



(21)申請案號：110117521

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 24 日

(51)Int. Cl. : **C09G1/02 (2006.01)**
H01L21/306 (2006.01)
C23F1/10 (2006.01)

C09K13/00 (2006.01)
H01L21/321 (2006.01)

(30)優先權：2017/03/29 美國 15/472,788

(71)申請人：美商富士軟片電子材料美國股份有限公司 (美國) FUJIFILM ELECTRONIC MATERIALS U.S.A., INC. (US)
 美國

(72)發明人：列昂諾夫 阿列克謝 P LEONOV, ALEXEIP. (RU)；米斯拉 阿布達雅 MISHRA, ABHUDAYA (IN)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

TW 200815571A

審查人員：趙偉志

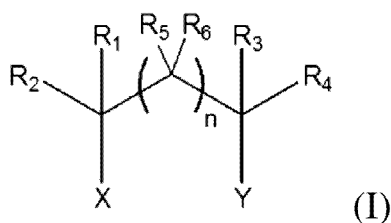
申請專利範圍項數：73 項 圖式數：0 共 36 頁

(54)名稱

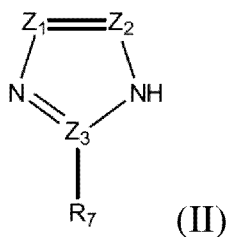
研磨組成物及其使用方法

(57)摘要

本揭示提供一種化學機械研磨組成物及用以高移除速率研磨多晶矽膜的方法。該組成物包括 1) 一磨料；2)至少一種結構(I)之化合物：

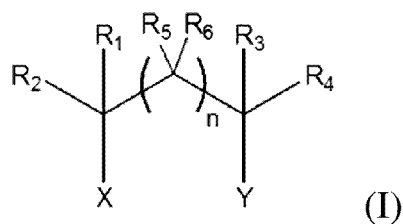


；3)至少一種結構(II)之化合物：

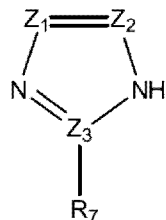


；及 4)水；其中該組成物不包括氫氧化四甲基銨或其鹽。在結構(I)及(II)中的變數 n、R₁-R₇、X、Y 及 Z₁-Z₃ 係於本專利說明書中進行定義。在這些化學機械研磨組成物中，該結構(I)與(II)之化合物的協同效應導致在研磨期間具有高多晶矽膜材料移除速率。

The disclosure provides chemical mechanical polishing compositions and methods for polishing polysilicon films with high removal rates. The compositions include 1) an abrasive; 2) at least one compound of structure (I):



, 3) at least one compound of structure (II):



(II)

; and 4) water; in which the composition does not include tetramethylammonium hydroxide or a salt thereof. The variables n, R₁-R₇, X, Y, and Z₁-Z₃ in structures (I) and (II) are defined in the Specification. The synergistic effect of the compounds of structures (I) and (II) in these chemical mechanical polishing compositions leads to high polysilicon films material removal rate during polishing.



I790614

【發明摘要】

【中文發明名稱】

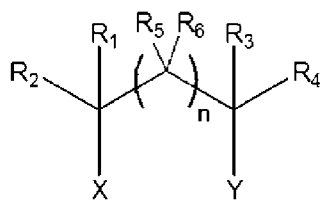
研磨組成物及其使用方法

【英文發明名稱】

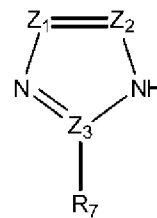
POLISHING COMPOSITIONS AND METHODS OF USE THEREOF

【中文】

本揭示提供一種化學機械研磨組成物及用以高移除速率研磨多晶矽膜的方法。該組成物包括 1) 一磨料；2) 至少一種結構(I)之化合物：



(I)；3) 至少一種結構(II)之化合物：

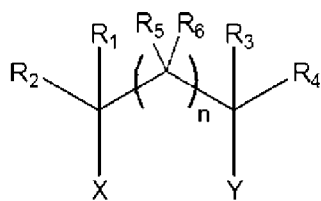


(II)；及

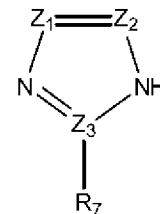
4) 水；其中該組成物不包括氫氧化四甲基銨或其鹽。在結構(I)及(II)中的變數n、R₁-R₇、X、Y及Z₁-Z₃係於本專利說明書中進行定義。在這些化學機械研磨組成物中，該結構(I)與(II)之化合物的協同效應導致在研磨期間具有高多晶矽膜材料移除速率。

【英文】

The disclosure provides chemical mechanical polishing compositions and methods for polishing polysilicon films with high removal rates. The compositions include 1) an abrasive; 2) at least one compound of structure (I):



(I), 3) at least one compound of structure (II):



(II); and 4) water; in which the composition does not include tetramethylammonium hydroxide or a salt thereof. The variables n, R₁-R₇, X, Y, and Z₁-Z₃ in structures (I) and (II) are defined in the Specification. The synergistic effect of the compounds of structures (I) and (II) in these chemical mechanical polishing compositions leads to high polysilicon films material removal rate during polishing.

【指定代表圖】 (無)

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

研磨組成物及其使用方法

【英文發明名稱】

POLISHING COMPOSITIONS AND METHODS OF USE THEREOF

【技術領域】

【0001】 發明領域

本揭示廣泛關於一種研磨組成物及使用本文所描述的組成物來研磨半導體基材之方法。更特別的是，本揭示係關於一種化學機械研磨組成物及用以從半導體基材移除多晶矽層的方法。

【先前技術】

【0002】 發明背景

在半導體工業中，會於稱為化學機械研磨/平坦化(CMP)的製程步驟中使用一化學機械研磨組成物。與光微影光刻圖形化及沈積一起，CMP係積體電路(IC)製造程序流程的三個關鍵使能製程(enabling process)步驟之一。現代ICs係以並列方式建立在共同矽晶圓基材的表面上，典型為一次數百個。對經定位要發展IC結構之晶圓表面反覆施加光微影光刻、沈積、CMP及多個輔助步驟，直到最後IC元件完成及準備好將晶圓切割成各別晶粒(晶片)用於封裝。

【發明內容】

【0003】 發明概要

在此技術製程流程中，CMP步驟的一個目的為將來自前述沈積步驟之覆蓋層減少至由積體化法所決定的特定層厚度並產生平坦的晶圓表面，以便能夠進行隨後的光微影光刻步驟。CMP係藉由在機械研磨器中研磨該晶圓表面達成此目的。該研磨製程包括將晶圓保持在轉動夾盤(稱為研磨頭)中，及使用預選壓力

(下壓力)將晶圓對著在研磨檯(平台)上轉動之柔性、毛氈狀研磨墊加壓，同時在該晶圓表面與研磨墊間施加含磨料的漿體(即，化學機械研磨組成物)。

【0004】 以特定化學機械研磨組成物為主的CMP製程其一些通常想要的性能度量標準為：1)相對於晶圓廠通量效率，具有高移除速率；2)相對於CMP製程的能力，具有高研磨選擇性以在該元件層堆疊內之某些經選擇作為終止層的材料上終止；3)相對於提高最後元件產率，具有低缺陷(刮傷、碎屑、剩餘的研磨顆粒)程度；及4)相對於所產生的晶圓，橫越該晶圓表面具有均勻的材料移除而具有合適於隨後的光微影光刻步驟之平面。在晶粒內及橫越晶圓之均勻的材料移除亦對晶粒內及晶圓元件內性能增殖率及信賴度重要。

【0005】 在半導體工業中，多結晶矽或多晶矽(P-Si)係一種廣泛使用於IC製造的材料，其在邏輯及記憶體積體化方法二者中扮演不同角色，其範圍可依摻雜程度從導體至絕緣體。在用於邏輯應用的積體化方法中，其廣泛使用作為MOSFET/FinFET型式元件的閘極電極材料。在記憶體方面，多晶矽係使用作為電容器、閘極及接觸插塞結構的零件，如例如可在DRAM積體電路中看見。氮化矽(SiN)係另一種常見使用在IC製造的材料。其係一種多功能性介電質，若由於多種功能或製程限制而無法使用預設的介電質材料，換句話說，氧化矽時，將使用其。在半導體工業的邏輯方面，廣泛使用氮化矽作為閘極絕緣材料；及在記憶體方面，特別在DRAM中，其典型使用作為電容器材料。US 4897702提供將P-Si及SiN以上述性能使用在DRAM(記憶體型式)元件之實施例。

【0006】 在現代DRAM製程流程中，對多晶矽CMP的需求之一為在低至中下壓壓力(<3磅/平方英寸)下具有高多晶矽移除速率(例如，>8000埃/分鐘)。會因應在短製程時間內移除極高多晶矽覆蓋層的需求來決定該高多晶矽移除速率。減少研磨製程時間係提高晶圓廠製造通量效率的重要方法。為了驅使最小化與使用較高下壓壓力相關的刮傷缺陷及最大化保留該功能性終止層厚度/該元件性

