚二氧化矽中之至少一者。較佳地，所用之膠體二氧化矽之平均粒徑 $< 200\text{ nm}$ ，更佳地 $75\text{-}150\text{ nm}$ ，最佳地 $100\text{-}150\text{ nm}$ ；佔化學機械拋光組合物之 0.1 至 40 重量%，較佳地 5 至 25 重量%，更佳地 8 至 12 重量%。市售膠體二氧化矽之實例為 Klebosol™ II 1630 膠體二氧化矽，其平均粒徑為 139 nm ；Klebosl™ II 1630 膠體二氧化矽，其平均粒徑為 145 nm ；及 Klebosol™ II 1730 膠體二氧化矽，其粒徑為 130 nm ，均由德國達姆施塔特市之默克公司（Merck KgAA）製造，均可購自陶氏化學（The Dow Chemical Company）。

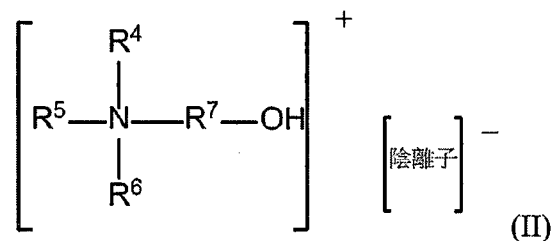
【0024】化學機械拋光組合物包括一或多種鹼金屬及銨之無機鹽。較佳地，化學機械拋光組合物中無機鹽之量為 0.01 至 2 重量%，較佳地 0.1 至 1 重量%，更佳地 0.1 至 0.5 重量%，最佳地 0.2 重量%至 0.4 重量%，其中鹼金屬選自鋰、鈉、鉀、銣中之一或多者，抗衡陰離子選自硝酸根、碳酸根、碳酸氫鹽、鹵根、磷酸根、二磷酸根、焦磷酸根、三磷酸根及硫酸根中之一或多者。最佳之無機鹽為碳酸鉀。

【0025】用於本發明化學機械拋光方法之化學機械拋光組合物較佳含有 0.001 至 5 重量%之具有式 I 之化合物作為初始組分



【0026】 其中 R^1 、 R^2 及 R^3 各自獨立地選自 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基，較佳 $(\text{C}_1\text{-C}_2)$ 烷基，最佳甲基；其中陰離子為用以中和苺基三甲基銨陽離子之+電荷的抗衡陰離子，其中陰離子為氫氧根、鹵根、硝酸根、碳酸根、硫酸根、磷酸根或乙酸根，較佳地陰離子為氫氧根或鹵根。本發明之化學機械拋光組合物亦含有 0.001 至 1 重量%，更佳 0.1 至 1 重量%，最佳 0.1 至 0.3 重量%之具有式 (I) 的化合物作為初始組分。最佳地，具有式 (I) 之化合物為苺基三甲基氯化銨。

【0027】 用於本發明之化學機械拋光方法之化學機械拋光組合物亦包含具有式 (II) 之化合物作為初始組分：



其中 R^4 、 R^5 、 R^6 各自獨立地選自 H 及烷基，較佳地 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基，更佳地 $(\text{C}_1\text{-C}_2)$ 烷基，最佳地甲基；其中 R^7 為伸烷基； R^7 較佳地選自 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 伸烷基，更佳地 R^7 選自亞甲基及亞乙基中之一者，最佳地 R^7 為伸乙基；陰離子中及含羥基之四級銨陽離子之+電荷，其中陰離子為氫氧根、鹵根、硝酸根、碳酸根、硫酸根、磷酸根或乙酸根，較佳地陰離子為氫氧根或鹵根，最佳地陰離子為氯根。

【0028】 在本發明之化學機械拋光方法中使用之化學機械拋光組合物中包含具有式 (II) 之化合物有助於減少氧化矽上之缺陷，改良拋光效能，從而提

高對氧化矽之移除率，並有助於在無機鹽存在下穩定膠體二氧化矽。本發明之化學機械拋光組合物亦含有 0.001 至 1 重量%，更佳 0.1 至 1 重量%，最佳 0.2 至 0.3 重量%之具有式 (II) 之化合物作為初始組分。

【0029】 視情況，用於本發明化學機械拋光方法之化學機械拋光組合物亦含有選自緩衝劑、消泡劑及殺生物劑中之一或多者的其他添加劑。

【0030】 在本發明之化學機械拋光方法中使用之化學機械拋光組合物具有 > 7、較佳 7 至 12、更佳 10 至 11 之 pH。所用之化學機械拋光組合物可視情況包括一或多種 pH 調節劑，以將 pH 保持在較佳之範圍內。較佳地，pH 調節劑選自氫氧化鈉、氫氧化鉀及氨中之一或多者。

