



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114599752 A

(43) 申请公布日 2022.06.07

(21) 申请号 202080074244.8

(22) 申请日 2020.10.22

(30) 优先权数据

62/924,352 2019.10.22 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.04.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2020/056818 2020.10.22

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2021/081176 EN 2021.04.29

(71) 申请人 CMC材料股份有限公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 B.约翰逊 A.W.海恩斯

S.布罗斯南 S.克拉夫特

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 邢岳

(51) Int.Cl.

G09G 1/02 (2006.01)

H01L 21/3105 (2006.01)

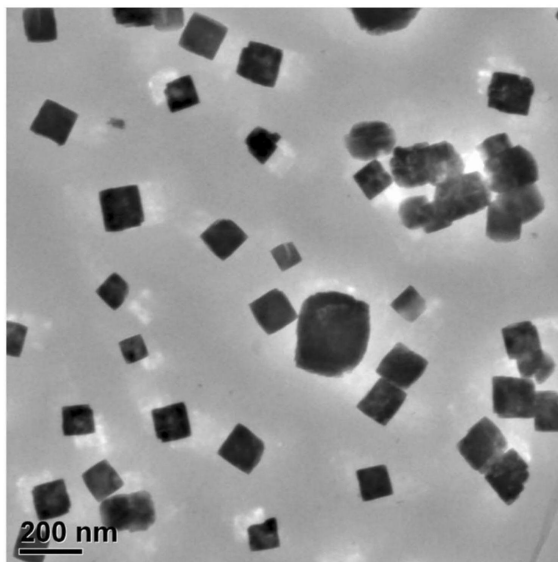
权利要求书3页 说明书17页 附图3页

(54) 发明名称

用于选择性化学机械抛光氧化物的组合物及方法

(57) 摘要

用于抛光具有硅氧材料的基板的化学机械抛光组合物,其包括:液体载剂;分散于该液体载剂中的立方形铈土研磨剂颗粒;以及,阴离子化合物和非离子化合物中的至少一者。



1. 化学机械抛光组合物,其包含:
液体载剂;
分散于该液体载剂中的立方形铈土研磨剂颗粒;及
阴离子化合物和非离子化合物中的至少一者。
2. 权利要求1的组合物,其中所述立方形铈土研磨剂颗粒包含氧化铈与氧化镧的混合物。
3. 权利要求1的组合物,其中所述立方形铈土研磨剂颗粒具有在约1%至约15%的范围内的镧对铈+铈的摩尔比。
4. 权利要求1的组合物,其中所述立方形铈土研磨剂颗粒具有在约 $3\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $14\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内的BET表面积。
5. 权利要求1的组合物,其中所述立方形铈土研磨剂颗粒具有在约50至约500nm的范围内的平均粒径。
6. 权利要求1的组合物,其在使用点处包含约0.01至约2重量%的所述立方形铈土研磨剂颗粒。
7. 权利要求1的组合物,其中该阴离子化合物包含水溶性聚电解质、聚阴离子、聚酸、聚丙烯酸盐、聚(乙烯基酸)、阴离子洗涤剂、烷基或烷基醚磺酸盐及烷基或烷基醚硫酸盐、烷基或烷基醚膦酸盐及烷基或烷基醚磷酸盐、及烷基或烷基醚羧酸盐。
8. 权利要求1的组合物,其中该阴离子化合物是阴离子型均聚物或共聚物且包含至少一个选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、乙烯基磺酸、硫酸根、苯乙烯磺酸及磷酸根的单体单元。
9. 权利要求1的组合物,其中该阴离子化合物包含聚(丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸)、聚(马来酸)、聚(乙烯基磺酸)、聚(苯乙烯磺酸)、聚(乙烯基硫酸盐)、聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸)、聚(乙烯基磷酸)、聚(甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸)、聚(丙烯酸-共-马来酸)、聚(丙烯酰胺-共-丙烯酸)、聚(4-苯乙烯磺酸-共-马来酸)或其组合。
10. 权利要求1的组合物,其中该阴离子化合物是非聚合型化合物且包含烷基或烷基芳基硫酸盐、烷基或烷基芳基磺酸盐、烷基或烷基芳基磷酸盐、烷基或烷基芳基羧酸盐、或其组合。
11. 权利要求1的组合物,其中该阴离子化合物是十二烷基苯磺酸、月桂基硫酸铵、硬脂酸、二(六磷酸盐)、十二烷基磷酸、1-癸烷磺酸盐、其衍生物、其铵盐或钠盐、或其组合。
12. 权利要求1的组合物,其中该非离子化合物是非离子聚合物,其包含水溶性聚醚、聚醚二醇、醇乙氧基化物、聚氧化烯烷基醚、聚酯、丙烯酸乙烯酯或其组合。
13. 权利要求12的组合物,其中该非离子化合物是非离子型均聚物或共聚物且包含聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩醛、聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯基吡咯烷酮、聚(乙烯基苯基酮)、聚(乙烯基吡啶)、聚(乙烯基咪唑)、聚(丙烯酰胺)、聚丙烯醛、聚(甲基甲基丙烯酸)、聚乙烯、聚氧乙烯月桂基醚、聚甲基丙烯酸羟乙酯、聚(乙二醇)单月桂酸酯、聚(乙二醇)单油酸酯、聚(乙二醇)二硬脂酸酯、聚(乙酸乙烯酯-共-甲基丙烯酸甲酯)、聚(乙烯基吡咯烷酮-共-乙酸乙烯酯)、聚(乙烯-共-乙酸乙烯酯)及其组合。
14. 权利要求1的组合物,其在使用点处包含约0.01重量%至约2重量%的该阴离子化合物或该非离子化合物。

15. 权利要求1的组合物,其具有在约4至约6或约9至约11的范围内的pH。

16. 权利要求1的组合物,其在使用点处包含约0.01至约2重量%的所述立方形铈土研磨剂颗粒,其中:

所述立方形铈土研磨剂颗粒包含氧化铈与氧化镧的混合物且具有在约50至约500nm的范围内的平均粒径;

该阴离子化合物包含聚(丙烯酸);且

该组合物具有在约4至约6的范围内的pH。

17. 权利要求1的组合物,其在使用点处包含约0.01至约2重量%的所述立方形铈土研磨剂颗粒,其中:

所述立方形铈土研磨剂颗粒包含氧化铈与氧化镧的混合物且具有在约50至约500nm的范围内的平均粒径;

该非离子化合物包含聚乙烯基吡咯烷酮、聚(乙烯基吡咯烷酮-共-乙酸乙烯酯)或其混合物;且

该组合物具有在约9至约11的范围内的pH。

18. 权利要求1的组合物,其在使用点处包含约0.01至约2重量%的所述立方形铈土研磨剂颗粒,其中:

所述立方形铈土研磨剂颗粒包含氧化铈与氧化镧的混合物且具有在约50至约500nm的范围内的平均粒径;

该阴离子化合物包含聚(甲基丙烯酸)、聚(乙烯基磺酸)、聚(苯乙烯磺酸)、聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸)、聚(4-苯乙烯磺酸-共-马来酸)、十二烷基苯磺酸或其混合物;且

该组合物具有在约9至约11的范围内的pH。

19. 化学机械抛光包括硅氧化物介电材料的基板的方法,该方法包括:

(a) 提供抛光组合物,该抛光组合物包含:(i) 液体载剂;(ii) 分散于该液体载剂中的立方形铈土研磨剂颗粒;及(iii) 阴离子化合物和非离子化合物中的至少一者;

(b) 使该基板与所提供的抛光组合物接触;

(c) 使所述抛光组合物相对于该基板移动;及

(d) 研磨该基板以自该基板移除该硅氧化物介电材料的一部分且由此抛光该基板。

20. 权利要求19的方法,其中:

该抛光组合物在使用点处包含约0.01至约2重量%的所述立方形铈土研磨剂颗粒,所述立方形铈土研磨剂颗粒包括氧化铈与氧化镧的混合物且具有在约50至约500nm的范围内的平均粒径;

该阴离子化合物包含聚(丙烯酸);

该抛光组合物具有在约4至约6的范围内的pH;且

在(d)中的研磨时,该硅氧化物介电材料的移除速率是至少1000 Å/min。

21. 权利要求20的方法,其中:

该基板进一步包含硅氮化物材料及多晶硅材料中的至少一者;且

在(d)中,该硅氧化物介电材料对该硅氮化物材料或该硅氧化物介电材料对该多晶硅材料的移除速率选择性大于约10:1。

22. 权利要求19的方法,其中:

该抛光组合物在使用点处包含约0.01至约2重量%的所述立方形铈土研磨剂颗粒,所述立方形铈土研磨剂颗粒包括氧化铈与氧化镧的混合物且具有在约50至约500nm的范围内的平均粒径;

该非离子化合物包含聚乙烯基吡咯烷酮;

该抛光组合物具有在约9至约11的范围内的pH;

该基板进一步包含硅氮化物材料;且

在(d)中,该硅氧化物介电材料对该硅氮化物材料的移除速率选择性小于约1:1。

23. 权利要求19的方法,其中:

该抛光组合物在使用点处包含约0.01至约2重量%的所述立方形铈土研磨剂颗粒,所述立方形铈土研磨剂颗粒包括氧化铈与氧化镧的混合物且具有在约50至约500nm的范围内的平均粒径;

该阴离子化合物包含聚(甲基丙烯酸)、聚(乙烯基磺酸)、聚(苯乙烯磺酸)、聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸)、聚(4-苯乙烯磺酸-共-马来酸)、十二烷基苯磺酸或其混合物;

该组合物具有在约9至约11的范围内的pH;且

在(d)中的研磨时,该硅氧化物介电材料的移除速率是至少 $3000 \text{ \AA}/\text{min}$ 。

24. 权利要求23的方法,其中:

该基板进一步包含硅氮化物材料;且

在(d)中,该硅氧化物介电材料对该硅氮化物材料的移除速率选择性小于约10:1。

25. 权利要求19的方法,其中所述提供抛光组合物包括:(ai)提供抛光浓缩物;及(aii)以至少一份水对一份该抛光浓缩物来稀释该抛光浓缩物。

用于选择性化学机械抛光氧化物的组合物及方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2019年10月22日提交的标题为Composition and Method for Selective Oxide CMP的美国临时申请序列号62/924,352的权益。

背景技术

[0003] 化学机械抛光为集成电路(integrated circuit; IC)及微电机系统(micro-electro-mechanical system; MEMS)制造中的关键促成(赋能, enabling)技术。用于抛光(或平坦化)基板(诸如晶片)的表面的CMP组合物及方法是本领域中熟知的。抛光组合物(亦称为抛光浆料、CMP浆料及CMP组合物)通常包含悬浮(分散)于水溶液(水性溶液, aqueous solution)中的研磨剂颗粒及用于在CMP操作期间提高材料移除速率、改善平坦化效率及/或降低缺陷度的化学添加剂。

[0004] 氧化铈(铈的氧化物, cerium oxide) (铈土(ceria))研磨剂在行业中为人所熟知, 特定言之用于抛光含硅基板, 例如包括硅氧化物材料, 诸如原硅酸四乙酯(TEOS)、硅氮化物及/或多晶硅。铈土研磨剂组合物常用于先进介电质应用中, 例如包括浅槽隔离应用。尽管已知铈土研磨剂的用途, 但仍需要改良的基于铈土研磨剂的CMP组合物。特定而言, 仍需要提供改善的移除速率及改善的平坦化(例如, 减少的腐蚀及凹陷)的CMP组合物。进一步需要提供一种含硅材料对另一种含硅材料的移除速率选择性(例如, 硅氧化物对硅氮化物的选择性或硅氧化物对多晶硅的选择性)的组合物。

发明内容

[0005] 公开用于抛光具有硅氧材料(例如硅氧化物(氧化硅, silicon oxide))的基板的化学机械抛光组合物。在一个实施方式中, 抛光组合物包含以下、由以下组成或基本上由以下组成: 液体载剂; 分散于液体载剂中的立方形铈土研磨剂颗粒; 以及阴离子化合物和非离子化合物中的至少一者。

附图说明

[0006] 为了更全面地理解所公开的主题及其优势, 现在结合附图参考以下描述, 其中:

[0007] 图1及图2描绘展示具有正方形面的铈土研磨剂颗粒的立方形铈土研磨剂样品的透射电子显微法(transmission electron microscopy; TEM)显微图。

[0008] 图3描绘展示具有正方形面的铈土研磨剂颗粒的立方形铈土研磨剂样品的扫描电子显微法(scanning electron microscopy; SEM)显微图。

具体实施方式

[0009] 公开用于抛光具有硅氧材料(例如硅氧化物(氧化硅, silicon oxide))的基板的化学机械抛光组合物。抛光组合物包含以下、由以下组成或基本上由以下组成: 液体载剂; 分散于液体载剂中的立方形铈土研磨剂颗粒; 以及阴离子化合物和非离子化合物中的至少

一者。在一个实施方式中,抛光组合物包含阴离子聚合物,例如聚(丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸)及/或聚(乙烯基磺酸)。在另一实施方式中,抛光组合物包含非聚合型阴离子化合物,例如4-十二烷基苯磺酸。在另一实施方式中,抛光组合物包含非离子聚合物,例如聚乙烯基吡咯烷酮或聚(乙烯基吡咯烷酮-共-乙酸乙烯酯)。

[0010] 所公开的抛光组合物及相应的(CMP方法)可赋予显著且出人意料的优点。举例而言,所公开的组合物可提供显著改善的硅氧化物移除速率,且因此可改善生产量并节省时间及金钱。所公开的组合物可进一步提供改善的对硅氮化物及/或多晶硅层的选择性,且因此可提供进一步的工艺灵活性。

[0011] 抛光组合物含有研磨剂颗粒,包括悬浮于液体载剂中的立方形氧化铈研磨剂颗粒。“立方形”意指铈土研磨剂颗粒呈立方体的形式或形状,即基本上立方体形的。换句话说,立方形铈土研磨剂颗粒在形式或性质方面为立方形的。然而,应理解,边尺寸、拐角及拐角角度不必精确地或准确地为完美立方体的那些边尺寸、拐角及拐角角度。举例而言,立方形研磨剂颗粒可具有略微圆化或切削的拐角、略微圆化的边、彼此不完全相等的边尺寸、不完全为90度的拐角角度及/或其他轻微不规则性,且仍然保持立方体的基本形状。本领域普通技术人员将能够容易地认识到(例如,经由扫描电子显微法或透射电子显微法),立方形铈土研磨剂颗粒为立方体形式,其具有通常允许颗粒生长及解聚集的公差。

[0012] 图1、图2及图3描绘实例立方形铈土研磨剂颗粒。这些透射电子显微法(TEM)及扫描电子显微法(SEM)影像描绘具有正方形面的铈土研磨剂颗粒。举例而言,在这些影像中,所描绘的颗粒面各自包括四条具有基本上相同长度的边(例如,彼此相差20%以内、或甚至彼此相差10%以内或更少)。此外,各边以约90度角(例如,在约80至100度或约85至约95度的范围内)在拐角处相遇。本领域普通技术人员将容易理解,在TEM及SEM影像中,绝大部分所描绘的研磨剂颗粒为立方形的,这是因为其具有如上文所定义的正方形面。可观测到颗粒中的一些包括例如在一或多个拐角上的缺陷。此外,应理解,术语立方形不意欲描述精确为立方形的铈土研磨剂颗粒,而是如上文所描述且图1、图2及图3中所描绘的本质总体上为立方形的颗粒。

[0013] 如本文所使用,包括立方形铈土研磨剂的化学机械抛光组合物为其中至少25数目%的研磨剂颗粒本质上为立方形的(如上文所描述的立方体形式或形状)的组合物。在较佳实施方式中,至少40数目%(例如,至少60%或至少80%)的研磨剂颗粒本质上为立方形的。如上文所指出,使用例如在约10,000×至约500,000×的范围内的放大倍数下的TEM或SEM影像,可容易地评估且计数立方形铈土研磨剂颗粒。SEM或TEM影像显示具有四个侧面长度相似(例如,彼此相差20%以内)的面的研磨剂颗粒。影像亦显示相邻侧为近似垂直的,例如形成约90度的角度(例如,在约80至约100度的范围内)。为了判定铈土研磨剂组合物是否包括立方形铈土研磨剂颗粒,应对大量随机选择的颗粒(亦即,超过200)进行SEM或TEM观测,使得有可能进行统计分析并由此测定具有正方形面的颗粒的百分比。所保留的颗粒必须使得其影像在显微图上清晰可见。颗粒中的一些可能在其表面及/或其拐角中的一或多个者上展现一些缺陷但仍然视为立方形的。

[0014] 立方形铈土研磨剂颗粒可为基本上纯的铈土研磨剂颗粒(在杂质的正常公差以内)或经掺杂的铈土研磨剂颗粒。经掺杂的铈土研磨剂颗粒可包括间隙掺杂剂(占据晶格中通常不被占据的空间的掺杂剂)或取代型掺杂剂(占据晶格中通常由铈或氧原子占据的空

间的掺杂剂)。此类掺杂剂可基本上包括任何金属原子,例如包括Ca、Mg、Zn、Zr、Sc或Y。

[0015] 在某些有利实施方式中,掺杂剂可包括一或多种镧系元素,例如包括镧、镨、钕、钷、钐及其类似元素。在一个尤其适合的实施方式中,立方形铈土研磨剂颗粒包括铈及镧的混合氧化物。混合氧化物研磨剂颗粒的La与(La+Ce)的摩尔比可在约0.01至约0.15的范围内,例如约0.01至约0.12。应理解,此类研磨剂颗粒可额外包括其他元素及/或氧化物(例如,作为杂质)。此类杂质可源自在制备研磨剂颗粒的过程中所使用的原材料或起始材料。杂质的总比例较佳地小于颗粒的0.2重量%。残余硝酸盐不视为杂质。

[0016] 在某些实施方式中,La与(La+Ce)的摩尔比可在约0.01至约0.04的范围内(例如,约0.02至约0.03)。在一个此类实施方式中,立方形铈土研磨剂颗粒包括约2.5摩尔%的氧化镧及约97.5摩尔%的氧化铈。在其他实施方式中,摩尔比可在约0.08至约0.12的范围内(例如,约0.09至约0.11)。在一个此类其他实施方式中,立方形铈土研磨剂颗粒包括约10摩尔%的氧化镧及约90摩尔%的氧化铈。研磨剂颗粒可为单相固溶体,其中镧原子取代氧化铈晶体结构中的铈原子。在一个实施方式中,固溶体展现对称的x射线衍射图,其中峰位于约27度与约29度之间,该峰偏移到比纯氧化铈更低的角度。当老化子步骤(下文所描述)的温度高于约60°C时,可获得固溶体。如本文所使用,术语“固溶体”意谓x射线衍射仅展示氧化铈晶体结构的图案,在个别峰中存在或不存在移位,但不存在指示其他相存在的额外峰。

[0017] 立方形铈土研磨剂颗粒亦可任选地藉由其比表面积表征,该比表面积是使用Brunauer-Emmett-Teller法(BET方法)藉由在粉末上吸附氮气而测定。该方法公开于ASTM D3663-03(2015年重新批准)中。研磨剂颗粒的比表面积可在约3至约14m²/g的范围内(例如,约7至约13m²/g或约8至约12m²/g)。

