

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09G 1/02 (2006.01)

C09G 1/16 (2006.01)

H01L 21/304 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710087714.0

[43] 公开日 2007年10月17日

[11] 公开号 CN 101054498A

[22] 申请日 2007.3.7

[21] 申请号 200710087714.0

[30] 优先权

[32] 2006.3.8 [33] US [31] 11/372,321

[71] 申请人 罗门哈斯电子材料 CMP 控股股份有限公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 S·J·兰 C·余

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 沙永生

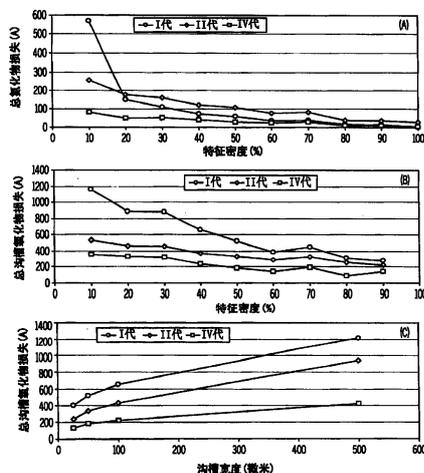
权利要求书1页 说明书9页 附图4页

[54] 发明名称

用于对二氧化硅和氮化硅进行化学机械抛光的组合物

[57] 摘要

本发明提供了一种可用来对半导体晶片上的二氧化硅和氮化硅进行抛光的水性组合物，该组合物包含 0.01 - 5 重量% 的羧酸聚合物、0.02 - 6 重量% 的磨料、0.01 - 10 重量% 的聚乙烯基吡咯烷酮、0.005 - 5 重量% 的阳离子化合物、0.005 - 5 重量% 的两性离子化合物和余量的水，所述聚乙烯基吡咯烷酮的平均分子量为 100 - 1000000 克/摩尔。

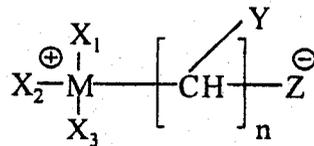


1. 一种可用来对半导体晶片上的二氧化硅和氮化硅进行抛光的水性组合物，该组合物包含0.01-5重量%的羧酸聚合物、0.02-6重量%的磨料、0.01-10重量%的聚乙烯基吡咯烷酮、0.005-5重量%的阳离子化合物、0.005-5重量%的两性离子化合物和余量的水，所述聚乙烯基吡咯烷酮的平均分子量为100-1000000克/摩尔。

2. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述组合物包含0.02-1重量%的聚乙烯基吡咯烷酮。

3. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述聚乙烯基吡咯烷酮的平均分子量为1500-10000克/摩尔。

4. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述两性离子化合物具有以下结构：



式中n是整数，Y包括氢或烷基，Z包括羧基、硫酸根或氧，M包括氮、磷或硫原子，X₁、X₂和X₃独立地包括选自氢、烷基和芳基的取代基。

5. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述羧酸聚合物是聚丙烯酸。

6. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述阳离子化合物选自：烷基胺、芳基胺、季铵化合物和醇胺。

7. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述磨料是二氧化铈。

8. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述水性组合物的pH值为4-9。

9. 一种可用来对半导体晶片上的二氧化硅和氮化硅进行抛光的水性组合物，该组合物包含：

0.01-5重量%的羧酸聚合物、0.02-6重量%的二氧化铈、0.01-10重量%的聚乙烯基吡咯烷酮、0.005-5重量%的乙醇胺、0.005-5重量%的甜菜碱和余量的水，所述聚乙烯基吡咯烷酮的平均分子量为100-1000000克/摩尔。

10. 如权利要求9所述的组合物，其特征在于，所述组合物包含0.02-1重量%的聚乙烯基吡咯烷酮。

用于对二氧化硅和氮化硅进行化学机械抛光的组合物

技术领域

本发明涉及半导体晶片材料的化学机械平面化（CMP），更具体来说，本发明涉及用来在浅沟槽隔离（shallow trench isolation）（STI）法中从半导体晶片上抛光除去二氧化硅和氮化硅的CMP组合物。

背景技术

随着微电子电路中器件尺寸的减小以及集成密度的增大，需要隔离结构的尺寸相应减小。这种减小促使人们致力于可重复地形成能够提供有效隔离的结构，同时最小程度地占据基片的表面。

STI技术是一种广泛采用的半导体制造方法，用来形成隔离结构，使集成电路中形成的各种有源部件电绝缘。使用STI技术优于常规的LOCOS（局部硅氧化）的一个主要优点是，在亚微米级别集成制造的时候，对CMOS（互补金属氧化物半导体）IC器件具有高可量测性。另一优点是STI技术能够防止产生所谓的鸟喙侵蚀（bird's beak encroachment），这种鸟喙侵蚀是用LOCOS技术形成隔离结构时的特征。