【0031】 在本發明之化學機械拋光方法中拋光之基板包括氧化矽。基板中之氧化矽包括但不限於硼磷矽酸鹽玻璃 (BPSG)、電漿蝕刻之原矽酸四乙酯 (PETEOS)、熱氧化物、未摻雜之矽酸鹽玻璃、高密度電漿 (HDP) 氧化物。

【0032】 視情況，在本發明之化學機械拋光方法中拋光之基板亦包括氮化矽。基板中之氮化矽（若存在）包括但不限於氮化矽材料，例如 Si_3N_4 。

【0033】 在本發明之化學機械拋光方法中使用之化學機械拋光墊可為本領域已知之任何適合拋光墊。化學機械拋光墊可視情況選自織造及非織造拋光墊。化學機械拋光墊可由具有不同密度、硬度、厚度、可壓縮性及模量之任何適合聚合物製成。化學機械拋光墊可以根據需要開槽及穿孔。

【0034】 用於本發明之化學機械拋光方法的本發明之漿料組合物提高了氧化矽之移除速率（以埃/分鐘， $\text{\AA}/\text{分鐘}$ 量測）。若我們將氧化矽移除率之相對增強 (ΔA) 定義為 $\Delta A = (A - A_0)/A_0$ ，其中 A 及 A_0 代表在化學機械拋光組合物中添加 (A) 及未添加 (A_0) 至少式 (I) 及式 (II) 化合物及無機鹽（較佳碳酸鉀）之拋光組合物量測的氧化矽之移除速率 ($\text{\AA}/\text{min}$)。在本發明方法中使用之化學機械拋光組合物中包含式 (I) 及式 (II) 化合物及無機鹽（較佳碳酸鉀）較佳

提供> 5%，更佳> 10%之氧化矽移除率之增強。亦即，較佳滿足以下等式中之至少一者：

$$(i) \quad (((A-A_0)/A_0)*100) > 5 ; \text{ 以及}$$

$$(ii) \quad (((A-A_0)/A_0)*100) > 10 ,$$

所有均在實例中所闡述之拋光條件下量測。

【0035】 在用於本發明之化學機械拋光方法之化學機械拋光組合物中包含具有式 (I) 之化合物（最佳苕基三甲基氯化銨）及具有式 (II) 之化合物（最佳氯化膽鹼）產生經改良拋光缺陷效能。較佳地，在化學機械拋光組合物中包含具有式 (I) 及式 (II) 之化合物作為初始組分提供> 50%；更佳> 60%；最佳> 70%之在實例中所闡述之拋光條件下量測之拋光缺陷（亦即 CMP/氟化氫後劃痕）之降低。亦即，較佳滿足以下等式中之至少一者：

$$\text{【0036】 (i) } \quad (X_0-X)/X*100 > 50 ;$$

$$\text{【0037】 (ii) } \quad (X_0-X)/X*100 > 60 ; \text{ 以及}$$

$$\text{【0038】 (iii) } \quad (X_0-X)/X*100 > 70 ;$$

【0039】 其中 X 為在實例中列出之拋光條件下量測之含有根據式 (I) 及式 (II) 並用於本發明方法之之物質之化學機械拋光組合物的拋光缺陷（亦即 CMP/氟化氫後劃痕）； X_0 為在相同條件下僅存在二氧化矽磨料；或二氧化矽及無機鹽；或式 (I) 化合物以及二氧化矽及無機鹽而得到的拋光缺陷（亦即 CMP/氟化氫後劃痕）。

【0040】 在本發明之化學機械拋光方法中使用之化學機械拋光組合物能夠以低標稱拋光墊壓力操作，例如在 3 至 35kPa 下操作。低標稱拋光墊壓力藉由減少劃痕及其他不希望的拋光缺陷來改良拋光效能，並使對易碎材料之損壞最小化。

