



(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 I506127 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099111244

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 12 日

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

H01L21/304 (2006.01)

(30)優先權：2009/04/29 美國

12/432,021

(71)申請人：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：劉振東 LIU, ZHENDONG (CN)；郭毅 GUO, YI (CN)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

CN 101397481A

JP 2005-101545AA

JP 2007-251141A

JP 2008-244450A

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

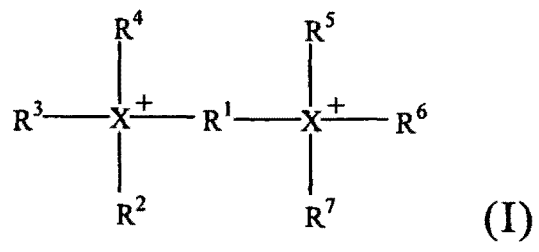
化學機械研磨基板之方法

A METHOD FOR CHEMICAL MECHANICAL POLISHING A SUBSTRATE

(57)摘要

本發明係關於一種用於化學機械研磨基板之方法，包括：提供基板，其中，該基板包括二氧化矽；提供化學機械研磨組成物，其中，該化學機械研磨組成物包括：水、研磨劑、式(I)所示之雙四級陽離子、以及視需要之烷基四級銨化合物；提供化學機械研磨墊；於該化學機械研磨墊與該基板之間之介面產生動態接觸；以及將該化學機械研磨組成物分散到該化學機械研磨墊上之該化學機械研磨墊與該基板之間之介面處或附近；其中該化學機械研磨組成物具有 2 至 6 之 pH；其中該化學機械研磨組成物顯現至少 1,500 埃/分鐘(Å/min)之二氧化矽去除率。

A method for chemical mechanical polishing of a substrate, comprising: providing a substrate, wherein the substrate comprises silicon dioxide; providing a chemical mechanical polishing composition, wherein the chemical mechanical polishing composition comprises: water, an abrasive; a diquaternary cation according to formula (I); and optionally a quaternary alkylammonium compound; providing a chemical mechanical polishing pad; creating dynamic contact at an interface between the chemical mechanical polishing pad and the substrate; and dispensing the chemical mechanical polishing composition onto the chemical mechanical polishing pad at or near the interface between the chemical mechanical polishing pad and the substrate; wherein the chemical mechanical polishing composition has a pH of 2 to 6; wherein the chemical mechanical polishing composition exhibits a silicon dioxide removal rate of at least 1,500 Å/min.



發明專利說明書

102 年 4 月 1 日修正
P.1-23

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99111244

※申請日：99.04.12 ※IPC 分類：C09K 13/14 (2006.01)

H01L 21/304 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

化學機械研磨基板之方法

A METHOD FOR CHEMICAL MECHANICAL POLISHING A
SUBSTRATE

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於化學機械研磨基板之方法，包括：提供基板，其中，該基板包括二氧化矽；提供化學機械研磨組成物，其中，該化學機械研磨組成物包括：水、研磨劑、式(I)所示之雙四級陽離子、以及視需要之烷基四級銨化合物；提供化學機械研磨墊；於該化學機械研磨墊與該基板之間之介面產生動態接觸；以及將該化學機械研磨組成物分散到該化學機械研磨墊上之該化學機械研磨墊與該基板之間之介面處或附近；其中該化學機械研磨組成物具有 2 至 6 之 pH；其中該化學機械研磨組成物顯現至少 1,500 埃/分鐘($\text{\AA}/\text{min}$)之二氧化矽去除率。



三、英文發明摘要：

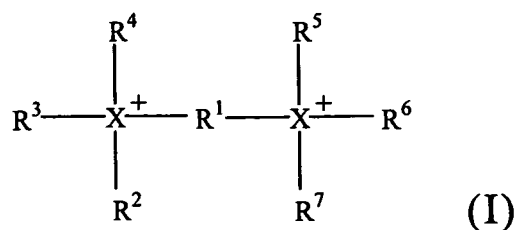
A method for chemical mechanical polishing of a substrate, comprising: providing a substrate, wherein the substrate comprises silicon dioxide; providing a chemical mechanical polishing composition, wherein the chemical mechanical polishing composition comprises: water, an abrasive; a diquaternary cation according to formula (I); and optionally a quaternary alkylammonium compound; providing a chemical mechanical polishing pad; creating dynamic contact at an interface between the chemical mechanical polishing pad and the substrate; and dispensing the chemical mechanical polishing composition onto the chemical mechanical polishing pad at or near the interface between the chemical mechanical polishing pad and the substrate; wherein the chemical mechanical polishing composition has a pH of 2 to 6; wherein the chemical mechanical polishing composition exhibits a silicon dioxide removal rate of at least 1,500 Å/min.

四、指定代表圖：本案無圖式

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體上係關於化學機械研磨之領域。特別地，本發明係關於化學機械研磨半導體材料之方法，更特別地係關於用於化學機械研磨製程之方法以去除氧化矽。

【先前技術】

晶圓製造者使用多個化學機械研磨步驟平坦化晶圓以促進生產平坦基板表面。該等平坦表面促進多層次(multiple-level)積體電路之生產而不會遭遇將電介質施加至不平坦基板上時產生之不利失真。

該化學機械研磨製程典型地實施兩個依序進行的步驟以改進研磨性能。首先，該研磨製程使用“第一步”漿體，該漿體特別設計以用於迅速去除互連金屬，如銅。在該初始銅去除步驟之後，以“第二步”漿體去除阻障層。典型地，該第二步漿體具有選擇性，以去除阻障層而不會藉由“碟化”互連金屬而不利地影響互連結構之物理結構或電學特性。該阻障之去除速率相對於金屬互連或電介質層之去除速率稱為選擇比。為了說明本發明，去除速率係指每單位時間內厚度的改變之去除速率，如埃/分鐘。

去除阻障層之後，該漿體典型地去除下層，如含氧化矽材料。為了說明本發明，含氧化矽材料包括衍生自矽烷(原矽酸四乙酯(TEOS))之材料及其他用於製造除了 SiCO 或 SiOC 之外半導體之含氧化矽塗覆。遺憾的是，以快速去除速率去除含氧化矽材料之漿體亦易於去除下層遮罩、頂