在STI技术中，第一步是（通常使用各向异性蚀刻）在基片中预定的部分形成多个沟槽。然后将二氧化硅沉积在各个沟槽中。然后用CMP抛光二氧化硅，向下抛光至氮化硅（停止层）以形成STI结构。

目前有许多种可用于STI应用的浆液。第一代浆液（“I代”）通常由氧化铈磨料和分散剂组成。I代浆液是廉价而简单的体系，又能得到高去除速率和高产量。但是由于I代浆液对氮化物腐蚀性过大，而且使沟槽凹陷程度过大，不适用于等于和小于130纳米的技术结点。第二代浆液（“II代”）通常除了像I代一样包含氧化铈和分散剂以外，还包含化学添加剂。化学添加剂用来提高氧化硅与氮化硅的去除选择性，提供极佳的清除能力，同时减缓氮化物腐蚀和抑制沟槽凹陷。II代浆液是目前最广泛用于130纳米和130纳米以下结点（node）的STI浆液。然而，当趋近更高级的技术结点（例如小于90纳米）的时候，由于图案对浆液的去除性能的依赖性，会造成凹陷和氮化物腐蚀，从而又产生了问题。

第三代浆液（“III代”）是所谓的“止于平面”或“反Prestonian”浆液。III代浆液通常包含在水性环境下对氧化硅表面具有强亲和力，而且具有“动态”吸附性能的化学添加剂。III代浆液可具有明显的氧化物去除阈（非Prestonian），或者其氧化物去除速率可以随时间减小。III代浆液设计用于高级的STI应用，通过首先选择性地去除形貌，以解决在抛光过程中的图案依赖性的问题。但是这种设计方法在实施过程中也产生了自身的问题。例如，由于III代浆液不能清除活性结构，因此无法广泛适用。因此，III代浆液通常需要与另外的用于清除的浆液（例如II代浆液）一起使用。

Kido等人在美国专利申请公开第2002/0045350号中揭示了一种用来抛光半导体器件的已知磨料组合物，该组合物包含氧化铈和水溶性有机化合物。尽管并未指出，但是所述组合物可任选包含粘度调节剂、缓冲剂、表面活性剂和螯合剂。尽管Kido的组合物提供了足够的抛光性能，但是微电子电路中不断增长的集成密度需要改进的组合物和方法。

因此人们需要一种组合物，用来在浅凹槽隔离法中对二氧化硅（“氧化硅”）和氮化硅进行化学机械抛光，该组合物不但能够在抛光过程中提供改进的选择性和可控性，而且具有改进的清除性能。

发明内容

在第一方面中，本发明提供了可用来对半导体晶片上的氧化硅和氮化硅进行抛光的水性组合物，该组合物包含0.01-5重量%的羧酸聚合物、0.02-6重量%的磨料、0.01-10重量%的聚乙烯基吡咯烷酮、0.005-5重量%的阳离子化合物、0.005-5重量%的两性离子化合物和余量的水，所述聚乙烯基吡咯烷酮的平均分子量为100-1000000克/摩尔。

在第二方面，本发明提供一种可用来对半导体晶片上的氧化硅和氮化硅进行抛光的水性组合物，该组合物包含：0.01-5重量%的羧酸聚合物、0.02-6重量%的二氧化铈、0.01-10重量%的聚乙烯基吡咯烷酮、0.005-5重量%的乙醇胺、0.005-5重量%的甜菜碱和余量的水，所述聚乙烯基吡咯烷酮的平均分子量为100-1000000克/摩尔。

附图说明

图1A、1B、1C显示了本发明浆液的清除性能；

图2显示了本发明的浆液的止于平面性能；

图3显示了本发明浆液的阶跃高度 (step-height) 减小性能;
图4A、4B、4C显示了本发明浆液的直接STI性能;
图5进一步显示了本发明浆液的阶跃高度减小性能。

具体实施方式

本发明的组合物和方法不但能够出人意料地抑制对用于浅沟槽隔离法的半导体晶片上的活性层的去除,还能够对这些活性层进行清除。该组合物宜包含用来在抛光过程中提高选择性和可控性的磨料、分散剂、平面化助剂和性能增强剂。具体来说,本发明提供了一种可用来对半导体晶片上的氧化硅和氮化硅进行抛光的水性组合物,该组合物包含氧化铈、羧酸聚合物、聚乙烯基吡咯烷酮和余量的水。本发明的化合物还包含阳离子性化合物,以促进平面化、调节晶片清除时间和氧化硅去除。所述组合物还包含两性离子化合物,以促进平面化,以及作为氮化物去除的抑制剂。