【0041】 以下實例旨在說明本發明，但不旨在限制其範圍。

在以下實例中，除非另有指示，溫度及壓力之條件為環境溫度及標準壓力。

以下實例中使用以下材料：

PC =碳酸鉀，99.9 重量%（Aldrich）。

CC =氯化膽鹼，99%（Aldrich）

BTMAC =苄基三甲基氯化銨（60%，Starchem. Inc.）

【0042】 在 8 英吋之毯式晶圓上進行拋光移除速率實驗。將 Applied Materials Mirra®拋光機用於所有實例。所有拋光實驗均使用 VisionPad 5000™ 聚氨酯拋光墊（可自 Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.商購獲得），以向下力為 34.5 kPa（5 psi），化學機械拋光漿料組合物流速為 125 mL/min，工作台轉速為 93 rpm，載體轉速為 87 rpm 進行。藉由使用 KLA-Tencor FX200 計量工具量測拋光前後的膜厚度來測定移除速率。在氟化氫後拋光洗滌（「PstHF」）之後，使用掃描電子顯微鏡測定實例中報道之缺陷效能。使用可自科磊（KLA-Tencor）獲得之 Surfscan® SP2 缺陷檢查系統檢查 Pst-HF 洗滌後的所有 TEOS 晶圓。缺陷資訊，包括他們在晶圓上之座標，記錄在 KLARF（KLA 結果檔案）中，然後轉移至科磊提供的 eDR-5200 缺陷審查系統。由 eDR-5200 系統選擇並審查 100 個缺陷圖像之隨機樣本。此 100 個圖像被分類為各種缺陷類型，例如，顫痕（劃痕）、顆粒及墊碎片。基於來自此 100 個圖像之分類結果，測定晶圓上之劃痕總數。

實例 1

本發明之化學機械拋光組合物

【0043】 本發明之以下化學機械拋光組合物為拋光漿料，並且製備成包括下表 1 中揭示之組分及量。將組分合併，餘量為去離子水，無需進一步調節 pH。

表 1

拋光漿料	磨料 1* (重量%)	磨料 2 [‡] (重量%)	PC (重量%)	CC (重量%)	BTMAC (重量%)	pH
PS-1	10.5	0	0.25	0.25	0.25	10.8
PS-2	10.5	0	0.3	0.2	0.1	10.8
PS-3	10.5	0	0.2	0.2	0.2	10.8
PS-4	10.5	0	0.4	0.2	0.2	10.9
PS-5	0	10.5	0.3	0.2	0.1	10.9
PS-6	0	10.5	0.25	0.25	0.25	10.9
PS-7	0	10.5	0.2	0.3	0.1	10.9

*磨料 1：Klebosol™ II 1630 膠體二氧化矽，平均粒徑為 139 nm，由德國達姆施塔特市之默克公司（Merck KgAA）製造，均可購自陶氏化學（The Dow Chemical Company）；以及

[‡]磨料 2：Klebosol™ II 1630 膠體二氧化矽，平均粒徑為 145 nm，由德國達姆施塔特市之默克公司（Merck KgAA）製造，均可購自陶氏化學（The Dow Chemical Company）。

實例 2

比較化學機械拋光組合物

【0044】 以下比較化學機械拋光組合物為拋光漿料，並且製備成包括下表 2 中揭示之組分及量。將組分合併，餘量為去離子水，無需進一步調節 pH。

表 2

比較拋光漿料	磨料 1* (重量%)	磨料 2 [‡] (重量%)	磨料 3 [‡] (重量%)	PC (重量%)	BTMAC (重量%)	pH
PC-1	10.5	0	0	0.3	0.3	10.9
PC-2	10.5	0	0	0.2	0.2	10.7
PC-3	0	15.5	0	0	0	10.7
PC-4	10.5	0	0	0	0	10.7
PC-5	0	10.5	0	0	0	10.7

*磨料 1：Klebosol™ II 1630 膠體二氧化矽，平均粒徑為 139 nm，由德國達姆施塔特市之默克公司（Merck KgAA）製造，均可購自陶氏化學（The Dow Chemical Company）；

[‡]磨料 2：Klebosol™ II 1730 膠體二氧化矽，平均粒徑為 130 nm，由德國達

姆施塔特市之默克公司（Merck KgAA）製造，均可購自陶氏化學（The Dow Chemical Company）；以及

^f磨料 3：Klebosol™ II 1630 膠體二氧化矽，平均粒徑為 145 nm，由德國達姆施塔特市之默克公司（Merck KgAA）製造，均可購自陶氏化學（The Dow Chemical Company）。

實例 3

TEOS 移除速率及缺陷效能

【0045】將上述實例 1 中表 1 之本發明化學機械拋光漿料組合物之 TEOS 移除速率及缺陷效能與上述實例 2 中表 2 中揭示之比較漿料之 TEOS 移除速率及缺陷效能進行比較。效能結果見下表 3。

表 3

拋光漿料	TEOSRR (Å/min)	Pst-HF 總缺陷	Pst-HF 劃痕
PS-1	3762	65	12
PS-1	3712	97	7
PS-1	3722	84	10
PS-2	3373	67	14
PS-2	3412	49	12
PS-2	3474	49	18
PS-3	3643	74	15
PS-4	3612	67	9
PS-5	3765	30	6
PS-6	3765	82	6
PS-7	3727	52	8
PC-1	3798	99	44
PC-1	3752	84	49
PC-1	3764	93	27
PC-2	3015	917	9
PC-2	3040	141	51
PC-2	3143	113	36
PC-3	3760	90	20
PC-4	2669	466	374
PC-5	2965	328	239

