



(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 I546372 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：103142219

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 04 日

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

C09G1/02 (2006.01)

H01L21/304 (2006.01)

(30)優先權：2013/12/09 美國

14/100,339

(71)申請人：卡博特微電子公司(美國) CABOT MICROELECTRONICS CORPORATION (US)
美國(72)發明人：狄內嘉 德米崔 DINEGA, DMITRY (US)；席哈 賽然 SHEKHAR, SAIRAM
(IN)；賈仁合 JIA, RENHE (CN)；馬堤傑 丹尼爾 MATEJA, DANIEL (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 102165564A

審查人員：張曉韻

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：9 共 26 頁

(54)名稱

用於選擇性移除氮化矽之化學機械拋光 (CMP) 組合物及方法

CMP COMPOSITIONS AND METHODS FOR SELECTIVE REMOVAL OF SILICON NITRIDE

(57)摘要

本發明提供用於拋光包含二氧化矽及氮化矽之基板之化學機械拋光組合物及方法，其在圖案化晶圓上提供相對於氧化矽(例如，PETEOS)對 SiN 之選擇性移除。在一實施例中，CMP 方法包含用 CMP 組合物磨損包含 SiN 及氧化矽之基板表面以自其移除至少一些 SiN。該 CMP 組合物包含懸浮於水性載體中且含有帶有四級化氮-雜芳香族側基部分之陽離子聚合物之微粒磨料(例如，氧化鈾)，基本上由其組成或由其組成，其中該組合物之 pH 大於 3。

The present invention provides chemical mechanical polishing compositions and methods for polishing a substrate comprising silicon dioxide and silicon nitride, which provide selective removal of SiN relative to silicon oxide (e.g., PETEOS) on patterned wafers. In one embodiment, a CMP method comprises abrading a surface of a substrate comprising SiN and silicon oxide with a CMP composition to remove at least some SiN therefrom. The CMP composition comprises, consists essentially of, or consists of a particulate abrasive (e.g., ceria) suspended in an aqueous carrier and containing a cationic polymer bearing pendant quaternized nitrogen-heteroaromatic moieties, wherein the composition has a pH of greater than 3.

指定代表圖：

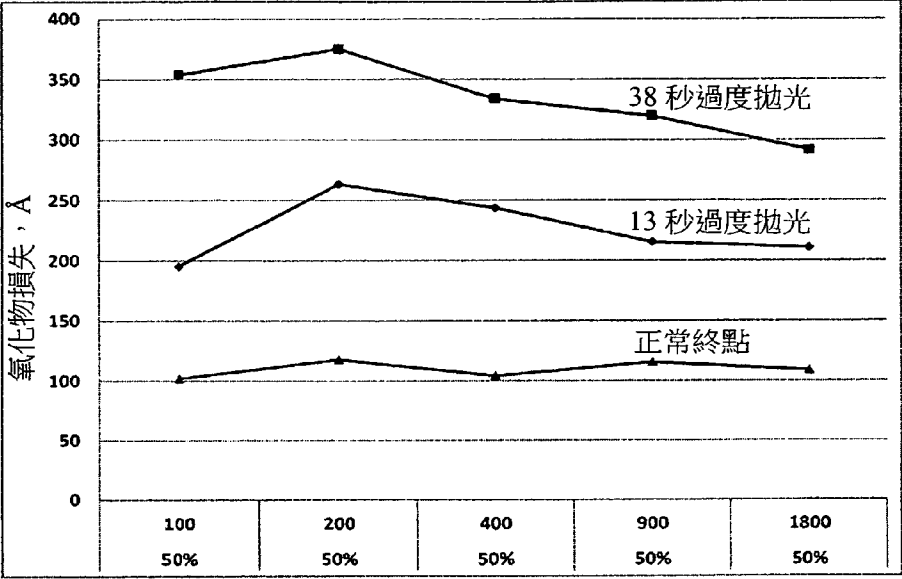


圖 1

發明摘要

公告本

※ 申請案號：103142269

※ 申請日：103.12.4

※ IPC 分類：C09G

2006.01)

2006.01)

2006.01)

【發明名稱】

用於選擇性移除氮化矽之化學機械拋光 (CMP) 組合物及方法

CMP COMPOSITIONS AND METHODS FOR SELECTIVE
REMOVAL OF SILICON NITRIDE

【中文】

本發明提供用於拋光包含二氧化矽及氮化矽之基板之化學機械拋光組合物及方法，其在圖案化晶圓上提供相對於氧化矽(例如，PETEOS)對SiN之選擇性移除。在一實施例中，CMP方法包含用CMP組合物磨損包含SiN及氧化矽之基板表面以自其移除至少一些SiN。該CMP組合物包含懸浮於水性載體中且含有帶有四級化氮-雜芳香族側基部分之陽離子聚合物之微粒磨料(例如，氧化銻)，基本上由其組成或由其組成，其中該組合物之pH大於3。

【英文】

The present invention provides chemical mechanical polishing compositions and methods for polishing a substrate comprising silicon dioxide and silicon nitride, which provide selective removal of SiN relative to silicon oxide (e.g., PETEOS) on patterned wafers. In one embodiment, a CMP method comprises abrading a surface of a substrate comprising SiN and silicon oxide with a CMP composition to remove at least some SiN therefrom. The CMP composition comprises, consists essentially of, or consists of a particulate abrasive (e.g., ceria) suspended in an aqueous carrier and containing a cationic polymer bearing pendant quaternized nitrogen-heteroaromatic moieties, wherein the composition has a pH of greater than 3.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

用於選擇性移除氮化矽之化學機械拋光 (CMP) 組合物及方法
CMP COMPOSITIONS AND METHODS FOR SELECTIVE
REMOVAL OF SILICON NITRIDE

【技術領域】

本發明係關於化學機械拋光(CMP)組合物及方法。更具體而言，
● 本發明係關於用於相對於氧化矽選擇性移除氮化矽之CMP方法及用於該方法之CMP組合物。

【先前技術】

在先進半導體器件(記憶體及邏輯二者)之製造中，某些整合方案需要藉由化學機械拋光(CMP)自下伏氧化矽圖案選擇性移除氮化矽(SiN)層。此一製程一般稱為「逆淺溝槽隔離」(逆STI)其與自氮化矽頂部移除氧化矽之常規STI製程相反。逆STI CMP漿體之典型要求係高SiN移除率及極小下伏氧化矽損失。

● 業內已熟知用於基板表面之CMP之組合物及方法。用於半導體基板(例如，用於積體電路製造)表面之CMP之拋光組合物(亦稱為拋光漿體、CMP漿體及CMP組合物)通常含有磨料、各種添加劑化合物及諸如此類。

在習用CMP技術中，基板載體或拋光頭安裝在載體總成上且經定位接觸CMP裝置中之拋光墊。該載體總成向基板提供可控制壓力，從而將該基板壓靠在該拋光墊上。墊及載體以及其附著基板彼此相對運動。墊與基板之相對運動用以磨損該基板表面以從基板表面移除一部分材料，藉此拋光該基板。基板表面之拋光通常係進一步藉由拋光

組合物(例如，藉由存於CMP組合物中之氧化劑、酸、鹼或其他添加劑)之化學活性及/或懸浮於拋光組合物中之磨料之機械活性來輔助。典型磨料材料包括二氧化矽、氧化銻、氧化鋁、氧化鋯及氧化錫。

先前闡述之所有在低pH下使用陽離子磨料之方法皆已報導在藉由拋光SiN及氧化矽之單獨毯覆式膜(毯覆式晶圓)來評估時對SiN移除之高選擇性。然而，在實踐中，該等方法在拋光含有兩個膜之圖案化晶圓時(例如如在現實半導體製造中)未能達成期望選擇性程度。對於毯覆式晶圓拋光對圖案晶圓拋光，使用相同CMP漿體獲得不同移除選擇性概況之可能性為業內所熟知。因此，業內仍需要在圖案化晶圓上達成真實選擇性SiN移除之CMP組合物及方法。本文所述之本發明藉由提供展現在拋光圖案化晶圓時相對於氧化物選擇性移除氮化物之組合物及方法來滿足此需要。