蓋、抗反射塗覆及電介質，特別是以不可接受的去除速率去除低 k 及超低 k 電介質。不受控制地去除該等下層可對積體電路之最終性能產生不利的影響。

在幾個低 k 電介質及超低 k 積體方案中，於該等電介質之頂部沈積頂蓋材料保護該等電介質不受機械損壞。之後，於頂蓋層上之遮罩層(如 TEOS)藉由以圖案化蝕刻製程去除該遮罩層而在積體電路內定義電介質或互連金屬之區域。蝕刻之後，阻障層覆蓋基板，之後以金屬層(如銅)填充通道或通孔。對於有效的 CMP，該等半導體積體方案典型地需要以低度碟化金屬互連且最小量去除底部頂蓋層而選擇性去除遮罩層，如 TEOS 遮罩層。然而，對於某些積體方案，有利的是亦去除較低的頂蓋層並停止於低 k 電介質上。

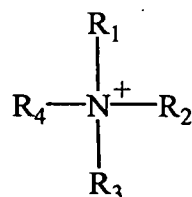
由於含氧化矽層(如 TEOS)具有高於低 k 及超低 k 材料之電介質含量，因此可取的是使該等 TEOS 層盡可能地薄以使晶圓之低效電介質含量固定。然而，由於較厚的 TEOS 層改進用於 CMP 積體之製程控制，所選定的最終厚度表示這兩個相互競爭的功能之間的折中。折中後所獲得的“較厚的”TEOS 層需要下述研磨組成物：具有受控制的互連金屬去除速率之有效遮罩去除步驟。

總而言之，該等半導體積體方案需要以有效的去除速率選擇性去除含氧化矽層而停止於較低頂蓋層或該電介質上。考慮到這些因素，需要提供允許經控制之含氧化矽層去除之研磨組成物。此外，目前對以降低的缺陷率去除含

氧化矽層(如 TEOS 遮罩層)有需要。

此外，由於半導體製造者依賴於不同的積體方案及低 k/超低 k 材料，因此半導體消費者對 CMP 漿體有不同的需求。這些分歧的積體方案使得形成通用的研磨溶液變得最困難。因此，亦有效的為調節含氧化矽層、頂蓋層以及金屬互連(如銅)之去除速率以滿足多種積體方案。

一種用於去除氧化矽之研磨組成物係揭示於第 7,018,560 號美國專利案(Liu 等)。Liu 等揭示了一種水性研磨組成物，包括：用於限制互連金屬之去除之腐蝕抑制劑；酸性 pH；研磨劑顆粒；以及形成具下列結構之含有機銨鹽：



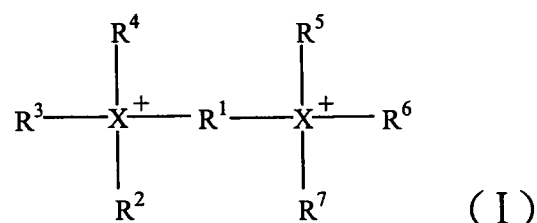
其中 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 為自由基， R_1 為具有 2 個至 15 個碳原子之碳鏈長度之未經取代之芳基、烷基、芳烷基或烷芳基，該含有機銨鹽具有一濃度係加速二氧化矽去除且降低至少一種選自 SiC、SiCN、 Si_3N_4 及 SiCO 所組成群組之塗覆之去除，且至少一種研磨壓力小於 21.7 千帕(kPa)。

仍然需要能選擇性去除氧化矽之化學機械研磨(CMP)組成物。

【發明內容】

於本發明之一方面，提供一種用於化學機械研磨基板之方法，包括：提供基板，其中該基板包括二氧化矽；提

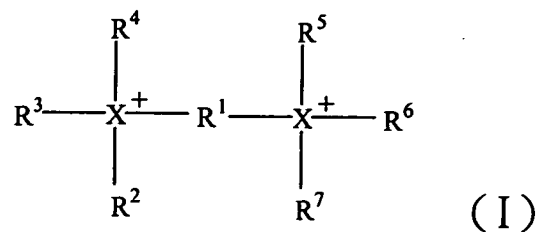
供化學機械研磨組成物，其中該化學機械研磨組成物包括：水；0.1 至 30 重量%之平均粒徑 $\leq 100\text{nm}$ 之研磨劑；0.005 至 0.5 重量%之式(I)所示之雙四級陽離子(diquaternary cation)：



其中，每個 X 係獨立選自 N 及 P；其中 R^1 為具有 1 個至 15 個碳原子之碳鏈長度之飽和或不飽和之視需要經取代之芳基、烷基、芳烷基或烷芳基；以及其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 之各者係獨立選自具有 1 個至 15 個碳原子之碳鏈長度之飽和或不飽和之視需要經取代之芳基、烷基、芳烷基或烷芳基；以及 0 至 0.1 重量%之烷基四級銨化合物(quaternary alkylammonium compound)；提供化學機械研磨墊；以 0.1 至 5 磅/平方英寸(psi)之下壓力於該化學機械研磨墊與該基板之間之介面產生動態接觸；將該化學機械研磨組成物分散到該化學機械研磨墊上之該化學機械研磨墊與該基板之間之介面或附近；其中該化學機械研磨組成物具有 2 至 6 之 pH；以及其中該化學機械研磨組成物顯現至少 1,500 埃/分鐘($\text{\AA}/\text{min}$)之二氧化矽去除率。

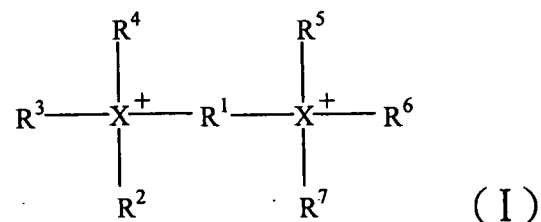
於本發明之另一方面，提供一種用於化學機械研磨基板之方法，包括：提供基板，其中該基板包括沈積於 Si_3N_4 上之二氧化矽；提供化學機械研磨組成物，其中該化學機械研磨組成物包括：水；1 至 5 重量%之具有 20 至 30 奈米

