



(10) 申请公布号 CN 117120563 A

(43) 申请公布日 2023.11.24

(21) 申请号 202180094136.1

M·威尔霍夫

(22) 申请日 2021.12.21

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

(30) 优先权数据

11105

63/128,445 2020.12.21 US

专利代理师 邢岳

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int.Cl.

2023.08.18

C09G 1/02 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2021/064532 2021.12.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/140334 EN 2022.06.30

(71) 申请人 CMC材料有限责任公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 张柱然

S·帕利克卡拉库蒂阿托尔

S·奈克 E·克纳普顿 J·王

权利要求书2页 说明书24页

(54) 发明名称

用于高形貌选择性的自停止性抛光组合物
与方法

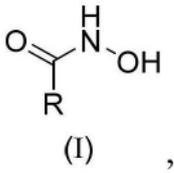
(57) 摘要

本发明提供化学机械抛光组合物,其包含:
(a)选自氧化铈研磨剂、氧化锆研磨剂及其组合的研磨剂;(b)选自式(I)化合物的自停止剂;(c)任意的非离子聚合物;(d)阳离子单体化合物;及(e)水,其中该抛光组合物的pH值为约5.5至约8。本发明还提供使用所述组合物来化学机械地抛光基板、尤其是包含硅氧化物及任意的多晶硅的基板的方法。

1. 化学机械抛光组合物, 包含:

(a) 选自氧化铈研磨剂、氧化锆研磨剂及其组合的研磨剂;

(b) 选自式 (I) 化合物的自停止剂:



其中R选自: 氢、烷基、环烷基、芳基、杂环烷基及杂环芳基, 其各自可经取代或未经取代;

(c) 阳离子单体化合物; 及

(d) 水,

其中该抛光组合物的pH值为约5.5至约8。

2. 权利要求1的抛光组合物, 其中该抛光组合物包含约0.001重量%至约10重量%的所述研磨剂。

3. 权利要求1的抛光组合物, 其中该抛光组合物包含约0.05重量%至约5重量%的所述研磨剂。

4. 权利要求1的抛光组合物, 其中该研磨剂为氧化铈研磨剂。

5. 权利要求1的抛光组合物, 其中该抛光组合物的pH值为约5.5至约7。

6. 权利要求5的抛光组合物, 其中该抛光组合物的pH值为约6至约6.5。

7. 权利要求1的抛光组合物, 其中该自停止剂选自异羟肟酸、乙酰基异羟肟酸、苯基异羟肟酸、水杨基异羟肟酸及其组合。

8. 权利要求7的抛光组合物, 其中该自停止剂为苯基异羟肟酸。

9. 权利要求1的抛光组合物, 其中该化学机械抛光组合物进一步包含非离子聚合物。

10. 权利要求9的抛光组合物, 其中该非离子聚合物选自聚亚烷基二醇、聚醚胺、聚环氧乙烷/聚环氧丙烷共聚物、聚丙烯酰胺、聚乙烯基吡咯烷酮、硅氧烷聚环氧烷烃共聚物、经疏水改性的聚丙烯酸酯共聚物、亲水性的非离子聚合物、多糖及其组合。

11. 权利要求10的抛光组合物, 其中该非离子聚合物为聚环氧乙烷/聚环氧丙烷共聚物。

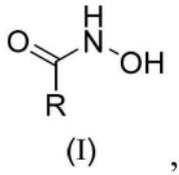
12. 权利要求1的抛光组合物, 其中该阳离子单体化合物选自丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯 (“DMAEA”)、甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯 (“DMAEM”)、3-(二甲基氨基)丙基甲基丙烯酰胺 (“DMAPMA”)、3-(二甲基氨基)丙基丙烯酰胺 (“DMAPA”)、3-甲基丙烯酰氨基丙基-三甲基氯化铵 (“MAPTAC”)、3-丙烯酰氨基丙基-三甲基氯化铵 (“APTAC”)、二烯丙基二甲基氯化铵 (“DADMAC”)、2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵氯化物 (“DMAEA.MCQ”)、2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵氯化物 (“DMAEM.MCQ”)、丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯苯甲基氯 (“DMAEA.BCQ”)、甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯苯甲基氯 (“DMAEM.BCQ”)、其盐及其组合。

13. 权利要求12的抛光组合物, 其中该阳离子单体化合物为二烯丙基二甲基氯化铵 (“DADMAC”) 或其盐。

14. 化学机械地抛光基板的方法, 包括:

(i) 提供基板,

- (ii) 提供抛光垫，
 (iii) 提供化学机械抛光组合物，该化学机械抛光组合物包含：
 (a) 选自氧化铈研磨剂、氧化锆研磨剂及其组合的研磨剂；
 (b) 选自式 (I) 化合物的自停止剂：



其中R选自：氢、烷基、环烷基、芳基、杂环烷基及杂环芳基，其各自可经取代或未经取代；

- (c) 阳离子单体化合物；及
 (d) 水，
 其中该抛光组合物的pH值为约5.5至约8，
 (iv) 使该基板与该抛光垫及该化学机械抛光组合物接触，及
 (v) 相对于该基板移动该抛光垫及该化学机械抛光组合物以研磨该基板的至少一部分，从而抛光该基板。

15. 权利要求14的方法，其中该抛光组合物包含约0.001重量%至约10重量%的所述研磨剂。

16. 权利要求15的方法，其中该抛光组合物包含约0.05重量%至约5重量%的所述研磨剂。

17. 权利要求14的方法，其中该研磨剂为氧化铈研磨剂。

18. 权利要求14的方法，其中该抛光组合物的pH值为约5.5至约7。

19. 权利要求18的方法，其中该抛光组合物的pH值为约6至约6.5。

20. 权利要求14的方法，其中该自停止剂选自异羟肟酸、乙酰基异羟肟酸、苯基异羟肟酸、水杨基异羟肟酸及其组合。

21. 权利要求20的方法，其中该自停止剂为苯基异羟肟酸。

22. 权利要求14的方法，其中该化学机械抛光组合物进一步包含非离子聚合物。

23. 权利要求30的方法，其中该非离子聚合物选自聚亚烷基二醇、聚醚胺、聚环氧乙烷/聚环氧丙烷共聚物、聚丙烯酰胺、聚乙烯基吡咯烷酮、硅氧烷聚环氧烷烃共聚物、经疏水改性的聚丙烯酸酯共聚物、亲水性的非离子聚合物、多糖及其组合。