【發明內容】

本發明提供用於拋光包含二氧化矽及氮化矽之基板之化學機械拋光組合物及方法，其提供在圖案化晶圓上相對於氧化矽(例如，PETEOS)選擇性移除SiN。在一實施例中，CMP方法包含用CMP組合物磨損包含SiN及氧化矽之基板表面以自其移除至少一些SiN。CMP組合物包含懸浮於水性載體中且含有帶有四級化氮-雜芳基側基之陽離子聚合物之微粒磨料(較佳氧化銻)，基本上由其組成或由其組成。在一些實施例中，陽離子聚合物包含帶有四級化氮-雜芳基側基之烴主鏈，例如聚(乙烯基-N-烷基吡啶鎔)聚合物或四級化聚(乙烯基咪唑)聚合物，例如聚(N1-乙烯基-N3-烷基咪唑鎔)聚合物。適宜四級化烷基之實例一般包括C₁至C₆烷基(例如，甲基、乙基、丙基、丁基、異丙基及諸如此類)及芳基烷基(例如，苄基、2-苯基乙基及諸如此類)。陽離子聚合物存在之濃度足以使至少一部分聚合物吸附於磨料顆粒表面上，且因此即使在拋光氮化矽期間於拋光墊表面上形成之鹼性pH

下亦在微粒磨料之顆粒上維持至少+20 mV之 ζ 電位。視情況，除了陽離子聚合物以外，一或多種其他陽離子材料(例如，陽離子表面活性劑)及/或其他添加劑可包括於組合物中。組合物之pH大於3。在一些較佳實施例中，CMP組合物具有鹼性pH (即， $\text{pH} > 7$)。在一些較佳實施例中，CMP組合物之pH大於3或3.1 (例如，3.2至9.5)，或在一些情形中，具有鹼性pH (較佳約pH 7.1至9.5)。

在使用時，磨料較佳以0.1重量% (wt%)至0.5重量% (0.1重量%至0.4重量%)之濃度存於CMP組合物中，及/或陽離子聚合物較佳以20百萬分率(ppm)至100百萬分率之濃度存於CMP組合物中。較佳地，對於一級磨料顆粒，尤其在利用氧化鈾作為磨料時，微粒磨料之平均粒徑為10至200 nm，例如60 nm。在較佳實施例中，磨損係結合拋光墊在CMP拋光裝置中實施。

在另一態樣中，本發明提供可用於自包括氮化矽及氧化矽之圖案化基板選擇性移除氮化矽之CMP組合物(漿體)。CMP漿體包含懸浮於水性載體中且含有如上文所述之陽離子聚合物之微粒磨料(例如，氧化鈾)，基本上由其組成或由其組成。陽離子聚合物存在之濃度足以使至少一部分聚合物吸附於磨料顆粒表面上並在鹼性pH下在磨料顆粒上維持至少+20 mV之 ζ 電位。較佳地，磨料(例如，膠態氧化鈾)係如所供應或銷售以0.1 wt%至2 wt% (例如，0.4 wt%至2wt%)之濃度存於組合物中。CMP組合物之陽離子聚合物較佳以20ppm至500ppm (例如，100ppm至500 ppm)之濃度存於CMP組合物中。視情況，其他陽離子材料(例如陽離子表面活性劑)亦可包括於漿體中，如上文所述。在一些較佳實施例中，此態樣中之CMP組合物之pH大於3或3.1 (例如，3.2至9.5)，或在一些情形中，具有鹼性pH (較佳約pH 7.1至9.5)。

在使用中，若需要可用水或另一適宜水性載體稀釋組合物，使

得在使用時磨料之濃度較佳係0.1 wt%至0.5 wt%且陽離子聚合物之濃度係20 ppm至100 ppm。

在一實施例中，可用於本發明方法中之CMP組合物包含懸浮於水性載體中且含有20 ppm至500 ppm之四級化聚(乙烯基吡啶)陽離子聚合物、四級化聚(乙烯基咪唑)陽離子聚合物或其組合之0.1 wt%至2 wt%之微粒膠態氧化銻磨料，基本上由其組成或由其組成。視情況，CMP組合物之pH大於7，且最高為例如11、10、9、8或7.5。較佳地，CMP組合物之pH大於3.1 (例如，3.2至9.5，或7.1至9.5)。

本文所述之組合物及方法有利地且意外地在圖案化晶圓之CMP中提供意外較高之相對於氧化矽對氮化矽之移除選擇性，此較在毯覆式晶圓上之性能更能代表在實際半導體晶片製造中之性能。令人驚訝的是，使用四級化氮-雜芳基(例如，N-烷基吡啶鎗及N-烷基咪唑鎗基團)在聚合物上提供陽離子電荷似乎係所觀察到之選擇性之重要因素，此乃因包含脂肪族四級基團之聚合物及包含非四級化氮-雜芳基(例如，吡啶基)之聚合物不提供相對於氧化物移除對氮化物移除之所需圖案晶圓拋光選擇性，但在毯覆式晶圓評估中已觀察到對該等材料之選擇性。

【圖式簡單說明】

圖1提供在如實例2中所述用包含四級化聚(乙烯基吡啶)聚合物之CMP組合物拋光圖案化晶圓時觀察到之在不同過度拋光(over-polishing)時間之圖案化氧化矽移除之圖；所示層厚度值(Å)係針對間距為100、200、400、900及1800 μm且線密度為50%之線特徵來測定。

圖2提供在如實例3中所述在pH 3.2下用包含四級化聚(乙烯基吡啶)聚合物之CMP組合物拋光圖案化晶圓時觀察到之在15及40秒之OP時間與拋光前氮化物厚度相比之剩餘圖案化氮化矽之圖；所示層厚度

值(Å)係針對間距為2、20、100、200、400、900及1800 μm且線密度為50%之線特徵、間距為50 μm且線密度為90%、50%及10%之線特徵及密度為38%之D形槽特徵來測定。

圖3提供在如實例3中所述在pH 3.2下用包含四級化聚(乙烯基吡啶)聚合物之CMP組合物拋光圖案化晶圓時觀察到之在15及40秒之OP時間與拋光前氧化物厚度相比之剩餘圖案化氧化矽之圖；所示層厚度值(Å)係針對間距為2、20、100、200、400、900及1800 μm且線密度為50%之線特徵、間距為50 μm且線密度為90%、50%及10%之線特徵及密度為38%之D形槽特徵來測定。

圖4提供在如實例4中所述用包含四級化聚(乙烯基咪唑)聚合物之CMP組合物拋光圖案化晶圓時觀察到之在10秒之OP時間與拋光前氮化物厚度相比之剩餘圖案化氮化矽之圖；正常拋光終點係55秒；所示層厚度值(Å)係針對間距為0.8、1、2、200、400及1800 μm且線密度為50%之線特徵、間距為50 μm且線密度為10%、30%、50%、70%及90%之線特徵及密度為37.5%之D形槽特徵來測定。

圖5提供在如實例4中所述用包含四級化聚(乙烯基咪唑)聚合物之CMP組合物拋光圖案化晶圓時觀察到之在10秒之OP時間與拋光前氧化物厚度相比之剩餘圖案化氧化矽移除之圖；正常拋光終點係55秒；所示層厚度值(Å)係針對間距為0.8、1、2、200、400及1800 μm且線密度為50%之線特徵、間距為50 μm且線密度為10%、30%、50%、70%及90%之線特徵及密度為37.5%之D形槽特徵來測定。

圖6提供在如比較實例5中所述用包含非四級化聚(乙烯基吡啶)聚合物之CMP組合物拋光圖案化晶圓時觀察到之在0 (PRE)、60及90秒之拋光時間之剩餘圖案化氮化矽之圖；所示層厚度值(Å)係針對間距為2、20、100、200、400、900及1800 μm且線密度為50%之線特徵、間距為50 μm且線密度為90%、50%及10%之線特徵及密度為38%之D

形槽特徵來測定。

圖7提供在如比較實例5中所述用包含非四級化聚(乙烯基吡啶)聚合物之CMP組合物拋光圖案化晶圓時觀察到之在0 (PRE)、60、90及120秒之拋光時間之剩餘圖案化氧化矽之圖；所示層厚度值(Å)係針對間距為2、20、100、200、400、900及1800 μm且線密度為50%之線特徵、間距為50 μm且線密度為90%、50%及10%之線特徵及密度為38%之D形槽特徵來測定。