(nm)平均粒徑之膠態氧化矽研磨劑；0.02 至 0.06 重量%
之式(I)所示之雙四級陽離子：



其中，每個 X 為 N；其中 R¹ 為 C₂-C₆ 烷基；其中 R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及 R⁷ 之各者係獨立選自 C₂-C₆ 烷基；0.005 至 0.055 重量%之選自四乙基氫氧化銨及四丁基氫氧化銨之烷基四級銨化合物；提供化學機械研磨墊；以 0.1 至 5 psi 之下壓力於該化學機械研磨墊與該基板之間之介面產生動態接觸；將該化學機械研磨組成物分散到該化學機械研磨墊上之該化學機械研磨墊與該基板之間之介面或附近；其中該化學機械研磨組成物具有 3 至 4 之 pH；其中二氧化矽及氮化矽曝露於該化學機械研磨組成物；其中該化學機械研磨組成物顯現至少 1,500 Å/min 之二氧化矽去除率；其中二氧化矽及氮化矽曝露於該化學機械研磨組成物；以及其中該化學機械研磨組成物具有至少 5 至 1 之二氧化矽對氮化矽之選擇性。

於本發明之另一方面，提供一種用於化學機械研磨基板之方法，包括：提供基板，其中該基板包括沈積於 Si₃N₄ 上之二氧化矽；提供化學機械研磨組成物，其中該化學機械研磨組成物包括：水；1 至 5 重量%之具有 20 至 30 奈米 (nm) 平均粒徑之膠態氧化矽膠態氧化矽研磨劑；0.02 至 0.06 重量%之式(I)所示之雙四級陽離子：



其中，每個 X 為 N；其中 R¹ 為 -(CH₂)₆-基；其中 R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及 R⁷ 個別為 -(CH₂)₃CH₃ 基；0.005 至 0.055 重量%之選自四乙基氫氧化銨及四丁基氫氧化銨之烷基四級銨化合物；提供化學機械研磨墊；以 0.1 至 5 psi 之下壓力於該化學機械研磨墊與該基板之間之介面產生動態接觸；以及將該化學機械研磨組成物分散到該化學機械研磨墊上之該化學機械研磨墊與該基板之間之介面處或附近；其中該化學機械研磨組成物具有 3 至 4 之 pH；其中二氧化矽及氮化矽曝露於該化學機械研磨組成物；其中在 200 mm 研磨機以平台速度為 93 轉/分鐘，載體速度為 87 轉/分鐘，化學機械研磨組成物流速為 200 ml/min，以及垂直下壓力為 3 psi 下，該化學機械研磨組成物顯現至少 2,000 Å/min 之二氧化矽去除率，其中該化學機械研磨墊包括含有聚合物中空芯微粒之聚胺酯研磨層以及浸漬聚胺酯之不織布輔助墊；其中二氧化矽及氮化矽曝露於該化學機械研磨組成物；其中該化學機械研磨組成物具有至少 5 至 1 之二氧化矽對 Si₃N₄ 之選擇性。

【實施方式】

選擇用於本發明之化學機械研磨方法之化學機械研磨組成物之特定配方為獲得目標二氧化矽去除率的關鍵。

適合用於本發明之化學機械研磨方法之化學機械研

磨用之基板包括半導體基板，該半導體基板具有沈積於其上之二氧化矽。較佳地，該基板具有沈積於至少一種 SiC、SiCN、Si₃N₄、SiCO 及多晶矽上之二氧化矽。更佳地，該基板具有沈積於 Si₃N₄ 上之二氧化矽。

適合用於本發明之化學機械研磨方法所使用之化學機械研磨組成物之研磨劑包括無機氧化物、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、聚合顆粒以及包括至少一種上述成分之混合物。適當的無機氧化物包括氧化矽(SiO₂)、氧化鋁(Al₂O₃)、氧化鋯(ZrO₂)、氧化鈾(CeO₂)、氧化錳(MnO₂)、氧化鈦(TiO₂)或包括至少一種上述氧化物之組合。有需要的話，亦可視需要使用這些無機氧化物之改質形式，例如塗覆有機聚合物之無機氧化物顆粒及塗覆無機物顆粒。適當的金屬碳化物、硼化物及氮化物包括碳化矽、氮化矽、碳氮化矽(SiCN)、碳化硼、碳化鎢、碳化鋯、硼化鋁、碳化鈮、碳化鈦或包括至少一種上述金屬碳化物、硼化物及氮化物之組合。較佳地，該研磨劑為膠態氧化矽研磨劑。適合用於本發明之化學機械研磨方法之膠態氧化矽研磨劑含有至少一種燻矽(fumed silica)、沈澱之氧化矽及聚結之氧化矽。

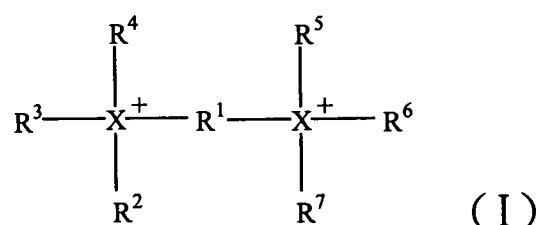
本發明之化學機械研磨方法所使用之化學機械研磨組成物中之研磨劑較佳具有≤ 100nm 之平均粒徑；更佳為 1 至 100nm。於本發明之某些具體實施方式中，該研磨劑為膠態氧化矽研磨劑且具有≤ 100nm，更佳為 1 至 100nm，又更佳為 10 至 40nm，再更佳為 10 至 30nm，最佳為 20 至 30nm。

之平均粒徑。

本發明之化學機械研磨方法所使用之化學機械研磨組成物之研磨劑較佳含有 0.1 至 30 重量%，更佳為 0.1 至 20 重量%，再更佳為 1 至 20 重量%，又更佳為 1 至 10 重量%，最佳為 1 至 5 重量%之研磨劑。

