



(21)申請案號：106135396

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 17 日

(51)Int. Cl. : C09G1/02 (2006.01)
 H01L21/306 (2006.01)
 H01L21/321 (2006.01)

C09K3/14 (2006.01)
 H01L21/3105(2006.01)

(30)優先權：2016/10/17 美國

62/409,247

(71)申請人：美商卡博特微電子公司(美國) CABOT MICROELECTRONICS CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：帕歷喀喇 古底厄多 蘇諦 PALLIKKARA KUTTIATOOR, SUDEEP (IN)；漢密爾頓 查爾斯 HAMILTON, CHARLES (US)；達克利 凱文 P DOCKERY, KEVIN P. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：2 共 38 頁

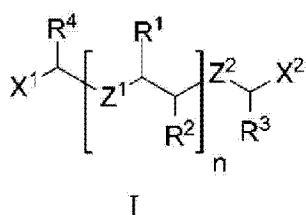
(54)名稱

具有改善之凹陷及圖案選擇性之對氧化物及氮化物有選擇性之 CMP 組成物

CMP COMPOSITIONS SELECTIVE FOR OXIDE AND NITRIDE WITH IMPROVED DISHING AND PATTERN SELECTIVITY

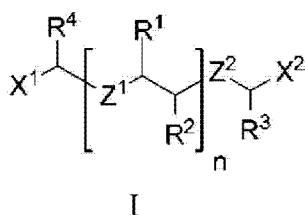
(57)摘要

本發明提供一種化學機械拋光組成物，其含有鈰氧化物研磨劑、聚羥基芳族羧酸、式 I 之離子聚合物：



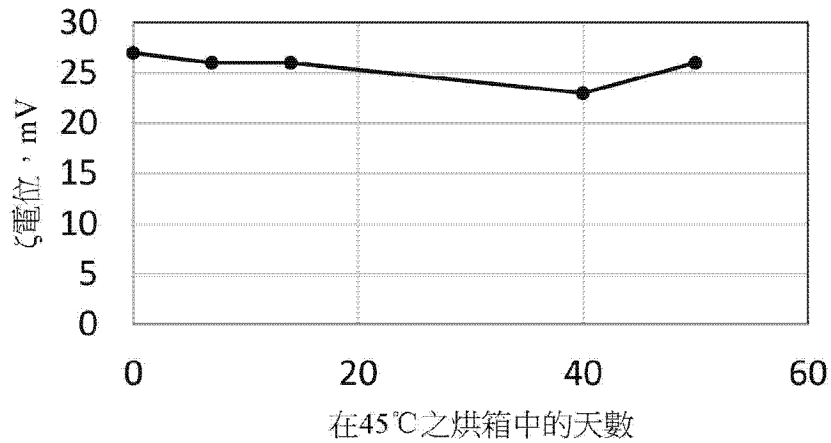
其中 X¹ 及 X²、Z¹ 及 Z²、R¹、R²、R³ 及 R⁴ 以及 n 如本文所定義，以及水，其中該拋光組成物具有約 1 至約 4.5 之 pH 值。本發明進一步提供一種使用本發明之化學機械拋光組成物對基板進行化學機械拋光的方法。該基板通常含有氧化矽、氮化矽及/或多晶矽。

The invention provides a chemical-mechanical polishing composition containing a ceria abrasive, a polyhydroxy aromatic carboxylic acid, an ionic polymer of formula I:



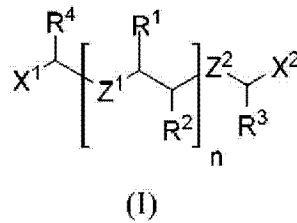
wherein X^1 and X^2 , Z^1 and Z^2 , R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 , and n are as defined herein, and water, wherein the polishing composition has a pH of about 1 to about 4.5. The invention further provides a method of chemically-mechanically polishing a substrate with the inventive chemical-mechanical polishing composition. Typically, the substrate contains silicon oxide, silicon nitride, and/or polysilicon.

指定代表圖：



【圖1】

特徵化學式：



【發明說明書】

【中文發明名稱】

具有改善之凹陷及圖案選擇性之對氧化物及氮化物有選擇性之CMP組成物

【英文發明名稱】

CMP COMPOSITIONS SELECTIVE FOR OXIDE AND NITRIDE WITH IMPROVED DISHING AND PATTERN SELECTIVITY

【技術領域】

本發明係關於可提供氧化矽、氮化矽及多晶矽之所需選擇性且具有適合移除速率、低缺陷率及適合凹陷效能的拋光組成物及方法。

【先前技術】

用於對基板表面進行平坦化或拋光之組成物及方法係此項技術中熟知的。拋光組成物(亦稱拋光漿料)通常含有於液體載劑中之研磨材料且藉由使表面與充滿該拋光組成物之拋光墊接觸來施加至表面。典型的研磨材料包括二氧化矽、氧化鈾、氧化鋁、氧化銦及氧化錫。拋光組成物通常與拋光墊(例如拋光布或拋光盤)結合使用。代替懸浮於拋光組成物中，或除了懸浮於拋光組成物中以外，研磨材料亦可併入拋光墊中。

作為一種用於隔離半導體裝置之元件的方法，高度關注淺槽隔離(shallow trench isolation, STI)法，其中在矽基板上形成氮化矽層，經由蝕刻或光微影形成淺槽，且沈積介電層(例如氧化物)以填充溝槽。由於以此方式形成之溝槽或管線深度有變化，通常需要於基板頂部上沈積過量介電材料以確保所有溝槽完全填滿。過量介電材料隨後通常藉由化學-機械平坦化製程來移除以暴露氮化矽層。當氮化矽層暴露時，暴露於化學機械

拋光組成物之基板的最大面積包含氮化矽，其必須接著進行拋光以達成高度平坦且均一的表面。

大體而言，過去的實踐已強調氧化物拋光優先於氮化矽拋光之選擇性。因此，氮化矽層在化學機械平坦化製程期間充當終止層，因為整體拋光速率在氮化矽層暴露時降低。多種當前漿料提供中等氧化物速率及中等選擇性，此限制其有效性。舉例而言，低至中等之拋光速率可限制產出率，而低至中等之氧化物/氮化物選擇性限制當前漿料技術用於具有較厚氮化矽塗層之較大結構的有效性。

近來，亦強調氧化物拋光優先於多晶矽拋光之選擇性。舉例而言，聲稱添加一系列BRIJ™及聚氧化乙烯界面活性劑以及PLURONIC™ L-64、HLB為15之環氧乙烷-環氧丙烷-環氧乙烷三嵌段共聚物增加氧化物與多晶矽之研磨選擇性(參看Lee等人, *Effects of Nonionic Surfactants on Oxide-to-Polysilicon Selectivity during Chemical Mechanical Polishing*, *J. Electrochem. Soc.*, 149(8): G477-G481 (2002))。另外，美國專利 6,626,968揭示氧化物與多晶矽之拋光選擇性可經由使用具有親水性及疏水性官能基之聚合物添加劑來改善，該等官能基係選自聚乙氧基甲醚、聚乙二醇、聚氧仲乙基23月桂基醚、聚丙酸、聚丙烯酸及聚醚二醇雙(醚)。

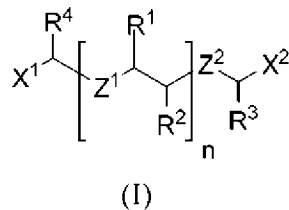
STI基板通常使用習知拋光介質及含研磨劑之拋光組成物來拋光。但是，已觀測到用習知拋光介質及含研磨劑之拋光組成物對STI基板進行拋光導致對基板表面過度拋光或在STI特徵中形成凹槽及其他地形缺陷，諸如基板表面上之微痕。過度拋光及在STI特徵中形成凹槽之此現象稱為凹陷。凹陷係不合需要的，因為基板特徵之凹陷可藉由造成電晶體與電晶體組件彼此無法隔離，藉此導致短路而不利地影響裝置製造。另外，基板過

度拋光亦可導致氧化物損失及使底層氧化物受到拋光或化學活性之損害，此不利地影響裝置品質及效能。

因此，在此項技術中仍需要可提供氧化矽、氮化矽及多晶矽之所需選擇性且具有適合移除速率、低缺陷率及適合凹陷效能的拋光組成物及方法。

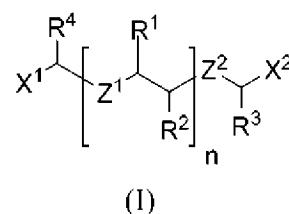
【發明內容】

本發明提供一種化學機械拋光組成物，其包含(a)濕法銻氧化物研磨劑，(b)聚羥基芳族羧酸，(c)視情況選用之式(I)之離子聚合物：



其中X¹及X²獨立地選自氫、-OH及-COOH，且其中X¹及X²中之至少一者為-COOH，Z¹及Z²獨立地為O或S，R¹、R²、R³及R⁴獨立地選自氫、C₁-C₆烷基及C₇-C₁₀芳基，且n為3至500之整數，及(d)水，其中拋光組成物具有約1至約4.5之pH值。