[0018] 立方形铈土研磨剂颗粒亦可任选地藉由其平均粒径及/或粒径分布来表征。研磨剂颗粒的平均粒径可在约50nm至约1000nm的范围内(例如,约80nm至约500nm、约80nm至约250nm、约100nm至约250nm或约150nm至约250nm)。此外,平均粒径可大于约50nm(例如,大于约80nm或大于约100nm)。平均粒径可经由动态光散射(dynamic light scattering;DLS)测定且对应于中值粒径(D50)。可例如使用Zetasizer(可购自Malvern Instruments)进行DLS量测。本领域普通技术人员将容易理解,当在存在相对较大的颗粒的情况下进行量测时,DLS量测可显著地少算小颗粒的计数。对于本文所公开的立方形铈土研磨剂颗粒,DLS技术往往会少算低于约40nm的颗粒的计数。应理解,所公开的实施方式可包括大量此类小颗粒(小于40nm),其不被DLS计数且因此对平均粒径没有贡献。

[0019] 激光衍射技术亦可任选地用于表征粒径分布。本领域普通技术人员将容易理解,激光衍射技术亦往往会少算小颗粒(例如,在所公开的实施方式中小于40nm)的计数。可例如使用Horiba LA-960使用1.7的相对折射率进行激光衍射量测。根据用激光衍射量测所获得的分布,可获得各种参数,例如包括D10、D50、D90、D99及分散指数(下文所定义)。基于激光衍射量测,研磨剂颗粒可包括在约100nm至约700nm的范围内中值直径(D50)(例如,约100nm至约200nm)。举例而言,D50可在约100nm至约150nm或约150nm至约200nm的范围内。D50为自藉由激光衍射所获得的分布而测定的中值直径。

[0020] 立方形铈土研磨剂颗粒的D10可任选地在约80nm至约400nm的范围内(例如,约80nm至约250nm、约80nm至约150nm或约100nm至约130nm)。应理解,D10表示藉由激光衍射所获得的粒径,其中10%的颗粒的直径小于D10。

[0021] 立方形铈土研磨剂颗粒的D90可任选地在约150nm至约1200nm的范围内(例如,约150nm至约1000nm、约150至约750nm、约150至约500nm、约150至约300nm或约200nm至约300nm)。D90表示藉由激光衍射所获得的粒径,其中90%的颗粒的直径小于D90。已进行机械解聚集的研磨剂颗粒的D90可小于约300nm。

[0022] 立方形铈土研磨剂颗粒可任选地展现低分散指数。“分散指数”由下式定义:分散指数 = $(D90 - D10) / 2 \cdot D50$ 。分散指数可小于约0.60,例如(小于约0.5、小于约0.4或小于约0.30)。已进行机械解聚集的研磨剂颗粒的分散指数可小于约0.30。此外,已进行机械解聚集的颗粒的D90/D50可在约1.3至约2的范围内。

[0023] 立方形铈土研磨剂颗粒的D99可任选地在约150nm至约3000nm的范围内(例如,约200nm至约2000nm、约200nm至约1800nm、约200至约1200nm、约200至约900nm、约200nm至约600nm、约200至约500nm或约200至约400nm)。已进行机械解聚集的研磨剂颗粒的D99可小于约600nm(例如,小于约500或小于约400)。D99表示藉由激光衍射所获得的粒径,其中99%的颗粒的直径小于D99。

[0024] 可使用基本上任何适合的用于生产立方形铈土研磨剂颗粒的方法制备研磨剂颗粒。所公开的实施方式是关于包括此类研磨剂颗粒的化学机械抛光组合物且是关于使用此类研磨剂颗粒抛光基板的方法且不限于用于生产所述颗粒的任何特定方法。在某些实施方式中,可藉由沉淀硝酸铈(及当制备经掺杂的铈土研磨剂时,任选地存在的其他硝酸盐)来制备立方形铈土研磨剂颗粒。经沉淀的材料可接着在特定温度及压力体系中生长,以促进立方形铈土研磨剂颗粒的生长。可接着清洁且解聚集这些颗粒。可接着制备立方形铈土研磨剂颗粒的分散液且用于配制本发明的化学机械组合物。

[0025] 在一个有利实施方式中,可藉由沉淀铈及镧的硝酸盐来制备立方形氧化铈镧研磨剂颗粒。一种此类制备方法包括以下步骤:

[0026] (i) 在惰性气氛下混合硝酸铈水溶液及碱水溶液。

[0027] (ii) 在惰性气氛下,加热在(i)中所获得的混合物。

[0028] (iii) 任选地酸化在(ii)中所获得的经热处理的混合物。

[0029] (iv) 用水洗涤在(ii)或(iii)中所获得的固体材料。

[0030] (v) 机械处理在(iv)中所获得的固体材料以使铈土颗粒解聚集。

[0031] 以上方法的步骤(i)中所使用的硝酸铈溶液可藉由混合硝酸铈及硝酸镧的水溶液来制备。水溶液包含 Ce^{III} 、 Ce^{IV} 及 La^{III} 且可藉由在约1/(500,000)与约1/(4,000)之间的 Ce^{IV} 与总Ce摩尔比来表征。在一个实例性实施方式中,摩尔比可在约1/(100,000)与约1/(90,000)之间。通常有利的是,使用高纯度的盐及成分,例如纯度为至少99.5重量百分比或甚至99.9重量百分比。

[0032] 步骤(i)包括使硝酸铈水溶液与碱水溶液混合/反应。氢氧化物类型的碱可为有利的,例如包括碱金属或碱土金属氢氧化物及氨水。亦可使用仲、叔或季胺。碱的水溶液亦可藉由用惰性气体鼓泡来预先脱气(脱氧)。混合可藉由将硝酸铈水溶液引入至碱水溶液中来实现且有利地在惰性气氛下实施,例如在封闭反应器或具有惰性气体(例如,氮气或氩气)吹扫的半封闭反应器中。亦可在搅拌下实施混合。碱与(Ce+La)的摩尔比可在约8.0与约30.0之间(例如,大于约9.0)。步骤(i)可进一步在约5°C与约50°C之间(例如约20°C与25°C之间)的温度下进行。

[0033] 步骤(ii)包括加热在前述步骤结束时所获得的混合物且可包括加热子步骤及老化子步骤。加热子步骤可包括将混合物加热至在约75°C至约95°C(例如约85°C至约90°C)的范围内的温度。老化子步骤可包括将混合物在该温度下维持(保持)约2小时至约20小时的范围内的持续时间。一般而言,老化时间随温度增加而减少。步骤(ii)亦可如上文步骤(i)所描述在惰性气氛及搅拌下实施。

[0034] 在步骤(iii)中,可例如使用硝酸任选地酸化在步骤(ii)结束时所获得的混合物。经热处理的反应混合物可经酸化(例如)至低于约3.0的pH(例如,在约1.5至约2.5的范围内)。

[0035] 在步骤(iv)中,可用水(例如,去离子水)洗涤在步骤(ii)或(iii)中所获得的固体材料。洗涤可用于减少最终分散液中的残余硝酸盐且获得目标导电率。洗涤可包括自混合物过滤固体且将固体再分散于水中。若需要,可进行数次过滤及再分散。

[0036] 在步骤(v)中,可任选地机械处理在(iv)中所获得的经洗涤固体材料以使铈土研磨剂颗粒解聚集或部分解聚集。机械处理可包括例如双射流处理或超声波解聚集且通常导致窄的粒径分布及大聚集颗粒的数目减少。

[0037] 在步骤(iv)或(v)之后,固体材料可经干燥以获得呈粉末形式的基于铈的颗粒。可藉由添加水或水及可混溶液体有机化合物的混合物来再分散粉末以获得基于铈的颗粒于液体介质中的分散液。液体介质可为水或水及水可混溶有机液体的混合物。水可混溶有机液体可例如包括醇,诸如异丙醇、乙醇、1-丙醇、甲醇、1-己醇;酮,诸如丙酮、二丙酮醇、甲基乙基酮;酯,诸如甲酸乙酯、甲酸丙酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乳酸甲酯、乳酸丁酯、乳酸乙酯。水与有机液体的比例可在80比20重量份与99比1重量份之间。此外,分散液可包括约1重量百分比至约40重量百分比的基于铈的颗粒,例如在约10重量百分比与约35重量百分比之间。分散液的导电性亦可小于约300 μ S/cm,例如小于约150,更特定言之小于150 μ S/cm或小于约100 μ S/cm。

[0038] 抛光组合物可包括基本上任何适宜量的立方形铈土研磨剂颗粒。举例而言,抛光组合物在使用点可包括0.001重量%或更多的立方形铈土研磨剂颗粒(例如,0.005重量%或更多、0.01重量%或更多、0.02重量%或更多、0.05重量%或更多、或0.1重量%或更多)。抛光组合物在使用点可包括约5重量%或更少的立方形铈土研磨剂颗粒(例如,约2重量%或更少、约1.5重量%或更少、或约1重量%或更少)。应理解,立方形铈土研磨剂颗粒可以由上文所提及的端点中的任两个所界定的浓度存在于抛光组合物中。举例而言,抛光组合物中的立方形铈土研磨剂颗粒的浓度在使用点可在约0.001重量%至约5重量%(例如,约0.01重量%至约2重量%、约0.05重量%至约1.5重量%、或约0.1重量%至约1重量%)的范围内。

[0039] 水性液体载剂用于帮助将研磨剂及任何任选的化学添加剂施加至待抛光(例如平坦化)的基板的表面。水性意谓液体载剂由至少50wt%水(例如,去离子水)制成。液体载剂可包括其他适合的非水性载剂,例如包括低级醇(例如,甲醇、乙醇等)及醚(例如,二噁烷、四氢呋喃等)。较佳地,液体载剂基本上由水(且更佳地去离子水)组成,或由水(且更佳地去离子水)组成。

[0040] 抛光组合物通常为pH在约4至约11的范围内的弱酸性、中性或碱性。举例而言,抛光组合物可具有在约5至约10范围内的pH。在一个实施方式中,抛光组合物为pH在约4至约7