較佳地，本發明之化學機械研磨方法所使用之化學機械研磨組成物包括具有 1 至 50nm 之平均粒徑之膠態氧化矽研磨劑。更佳地，本發明之方法所使用之化學機械研磨組成物包括 1 至 5 重量%之具有 1 至 50nm 之平均粒徑之膠態氧化矽研磨劑。最佳地，本發明之方法所使用之化學機械研磨組成物包括 1 至 5 重量%之具有 20 至 30nm 之平均粒徑之膠態氧化矽研磨劑。

較佳地，本發明之化學機械研磨方法所使用之化學機械研磨組成物包括 0.005 至 0.5 重量%，更佳為 0.005 至 0.1 重量%，再更佳為 0.02 至 0.06 重量%之式(I)所示之雙四級陽離子：



其中，每個 X 係獨立選自 N 及 P，較佳地每個 X 為 N；其中 R¹ 為具有 1 個至 15 個碳原子(較佳為 2 個至 6 個碳原子)之碳鏈長度之飽和或不飽和之視需要經取代之芳基、烷基、芳烷基或烷芳基；以及其中 R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及 R⁷ 之各者係獨立選自具有 1 個至 15 個碳原子(較佳為 2 個至 6 個碳

原子)之碳鏈長度之飽和或不飽和之視需要經取代之芳基、烷基、芳烷基或烷芳基；更佳地，本發明之化學機械研磨方法所使用之化學機械研磨組成物包括 0.005 至 0.1 重量%，更佳為 0.02 至 0.06 重量%之式(I)所示之雙四級陽離子，其中，每個 X 為 N； R^1 為 $-(CH_2)_6-$ 基；其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 個別為 $-(CH_2)_3CH_3$ 基。內含式(I)所示之雙四級陽離子係提高了二氧化矽去除率。較佳地，內含雙四級陽離子亦降低了至少一種選自 SiC、SiCN、 Si_3N_4 、SiCO 及多晶矽之材料之去除率。

本發明之化學機械研磨方法所用之化學機械研磨組成物可視需要進一步包括 0 至 0.1 重量%，較佳 0.005 至 0.075 重量%，更佳 0.005 至 0.055 重量%四級銨化合物。較佳的四級銨化合物包括四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、四丙基氫氧化銨、四異丙基氫氧化銨、四環丙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、四異丁基氫氧化銨、四第三丁基氫氧化銨、四第二丁基氫氧化銨、四環丁基氫氧化銨、四戊基氫氧化銨、四環戊基氫氧化銨、四己基氫氧化銨、四環己基氫氧化銨及其混合物。最佳的四級銨化合物包括四乙基氫氧化銨(TEAH)、四甲基氫氧化銨(TMAH)及四丁基氫氧化銨(TBAH)。

包含於本發明之化學機械研磨方法所用之化學機械研磨組成物之水較佳為去離子水及蒸餾水之其中至少一者以限制偶發雜質。

本發明之化學機械研磨方法所用之化學機械研磨組

成物可視需要進一步包括額外的添加劑，該添加劑係選自分散劑、表面活性劑、緩衝劑及殺生物劑。

本發明之化學機械研磨方法所用之化學機械研磨組成物可視需要不含腐蝕抑制劑。用於此處及所附申請專利範圍中之術語“不含腐蝕抑制劑”意指該化學機械研磨組成物不含有苯并三唑、1,2,3-苯并三唑、5,6-二甲基-1,2,3-苯并三唑、1-(1,2-二羧基乙基)苯并三唑、1-[N,N-雙(羥基乙基)胺基甲基]苯并三唑、或 1-(羥基甲基)胺基甲基]苯并三唑。

本發明之化學機械研磨方法所用之化學機械研磨組成物不含氧化劑。用於此處及所附申請專利範圍中之術語“不含氧化劑”意指該化學機械研磨組成物不含有諸如過氧化氫、過硫酸鹽(如單過硫酸銨及二過硫酸鉀)及高碘酸鹽(如高碘酸鉀)之氧化劑。

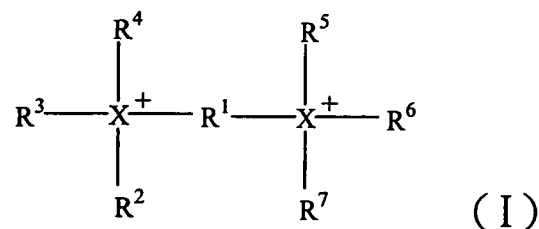
本發明之化學機械研磨方法所用之化學機械研磨組成物於 pH 2 至 6 提供效力。最佳地，本發明所用之化學機械研磨組成物於 pH 3 至 5 提供效力。最佳地，所使用的化學機械研磨組成物於 pH 3 至 4 提供效力。適合用於調節該化學機械研磨組成物之 pH 之酸包括，例如磷酸、硝酸、硫酸及鹽酸。適合用於調節該化學機械研磨組成物之 pH 之鹼包括，例如氫氧化銨及氫氧化鉀。

本發明之化學機械研磨方法所用之化學機械研磨組成物於研磨條件下顯現超過 Si_3N_4 去除率之二氧化矽去除率。較佳地，所使用的化學機械研磨組成物於研磨條件下

所顯現的二氧化矽對 Si_3N_4 去除率之選擇性係 $\geq 5:1$ 。更佳地，所使用的化學機械研磨組成物所顯現的二氧化矽對 Si_3N_4 去除率之選擇性係 $\geq 6:1$ 。

較佳地，本發明之化學機械研磨方法所用之化學機械研磨組成物顯現 $\geq 1,500 \text{ \AA}/\text{min}$ 之二氧化矽去除率，更佳為 $1,800 \text{ \AA}/\text{min}$ ，最佳為 $2,000 \text{ \AA}/\text{min}$ 。