能之預算關鍵，需要相對低的下壓壓力。

【0007】 在DRAM應用的情況中，當該終止層典型為氮化矽時，對該DRAM多晶矽CMP製程之另一種需求為高多晶矽對氮化矽移除速率選擇性(例如，>100：1)。此程度之速率選擇性保證在該DRAM多晶矽CMP步驟期間能快速移除多晶矽直到曝露出下面的氮化矽層，且在此時終止該研磨製程使得有最小氮化矽層損失。需要保留/最小化SiN損失以保證該元件由SiN介電質絕緣體適當地覆蓋/包住。因此，此改良該DRAM元件之電及整體性能。

【0008】 除了高多晶矽移除速率及低氮化矽移除速率外，半導體工業對多晶矽化學機械研磨組成物的一系列額外需求呈現挑戰。這些額外需求包括：1) 低健康危害，以促進在工作場所處的化學安全性；及2) 低所有權成本(COO)，或簡單來說，低化學機械研磨組成物成本，此可藉由將該組成物製成可稀釋達成。因應減低成本及改良商業效率的持續努力，已顯露出所有權成本(COO)係化學機械研磨組成物的重要商業考量。

【0009】 改良化學機械研磨組成物的COO之重要方法為將該組成物製成可稀釋，如此該化學機械研磨組成物供應商提供濃縮形式的研磨組成物，及顧客在使用前將該化學機械研磨組成物稀釋至具體指定的稀釋程度。典型的稀釋程度廣泛地從2X變化至在某些情況中大於10X。

【0010】 關於健康及化學安全性，減低使用者曝露至化學危害物及有毒物質可保證化學安全性及最小化在工作場所的負面健康效應。在美國，由OSHA危害通識標準(Hazard Communication Standard) 29CFR1910.1200批准的危險物質分類之全球調和制度(Global Harmonized System)(GHS)對了解及傳達與多種化學物質相關的健康危害程度提供框架。其將具有急性毒性的化學物質進行歸納分類，其中類別1指示出最高健康危害，同時類別5指示出最低健康危害。

【0011】 實際上排除的物質有分類為GHS類別1及2之致癌物、GHS類別1

及2之生育危害因子(reproductive hazards)、具有GHS類別1及2之急性毒性物質、及GHS類別1及2之敏化劑。半導體工業的耗品供應商之實質壓力為調配出排除上述列出的GHS類別之危險物質的產品。

【0012】 半導體製造商持續在其晶圓廠中，特別是，在其CMP模組中限制危險化學物質之使用。CMP模組對危險化學物質特別敏感，因為有非常少的工程控制來防止釋放至廢水流的危險化學物質(如與蝕刻、微影蝕刻等等相反)。典型來說，CMP研磨器設備具有其配管連接至公共廢水流。一旦晶圓廠研磨晶圓，研磨後的CMP漿體會被釋放至公共廢水流。因此，這些危險化學物質是污染靠近晶圓廠的公共廢水之原由。每個城市的環境衛生及安全(Environmental Health and Safety)(EHS)會按每天監視這些晶圓廠排出之廢水。因此，全部晶圓廠想要在供應商的CMP漿體中限制不顯露出危險化學物質。其它模組諸如蝕刻模組會分離化學廢棄物，然後，可將其送至場外做適合的化學處理。就此而論，它們典型不會面對CMP供應商所面對的環境問題。

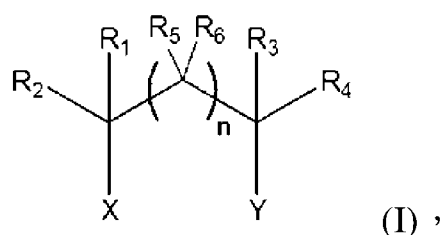
【0013】 除了奈米粒子磨料外，已知的多晶矽化學機械研磨組成物之組分係透過與多晶矽膜的化學反應來促進多晶矽移除速率之化學添加劑。傳統及歷史上，氫氧化四甲基銨(TMAH)係在經設計用於高多晶矽及單晶矽移除速率之化學機械研磨組成物中的化學添加劑選擇。例如，美國專利申請案公開案號2009/0156008(Sakamoto等人)描述出一種在使用點(POU)處包含約0.28%TMAH的化學機械研磨組成物，其闡明單晶矽材料移除速率之級數係10,000埃/分鐘。美國專利案號8,697,576(Reiss等人)描述出一種在POU處包含0.25%TMAH的多晶矽化學機械研磨組成物，其闡明多晶矽移除速率係約4,500埃/分鐘。

【0014】 雖然TMAH係有效率的多晶矽及單晶矽移除速率促進劑，但其被分類為具有急性口及皮膚毒性(GHS類別2)及具有特定標的器官(例如，中樞神經系統、胸腺腺或肝)毒性(GHS類別1)的物質。多個具有三種結合死亡率之引人注

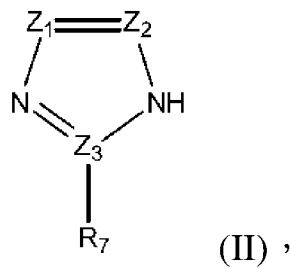
目的工業意外中皆有包含TMAH [Lin, Chun-Chi等人, 2010, Clinic Toxicology(48), 3, 213-217]。因此, 想要一種用於多晶矽CMP而無TMAH之化學機械研磨組成物。許多晶圓廠亦抱怨關於TMAH進入其城市廢水流且城市官員要求在晶圓廠的CMP漿體模組中禁止TMAH。

【0015】 本揭示提供一種化學機械研磨調配物及其使用方法, 其闡明非常高的多晶矽移除速率(例如, 超越8000埃/分鐘), 及相關於氮化矽有高選擇性(例如, 具有多晶矽對氮化矽移除速率比率>100:1)。再者, 於本文中所描述的化學機械研磨組成物之大部分組分通常具低健康危害(例如, 分類為GHS類別3或大於)。在某些具體實例中, 本揭示之化學機械研磨組成物不包含在半導體晶圓廠的CMP模組中不准許的健康危害化合物(例如, GHS類別1及2的致癌物、GHS類別1及2的生育危害因子、具有GHS類別1及2的急性毒性物質及GHS類別1及2的敏化劑)。此外, 本揭示的化學機械研磨組成物藉由可稀釋至少2X來提供低所有權成本(COO)。

【0016】 在某些具體實例中, 本揭示的特徵為一種化學機械研磨組成物, 其包括1)至少一種磨料;
2)至少一種結構(I)之化合物:



其中n係0、1、2或3; X及Y各者各自獨立地係O(R_a)、CH₂(R_a)或NH(R_a), 其限制條件為X及Y之至少一個(例如, 二者)係O(R_a)或NH(R_a), 其中每個R_a各自獨立地係H或選擇性經經基或NH₂取代的C₁-C₃烷基; 及R₁-R₆各者各自獨立地係H、OH或選擇性經OH或NH₂取代的C₁-C₃烷基; 3)至少一種結構(II)之化合物:



其中 Z_1 及 Z_2 各者各自獨立地係 $-CR_8-$ 或 $-N-$ ，其中 R_8 係 H 、 $N(R_b)_2$ 、 $COOH$ 、 C_1-C_3 烷基，每個 R_b 各自獨立地係 H 或 C_1-C_3 烷基；或 Z_1 及 Z_2 一起形成5-6員環且與在結構(II)中的5員環并合； Z_3 係 $-C-$ 或 $-N-$ ；及 R_7 係 H 、 $COOH$ 、 C_1-C_3 烷基或 $N(R_9)_2$ ，其中每個 R_9 各自獨立地係 H 或 C_1-C_3 烷基，其限制條件為當 Z_3 係 $-N-$ 時， R_7 刪除；及4)水。該組成物不包括氫氧化四甲基銨或其鹽。

【0017】 在某些具體實例中，本揭示的特徵為一種用以研磨曝露在晶圓基材表面上的多晶矽膜之方法，其係使用本文所描述的化學機械研磨組成物來處理該多晶矽膜而進行。此方法可例如藉由下列步驟進行：A)將晶圓放置在配備有研磨墊的研磨器中；及B)於本文所描述的化學機械研磨組成物存在下，使用該研磨墊研磨晶圓。

【實施方式】

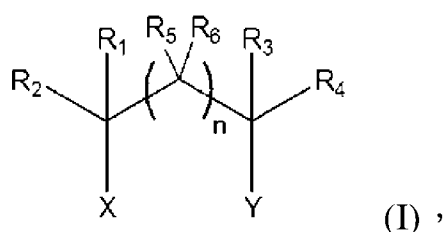
【0018】 較佳實施例之詳細說明

在本揭示中所提出的化學機械研磨組成物包括通常不溶於水的磨料。因此，本揭示的組成物可指為漿體。為了本揭示的目的，用語”組成物”及”漿體”與”諸等組成物”及”諸等漿體”可互換地使用。

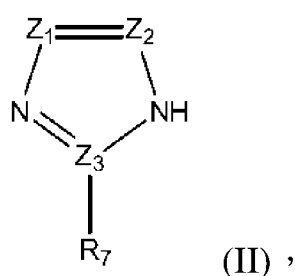
【0019】 於本文中所描述的化學機械研磨組成物提供高多晶矽移除速率(例如，至少8000埃/分鐘)及高多晶矽對氮化矽移除速率選擇性(至少50:1)，同時其使用特徵為具有低健康危害組分。本揭示之化學機械研磨組成物可使用來置換包含氫氧化四甲基銨(TMAH)作為多晶矽移除速率促進劑的類似產物，其中TMAH由於其高毒性係一種經識別的健康危害物。