圖8提供在如比較實例6中所述用包含聚MADQUAT陽離子聚合物之CMP組合物拋光圖案化晶圓時觀察到之在10秒之OP時間與拋光前氮化物厚度相比之剩餘圖案化氮化矽之圖；正常拋光終點係155秒；所示層厚度值(Å)係針對間距為2、20、100、200、400、900及1800 μm且線密度為50%之線特徵、間距為50 μm且線密度為90%、50%及10%之線特徵及密度為38%之D形槽特徵來測定。

圖9提供在如比較實例6中所述用包含聚MADQUAT陽離子聚合物之CMP組合物拋光圖案化晶圓時觀察到之在10秒之OP時間與拋光前氧化物厚度相比之圖案化氧化矽移除之圖；正常拋光終點係155秒；所示層厚度值(Å)係針對間距為2、20、100、200、400、900及1800 μm且線密度為50%之線特徵、間距為50 μm且線密度為90%、50%及10%之線特徵及密度為38%之D形槽特徵來測定。

【實施方式】

可用於本文所述方法中之CMP組合物包括水性載體中之微粒磨料組份及陽離子聚合物組份。陽離子聚合物有助於即使在使用期間在鹼性pH下亦在磨料顆粒上維持陽離子電荷。

陽離子聚合物組份包括複數個四級化氮-雜芳基，即在芳香族環中包含至少一個氮之雜芳香族化合物，其中環中之至少一個氮原子經烷基化以在雜芳基環上(例如，在環中之氮上)賦予形式正電荷。較佳

地，雜芳基經由碳-碳鍵(例如，如在四級化聚(乙烯基吡啶)聚合物中)或碳-氮鍵(例如，如在四級化聚(乙烯基咪唑)聚合物中)附接至聚合物主鏈，其係直接附接至芳香族環或經由伸烷基間隔基團(例如，亞甲基(CH₂)或伸乙基(CH₂CH₂)基團)附接。四級化氮上之正電荷經相對陰離子平衡，該相對陰離子可係(例如)鹵離子(例如，氯離子)、硝酸根、甲基硫酸根或陰離子之任一組合。陽離子聚合物較佳以20 ppm至500 ppm之濃度存於CMP組合物中。在用於如本文所述之拋光方法中時，陽離子聚合物較佳係以20 ppm至100 ppm之濃度存在。

在一些實施例中，本文所述CMP組合物及方法之陽離子聚合物組份之重複單元可表示為式-CH₂CHR-，其中R係四級化氮雜芳基部分(例如，四級化吡啶基、咪唑基、噁唑基、喹啉基或吡嗪基)。通常，聚合物將包含大於20個或大於50個該等重複單元(例如，在2至最多50、100、200、500、1000、2000或5000之範圍內)。在一些實施例中，陽離子聚合物包含聚(乙烯基-N-烷基吡啶鎢)聚合物，例如聚(2-乙烯基-N-烷基吡啶鎢)聚合物、聚(4-乙烯基-N-烷基吡啶鎢)聚合物、乙烯基-N-烷基吡啶鎢共聚物、聚(N1-乙烯基-N3-烷基咪唑鎢)聚合物及諸如此類，基本上由其組成或由其組成。視情況，陽離子聚合物可包含一些(較佳少於50%)非離子單體單元。

陽離子聚合物之分子量不受限制，但陽離子聚合物通常具有5 kDa或更大(例如，10 kDa或更大、20 kDa或更大、30 kDa或更大、40 kDa或更大、50 kDa或更大或60 kDa或更大)陽離子聚合物之重量平均分子量。拋光組合物較佳包含分子量為100 kDa或更小(例如，80 kDa或更小、70 kDa或更小、60 kDa或更小或50 kDa或更小)之陽離子聚合物。較佳地，拋光組合物包含分子量為5 kDa至100 kDa (例如，10 kDa至80 kDa、10 kDa至70 kDa或15 kDa至70 kDa)之陽離子聚合物。

微粒磨料可包含適用於半導體及積體電路材料之CMP之任何磨

料材料，其可在鹼性pH下用吸附於顆粒表面上之陽離子聚合物呈現正電荷。該等材料之實例包括(例如)二氧化矽、氧化鈾、氧化鋯及氧化鈦。較佳微粒磨料係氧化鈾(例如，膠態氧化鈾)。較佳地，微粒磨料之平均粒徑為10至200 nm。較佳地，氧化鈾磨料包含平均粒徑為10至200 nm、更佳40至80 nm (例如，60 nm)之一級氧化鈾顆粒。氧化鈾磨料亦可包括具有較大粒徑(例如，150至170 nm)之次級氧化鈾顆粒。較佳地，磨料(例如，膠態氧化鈾)係以0.1 wt%至2 wt% (例如，0.4wt%至2wt%)之濃度存於CMP組合物中。在如本文所述拋光方法期間使用時，磨料(例如，膠態氧化鈾)較佳以0.1 wt%至0.5 wt% (例如，0.1 wt%至0.4 wt%)之濃度存於CMP組合物中。

本發明之CMP組合物可具有任何pH，但pH較佳大於3.1，例如在3.15至11 (較佳3.2至9.5)範圍內。在一些較佳實施例中，組合物具有鹼性pH，即pH大於7。在一些實施例中，pH可在7.1至最高11之範圍內。在一些較佳實施例中，pH在7.1至9.5之範圍內。組合物之pH可來達成及/或維持藉由包括包括鹼性組份之緩衝材料，該鹼性組份可係任何無機或有機鹼。在一些較佳實施例中，鹼性組份可係無機鹼(例如，氫氧化鈉或氫氧化鉀)或鹼性無機鹽(例如，磷酸鹽，例如磷酸鈉或磷酸鉀、磷酸氫鈉或磷酸氫鉀或磷酸二氫鈉或磷酸二氫鉀或該等磷酸鹽之組合；硼酸鹽、碳酸鹽)、有機鹼(例如胺，例如，一級胺、二級胺或三級胺，例如，甲胺、2-胺基-2-甲基-1-丙醇(AMP)、甘胺酸、六氫吡嗪、六氫吡啶、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、芳香族氮雜環(例如吡啶)及諸如此類)。較佳地，鹼性pH可藉由以適於達成期望pH之量及比率包含鹼性及酸性組份之有機或無機緩衝液來維持。鹼性緩衝液為熟習化學領域技術者所熟知。

本發明拋光組合物視情況亦可包括適宜量之一或多種一般包括於拋光組合物中之其他添加劑材料，例如金屬錯合劑、分散劑、腐蝕

抑制劑、黏性改質劑、殺生物劑、陽離子表面活性劑、非離子型表面活性劑、無機鹽及諸如此類。舉例而言，組合物可包括殺生物劑，例如KATHON、KORDEK或NEOLONE殺生物劑；錯合劑，例如乙酸、組胺酸、離胺酸、甘胺酸、吡啶甲酸、酒石酸、亞胺基二乙酸、丙胺酸、苯甲酸、氨基三乙酸(NTA)、麩胺酸、戊二酸、 β -丙胺酸、天冬胺酸、鳥胺酸或脯胺酸；腐蝕抑制劑，例如苯并三唑(BTA)、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、四唑、5-胺基四唑、3-胺基-1,2,4-三唑、苯基膦酸、甲基膦酸；及諸如此類。在一些實施例中，CMP組合物可包括用於輪廓控制及導電性之水溶性鹽，例如硝酸銨。舉例而言，組合物可包括50 ppm至2000 ppm之水溶性鹽。CMP組合物亦可包括可相對於氮化矽選擇性結合至氧化矽之陽離子表面活性劑以進一步輔助氮化矽移除選擇性。