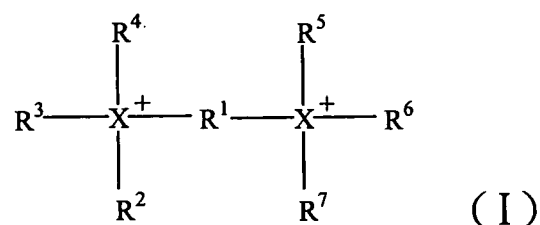
較佳地，本發明之化學機械研磨方法所用之化學機械研磨組成物包括水；0.1 至 30 重量%，較佳為 0.1 至 20 重量%，更佳為 1 至 20 重量%，再更佳為 1 至 10 重量%，最佳為 1 至 5 重量%之研磨劑，該研磨劑具有 $\leq 100\text{nm}$ ，較佳為 1 至 100nm ，更佳為 10 至 40nm ，再更佳為 10 至 30nm ，最佳為 20 至 30nm 之平均粒徑；0.005 至 0.5 重量%，較佳為 0.005 至 0.1 重量%，更佳為 0.02 至 0.06 重量%之式(I)所示之雙四級陽離子：



其中，每個 X 係獨立選自 N 及 P，較佳地每個 X 為 N；其中 R^1 為具有 1 個至 15 個碳原子之碳鏈長度之飽和或不飽和之視需要經取代之芳基、烷基、芳烷基或烷芳基，較佳地 R^1 為 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 烷基；以及其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 之各者係獨立選自具有 1 個至 15 個碳原子之碳鏈長度之飽和或不飽和之視需要經取代之芳基、烷基、芳烷基或烷芳基，較佳地 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 之各者係獨立選自 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 烷基；

以及 0 至 0.1 重量%，較佳為 0.005 至 0.075 重量%，更佳為 0.005 至 0.055 重量%之烷基四級銨化合物；其中該化學機械研磨組成物顯現 $\geq 1,500 \text{ \AA}/\text{min}$ ，較佳為 $1,800 \text{ \AA}/\text{min}$ ，更佳為 $\geq 2,000 \text{ \AA}/\text{min}$ 之二氧化矽去除率。

本發明之化學機械研磨方法包括：提供基板，其中該基板包括二氧化矽，較佳包括二氧化矽及 SiC、SiCN、Si₃N₄、SiCO 及多晶矽之其中至少一者，更佳包括沈積於氮化矽之二氧化矽；提供化學機械研磨組成物，其中該化學機械研磨組成物包括：水；0.1 至 30 重量%，較佳為 0.1 至 20 重量%，更佳為 1 至 20 重量%，再更佳為 1 至 10 重量%，最佳為 1 至 5 重量%之研磨劑，該研磨劑具有 $\leq 100\text{nm}$ ，較佳為 1 至 100nm，更佳為 10 至 40nm，再更佳為 10 至 30nm，最佳為 20 至 30nm 之平均粒徑；0.005 至 0.5 重量%，較佳為 0.005 至 0.1 重量%，更佳為 0.02 至 0.06 重量%之式(I)所示之雙四級陽離子：

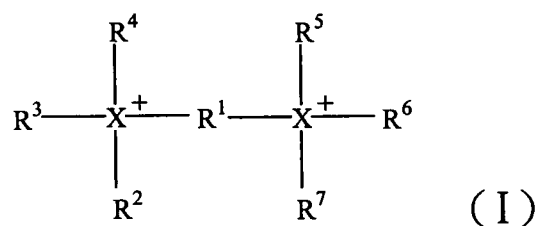


其中，每個 X 係獨立選自 N 及 P，較佳地每個 X 為 N；其中 R¹ 為具有 1 個至 15 個碳原子之碳鏈長度之飽和或不飽和之視需要經取代之芳基、烷基、芳烷基或烷芳基，較佳地 R¹ 為 C₂-C₆ 烷基；以及其中 R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及 R⁷ 之各者係獨立選自具有 1 個至 15 個碳原子之碳鏈長度之飽和或不飽和之視需要經取代之芳基、烷基、芳烷基或烷芳基，較佳

地 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 之各者係獨立選自 C_2-C_6 烷基；以及 0 至 0.1 重量%，較佳為 0.005 至 0.075 重量%，更佳為 0.005 至 0.055 重量%之烷基四級銨化合物；提供化學機械研磨墊；以 0.1 至 5 psi(較佳為 0.1 至 3 psi)之下壓力於該化學機械研磨墊與該基板之間之介面產生動態接觸；以及將該化學機械研磨組成物分散到該化學機械研磨墊上之該化學機械研磨墊與該基板之間之介面處或附近；其中該化學機械研磨組成物具有 2 至 6，較佳 3 至 5，最佳 3 至 4 之 pH；其中二氧化矽及氮化矽曝露於該化學機械研磨組成物；以及其中該化學機械研磨組成物顯現 $\geq 1,500 \text{ \AA}/\text{min}$ 之，較佳 $1,800 \text{ \AA}/\text{min}$ ，最佳 $\geq 2,000 \text{ \AA}/\text{min}$ 之二氧化矽去除率。較佳地，所使用的該化學機械研磨組成物進一步顯現 $\geq 5:1$ ，較佳 $\geq 6:1$ 之二氧化矽對氮化矽之選擇性。較佳地，用於該化學機械研磨組成物之研磨劑為膠態氧化矽，且在 200 mm 研磨機以平台速度為 93 轉/分鐘，載體速度為 87 轉/分鐘，化學機械研磨組成物流速為 200ml/min，以及垂直下壓力為 3 psi 下，所使用的該化學機械研磨組成物顯現至少 $1,500 \text{ \AA}/\text{min}$ ，更佳至少 $1,800 \text{ \AA}/\text{min}$ ，最佳至少 $2,000 \text{ \AA}/\text{min}$ 之二氧化矽去除率，其中該化學機械研磨墊包括含有聚合物中空芯微粒之聚胺酯研磨層以及浸漬聚胺酯之不織布輔助墊(如可獲得自 Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc. 之 IC1010 A2 研磨墊)。