【0020】 不意欲由理論界限，咸信由本揭示的化學機械研磨組成物所提供之高多晶矽移除速率(至少8000埃/分鐘)及/或高多晶矽對氮化矽移除速率比率(例如，至少50：1)係由於在研磨期間於結構(I)之化合物與結構(II)之化合物間的協同效應達成。雖然此效應之機制未完全清楚，如於本文中的實施例闡明，當在該研磨調配物中存在有二者組分時，觀察到高多晶矽移除速率及/或高多晶矽對氮化矽移除速率比率。在某些具體實例中，若省略任一種時，所產生的多晶矽移除速率及/或多晶矽對氮化矽移除速率比率可明顯降低。

【0021】 在某些具體實例中，本揭示的特徵為一種化學機械研磨組成物，其包括1)至少一種磨料；2)至少一種結構(I)之化合物：



其中n係0、1、2或3；X及Y各者各自獨立地係O(R_a)、CH₂(R_a)或NH(R_a)，其限制條件為X及Y之至少一個(例如，二者)係O(R_a)或NH(R_a)，其中每個R_a各自獨立地係H或選擇性經經基或NH₂取代的C₁-C₃烷基；及R₁-R₆各者各自獨立地係H、OH或選擇性經OH或NH₂取代的C₁-C₃烷基；3)至少一種結構(II)之化合物：



其中Z₁及Z₂各者各自獨立地係-CR₈-或-N-，其中R₈係H、N(R_b)₂、COOH、C₁-C₃烷基，每個R_b各自獨立地係H或C₁-C₃烷基；或Z₁及Z₂一起形成5-6員環且與在結構(II)中的5員環并合；Z₃係-C-或-N-；及R₇係H、COOH、C₁-C₃烷基或N(R₉)₂，其中每個R₉各自獨立地係H或C₁-C₃烷基，其限制條件為當Z₃係-N-時，R₇刪除；

及4)水。該組成物不包括氫氧化四甲基銨或其鹽。

【0022】 如於本文中所使用，用語“C₁₋₃烷基”指為飽和烴基團，其可係直鏈或分枝及可具有1至3個碳，諸如甲基、乙基、丙基或異丙基。

【0023】 在某些具體實例中，n於式(I)中係0。在此具體實例中，Y可係NH(R_a)，其中R_a係H或選擇性經烴基取代的C₁-C₃烷基(例如，烴基乙基)；X可係O(R_a)，其中R_a係H或選擇性經烴基取代的C₁-C₃烷基(例如，烴基乙基)；R₁可係H；R₂可係H或C₁-C₃烷基(例如，甲基或乙基)；R₃可係H；及R₄可係H或C₁-C₃烷基(例如，甲基)。在某些具體實例中，當n係0及R₁-R₄各者係H時，X及Y之至少一個係OH。

【0024】 在某些具體實例中，n於式(I)中係1。在此具體實例中，Y可係NH(R_a)，其中R_a係選擇性經烴基取代的C₁-C₃烷基(例如，烴基乙基)；X可係OH或NH₂；R₁可係H；R₂可係H；R₃可係H；R₄可係H；R₅可係H或C₁-C₃烷基(例如，甲基)；及R₆可係H、OH及或C₁-C₃烷基(例如，甲基或乙基)。

【0025】 在某些具體實例中，於式(I)中的R₁-R₄或R₁-R₆之至多一個係OH或選擇性經OH或NH₂取代的C₁-C₃烷基。例如，當n於式(I)中係0、X係O(R_a)及Y係NH(R_a)時，R₁-R₃可係H及R₄可係選擇性經OH或NH₂取代的C₁-C₃烷基(例如，甲基或乙基)。此胺的實施例包括1-胺基-2-丙醇及1-胺基-2-丁醇。在某些具體實例中，當X係NH(R_a)及Y係O(R_a)時，R₃及R₄之一係OH或選擇性經OH或NH₂取代的C₁-C₃烷基；及R₃及R₄之其它係H。

【0026】 在某些具體實例中，該結構(I)之化合物係一種胺基醇。考慮到使用在本揭示之實行中，該範例性胺基醇包括但不限於單乙醇胺、二乙醇胺、1-胺基-2-丙醇、1-胺基-2-丁醇、1,3-二胺基-2-丙醇、3-胺基-1,2-丙二醇、3-胺基-1-丙醇、2-(2-胺基乙氧基)乙醇、2-胺基-3-甲基-1-丁醇、5-胺基-1-戊醇及其類似物。

【0027】 在某些具體實例中，該結構(I)之化合物係一種二胺。考慮到使用

在本揭示之實行中，該範例性二胺包括但不限於2,2-二甲基-1,3-丙烷二胺、1,3-二胺基戊烷、2-(3-胺基丙基胺基)乙醇及其類似物。

【0028】 在某些具體實例中，於漿體使用點(POU)時，該結構(I)之化合物的量係該CMP組成物之至少約0.1重量%(例如，至少約0.25重量%，至少約0.5重量%，至少約0.6重量%，至少約0.7重量%，至少約0.8重量%，至少約0.9重量%，至少約1重量%，至少約1.25重量%，至少約1.5重量%，至少約1.75重量%，至少約2重量%，或至少約2.5重量%，或至少約3重量%)至至多約15重量%(例如，至多約12.5重量%，至多約10重量%，至多約7.5重量%，至多約5重量%，至多約4重量%，至多約3重量%，或至多約2重量%)，其中該CMP組成物係呈濃縮或稀釋形式。

【0029】 在某些具體實例中，當 Z_3 於式(II)中係-C-時， Z_1 及 Z_2 之一可係-N-。在此具體實例中， Z_1 可係-N-； Z_2 可係- CR_8 -，其中 R_8 係H或 NH_2 ；及 R_7 可係 NH_2 或 $COOH$ 。在某些具體實例中，當 Z_3 於式(II)中係-C-時， Z_1 及 Z_2 二者可係-N-。在此具體實例中， R_7 可係 NH_2 。

【0030】 在某些具體實例中，該結構(II)之化合物係一種三唑。考慮到使用在本揭示之實行中，該範例性三唑包括但不限於苯并三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3,5-二胺基-1,2,4-三唑、1,2,4-三唑-3-羧酸及其類似物。

【0031】 在某些具體實例中，該結構(II)之化合物係一種四唑。考慮到使用在本揭示之實行中，該範例性四唑包括但不限於5-(胺基甲基)四唑、5-甲基-1H-四唑、5-胺基四唑(ATA)、其水合物(例如，單水合物)及其類似物。

【0032】 要了解的是，該結構(II)的吡唑之互變體形式在本文描述的水性化學機械研磨組成物中會快速地互相轉換，因此彼此相等。考慮到在本文所描述的CMP組成物中使用到本文所描述之全部吡唑的互變體形式。

【0033】 在某些具體實例中，於漿體使用點(POU)處，該結構(II)之化合物

的量係該CMP組成物之至少約0.1重量%(例如,至少約0.2重量%,至少約0.3重量%,至少約0.4重量%,至少約0.5重量%,至少約0.6重量%,至少約0.7重量%,至少約0.8重量%,至少約0.9重量%,至少約1重量%,至少約1.25重量%,至少約1.5重量%,至少約1.75重量%,或至少約2重量%)至至多約15重量%(例如,至多約12.5重量%,至多約10重量%,至多約7.5重量%,至多約5重量%,至多約4重量%,至多約3重量%,至多約2重量%,至多約1重量%,至多約0.9重量%,至多約0.8重量%,至多約0.7重量%,至多約0.6重量%,或至多約0.5重量%),其中該CMP組成物係呈濃縮或稀釋形式。

【0034】 在某些具體實例中,考慮到所使用的磨料包括氧化鋁、煙燻二氧化矽、膠體二氧化矽、塗佈的粒子、二氧化鈦、二氧化鈷、氧化鋯及其任何組合。在某些具體實例中,該磨料係膠體二氧化矽。

【0035】 此外,考慮到所使用的二氧化矽粒子包括未經表面改性之溶膠凝膠衍生出的膠體二氧化矽,及經表面改性之溶膠凝膠衍生出的膠體二氧化矽。該經表面改性的二氧化矽可係陰離子二氧化矽或陽離子二氧化矽。該二氧化矽粒子可包括具有特徵為一級粒子直徑 d_1 之等向性球形形態的膠體二氧化矽粒子,或具有特徵為一級及二級粒子直徑 d_1 及 d_2 之團聚物形態(主要為并合的二聚物及三聚物)的膠體二氧化矽粒子。在某些具體實例中,該二氧化矽形態型式係具有一級粒子直徑 d_1 小於80奈米但是大於10奈米,及二級粒子直徑 d_2 小於160奈米但是大於20奈米之團聚物形態。

【0036】 如在實施例中闡明,威信是本文所描述的化學機械研磨組成物具有高性能的原由之重要因素係結構(I)與結構(II)的化合物之出乎意料的協同作用。

【0037】 在某些具體實例中,於漿體使用點(POU)處,該磨料的量係該CMP組成物之至少約0.05重量%(例如,至少約0.10重量%,至少約0.25重量%,

至少約0.5重量%，至少約0.75重量%，至少約1重量%，至少約1.25重量%，至少約1.5重量%，至少約1.75重量%，至少約2重量%，至少約2.5重量%，或至少約3重量%)至至多約20重量%(例如，至多約15重量%，至多約12.5重量%至多約10重量%，至多約7.5重量%，至多約5重量%，至多約4重量%，至多約3重量%，至多約2重量%，或至多約1重量%)，其中該CMP組成物係呈濃縮或稀釋形式。