本發明亦提供一種對基板進行化學機械拋光之方法，其包含(i)提供基板，(ii)提供拋光墊，(iii)提供化學機械拋光組成物，該化學機械拋光組成物包含(a)濕法銻氧化物研磨劑，(b)聚羥基芳族羧酸，(c)式(I)之離子聚合物：



其中X¹及X²獨立地選自氫、-OH及-COOH，Z¹及Z²獨立地為O或S，R¹、R²、R³及R⁴獨立地選自氫、C₁-C₆烷基及C₇-C₁₀芳基，且n為3至500

之整數，及(d)水，其中拋光組成物具有約1至約4.5之pH值，(iv)使基板與拋光墊及拋光組成物接觸，(v)將拋光墊及化學機械拋光組成物相對於基板移動以研磨至少一部分基板，從而將基板拋光。

本發明進一步提供一種化學機械拋光組成物，其包含(a)濕法銻氧化物研磨劑，(b)聚羥基芳族羧酸，及(c)水，其中拋光組成物具有約1至約4.5之pH值。

本發明另外提供一種對基板進行化學機械拋光之方法，其包含(i)提供基板，(ii)提供拋光墊，(iii)提供化學機械拋光組成物，該化學機械拋光組成物包含(a)濕法銻氧化物研磨劑、(b)聚羥基芳族羧酸及(c)水，其中拋光組成物具有約1至約4.5之pH值，(iv)使基板與拋光墊及拋光組成物接觸，及(v)將拋光墊及化學機械拋光組成物相對於基板移動以研磨至少一部分基板，從而將基板拋光。

【圖式簡單說明】

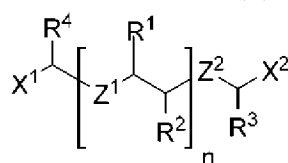
圖1圖示出例示性拋光組成物在45°C下儲存期間隨時間推移的 ζ 電位。

圖2圖示出例示性拋光組成物在45°C下儲存期間隨時間推移之濕法銻氧化物的粒徑。

【實施方式】

本發明提供一種化學機械拋光組成物，其包含以下、基本上由以下組成或由以下組成：(a)濕法銻氧化物研磨劑，(b)聚羥基芳族羧酸。

在一個實施例中，本發明進一步包含式(I)之離子聚合物：



(I)

其中 X^1 及 X^2 獨立地選自氫、-OH及-COOH，且其中 X^1 及 X^2 中之至少一者為-COOH， Z^1 及 Z^2 獨立地為O或S， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 獨立地選自氫、 C_1 - C_6 烷基及 C_7 - C_{10} 芳基，且 n 為3至500之整數，及(d)水，其中拋光組成物具有約1至約4.5之pH值。

在本發明之另一實施例中，本發明提供一種化學機械拋光組成物，其包含以下、基本上由以下組成或由以下組成：(a)濕法鈾氧化物研磨劑，(b)聚羥基芳族羧酸，及(c)非離子性聚合物。

非離子性聚合物可為熟習此項技術者已知之任何水溶性聚合物。非離子性聚合物可單獨使用，或與另一非離子性聚合物結合使用，且以任何適合之濃度使用。適用於本發明之非離子性聚合物的特定實施例包括聚乙二醇及聚乙烯醇，包括分支鏈聚乙烯醇。

化學機械拋光組成物包含鈾氧化物研磨劑。如一般技術者所知，鈾氧化物為稀土金屬鈾之氧化物且亦稱為氧化鈾(ceric oxide)、氧化鈾(cerium oxide) (例如氧化鈾(IV))或二氧化鈾。氧化鈾(IV) (CeO_2)可藉由煅燒草酸鈾或氫氧化鈾來形成。鈾亦形成氧化鈾(III)，諸如 Ce_2O_3 。鈾氧化物研磨劑可為鈾氧化物之此等或其他氧化物中的任一種或多種。

鈾氧化物研磨劑可為任何適合之類型。較佳地，鈾氧化物研磨劑為濕法鈾氧化物研磨劑。如本文所用，「濕法」鈾氧化物係指藉由沈澱、縮合-聚合或類似方法(例如與煙霧狀或熱解鈾氧化物相對比)製備之鈾氧化物。已發現包含濕法鈾氧化物研磨劑之本發明拋光組成物在用於根據本發明之方法對基板進行拋光時呈現較低缺陷。不希望束縛於任何特定理論，咸信濕法鈾氧化物包含球形鈾氧化物粒子及/或較小聚集鈾氧化物粒子，由此在用於本發明方法中時產生較低的基板缺陷度。一種例示性濕法鈾氧

化物為可購自Rhodia之HC-60™鈾氧化物。

鈾氧化物粒子可具有任何適合的平均尺寸(亦即，平均粒徑)。粒子之粒徑為構成粒子之最小球體的直徑。若鈾氧化物粒子之平均粒徑太小，則拋光組成物可能不會呈現足夠的移除速率。相比之下，若鈾氧化物粒子之平均粒徑太大，則拋光組成物會呈現不合需要之拋光效能，諸如不良基板缺陷度。因此，鈾氧化物粒子之平均粒徑可為約10 nm或大於10 nm，例如約15 nm或大於15 nm、約20 nm或大於20 nm、約25 nm或大於25 nm、約30 nm或大於30 nm、約35 nm或大於35 nm、約40 nm或大於40 nm、約45 nm或大於45 nm或者約50 nm或大於50 nm。替代地或另外，鈾氧化物粒子之平均粒徑可為約1,000 nm或小於1,000 nm，例如約750 nm或小於750 nm、約500 nm或小於500 nm、約250 nm或小於250 nm、約150 nm或小於150 nm、約100 nm或小於100 nm、約75 nm或小於75 nm或者約50 nm或小於50 nm。因此，鈾氧化物粒子可具有由任兩個上述端點界定之平均粒徑。舉例而言，鈾氧化物粒子之平均粒徑可為約10 nm至約1,000 nm、約10 nm至約750 nm、約15 nm至約500 nm、約20 nm至約250 nm、約20 nm至約150 nm、約25 nm至約150 nm、約25 nm至約100 nm或約50 nm至約150 nm或約50 nm至約100 nm。對於非球形鈾氧化物粒子，粒子之尺寸為構成粒子之最小球體的直徑。可使用任何適合之技術，例如使用雷射繞射技術來量測鈾氧化物粒子之粒徑。適合之粒徑量測器具購自例如Horiba Scientific (日本Horiba有限公司)。

鈾氧化物粒子較佳在本發明之拋光組成物中膠體穩定。術語膠體係指鈾氧化物粒子於液體載劑(例如水)中之懸浮液。膠體穩定性係指彼懸浮液隨時間維持。在本發明之情形下，研磨劑被視為膠體穩定的。若當研磨

劑置放於100 mL量筒中且使其靜置不攪動2小時時，量筒之底部50 mL中的粒子濃度([B]，以g/mL為單位)與量筒之頂部50 mL中的粒子濃度([T]，以g/mL為單位)的差值除以研磨劑組成物中粒子的初始濃度([C]，以g/mL為單位)小於或等於0.5 (亦即 $\{[B] - [T]\}/[C] \leq 0.5$)。更佳地， $[B]-[T]/[C]$ 之值小於或等於0.3，且最佳小於或等於0.1。

拋光組成物可包含任何適合濃度之銻氧化物研磨劑。若本發明之拋光組成物包含太少銻氧化物研磨劑，則組成物無法呈現足夠的移除速率。相比之下，若拋光組成物包含過多銻氧化物研磨劑，則組成物會呈現不合需要之拋光效能，可能無成本效益，及/或可能缺乏穩定性。拋光組成物可包含約10重量%或小於10重量%之銻氧化物，例如約9重量%或小於9重量%、約8重量%或小於8重量%、約7重量%或小於7重量%、約6重量%或小於6重量%、約5重量%或小於5重量%、約4重量%或小於4重量%、約3重量%或小於3重量%、約2重量%或小於2重量%、約1重量%或小於1重量%、約0.9重量%或小於0.9重量%、約0.8重量%或小於0.8重量%、約0.7重量%或小於0.7重量%、約0.6重量%或小於0.6重量%的銻氧化物或者約0.5重量%或小於0.5重量%之銻氧化物。替代地或另外，拋光組成物可包含約0.1重量%或大於0.1重量%之銻氧化物，例如約0.2重量%或大於0.2重量%、約0.3重量%或大於0.3重量%、約0.4重量%或大於0.4重量%、約0.5重量%或大於0.5重量%或者約1重量%或大於1重量%之銻氧化物。因此，拋光組成物可包含呈由任兩個上述端點界定之濃度的銻氧化物。舉例而言，拋光組成物可包含約0.1重量%至約10重量%之銻氧化物，例如約0.1重量%至約9重量%之銻氧化物、約0.1重量%至約8重量%之銻氧化物、約0.1重量%至約7重量%之銻氧化物、約0.1重量%至約6重量%之銻氧化物、約