(例如,约4至约6、或约4.5至约6)的范围内的弱酸性。举例而言,在该弱酸性实施方式中,pH可为约5。在另一实施方式中,抛光组合物为pH在约8至约11(例如,约9至约11、约9至约10.5、或约9.5至约10.5)的范围内的碱性。举例而言,在该碱性实施方式中,pH可为约10。在又一实施方式中,抛光组合物为pH在约6至约8(例如,约6.5至约7.5)的范围内的中性。

[0041] 抛光组合物可进一步包括与立方形铈土研磨剂颗粒的表面及/或经抛光基板的表面结合(例如,经由静电相互作用及/或氢键)的化学添加剂。化学添加剂可为例如分散剂、流变剂、抛光速率促进剂、抛光速率抑制剂或选择性促进剂(以改善一种材料对另一种材料的移除速率比)。较佳化学添加剂包括阴离子化合物(例如阴离子聚合物及阴离子表面活性剂)及非离子化合物(例如非离子聚合物)。

[0042] 适宜的阴离子化合物可包括阴离子聚合物及非聚合型阴离子化合物(例如表面活性剂)。阴离子化合物可包括水溶性聚电解质、聚阴离子(polyanion)、聚酸(polyacid)、聚丙烯酸盐、聚(乙烯基酸)、阴离子洗涤剂、烷基或烷基醚磺酸盐及烷基或烷基醚硫酸盐、烷基或烷基醚膦酸盐及烷基或烷基醚磷酸盐、及烷基或烷基醚羧酸盐。

[0043] 阴离子聚合物可为均聚物或共聚物,且包括选自羧酸基团、硫酸根或磺酸基团、以及磷酸根或膦酸基团的单体单元。举例而言,适宜的阴离子聚合物可包括聚(丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸)、聚(马来酸)、聚(乙烯基磺酸)、聚(苯乙烯磺酸)、聚(乙烯基硫酸盐)、聚(乙烯基磷酸)、聚(2-丙烯酸氨基-2-甲基-1-丙磺酸)及其组合。阴离子化合物亦可包括上文所提及的化合物的钠盐及铵盐形式(例如聚(甲基丙烯酸,钠盐))。阴离子化合物亦可包括上文所提及的化合物的衍生物,例如,其中一或多个烷基或其他官能团已被包括在化合物中。举例而言,聚(甲基丙烯酸)是聚(丙烯酸)的衍生物。

[0044] 阴离子聚合物的实例可进一步包括共聚物,该共聚物包括丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、乙烯基磺酸、硫酸盐、苯乙烯磺酸及磷酸盐单体中的一或多者。所述阴离子共聚物可任选地包括一或多种非离子单体,例如包括(但不限于)甲基丙烯酸酯、乙酸乙烯酯、丙烯酰胺及N-乙烯基吡咯烷酮。实例性共聚物可包括聚(甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸)、聚(丙烯酰胺-共-丙烯酸)、聚(4-苯乙烯磺酸-共-马来酸)及聚(丙烯酸-共-马来酸)。

[0045] 非聚合型阴离子化合物可包括烷基或烷基芳基硫酸盐、烷基或烷基芳基磺酸盐、烷基或烷基芳基磷酸盐、烷基或烷基芳基羧酸盐、及其组合。实例性阴离子化合物包括十二烷基苯磺酸、月桂基硫酸铵、1-癸烷磺酸盐、硬脂酸、磷酸二鲸蜡酯(dihexadecyl phosphate)、十二烷基膦酸及其组合、其铵盐及钠盐形式、及其衍生物。

[0046] 适合的非离子化合物可包括水可溶非离子聚合物及非聚合型非离子化合物。非离子化合物可包括水可溶聚醚、聚醚二元醇、醇乙氧化物、聚氧化烯烷基醚、聚酯、乙烯基丙烯酸酯及其组合。

[0047] 非离子聚合物可为均聚物或共聚物且可包括基本上任何适合的非离子单体单元。实例性非离子聚合物包括聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩醛、聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯基吡咯烷酮、聚(乙烯基苯基酮)、聚(乙烯基吡啶)、聚(乙烯基咪唑)、聚(丙烯酰胺)、聚丙烯醛、聚(甲基甲基丙烯酸)、聚乙烯、聚氧化乙烯月桂基醚、聚甲基丙烯酸羟乙酯、聚(乙二醇)单月桂酸酯、聚(乙二醇)单油酸酯、聚(乙二醇)二硬脂酸酯及包括前述单体单元中的一或多者的共聚物。实例性共聚物包括聚(乙酸乙烯酯-共-甲基丙烯酸甲酯)、聚(乙烯基吡咯烷酮-共-乙酸乙烯酯)、聚(乙烯-共-乙酸乙烯酯)。

[0048] 非离子化合物亦可包括上文所提及的化合物的衍生物,例如,其中一或多个烷基或其他官能团已被包括在化合物中。举例而言,聚(N-异丙基丙烯酰胺)是聚(丙烯酰胺)的衍生物。

[0049] 抛光组合物可包括基本上任何适宜量的阴离子及/或非离子化合物。举例而言,抛光组合物在使用点可包括按重量计约100ppm(0.01重量%)或更多的阴离子及/或非离子化合物(例如,按重量计约250ppm或更多、按重量计约500ppm或更多、按重量计约750ppm或更多、或按重量计约1000ppm(0.1重量%)或更多)。抛光组合物在使用点可包括2重量%或更少的阴离子及/或非离子化合物(例如,1.5重量%或更少、1.2重量%或更少、或1重量%或更少)。应理解,阴离子及/或非离子化合物可以由上文所提及的端点中的任两个所界定的浓度存在于抛光组合物中。举例而言,在使用点,抛光组合物中的阴离子及/或非离子化合物的浓度可在约0.01重量%至约2重量%(例如,约0.05重量%至约1.5重量%、或约0.1重量%至约1重量%)的范围内。

[0050] 抛光组合物可进一步包括其他任选的添加剂,例如包括第二抛光速率促进剂或抑制剂、分散剂、调节剂、防垢剂、螯合剂、稳定剂、pH调节及缓冲化合物及杀生物剂。所述添加剂是完全任选的。所公开的实施方式不限于此,且不要求使用任何一或多种所述添加剂。

[0051] 抛光组合物可任选地进一步包括杀生物剂。杀生物剂可包括基本上任何适宜的杀生物剂,例如异噻唑啉酮杀生物剂,例如甲基异噻唑啉酮或苯并异噻唑啉酮。在使用点抛光组合物中的杀生物剂的量通常在以重量计约1ppm至以重量计约100ppm、例如以重量计约5ppm至以重量计约75ppm的范围内。

[0052] 抛光组合物可使用任何适宜技术来制备,其中许多技术为本领域技术人员已知。抛光组合物可以分批或连续制程来制备。通常,抛光组合物可藉由以任何顺序组合其各组分来制备。本文所用的术语“组分”包括单独成分(例如,研磨剂颗粒、阴离子及/或非离子化合物、及任何任选的添加剂)。举例而言,可将阴离子及/或非离子化合物以期望浓度添加至水性载剂(例如水)中。然后可调节pH(根据需要)并以期望浓度添加立方形铈土研磨剂以形成抛光组合物。抛光组合物可在使用之前制备,其中刚好在使用之前(例如在使用之前约1分钟内,或在使用之前约1小时内,或在使用之前约1天或约7天内)将一或多种组分添加至抛光组合物中。亦可藉由在抛光操作期间在基板的表面(例如,在抛光垫上)混合组分来制备抛光组合物。

[0053] 在某些实施方式中,抛光组合物可以“双料包”体系形式提供。举例而言,第一料包可包括立方形铈土研磨剂及其他任选的组分,且第二包可包括阴离子及/或非离子化合物及其他任选的组分。第一及第二料包可单独装运且在抛光之前(例如,在抛光的一小时或一天内)或在CMP操作期间在抛光垫上组合。

[0054] 本发明的抛光组合物可以浓缩物形式提供,该浓缩物意欲在使用前用适当量的水稀释。在该实施方式中,抛光组合物浓缩物可包括立方形铈土研磨剂颗粒及上述其他组分,其量使得在用适当量的水稀释该浓缩物时,抛光组合物的各组分将以在上文针对各组分所列举的适当范围内的量存在于抛光组合物中。举例而言,立方形铈土研磨剂颗粒、阴离子及/或非离子化合物及其他任选的添加剂可各自以如下量存在于抛光组合物中:上文针对各组分所列举的使用点浓度的3倍(例如,约4倍、约5倍、约6倍、约7倍、约8倍、约10倍、约15倍、约20倍、或约25倍),使得当用等体积的(例如,2份等体积的水、3份等体积的水、4份等体

积的水、5份等体积的水、5份等体积的水、6份等体积的水、7份等体积的水、9份等体积的水、14份等体积的水、19份等体积的水、或24份等体积的水) 稀释浓缩物时,各组分将以在上文针对各组分所阐述的范围内的量存在于抛光组合物中。

[0055] 在其中抛光组合物以双料包体系的形式提供的实施方式中,任一或两个料包可以浓缩物的形式提供,且在与另一料包混合之前需要稀释。举例而言,在一个实施方式中,第一料包以浓缩物形式提供,使得其包括浓度为上文所列举的使用点浓度的约3倍(例如,约5倍、约8倍、约10倍、约15倍或约20倍)的立方形铈土研磨剂颗粒。浓缩的第一料包可在与第二料包组合之前与适宜量的水混合。同样,第二料包可以浓缩物形式提供,使得其包括浓度为上文所列举的使用点浓度的约3倍(例如,约5倍、约8倍、约10倍、约15倍或约20倍)的阴离子化合物或非离子化合物。在改动实施方式中,浓缩的第二料包可在与第一料包组合之前与适宜量的水混合。在某些实施方式中,第一及第二料包两者在组合之前可用水稀释。所公开的实施方式在这些方面不受限制。