【0038】 在某些具體實例中，於本文中所描述的化學機械研磨組成物可包括至少一種胺基磷酸。合適的胺基磷酸實施例包括但不限於乙二胺四(亞甲基磷酸)、胺基三(亞甲基磷酸)(亦指為胺基三(甲烷磷酸))、二仲乙基三胺五(亞甲基磷酸)及其鹽。該胺基磷酸之可商業購得的實施例包括可從Italmatch Chemicals S.P.A.(Arese，意大利)獲得之DEQUEST系列產品。在某些具體實例中，於漿體使用點(POU)處，該胺基磷酸的量係該CMP組成物之至少約0.01重量%(例如，至少約0.05重量%，至少約0.1重量%，至少約0.25重量%，至少約0.5重量%，至少約0.75重量%，或至少約1重量%)至至多約5重量%(例如，至多約4重量%，至多約3重量%，至多約2重量%，或至多約1重量%)，其中該CMP組成物係呈濃縮或稀釋形式。不意欲由理論界限，咸信此胺基磷酸可進一步提高於本文中所描述的CMP組成物之性能(例如，多晶矽移除速率、多晶矽對氮化矽移除選擇性或二者)。

【0039】 在某些具體實例中，於本文中所描述之化學機械研磨組成物可進一步包括一或多種低健康危害的鹽，包括兩性離子(例如，分類為GHS類別3或大於)。在某些具體實例中，該鹽可包括磺酸鹽基團、胺基、羧酸鹽基團或四烷基銨基團，其中該包含四烷基銨基團的鹽係與氫氧化四甲基銨的鹽不同。可使用於此目的的鹽之實施例包括但不限於多種胺基酸，諸如甘胺酸、牛磺酸、氫氧化膽鹼及其類似物。在某些具體實例中，於漿體使用點(POU)處，該鹽之量係於本文中所描述的CMP組成物之至少約0.05重量%(例如，至少約0.1重量%，至少

約0.2重量%，至少約0.3重量%，至少約0.4重量%，至少約0.5重量%，至少約0.6重量%，至少約0.7重量%，至少約0.8重量%，至少約0.9重量%，或至少約1重量%)至至多約5重量%(例如，至多約4重量%，至多約3重量%，至多約2重量%，至多約1.9重量%，至多約1.8重量%，至多約1.7重量%，至多約1.6重量%，至多約1.5重量%，至多約1.4重量%，至多約1.3重量%，至多約1.2重量%，至多約1.1重量%，或至多約1重量%)，其中該CMP組成物係呈濃縮或稀釋形式。在某些具體實例中，該鹽濃度的上限可係該調配物之可稀釋2X濃縮物的濃度。在某些具體實例中，甘胺酸的濃度可係約0.75重量%及氫氧化膽鹼的濃度可係約0.5重量%。不意欲由理論界限，咸信此鹽可進一步提高於本文中所描述的CMP組成物之性能(例如，多晶矽移除速率、多晶矽對氮化矽移除選擇性或二者)。

【0040】 濃縮能力(亦指為”稀釋能力”)係由半導體製造商對任何現代化學機械研磨組成物設定的需求之一，其意欲減低製造耗材的所有權成本(COO)。於本文中所描述的化學機械研磨組成物可以至少可稀釋2X的濃縮混合物進行使用。換句話說，該化學機械研磨組成物在由末端使用者使用前可稀釋至少2倍(例如，至少3倍，至少4倍，至少5倍或至少10倍)。本揭示的化學機械研磨組成物可在2X濃縮組成物混合物中包括0.05-20重量百分比(例如，2-3重量百分比)磨料。

【0041】 此外，在某些具體實例中，本揭示的化學機械研磨組成物可包括一或多種添加劑作為選擇性組分，諸如，pH值調整劑、腐蝕抑制劑、界面活性劑、有機溶劑及除泡劑。

【0042】 在某些具體實例中，本揭示的化學機械研磨組成物包括至少一種pH值調整劑。該pH值調整劑可將該化學機械研磨組成物帶至操作時的pH值範圍。考慮到使用多種鹼性pH值調整劑，包括但不限於氫氧化鉀、氫氧化銨、氫氧化鈉、氫氧化銻、三乙醇胺、氫氧化四丁基銨或其任何組合。

【0043】 在某些具體實例中，於漿體使用點(POU)處，該水的量係該CMP

組成物之至少約50重量%(例如，至少約55重量%，至少約60重量%，至少約65重量%，至少約70重量%，至少約75重量%，至少約80重量%，至少約85重量%，至少約90重量%，至少約95重量%或至少約97重量%)至至多約99重量%(例如，至多約95重量%，至多約90重量%，至多約85重量%，至多約75重量%，至多約70重量%，至多約65重量%，至多約60重量%或至多約55重量%)，其中該CMP組成物係呈濃縮或稀釋形式。

【0044】 在某些具體實例中，本揭示的CMP組成物可具有至少約7之pH值(例如，至少約7.5，至少約8，至少約8.5，至少約9，至少約9.5，或至少約10)至至多12(例如，至多約11.5，至多約11，至多約10.5，或至多約10)。不意欲由理論界限，咸信不具有上述pH值之CMP組成物會無法達成高多晶矽移除速率、高多晶矽對氮化矽移除速率比率或二者。

【0045】 在某些具體實例中，當本揭示的CMP組成物經稀釋時，可對該組成物加入至少一種氧化劑。考慮到使用在本揭示的組成物中，該氧化劑包括但不限於過氧化氫、過硫酸銨、硝酸銀(AgNO_3)、硝酸或氯化鐵類、過酸類或其鹽、臭氧水、高鐵氰化鉀、重鉻酸鉀、碘酸鉀、溴酸鉀、三氧化二鈮、次氯酸、次氯酸鈉、次氯酸鉀、次氯酸鈣、次氯酸鎂、硝酸鐵、 KMnO_4 、其它無機或有機過氧化物、或其混合物。在某些具體實例中，該氧化劑可係過氧化氫。在漿體使用點(POU)處，該氧化劑可以該組成物之約0.1重量%至約5重量%(例如，約0.4重量%至約2重量%)的量呈現，其中該組成物係呈濃縮或稀釋形式。在某些具體實例中，於本文中所描述的CMP組成物可排除上述氧化劑。

【0046】 在某些具體實例中，本揭示的CMP組成物可排除某些組分，諸如氫氧化四甲基銨或其鹽、氧化劑(諸如上述那些)、碳酸氫鹽(例如，碳酸氫鉀或碳酸氫銨)、碳酸鹽(例如，碳酸胍)、分類為GHS類別1或2的健康危險化學物質(例如，乙二胺、哌啶、1,3-二烷基丙烷、咪唑、1,2,4-三唑或3-胺基-1,2,4-三唑)，及

/或具有沸點低於50°C的化合物(例如，丙胺或異丙胺)。

【0047】 通常來說，本揭示的CMP組成物可具有相對高的多晶矽移除速率。在某些具體實例中，本揭示的CMP組成物可具有至少約8,000埃/分鐘之多晶矽移除速率(例如，至少約8,500埃/分鐘，至少約9,000埃/分鐘，至少約9,500埃/分鐘，至少約10,000埃/分鐘，至少約10,500埃/分鐘，至少約11,000埃/分鐘，至少約11,500埃/分鐘或至少約12,000埃/分鐘)至至多約15,000埃/分鐘(例如，至多約14,000埃/分鐘或至多約13,000埃/分鐘)。如於本文中提到，該多晶矽移除速率係在2.5磅/平方英寸的研磨下壓壓力下進行測量。

【0048】 通常來說，本揭示的CMP組成物可具有相對高之多晶矽對氮化矽移除選擇性(例如，相對高的多晶矽對氮化矽移除速率比率)。在某些具體實例中，本揭示的CMP組成物可具有至少約50：1之多晶矽對氮化矽移除速率比率(例如，至少約75：1，至少約100：1，至少約110：1，至少約120：1，至少約130：1，至少約140：1，或至少約150：1)至至多約200：1(例如，至多約180：1或至多約150：1)。如於本文中提到，該多晶矽對氮化矽移除速率比率/選擇性係在2.5磅/平方英寸的研磨下壓壓力進行測量。

【0049】 通常來說，在本揭示中所描述的CMP組成物之組分(例如，磨料、結構(I)及(II)之化合物、胺基磷酸及添加劑)可從商業來源獲得或可藉由此項技藝已知之方法合成。

【0050】 在某些具體實例中，本揭示的特徵為一種用以研磨曝露在晶圓基材表面上之多晶矽膜的方法，其包括以本文所描述的化學機械研磨組成物處理該多晶矽膜之步驟。此方法可例如藉由下列步驟進行：