0.1重量%至約5重量%之銻氧化物、約0.1重量%至約4重量%之銻氧化物、約0.1重量%至約3重量%之銻氧化物、約0.1重量%至約2重量%之銻氧化物、約0.1重量%至約1重量%之銻氧化物、約0.2重量%至約2重量%之銻氧化物、約0.2重量%至約1重量%之銻氧化物或者約0.3重量%至約0.5重量%之銻氧化物。在一實施例中，拋光組成物在使用點處包含約0.2重量%至約0.6重量%之銻氧化物，例如約0.3重量%至約0.5重量%之銻氧化物，或約0.4重量%之銻氧化物。在另一實施例中，拋光組成物包含約2重量%至約3重量%之銻氧化物，例如約2.2重量%至約2.8重量%之銻氧化物、約2.3重量%至約2.6重量%之銻氧化物或者約2.4重量%之銻氧化物，呈濃縮物。

化學機械拋光組成物包含聚羥基芳族羧酸。聚羥基芳族羧酸可為任何適合之聚羥基芳族羧酸。聚羥基芳族羧酸通常為二羥基芳族羧酸。適合之聚羥基芳族羧酸的非限制性實例包括2,4-二羥基苯甲酸、2,6-二羥基苯甲酸、3,4-二羥基苯甲酸、3,5-二羥基苯甲酸及2,3-二羥基苯甲酸。較佳地，聚羥基芳族羧酸為3,4-二羥基苯甲酸或3,5-二羥基苯甲酸。

在使用點處拋光組成物包含任何適合濃度之聚羥基芳族羧酸。拋光組成物可包含約1 ppm或大於1 ppm之聚羥基芳族羧酸，例如約5 ppm或大於5 ppm、約10 ppm或大於10 ppm、約15 ppm或大於15 ppm、約20 ppm或大於20 ppm、約25 ppm或大於25 ppm、約30 ppm或大於30 ppm、約35 ppm或大於35 ppm、約40 ppm或大於40 ppm、約45 ppm或大於45 ppm或者約50 ppm或大於50 ppm之聚羥基芳族羧酸。替代地或另外，拋光組成物可包含約500 ppm或小於500 ppm之聚羥基芳族羧酸，例如約450 ppm或小於450 ppm、約400 ppm或小於400 ppm、約350 ppm或小於350

ppm、約300 ppm或小於300 ppm、約250 ppm或小於250 ppm或者約200 ppm或小於200 ppm的聚羥基芳族羧酸。因此，拋光組成物可包含由任兩個上述端點界定之量的聚羥基芳族羧酸。舉例而言，拋光組成物可包含約1 ppm至約500 ppm、約10 ppm至約500 ppm、約20 ppm至約500 ppm、約50 ppm至約500 ppm、約50 ppm至約450 ppm、約50 ppm至約400 ppm、約50 ppm至約350 ppm、約50 ppm至約300 ppm、約50 ppm至約250 ppm或約50 ppm至約200 ppm。

化學機械拋光組成物包含如本文中所述之式I之離子聚合物。

在某些實施例中，離子聚合物具有式I，其中 X^1 及 X^2 均為-COOH。在某些實施例中，離子聚合物具有式I，其中 Z^1 及 Z^2 均為O，且 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各皆為氫。在某些較佳實施例中，離子聚合物具有式I，其中 X^1 及 X^2 均為-COOH， Z^1 及 Z^2 均為O，且 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各皆為氫。

離子聚合物可具有任何適合之平均分子量。離子聚合物之平均分子量可為約250 g/mol或大於250 g/mol，例如約300 g/mol或大於300 g/mol、約400 g/mol或大於400 g/mol、約500 g/mol或大於500 g/mol、約600 g/mol或大於600 g/mol、約750 g/mol或大於750 g/mol、約1,000 g/mol或大於1,000 g/mol、約1,500 g/mol或大於1,500 g/mol、約2,000 g/mol或大於2,000 g/mol、約2,500 g/mol或大於2,500 g/mol、約3,000 g/mol或大於3,000 g/mol、約3,500 g/mol或大於3,500 g/mol、約4,000 g/mol或大於4,000 g/mol、約4,500 g/mol或大於4,500 g/mol、約5,000 g/mol或大於5,000 g/mol、約5,500 g/mol或大於5,500 g/mol、約6,000 g/mol或大於6,000 g/mol、約6,500 g/mol或大於6,500 g/mol、約7,000 g/mol或大於7,000 g/mol或者約7,500 g/mol或大於7,500 g/mol。替代地

或另外，離子聚合物之平均分子量可為約15,000 g/mol或小於15,000 g/mol，例如約14,000 g/mol或小於14,000 g/mol、約13,000 g/mol或小於13,000 g/mol、約12,000 g/mol或小於12,000 g/mol、約11,000 g/mol或小於11,000 g/mol、約10,000 g/mol或小於10,000 g/mol、約9,000 g/mol或小於9,000 g/mol、約8,000 g/mol或小於8,000 g/mol、約7,500 g/mol或小於7,500 g/mol、約7,000 g/mol或小於7,000 g/mol、約6,500 g/mol或小於6,500 g/mol、約6,000 g/mol或小於6,000 g/mol、約5,500 g/mol或小於5,500 g/mol、約5,000 g/mol或小於5,000 g/mol、約4,500 g/mol或小於4,500 g/mol、約4,000 g/mol或小於4,000 g/mol、約3,500 g/mol或小於3,500 g/mol、約3,000 g/mol或小於3,000 g/mol、約2,500 g/mol或小於2,500 g/mol或者約2,000 g/mol或小於2,000 g/mol。因此，離子聚合物可具有由任兩個上述端點界定之平均分子量。舉例而言，離子聚合物之平均分子量可為約250 g/mol例如至約15,000 g/mol、約250 g/mol至約14,000 g/mol、約250 g/mol至約13,000 g/mol、約250 g/mol至約12,000 g/mol、約250 g/mol至約11,000 g/mol、約250 g/mol至約10,000 g/mol、約400 g/mol至約10,000 g/mol、約400 g/mol至約8,000 g/mol、約400 g/mol至約6,000 g/mol、約400 g/mol至約4,000 g/mol或者約400 g/mol至約2,000 g/mol。

在使用點處拋光組成物包含任何適含量之離子聚合物。在使用點處拋光組成物可包含約0.001重量%或大於0.001重量%之離子聚合物，例如約0.005重量%或大於0.005重量%、約0.01重量%或大於0.01重量%、約0.025重量%或大於0.025重量%、約0.05重量%或大於0.05重量%、約0.075重量%或大於0.075重量%或者約0.1重量%或大於0.1重量%的聚合

物。替代地或另外，在使用點處拋光組成物可包含約1重量%或小於1重量%之離子聚合物，例如約0.9重量%或小於0.9重量%、約0.8重量%或小於0.8重量%、約0.7重量%或小於0.7重量%、約0.6重量%或小於0.6重量%、約0.5重量%或小於0.5重量%、約0.4重量%或小於0.4重量%或者約0.3重量%或小於0.3重量%之離子聚合物。因此，拋光組成物可包含由任兩個上述端點界定之量的離子聚合物。舉例而言，在使用點處拋光組成物可包含約0.001重量%至約1重量%之離子聚合物，約0.01重量%至約0.9重量%、約0.025重量%至約0.8重量%、約0.05重量%至約0.7重量%或者約0.1重量%至約0.5重量%之離子聚合物。

化學機械拋光組成物視情況包含一或多種聚乙烯基醇。聚乙烯醇可為任何適合之聚乙烯醇且可為直鏈或分支鏈聚乙烯醇。適合之分支鏈聚乙烯醇的非限制性實例為Nichigo G-聚合物，諸如購自日本Nippon Gohsei之OKS-1009™及OKS-1083™產品。

聚乙烯醇可具有任何適合之水解度。水解度係指如與游離羥基及乙醯化羥基之總和相比，聚乙烯醇上存在之游離羥基的量。較佳地，聚乙烯醇之水解度為約90%或大於90%，例如約92%或大於92%、約94%或大於94%、約96%或大於96%、約98%或大於98%或者約99%或大於99%。