水性載體可為任一水性溶劑，例如，水、甲醇水溶液、乙醇水溶液、其組合及諸如此類。較佳地，水性載體主要包含去離子水。

用於本文所述方法中之拋光組合物可藉由任何適宜技術來製備，其中多種技術為熟習此項技術者已知。拋光組合物可在分批或連續製程中製備。通常，拋光組合物可藉由以任何順序組合其各組份來製備。如本文所使用術語「組份」包括個別成份(例如，磨料、聚合物、螯合劑、緩衝液及諸如此類)以及成份之任一組合。舉例而言，氧化鈾磨料可分散於水中，與聚合物組份組合，且藉由能將組份納入拋光組合物中之任一方法來混合。通常，在利用氧化劑時，直至組合物備好用於CMP製程中時才將氧化劑添加至拋光組合物中，例如，可在即將起始拋光前添加氧化劑。視需要，可在任何適宜時間藉由添加酸或鹼進一步調節pH。

本發明拋光組合物亦可作為濃縮物來提供，該濃縮物意欲在使用前用適量水性溶劑(例如，水)來稀釋。在此一實施例中，拋光組合

物濃縮物可包括分散或溶解於水性溶劑中之各種組份，其量使得在用適量水性溶劑稀釋濃縮物後，拋光組合物之每一組份皆可以在適當使用範圍內之量存於拋光組合物中。

令人驚訝地，本發明組合物及方法提供在拋光期間於圖案化晶圓表面上進展之在鹼性pH下相對於氧化矽選擇性移除氮化矽。不期望受限於理論，已發現為了在圖案化晶圓上用經評估習用漿體達成顯著SiN移除率，拋光漿體在拋光墊表面上之pH必須為鹼性。若漿體之初始pH為酸性，則表面處之pH必須轉變為 > 7 以開始顯著拋光。此可由於(例如)作為氮化物移除副產物之氨在墊表面附近累積而發生。通常，氮化物移除率將保持較低(例如， $< 100 \text{ \AA/min}$)直至墊表面處之pH在8.5至9.5範圍內。與之相比，氧化矽移除受pH影響較小。

若如含有某些類型之陽離子聚合物之CMP組合物之先前技術中所教示，如所施加習用漿體之pH為酸性，則圖案化晶圓(以及圖案化晶圓所模擬之現實半導體基板)之拋光一般不產生顯著氮化物移除選擇性。若在整個拋光時間期間在拋光墊上維持酸性pH(例如，藉由使用強緩衝液)，則氮化物移除率與氧化物移除率相比將較低(例如，小於 $100 \text{ \AA/min}$)。另一方面，若在拋光期間使墊表面上之酸性pH緩慢移至鹼性pH，則此向鹼性pH之轉變可導致與中性或鹼性漿體相比不必要之長氮化物拋光起始期。此可至少部分係由於在拋光墊表面處向所需鹼性pH之較慢轉變所致。在拋光期間對表面pH之不同要求導致典型觀察：含有先前技術中所述之多種陽離子聚合物之酸性漿體可在拋光圖案化晶圓時不提供氮化物對氧化物選擇性，或甚至提供對氧化物相對於氮化物更大之移除率(例如，如下文比較實例5及6所示)。在本文所述之組合物及方法中，令人驚訝地，如所施加之漿體pH可在酸性至鹼性範圍內且在圖案化晶圓拋光中仍達成高選擇性，此乃因四級化雜環陽離子聚合物促進氮化物拋光之獨特能力。

本發明之CMP方法較佳係使用化學-機械拋光裝置來達成。通常，CMP裝置包含平臺，其在使用時運動且具有因軌道、直線或圓周運動產生之速度；拋光墊，其與該平臺接觸且在運動中時相對於平臺移動；及載體，其藉由與拋光墊表面接觸並相對於其移動來固持欲拋光基板。基板之拋光係藉由以下方式來進行：將基板與拋光墊及本發明拋光組合物接觸放置，然後使拋光墊相對於基板移動，以磨損基板之至少一部分來拋光基板。

以下實例進一步闡釋本發明之某些態樣，但當然不應視為以任何方式限制本發明之範圍。如本文及下文實例及申請專利範圍中所用之以百萬分率(ppm)或重量% (wt%)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。除非另外注明，否則用於評估本文所用CMP組合物之氧化矽及氮化物圖案化晶圓包含多個圖案特徵，包括(例如)間距值介於0.36 μm 與1800 μm 之間(間距係線與間隔凹部之組合寬度)且線密度為50%之線特徵、間距為50 μm 且密度為10%至90%之線特徵以及大小為0.36 μm $\times$ 1.0 μm 且圖案密度為37%至38%之記憶體型結構(D形槽結構)。

實例1

此實例闡釋對於具有不同起始漿體pH值且於水中包含0.4 wt%膠態氧化銻(60 nm平均一級粒徑)及47 ppm聚(2-乙烯基-N-甲基氯化吡啶鎢)之漿體，氮化物移除對墊表面處pH之效應。在Applied Materials MIRRA拋光機上使用DOW IC1010墊拋光氮化矽毯覆式晶圓，平臺速度為100 rpm，載體速度為85 rpm，下沉力為2 psi，且漿體流速為150 mL/分鐘；拋光時間：60秒。初始漿體pH值、觀察移除率(RR)及墊表面pH記錄於表1中。如自表1中之數據可見，初始pH值為3.2至4.5之酸性漿體提供大於800 $\text{\AA}/\text{min}$ 之移除率，且最終在墊表面處提供在8.8至9.3範圍內之pH。初始pH為3.05之漿體僅提供43 $\text{\AA}/\text{min}$ 氮化物移除

率，且墊表面pH保持酸性。

表1.

漿體	漿體pH	氮化物RR	墊表面pH
1	4.5	830 Å/min	9.3
2	4.0	845 Å/min	9.2
3	3.5	860 Å/min	9.1
4	3.2	865 Å/min	8.8
5	3.05	43 Å/min	3.1

實例2

此實例闡釋如本文所述之包含帶有四級化氮-雜芳基側基之陽離子聚合物之鹼性CMP漿體在圖案化晶圓上相對於氧化物移除氮化物之選擇性。

使用pH為9.0且於水中包含膠態氧化鈾(0.4 wt%，一級平均粒徑為60 nm)及50 ppm聚(2-乙烷基-N-甲基氯化吡啶鎘)之水性拋光漿體來拋光氮化物及氧化物毯覆式晶圓及包含圖案化氮化矽及氧化矽之氮化物及氧化物圖案化晶圓。拋光係在MIRRA拋光機上使用DOW IC1010墊完成，平臺速度為100 rpm，載體速度為85 rpm，下沉力為2 psi，且漿體流速為150 mL/分鐘。表2提供所觀察氮化物及氧化物移除率及選擇性(氮化物RR/氧化物RR)，同時圖1提供在0秒過度拋光(正常終點EP，86秒)、13秒OP及38秒OP之過度拋光(OP)時間之氧化物移除(損失)之圖。

表2.

漿體	SiN RR	氧化物RR	N/O選擇性
毯覆式	785 Å/min	187 Å/min	4.2
圖案化	685 Å/min	310 Å/min	2.2

表2中之數據明確指示，在自毯覆式晶圓轉換至圖案化晶圓時維持相對於氧化物對氮化物移除之選擇性。圖1中之結果顯示，在每一

過度拋光時間點對於所檢查線特徵(100、200、400、900及1800微米線)中之每一者，氧化物移除相當穩定，且對於200及400微米線移除略高。

實例3

此實例進一步闡釋包含帶有四級化氮-雜芳基側基之陽離子聚合物之酸性CMP漿體在圖案化晶圓上相對於氧化物對移除氮化物之選擇性。

使用pH為3.2且於水中包含膠態氧化鈣(0.4 wt%，一級平均粒徑為60 nm)及50 ppm聚(2-乙基-N-甲基氯化吡啶鎘)之水性拋光漿體來拋光氮化物及氧化物毯覆式晶圓及包含圖案化氮化矽及氧化矽之氮化物及氧化物圖案化晶圓。拋光係在MIRRA拋光機上使用DOW IC1010墊來完成，平臺速度為100 rpm，載體速度為85 rpm，下沉力為2 psi，且漿體流速為150 mL/分鐘。表3提供所觀察氮化物及氧化物移除率及選擇性(氮化物RR/氧化物RR)，同時圖2提供在15秒及40秒之OP時間之剩餘氮化矽與起始氧化物厚度(標記為「PRE」)相比之圖。圖3提供剩餘氧化物之相應圖。

表3.