A)將晶圓放置在配備有研磨墊的研磨器中；

B)於本文所描述的化學機械研磨組成物存在下，讓該晶圓與該研磨墊接觸。

在某些具體實例中，在以該CMP組成物處理或接觸該多晶矽膜前，可以DI水稀

釋該CMP組成物(例如，至少2倍，至少3倍，至少4倍，至少5倍或至少10倍)。在上述CMP方法中所使用的其它組分及/或步驟係描述在下列或在技藝中已知。

【0051】 於本文中所引用的全部公告(例如，專利、專利公開申請案及論文)之內容其全文藉此以參考方式併入本文。

【0052】 下列實施例意欲進一步闡明本揭示之主題及應該決不推斷為本揭示的限制。

實施例

【0053】 在下列實施例中的化學機械研磨組成物係根據伴隨每個實施例之描述進行製備。如下使用來自下列實施例的每種化學機械研磨組成物進行研磨測試以獲得多晶矽及氮化矽移除速率。

【0054】 使用配備有可從Dow Chemical Company獲得之VISIONPAD™ 6000研磨墊的Applied Materials Mirra研磨器，與2.5磅/平方英寸的下壓力量、化學機械研磨組成物流速200毫升/分鐘、平台轉動速度120 rpm及載體頭轉動速度114 rpm，每次研磨二百毫米的多晶矽及氮化矽晶圓60秒。藉由從研磨前在毯覆晶圓上的矽或氮化矽膜厚度減去研磨後在相同毯覆晶圓上的膜厚度及除以研磨時間差來決定矽及氮化矽材料移除速率。該膜厚度值係使用Filmetrics F80C偏振光橢圓計儀器橫越該晶圓所取得的29個膜厚度測量之平均。藉由將使用所討論的化學機械研磨組成物研磨相應的毯覆晶圓所獲得之多晶矽移除速率除以氮化矽移除速率來決定每種化學機械研磨組成物的多晶矽對氮化矽移除速率比率。

實施例1

【0055】 此實施例比較不包括結構(I)之化合物的比較用化學機械研磨組成物(即，C-1A至C-1D，表1.1)與本揭示的化學機械研磨組成物(即，1E、1F、1G及1H)之研磨性能。

【0056】 C-1A至C-1D及1E至1H的化學機械研磨組成物各者包括列在表

1.1中的胺化合物1A至1H、5-胺基四唑單水合物、胺基三(甲烷膦酸)、高純度膠體二氧化矽及氫氧化鉀，以將該混合物的pH值調整至最後值10.8。使用來自表1.1的化學機械研磨組成物C-1A至C-1D及1E至1H來決定在表1.2之研磨測試P-1A至P-1F(比較用)與P-1G及P-1H(本揭示)中的多晶矽及氮化矽移除速率。測試結果總整理在表1.2中。

【0057】 該等實施例闡明X係烷基、羥基或經取代的羥基，及Y係胺基之結構(I)的胺(1E、1F、1G及1H)超過具有與結構(I)不同的結構之其它胺結構之優點。

【0058】 例如，在表1.2中的結果闡明於所測試的化學機械研磨組成物當中，包含具有結構(I)的胺，其中X係羥基乙氧基，Y係胺基及 $n=0$ ，換句話說，2-(2-胺基乙氧基)乙醇；與具有結構(II)之吡唑，其中 $Z_1=Z_2=N$ ， Z_3 係C及 R_7 係 NH_2 ，換句話說，5-胺基四唑之化學機械研磨組成物1F具有第四高多晶矽移除速率及第五高多晶矽對氮化矽移除速率比率。

【0059】 至於另一個實施例，在表1.2中的結果闡明於所測試的化學機械研磨組成物當中，包含具有結構(I)的胺，其中X係羥基，Y係胺基及 $n=0$ ，換句話說，單乙醇胺；與具有結構(II)之吡唑，換句話說，5-胺基四唑的化學機械研磨組成物1G具有第三高多晶矽移除速率及第四高多晶矽對氮化矽移除速率比率。

【0060】 在表1.2中的結果亦顯示出於所測試的化學機械研磨組成物當中，包含具有結構(I)的胺，其中X係羥基，Y係胺基及 $n=1$ ，換句話說，3-胺基-1-丙醇；與具有結構(II)的吡唑，換句話說，5-胺基四唑之化學機械研磨組成物1H具有最高多晶矽移除速率及第二高多晶矽對氮化矽移除速率比率。

【0061】 在表1.2中的結果亦顯示出於此特別實施例之所測試的化學機械研磨組成物當中，包括具有結構(I)的胺，其中X係 CH_3 基團，Y係胺基及 $n=0$ ，換

句話說，丙胺；與具有結構(II)的吡啶，換句話說，5-胺基四唑之化學機械研磨組成物1E具有第二高多晶矽去除速率及最高多晶矽對氮化矽去除速率比率。

【0062】 諸如C-1D之比較用化學機械研磨組成物係以由胺1D例示(異丙胺)的未官能化胺為主，其可產生高多晶矽對氮化矽去除速率比率(研磨實施例P-1D，表1.2)。但是，此胺的低沸點及相關毒性及火災危險提供這些胺不合適於化學機械研磨組成物應用。

【0063】 在此實施例中，包括以胺1D(其具有非常低沸點)為主之化學機械研磨組成物僅用於比較目的。一旦排除此胺，已證明以具有結構(I)，其中X係羥基，Y係胺基及 $n=0$ ，換句話說，單乙醇胺之官能化胺1G為主的化學機械研磨組成物1G展現高於在表1.2中之剩餘比較用化學機械研磨組成物實施例至少25%之多晶矽去除速率，及高於在表1.2中之剩餘比較用化學機械研磨組成物實施例至少26%之多晶矽對氮化矽去除速率比率。類似地，以具有結構(I)，其中X係羥基，Y係胺基及 $n=1$ ，換句話說，3-胺基-1-丙醇的胺1-H為主之化學機械研磨組成物展現高於在表1.2中的比較用化學機械研磨組成物實施例至少38%之多晶矽去除速率，及高於在表1.2中的比較用化學機械研磨組成物實施例至少47%之多晶矽對氮化矽去除速率比率。再者，以胺1-F，即，2-(2-胺基乙氧基)乙醇為主的化學機械研磨組成物展現高於在表1.2中的比較用化學機械研磨組成物實施例至少16%之多晶矽去除速率，及高於在表1.2中的比較用化學機械研磨組成物實施例至少8%之多晶矽對氮化矽去除速率比率。

【0064】 此實施例闡明某些結構(I)的官能化胺當與結構(II)的吡啶組合著使用時將超過其它胺型式之優點，當將它們使用在相應的化學機械研磨組成物中時，其提高多晶矽去除速率。

表1.1

實施例	Comp.	胺	X	Y	n	沸點胺(°C)
1A	C-1A	2-甲氧基乙基胺	-OCH ₃	-NH ₂	0	95
1B	C-1B	γ-胺基丁酸	-CH ₂ COOH	-NH ₂	0	248
1C	C-1C	1-(3-胺基丙基)咪唑	-CH ₂ (1-咪唑)	-NH ₂	0	296
1D	C-1D	異丙胺	-H	-NH ₂	0	33
1E	1E	丙胺	-CH ₃	-NH ₂	0	47
1F	1F	2-(2-胺基乙氧基)乙醇	-OCH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂	0	125
1G	1G	單乙醇胺(MEA)	-OH	-NH ₂	0	170
1H	1H	3-胺基-1-丙醇	-OH	-NH ₂	1	184

1 : Comp.=組成物

2 : 實施例1A-1D係比較例，及實施例1E、1F、1G及1H係本揭示的實施例。

表1.2

研磨實施例	研磨組成物	多晶矽去除速率 (埃/分鐘)	氮化矽去除速率 (埃/分鐘)	多晶矽對氮化矽移 除速率比率
P-1A	C-1A	6149	58	106
P-1B	C-1B	6691	73	92
P-1C	C-1C	7020	60	117
P-1D	C-1D	7262	49	148
P-1E	1E	9153	43	213
P-1F	1F	8161	65	126
P-1G	1G	8801	60	147
P-1H	1H	9696	56	172

實施例2

【0065】 此實施例闡明在官能化的胺(I)之結構中的第二胺基(例如，當官能基X及Y二者係胺基時)於多晶矽去除速率及多晶矽對氮化矽選擇性上之效應。

【0066】 比較用化學機械研磨組成物C-2A至C-2C、發明的化學機械研磨組成物2D至2G及發明的化學機械研磨組成物1H(在此實施例中包括其用於比較)各者包括顯示在表2.1中的相應胺、5-胺基四唑、胺基三(甲烷膦酸)及高純度膠體二氧化矽。加入足夠的硝酸或氫氧化鉀(KOH)以將混合物的pH值調整至最後值

10.8。

【0067】 使用來自表2.1之化學機械研磨組成物C-2A至C-2C、2D至2G及研磨組成物1H進行多晶矽及氮化矽移除速率研磨測試P-2A至P-2G及研磨測試P-1H。研磨速率及選擇性比率結果總整理在表2.2中。

【0068】 該實施例闡明X及Y二者係胺基的結構(I)之較少取代的二胺(胺2D至2G)顯示出比X係羥基，Y係胺基之結構(I)的胺，換句話說，發明的胺1H高至少46%的多晶矽移除速率及至少117%的矽對氮化矽移除速率比率。再者，高取代的比較用二胺C-2A至C-2C顯示出比X係羥基及Y係胺基的結構(I)之未經取代的胺，換句話說，發明的胺1H低至少46%的多晶矽移除速率。