较佳的是,所述新颖的抛光组合物包含约0.01-10重量%的聚乙烯基吡咯烷酮,以便在氧化物去除过程中提供压力阈值响应(threshold pressure response)。较佳的是,所述聚乙烯基吡咯烷酮的含量为0.015-5重量%。更佳的是,所述聚乙烯基吡咯烷酮的含量为0.02-0.5%重量。另外,可使用具有更高或更低数均分子量的聚乙烯基吡咯烷酮的混合物。

另外,通过凝胶渗透色谱法(GPC)测得,所述聚乙烯基吡咯烷酮的重均分子量为100-1000000克/摩尔。较佳的是,所述聚乙烯基吡咯烷酮的重均分子量为500-500000克/摩尔。更佳的是,所述聚乙烯基吡咯烷酮的重均分子量约为1500-10000克/摩尔。

除了聚乙烯基吡咯烷酮以外,所述组合物优选包含0.01-5重量%的羧酸聚合物,作为磨料颗粒(将在下文中讨论)的分散剂。较佳的是,所述组合物包含0.05-1.5重量%的羧酸聚合物。另外,所述聚合物的数均分子量优选为4000-1500000。另外,可使用具有更高和更低数均分子量的羧酸聚合物的混合物。这些羧酸聚合物通常呈溶液形式,但是也可呈水分散体形式。所述羧酸聚合物可优选作为磨料颗粒(将在下文中讨论)的分散剂。上述聚合物的数均分子量通过GPC测定。

所述羧酸聚合物优选由不饱和单羧酸和不饱和二羧酸形成。常规的不饱和

单羧酸单体包含3-6个碳原子，包括丙烯酸、低聚丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和乙烯基乙酸。常规的不饱和二羧酸包含4-8个碳原子，包括其酸酐，其包括例如马来酸、马来酸酐、富马酸、戊二酸、衣康酸、衣康酸酐和环己烯二羧酸。另外还可使用上述酸的水溶性盐。

数均分子量约为1000-1500000，优选3000-250000，更优选20000-200000的“聚(甲基)丙烯酸”是特别有用的。在本文中，术语“聚(甲基)丙烯酸”表示丙烯酸的聚合物、甲基丙烯酸的聚合物或丙烯酸和甲基丙烯酸的共聚物。特别优选不同数均分子量的聚(甲基)丙烯酸的掺合物。在这些聚(甲基)丙烯酸的掺合物或混合物中，将数均分子量为1000-100000，优选4000-40000的较低数均分子量的聚(甲基)丙烯酸与数均分子量为150000-1500000，优选200000-300000的较高数均分子量的聚(甲基)丙烯酸结合使用。通常数均分子量较低的聚(甲基)丙烯酸与数均分子量较高的聚(甲基)丙烯酸的重量百分比约为10:1至1:10，优选为5:1至1:5，更优选为3:1至2:3。优选的掺合物中包含重量比为2:1的数均分子量约为20000的聚(甲基)丙烯酸和数均分子量约为200000的聚(甲基)丙烯酸。

另外，可使用包含羧酸的共聚物 and 三元共聚物，其中羧酸组分占聚合物的5-75重量%。通常这种聚合物为(甲基)丙烯酸和丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺的聚合物；(甲基)丙烯酸和苯乙烯以及其它乙烯基芳族单体的聚合物；(甲基)丙烯酸烷基酯(丙烯酸或甲基丙烯酸的酯)与一元羧酸或二元羧酸例如丙烯酸或甲基丙烯酸或衣康酸的聚合物；具有卤素(即氯、氟、溴)、硝基、氰基、烷氧基、卤代烷基、羧基、氨基、氨基烷基之类取代基的取代的乙烯基芳族单体与不饱和的一元羧酸或二元羧酸以及(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合物；包含乙烯基吡啶、烷基乙烯基吡啶、乙烯基丁内酰胺、乙烯基己内酰胺之类氮环的单烯键式不饱和单体与不饱和一元羧酸或二元羧酸的聚合物；丙烯、异丁烯或包含10-20个碳原子的长链烷基烯烃之类的烯烃与不饱和的一元羧酸或二元羧酸的聚合物；乙酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯之类的乙烯醇酯，或氟乙烯、氯乙烯、偏二氯乙烯之类的卤代乙烯，或丙烯腈和甲基丙烯腈之类的乙烯基腈，与不饱和一元羧酸或二元羧酸的聚合物；烷基具有1-24个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯与如丙烯酸或甲基丙烯酸之类的不饱和一元羧酸的聚合物。这些只是可用于本发明新颖抛光组合物的各种聚合物的一些例子。还可使用可生物降解的、可光降解的、或