聚乙烯醇可具有任何適合之平均分子量。舉例而言，聚乙烯醇之平均分子量可為約250 g/mol或大於250 g/mol，例如約300 g/mol或大於300 g/mol、約400 g/mol或大於400 g/mol、約500 g/mol或大於500 g/mol、約600 g/mol或大於600 g/mol、約750 g/mol或大於750 g/mol、約1,000 g/mol或大於1,000 g/mol、約2,000 g/mol或大於2,000 g/mol、約3,000 g/mol或大於3,000 g/mol、約4,000 g/mol或大於4,000 g/mol、約5,000

g/mol或大於5,000 g/mol、約7,500 g/mol或大於7,500 g/mol、約10,000 g/mol或大於10,000 g/mol、約15,000 g/mol或大於15,000 g/mol、約20,000 g/mol或大於20,000 g/mol、約25,000 g/mol或大於25,000 g/mol、約30,000 g/mol或大於30,000 g/mol、約50,000 g/mol或大於50,000 g/mol或者約75,000 g/mol或大於75,000 g/mol。替代地或另外，聚乙烯醇之平均分子量可為約250,000 g/mol或小於250,000 g/mol，例如約200,000 g/mol或小於200,000 g/mol、約180,000 g/mol或小於180,000 g/mol、約150,000 g/mol或小於150,000 g/mol、約100,000 g/mol或小於100,000 g/mol、約90,000 g/mol或小於90,000 g/mol、約85,000 g/mol或小於85,000 g/mol、約80,000 g/mol或小於80,000 g/mol、約75,000 g/mol或小於75,000 g/mol、約50,000 g/mol或小於50,000 g/mol、約45,000 g/mol或小於45,000 g/mol、約40,000 g/mol或小於40,000 g/mol、約35,000 g/mol或小於35,000 g/mol、約30,000 g/mol或小於30,000 g/mol、約25,000 g/mol或小於25,000 g/mol、約20,000 g/mol或小於20,000 g/mol、約15,000 g/mol或小於15,000 g/mol、約12,500 g/mol或小於12,500 g/mol或者約10,000 g/mol或小於10,000 g/mol。因此，聚乙烯醇可具有由任兩個上述端點界定之平均分子量。舉例而言，聚乙烯醇之平均分子量可為約250 g/mol至約250,000 g/mol，例如約250 g/mol至約200,000 g/mol、約250 g/mol至約180,000 g/mol、約250 g/mol至約150,000 g/mol、約250 g/mol至約100,000 g/mol、約250 g/mol至約75,000 g/mol、約250 g/mol至約50,000 g/mol、約250 g/mol至約25,000 g/mol、約250 g/mol至約10,000 g/mol、約10,000 g/mol至約100,000 g/mol、約10,000 g/mol至約75,000 g/mol、約10,000 g/mol至約50,000 g/mol、約10,000 g/mol至約

40,000 g/mol、約50,000 g/mol至約100,000 g/mol、約75,000 g/mol至約100,000 g/mol、約25,000 g/mol至約200,000 g/mol或者約50,000 g/mol至約180,000 g/mol及其類似範圍。

在使用點處拋光組成物包含任何適合量之聚乙烯醇。舉例而言，在使用點處拋光組成物可包含約0.001重量%或大於0.001重量%之聚乙烯醇，例如約0.005重量%或大於0.005重量%、約0.01重量%或大於0.01重量%、約0.025重量%或大於0.025重量%、約0.05重量%或大於0.05重量%、約0.075重量%或大於0.075重量%或者約0.1重量%或大於0.1重量%之聚乙烯醇。替代地或另外，在使用點處拋光組成物可包含約1重量%或小於1重量%之聚乙烯醇，例如約0.9重量%或小於0.9重量%、約0.8重量%或小於0.8重量%、約0.7重量%或小於0.7重量%、約0.6重量%或小於0.6重量%、約0.5重量%或小於0.5重量%、約0.4重量%或小於0.4重量%或者約0.3重量%或小於0.3重量%之聚乙烯醇。因此，拋光組成物可包含由任兩個上述端點界定之量的聚乙烯醇。舉例而言，在使用點處拋光組成物可包含約0.001重量%至約1重量%之聚乙烯醇，約0.01重量%至約0.9重量%，例如約0.025重量%至約0.8重量%、約0.05重量%至約0.7重量%或者約0.1重量%至約0.5重量%之聚乙烯醇。

拋光組成物視情況包含一或多種聚乙二醇。聚乙二醇可為任何適合之聚乙二醇。聚乙二醇具有以下結構： $\text{H}-[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_n-\text{OH}$ ，其中 n 為2至約500之整數。聚乙二醇可具有任何適合之分子量，例如聚乙二醇可具有約100 g/mol至約20,000 g/mol之分子量。

在使用點處拋光組成物可包含任何適合濃度之聚乙二醇。在使用點處拋光組成物可包含約1 ppm或大於1 ppm之聚乙二醇，例如約5 ppm或大

於5 ppm、約10 ppm或大於10 ppm、約15 ppm或大於15 ppm、約20 ppm或大於20 ppm、約25 ppm或大於25 ppm、約30 ppm或大於30 ppm、約35 ppm或大於35 ppm、約40 ppm或大於40 ppm、約45 ppm或大於45 ppm或者約50 ppm或大於50 ppm之聚乙二醇。替代地或另外，在使用點處拋光組成物可包含約1000 ppm或小於1000 ppm之聚乙二醇，例如約900 ppm或小於約900 ppm、約800 ppm或小於800 ppm、約700 ppm或小於700 ppm、約600 ppm或小於600 ppm或者約500 ppm或小於500 ppm之聚乙二醇。因此，在使用點處拋光組成物可包含由任兩個上述端點界定之量的聚乙二醇。舉例而言，在使用點處拋光組成物可包含約1 ppm至約1000 ppm之聚乙二醇，例如約10 ppm至約900 ppm、約20 ppm至約800 ppm、約50 ppm至約700 ppm、約50 ppm至約600 ppm或者約50 ppm至約500 ppm之聚乙二醇及其類似範圍。

化學機械拋光組成物視情況包含一或多種不同於聚乙烯醇及聚乙二醇之非離子性聚合物。根據本發明之一實施例，拋光組成物包含一或多種選自由以下組成之群的非離子性聚合物：聚烷二醇、聚醚胺、聚氧化乙烯/聚氧化丙烯共聚物、聚丙烯醯胺、聚乙烯吡咯啉酮、矽氧烷聚烷醚共聚物、疏水性改良之聚丙烯酸酯共聚物、親水性非離子性聚合物、多醣及其混合物。非離子性聚合物較佳為水溶性的且與拋光組成物之其他組分相容。在一些實施例中，非離子性聚合物充當界面活性劑及/或濕潤劑。

化學機械拋光組成物可包含一或多種能夠調節(亦即調節)拋光組成物之pH值的化合物(亦即pH調節化合物)。拋光組成物之pH值可使用能夠調節拋光組成物之pH值之任何適合化合物來調節。希望pH調節化合物為水溶性的且與拋光組成物之其他組分相容。典型地，在使用點處化學機械拋

光組成物具有約1至約7之pH值。較佳地，在使用點處化學機械拋光組成物具有約1至約4.5之pH值，例如約2至約4或約3至4之pH值。

式(I)之離子聚合物係酸性的。因此，可調配本發明拋光組成物以提供緩衝能力。典型地，拋光組成物之緩衝可藉由添加鹼性化合物以調節拋光組成物之pH值至離子聚合物之pKa值範圍內的值或離子聚合物之pKa值來實現。任何適合之鹼性化合物可用於調節pH值以提供緩衝能力。適合鹼性化合物之非限制實例包括氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銨及有機胺(諸如三乙醇胺)。

在其他實施例中，希望拋光組成物包含除離子聚合物以外的化合物，其能夠調節pH值且能夠單獨地緩衝拋光組成物之酸性pH值。因此，在此等實施例中，希望拋光組成物之pH值小於7.0 (例如6.5 +/- 0.5、6.0 +/- 0.5、5.5 +/- 0.5、5.0 +/- 0.5、4.5 +/- 0.5、4.0 +/- 0.5、3.5 +/- 0.5、3.0 +/- 0.5、2.5 +/- 0.5、2.0 +/- 0.5、1.5 +/- 0.5或1.0 +/- 0.5)。在使用點處此等實施例中之拋光組成物的pH值通常為約1至約4.5。因此，能夠調節拋光組成物之pH值的化合物通常具有至少一種可電離基團，其在25°C下量測時具有約3至約7的pKa。