漿體	SiN RR	氧化物RR	N/O選擇性
毯覆式	867Å/min	114Å/min	7.6
圖案化	642 Å/min	102Å/min	6.3

表3中之數據明確指示，對於毯覆式及圖案化晶圓二者，相對於氧化物對氮化物移除之選擇性皆極佳。圖2中之結果顯示，在測試條件下易於自圖案化晶圓移除氮化物。與之相比，圖3中之結果顯示，經相同拋光實驗自相同晶圓移除極少氧化物，指示相對於氧化物移除對氮化物移除之高選擇性。

實例4

此實例闡釋包含帶有四級化咪唑側基團之陽離子聚合物之CMP漿體在圖案化晶圓上相對於氧化物對移除氮化物之選擇性。

使用pH為7.1且於水中包含膠態氧化鈾(0.4 wt%，一級平均粒徑為60 nm)及50 ppm四級化聚(乙烷基咪唑)及650 ppm三乙胺(TEA)之水性拋光漿體來拋光氮化物及氧化物毯覆式晶圓及包含圖案化氮化矽及氧化矽之氮化物及氧化物圖案化晶圓。拋光係在Applied Materials REFLEXION拋光機上使用DOW IC1010墊來完成，平臺速度為100 rpm，載體速度為85 rpm，下沉力為2 psi，且漿體流速為250 mL/分鐘。觀察毯覆式晶圓之氮化物/氧化物選擇性為64 (1465 Å/min氮化物移除率及23 Å/min氧化物移除率)。圖4及圖5分別提供在10秒(正常終點為55秒)之過度拋光時間之剩餘氮化物及剩餘氧化物之圖，且初始氮化物及氧化物厚度指示為標記「PRE」以供比較。在圖案化晶圓上相對於氧化物移除對氮化物移除之估計選擇性為5。

實例5 (比較)

此實例闡釋利用包含非四級化聚(4-乙烷基吡啶)聚合物之CMP漿體缺少圖案晶圓氮化物/氧化物拋光選擇性。

使用pH為4且於水中包含膠態氧化鈾(0.4 wt%，一級平均粒徑為60 nm)及160 ppm聚(4-乙烷基吡啶)及1000 ppm聚(乙二醇) (PEG1450)之水性拋光漿體來拋光氮化物及氧化物毯覆式晶圓及包含圖案化氮化矽及氧化矽之氮化物及氧化物圖案化晶圓。拋光係在MIRRA拋光機上使用DOW IC1010墊完成，平臺速度為100 rpm，載體速度為85 rpm，下沉力為2 psi，且漿體流速為150 mL/分鐘。來自拋光毯覆式晶圓之結果指示氮化物/氧化物選擇性為187 (936 Å/min氮化物移除率及5 Å/min氧化物移除率)。圖6及圖7分別提供在60、90及120秒之拋光時間之剩餘氮化物及剩餘氧化物以及用於比較之初始氮化物及氧化物厚度(標記為「PRE」)之圖。與毯覆式晶圓結果相比，在圖案化晶圓

上之拋光結果指示氮化物/氧化物選擇性為0.5 (即，氧化物移除快於氮化物移除)，且估計氮化物移除率為1200 Å/min，且估計氧化物移除率為2400 Å/min。

實例6 (比較)

此實例闡釋，包含未經四級化氮-雜芳基官能化之四級胺基陽離子聚合物之CMP漿體未能提供對氮化物移除之期望選擇性。

使用pH為9且於水中包含膠態氧化鈾(0.4 wt%，一級平均粒徑為60 nm)及230 ppm聚(2-甲基丙烯醯氧基乙基三甲基氯化銨)(亦稱為「聚MADQUAT」)之水性拋光漿體來拋光氮化物及氧化物毯覆式晶圓及包含圖案化氮化矽及氧化矽之氮化物及氧化物圖案化晶圓。拋光係在MIRRA拋光機上使用DOW IC1010墊完成，平臺速度為100 rpm，載體速度為85 rpm，下沉力為2 psi，且漿體流速為150 mL/分鐘。觀察毯覆式晶圓之氮化物/氧化物選擇性為3.3 (924 Å/min氮化物移除率及277 Å/min氧化物移除率)。對於在10秒(正常終點為155秒)之過度拋光時間之氮化物及氧化物，與各別初始氮化物及氧化物厚度(「PRE」)相比，圖案化晶圓之拋光結果分別顯示於圖8及圖9中。圖案化晶圓之估計氮化物移除率為800 Å/min且估計氧化物移除率為4000 Å/min，獲得0.2之氮化物/氧化物選擇性(即，漿體具有對氧化物移除之選擇性)。因此，此處所述結果指示，僅四級化氮-雜芳基陽離子聚合物提供相對於氧化物移除對氮化物移除之所需選擇性，而具有脂肪族四級胺基之四級化聚合物不提供該選擇性。

本文中所引用之所有參考文獻(包括出版物、專利申請案及專利)皆係以引用方式併入本文中，其併入程度如同每一參考文獻個別且明確指示為以引用方式併入且其全文陳述於本文中一般。

除非本文中另有指示或上下文明顯矛盾，否則在闡述本發明之上下文中(尤其在以下申請專利範圍之上下文中)使用之術語「一(a)」

及「一(an)」及「該」及類似指示物應視為涵蓋單數與複數兩者。除非另外注明，否則術語「包含」、「具有」、「包括」及「含有」應視為開放式術語(即，意指「包括，但不限於」)。術語「由……組成(consisting of)」及「由……組成(consists of)」應視為封閉式術語，其將任何組合物或方法分別限制於給定申請專利範圍或說明書部分中所列示之指定組份或步驟。另外，且由於其開放性，術語「包含」廣泛涵蓋除了包括給定申請專利範圍或說明書部分中所列示者以外之其他組份或步驟之組合物及方法，「基本上由指定組份或步驟組成」或「由指定組份或步驟組成」之組合物及方法。除非本文另有指示，否則本文列舉之值之範圍僅意欲用作個別提及落於該範圍內之每一單獨值之速記方法，且每一單獨值係如同其在本文中個別列舉一般併入本說明書中。不管是否明確陳述術語「約」，藉由量測獲得之所有數值(例如，重量、濃度、實際尺寸、移除率、流速及諸如此類)不欲視為絕對精確值，且應認為涵蓋在業內常用量測技術之已知限值內之值。除非本文另有指示或上下文明顯矛盾，否則本文所闡述之所有方法皆可以任何適宜順序來實施。除非另有主張，否則，本文中所提供之任何及所有實例或實例性語言(例如，「例如」)之使用僅意欲更好地闡釋本發明之某些態樣且不對本發明之範圍強加限制。本說明書中之任何語言皆不應視為指示任何未主張要素對於本發明之實踐必不可少。

本文中闡述本發明之較佳實施例，包括發明人已知用於實施本發明之最佳模式。熟習此項技術者在閱讀上文說明後可明瞭彼等較佳實施例之變化形式。發明人預期熟習此項技術者在適當時採用該等變化形式，且發明人意欲以除本文明確闡述以外之方式實踐本發明。因此，本發明包括如適用法律允許之本文隨附申請專利範圍中所列舉標的物之所有修改形式及等效形式。此外，除非本文中另有指示或上下文另外明顯矛盾，否則本發明涵蓋上述要素在其所有可能的變化形式