可通过其它方法降解的聚合物。这种可生物降解的组合物的例子是含有聚(丙烯酸酯-共聚-2-氰基丙烯酸甲酯)链段的聚丙烯酸聚合物。

所述抛光组合物优选包含0.2-6重量%的磨料以促进二氧化硅的去除。在此范围内，磨料的含量宜大于或等于0.5重量%。而且，在此范围内磨料的含量宜小于或等于2.5重量%。

磨料的平均粒度为50-200纳米(nm)。对于本说明书来说，粒度表示磨料的平均粒度。更佳的是，宜使用平均粒度为80-150纳米的磨料。将磨料的粒度减至小于或等于80纳米，能够改进抛光组合物的平面化作用，但是也会降低去除速率。

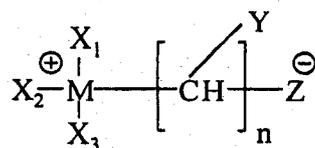
磨料的例子包括无机氧化物、无机氢氧化物、金属硼化物、金属碳化物、金属氮化物、聚合物颗粒、以及包含至少一种上述材料的混合物。合适的无机氧化物包括例如二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化锆(ZrO_2)、氧化铈(CeO_2)、氧化锰(MnO_2)、或包含至少一种上述氧化物的组合。如果需要，也可使用这些无机氧化物的改性形式，例如，涂布了聚合物的无机氧化物颗粒和涂布了无机材料的颗粒。合适的金属碳化物、硼化物和氮化物包括，例如碳化硅、氮化硅、碳氮化硅(SiCN)、碳化硼、碳化钨、碳化锆、硼化铝、碳化钽、碳化钛或包含至少一种上述金属碳化物、硼化物和氮化物的组合。如果需要，也可将金刚石用作磨料。其它磨料还包括聚合物颗粒和涂布的聚合物颗粒。优选的磨料是氧化铈。

这些化合物在包含余量的水的溶液中，在很宽的pH值范围内都具有功效。该溶液的有效pH值范围至少为4至9。另外，该溶液有益地依赖于余量的去离子水，从而限制伴有的杂质。本发明抛光液的pH值优选为4.5-8，更优选为5.5-7.5。用来调节本发明组合物pH值的酸为例如硝酸、硫酸、盐酸、磷酸等。用来调节本发明组合物pH值的示例性的碱是，例如氢氧化铵和氢氧化钾。

另外，该组合物优选包含0.005-5重量%的两性离子化合物，以促进平面化和作为对氮化物去除的抑制剂。该组合物优选包含0.01-1.5重量%的两性离子化合物。

术语“两性离子化合物”表示包含通过物理桥连(例如 CH_2 基团)连接的大致等比例阳离子取代基和阴离子取代基的化合物，从而该化合物最后总体为中

性。本发明的两性离子化合物包括以下结构：

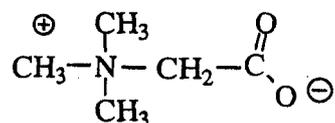


式中n是整数，Y包括氢或烷基，Z包括羧基、硫酸根或氧，M包括氮、磷或硫原子，X₁、X₂和X₃独立包括选自氢、烷基和芳基的取代基。

在本文中，术语“烷基”表示取代或未取代的，直链、支链或环状的优选包含1-20个碳原子的烃链。烷基包括例如甲基、乙基、丙基、异丙基、环丙基、丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、环丁基、戊基、环戊基、己基和环己基。

术语“芳基”表示任何取代或未取代的芳族碳环基团，该基团优选包含6-20个碳原子。芳基可以是单环或多环的。芳基包括例如，苯基、萘基、联苯基、苄基、甲苯基、二甲苯基、苯乙基、苯甲酸酯、烷基苯甲酸酯、苯胺和N-烷基苯胺基。

优选的两性离子化合物包括例如甜菜碱。本发明优选的甜菜碱是N,N,N-三甲基氨基乙酸盐，具有以下结构：



本发明的组合物优选包含0.005-5重量%的阳离子化合物。较佳的是，该组合物任选包含0.01-1.5重量%的阳离子化合物。本发明的阳离子化合物能够有益地促进平面化，调节晶片清除时间，抑制氧化物的去除。优选的阳离子化合物包括：烷基胺、芳基胺、季铵化合物和醇胺。示例性的阳离子化合物包括：甲胺、乙胺、二甲胺、二乙胺、三甲胺、三乙胺、苯胺、氢氧化四甲铵、氢氧化四乙铵、乙醇胺和丙醇胺。

因此，本发明提供了一种可用来对用于浅沟槽隔离工艺的半导体晶片上的二氧化硅和氮化硅进行抛光的组合物。具体来说，本发明提供了一种可用来对半导体晶片上的二氧化硅和氮化硅进行抛光的水性组合物，该组合物包含0.01-5重量%的羧酸聚合物，0.02-6重量%的磨料，0.01-10重量%的聚乙烯基吡咯烷酮，0.005-5重量%的阳离子化合物，0.005-5重量%的两性离子化合物和余量的水，所述聚乙烯基吡咯烷酮的平均分子量为100-1000000克/摩尔。所述组