【0069】 在表2.2中，於全部比較及發明實施例當中，由以具有X及Y二者係胺基的結構(I)之未經取代的二胺2D，換句話說，乙二胺為主之發明的化學機械研磨組成物2D闡明出最高的多晶矽移除速率。

表2.1

實施例	組成物	胺名稱	X	Y	n	C1取代基	C2取代基	C3取代基
2A	C-2A	N-(3-胺基丙基)二乙醇胺	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	-NH ₂	1	無	無	無
2B	C-2B	N,N-二甲基二仲丙基三胺	-NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃) ₂	-NH ₂	1	無	無	無
2C	C-2C	1,2-二胺基環己烷	-NH ₂	-NH ₂	0	-環己基(跨越C1,C2)		n/a
2D	2D	乙二胺	-NH ₂	-NH ₂	0	無	無	n/a
2E	2E	2-(3-胺基丙基胺基)乙醇	-NHCH ₂ CH ₂ OH	-NH ₂	1	無	無	無
2F	2F	2,2-二甲基-1,3-丙烷二胺	-NH ₂	-NH ₂	1	無	-CH ₃ , -CH ₃	無
2G	2G	1,3-二胺基戊烷	-NH ₂	-NH ₂	1	-CH ₂ C H ₃	無	無
1H	1H	3-胺基-1-丙醇	-OH	-NH ₂	1	無	無	無

*C1、C2及C3指為在結構(I)中之基團X及Y間的三個碳。

表2.2

研磨實施例	研磨組成物	多晶矽移除速率 (埃/分鐘)	氮化矽移除速率 (埃/分鐘)	多晶矽對氮化矽 移除速率選擇性
P-2A	C-2A	1720	5	344
P-2B	C-2B	6147	20	307
P-2C	C-2C	6629	34	195
P-2D	2D	11998	81	148
P-2E	2E	10106	27	374
P-2F	2F	10384	25	415
P-2G	2G	10395	14	743
P-1H	1H	9696	56	172

實施例3

【0070】 此實施例闡明在結構(I)之胺1G，其中X係羥基及Y係胺基(換句話說，單乙醇胺)與具有結構(II)之吡啶1G'，其中R₇係胺基、Z₁係氮原子、Z₂係氮原子及Z₃係碳原子(換句話說，5-胺基四唑)間之協同效應，於研磨實施例P-1G中觀察到其在多晶矽移除速率及多晶矽對氮化矽移除速率選擇性比率上之影響，如顯示於表3.1中。

【0071】 讓研磨實施例P-3A及P-3B之結果與研磨實施例P-1G之結果(在表3.1中包含其用於比較及其係以組成物1G為主)進行比較可證明該協同作用。

【0072】 參照表3.1，比較用化學機械研磨組成物C-3A及C-3B及發明的化學機械研磨組成物1G各者包括胺基三(甲烷膦酸)、高純度膠體二氧化矽及足夠的KOH，以將該混合物之pH值調整至最後值10.8。此外，如可在表3.1中看見，該組成物C-3A包括胺1G(1-胺基乙醇)，但是不包括任何吡啶化合物；該組成物C-3B包括吡啶(5-胺基四唑)，但是不包括任何胺化合物；及該組成物1G包括胺1G(1-胺基乙醇)與吡啶(5-胺基四唑單水合物)二者。組成物C-3A及C-3B的導電度類似

於組成物1G之導電度。使用組成物C-3A、C-3B及1G進行在表3.1中的多晶矽及氮化矽研磨測試P-3A、P-3B及P-1G。研磨測試的結果總整理在表3.1中。

【0073】 本實施例闡明從化學機械組成物成分中省略胺1G(1-胺基乙醇)或吡啶(5-胺基四唑)任一種(各別為組成物C-3B及C-3A)，當將該組成物使用在研磨實施例(各別為研磨實施例P-3B及P-3A)中時會造成多晶矽移除速率損失，即使該組成物之離子強度/導電度類似於包括二者組分的研磨組成物1G。

【0074】 此在胺與吡啶間之出乎意料的協同交互作用機制不清楚，但是已證明從包含胺1G與吡啶二者的組成物1G所獲得之多晶矽移除速率及多晶矽對氮化矽移除速率選擇性的值各別比從省略二種組分之一之組成物C-3A及C-3B所獲得之最高多晶矽移除速率及多晶矽對氮化矽移除速率選擇性的相應值(參見P-3A及P-3B)高至少34%及15%(表3.1)。

表3.1

研磨實施例	研磨組成物	胺1G存在	吡啶1G'存在	漿體導電度 (毫西門子/公分)	多晶矽移除速率(埃/分鐘)	氮化矽移除速率(埃/分鐘)	多晶矽對氮化矽移除速率選擇性
P-3A	C-3A	是	否	5.4	6549	51	128
P-3B	C-3B	否	是	5.9	3537	59	60
P-1G	1G	是	是	5.6	8801	60	147

實施例4

【0075】 此實施例闡明當在化學機械研磨組成物中使用吡啶與胺1-G(2-胺基乙醇)之組合時，可於研磨實施例P-4A至P-4F中觀察到多種吡啶結構(4A'至4F'，表4.1)在多晶矽移除速率及多晶矽對氮化矽移除速率比率上之效應(表4.2)。

【0076】 再者，此實施例闡明使用結構II之吡啶/吡啶衍生物(如表列在表4.1中)的優點，其中R₇係H、COOH、C₁-C₃烷基或N(R₉)₂，其中每個R₉各自獨立地係H或C₁-C₃烷基，其限制條件為當Z₃係-N時，R₇刪除(如在請求項1中詳述)。如可在表4.1中看見，於吡啶4A'中與R₇相應的基團係苯基。就此而論，吡啶4A'

非為結構(II)之化合物。驚人的是，吡啶4A'顯示出比係結構(II)之化合物的吡啶4B'-4F'更低的多晶矽移除速率及更低的多晶矽對氮化矽移除速率比率(參見表4.2)。

【0077】 使用與其它實施例類似的方式製備該研磨組成物。類似地，在研磨實施例P-4A至P-4F中進行多晶矽及氮化矽研磨測試，及為了比較，在表4.2中包括實施例P-1G的研磨測試結果(來自表1.2)。

【0078】 總整理在表4.2中的研磨結果清楚地顯示出使用具有結構(I)的化合物與具有結構(II)之吡啶/吡啶衍生物組合的優點。可在表4.2中清楚地看見這些化合物於提高P-Si移除速率及P-Si對SiN選擇性上的協同效應。如可在表4.2中看見，比較例P-4A具有最低P-Si移除速率及最低P-Si對SiN選擇性。全部的發明實施例(P-4B至P-4F及P-1G)具有更高的P-Si移除速率及P-Si對SiN移除速率比率。事實上，該包括吡啶4C(1,2,4-三唑)之組成物P-4C具有比比比較例P-1A高40%的P-Si移除速率。再者，該包含吡啶4B'(咪唑)之組成物P-4B具有比比比較例P-1A高70%的P-Si對SiN移除速率比率。

表4.1

吡啶	研磨組成物	吡啶名稱	Z ₁	Z ₂	Z ₃	R ₇
4A'	C4A(比較)	5-苯基-1H-四唑	N	N	C	-苯基
4B'	4B	咪唑	C	C	C	-H
4C'	4C	1,2,4-三唑 (TAZ)	C	N	C	-H
4D'	4D	苯并三唑 (BTA)	苯：毗連的6員環狀環(跨越Z ₁ 及Z ₂)		N	因為Z ₃ 係-N-, R ₇ 刪除
4E'	4E	3,5-二胺基 -1,2,4-三唑	C-NH ₂	N	C	-NH ₂
4F'	4F	1,2,4-三唑-3-羧酸	C-COOH	N	C	-H
1G'	1G	5-胺基四唑 (ATA)	N	N	C	-NH ₂

表4.2

研磨實施例	研磨組成物	吡唑名稱	多晶矽去除速率(埃/分鐘)	氮化矽去除速率(埃/分鐘)	多晶矽對氮化矽去除速率選擇性
P-4A	C-4A (比較)	5-苯基-1H-四唑	6633	70	95
P-4B	4B	咪唑	9057	56	161
P-4C	4C	1,2,4-三唑 (TAZ)	9258	64	144
P-4D	4D	苯并三唑 (BTA)	8625	65	132
P-4E	4E	3,5-二胺基 -1,2,4-三唑	8791	64	137
P-4F	4F	1,2,4-三唑-3- 羧酸	9118	76	120
P-1G	1G	5-胺基四唑 (ATA)	8801	60	147

實施例5

【0079】 本實施例闡明在與發明組成物1G緊密相關的研磨組成物中，額外組分於多晶矽去除速率及多晶矽對氮化矽去除速率比率上之效應(表5.1)。該實施例闡明諸如牛磺酸及氫氧化膽鹼的添加劑可實質上提高多晶矽去除速率(如各別顯示在研磨實施例P-5A及P-5B中)。此外，氫氧化膽鹼(5B)戲劇性提高多晶矽對氮化矽去除速率比率(如顯示在研磨實施例P-5B中)。

【0080】 列在表5.1中的發明化學機械研磨組成物5A、5B及1G各者包括胺1-G(單乙醇胺)、吡唑(5-胺基四唑)、胺基三(甲烷膦酸)、高純度膠體二氧化矽及足夠的KOH或硝酸，以將該混合物之pH值調整至最後值10.8。此外，該組成物5A包括牛磺酸及該組成物5B包括氫氧化膽鹼。根據上述標準協定進行研磨測試P-5A、P-5B及P-1G。結果總整理在表5.1中。