中之任何組合。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種化學機械拋光(CMP)方法，其用於自包含氮化矽及氧化矽之基板相對於氧化矽選擇性移除氮化矽，該方法包含用CMP組合物磨損該基板之表面以自其移除至少一些氮化矽；該CMP組合物包含懸浮於水性載體中且含有帶有四級化氮-雜芳基側基部分之陽離子聚合物之微粒磨料；其中該組合物之pH大於3且該陽離子聚合物存在之濃度足以使至少一部分該聚合物吸附於該等磨料顆粒之表面上以在鹼性pH下在該微粒磨料之該等顆粒之表面上維持至少+20 mV之 ζ 電位。
2. 如請求項1之方法，其中該微粒磨料包含膠態氧化銻。
3. 如請求項1之方法，其中該微粒磨料之平均粒徑為10至200 nm。
4. 如請求項1之方法，其中該微粒磨料係以0.1重量% (wt%)至0.5重量%之濃度存於該CMP組合物中，且該陽離子聚合物係以20百萬分率(ppm)至100百萬分率之濃度存於該CMP組合物中。
5. 如請求項1之方法，其中該CMP組合物之pH為7.1至9.5。
6. 如請求項1之方法，其中該陽離子聚合物包含複數個式-CH₂CHR-之重複單元，其中R係四級化氮雜芳基部分。
7. 如請求項1之方法，其中該陽離子聚合物選自由四級化聚(乙烯基吡啶)、四級化聚(乙烯基咪唑)及其組合組成之群。
8. 如請求項1之方法，其中該陽離子聚合物包含聚(乙烯基-N-甲基吡啶鎢)均聚物、聚(N1-乙烯基-N3-甲基咪唑鎢)均聚物或其組合。
9. 如請求項1之方法，其中該陽離子聚合物包括一或多種選自由鹵離子、硝酸根及甲基硫酸根組成之群之相對離子。
10. 如請求項1之方法，其中該磨損係在CMP拋光裝置中結合拋光墊

來完成。

11. 一種化學機械拋光(CMP)組合物，其適用於自包含氮化矽及氧化矽之基板相對於氧化矽選擇性移除氮化矽；該組合物含有帶有四級化氮-雜芳基側基部分之陽離子聚合物；其中該組合物之pH大於3且該陽離子聚合物存在之濃度足以使至少一部分該聚合物吸附於磨料顆粒之表面上以在鹼性pH下在該微粒磨料之該等顆粒之表面上維持至少+20 mV之 ζ 電位。
12. 如請求項11之CMP組合物，其中該微粒磨料包含膠態氧化鈾。
13. 如請求項11之CMP組合物，其中該微粒磨料之平均粒徑為10至200 nm。
14. 如請求項11之CMP組合物，其中該微粒磨料係以0.1 wt%至2 wt%之濃度存於該組合物中。
15. 如請求項11之CMP組合物，其中該陽離子聚合物係以20 ppm至500 ppm之濃度存於該組合物中。
16. 如請求項11之CMP組合物，其中該陽離子聚合物包含複數個式-CH₂CHR-之重複單元，其中R係四級化氮雜芳基部分。
17. 如請求項11之CMP組合物，其中該陽離子聚合物選自由四級化聚(乙烯基吡啶)、四級化聚(乙烯基咪唑)及其組合組成之群。
18. 如請求項11之CMP組合物，其中該陽離子聚合物包含聚(乙烯基-N-甲基吡啶鎘)均聚物、聚(N1-乙烯基-N3-甲基咪唑鎘)均聚物或其組合。
19. 如請求項11之CMP組合物，其中該陽離子聚合物包括一或多種選自由鹵離子、硝酸根及甲基硫酸根組成之群之相對離子。
20. 如請求項11之CMP組合物，其中該組合物之pH為7.1至9.5。