24. 权利要求14的方法，其中该阳离子单体化合物选自丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯 (“DMAEA”)、甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯 (“DMAEM”)、3-(二甲基氨基)丙基甲基丙烯酸酰胺 (“DMPMA”)、3-(二甲基氨基)丙基丙烯酰胺 (“DMPA”)、3-甲基丙烯酰氨基丙基-三甲基氯化铵 (“MAPTAC”)、3-丙烯酰氨基丙基-三甲基氯化铵 (“APTAC”)、二烯丙基二甲基氯化铵 (“DADMAC”)、2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵氯化物 (“DMAEA.MCQ”)、2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵氯化物 (“DMAEM.MCQ”)、丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯苯甲基氯 (“DMAEA.BCQ”)、甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯苯甲基氯 (“DMAEM.BCQ”)、其盐及其组合。

25. 权利要求24的方法，其中该阳离子单体化合物为二烯丙基二甲基氯化铵 (“DADMAC”)或其盐。

用于高形貌选择性的自停止性抛光组合物与方法

背景技术

[0001] 在集成电路及其它电子器件的制造中,将导电、半导电及介电材料的多个层沉积至基板表面上或自基板表面移除。随着材料的层依序地沉积至基板上且自该基板移除,基板的最上部表面可能变得不平坦且需要平坦化。使表面平坦化或使表面“抛光”是其中将材料自基板表面移除以形成大体上均匀、平坦的表面的工艺。平坦化可用于移除不合需要的表面形貌(拓朴学, topography)及表面缺陷,诸如粗糙表面、团聚的材料、晶格损伤、刮痕、以及被污染的层或材料。平坦化也可用于通过移除用以填充特征的过量沉积材料而在基板上形成特征,并用于为后续层级的金属化及加工提供均匀表面。

[0002] 用于将基板表面平坦化或抛光的组合物及方法是本领域中公知的。化学机械平坦化或化学机械抛光(CMP)是用于使基板平坦化的常见技术。CMP利用称为CMP组合物或更简单地称为抛光组合物(也称作抛光浆料)的化学组合物自基板选择性地移除材料。典型地通过使基板表面与饱含抛光组合物的抛光垫(例如抛光布或抛光盘)接触来将抛光组合物施加至基板。典型地通过抛光组合物的化学活性和/或悬浮于抛光组合物中或并入至抛光垫(例如固定研磨剂抛光垫)中的研磨剂的机械活性来进一步辅助基板的抛光。

[0003] 随着集成电路的尺寸减小且芯片上集成电路的数目增加,构成电路的组件必须更近地安置在一起以便符合典型芯片上的有限的可用空间。电路之间的有效隔离对于确保最佳半导体效能是重要的。为此,在半导体基板中蚀刻出浅沟槽且用绝缘材料填充以隔离集成电路的有源区(主动区, active region)。更特定言之,浅沟槽隔离(STI)是这样一种方法,在该方法中,硅氮化物层形成在硅基板上,经由蚀刻或光刻形成浅沟槽,并沉积介电层以填充该沟槽。由于以此方式形成的沟槽的深度的变化,典型地需要于基板的顶部上沉积过量的介电材料以确保所有沟槽的完全填充。介电材料(例如硅氧化物)与基板的下伏(underlying)形貌相符。

[0004] 因此,在已经置放了介电材料之后,所沉积的介电材料的表面以由介电材料中的沟槽隔开的介电材料的凸起区域的不均匀组合为特征,该介电材料的凸起区域及沟槽与下伏表面的对应的凸起区域及沟槽对准。包括凸起的介电材料及沟槽的基板表面区域被称为基板的图案化域(场, field),例如,被称为“图案化材料”、“图案化氧化物”、或“图案化介电质”。该图案化域是以“梯级高度”为特征,梯级高度是介电材料的凸起区域的高度相对于沟槽高度的差值。

[0005] 过量的介电材料典型地通过CMP工艺移除,该CMP工艺另外提供平坦表面以供进一步加工。在移除凸起区域材料期间,还将自沟槽移除一定量的材料。该自沟槽的材料移除被称为“沟槽侵蚀”或“沟槽损失”。沟槽损失为在通过消除初始梯级高度来实现图案化介电材料的平坦化时自沟槽移除的材料的量(厚度,例如以埃(Å)为单位)。沟槽损失是以初始沟槽厚度减去最终沟槽厚度计算的。合乎期望地,自沟槽移除材料的速率远低于自凸起区域移除材料的速率。因此,随着凸起区域的材料被移除(以比自沟槽移除材料要快的速率),图案化介电质变为高度平坦化的表面,其可称为经处理的基板表面的“毯覆式(blanket)”区域,例如,“毯覆式介电质”或“毯覆式氧化物”。

[0006] 抛光组合物可根据其抛光速率(即,移除速率)及其平坦化效率表征。抛光速率是指自基板表面移除材料的速率且通常以每单位时间(例如每分钟)的长度单位(厚度,例如以埃(Å)为单位)表示。与基板的不同区域或与抛光步骤的不同阶段相关的不同移除速率在评定工艺的效能中可为重要的。“图案移除速率(图案化区移除速率,pattern removal rate)”或“有源移除速率(主动区移除速率,active removal rate)”是在基板展现相当大梯级高度的工艺阶段自图案化介电层的凸起区域移除介电材料的速率。“毯覆移除速率(毯覆式区移除速率,blanket removal rate)”是指在抛光步骤结束时,当梯级高度已显著地(例如基本完全)减小的时候,自图案化介电层的平坦化(即,“毯覆”)区域移除介电材料的速率。平坦化效率与梯级高度减小和自基板移除的材料的量相关(即,梯级高度的减小除以沟槽损失)。具体言之,抛光表面(例如抛光垫)首先接触表面的“高点”且必须移除材料以便形成平坦表面。在移除较少材料的情况下获得平坦表面的工艺被认为比需要移除较多材料来达成平坦度的工艺更有效。