合物在4-9的pH范围内具有显著提高的阈压力响应和清除性能。

实施例

所有的实施例溶液都包含1.8重量%的氧化铈、0.27重量%的聚丙烯酸、0.5重量%的甜菜碱和0.15重量%的乙醇胺。另外，本发明的实施例包含0.1重量%的聚乙烯基吡咯烷酮。通过将磨料封装与化学物质封装相混合来制备该浆液。磨料封装是通过使用桨叶式混合器将聚丙烯酸浓缩物溶解在去离子水中，并向该聚丙烯酸溶液中加入氧化铈浓缩物而制得的。然后使用硝酸或氢氧化铵滴定所述氧化铈-聚丙烯酸-水混合物。然后将该混合物加入高剪切卡迪研磨机。所述化学物质封装是通过将所有余下的化学物质溶解在适量去离子水中，用桨式混合器进行混合，并使用硝酸或氢氧化铵滴定至最终所需pH值而制得的。所述最终浆液是通过将所述磨料封装与化学物质封装混合，并滴定至所需pH值而制得的。

带图案的晶片是得自Praesagus, Inc.的SIT-MIT-864TM掩模，其具有HDP和LPCVD-SiN膜。所述MIT-864掩模结构具有由4毫米×4毫米的特征（feature）组成的20毫米×20毫米的模子。掩模中的特征具有100微米的节距（pitch），其密度各自为10-100%，1-1000微米的节距的密度为50%。在这里，密度50%定义为重复结构阵列的间隔，其中间隔宽度/(间隔宽度+线条宽度)×100%=50%。例如，如果间隔宽度+线条宽度=1000微米，50%间隔的宽度为500微米。在所有的测试中都使用IC1000TM抛光垫。用Applied Materials mirra®200毫米抛光机对样品进行平面化，平面化操作时使用IC1000TM聚氨酯抛光垫(德国，Newark, Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.)，向下作用力条件为1.5psi，抛光液流速为150cc/分钟，台板转速为52RPM，支座转速为50RPM。用硝酸或氢氧化铵将抛光液的pH值调节到6.5。所有的溶液都包含余量的去离子水。使用购自Therma-Wave, Inc.的Opti-probe®2600计量装置测量氧化物膜和氮化物膜的厚度。

实施例1：清除性能的比较

如图1A、1B和1C所示，对I代、II代和IV代浆液在1800埃/分钟的去除速率下的抛光进行比较，以评价它们的清除性能。III代浆液缺乏清除能力，因此排除在外。图1中所列的数据是从中心、中部和边缘的模子保持晶片规模（scale）

均匀度的抛光后结果信息的平均值。在这三种浆液中，IV代浆液的氮化物损失最低（图1A）。I代浆液的总氮化物损失小于II代，只是对于10%的结构，I代浆液造成的氮化物损失更大。另外，根据MIT晶片上的各种密度特征以及宽沟槽的凹陷和腐蚀，IV代浆液是性能最佳的浆液，其次是II代浆液（图1B和1C）。总体沟槽氧化物损失反映了凹陷和腐蚀的组合。

实施例2：止于平面能力的比较

如图2和图3所示，评价了III代浆液和IV代浆液的止于平面能力。由于I代浆液和II代浆液缺乏止于平面能力，因此不予评价。图2显示了使用这两种浆液进行抛光之后（止于平面状态）剩余的氧化物过量填充。提供的数据是中心、中部和边缘模子结果的平均值。这两种浆液都具有极佳的平面化性能。如抛光后过量填充厚度（在CMP处理前的水平附近）所示，III代浆液提供“硬”停止。如抛光后过量填充厚度（位于CMP处理前厚度和清除（零）厚度中间的半程处）所示，IV代浆液提供“软”停止。对于IV代，可通过抛光条件的剧烈程度来控制停止厚度（抛光后剩余的过量填充）。图3显示了MIT晶片上100微米节距50%结构的抛光后AFM形貌，表示出III代和IV代浆液处理之后剩余的阶跃高度。如图所示，IV代浆液提供了好得多的阶跃高度减小性能。