能夠調節及緩衝pH值之化合物可選自由以下組成之群：銨鹽、鹼金屬鹽、羧酸、鹼金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽、鹼金屬碳酸氫鹽、硼酸鹽及其混合物。

化學機械拋光組成物視情況進一步包含一或多種添加劑。例示性添加劑包括調節劑、酸(例如磺酸)、錯合劑(例如陰離子型聚合物錯合劑)、螯合劑、殺生物劑、防垢劑、分散劑等。

殺生物劑在存在時可為任何適合之殺生物劑且可呈任何適合之量存

在於拋光組成物中。適合殺生物劑為異噻唑啉酮殺生物劑。用於拋光組成物之殺生物劑的量通常為約1 ppm至約50 ppm，較佳為約10 ppm至約20 ppm。

應瞭解，拋光組成物中作為酸、鹼或鹽之任一組分(例如離子聚合物、聚羥基芳族羧酸、鹼及/或鹼金屬碳酸鹽等)在溶解於拋光組成物之水中時，可呈解離形式作為陽離子及陰離子存在。如本文所述存在於拋光組成物中之該等化合物的量應理解為係指用於製備拋光組成物之未解離化合物的重量。

在另一實施例中，本發明提供一種化學機械拋光組成物，其包含以下、基本上由以下組成或由以下組成：(a)濕法鈾氧化物研磨劑、(b)聚羥基芳族羧酸及(c)水，其中拋光組成物具有約1至約4.5之pH值。濕法鈾氧化物及聚羥基芳族羧酸可如本文所描述。

拋光組成物可藉由任何適合之技術產生，其中許多技術為熟習此項技術者已知。拋光組成物可用分批或連續方法製備。大體而言，拋光組成物藉由將拋光組成物之組分組合來製備。如本文所使用之術語「組分」包括個別成分(例如鈾氧化物研磨劑、離子聚合物、聚羥基芳族羧酸、視情況選用之聚乙烯醇、視情況選用之聚乙二醇、視情況選用之pH值調節劑及/或任何視情況選用之添加劑)以及成分(例如鈾氧化物研磨劑、離子聚合物、聚羥基芳族羧酸、視情況選用之聚乙烯醇、視情況選用之聚乙二醇、視情況選用之pH值調節劑等)的任何組合。

舉例而言，拋光組成物可藉由以下來製備：(i)提供所有或一部分液體載劑，(ii)使用製備分散液之任何適合手段來分散鈾氧化物研磨劑、離子聚合物、聚羥基芳族羧酸、視情況選用之聚乙烯醇、視情況選用之聚乙

二醇、視情況選用之pH值調節劑及/或任何視情況選用之添加劑，(iii)適當時調節分散液之pH值，及(iv)視情況將適量任何其他視情況選用之組分及/或添加劑添加至混合物。

可替代地，拋光組成物可藉由以下來製備：(i)提供一或多種組分(例如液體載劑、離子聚合物、聚羥基芳族羧酸、視情況選用之聚乙烯醇、視情況選用之聚乙二醇、視情況選用之pH值調節劑及/或任何視情況選用之添加劑)於氧化銻漿料中，(ii)提供一或多種組分於添加溶液中(例如液體載劑、離子聚合物、聚羥基芳族羧酸、視情況選用之聚乙烯醇、視情況選用之聚乙二醇、視情況選用之pH值調節劑及/或任何視情況選用之添加劑)，(iii)將氧化銻漿料與添加溶液組合以形成混合物，(iv)視情況將適量任何其他視情況選用之添加劑添加至混合物，及(v)適當時調節混合物之pH值。

拋光組成物可作為包含銻氧化物研磨劑、離子聚合物、聚羥基芳族羧酸、視情況選用之聚乙烯醇、視情況選用之聚乙二醇、視情況選用之pH值調節劑及/或任何視情況選用之添加劑及水的單封裝系統來供應。可替代地，本發明之拋光組成物可作為包含氧化銻漿料及添加溶液之雙封裝系統來供應，其中氧化銻漿料基本上由以下組成或由以下組成：銻氧化物研磨劑、聚羥基芳族羧酸、視情況選用之聚乙烯醇、視情況選用之聚乙二醇、視情況選用之pH值調節劑及/或任何視情況選用之添加劑及水，且其中添加溶液基本上由以下組成或由以下組成：離子聚合物、聚羥基芳族羧酸、視情況選用之聚乙烯醇、視情況選用之聚乙二醇、視情況選用之pH值調節劑及/或任何視情況選用之添加劑。雙封裝系統允許藉由改變雙封裝(亦即，氧化銻漿料與添加溶液)之摻合比率來調節基板整體平坦化特徵

及拋光速度。

可採用各種方法來使用此類雙封裝拋光系統。舉例而言，氧化鈾漿料及添加溶液可藉由在供應管道出口處接合及連接之不同管道遞送至拋光台。氧化鈾漿料及添加溶液可在即將或臨拋光時立即混合，或可同時供應在拋光台上。此外，當混合雙封裝時，可視需要添加去離子水以調節拋光組成物及所得基板拋光特徵。

類似地，三封裝、四封裝或更多封裝系統可與本發明結合使用，其中多個容器中之每一個含有本發明化學機械拋光組成物之不同組分、一或多種視情況選用之組分及/或一個或多個呈不同濃度之相同組分。

為在使用點或接近使用點處混合兩個或兩個以上儲存裝置中所含之組分以產生拋光組成物，儲存裝置通常配備有一或多個自各儲存裝置通向拋光組成物之使用點(例如壓板、拋光墊或基板表面)的流線。如本文所採用，術語「使用點」係指拋光組成物施加至基板表面(例如拋光墊或基板表面本身)的點。術語「流線」意謂自個別儲存容器流至其中所儲存組分之使用點的路徑。流線可各自直接通向使用點，或兩個或兩個以上流線可在任何點處合併成通向使用點之單個流線。此外，任一流線(例如個別流線或合併流線)可首先通向一或多種其他裝置(例如抽汲裝置、量測裝置、混合裝置等)，隨後到達組件之使用點。

拋光組成物之組分可獨立地遞送至使用點(例如組分遞送至基板表面，因此在拋光製程期間混合組分)，或一或多種組分可在遞送至使用點之前組合，例如在即將或臨遞送至使用點時組合。若組分在呈混合形式添加至壓板上之前約5分鐘或小於5分鐘，例如在呈混合形式添加至壓板上之前約4分鐘或小於4分鐘、約3分鐘或小於3分鐘、約2分鐘或小於2分鐘、

約1分鐘或小於1分鐘、約45秒或小於45秒、約30秒或小於30秒、約10秒或小於10秒進行組合，或與在使用點處組分遞送(例如組分在施配器處組合)同時，則組分「在臨遞送至使用點時」組合。若組分在使用點5 m內，諸如在使用點1 m內或在使用點10 cm內(例如在使用點1 cm內)組合，則組分亦「在臨遞送至使用點時」組合。

當拋光組成物之兩種或兩種以上組分在到達使用點之前組合時，組分可在流線中組合且不使用混合裝置即可遞送至使用點。替代地，流線中之一或多者可引導至混合裝置中以促進兩種或兩種以上組分的組合。可使用任何適合的混合裝置。舉例而言，混合裝置可為兩種或兩種以上組分流經的噴嘴或噴口(例如高壓噴嘴或噴口)。可替代地，混合裝置可為容器型混合裝置，其包含一或多個入口，拋光漿料之兩種或兩種以上組分經由該入口引入至混合器；及至少一個出口，經混合之組分經由該出口離開混合器以直接或經由設備之其他元件遞送至使用點(例如經由一或多個流線)。此外，混合裝置可包含超過一個腔室，各腔室具有至少一個入口及至少一個出口，其中在各腔室中組合兩種或兩種以上組分。若使用容器型混合裝置，則混合裝置較佳包含進一步促進組分之組合的混合機構。混合機構一般為此項技術中已知且包括攪拌器、摻合器、攪動器、攪拌擋板、噴氣系統、振動器等。

拋光組成物亦可呈濃縮物形式提供，意欲在使用之前用適量水稀釋該濃縮物。在此類實施例中，拋光組成物濃縮物所包含的拋光組成物之組分的量使得在用適量水稀釋濃縮物後，拋光組成物之各組分將以上文關於各組分所述之適當範圍內之量存在於拋光組成物中。舉例而言，鈾氧化物研磨劑、聚羥基芳族羧酸、視情況選用之聚乙烯醇、視情況選用之聚乙二