[0007] 经常地,对于STI工艺中的介电质抛光步骤,硅氧化物图案化材料的移除速率可为速率限制性的,且因此期望高的硅氧化物图案移除速率来提高装置的生产率。然而,若毯覆移除速率过快,则暴露的沟槽中的氧化物的过度抛光导致沟槽侵蚀及增大的器件缺陷率。若降低毯覆移除速率,则可避免过度抛光及相关的沟槽损失。

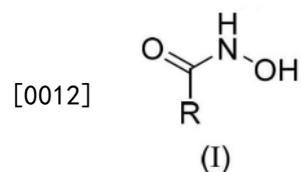
[0008] 在某些抛光应用中,希望CMP组合物展现“自停止”行为,使得在已移除表面的大部分“高点”(即,凸起区域)时,移除速率降低。在自停止性抛光应用中,当在基板表面处存在显著的梯级高度时,移除速率实际上是高的,且然后,随着表面变得实际上平坦,移除速率降低。在各个介电质抛光步骤中(例如,在STI工艺的各个介电质抛光步骤中),图案化介电材料(例如介电层)的移除速率典型地为整个工艺的速率限制性因素。因此,期望高的图案化介电材料移除速率来提高生产率。还期望呈相对低的沟槽损失的形式的良好效率。此外,若在实现平坦化之后介电质的移除速率仍然高,则发生过度抛光,导致额外的沟槽损失。

[0009] 因此,仍需要这样的自停止性CMP组合物及化学机械抛光方法:其可展现“自停止”行为,使得在已移除表面的大部分“高点”(即,凸起区域)时,移除速率降低,且当暴露于抛光条件时可保持稳定。

[0010] 本发明提供这样的抛光组合物及方法。本发明的这些及其它优点以及本发明的额外特征将自本文中提供的本发明的描述明晰。

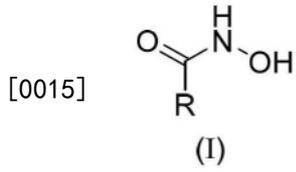
发明内容

[0011] 本发明提供化学机械抛光组合物,其包含以下、基本上由以下组成、或由以下组成:(a)选自氧化铈(铈土,ceria)研磨剂、氧化锆(锆氧土,zirconia)研磨剂及其组合的研磨剂;(b)选自式(I)化合物的自停止剂:



[0013] 其中R选自:氢、烷基、环烷基、芳基、杂环烷基及杂环芳基,其各自可经取代或未经取代;(c)阳离子单体化合物;及(d)水,其中该抛光组合物的pH值为约5.5至约8。

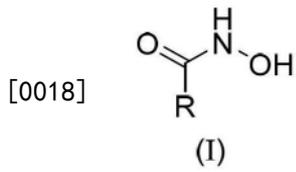
[0014] 本发明进一步提供化学机械地抛光基板的方法,其包括:(i)提供基板;(ii)提供抛光垫;(iii)提供化学机械抛光组合物,该化学机械抛光组合物包含:(a)选自氧化铈(铈土,ceria)研磨剂、氧化锆(锆氧土,zirconia)研磨剂及其组合的研磨剂;(b)选自式(I)化合物的自停止剂:



[0016] 其中R选自:氢、烷基、环烷基、芳基、杂环烷基及杂环芳基,其各自可经取代或未经取代;(c)阳离子单体化合物;及(d)水,其中该抛光组合物的pH值为约5.5至约8;(iv)使基板与抛光垫及化学机械抛光组合物接触;及(v)相对于该基板移动该抛光垫及该化学机械抛光组合物以研磨该基板的至少一部分,从而抛光该基板。

具体实施方式

[0017] 本发明提供化学机械抛光组合物,其包含以下、基本上由以下组成、或由以下组成:(a)选自氧化铈研磨剂、氧化锆研磨剂及其组合的研磨剂;(b)选自式(I)化合物的自停止剂:



[0019] 其中R选自:氢、烷基、环烷基、芳基、杂环烷基及杂环芳基,其各自可经取代或未经取代;(c)任意的非离子聚合物;(d)阳离子单体化合物;及(e)水,其中该抛光组合物的pH值为约5.5至约8。

[0020] 本发明的化学机械抛光组合物包含研磨剂。抛光组合物的研磨剂合乎期望地适合于抛光基板的非金属部分(例如图案化介电材料、毯覆式介电材料、图案化氧化物材料、毯覆式氧化物材料等)。适合的研磨剂包括氧化铈(铈土,ceria)研磨剂(例如CeO₂)、氧化锆(锆氧土,zirconia)研磨剂(例如ZrO₂)及其组合。

[0021] 氧化铈研磨剂及氧化锆研磨剂两者在CMP领域中是公知的且为可商购的。适合的氧化铈研磨剂的实例包括湿法氧化铈、煅烧氧化铈及掺杂金属的氧化铈等。适合的氧化锆研磨剂的实例包括掺杂金属的氧化锆及未掺杂金属的氧化锆等。掺杂金属的氧化锆包括掺杂元素的重量百分比优先地在0.1%至25%范围内的掺杂铈、钙、镁或钇的氧化锆。

[0022] 在一些实施方式中,化学机械抛光组合物包含氧化铈研磨剂。如本文所使用,术语“氧化铈研磨剂”可与“氧化铈研磨剂颗粒”、“氧化铈颗粒”或“研磨剂”互换地使用。众所周知,氧化铈(ceria)是稀土金属铈的氧化物,且也称为铈氧化物(ceric oxide)、铈的氧化物(cerium oxide)(例如铈(IV)的氧化物)或铈的二氧化物。铈(IV)的氧化物(CeO₂)可通过煅烧草酸铈或氢氧化铈形成。铈还形成铈(III)的氧化物,诸如Ce₂O₃。氧化铈(ceria)研磨剂颗粒可包含氧化铈的这些或其它氧化物中的任一者或更多者。