实施例3：DSTI性能的比较

如图4A-C和图5所示，通过直接比较DSTI性能，发现IV代在密度特征和宽沟槽中，在氮化物损失和总氧化物损失方面比II代有显著的提高。如图4A-C所示，MIT晶片在这两种情况下（II代和IV代）进行清除所需的时间均小于3分钟。对中心、中部和边缘模子的数据单独作曲线，以考察晶片规模均匀度信息。使用所述IV代浆液进行未最优化的工艺，最有难度的结构（节距100微米，密度50%）在CMP后的氮化物损失约为70埃。最有难度的结构（500微米沟槽）在CMP后的总沟槽氧化物损失约为350埃。图5显示了使用I代、II代和IV代浆液抛光的MIT掩模上常规的100微米节距、50%密度的结构在CMP之后的AFM形貌。I代浆液提供了约500埃的CMP后阶跃高度。II代浆液将阶跃高度减小到大约200埃。IV代浆液将阶跃高度进一步减小到小于50埃。

因此，本发明提供了可用来对浅沟槽隔离法的半导体晶片上的氧化硅和氮化硅进行抛光的组合物。该组合物提供了“混合的”性能，其能够“止于平面”，

还能够清除活性结构。该组合物优选包含磨料、分散剂、平面化助剂和性能增强剂，以便在抛光过程中提高选择性和控制性。具体来说，本发明提供了一种可用来对半导体晶片上的氧化硅和氮化硅进行抛光的水性组合物，该组合物包含氧化铈、羧酸聚合物、聚乙烯基吡咯烷酮和余量的水。本发明的化合物还包含性能增强剂，其包括用来促进平面化、调节晶片清除时间和氧化硅去除的阳离子性化合物，还包括用来促进平面化和作为氮化物去除的抑制剂的两性离子化合物。