圖式

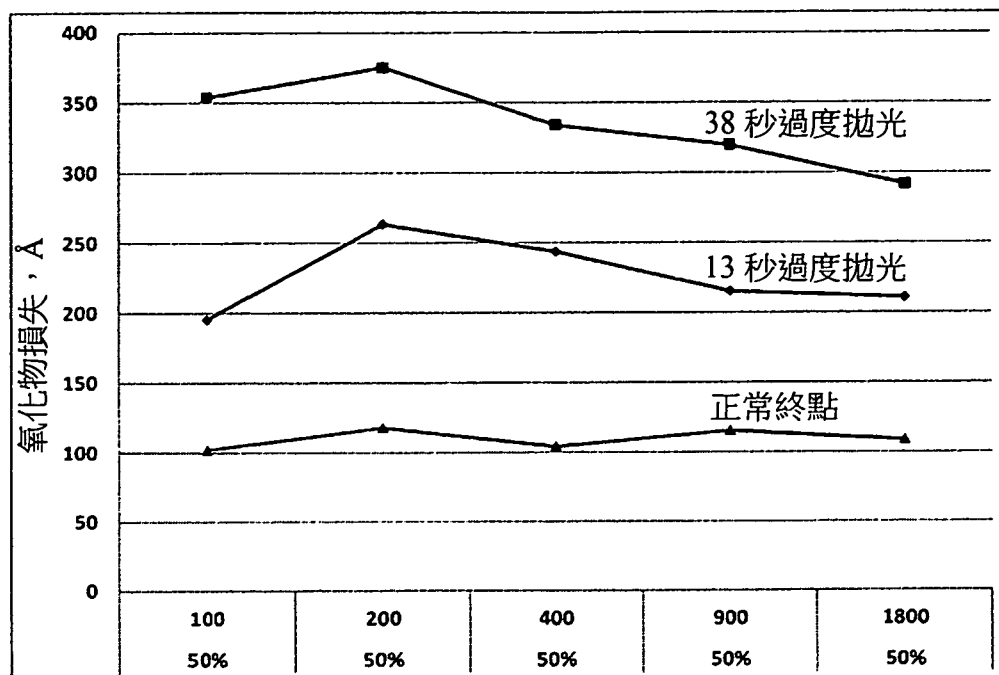


圖 1

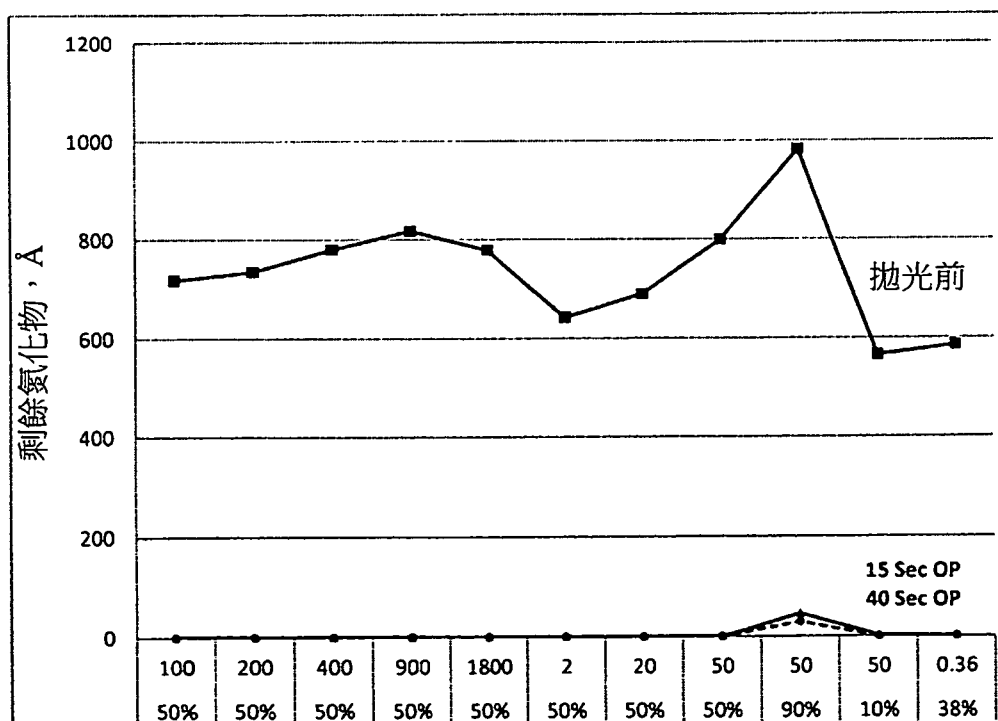


圖 2

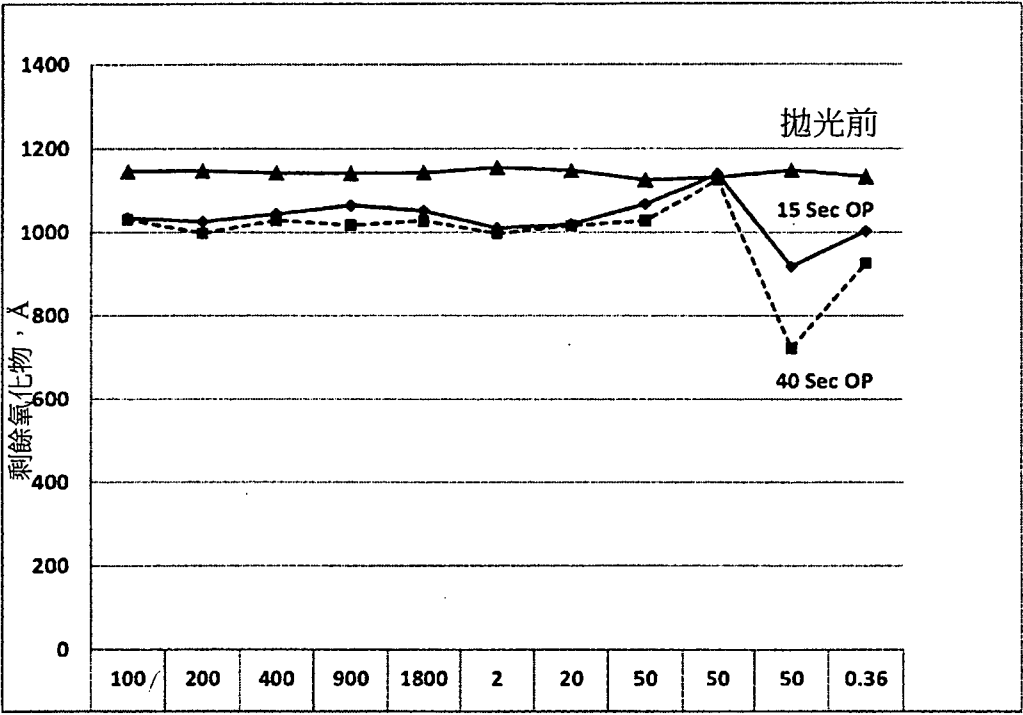


圖 3

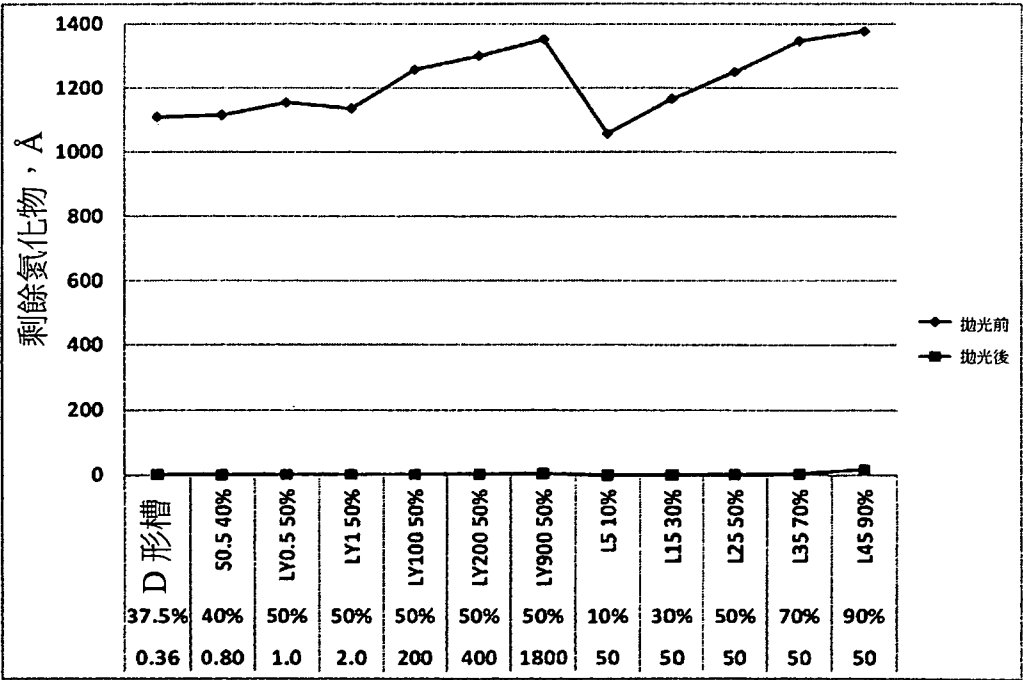


圖 4