[0023] 氧化铈研磨剂颗粒可为任何适合的类型。在实施方式中,氧化铈研磨剂颗粒包含

以下、基本上由以下组成、或由以下组成：煅烧氧化铈颗粒、湿氧化铈颗粒、基于湿法的氧化铈颗粒或其组合。适合用于本发明抛光组合物中的氧化铈研磨剂及其制备方法描述于2015年3月5日提交的名称为“Polishing Composition Containing Ceria Abrasive”的美国专利申请序列第14/639,564号(现为美国专利第9,505,952号)；以及2016年7月12日提交的名称为“Methods and Compositions for Processing Dielectric Substrate”的美国专利申请序列第15/207,973号(作为美国专利申请公开第2017/0014969号公开)，其公开内容以引用的方式并入本文中。

[0024] 在优选的实施方式中，氧化铈研磨剂颗粒包含湿氧化铈颗粒或基于湿法的氧化铈颗粒。如本文所使用，“湿氧化铈颗粒”或“基于湿法的氧化铈颗粒”(在本文中统称为“湿法”氧化铈颗粒)是指通过沉淀、缩合-聚合或类似方法制备的氧化铈(与例如热解或火成氧化铈相对)。已发现，包含湿法氧化铈颗粒的本发明抛光组合物当根据本发明的方法用于抛光基板时展现较少的缺陷。不希望受特定理论束缚，据信，湿法氧化铈包含大致呈球形的氧化铈颗粒和/或较小的氧化铈颗粒聚集体，由此当用于本发明方法时产生较低的基板缺陷率。湿法氧化铈的说明性实例为可购自Rhodia的HC30™及HC60™氧化铈及可购自ANP Co., Ltd的Hybrid-30。

[0025] 氧化铈研磨剂可通过任何适合的方法制造。作为实例，氧化铈研磨剂可为根据以下方法制得的湿法氧化铈颗粒。典型地，合成湿法氧化铈颗粒的第一步骤是将氧化铈前体溶解于水中。氧化铈前体可为任何适合的氧化铈前体且可包括具有任何适合电荷(例如 Ce^{3+} 或 Ce^{4+})的氧化铈盐。适合的氧化铈前体包括例如硝酸铈III、硝酸铈IV铵、碳酸铈III、硫酸铈IV及氯化铈III。优选地，氧化铈前体为硝酸铈III。

[0026] 典型地，提高氧化铈前体溶液的pH值以形成无定形 $Ce(OH)_3$ 。可将溶液的pH值提高至任何适合的pH值。举例而言，溶液的pH值可提高至约10或更高的pH值，例如约10.5或更高的pH值、约11或更高的pH值，或约12或更高的pH值。典型地，溶液将具有约14或更小的pH值，例如约13.5或更小的pH值、或约13或更小的pH值。可使用任何适合的碱来提高溶液的pH值。适合的碱包括例如KOH、NaOH、 NH_4OH 以及氢氧化四甲基铵。有机碱(诸如乙醇胺及二乙醇胺)也为适合的。随着pH值提高及无定形 $Ce(OH)_3$ 形成，溶液将变为白色且混浊的。

[0027] 典型地，将氧化铈前体溶液混合若干小时。举例而言，溶液可混合约1小时或更长时间，例如约2小时或更长时间、约4小时或更长时间、约6小时或更长时间、约8小时或更长时间、约12小时或更长时间、约16小时或更长时间、约20小时或更长时间、或约24小时或更长时间。典型地，溶液混合约1小时至约24小时，例如约2小时、约8小时或约12小时。当混合完成时，可将溶液转移至加压容器中并加热。

[0028] 可将氧化铈前体溶液加热至任何适合的温度。举例而言，可将溶液加热至约50℃或更高，例如约75℃或更高、约100℃或更高、约125℃或更高、约150℃或更高、约175℃或更高、或约200℃或更高的温度。替代地或另外，可将溶液加热至约500℃或更低，例如约450℃或更低、约400℃或更低、约375℃或更低、约350℃或更低、约300℃或更低、约250℃或更低、约225℃、或约200℃或更低的温度。因此，可将溶液加热至在由前述端点中的任何两个限定的范围内的温度。举例而言，溶液可加热至约50℃至约300℃，例如约50℃至约275℃、约50℃至约250℃、约50℃至约200℃、约75℃至约300℃、约75℃至约250℃、约75℃至约200℃、约100℃至约300℃、约100℃至约250℃、或约100℃至约225℃的温度。

[0029] 典型地,将氧化铈前体溶液加热若干小时。举例而言,可将溶液加热约1小时或更长时间,例如约5小时或更长时间、约10小时或更长时间、约25小时或更长时间、约50小时或更长时间、约75小时或更长时间、约100小时或更长时间、或约110小时或更长时间。替代地或另外,可将溶液加热约200小时或更短时间,例如约180小时或更短时间、约165小时或更短时间、约150小时或更短时间、约125小时或更短时间、约115小时或更短时间、或约100小时或更短时间。因此,可将溶液加热由前述端点中的任何两个限定的时间段。举例而言,可将溶液加热约1小时至约150小时,例如约5小时至约130小时、约10小时至约120小时、约15小时至约115小时、或约25小时至约100小时。

[0030] 在加热之后,可过滤氧化铈前体溶液以分离沉淀的氧化铈颗粒。可用过量的水冲洗沉淀物以移除未反应的氧化铈前体。沉淀物与过量的水的混合物可在每个冲洗步骤之后过滤以移除杂质。一旦充分地冲洗,可干燥氧化铈颗粒以供额外处理(例如烧结),或者,氧化铈颗粒可直接地再分散。

[0031] 氧化铈颗粒任选地可在再分散之前干燥及烧结。术语“烧结”与“煅烧”在本文中可互换使用以指代在下文所描述的条件下的氧化铈颗粒的加热。烧结氧化铈颗粒会影响其所得的结晶度。不希望受任何特定理论束缚,据信,在高温下烧结氧化铈颗粒且持续延长的时间段将减少颗粒的晶格结构中的缺陷。可使用任何适合的方法来烧结氧化铈颗粒。作为实例,氧化铈颗粒可经干燥,且然后,可在升高的温度下烧结。干燥可在室温下或在升高的温度下进行。具体地说,干燥可在约20°C至约40°C,例如约25°C、约30°C或约35°C的温度下进行。替代地或另外,干燥可在约80°C至约150°C,例如约85°C、约100°C、约115°C、约125°C或约140°C的高温下进行。在氧化铈颗粒已干燥之后,可对其进行碾磨以形成粉末。碾磨可使用任何适合的碾磨材料(诸如氧化锆)进行。