醇、視情況選用之pH值調節劑及/或任何視情況選用之添加劑各可呈比上文關於各組分所述之濃度大約2倍(例如約3倍、約4倍或約5倍)的量存在於濃縮物中，使得當濃縮物用相同體積之水(例如分別2份相同體積之水、3份相同體積之水、4份相同體積之水或5份相同體積之水)稀釋時，各組分將以上文關於各組分所述之範圍內的量存在於拋光組成物中。此外，如一般技術者將理解，濃縮物可含有合適分數之水存在於最終拋光組成物中以確保鈾氧化物研磨劑、聚羥基芳族羧酸、視情況選用之聚乙烯醇、視情況選用之聚乙二醇、視情況選用之pH值調節劑及/或任何視情況選用之添加劑至少部分或完全溶解於濃縮物中。

本發明亦提供一種對基板進行化學機械拋光之方法，其包含(i)使基板與拋光墊及如本文中所描述之化學機械拋光組成物接觸；(ii)將拋光墊相對於基板移動，其中化學機械拋光組成物在兩者之間；以及(iii)研磨基板之至少一部分以將基板拋光。

化學機械拋光組成物可用於拋光任何適合之基板且尤其適用於拋光包含至少一個由低介電材料組成之層(通常表面層)的基板。適合基板包括用於半導體行業之晶圓。晶圓通常包含或由例如金屬、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬複合物、金屬合金、低介電材料或其組合組成。本發明之方法尤其適用於對包含氧化矽、氮化矽及/或多晶矽，例如任一種、兩種或尤其所有三種之前述材料的基板進行拋光。

在某些實施例中，基板包含與氧化矽及/或氮化矽組合之多晶矽。多晶矽可為任何適合之多晶矽，許多多晶矽為此項技術中已知。多晶矽可具有任何適合相且可為非晶形、晶體或其組合。類似地，氧化矽可為任何適合之氧化矽，許多氧化矽為此項技術中已知。適合類型之氧化矽包括(但

不限於) TEOS、硼磷矽玻璃(borophosphosilicate glass, BPSG)、PETEOS、熱氧化物、未摻雜矽酸鹽玻璃及HDP氧化物。

本發明之化學機械拋光組成物當根據本發明之方法對包含氧化矽之基板進行拋光時，宜展現高移除速率。舉例而言，當根據本發明之一實施例，對包含高密度電漿(HDP)氧化物及/或電漿增強型正矽酸四乙酯(tetraethyl ortho silicate; PETEOS)及/或正矽酸四乙酯(tetraethyl orthosilicate; TEOS)之矽晶圓進行拋光時，拋光組成物宜展現約500 Å/min或高於500 Å/min，例如約700 Å/min或高於700 Å/min、約1,000 Å/min或高於1,000 Å/min、約1,250 Å/min或高於1,250 Å/min、約1,500 Å/min或高於1,500 Å/min、約1,750 Å/min或高於1,750 Å/min、約2,000 Å/min或高於2,000 Å/min、約2,500 Å/min或高於2,500 Å/min、約3,000 Å/min或高於3,000 Å/min或者約3,500 Å/min或高於3,500 Å/min之氧化矽移除速率。在一實施例中，氧化矽之移除速率可為約4,000 Å/min或高於4,000 Å/min，例如約4,500 Å/min或高於4,500 Å/min或者約5,000 Å/min或高於5,000 Å/min。

本發明之化學機械拋光組成物在根據本發明之方法對包含氮化矽之基板進行拋光時，宜展現低移除速率。舉例而言，當根據本發明之一實施例對包含氮化矽之矽晶圓進行拋光時，拋光組成物宜展現約250 Å/min或小於250 Å/min之氮化矽移除速率，例如約200 Å/min或小於200 Å/min、約150 Å/min或小於150 Å/min、約100 Å/min或小於100 Å/min、約75 Å/min或小於75 Å/min、約50 Å/min或小於50 Å/min或者約25 Å/min或小於25 Å/min之氮化矽移除速率。

本發明之化學機械拋光組成物在根據本發明之方法對包含多晶矽之

基板進行拋光時，宜展現低移除速率。舉例而言，當根據本發明之一實施例，對包含多晶矽之矽晶圓進行拋光時，拋光組成物宜展現約1,000 Å/min或小於1,000 Å/min之多晶矽移除速率，例如約750 Å/min或小於750 Å/min、約500 Å/min或小於500 Å/min、約250 Å/min或小於250 Å/min、約100 Å/min或小於100 Å/min、約50 Å/min或小於50 Å/min、約25 Å/min或小於25 Å/min、約10 Å/min或小於10 Å/min或者約5 Å/min或小於5 Å/min之多晶矽移除速率。

不希望束縛於任何特定理論，咸信當在包含氧化矽層壓於氮化矽上之圖案化基板上拋光氧化矽時，氧化矽表面在拋光進行時變得鹼性更強。拋光組成物之銻氧化物粒子通常在拋光組成物之pH值下具有淨正電荷。當氧化矽表面變得鹼性更強時，靠近氧化矽表面存在之聚羥基羧酸變得至少部分去質子化且在拋光進行時產生淨負電荷。帶負電荷之聚羥基碳酸分子隨後與銻氧化物粒子締合，由此降低銻氧化物粒子之拋光行為。因此，當基板接近平坦時，亦即，其中氮化矽暴露且氧化矽保留在圖案化特徵中，剩餘氧化矽避免過度拋光且由此避免凹陷。

本發明之化學機械拋光組成物及方法尤其適合與化學機械拋光設備結合使用。設備通常包含：壓板，其在使用時處於運動中且具有由軌道運動、線性運動及/或圓周運動產生之速度；拋光墊，其與壓板接觸且在壓板運動時隨壓板移動；及載體，其固持待拋光之基板，拋光係藉由接觸且相對於拋光墊之表面移動來進行。基板之拋光藉由以下步驟來進行：將基板置放成與拋光墊及本發明之拋光組成物接觸且接著將拋光墊相對於基板移動，以便研磨基板之至少一部分，從而將基板拋光。

基板可使用任何適合之拋光墊(例如拋光表面)經化學機械拋光組成物

來拋光。適合拋光墊包括例如編織及非編織拋光墊。此外，適合拋光墊可包含具有不同密度、硬度、厚度、可壓縮性、在壓縮後反彈之能力及壓縮模數的任何適合聚合物。適合聚合物包括例如聚氯乙烯、聚氟乙烯、耐綸、碳氟化合物、聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚乙烯、聚醯胺、聚胺基甲酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯、其共成形產物及其混合物。軟聚胺基甲酸酯拋光墊尤其適用於與本發明拋光方法結合。典型墊包括(但不限於) SURFIN™ 000、SURFIN™ SSW1、SPM3100 (可購自例如 Eminess Technologies)、POLITEX™及Fujibo POLYPAS™ 27。一種尤其較佳之拋光墊為可購自Cabot Microelectronics之EPIC™ D100墊。另一較佳拋光墊為購自Dow, Inc. 之IC1010墊。

化學機械拋光設備宜進一步包含原位拋光端點偵測系統，此項技術中已知許多偵測系統。此項技術中已知用於藉由分析自經拋光基板之表面反射的光或其他輻射來檢驗及監測拋光製程的技術。該等方法描述於例如美國專利5,196,353、美國專利5,433,651、美國專利5,609,511、美國專利5,643,046、美國專利5,658,183、美國專利5,730,642、美國專利5,838,447、美國專利5,872,633、美國專利5,893,796、美國專利5,949,927及美國專利5,964,643中。理想地，檢驗或監測經拋光基板之拋光製程的進展能夠測定拋光端點，亦即確定何時終止特定基板之拋光製程。

以下實例進一步說明本發明，但當然不應解釋為以任何方式限制其範疇。

在以下實例中，以下基板使用MIRRA™ (Applied Materials, Inc.)或REFLEXION™ (Applied Materials, Inc.)工具來拋光：塗佈於矽上之

TEOS氧化矽(由四乙氧基矽烷製備)、塗佈於矽上之HDP (高密度電漿)氧化矽、塗佈於矽上之多晶矽及塗佈於矽上之氮化矽以及由Silyb Inc.獲得之圖案化晶圓。圖案化晶圓在經氧化矽塗佈之基板上包含100 μm 氮化矽特徵。IC 1010™拋光墊(Dow Chemical)用於所有組成物之相同拋光參數。拋光參數如下：IC1010™墊、20.68 kPa (3 psi)下壓力、85 rpm頭速度、100 rpm壓板速度、150 mL/min總流動速率。移除速率藉由使用橢偏光譜儀量測膜厚度及自最初厚度減去最終厚度來計算。