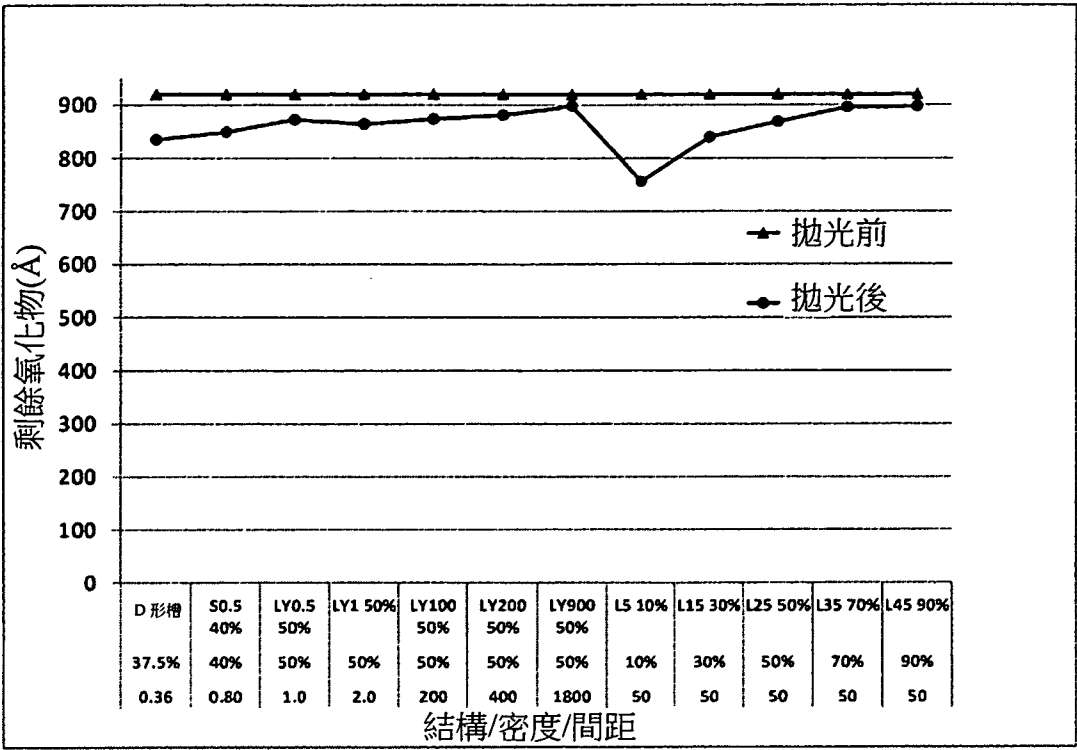


圖 5

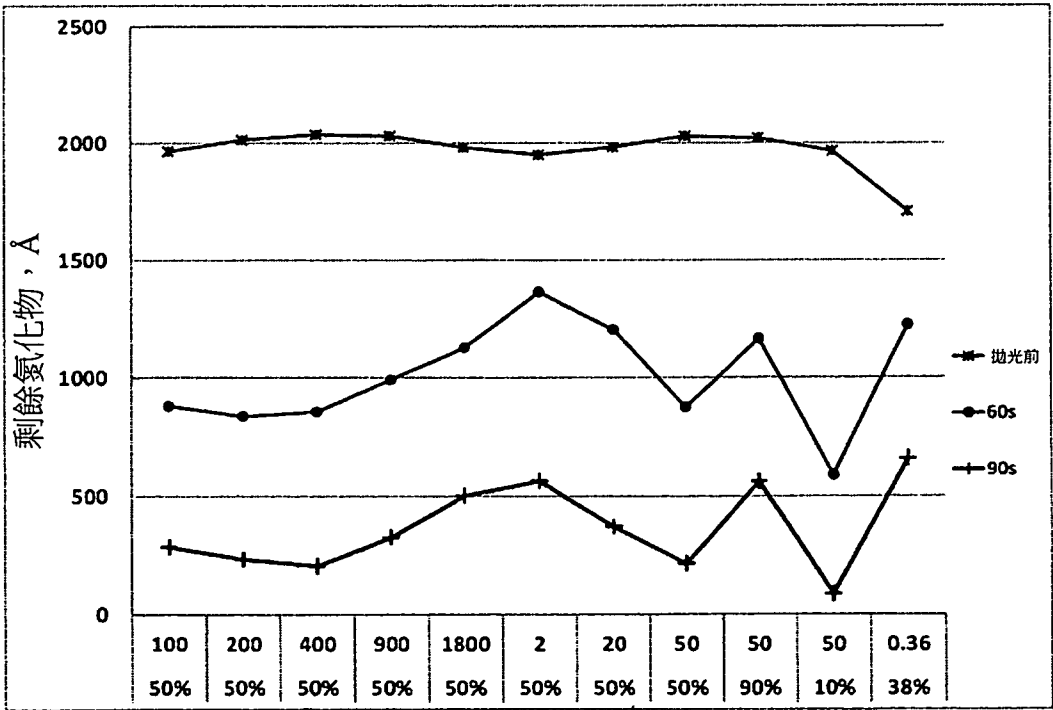


圖 6

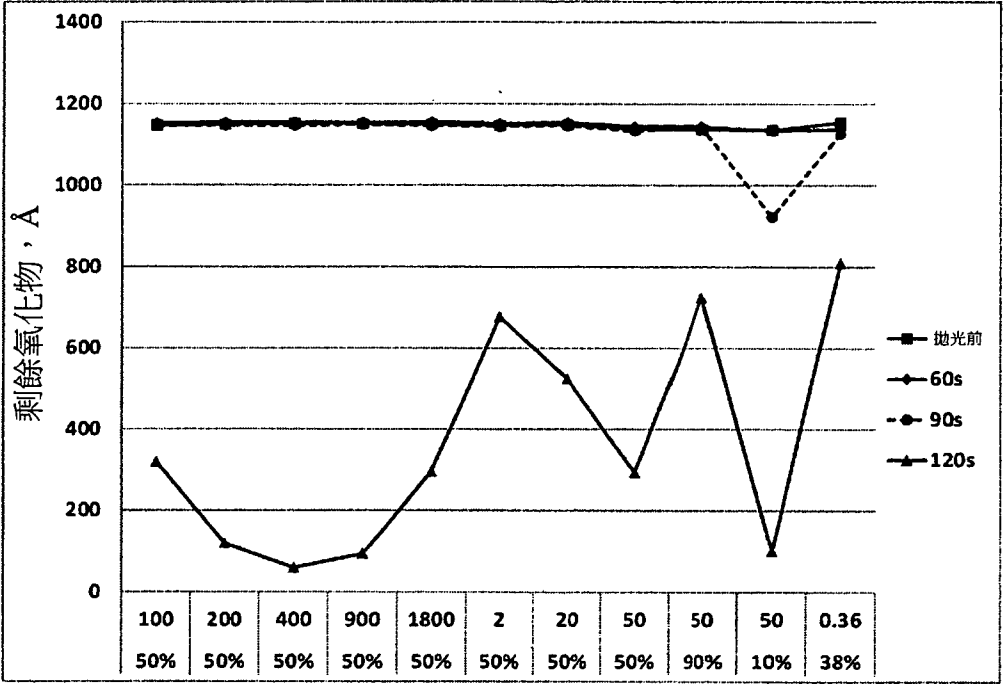


圖 7

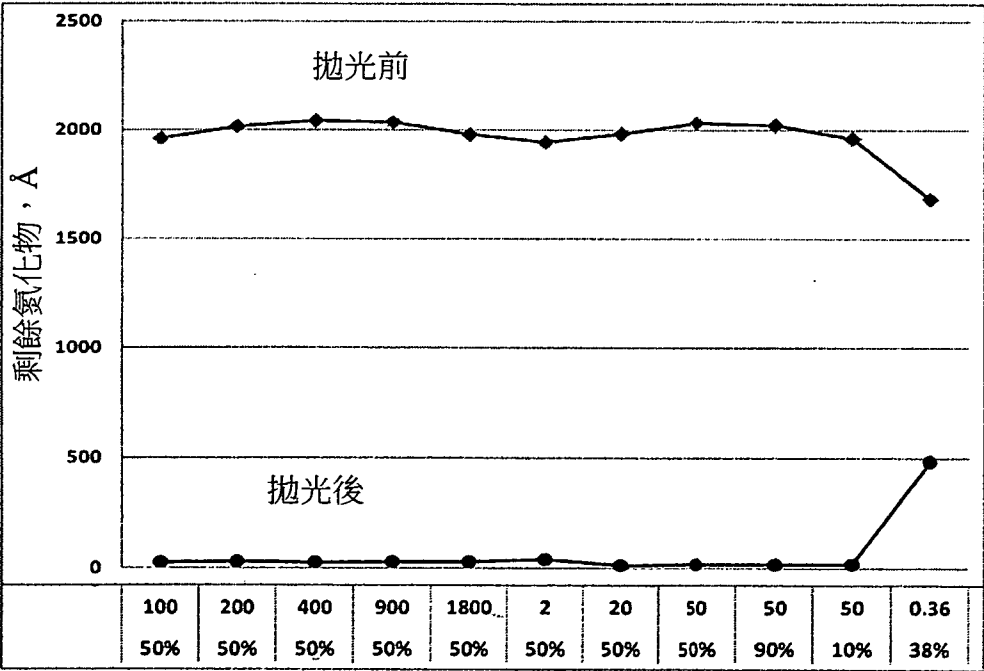


圖 8

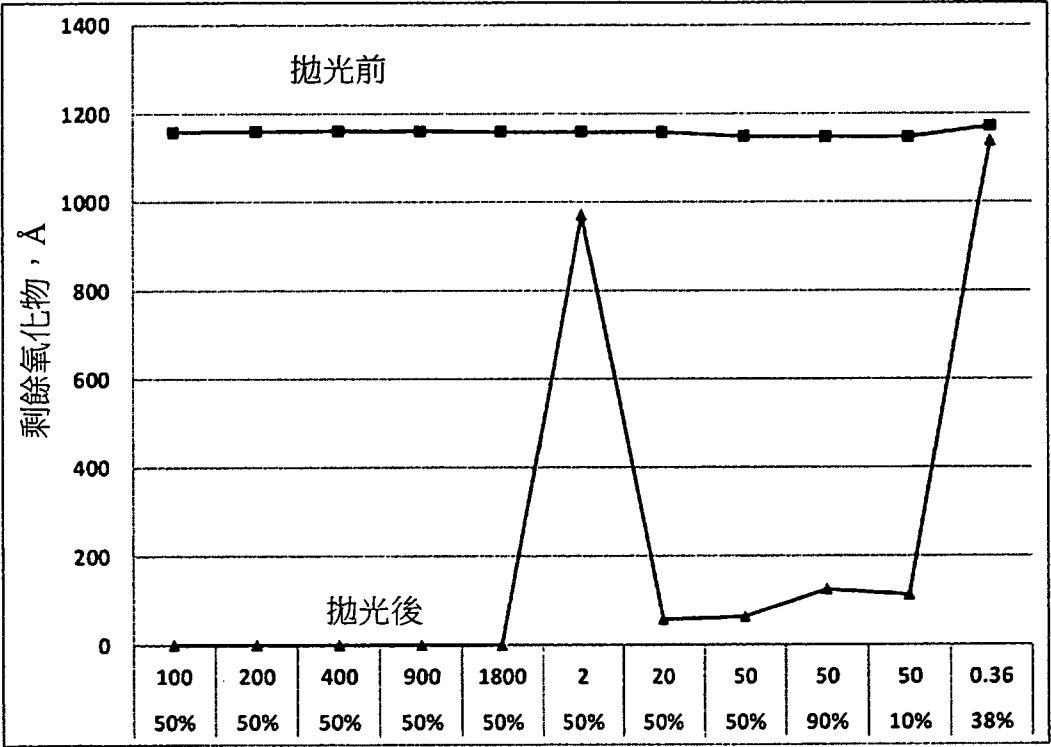


圖 9