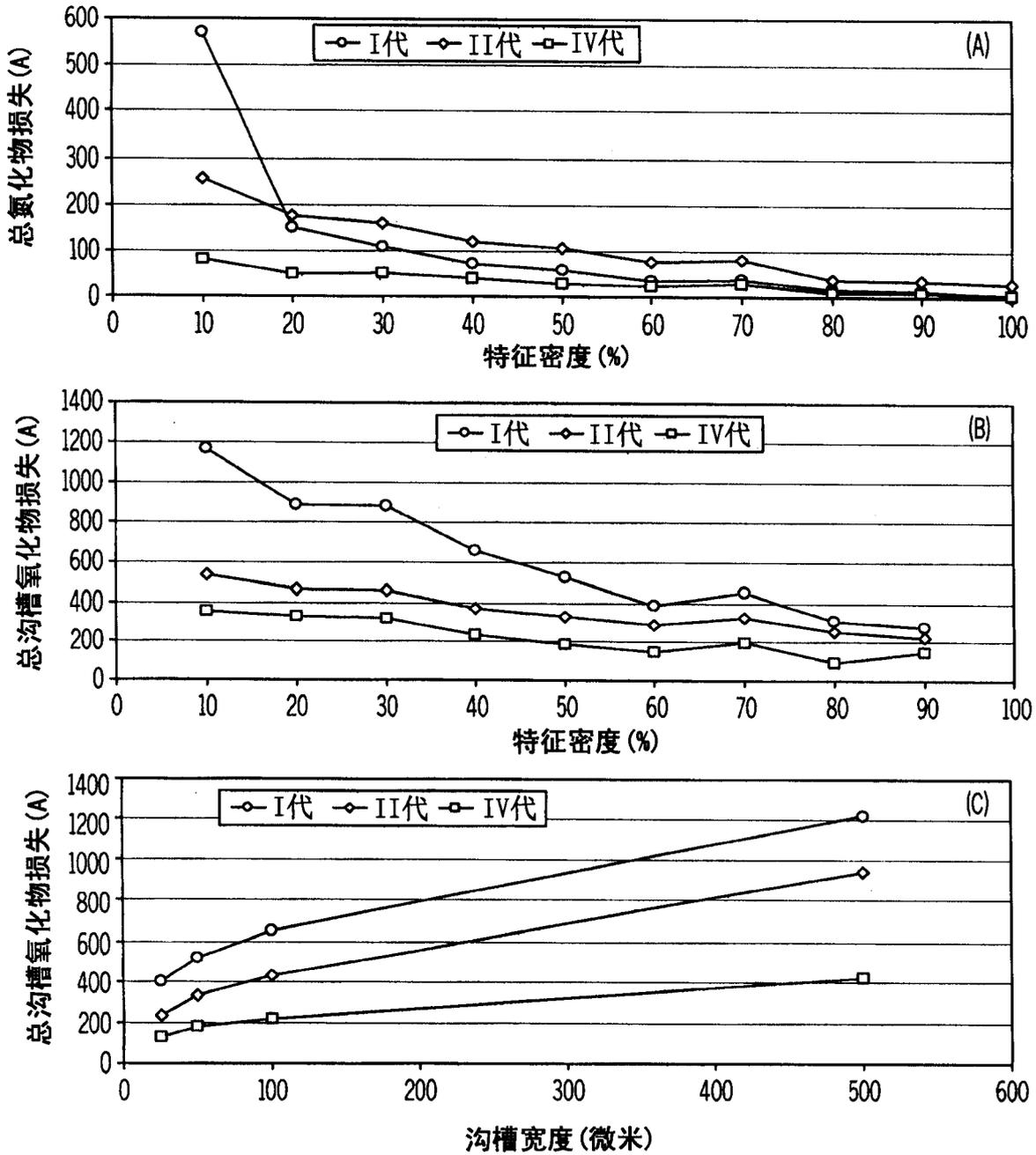


图 1

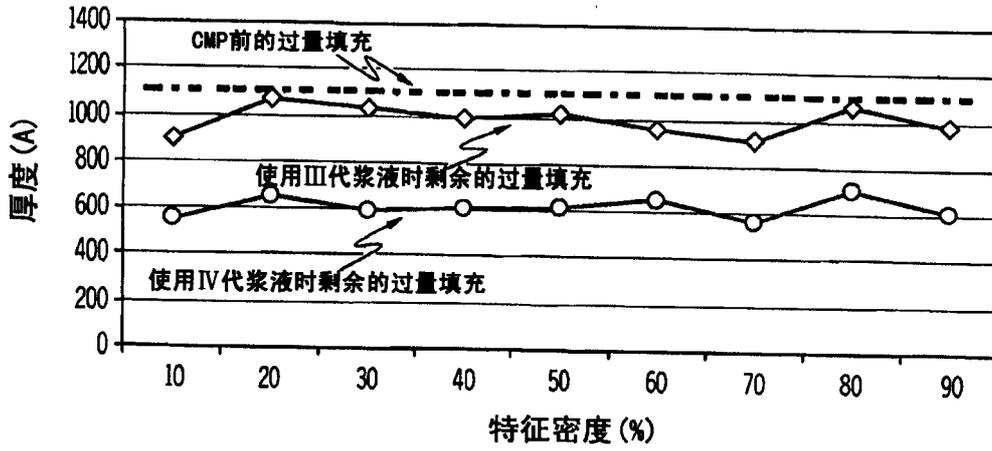


图 2

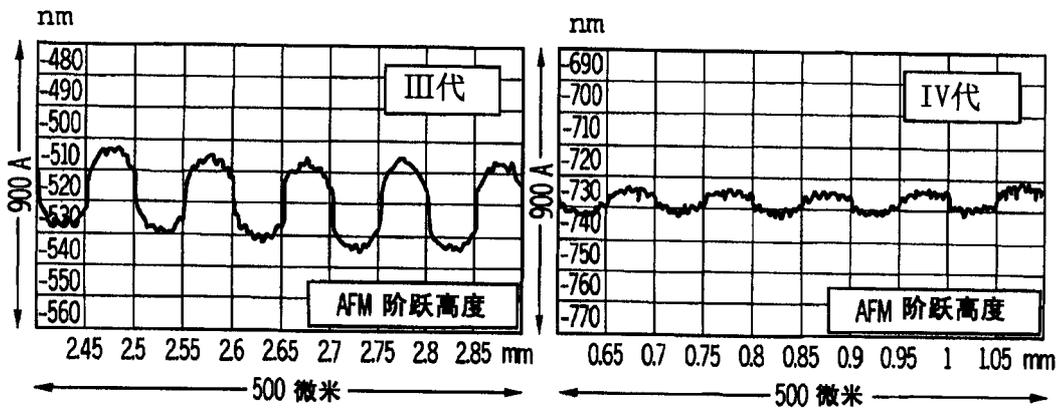