實例1

本實例證明根據本發明之包括聚乙二醇二甲酸及3,5-二羥基苯甲酸之拋光組成物展現減少的氮化物損失及凹陷。

三個在經氧化矽塗佈之基板上包含100 μm 氮化矽特徵的獨立圖案化基板用三種不同的拋光組成物(亦即拋光組成物1A-1C)拋光。拋光組成物1A-1C各含有於水中之0.2重量%濕法鈾氧化物，pH 3.6。拋光組成物1A亦含有100 ppm之聚乙二醇二甲酸及250 ppm之3,5-二羥基苯甲酸。拋光組成物1B亦含有300 ppm之聚乙二醇二甲酸及100 ppm之3,5-二羥基苯甲酸。拋光組成物1C不含有聚乙二醇二甲酸，但含有450 ppm之3,5-二羥基苯甲酸。拋光進行至端點(EP)加40%，其中端點係暴露SiN層之時間。

在拋光之後，測定100 μm ×100 μm 特徵處的氮化矽損失及凹陷(溝槽內的凹陷)。結果闡述於表1中。

表1：氮化物損失及凹陷

拋光組成物	拋光時間 (s) (EP + 40%)	SiN損失(Å)	凹陷(Å)
1A (本發明)	91	1	282
1B (本發明)	72.8	8	424
1C (本發明)	116.2	34	324

如自表1中闡述之結果顯而易見，含有100 ppm之聚乙二醇二甲酸及

250 ppm之3,5-二羥基苯甲酸的拋光組成物1A與含有300 ppm之聚乙二醇二甲酸及100 ppm之3,5-二羥基苯甲酸的拋光組成物1B展現極低的SiN損失。含有400 ppm之3,5-二羥基苯甲酸但無聚乙二醇二甲酸的拋光組成物1C展現大約拋光組成物1B所展現之凹陷的76%。

實例2

本實例證明根據本發明之包括3,5-二羥基苯甲酸的拋光組成物展現改善的SiO₂移除速率。

將包含TEOS或HDP (高密度電漿氧化矽)之覆蓋層的獨立基板用兩種不同的拋光組成物(拋光組成物2A及拋光組成物2B)拋光。拋光組成物2A (比較實例)包含於水中之0.2重量%濕法銻氧化物、聚乙二醇二甲酸及聚乙稀醇，pH 3.6。拋光組成物2B (本發明)拋光組成物2A的所有組分，量與拋光組成物2A中包括之量相同，且進一步包含3,5-二羥基苯甲酸。

在拋光後，測定移除速率，且結果闡述於表2中。

表2：SiO₂移除速率

拋光組成物	TEOS移除速率(Å/min)	HDP移除速率(Å/min)
2A (比較)	3300	2600
2B (本發明)	3800	3000

如自表2中闡述之結果顯而易見，包含3,5-二羥基苯甲酸之拋光組成物2B展現TEOS與HDP之移除速率大約為拋光組成物2A所展現之移除速率的115%。

實例3

本實例證明根據本發明之包括3,5-二羥基苯甲酸之拋光組成物展現減少的氮化物損失及凹陷。

將在經氧化矽塗佈之基板上包含100 μm氮化矽特徵之獨立圖案化基

板用兩種不同的拋光組成物(亦即，如實例2中所述之拋光組成物2A及2B)拋光。

基板拋光53秒至端點+在暴露SiN層之後拋光16秒。在拋光之後，測定100 μm ×100 μm 特徵處的氮化矽損失及凹陷(溝槽內的凹陷)。結果闡述於表3中。

表3：氮化物損失及凹陷

拋光組成物	SiN損失(Å)	凹陷(Å)
2A(比較)	42	846
2B(本發明)	20	550

自表3中所闡述之結果顯而易見，拋光2B中存在3,5-二羥基苯甲酸使得SiN損失及凹陷分別大約為不含有3,5-二羥基苯甲酸之拋光組成物2A所展現之SiN損失及凹陷的48%及65%。

實例4

本實例證明根據本發明之包括銻氧化物、3,5-二羥基苯甲酸、聚乙二醇及聚乙烯醇之拋光組成物展現減少的氮化物損失及凹陷。

將在經氧化矽塗佈之基板上包含100×100 μm 氮化矽特徵的獨立圖案化基板用組成物3A拋光，歷時三個不同拋光時間。拋光組成物3A含有0.2%之銻氧化物、60 ppm之聚乙二醇、1200 ppm之聚乙烯醇及60 ppm之3,5-二羥基苯甲酸。拋光進行至端點(EP)加上10%、20%及30%過度拋光，其中端點係暴露SiN層的時間。

在拋光之後，測定100 μm ×100 μm 特徵處的氮化矽損失及凹陷(溝槽內的凹陷)。結果闡述於表4中。

表4：氮化物損失及凹陷

過度拋光時間	SiN損失(Å)	凹陷(Å)
10%	18	146
20%	25	191
30%	30	261

如自表4中闡述之結果顯而易見，相比於先前實例，具有銻氧化物之拋光組成物中存在3,5-二羥基苯甲酸、聚乙二醇及聚乙烯醇產生極低的SiN損失及凹陷。

實例5

本實例比較根據本發明之包括3,4-二羥基苯甲酸或3,5-二羥基苯甲酸的拋光組成物所展現的移除速率。

將包含TEOS、HDP及SiN之覆蓋層的獨立基板用兩種不同的拋光組成物(亦即拋光組成物4A及拋光組成物4B)拋光。拋光組成物4A及4B各包含於水中之0.2重量%濕法銻氧化物、聚乙二醇二甲酸及聚乙烯醇，pH 3.6。拋光組成物4A進一步包含3,4-二羥基苯甲酸。拋光組成物4B進一步包含3,5-二羥基苯甲酸。

在拋光後，測定移除速率，且結果闡述於表4中。

表4：移除速率

拋光組成物	TEOS移除速率 (Å/min)	HDP移除速率 (Å/min)	SiN移除速率 (Å/min)
4A (本發明)	550	578	7
4B (本發明)	2195	2141	10

如自表4中闡述之結果顯而易見，相比於拋光組成物4A，拋光組成物4B針對TEOS及HDP兩者展現大約高出四倍的移除速率，且針對SiN展現大約高出1.4倍的移除速率。拋光組成物4A及拋光組成物4B兩者均提供可接受的TEOS及HDP移除速率，同時展現低SiN移除速率。

實例6

本實例比較根據本發明之包括3,4-二羥基苯甲酸或3,5-二羥基苯甲酸的拋光組成物所展現之隨時間變化的移除速率。

將在經氧化矽塗佈之基板上包含100 μm 氮化矽特徵之獨立圖案化基板用兩種不同的拋光組成物(亦即，如實例5中所述之拋光組成物4A及4B)拋光。

基板拋光45秒及60秒。在拋光之後，測定在100 μm ×100 μm 特徵處所移除的氧化物(溝槽內之氧化物)。結果闡述於表5中。

表5：隨時間推移之SiO₂移除

拋光組成物	拋光時間	所移除之SiO ₂ (Å)
4A	45	1150
4A	60	1230
4B	45	2082
4B	60	2620

如自表5中闡述之結果顯而易見，拋光組成物4A之拋光時間增加15秒使得SiO₂移除增加大約7%。拋光組成物4B之拋光時間自30秒至45秒增加15秒使得SiO₂移除增加大約26%。與拋光組成物4A相比，拋光組成物4B拋光45秒之後所移除之SiO₂的量係大約多2.1倍。

實例7

本實例證明根據本發明之一實施例的例示性濃縮拋光組成物的穩定性。

包含1.2重量%之濕法鈾氧化物、3,5-二羥基苯甲酸、聚乙二醇二甲酸及聚乙烯醇的拋光組成物在45°C下儲存50天。樣品定期取樣且測定 ζ 電位及粒徑。結果圖示於圖1及圖2中。

如自圖1及圖2中所示之結果顯而易見，在50天之儲存時段期間， ζ 電位保持穩定在約23與26 mV之間且粒徑保持穩定在110-125 nm之間。

本文中所引用之所有參考文獻(包括公開案、專利申請案及專利)均以引用之方式併入本文中，引用程度如同個別及特定地指示各參考文獻以引用之方式併入且於本文中全文闡述一般。

除非本文中另外指示或與上下文明顯矛盾，否則在描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)使用術語「一(a/an)」及「該」及「至少一個」及類似提及物應解釋為涵蓋單數及複數兩者。除非本文中另外指示或與上下文明顯矛盾，否則使用後接一或多個項目之清單(例如「A及B中之至少一者(at least one of A and B)」)之術語「至少一者(at least one)」應理解為意謂選自所列舉項目之一個項目(A或B)或所列舉項目中之兩者或兩者以上的任何組合(A及B)。除非另外指出，否則術語「包含」、「具有」、「包括」及「含有」應理解為開放性術語(亦即意謂「包括但不限於」)。除非本文另外指示，否則本文中值範圍之列舉僅意欲充當單獨提及屬於該範圍之各獨立值的簡寫方法，且各獨立值併入本說明書中，如同其在本文中個別地敘述一般。除非本文另外指示或與上下文明顯矛盾，否則本文中描述之所有方法可以任何適合順序進行。本文所提供之任何及所有實例或例示性語言(例如「諸如」)的使用僅意欲更好地說明本發明，且除非另外主張，否則並不對本發明之範疇形成限制。本說明書中之語言不應解釋為指示任何未主張要素係實踐本發明所必需的。