[0032] 氧化铈颗粒可在任何适合的烘箱中且在任何适合的温度下烧结。举例而言,可在约200°C或更高,例如约215°C或更高、约225°C或更高、约250°C或更高、约275°C或更高、约300°C或更高、约350°C或更高、或约375°C或更高的温度下烧结氧化铈颗粒。替代地或另外,可在约1000°C或更低,例如约900°C或更低、约750°C或更低、约650°C或更低、约550°C或更低、约500°C或更低、约450°C或更低、或约400°C或更低的温度下烧结氧化铈颗粒。因此,可在由前述端点中的任何两个限定的温度下烧结氧化铈颗粒。举例而言,可在约200°C至约1000°C,例如约250°C至约800°C、约300°C至约700°C、约325°C至约650°C、约350°C至约600°C、约350°C至约550°C、约400°C至约550°C、约450°C至约800°C、约500°C至约1000°C、或约500°C至约800°C的温度下烧结氧化铈颗粒。

[0033] 可将氧化铈颗粒烧结任何适合的时间长度。举例而言,可将氧化铈颗粒烧结约1小时或更长时间,例如约2小时或更长时间、约5小时或更长时间、或约8小时或更长时间。替代地或另外,可将氧化铈颗粒烧结约20小时或更短时间,例如约18小时或更短时间、约15小时或更短时间、约12小时或更短时间、或约10小时或更短时间。因此,可将氧化铈颗粒烧结由前述端点中的任何两个限定的时间段。举例而言,可将氧化铈颗粒烧结约1小时至约20小时,例如约1小时至约15小时、约1小时至约10小时、约1小时至约5小时、约5小时至约20小时、或约10小时至约20小时。

[0034] 氧化铈颗粒也可在各种温度下烧结且持续在上文所描述的范围内的各种时间长度。举例而言,可在分区式炉(zone furnace)中烧结氧化铈颗粒,该分区式炉使氧化铈颗粒

暴露于一种或多种温度、持续各种时间长度。作为实例,可在约200℃至约1000℃的温度下烧结氧化铈颗粒约1小时或更长时间,且然后,可在约200℃至约1000℃范围内的不同温度下烧结约1小时或更长时间。

[0035] 氧化铈颗粒典型地再分散于适合的载体,例如水性载体,尤其是水中。若烧结氧化铈颗粒,则在烧结完成之后将氧化铈颗粒再分散。可使用任何适合的方法以再分散氧化铈颗粒。典型地,通过使用适合的酸降低氧化铈颗粒及水的混合物的pH值来再分散氧化铈颗粒。随着pH值降低,氧化铈颗粒的表面产生正 ζ 电位。该正 ζ 电位在氧化铈颗粒之间产生排斥力,这促进氧化铈颗粒的再分散。可使用任何适合的酸来降低混合物的pH值。适合的酸包括例如氢氯酸及硝酸。具有高水溶性且具有亲水性官能团的有机酸也为适合的。适合的有机酸包括例如乙酸。具有多价阴离子的酸(诸如 H_3PO_4 及 H_2SO_4)一般并非优选的。混合物的pH值可降低至任何适合的pH值。举例而言,混合物的pH值可降低至约2至约5,例如约2.5、约3、约3.5、约4或约4.5。典型地,混合物的pH值不会降低至小于约2。

[0036] 典型地,将再分散的氧化铈颗粒粉碎(mill)以减小其粒径。优选地,在再分散的同时粉碎氧化铈颗粒。粉碎可使用任何适合的粉碎材料(诸如氧化锆)进行。粉碎也可使用超声波处理或湿式喷射程序进行。在粉碎之后,可过滤氧化铈颗粒以移除任何残留的大颗粒。举例而言,可使用具有约0.3 μm 或更大,例如约0.4 μm 或更大、或约0.5 μm 或更大的孔径的过滤器来过滤氧化铈颗粒。

[0037] 氧化铈研磨剂可具有任何适合的平均粒径(即,平均颗粒直径)。若氧化铈研磨剂平均粒径过小,则抛光组合物可能无法展现足够的移除速率。相比之下,若氧化铈研磨剂平均粒径过大,则抛光组合物可能展现不合乎期望的抛光效能,诸如差的基板缺陷率。因此,氧化铈研磨剂颗粒可具有约10nm或更大,例如约15nm或更大、约20nm或更大、约25nm或更大、约30nm或更大、约35nm或更大、约40nm或更大、约45nm或更大、或约50nm或更大的平均粒径。替代地或另外,氧化铈研磨剂颗粒可具有约1,000nm或更小,例如约750nm或更小、约500nm或更小、约250nm或更小、约150nm或更小、约100nm或更小、约75nm或更小、或约50nm或更小的平均粒径。因此,氧化铈研磨剂颗粒可具有由前述端点中的任何两个限定的平均粒径。举例而言,氧化铈研磨剂颗粒可具有约10nm至约1,000nm,例如约10nm至约750nm、约15nm至约500nm、约20nm至约250nm、约20nm至约150nm、约25nm至约150nm、约25nm至约100nm、约50nm至约150nm、或约50nm至约100nm的平均粒径。对于球形氧化铈研磨剂颗粒,颗粒的尺寸为颗粒的直径。对于非球形的氧化铈颗粒,颗粒的尺寸为包围颗粒的最小球体的直径。氧化铈研磨剂颗粒的粒径可使用任何适合的技术,例如使用激光衍射技术量测。适合的粒径量测仪器可得自例如Malvern Instruments(Malvern,UK)。