[0056] 本发明的抛光方法尤其适合于与化学机械抛光(CMP)装置结合使用,例如包括压板及固定于其上的垫。如本领域普通技术人员已知,当基板与抛光垫及本发明的抛光组合物接触且接着使抛光垫与基板相对于彼此移动从而研磨基板的至少一部分时,发生基板的抛光。本发明方法包括提供上文所描述的本发明组合物,使基板(例如,晶片)与本发明组合物接触,相对于基板移动抛光组合物及研磨基板以自基板移除硅氧化物材料的一部分并由此抛光基板。

[0057] 基板通常包括图案化介电层,其中许多是熟知的,包括各种形式的硅氧化物及基于硅氧化物的介电材料。举例而言,包括硅氧化物或基于硅氧化物的介电层的介电材料可包含以下中的任一者或多者、由以下中的任一者或多者组成或基本上由以下中的任一者或多者组成:原硅酸四乙酯(TEOS)、高密度等离子体(HDP)氧化物、磷硅玻璃(PSG)、硼磷硅玻璃(BPSG)、高纵横比制程(HARP)氧化物、旋涂式介电质(SOD)氧化物、化学气相沉积(CVD)氧化物、等离子体增强型原硅酸四乙酯(PETEOS)、热氧化物或未掺杂的硅酸盐玻璃。

[0058] 当抛光包括硅氧化物材料的基板时,抛光组合物期望地展现高移除速率。举例而言,当抛光包含高密度等离子体(HDP)氧化物及/或等离子体增强型原硅酸四乙酯(PETEOS)、旋涂式玻璃(SOG)及/或原硅酸四乙酯(TEOS)的硅晶片时,抛光组合物期望地展现约1000 Å/min或更高(例如,约2000 Å/min或更高、约2,500 Å/min或更高、约3,000 Å/min或更高、约3,500 Å/min或更高、约4000 Å/min或更高、约4500 Å/min或更高、或约5000 Å/min或更高)的硅氧化物移除速率。

[0059] 抛光组合物可进一步适于抛光包括硅氧化物及硅氮化物材料这两者的基板。在某些实施方式中,可期望硅氧化物材料的移除速率超过硅氮化物材料的移除速率(即,具有大于1的硅氧化物对硅氮化物移除速率选择性)。在实例性实施方式中,抛光组合物可有利地展现大于2(例如,在某些实施方式中大于3、大于5、大于7、大于10、大于15、或甚至大于20)的硅氧化物对硅氮化物的移除速率选择性。

[0060] 在使用抛光组合物抛光硅氧化物及硅氮化物材料这两者的其他应用中,可期望硅氮化物材料的移除速率超过硅氧化物材料的移除速率。在实例性实施方式中,抛光组合物可有利地展现大于1的硅氮化物对硅氧化物的移除速率选择性(即,硅氧化物对硅氮化物的

选择性小于1)。

[0061] 抛光组合可进一步适于抛光包含硅氧化物及多晶硅材料这两者的基板。在某些实施方式中,可期望硅氧化物材料的移除速率超过多晶硅的移除速率(即,具有大于1的硅氧化物对多晶硅移除速率选择性)。在实例性实施方式中,抛光组合可有利地展现大于2(例如,在某些实施方式中大于3、大于5、大于7、大于10、大于15、或甚至大于20)的硅氧化物对多晶硅移除速率选择性。

[0062] 本发明的方法期望地例如经由减小凸起区域(具有初始高度)与沟槽(具有初始沟槽厚度)之间的初始梯级高度来平坦化经图案化的介电质。为了有效且高效地实现此平坦化,本发明的方法期望地具有(有效图案介电材料的)凸起区域的高移除速率及沟槽的介电材料的相对较低的移除速率。随着抛光的进行,藉由减小凸起区域与沟槽之间的梯级高度来平坦化晶片。

[0063] 应理解,本公开内容包括许多实施方式。所述实施方式包括但不限于以下实施方式。

[0064] 在第一实施方式中,一种化学机械抛光组合,其包括:液体载剂;分散于该液体载剂中的立方形铈土研磨剂颗粒;及阴离子化合物和非离子化合物中的至少一者。

[0065] 第二实施方式可包括第一实施方式,其中所述立方形铈土研磨剂颗粒包含氧化铈与氧化镧的混合物。

[0066] 第三实施方式可包括第一至第二实施方式中的任一者,其中所述立方形铈土研磨剂颗粒具有在约1%至约15%的范围内的镧对镧+铈的摩尔比。

[0067] 第四实施方式可包括第一至第三实施方式中的任一者,其中所述立方形铈土研磨剂颗粒具有约 $3\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $14\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内的BET表面积。

[0068] 第五实施方式可包括第一至第四实施方式中的任一者,其中所述立方形铈土研磨剂颗粒具有约50至约500nm的范围内的平均粒径。

[0069] 第六实施方式可包括第一至第五实施方式中的任一者,其在使用点处包含约0.01重量%至约2重量%的所述立方形铈土研磨剂颗粒。

[0070] 第七实施方式可包括第一至第六实施方式中的任一者,其中该阴离子化合物包括水溶性聚电解质、聚阴离子、聚酸、聚丙烯酸盐、聚(乙烯酸)、阴离子洗涤剂、烷基或烷基醚磺酸盐及烷基或烷基醚硫酸盐、烷基或烷基醚膦酸盐及烷基或烷基醚磷酸盐、及烷基或烷基醚羧酸盐。

[0071] 第八实施方式可包括第一至第七实施方式中的任一者,其中该阴离子化合物是阴离子型均聚物或共聚物,且包含至少一个选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、乙烯基磺酸、硫酸根、苯乙烯磺酸及磷酸根的单体单元。

[0072] 第九实施方式可包括第一至第八实施方式中的任一者,其中该阴离子化合物包括聚(丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸)、聚(马来酸)、聚(乙烯基磺酸)、聚(苯乙烯磺酸)、聚(乙烯基硫酸盐)、聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸)、聚(乙烯基磷酸)、聚(甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸)、聚(丙烯酸-共-马来酸)、聚(丙烯酰胺-共-丙烯酸)、聚(4-苯乙烯磺酸-共-马来酸)或其组合。

[0073] 第十实施方式可包括第一至第九实施方式中的任一者,其中该阴离子化合物是非聚合型化合物,且包含烷基或烷基芳基硫酸盐、烷基或烷基芳基磺酸盐、烷基或烷基芳基磷

酸盐、烷基或烷基芳基羧酸盐或其组合。

[0074] 第十一实施方式可包括第一至第十实施方式中的任一者,其中该阴离子化合物是十二烷基苯磺酸、月桂基硫酸铵、硬脂酸、二(六磷酸盐)、十二烷基磷酸、1-癸烷磺酸盐、其衍生物、其铵盐或钠盐、或其组合。

[0075] 第十二实施方式可包括第一至第十一实施方式中的任一者,其中该非离子化合物是非离子聚合物,其包含水溶性聚醚、聚醚二醇、醇乙氧基化物、聚氧化烯烷基醚、聚酯、丙烯酸乙酯或其组合。

[0076] 第十三实施方式可包括第一至第十二实施方式中的任一者,其中该非离子化合物是非离子型均聚物或共聚物,且包括聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩醛、聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯基吡咯烷酮、聚(乙烯基苯基酮)、聚(乙烯基吡啶)、聚(乙烯基咪唑)、聚(丙烯酰胺)、聚丙烯醛、聚(甲基甲基丙烯酸)、聚乙烯、聚氧乙烯月桂基醚、聚甲基丙烯酸羟乙酯、聚(乙二醇)单月桂酸酯、聚(乙二醇)单油酸酯、聚(乙二醇)二硬脂酸酯、聚(乙酸乙烯酯-共-甲基丙烯酸甲酯)、聚(乙烯基吡咯烷酮-共-乙酸乙烯酯)、聚(乙烯-共-乙酸乙烯酯)及其组合。

[0077] 第十四实施方式可包括第一至第十三实施方式中的任一者,其在使用点处包含约0.01%重量至约2%重量的该阴离子化合物或该非离子化合物。

[0078] 第十五实施方式可包括第一至第十四实施方式中的任一者,其具有在约4至约6或约9至约11的范围内的pH。

[0079] 第十六实施方式可包括第一至第十五实施方式中的任一者,其在使用点处包含约0.01至约2重量%的所述立方形铈土研磨剂颗粒,其中:(i)所述立方形铈土研磨剂颗粒包含氧化铈与氧化镧的混合物,且具有约50至约500nm的范围内的平均粒径;(ii)该阴离子化合物包括聚(丙烯酸);且(iii)该组合物具有约4至约6的范围内的pH。

[0080] 第十七实施方式可包括第一至第十六实施方式中的任一者,其在使用点处包含约0.01至约2重量%的所述立方形铈土研磨剂颗粒,其中:(i)所述立方形铈土研磨剂颗粒包含氧化铈与氧化镧的混合物,且具有约50至约500nm的范围内的平均粒径;(ii)该非离子化合物包括聚乙烯基吡咯烷酮、聚(乙烯基吡咯烷酮-共-乙酸乙烯酯)或其混合物;且(iii)该组合物具有约9至约11的范围内的pH。

[0081] 第十八实施方式可包括第一至第十七实施方式中的任一者,其在使用点处包含约0.01至约2重量%的所述立方形铈土研磨剂颗粒,其中:(i)所述立方形铈土研磨剂颗粒包含氧化铈与氧化镧的混合物,且具有约50至约500nm的范围内的平均粒径;(ii)该阴离子化合物包含聚(甲基丙烯酸)、聚(乙烯基磺酸)、聚(苯乙烯磺酸)、聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸)、聚(4-苯乙烯磺酸-共-马来酸)、十二烷基苯磺酸或其混合物;且(iii)该组合物具有约9至约11的范围内的pH。