較佳地，本發明之化學機械研磨方法包括：提供基

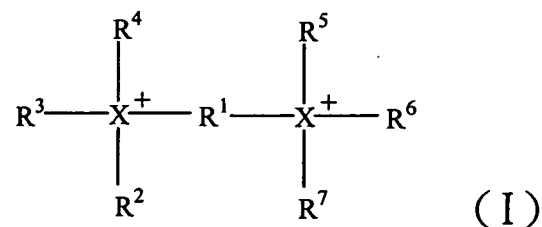
板，其中該基板包括二氧化矽及氮化矽，較佳地包括沈積於氮化矽上之二氧化矽；提供化學機械研磨組成物，包括：水；1 至 5 重量%之具有平均粒徑為 20 至 30 nm 之膠態氧化矽研磨劑；0.02 至 0.06 重量%之式(I)所示之雙四級陽離子：



其中，每個 X 為 N；其中 R¹ 選自 C₄-C₁₀ 烷基；以及其中 R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及 R⁷ 係獨立選自 C₂-C₆ 烷基；以及 0 至 0.1 重量%，較佳為 0.005 至 0.075 重量%，更佳為 0.005 至 0.055 重量%之烷基四級銨化合物；提供化學機械研磨墊；以 0.1 至 5 psi(較佳為 0.1 至 3 psi)之下壓力於該化學機械研磨墊與該基板之間之介面產生動態接觸；以及將該化學機械研磨組成物分散到該化學機械研磨墊上之該化學機械研磨墊與該基板之間之介面處或附近；其中該化學機械研磨組成物具有 2 至 6，較佳 3 至 5，最佳 3 至 4 之 pH；其中二氧化矽及氮化矽曝露於該化學機械研磨組成物；以及其中該化學機械研磨組成物顯現 ≥ 5:1，較佳 ≥ 6:1 之二氧化矽對氮化矽之選擇性。較佳地，用於本發明之化學機械研磨方法所用之化學機械研磨組成物之研磨劑為膠態氧化矽，且在 200 mm 研磨機以平台速度為 93 轉/分鐘，載體速度為 87 轉/分鐘，化學機械研磨組成物流速為 200ml/min，以及垂直下壓力為 3 psi 下，所使用的該化學機械研磨組成物

顯現至少 1,500 Å/min，更佳至少 1,800 Å/min，最佳 2,000 Å/min 之二氧化矽去除率，其中該化學機械研磨墊包括含有聚合物中空芯微粒之聚胺酯研磨層以及浸漬聚胺酯之不織布輔助墊(如可獲得自 Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc. 之 IC1010 A2 研磨墊)。

較佳地，本發明之化學機械研磨方法包括：提供基板，其中該基板包括二氧化矽及氮化矽，較佳包括沈積於氮化矽上之二氧化矽；提供化學機械研磨組成物，其中該化學機械研磨組成物包括：水；1 至 5 重量%之具有平均粒徑為 20 至 30 nm 之膠態氧化矽研磨劑；0.02 至 0.06 重量%之式 (I) 所示之雙四級陽離子：



其中，每個 X 為 N；其中 R¹ 為 -(CH₂)₆-烷基；以及其中 R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及 R⁷ 個別為 -(CH₂)₃CH₃ 基；以及 0.005 至 0.055 重量%之選自四乙基氫氧化銨及四丁基氫氧化銨之烷基四級銨化合物；提供化學機械研磨墊；以 0.1 至 3 psi 之下壓力於該化學機械研磨墊與該基板之間之介面產生動態接觸；以及將該化學機械研磨組成物分散到該化學機械研磨墊上之該化學機械研磨墊與該基板之間之介面處或附近；其中該化學機械研磨組成物具有 3 至 4 之 pH；其中二氧化矽及氮化矽曝露於該化學機械研磨組成物；以及其中該化學機械研磨組成物顯現 ≥ 5:1，較佳 ≥ 6:1 之二氧化矽對氮

化矽之選擇性。較佳地，用於本發明之化學機械研磨方法所用之化學機械研磨組成物之研磨劑為膠態氧化矽，且在 200mm 研磨機以平台速度為 93 轉/分鐘，載體速度為 87 轉/分鐘，化學機械研磨組成物流速為 200ml/min，以及垂直下壓力為 3 psi 下，所使用的該化學機械研磨組成物顯現至少 1,500 Å/min，更佳至少 1,800 Å/min，最佳至少 2,000 Å/min 之二氧化矽去除率，其中該化學機械研磨墊包括含有聚合物中空芯微粒之聚胺酯研磨層以及浸漬聚胺酯之不織布輔助墊(如可獲得自 Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc. 之 IC1010 A2 研磨墊)。

本發明之某些實施方式將於下列實施例中詳細說明。
比較例 C1 至 C4 及實施例 A1 至 A20

化學機械研磨組成物之製備

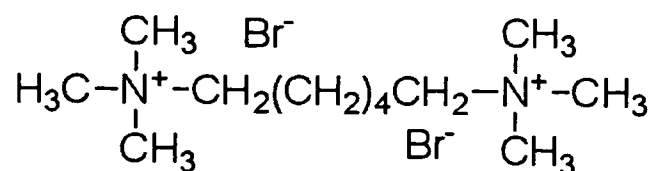
用於研磨實施例 PC1 至 PC4 及 PA1 至 PA20(之化學機械研磨組成物即分別為化學機械研磨組成物 C1 至 C4 及 A1 至 A20)藉由以下方法製備：按照表 1 之量組合各組份，以及以所示磷酸或硝酸調節該組成物之 pH 至表 1 所列之最終 pH。