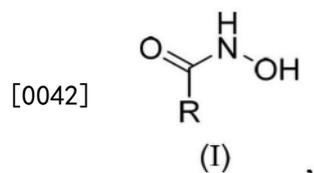
[0038] 在一些实施方式中,抛光组合物的氧化铈研磨剂颗粒展现多峰(多模态, multimodal)粒径分布。如本文所使用,术语“多峰”意谓氧化铈研磨剂颗粒展现具有至少2个最大值(例如2个或更多个最大值、3个或更多个最大值、4个或更多个最大值、或5个或更多个最大值)的平均粒径分布。优选地,在这些实施方式中,氧化铈研磨剂颗粒展现双峰粒径分布,即,氧化铈研磨剂颗粒展现具有2个平均粒径最大值的粒径分布。术语“最大值(maximum/maxima)”意谓粒径分布中的一个或多个峰。该一个或多个峰对应于本文针对氧化铈研磨剂颗粒所描述的平均粒径。因此,举例而言,颗粒数目相对于粒径的曲线图将反映出双峰粒径分布,其中第一峰在约75nm至约150nm,例如约80nm至约140nm、约85nm至约

130nm、或约90nm至约120nm的粒径范围内,且第二峰在约25nm至约70nm,例如约30nm至约65nm、约35nm至约65nm、或约40nm至约60nm的粒径范围内。具有多峰粒径分布的氧化铈研磨剂颗粒可通过组合各自具有单峰粒径分布的两种不同氧化铈研磨剂颗粒获得。

[0039] 氧化铈研磨剂颗粒优选地在本发明的抛光组合物中胶体稳定。术语胶体是指氧化铈研磨剂颗粒于水性载体(例如水)中的悬浮液。胶体稳定性是指该悬浮液随时间的保持性。在本发明的上下文中,若在将研磨剂置放于100mL量筒中且使其在不搅动情况下静置2小时的时间时,该量筒的底部50mL中的颗粒浓度([B],以g/mL计)与该量筒的顶部50mL中的颗粒浓度([T],以g/mL计)之间的差值除以研磨剂组合物中的初始颗粒浓度([C],以g/mL计)小于或等于0.5(即, $\{[B] - [T]\} / [C] \leq 0.5$),则认为研磨剂是胶体稳定的。更优选地, $[B] - [T] / [C]$ 的值小于或等于0.3,且最优选地小于或等于0.1。

[0040] 抛光组合物可包含任何适合量的研磨剂(例如氧化铈研磨剂、氧化锆研磨剂或其组合)。若本发明的抛光组合物包含过少的研磨剂,则该组合物可能无法展现足够的移除速率。相比之下,若抛光组合物包含过多的研磨剂,则抛光组合物可能展现不合乎期望的抛光效能和/或可能不具成本效益和/或可能缺乏稳定性。抛光组合物包含约10重量%或更少,例如约9重量%或更少、约8重量%或更少、约7重量%或更少、约6重量%或更少、约5重量%或更少、约4重量%或更少、约3重量%或更少、约2重量%或更少、约1重量%或更少、约0.9重量%或更少、约0.8重量%或更少、约0.7重量%或更少、约0.6重量%或更少、或约0.5重量%或更少的研磨剂(例如氧化铈研磨剂、氧化锆研磨剂或其组合)。替代地或另外,抛光组合物包含约0.001重量%或更多,例如约0.005重量%或更多、约0.01重量%或更多、约0.05重量%或更多、或约0.1重量%或更多的研磨剂(例如氧化铈研磨剂、氧化锆研磨剂或其组合)。因此,研磨剂(例如氧化铈研磨剂、氧化锆研磨剂或其组合)可以由前述端点中的任何两个限定的量存在于抛光组合物中。举例而言,抛光组合物可包含约0.001重量%至约10重量%例如约0.001重量%至约9重量%、约0.005重量%至约8重量%、约0.01重量%至约7重量%、约0.05重量%至约6重量%、约0.1重量%至约5重量%、约0.5重量%至约5重量%、约0.5重量%至约4重量%、约1重量%至约3重量%、或约1.5重量%至约2.5重量%的研磨剂(例如氧化铈研磨剂、氧化锆研磨剂或其组合)。在实施方式中,抛光组合物可在使用点处包含约0.1重量%至约1重量%或约0.1重量%至约0.5重量%的研磨剂(例如氧化铈研磨剂、氧化锆研磨剂或其组合)。在另一实施方式中,抛光组合物包含约1重量%至3重量%(例如约1.2重量%或约1.6重量%)的呈浓缩物形式的研磨剂(例如氧化铈研磨剂、氧化锆研磨剂或其组合)。

[0041] 抛光组合物包含自停止剂。自停止剂可为能够降低硅氧化物及多晶硅中的一者或多者的移除速率的任何适合的化合物。在一些实施方式中,自停止剂具有式(I):



[0043] 其中R选自:氢、烷基、杂烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基,其各自可经取代或未经取代。

[0044] 如本文所使用,术语“烷基”是指具有指定碳原子数目的直链或支链、饱和或不饱

和的脂族基团。烷基可包括任何数目的碳原子,诸如 C_{1-2} 、 C_{1-3} 、 C_{1-4} 、 C_{1-5} 、 C_{1-6} 、 C_{1-7} 、 C_{1-8} 、 C_{1-9} 、 C_{1-10} 、 C_{2-3} 、 C_{2-4} 、 C_{2-5} 、 C_{2-6} 、 C_{3-4} 、 C_{3-5} 、 C_{3-6} 、 C_{4-5} 、 C_{4-6} 及 C_{5-6} 。举例而言, C_{1-6} 烷基包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基等。烷基也可指具有最高达30个碳原子的烷基,诸如但不限于,庚基、辛基、壬基、癸基等。烷基可经取代或未经取代。“经取代的烷基”可经选自以下的一个或多个基团取代:卤基、羟基、氨基、氧基(oxo)(=O)、烷基氨基、酰氨基、酰基、硝基、氰基及烷氧基。

[0045] 如本文所使用,术语“杂烷基”是指其中一个或多个碳原子任选地且独立地经选自N、O及S的杂原子取代的如本文所描述的烷基。

[0046] 如本文所使用,术语“环烷基”是指含有3至12个环原子或指定数目的原子的饱和或部分不饱和、单环、稠合双环、或桥接多环的集合(assembly)。环烷基可包括任何数目的碳原子,诸如 C_{3-6} 、 C_{4-6} 、 C_{5-6} 、 C_{3-8} 、 C_{4-8} 、 C_{5-8} 、 C_{6-8} 、 C_{3-9} 、 C_{3-10} 、 C_{3-11} 及 C_{3-12} 。饱和的单环碳环包括例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基及环辛基。饱和的双环及多环碳环包括例如降冰片烷、[2.2.2]双环辛烷、十氢化萘及金刚烷。碳环基团也可为部分不饱和的,在环中具有一个或多个双键或三键。代表性的部分不饱和的碳环基团包括但不限于环丁烯、环戊烯、环己烯、环己二烯(1,3-及1,4-异构体)、环庚烯、环庚二烯、环辛烯、环辛二烯(1,3-、1,4-及1,5-异构体)、降冰片烯及降冰片二烯。