【0081】 該實施例闡明就多晶矽去除速率而論，包括牛磺酸的發明研磨組

成物5A提供超過發明組成物1G(沒有任何額外組分)至少3%的改良；及當將這些組成物各別使用在研磨測試P-5A及P-1G中時，提供可比較的多晶矽對氮化矽移除速率比率。該實施例亦闡明當將這些組成物各別使用在研磨測試P-5B及P-1G中時，包括氫氧化膽鹼的發明研磨組成物5B提供超過發明組成物1G(沒有任何額外組分)至少25%提高之多晶矽移除速率及370%提高之多晶矽對氮化矽移除速率比率。

【0082】此外，表5.1顯現出在製備成2X濃縮劑及接受加速老化條件(60°C 烤箱，3週)的發明組成物5A、5B及1G上所收集之膠體穩定性資料的總整理。若在測試時期結束時，藉由動態光散射(DLS)測量之平均顆粒尺寸(MPS)的生長係<5奈米時，該漿體係分類為”穩定”；及若MPS生長之實測值係>5奈米時係”不穩定”。MPS可使用DLS工具進行測量，諸如來自Malvern Instruments的Malvern Zetasizer。膠體穩定性測試結果闡明發明組成物1G(不包含額外組分)的2X濃縮劑和發明組成物5A及5B經實測全部穩定。

表5.1

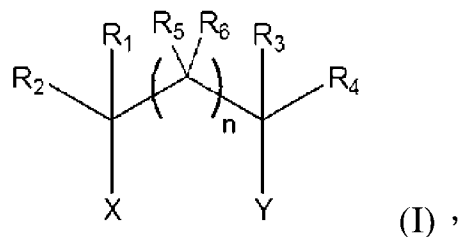
研磨實施例	研磨組成物	添加劑名稱	多晶矽移除速率(埃/分鐘)	氮化矽移除速率(埃/分鐘)	多晶矽對氮化矽移除選擇性	膠體穩定性2X濃縮劑
P-5A	5A	牛磺酸	9125	66	138	安定
P-5B	5B	氫氧化膽鹼	11042	16	690	安定
P-1G	1G	無	8801	60	147	安定

【0083】雖然本揭示已以相關於本文提出的實施例進行描述，要了解可有其它改質及變化而未離開本揭示如在附加的申請專利範圍中所定義之精神及範圍。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種化學機械研磨組成物，其包含：

- 1)至少一種磨料；
- 2)至少一種結構(I)之化合物：



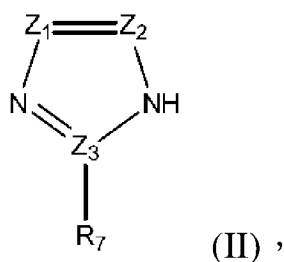
其中：

n 係0、1、2或3；

X及Y各者各自獨立地係 $O(R_a)$ 、 $CH_2(R_a)$ 或 $NH(R_a)$ ，其限制條件為X及Y之至少一個係 $O(R_a)$ 或 $NH(R_a)$ ，其中每個 R_a 各自獨立地係H或選擇性經羥基或 NH_2 取代的 C_1-C_2 烷基；及

R_1-R_6 各者各自獨立地係H、OH或選擇性經OH或 NH_2 取代的 C_1-C_3 烷基；

- 3)至少一種結構(II)之化合物：



其中

Z_1 及 Z_2 各者各自獨立地係 $-CR_8-$ 或 $-N-$ ，其中 R_8 係H、 $N(R_b)_2$ 、 $COOH$ 、 C_1-C_3 烷基，每個 R_b 各自獨立地係H或 C_1-C_3 烷基；

Z_3 係 $-C-$ 或 $-N-$ ；及

R_7 係H、 $COOH$ 、 C_1-C_3 烷基或 $N(R_9)_2$ ，其中每個 R_9 各自獨立地係H或 C_1-C_3 烷

基，其限制條件為當 Z_3 係-N-時， R_7 刪除；及

4)水；

其中該組成物不包括氫氧化四甲基銨或其鹽且該組成物具有至少約50：1之多晶矽對氮化矽移除速率比率。

【請求項2】 如請求項1之組成物，其中該組成物具有至多約200：1之多晶矽對氮化矽移除速率比率。

【請求項3】 如請求項1之組成物，其中該組成物具有至少約8000埃/分鐘之多晶矽移除速率。

【請求項4】 如請求項1之組成物，其中該結構(I)之化合物係一種胺基醇。

【請求項5】 如請求項4之組成物，其中該結構(I)之化合物係選自於由下列所組成之群：單乙醇胺、二乙醇胺、1-胺基-2-丙醇、1-胺基-2-丁醇、1,3-二胺基-2-丙醇、3-胺基-1,2-丙二醇、3-胺基-1-丙醇、2-(2-胺基乙氧基)乙醇、2-胺基-3-甲基-1-丁醇及5-胺基-1-戊醇。

【請求項6】 如請求項1之組成物，其中該結構(I)之化合物係一種二胺。

【請求項7】 如請求項6之組成物，其中該結構(I)之化合物係選自於由下列所組成之群：2,2-二甲基-1,3-丙烷二胺、1,3-二胺基戊烷及2-(3-胺基丙基胺基)乙醇。

【請求項8】 如請求項1之組成物，其中當 n 係0及 R_1 - R_4 各者係H時，X及Y之至少一個係OH。

【請求項9】 如請求項1之組成物，其中該結構(I)之化合物的量係該組成物之約0.1重量%至約15重量%。

【請求項10】 如請求項1之組成物，其中該結構(II)之化合物係一種咪唑或三唑。

【請求項11】 如請求項10之組成物，其中該結構(II)之化合物係選自於由下

第110117521號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：111.8.24

列所組成之群：咪唑、1,2,4-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3,5-二胺基-1,2,4-三唑及1,2,4-三唑-3-羧酸。

【請求項12】如請求項1之組成物，其中該結構(II)之化合物係一種四唑。

【請求項13】如請求項12之組成物，其中該結構(II)之化合物係5-(胺基甲基)四唑、5-甲基-1H-四唑、5-胺基四唑、或其水合物。

【請求項14】如請求項1之組成物，其中該結構(II)之化合物的量係該組成物之約0.1重量%至約15重量%。

【請求項15】如請求項1之組成物，其中該磨料係選自於由下列所組成之群：氧化鋁、煙燻二氧化矽、膠體二氧化矽、二氧化鈦、二氧化銻、氧化鋯及其任何組合。

【請求項16】如請求項15之組成物，其中該磨料係膠體二氧化矽。

【請求項17】如請求項1之組成物，其中該磨料的量係該組成物之約0.05重量%至約20重量%。

【請求項18】如請求項1之組成物，其中該組成物更包含一種pH值調整劑。

【請求項19】如請求項1之組成物，其中該組成物更包含一種鹽，其包括磺酸鹽基團、胺基、羧酸鹽基團或四烷基銨基團，該鹽係與氫氧化四甲基銨的鹽不同。

【請求項20】如請求項19之組成物，其中該鹽係選自於由下列所組成之群：胺基酸、牛磺酸及氫氧化膽鹼。

【請求項21】如請求項19之組成物，其中該鹽的量係該組成物之約0.05重量%至約5重量%。

【請求項22】如請求項1之組成物，其中該組成物更包含一種胺基膦酸。

【請求項23】如請求項22之組成物，其中該胺基膦酸係胺基(三亞甲基膦酸)。

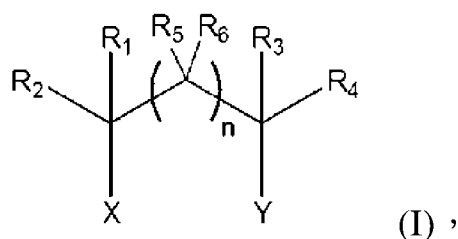
【請求項24】如請求項22之組成物，其中該胺基膦酸的量係該組成物之約0.01重量%至約5重量%。

【請求項25】如請求項1之組成物，其中該組成物具有約7至約12之pH值。

【請求項26】如請求項1之組成物，其中該組成物不包括碳酸氫鹽或氧化劑。

【請求項27】一種化學機械研磨組成物，其包含：

- 1)至少一種包含膠體二氧化矽之磨料；
- 2)至少一種結構(I)之化合物：



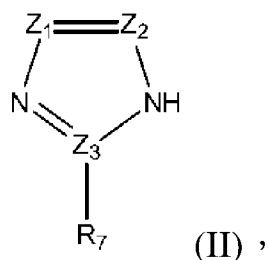
其中：

n係0、1、2或3；

X及Y各者各自獨立地係O(R_a)、CH₂(R_a)或NH(R_a)，其限制條件為X及Y之至少一個係O(R_a)或NH(R_a)，其中每個R_a各自獨立地係H或選擇性經羟基或NH₂取代的C₁-C₃烷基；及

R₁-R₆各者各自獨立地係H、OH或選擇性經OH或NH₂取代的C₁-C₃烷基；

- 3)至少一種結構(II)之化合物：



其中

第110117521號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：111.8.24

Z_1 及 Z_2 各者各自獨立地係- CR_8 -或-N-，其中 R_8 係H、 $N(R_b)_2$ 、COOH、 C_1 - C_3 烷基，每個 R_b 各自獨立地係H或 C_1 - C_3 烷基；