图 3

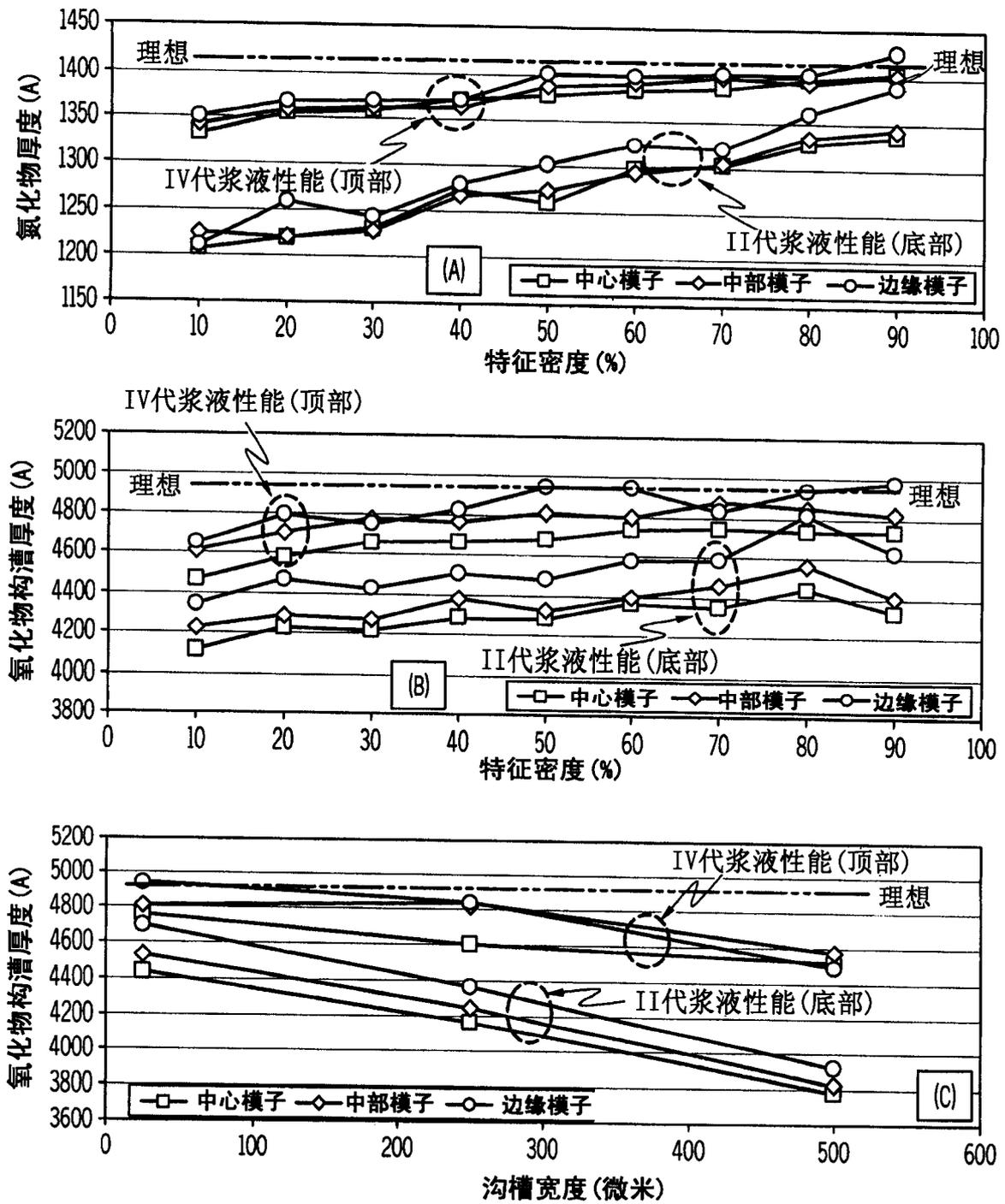


图 4

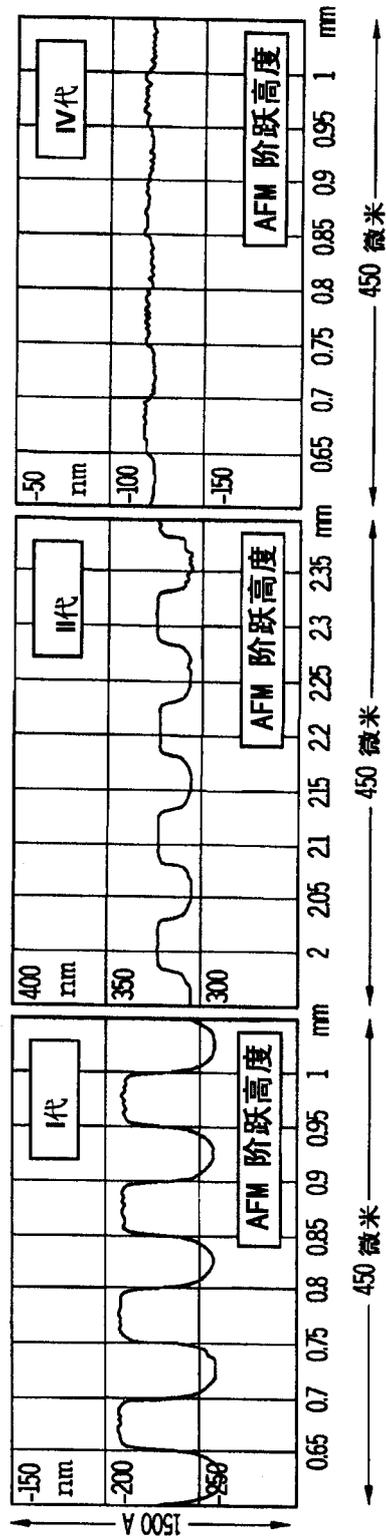


图 5