本發明之較佳實施例描述於本文中，包括本發明人已知之進行本發明的最佳模式。在閱讀以上描述之後，一般技術者可變得顯而易見彼等較佳實施例之變化形式。本發明人期望熟習此項技術者適當時採用此等變化形式，且本發明人意欲以不同於本文中特定描述之方式實踐本發

明。相應地，在適用法律允許下，本發明包括在隨附申請專利範圍中所敘述之主題的所有修改及同等物。此外，除非本文另外指示或另外與上下一文明顯矛盾，否則本發明涵蓋上述要素呈其所有可能變化形式之任何組合。



201829676

【發明摘要】

【中文發明名稱】

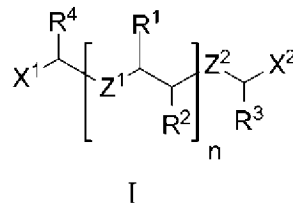
具有改善之凹陷及圖案選擇性之對氧化物及氮化物有選擇性之CMP組成物

【英文發明名稱】

CMP COMPOSITIONS SELECTIVE FOR OXIDE AND NITRIDE WITH IMPROVED DISHING AND PATTERN SELECTIVITY

【中文】

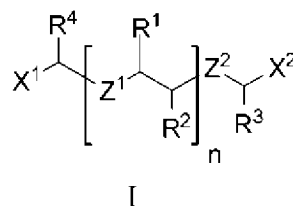
本發明提供一種化學機械拋光組成物，其含有鈾氧化物研磨劑、聚羥基芳族羧酸、式I之離子聚合物：



其中X¹及X²、Z¹及Z²、R¹、R²、R³及R⁴以及n如本文所定義，以及水，其中該拋光組成物具有約1至約4.5之pH值。本發明進一步提供一種使用本發明之化學機械拋光組成物對基板進行化學機械拋光的方法。該基板通常含有氧化矽、氮化矽及/或多晶矽。

【英文】

The invention provides a chemical-mechanical polishing composition containing a ceria abrasive, a polyhydroxy aromatic carboxylic acid, an ionic polymer of formula I:



wherein X^1 and X^2 , Z^1 and Z^2 , R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 , and n are as defined herein, and water, wherein the polishing composition has a pH of about 1 to about 4.5. The invention further provides a method of chemically-mechanically polishing a substrate with the inventive chemical-mechanical polishing composition. Typically, the substrate contains silicon oxide, silicon nitride, and/or polysilicon.

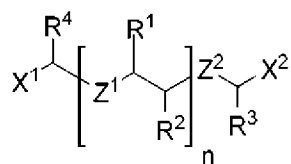
【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



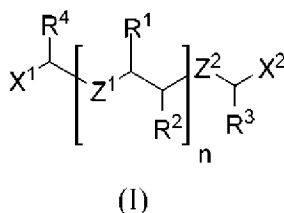
(I)

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種化學機械拋光組成物，其包含：

- (a) 濕法銻氧化物研磨劑，
- (b) 聚羥基芳族羧酸，
- (c) 視情況選用之式(I)之離子聚合物：



其中X¹及X²獨立地選自氫、-OH及-COOH，且其中X¹及X²中之至少一者為-COOH，

Z¹及Z²獨立地為O或S，

R¹、R²、R³及R⁴獨立地選自氫、C₁-C₆烷基及C₇-C₁₀芳基，且

n為3至500之整數，及

- (d) 水，

其中該拋光組成物具有約1至約4.5之pH值。

【第2項】

如請求項1之拋光組成物，其中該濕法銻氧化物研磨劑以該拋光組成物之約0.05重量%至約1重量%的量存在。

【第3項】

如請求項1之拋光組成物，其中該聚羥基芳族羧酸為3,4-二羥基苯甲酸或3,5-二羥基苯甲酸。

【第4項】

如請求項1之拋光組成物，其中X¹及X²均為-COOH。

【第5項】

如請求項4之拋光組成物，其中 Z^1 及 Z^2 均為O，且 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 為氫。

【第6項】

如請求項1之拋光組成物，其中該離子聚合物具有約500道爾頓至約10,000道爾頓之分子量，且其中n為8至500之整數。

【第7項】

如請求項1之拋光組成物，其中該離子聚合物以該拋光組成物之約0.01重量%至約0.5重量%的量存在。

【第8項】

如請求項1之拋光組成物，其中該拋光組成物進一步包含聚乙烯醇，其中該聚乙烯醇為具有約20,000道爾頓至約200,000道爾頓之分子量的分支鏈聚乙烯醇。

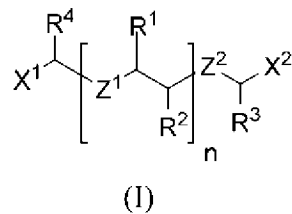
【第9項】

如請求項1之拋光組成物，其中該拋光組成物進一步包含聚乙二醇。

【第10項】

一種對基板進行化學機械拋光之方法，其包含：

- (i) 提供基板，
- (ii) 提供拋光墊，
- (iii) 提供化學機械拋光組成物，其包含：
 - (a) 濕法鈾氧化物研磨劑，
 - (b) 聚羥基芳族羧酸，
 - (c) 式(I)之離子聚合物：



其中X¹及X²獨立地選自氫、-OH及-COOH，

Z¹及Z²獨立地為O或S，

R¹、R²、R³及R⁴獨立地選自氫、C₁-C₆烷基及C₇-C₁₀芳基，且

n為3至500之整數，及

(d) 水，

其中該拋光組成物具有約1至約4.5之pH值，

(iv) 使該基板與該拋光墊及該拋光組成物接觸，及

(v) 將該拋光墊及該化學機械拋光組成物相對於該基板移動以研磨該基板之至少一部分，從而將該基板拋光。

【第11項】

如請求項10之方法，其中該濕法銻氧化物研磨劑以該拋光組成物之約0.05重量%至約1重量%的量存在。

【第12項】

如請求項10之方法，其中該聚羥基芳族羧酸為3,4-二羥基苯甲酸或3,5-二羥基苯甲酸。

【第13項】

如請求項10之方法，其中X¹及X²均為-COOH。

【第14項】

如請求項13之方法，其中Z¹及Z²均為O，且R¹、R²、R³及R⁴為氫。

【第15項】

如請求項10之方法，其中該離子聚合物具有約500道爾頓至約10,000

道爾頓之分子量，且其中 n 為8至500之整數。

【第16項】

如請求項10之方法，其中該離子聚合物以該拋光組成物之約0.01重量%至約0.5重量%的量存在。

【第17項】

如請求項10之方法，其中該拋光組成物進一步包含聚乙烯醇，其中該聚乙烯醇為具有約20,000道爾頓至約200,000道爾頓之分子量的分支鏈聚乙烯醇。

【第18項】

如請求項10之方法，其中該拋光組成物進一步包含聚乙二醇。

【第19項】

如請求項10之方法，其中該基板包含氧化矽，且其中研磨至少一部分該氧化矽以將該基板拋光。

【第20項】

如請求項19之方法，其中該基板進一步包含氮化矽，且其中研磨至少一部分該氮化矽以將該基板拋光。

【第21項】

如請求項19之方法，其中該基板進一步包含多晶矽，且其中研磨至少一部分該多晶矽以將該基板拋光。

【第22項】

一種化學機械拋光組成物，其包含：

- (a) 濕法銻氧化物研磨劑，
- (b) 聚羥基芳族羧酸，及

(c) 水，

其中該拋光組成物具有約1至約4.5之pH值。

【第23項】

如請求項22之組成物，其進一步包含選自聚乙二醇或聚乙烯醇之群的一或多種非離子性聚合物。

【第24項】

一種對基板進行化學機械拋光之方法，其包含：

(i) 提供基板，

(ii) 提供拋光墊，

(iii) 提供如請求項22之化學機械拋光組成物，

(iv) 使該基板與該拋光墊及該拋光組成物接觸，及

(v) 將該拋光墊及該化學機械拋光組成物相對於該基板移動以研磨該基板之至少一部分，從而將該基板拋光。

【第25項】

如請求項24之方法，其提供如請求項23之化學機械拋光組成物。