表 1

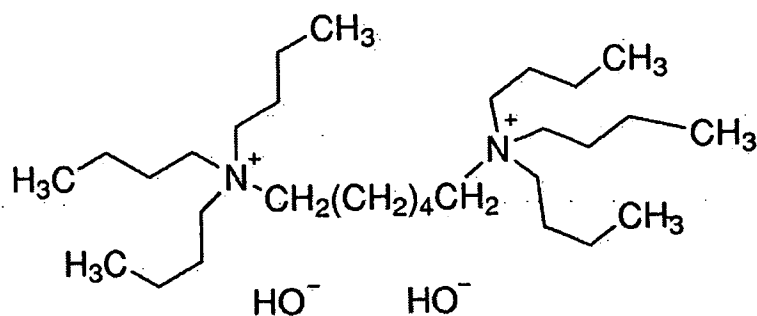
實施例#	研磨劑* (重量%)	HMB (重量%)	HBHMAH (重量%)	TBAH (重量%)	TEAH (重量%)	H ₃ PO ₄ HNO ₃	pH
C1	4	--	--	--	--	HNO ₃	4
C2	4	--	--	0.085	--	H ₃ PO ₄	2.6
C3	4	--	--	0.085	--	H ₃ PO ₄	3
C4	4	--	--	0.085	--	HNO ₃	3.4
A1	4	--	0.015	--	--	H ₃ PO ₄	4
A2	4	--	0.025	--	--	H ₃ PO ₄	4
A3	4	--	0.035	--	--	H ₃ PO ₄	4
A4	4	--	0.050	--	--	H ₃ PO ₄	4
A5	4	--	0.025	--	--	HNO ₃	3.5
A6	4	0.033	--	--	--	H ₃ PO ₄	4
A7	4	0.033	--	--	--	HNO ₃	4
A8	4	0.066	--	--	--	H ₃ PO ₄	4
A9	4	0.033	--	--	--	H ₃ PO ₄	3.5
A10	4	--	0.01	--	--	HNO ₃	4
A11	4	--	0.025	--	--	HNO ₃	4
A12	4	--	0.050	--	--	HNO ₃	4
A13	4	--	0.010	--	--	HNO ₃	3.4
A14	4	--	0.025	--	--	HNO ₃	3.4
A15	4	--	0.050	--	--	HNO ₃	3.4
A16	4	--	0.025	0.025	--	HNO ₃	3.6
A17	4	--	0.025	0.050	--	HNO ₃	3.6
A18	4	--	0.025	--	0.025	HNO ₃	3.6
A19	4	--	0.035	0.035	--	HNO ₃	3.6
A20	6	--	0.035	0.035	--	HNO ₃	3.6

研磨劑：由 AZ Electronic Materials 製造的 Klebosol™
PL1598-B25 漿

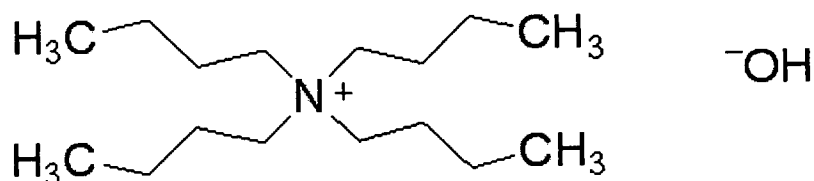
HMB：獲得自 Sigma-Aldrich Co. (Sigma 級)之六甲溴銨：



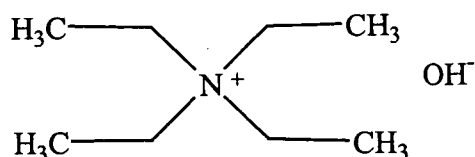
HBHMAH：獲得自 Sigma-Aldrich Co. (Purum 級)六丁基環
己烷二氫氧化二銨(hexabutylhexamethylenediammonium
dihydroxide)：



TBAH：獲得自 Sachem, Inc. 之四丁基氫氧化銨：



TEAH：獲得自 Sachem, Inc. 之四乙基氫氧化銨：



比較例 PC2 至 PC3 及實施例 PA1 至 PA9 及 PA16 至 PA20
化學機械研磨實驗

使用比較例 C2 至 C3 及實施例 A1 至 A9 及實施例 A16 至 A20 所製備的化學機械研磨組成物進行二氧化矽去除率研磨測試。具體而言，測試表 1 所示之 C2 至 C3、A1 至 A9 及 A16 至 A20 之各個化學機械研磨組成物之二氧化矽去除率。該等二氧化矽去除率實驗使用 Strasbaugh Model 6EC 研磨機及 IC1010™ 聚胺酯研磨墊(商業上可獲得自 Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.)於具有於矽基板上之二氧化矽膜之 8 英寸空白晶圓上進行，下壓力為 20.7 kPa，化學機械研磨組成物流速為 200ml/min，轉臺轉速為 93rpm，載體轉速為 87rpm。二氧化矽去除率藉由使用 Jordan Valley JVX-5200T 測量工具，於研磨之前及之

後測量膜厚度而確定。二氧化矽去除率實驗結果如表 2 所示。

表 2

研磨實施例#	研磨組成物	SiO ₂ 去除率 (Å/min)
PC2	C2	1560
PC3	C3	1864
PA1	A1	1167
PA2	A2	2045
PA3	A3	1972
PA4	A4	2062
PA5	A5	2120
PA6	A6	1698
PA7	A7	1688
PA8	A8	1355
PA9	A9	798
PA16	A16	2114
PA17	A17	2279
PA18	A18	2275
PA19	A19	2293
PA20	A20	2452

比較例 PC1 及實施例 PA10、PA12-13 及 PA15

化學機械研磨實驗

使用比較例 C1 及實施例 A10、A12-13 及 A15 所製備的化學機械研磨組成物進行二氧化矽去除率研磨測試。具體而言，測試表 1 所示之 C1、A10、A12-A13 及 A15 之各化學機械研磨組成物之二氧化矽去除率。該等二氧化矽去除率實驗使用 Applied Materials, Inc. Mirra 200mm 研磨

機及 IC1010™ 聚胺酯研磨墊(商業上可獲得自 Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.)於具有於矽基板上之二氧化矽膜之 8 英寸空白晶圓上進行，下壓力為 20.7kPa，化學機械研磨組成物流速為 200ml/min，轉臺轉速為 93rpm，載體轉速為 87rpm。二氧化矽去除率藉由使用 Jordan Valley J VX-5200T 測量工具，在研磨之前及之後測量膜厚度而確定。二氧化矽去除率實驗結果如表 3 所示。

表 3

研磨實施例#	研磨組成物	SiO ₂ 去除率 (Å/min)
PC1	C1	112
PA10	A10	1414
PA12	A12	2107
PA13	A13	1778
PA15	A15	2121