Z_3 係-C-或-N-；及

R_7 係H、COOH、 C_1 - C_3 烷基或 $N(R_9)_2$ ，其中每個 R_9 各自獨立地係H或 C_1 - C_3 烷基，其限制條件為當 Z_3 係-N-時， R_7 刪除；及

4)水；

其中該組成物不包括氫氧化四甲基銨或其鹽且該組成物具有至少約50：1之多晶矽對氮化矽移除速率比率。

【請求項28】如請求項27之組成物，其中該組成物具有至多約200：1之多晶矽對氮化矽移除速率比率。

【請求項29】如請求項27之組成物，其中該組成物具有至少約8000埃/分鐘之多晶矽移除速率。

【請求項30】如請求項27之組成物，其中該結構(I)之化合物係一種胺基醇。

【請求項31】如請求項30之組成物，其中該結構(I)之化合物係選自於由下列所組成之群：單乙醇胺、二乙醇胺、1-胺基-2-丙醇、1-胺基-2-丁醇、1,3-二胺基-2-丙醇、3-胺基-1,2-丙二醇、3-胺基-1-丙醇、2-(2-胺基乙氧基)乙醇、2-胺基-3-甲基-1-丁醇及5-胺基-1-戊醇。

【請求項32】如請求項27之組成物，其中該結構(I)之化合物係一種二胺。

【請求項33】如請求項32之組成物，其中該結構(I)之化合物係選自於由下列所組成之群：2,2-二甲基-1,3-丙烷二胺、1,3-二胺基戊烷及2-(3-胺基丙基胺基)乙醇。

【請求項34】如請求項27之組成物，其中當 n 係0及 R_1 - R_4 各者係H時，X及Y之至少一個係OH。

【請求項35】如請求項27之組成物，其中該結構(I)之化合物的量係該組成

物之約0.1重量%至約15重量%。

【請求項36】如請求項27之組成物，其中該結構(II)之化合物係一種咪唑或三唑。

【請求項37】如請求項36之組成物，其中該結構(II)之化合物係選自於由下列所組成之群：咪唑、1,2,4-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3,5-二胺基-1,2,4-三唑及1,2,4-三唑-3-羧酸。

【請求項38】如請求項27之組成物，其中該結構(II)之化合物係一種四唑。

【請求項39】如請求項38之組成物，其中該結構(II)之化合物係5-(胺基甲基)四唑、5-甲基-1H-四唑、5-胺基四唑、或其水合物。

【請求項40】如請求項27之組成物，其中該結構(II)之化合物的量係該組成物之約0.1重量%至約15重量%。

【請求項41】如請求項27之組成物，其中該磨料的量係該組成物之約0.05重量%至約20重量%。

【請求項42】如請求項27之組成物，其中該組成物更包含一種pH值調整劑。

【請求項43】如請求項27之組成物，其中該組成物更包含一種鹽，其包括磺酸鹽基團、胺基、羧酸鹽基團或四烷基銨基團，該鹽係與氫氧化四甲基銨的鹽不同。

【請求項44】如請求項43之組成物，其中該鹽係選自於由下列所組成之群：胺基酸、牛磺酸及氫氧化膽鹼。

【請求項45】如請求項43之組成物，其中該鹽的量係該組成物之約0.05重量%至約5重量%。

【請求項46】如請求項27之組成物，其中該組成物更包含一種胺基磷酸。

【請求項47】如請求項46之組成物，其中該胺基磷酸係胺基(三亞甲基膦酸)。

第110117521號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：111.8.24

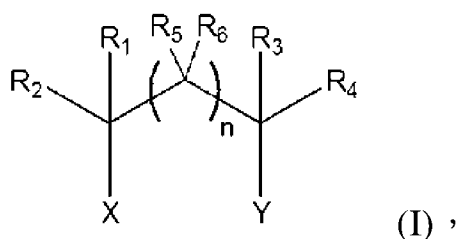
【請求項48】如請求項46之組成物，其中該胺基磷酸的量係該組成物之約0.01重量%至約5重量%。

【請求項49】如請求項27之組成物，其中該組成物具有約7至約12之pH值。

【請求項50】如請求項27之組成物，其中該組成物不包括碳酸氫鹽或氧化劑。

【請求項51】一種化學機械研磨組成物，其由以下構成：

- 1)至少一種磨料；
- 2)至少一種結構(I)之化合物：



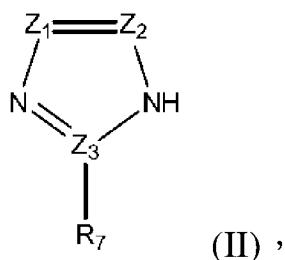
其中：

n係0、1、2或3；

X及Y各者各自獨立地係O(R_a)、CH₂(R_a)或NH(R_a)，其限制條件為X及Y之至少一個係O(R_a)或NH(R_a)，其中每個R_a各自獨立地係H或選擇性經羥基或NH₂取代的C₁-C₃烷基；及

R₁-R₆各者各自獨立地係H、OH或選擇性經OH或NH₂取代的C₁-C₃烷基；

- 3)至少一種結構(II)之化合物：



其中

第110117521號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：111.8.24

Z_1 及 Z_2 各者各自獨立地係- CR_8 -或-N-，其中 R_8 係H、 $N(R_b)_2$ 、COOH、 C_1 - C_3 烷基，每個 R_b 各自獨立地係H或 C_1 - C_3 烷基；

Z_3 係-C-或-N-；及

R_7 係H、COOH、 C_1 - C_3 烷基或 $N(R_9)_2$ ，其中每個 R_9 各自獨立地係H或 C_1 - C_3 烷基，其限制條件為當 Z_3 係-N-時， R_7 刪除；

4)至少一種四烷基銨鹽，該至少一種四烷基銨鹽係與氫氧化四甲基銨的鹽不同；

5)至少一種鹼；

6)至少一種胺基酸；及

7)水。

【請求項52】如請求項51之組成物，其中該組成物具有至少約50：1之多晶矽對氮化矽移除速率比率。

【請求項53】如請求項51之組成物，其中該組成物具有至多約200：1之多晶矽對氮化矽移除速率比率。

【請求項54】如請求項51之組成物，其中該組成物具有至少約8000埃/分鐘之多晶矽移除速率。

【請求項55】如請求項51之組成物，其中該結構(I)之化合物係一種胺基醇。

【請求項56】如請求項55之組成物，其中該結構(I)之化合物係選自於由下列所組成之群：單乙醇胺、二乙醇胺、1-胺基-2-丙醇、1-胺基-2-丁醇、1,3-二胺基-2-丙醇、3-胺基-1,2-丙二醇、3-胺基-1-丙醇、2-(2-胺基乙氧基)乙醇、2-胺基-3-甲基-1-丁醇及5-胺基-1-戊醇。

【請求項57】如請求項51之組成物，其中該結構(I)之化合物係一種二胺。

【請求項58】如請求項57之組成物，其中該結構(I)之化合物係選自於由下列所組成之群：2,2-二甲基-1,3-丙烷二胺、1,3-二胺基戊烷及2-(3-胺基丙基胺基)

乙醇。

【請求項59】如請求項51之組成物，其中當 n 係0及 R_1 - R_4 各者係H時，X及Y之至少一個係OH。

【請求項60】如請求項51之組成物，其中該結構(I)之化合物的量係該組成物之約0.1重量%至約15重量%。

【請求項61】如請求項51之組成物，其中該結構(II)之化合物係一種咪唑或三唑。

【請求項62】如請求項61之組成物，其中該結構(II)之化合物係選自於由下列所組成之群：咪唑、1,2,4-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3,5-二胺基-1,2,4-三唑及1,2,4-三唑-3-羧酸。

【請求項63】如請求項51之組成物，其中該結構(II)之化合物係一種四唑。

【請求項64】如請求項63之組成物，其中該結構(II)之化合物係5-(胺基甲基)四唑、5-甲基-1H-四唑、5-胺基四唑、或其水合物。

【請求項65】如請求項51之組成物，其中該結構(II)之化合物的量係該組成物之約0.1重量%至約15重量%。

【請求項66】如請求項51之組成物，其中該磨料係選自於由下列所組成之群：氧化鋁、煙燻二氧化矽、膠體二氧化矽、二氧化鈦、二氧化鈷、氧化鋳及其任何組合。

【請求項67】如請求項66之組成物，其中該磨料係膠體二氧化矽。

【請求項68】如請求項51之組成物，其中該磨料的量係該組成物之約0.05重量%至約20重量%。

【請求項69】如請求項51之組成物，其中該四烷基銨鹽的量係該組成物之約0.05重量%至約5重量%。

【請求項70】如請求項51之組成物，其中該組成物具有約7至約12之pH值。

第110117521號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：111.8.24

【請求項71】 一種用以研磨曝露在晶圓基材表面上的多晶矽膜之方法，其包括以如請求項1至70中任一項之化學機械研磨組成物處理包含多晶矽膜的晶圓基材。

【請求項72】 如請求項71之方法，其中該晶圓基材更包含氮化矽膜。

【請求項73】 如請求項71之方法，更包括在該研磨處理步驟前以去離子水稀釋該組成物。