【發明申請專利範圍】

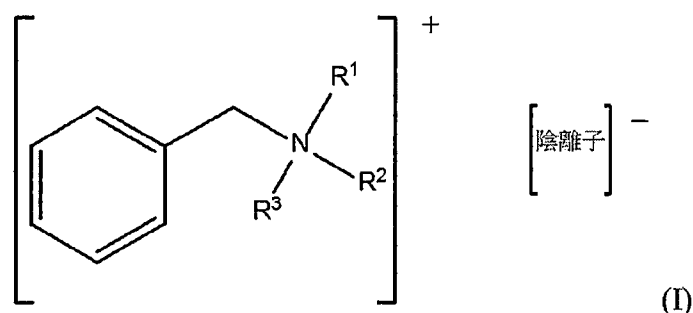
【第1項】一種化學機械拋光組合物，其由以下作為初始組分所組成：

水；

磨料；

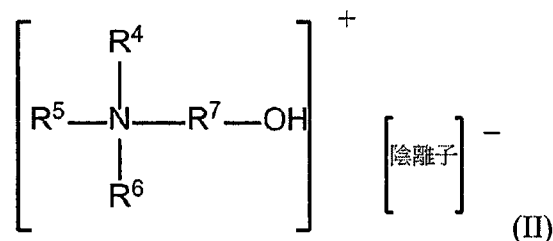
鹼金屬或銨之無機鹽或其混合物；

具有式 (I) 之苄基三烷基四級銨化合物：



其中 R^1 、 R^2 及 R^3 各自獨立地選自 (C_1 - C_4) 烷基；

0.001 至 1 重量%之具有式 (II) 之含羟基之四級銨化合物：



其中 R^4 、 R^5 、 R^6 各自獨立地選自 H 及烷基；其中 R^7 為伸烷基；

視情況地，緩衝劑；

視情況地，消泡劑；及

視情況地，殺生物劑。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械拋光組合物，其中所述化學機械拋光組合物包含以下作為初始組分：

水；

0.1 至 40 重量%之磨料；

0.001 至 5 重量%之鹼金屬或銨之無機鹽或其混合物；

0.001 至 1 重量%之具有式 (I) 之苄基三烷基四級銨化合物；以及，

0.001 至 1 重量%之具有式 (II) 之含羥基之四級銨化合物。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械拋光組合物，其中所述化學機械拋光組合物包含以下作為初始組分：

水；

0.1 至 40 重量%之磨料；

0.001 至 5 重量%之鹼金屬或銨之無機鹽或其混合物，其中所述鹼金屬選自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 及 Cs^+ 中之一或多者；且陰離子選自硝酸根、碳酸根、鹵根、碳酸氫根、磷酸根、二磷酸根、焦磷酸根、三磷酸根、硫酸根中之一或多者；

0.001 至 1 重量%之具有式 (I) 之苄基三烷基四級銨化合物，其中式 (I) 中之陰離子選自氫氧根、鹵根、硝酸根、硫酸根、磷酸根、乙酸根中之一或多者；

0.001 至 1 重量%之具有式 (II) 之含羥基之四級銨化合物，其中式 (II) 之陰離子選自氫氧根、鹵根、硝酸根、硫酸根、磷酸根、乙酸根中之一或多者。

【第4項】如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械拋光組合物，其中所述化學機械拋光組合物之 pH 為 $> \text{pH}7$ 。

【第5項】一種基板之化學機械拋光方法，其包含：

提供基板，其中所述基板包含氧化矽；

提供如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械拋光組合物；

提供具有拋光表面之化學機械拋光墊；

在所述化學機械拋光墊之所述拋光表面及所述基板之間的界面處以 0.69 至 69 kPa 之向下力產生動態接觸；以及

將所述化學機械拋光組合物分配至所述化學機械拋光墊及所述基板之間界面處或附近的所述化學機械拋光墊上；

其中所提供之化學機械拋光組合物之 $\text{pH} > 7$ ；

其中對所述基板進行拋光；並且，其中至少一些氧化矽自所述基板上移除。

【第6項】如申請專利範圍第 5 項所述之方法，其中所提供之化學機械拋光組合物包含以下作為初始組分：

水；

0.1 至 40 重量%之所述磨料，其中所述磨料為膠體二氧化矽磨料，其平均粒徑為 20-200 nm；

0.001 至 5 重量%之鹼金屬或銨之無機鹽；

0.001 至 1 重量%之具有式 (I) 之苄基三烷基四級銨化合物；以及，

0.001 至 1 重量%具有式 (II) 之含羥基之四級銨化合物，

其中所提供之化學機械拋光組合物之 $\text{pH} > 7$ 。

【第7項】如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中所述基板包含氧化矽，並且其中所述化學機械拋光組合物之氧化矽移除速率為 1,000 至 6,000 Å/min。

【第8項】如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中所述基板包含氧化矽，並且其中所述化學機械拋光組合物表現出 pst-HF 劃痕缺陷 < 100/晶圓。