比較例 SC4 及實施例 SA11 & SA14

化學機械研磨實驗

使用比較例 C4 及實施例 A11 及 A14 所製備的化學機械研磨組成物進行二氧化矽對氮化矽之選擇性之研磨測試。具體而言，測試表 1 所示之 C4、A11 及 A14 之個別化學機械研磨組成物之二氧化矽去除率及氮化矽去除率。

該等二氧化矽去除率實驗使用 Applied Materials, Inc. Mirra 200mm 研磨機及 IC1010™ 聚胺酯研磨墊(商業上可獲得自 Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.)於具有於矽基板上之二氧化矽膜之 8 英寸空白晶圓

上進行，下壓力為 20.7kPa，化學機械研磨組成物流速為 200ml/min，轉臺轉速為 93rpm，載體轉速為 87rpm。二氧化矽去除率藉由使用 Jordan Valley J VX-5200T 測量工具，在研磨之前及之後測量膜厚度而確定。二氧化矽去除率實驗結果如表 4 所示。

該等氮化矽去除率實驗使用 Applied Materials, Inc. Mirra 200mm 研磨機及 IC1010™ 聚胺酯研磨墊在與上述二氧化矽膜晶圓之相同研磨條件下於具有於矽基板上之 Si_3N_4 膜之 8 英寸空白晶圓上進行。 Si_3N_4 去除率藉由使用 Jordan Valley J VX-5200T 測量工具，在研磨之前及之後測量膜厚度而確定。 Si_3N_4 去除率實驗結果如表 4 所示。

使用所測量到的二氧化矽及氮化矽去除率計算表 1 所示之 C4、A11 及 A14 之個別化學機械研磨組成物之二氧化矽對氮化矽之選擇性(即氮化矽去除率除以二氧化矽去除率)。所計算的選擇性如表 4 所示。

表 4

選擇性實施例#	研磨組成物	SiO_2 去除率 (Å/min)	Si_3N_4 去除率 (Å/min)	SiO_2 對 Si_3N_4 選擇性
SC4	C4	1893	373	5.1
SA11	A11	1994	234	8.5
SA14	A14	2071	319	6.6

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

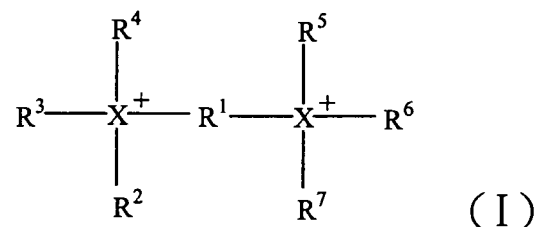
104 年 3 月 04 日修正

七、申請專利範圍：

1. 一種化學機械研磨基板之方法，包括：

提供基板，其中，該基板包括二氧化矽及 SiC、SiCN、Si₃N₄、SiCO 及多晶矽之其中至少一者；

提供化學機械研磨組成物，其中，該化學機械研磨組成物包括：水、1 至 5 重量%之具有 20 至 30 奈米(nm) 平均粒徑之膠態氧化矽研磨劑；0.02 至 0.06 重量%之式(I)所示之雙四級陽離子：



其中，每個 X 係獨立選自 N 及 P；

其中 R¹ 為 C₂-C₆ 伸烷基；以及

其中 R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及 R⁷ 之各者係獨立選自 C₂-C₆ 烷基；以及

0 至 0.1 重量%之烷基四級銨化合物；

提供化學機械研磨墊；

以 0.1 至 5 psi 之下壓力於該化學機械研磨墊與該基板之間之介面產生動態接觸；以及

將該化學機械研磨組成物分散到該化學機械研磨墊上之該化學機械研磨墊與該基板之間之介面處或附近以自該基板選擇性去除二氧化矽；

其中該化學機械研磨組成物具有 3 至 5 之 pH；以及其中該化學機械研磨組成物顯現至少 1,500 埃/分鐘

(Å/min)之二氧化矽去除率。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該化學機械研磨組成物不含腐蝕抑制劑。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，在 200mm 研磨機以平台速度為 93 轉/分鐘，載體速度為 87 轉/分鐘，化學機械研磨組成物流速為 200ml/min，以及垂直下壓力為 3psi 下，該化學機械研磨組成物顯現至少 1,500 Å/min 之二氧化矽去除率，其中該化學機械研磨墊包括含有聚合物中空芯微粒之聚胺酯研磨層以及浸漬聚胺酯之不織布輔助墊。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該基板進一步包括 Si_3N_4 ；其中該研磨劑為膠態氧化矽；其中在 200mm 研磨機以平台速度為 93 轉/分鐘，載體速度為 87 轉/分鐘，化學機械研磨組成物流速為 200ml/min，以及垂直下壓力為 3 psi 下，該化學機械研磨組成物顯現至少 1,500 Å/min 之二氧化矽去除率，其中該化學機械研磨墊包括含有聚合物中空芯微粒之聚胺酯研磨層以及浸漬聚胺酯之不織布輔助墊。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，所提供之該基板包括沈積於氮化矽上二氧化矽；其中所提供之該化學機械研磨組成物具有 0.005 至 0.055 重量%之選自四乙基氫氧化銨及四丁基氫氧化銨之烷基四級銨化合物；其中，所施加之該下壓力為 0.1 至 3 psi；其中，該二氧化矽及該氮化矽係曝露於該化學機械研磨組成物；以及

其中，該化學機械研磨組成物具有至少 5 比 1 之二氧化矽對氮化矽之選擇性。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中，在 200mm 研磨機以平台速度為 93 轉/分鐘，載體速度為 87 轉/分鐘，化學機械研磨組成物流速為 200ml/min，以及垂直下壓力為 3 psi 下，該化學機械研磨組成物顯現至少 2,000 Å/min 之二氧化矽去除率，其中該化學機械研磨墊包括含有聚合物中空芯微粒之聚胺酯研磨層以及浸漬聚胺酯之不織布輔助墊。