[0047] 如本文所使用,术语“杂环烷基”是指其中一个或多个碳原子任选地且独立地经选自N、O及S的杂原子取代的如本文所描述的环境烷基。

[0048] 如本文所使用,术语“芳基”是指具有任何适合数目的环原子及任何适合数目的环的芳环体系。芳基可包括任何适合数目的环原子,诸如6、7、8、9、10、11、12、13、14、15或16个环原子,以及6至10个、6至12个或6至14个环成员。芳基可为单环的,稠合以形成双环或三环基团,或通过键结连接以形成联芳基(biaryl group)。代表性的芳基包括苯基、萘基及联苯基。其它芳基包括具有亚甲基连接基团的苯甲基。一些芳基具有6至12个环成员,诸如苯基、萘基或联苯基。其它芳基具有6至10个环成员,诸如苯基或萘基。

[0049] 如本文所使用,术语“杂芳基”是指其中一个或多个碳原子任选地且独立地经选自N、O及S的杂原子取代的如本文所描述的芳基。

[0050] 在某些实施方式中,自停止剂选自异羟肟酸、乙酰基异羟肟酸、苯基异羟肟酸(benzhydroxamic acid)(苯并异羟肟酸(benzohydroxamic acid))、水杨基异羟肟酸及其组合。

[0051] 抛光组合物可包含任何适合量的自停止剂。抛光组合物可包含约10ppm或更多,例如约15ppm或更多、约20ppm或更多、约25ppm或更多、约30ppm或更多、约35ppm或更多、或约40ppm或更多的自停止剂。替代地或另外,抛光组合物可包含约5000ppm或更少,例如约3000ppm或更少、约1000ppm或更少、约800ppm或更少、约600ppm或更少、约400ppm或更少、约200ppm或更少或约100ppm或更少的自停止剂。因此,抛光组合物可包含由前述端点中的任何两个限定的量的自停止剂。举例而言,抛光组合物可包含约10ppm至约5000ppm,例如约10ppm至约3000ppm、约10ppm至约1000ppm、约10ppm至约800ppm、约10ppm至约600ppm、约10ppm至约400ppm、约10ppm至约200ppm、约10ppm至约100ppm、约25ppm至约5000ppm、约25ppm至约3000ppm、约25ppm至约1000ppm、约25ppm至约800ppm、约25ppm至约600ppm、约25ppm至约400ppm、约25ppm至约200ppm、或约25ppm至约100ppm的自停止剂。

[0052] 不希望受任何特定理论束缚,据信,自停止剂促进对于四乙氧基硅烷(TEOS)毯覆式介电材料上的给定下压力(DF)的非线性响应。在抛光期间,因为接触仅分布在图案化介电材料正与垫接触的一些部分上,所以图案化介电材料经历高于毯覆式介电材料的下压力的有效下压力(DF)。施加至TEOS图案化介电材料的较高的有效DF导致TEOS移除速率为约8,000Å/min的“高”移除速率(例如图案移除速率)的抛光机制(regime),其中较低的有效DF导致TEOS移除速率为约1,000Å/min或更低(例如毯覆移除速率)的“停止”抛光机制。所述“高”机制与“停止”机制之间的差异典型地是明显的,由此使得对于给定的DF,观测到“高”移除速率或“停止”移除速率。因此,据信,甚至在所施加的DF处于“停止”机制(如用毯覆式晶片所测定)时,自停止剂也合乎期望地能够实现“高”移除速率(即,图案移除速率)。

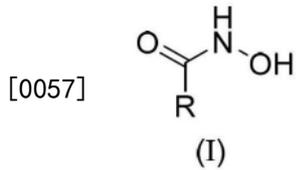
[0053] 此外,还应注意,机理(mechanism)不仅仅取决于DF,因为尽管在沟槽中相较于在毯覆式晶片上具有更低的有效DF,但图案化介电材料上的沟槽氧化物移除速率高于毯覆移除速率。举例而言,在一些抛光应用中,自停止剂的浓度在所观测到的效果中起作用,因为在低浓度下,自停止剂可充当速率增强剂(例如观测到“高”移除速率),且在较高浓度下观测到自停止行为(例如观测到“停止”移除速率)。因此,一些速率增强剂可具有双重作用。举例而言,当抛光组合物包含较低浓度的吡啶甲酸(picolinic acid)时,吡啶甲酸可充当速率增强剂。然而,当抛光组合物包含较高浓度的吡啶甲酸时,吡啶甲酸可充当自停止剂。典型地,吡啶甲酸在以重量计的浓度小于约1000ppm(例如约500ppm、约250ppm等)下充当速率增强剂。

[0054] 化学机械抛光组合物包含阳离子单体化合物。阳离子单体化合物可为熟习本领域者认为能够进行聚合(例如经由自由基聚合、加成聚合、置换聚合或其类似方式)的任何适合的阳离子(例如铵)化合物。举例而言,阳离子单体化合物可为丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯(“DMAEA”)、甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯(“DMAEM”)、3-(二甲基氨基)丙基甲基丙烯酰胺(“DMPMA”)、3-(二甲基氨基)丙基丙烯酰胺(“DMPA”)、3-甲基丙烯酰氨基丙基-三甲基氯化铵(“MAPTAC”)、3-丙烯酰氨基丙基-三甲基氯化铵(“APTAC”)、二烯丙基二甲基氯化铵(“DADMAC”)、2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵氯化物(trimethylethanaminium chloride)(“DMAEA.MCQ”)、2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵氯化物(“DMAEM.MCQ”)、丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯苯甲基氯(“DMAEA.BCQ”)、甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯苯甲基氯(“DMAEM.BCQ”)、其盐及其组合。在某些实施方式中,阳离子单体化合物选自二烯丙基二甲基氯化铵(“DADMAC”)、2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵氯化物(“DMAEA.MCQ”)、2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵氯化物(“DMAEM.MCQ”)、其盐及其组合。在优选的实施方式中,阳离子单体化合物为二烯丙基二甲基氯化铵(“DADMAC”)或其盐。