[0082] 第十九实施方式包括一种对包括硅氧化物介电材料的基板进行化学机械抛光的方法。该方法包括:(a)提供第一至第十八抛光组合物实施方式中的任一者;(b)使该基板与所述提供的抛光组合物接触;(c)使该抛光组合物相对于该基板移动;及(d)研磨该基板以自该基板移除该硅氧化物介电材料的一部分,并由此抛光该基板。

[0083] 第二十实施方式可包括第十九实施方式,其中:(i)该抛光组合物在使用点处包含约0.01至约2重量%的所述立方形铈土研磨剂颗粒,所述立方形铈土研磨剂颗粒包括氧化

铈与氧化镧的混合物且具有约50至约500nm的范围内的平均粒径；(ii) 该阴离子化合物包含聚(丙烯酸)；(iii) 该抛光组合物具有约4至约6的范围内的pH；且(iv) 在(d)中的研磨时，该硅氧化物介电材料的移除速率为至少**1000 Å/min**。

[0084] 第二十一实施方式可包括第二十实施方式，其中该基板进一步包含硅氮化物材料及多晶硅材料中的至少一者；且在(d)中，该硅氧化物介电材料对该硅氮化物材料的移除速率选择性或该硅氧化物介电材料对该多晶硅材料的移除速率选择性大于约10:1。

[0085] 第二十二实施方式可包括第十九实施方式，其中：(i) 该抛光组合物在使用点处包含约0.01至约2重量%的所述立方铈土研磨剂颗粒，所述立方铈土研磨剂颗粒包括氧化铈与氧化镧的混合物且具有约50至约500nm的范围内的平均粒径；(ii) 该非离子化合物包含聚乙烯基吡咯烷酮；(iii) 该抛光组合物具有约9至约11的范围内的pH；(iv) 该基板进一步包含硅氮化物材料；且(v) 在(d)中，该硅氧化物介电材料对该硅氮化物材料的移除速率选择性小于约1:1。

[0086] 第二十三实施方式可包括第十九实施方式，其中：(i) 该抛光组合物在使用点处包含约0.01至约2重量%的所述立方铈土研磨剂颗粒，所述立方铈土研磨剂颗粒包括氧化铈与氧化镧的混合物且具有约50至约500nm的平均粒径；(ii) 该阴离子化合物包含聚(甲基丙烯酸)、聚(乙烯基磺酸)、聚(苯乙烯磺酸)、聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸)、聚(4-苯乙烯磺酸-共-马来酸)、十二烷基苯磺酸或其混合物；(iii) 该组合物具有约9至约11的范围内的pH；(iv) 在(d)中的研磨时，该硅氧化物介电材料的移除速率为至少**3000 Å/min**。

[0087] 第二十四实施方式可包括第二十三实施方式，其中：该基板进一步包含硅氮化物材料；且在(d)中，该硅氧化物介电材料对该硅氮化物材料的移除速率选择性小于约10:1。

[0088] 第二十五实施方式可包括第十九至第二十四实施方式中的任一者，该提供权利要求1-17的抛光组合物中的任一者包括提供抛光浓缩物及以至少一份水对一份该抛光浓缩物来稀释该抛光浓缩物。

[0089] 以下实施例进一步阐释本发明，但当然不应理解为以任何方式限制本发明的范围。使用Applied Materials **Mirra®** 抛光工具(自Applied Materials, Inc. 购得)抛光各种基板。以100rpm的压板速度、85rpm的头速度、3psi的下压力及150ml/min的浆液流速在**Mirra®** 上将毯覆式晶片抛光60秒。晶片在 **NexPlanar® E6088** 垫(可自Cabot Microelectronics Corporation购得)上抛光，其中，使用Saesol DS8051调节器在6磅下压力下进行原位调节。

[0090] 在以下实施例中抛光毯覆式原硅酸四乙酯(TEOS)、SiN及多晶硅晶片。TEOS晶片是自WRS Materials获得且包括**20 kÅ**的TEOS层。SiN晶片包括SiN PE晶片及SiN LP晶片两者。SiN PE是自Advantec获得且包括**5 kÅ**的PE SiN层。SiN LP晶片是自Novati获得且包括**3 kÅ**的LP SiN层。多晶硅晶片是自WRS Materials获得且包括**10 kÅ**的polySi层。

[0091] 实施例1

[0092] 如下制备原料氧化铈分散液。藉由以等于0.000055的铈(IV)与铈(总量)的摩尔比将13.1kg的3M硝酸三价铈(III)溶液、0.3kg的3M硝酸镧溶液、2.0kg的68%硝酸(HNO₃)溶

液、0.5kg去离子水及硝酸铈(IV)合并来制备硝酸铈溶液。接着在搅拌及氮气鼓泡下在20L容器中将硝酸铈溶液脱气。

[0093] 藉由将75kg去离子水及13.1kg的25%氨水溶液合并来制备氨水溶液(使得氨水溶液中的 NH_4OH 与硝酸铈溶液中的铈及镧的总量的摩尔比为9.0)。接着在搅拌及氮气鼓泡下在100L容器夹套反应器中将氨水溶液脱气。

[0094] 接着在环境温度下,在氮气吹扫下在相同搅拌下,将硝酸铈溶液添加至氨水溶液中。接着将反应混合物的温度升高至80°C且保持在该温度下18小时。接着使反应混合物冷却且在冷却后藉由添加68%硝酸酸化至pH 2。

[0095] 接着将反应混合物过滤且用去离子水洗涤。当洗涤溶液的导电率小于0.04mS/cm时,重复洗涤。添加去离子水以将最终氧化铈浓度调节至10重量百分比。立方形铈土研磨剂颗粒包括2.5摩尔%的氧化镧及97.5摩尔%的氧化铈。

[0096] BET比表面积藉由氮吸附测定为11.3m²/克。平均粒径藉由Horiba 960测定为102nm且藉由Malvern Zetasizer测定为140nm。

[0097] b

[0098] 实施例2

[0099] 测试两种抛光组合物以评估TEOS、SiN-PE、SiN-LP及polySi抛光速率。每种组合物包括聚丙烯酸(MW约5000)及铈土,pH 4.5。组合物2A包括对照铈土(湿法铈土HC60™,购自Rhodia),而组合物2B包括上述实施例1中的立方形铈土。使用点浓度如表1A中所指示。

[0100] 表1A

组合物	铈土	聚(丙烯酸)	pH
2A	0.375wt%对照	0.25wt%	4.5
2B	0.375wt%立方形	0.25wt%	4.5

[0102] 在上文列示的条件下,在Mirra®工具上将毯覆式TEOS、SiN-PE、SiN-LP及polySi晶片抛光60秒。抛光结果示于表1B中。所有移除速率(RR)皆以埃/分钟(Å/min)列示。TEOS:SiN-PE、TEOS:SiN-LP及TEOS:polySi选择性列示于表1C中。

[0103] 表1B

组合物	TEOS RR	SiN-PE RR	SiN-LP RR	polySi RR
2A	745	140	84	80
2B	2254	151	90	84

[0105] 表1C

组合物	TEOS:SiN-PE	TEOS:SiN-LP	TEOS:polySi
2A	5	9	9
2B	15	25	27

[0107] 自表1B及1C中所述的结果明晰,组合物2B(包括立方形铈土研磨剂)的TEOS移除速率为组合物2A(包括对照铈土)的3倍,而硅氮化物及多晶硅移除速率相似。因此,组合物2B展现:TEOS对SiN及TEOS对多晶硅的选择性为组合物2A的约3倍。

[0108] 实施例3

[0109] 测试两种抛光组合物以评估TEOS、SiN-PE、SiN-LP及polySi抛光速率。每种组合物

包括聚(甲基丙烯酸)钠盐(MW约9500g/mol)及钽土,pH 10。组合物3A包括上述实施例2中的对照钽土,而组合物3B包括上述实施例1中的立方形钽土。使用点浓度如表2A中所指示。

[0110] 表2A

组合物	钽土	聚(甲基丙烯酸)	pH
3A	0.375wt%对照	0.25wt%	10
3B	0.375wt%立方形	0.25wt%	10

[0112] 在上文列示的条件下,在Mirra®工具上将毯覆式TEOS、SiN-PE、SiN-LP及polySi晶片抛光60秒。抛光结果示于表2B中。所有移除速率(RR)皆以埃/分钟($\text{\AA}/\text{min}$)列示。TEOS:SiN-PE、TEOS:SiN-LP及TEOS:polySi选择性列示于表2C中。

[0113] 表2B

组合物	TEOS RR	SiN-PE RR	SiN-LP RR	polySi RR
3A	1903	259	328	2084
3B	3774	553	658	2231

[0115] 表2C

组合物	TEOS:SiN-PE	TEOS:SiN-LP	TEOS:polySi
3A	7	6	0.9
3B	7	6	1.7

[0117] 自表2B及2C中所述的结果明晰,组合物3B(包括立方形钽土研磨剂)的TEOS及SiN移除速率出人意料地为组合物3A(包括对照钽土)的约2倍,而多晶硅移除速率相似。因此,与组合物3A相比,组合物3B展现较大的移除速率及TEOS对多晶硅选择性的2倍提高这两者。

[0118] 实施例4

[0119] 测试两种抛光组合物以评估TEOS、SiN-PE、SiN-LP及polySi抛光速率。每种组合物包括聚(乙烯基磺酸)及钽土,pH 10。组合物4A包括上述实施例2中的对照钽土,而组合物4B包括上述实施例1中的立方形钽土。使用点浓度如表3A中所指示。

[0120] 表3A

组合物	钽土	聚(乙烯基磺酸)	pH
4A	0.375wt%对照	0.25wt%	10
4B	0.375wt%立方形	0.25wt%	10

[0122] 在上文列示的条件下,在Mirra®工具上将毯覆式TEOS、SiN-PE、SiN-LP及polySi晶片抛光60秒。抛光结果示于表3B中。所有移除速率(RR)皆以埃/分钟($\text{\AA}/\text{min}$)列示。TEOS:SiN-PE、TEOS:SiN-LP及TEOS:polySi选择性列示于表3C中。

[0123] 表3B

组合物	TEOS RR	SiN-PE RR	SiN-LP RR	polySi RR
4A	2414	235	508	1786
4B	4500	606	855	1880

[0125] 表3C

组合物	TEOS:SiN-PE	TEOS:SiN-LP	TEOS:polySi

4A	10	5	1
4B	7	5	2

[0127] 自表3B及3C中所述的结果明晰,组合物4B(包括立方形钪土研磨剂)具有比组合物4A(包括对照钪土)显著更高的TEOS及SiN移除速率(TEOS约为1.9倍,SiN-PE约为2.6倍,且SiN-LP约为1.7倍),而多晶硅移除速率相似。因此,与组合物4A相比,组合物4B出人意料地展现增加的TEOS及SiN移除速率、降低的TEOS对SiN-PE选择性、及TEOS对多晶硅选择性的70%升高。此外,基于立方形钪土的组合物比SiN-LP更显著地增加SiN-PE移除速率(150%相对于70%)。

[0128] 实施例5

[0129] 测试两种抛光组合物以评估TEOS、SiN-PE、SiN-LP及polySi的抛光速率。每种组合物包括4-十二烷基苯磺酸及钪土,pH 10。组合物5A包括上述实施例2中的对照钪土,而组合物5B包括上述实施例1中的立方形钪土。使用点浓度如表4A中所指示。

[0130] 表4A

组合物	钪土	4-十二烷基苯磺酸	pH
5A	0.5wt%对照	0.1wt%	10
5B	0.5wt%立方形	0.1wt%	10

[0133] 在上文列示的条件下,在Mirra®工具上将毯覆式TEOS、SiN-PE、SiN-LP及polySi晶片抛光60秒。抛光结果示于表4B中。所有移除速率(RR)皆以埃/分钟($\text{\AA}/\text{min}$)列示。TEOS:SiN-PE、TEOS:SiN-LP及TEOS:polySi选择性列示于表4C中。

[0134] 表4B

组合物	TEOS RR	SiN-PE RR	SiN-LP RR	polySi RR
5A	1225	66	52	164
5B	2449	84	107	175

[0136] 表4C

组合物	TEOS:SiN-PE	TEOS:SiN-LP	TEOS:polySi
5A	19	24	7
5B	29	23	14

[0138] 自表4B及4C中所述的结果明晰,与组合物5A(包括对照钪土)相比,组合物5B(包括立方形钪土研磨剂)提高TEOS及SiN-LP移除速率(分别提高约2倍及1.3倍),而多晶硅移除速率相似。因此,与组合物5A相比,组合物5B出人意料地展现增加的TEOS及SiN-LP移除速率、TEOS对SiN-PE选择性的50%升高、及TEOS对多晶硅选择性的2倍升高。此外,基于立方形钪土的组合物比SiN-PE出人意料地更显著地升高SiN-LP移除速率(100%相对于25%)。

[0139] 实施例6

[0140] 测试四种抛光组合物以评估TEOS、SiN-PE、SiN-LP及polySi的抛光速率。每种组合物包括聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)(6A及6B)或聚(乙烯基吡咯烷酮-共-乙酸乙烯酯)(PVP-共-VA)(6C及6D)及钪土,pH 5。组合物6A及6C包括上述实施例2中的对照钪土,而组合物6B及6D

包括上述实施例1中的立方形铈土。使用点浓度如表5A中所指示。

[0141] 表5A

组合物	铈土	PVP	PVP-共-VA	pH
[0142] 6A	1wt%对照	0.41wt%	0	5
6B	1wt%立方形	0.41wt%	0	5
6C	1wt%对照	0	0.41wt%	5
[0143] 6D	1wt%立方形	0	0.41wt%	5

[0144] 在上文列示的条件下,在 Mirra® 工具上将毯覆式TEOS、SiN-PE、SiN-LP、polySi晶片抛光60秒。抛光结果示于表5B中。所有移除速率(RR)皆以埃/分钟($\text{\AA}/\text{min}$)列示。TEOS:SiN-PE、TEOS:SiN-LP及TEOS:polySi选择性列示于表5C中。

[0145] 表5B

组合物	TEOS RR	SiN-PE RR	SiN-LP RR	polySi RR
[0146] 6A	2666	1135	603	211
6B	681	1302	755	208
6C	3250	1038	567	158
6D	4502	1205	681	203

[0147] 表5C

组合物	TEOS:SiN-PE	TEOS:SiN-LP	TEOS:polySi
[0148] 6A	2	4	13
6B	0.5	0.9	3
6C	3	6	21
6D	4	7	22

[0149] 自表5B及5C中所述的结果容易明晰,组合物6D(包括立方形铈土研磨剂及共聚物聚(乙烯基吡咯烷酮-共-乙酸乙烯酯))与组合物6C(包括对照铈土及相同共聚物)相比展现更大的TEOS、SiN及多晶硅移除速率。然而,组合物6B(包括立方形铈土研磨剂及均聚物聚(乙烯基吡咯烷酮))出人意料地具有比组合物6A(包括对照铈土及相同均聚物)小4倍的TEOS移除速率及对SiN-PE的大15%的移除速率,以及对SiN-LP的大25%的移除速率。组合物6B对硅氮化物具有令人惊讶的选择性(具有2:1的SiN-PE对TEOS的选择性)。

[0150] 实施例7

[0151] 测试三种抛光组合物以评估立方形铈土研磨剂颗粒中的镧掺杂程度对TEOS移除速率的影响。组合物7A包括0.28重量%的上述实施例2中的对照铈土。组合物7B包括0.28重量%的立方形铈土研磨剂颗粒(其包括2.5摩尔%的氧化镧),且是藉由以34份水对1份原料铈土分散液稀释上述实施例1中的原料铈土分散液来制备。组合物7C包括0.28重量%的立方形铈土研磨剂颗粒(其包括10摩尔%的氧化镧),且是藉由以34份水对1份铈土分散液稀释下面段落中所述的铈土分散液来制备。组合物7A-7C中的每一者具有4的pH。

[0152] 如下制备氧化铈分散液。藉由以等于0.0000125(1/80,235)的铈(IV)与铈(总量)

的摩尔比将11.5kg的3M硝酸三价铈(III)溶液、1.3kg的3M硝酸镧溶液、1.86kg的68%硝酸(HNO_3)溶液、0.5kg去离子水及硝酸铈(IV)合并来制备硝酸铈溶液。接着在搅拌及氮气鼓泡下在20L容器中将硝酸铈溶液脱气。

[0153] 藉由将70kg去离子水及14kg的25%氨水溶液合并来制备氨水溶液(使得氨水溶液中的 NH_4OH 与硝酸铈溶液中的铈及镧的总量的摩尔比为10)。接着在搅拌及氮气鼓泡下在100L容器夹套反应器中将氨水溶液脱气。

[0154] 接着在环境温度下,在氮气吹扫下在相同搅拌下,将硝酸铈溶液添加至氨水溶液中。接着将反应混合物的温度升高至88°C且保持在该温度下13.5小时。接着使反应混合物冷却且在冷却后藉由添加68%硝酸酸化至pH 2。

[0155] 接着将反应混合物过滤且用去离子水洗涤。当洗涤溶液的导电率小于0.04mS/cm时,重复洗涤。添加去离子水以将立方形铈土研磨剂浓度调节至10重量百分比。立方形铈土研磨剂颗粒包括10摩尔%氧化镧及90摩尔%氧化铈。

[0156] BET比表面积藉由氮吸附测定为8.6平方米/克。由Malvern Zetasizer所量测的平均粒径为142nm。

[0157] 在上文列示的条件下,在Mirra®工具上将毯覆式TEOS晶片抛光60秒。抛光结果示于表6中。所有移除速率(RR)皆以埃/分钟($\text{Å}/\text{min}$)列示。

[0158] 表6

组合物	研磨剂	TEOS RR
7A	第一对照铈土	3819
7B	具有2.5%La的立方形铈土	6388
7C	具有10%La的立方形铈土	6285

[0160] 自表6中所述的数据明晰,组合物7B及7C展现等效的TEOS移除速率,该移除速率是组合物7A的移除速率的1.6倍。

[0161] 实施例8

[0162] 测试三种抛光组合物以评估立方形铈土研磨剂颗粒中的镧掺杂程度对TEOS移除速率的影响。组合物8A及8B中的每一者包括按重量计83.3ppm的吡啶甲酸、按重量计1000ppm的聚(乙二醇)(MW约8000g/mol)、按重量计10.7ppm的Kordek MLX及0.4重量%的铈土研磨剂。组合物8A包括对照铈土(实施例2)。组合物8B包括立方形铈土研磨剂颗粒,其包括2.5摩尔%氧化镧。组合物8C包括按重量计58.3ppm的吡啶甲酸、按重量计700ppm的聚(乙二醇)(MW约8000g/mol)、按重量计7.5ppm的Kordek MLX及0.28重量%的立方形铈土研磨剂颗粒,该立方形铈土研磨剂颗粒包括10摩尔%的氧化镧。组合物8A-8C中的每一者具有4的pH。

[0163] 在上文列示的条件下,在Mirra®工具上将毯覆式TEOS晶片抛光60秒。抛光结果示于表7中。所有移除速率(RR)皆以埃/分钟($\text{Å}/\text{min}$)列示。

[0164] 表7

组合物	研磨剂	TEOS RR
8A	对照	3281

8B	具有2.5%La的立方形铈土	5190
8C	具有10%La的立方形铈土	5250

[0166] 自表7中所述的结果容易明晰,基于立方形铈土的组合物(8B及8C)展现相似的TEOS移除速率。此外,两种立方形铈土组合物与对照物相比皆展现显著改善的TEOS移除速率(约60%改善)。

[0167] 在描述本发明的范围(特别是所附权利要求的范围)中使用术语“一个”和“一种”和“该”以及类似的指示物应理解为包括单数和复数,除非本文中另有说明或上下文明显矛盾。术语“包含”、“具有”、“包括”、和“含有”应理解为开放式术语(即,意味着“包括,但不限于”),除非另有说明。本文中数值范围的列举仅仅用作单独提及落在该范围内的每个独立值的简写方法,除非本文中另有说明,并且在说明书中引入每个独立值,就如同其在这里被单独列举一样。本文描述的所有方法可以任何适合的顺序进行,除非本文另有说明或与上下文明显矛盾。本文中提供的任何和所有实例、或示例性语言(如,“例如(诸如)”)的使用仅用来更好地说明本发明,而不是对本发明的范围加以限定,除非另有说明。说明书中没有语言应被理解为是在将任何非要求保护的要素表明为是本发明的实践所必需的。

[0168] 本文中描述了本发明的优选实施方案,包括本发明人已知的进行本发明的最佳模式。通过阅读上述说明书,那些优选实施方案的变化对于本领域的普通技术人员来说将变得明晰。本发明人希望技术人员适当地采用这种变化,且本发明人希望本发明用不同于本文具体描述的方式进行实践。因此,本发明包括适用法律所允许的、所附权利要求书中所列举的主题的所有修改和等价物。此外,本发明涵盖上述要素在其所有可能变化中的任意组合,除非本文另有说明或与上下文明显矛盾。

[0169] 应理解,本发明包括除上文实施例中所包括的那些实施方式以外的诸多实施方式。这些实施方式包括(但不限于)权利要求书中所列举的实施方式。

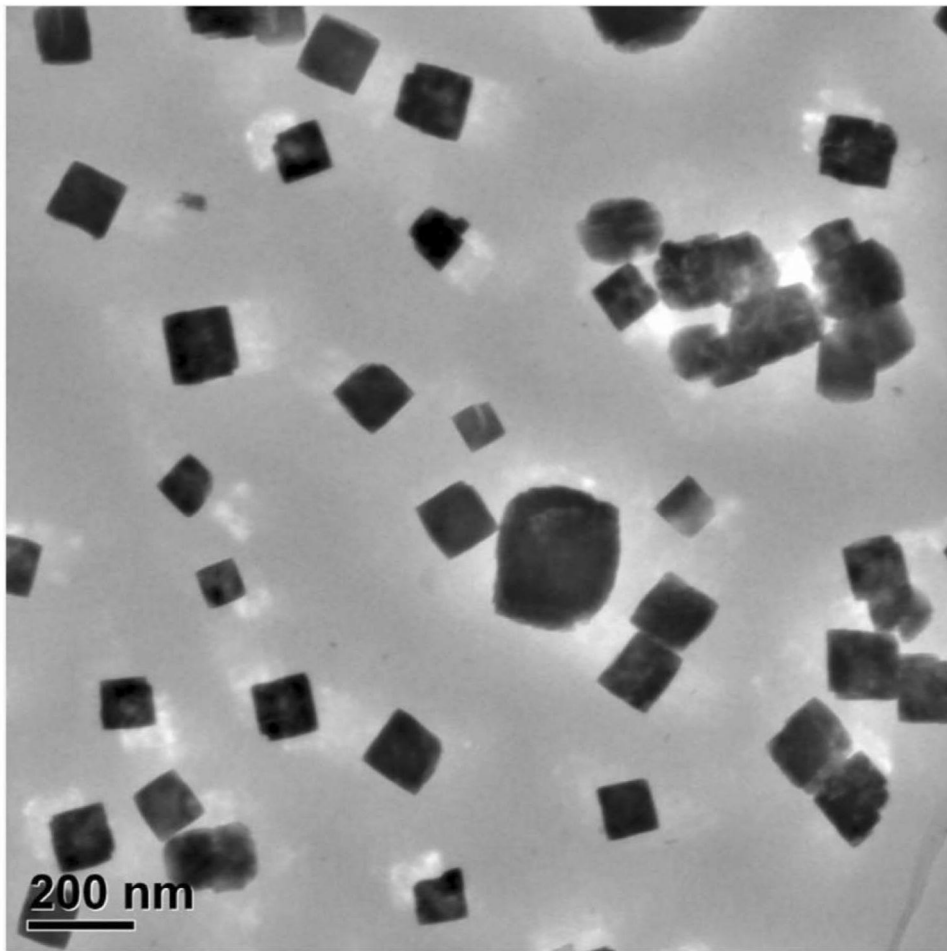


图1

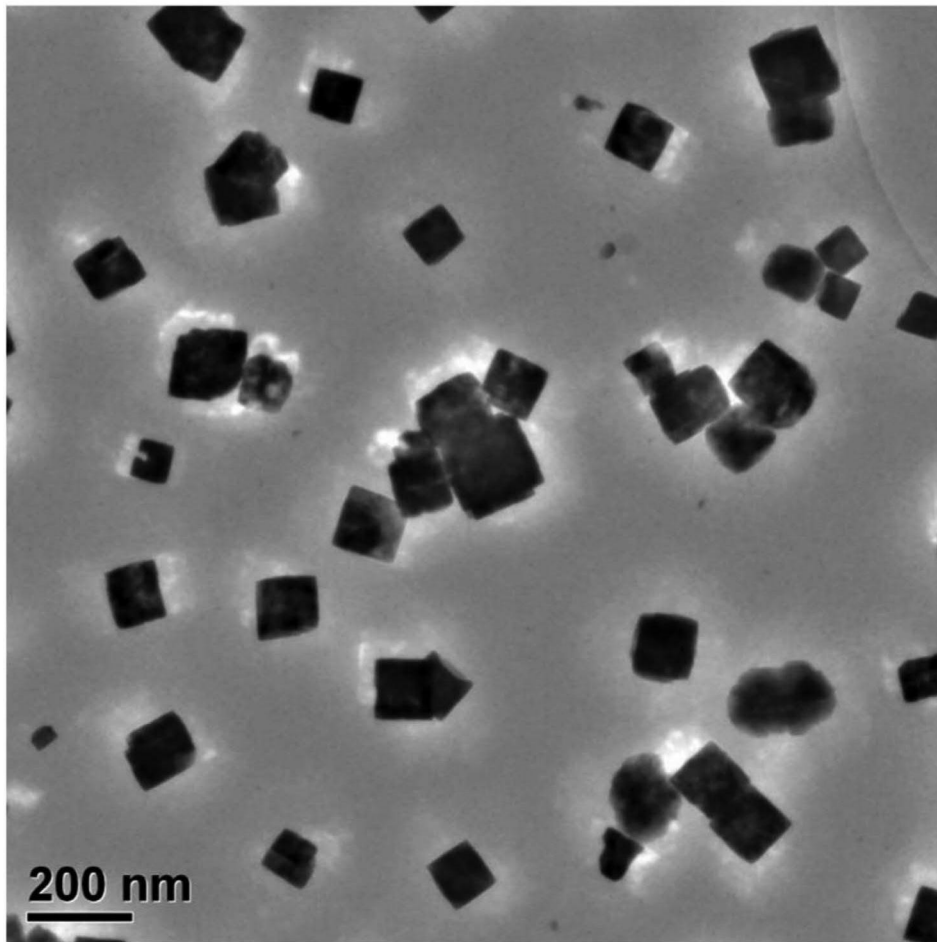


图2

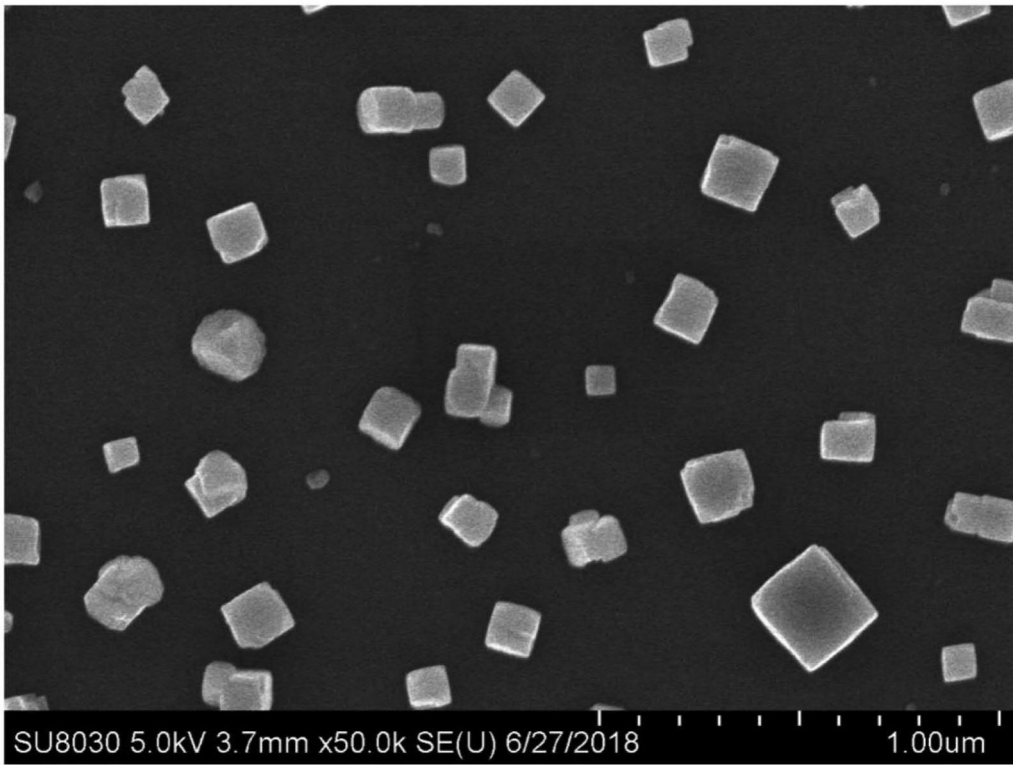


图3