[0055] 抛光组合物可包含任何适合量的阳离子单体化合物。抛光组合物可包含约10ppm或更多,例如约15ppm或更多、约20ppm或更多、约25ppm或更多、约30ppm或更多、约35ppm或更多、或约40ppm或更多的阳离子单体化合物。替代地或另外,抛光组合物可包含约1000ppm或更少,例如约800ppm或更少、约600ppm或更少、约400ppm或更少、约200ppm或更少、或约100ppm或更少的阳离子单体化合物。因此,抛光组合物可包含由前述端点中的任何两个限定的量的阳离子单体化合物。举例而言,抛光组合物可包含约10ppm至约1000ppm,例如约

10ppm至约800ppm、约10ppm至约600ppm、约10ppm至约400ppm、约10ppm至约200ppm、约10ppm至约100ppm、约25ppm至约1000ppm、约25ppm至约800ppm、约25ppm至约600ppm、约25ppm至约400ppm、约25ppm至约200ppm、或约25ppm至约100ppm的阳离子单体化合物。

[0056] 在一些实施方式中,抛光组合物进一步包含非离子聚合物。因此,在一些方面中,本发明提供化学机械抛光组合物,其包含以下、基本上由以下组成、或由以下组成:(a)选自氧化铈研磨剂、氧化锆研磨剂及其组合的研磨剂;(b)选自式(I)化合物的自停止剂:



[0058] 其中R选自:氢、烷基、环烷基、芳基、杂环烷基及杂环芳基,其各自可经取代或未经取代;(c)非离子聚合物;(d)阳离子单体化合物;及(e)水,其中抛光组合物的pH值为约5.5至约8。

[0059] 非离子聚合物可为在约5.5至约8的pH值下无阳离子或阴离子电荷的任何适合的聚合物。在一些实施方式中,非离子聚合物选自聚亚烷基二醇、聚醚胺、聚环氧乙烷/聚环氧丙烷共聚物、聚丙烯酰胺、聚乙烯基吡咯烷酮、硅氧烷聚环氧烷烃共聚物、经疏水改性的聚丙烯酸酯共聚物、亲水性的非离子聚合物、多糖及其组合。在某些实施方式中,非离子聚合物为聚乙烯基吡咯烷酮、聚亚烷基二醇(例如聚乙二醇(PEG)或聚环氧丙烷(PPO))、聚环氧乙烷/聚环氧丙烷共聚物、或其组合。在优选的实施方式中,非离子聚合物为聚乙二醇(PEG)。

[0060] 非离子聚合物可具有任何适合的重均分子量。非离子聚合物可具有约400g/mol或更高,例如约500g/mol或更高、约600g/mol或更高、约750g/mol或更高、约1,000g/mol或更高、约1,500g/mol或更高、约2,000g/mol或更高、约2,500g/mol或更高、约3,000g/mol或更高、约3,500g/mol或更高、约4,000g/mol或更高、约4,500g/mol或更高、约5,000g/mol或更高、约5,500g/mol或更高、约6,000g/mol或更高、约6,500g/mol或更高、约7,000g/mol或更高、或约7,500g/mol或更高的重均分子量。替代地或另外,非离子聚合物可具有约20,000g/mol或更低,例如约10,000g/mol或更低、约9,000g/mol或更低、约8,000g/mol或更低、约7,500g/mol或更低、约7,000g/mol或更低、约6,500g/mol或更低、约6,000g/mol或更低、约5,500g/mol或更低、约5,000g/mol或更低、约4,500g/mol或更低、约4,000g/mol或更低、约3,500g/mol或更低、约3,000g/mol或更低、约2,500g/mol或更低、或约2,000g/mol或更低的低重均分子量。因此,非离子聚合物可具有由前述端点中的任何两个限定的重均分子量。举例而言,非离子聚合物可具有约400g/mol至约20,000g/mol,例如约400g/mol至约10,000g/mol、约400g/mol至约9,000g/mol、约400g/mol至约8,000g/mol、约400g/mol至约7,000g/mol、约400g/mol至约6,000g/mol、约400g/mol至约5,000g/mol、约1000g/mol至约20,000g/mol、约1000g/mol至约10,000g/mol、约1000g/mol至约9,000g/mol、约1000g/mol至约8,000g/mol、约1000g/mol至约7,000g/mol、约1000g/mol至约6,000g/mol、或约1000g/mol至约5,000g/mol的重均分子量。

[0061] 当存在非离子聚合物时,抛光组合物可包含任何适合量的非离子聚合物。抛光组合物可包含约25ppm或更多,例如约50ppm或更多、约100ppm或更多、或约200ppm或更多的非

离子聚合物。替代地或另外,抛光组合物可包含约5000ppm或更少,例如约4000ppm或更少、约3000ppm或更少、约2000ppm或更少、或约1000ppm或更少的非离子聚合物。因此,抛光组合物可包含由前述端点中的任何两个限定的量的非离子聚合物。举例而言,抛光组合物可包含约25ppm至约5000ppm,例如约25ppm至约4000ppm、约25ppm至约3000ppm、约25ppm至约2000ppm、约25ppm至约1000ppm、约50ppm至约5000ppm、约50ppm至约4000ppm、约50ppm至约3000ppm、约50ppm至约2000ppm、约50ppm至约1000ppm、约100ppm至约5000ppm、或约100ppm至约1000ppm的非离子聚合物。

[0062] 抛光组合物包含水性载剂。水性载剂包含水(例如去离子水)且可含有一种或多种可与水混溶的有机溶剂。可使用的有机溶剂的实例包括:醇,诸如丙烯醇、异丙醇、乙醇、1-丙醇、甲醇、1-己醇及其类似物;醛,诸如乙醛及其类似物;酮,诸如丙酮、二丙酮醇(diacetone alcohol)、甲基乙基酮及其类似物;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、乳酸乙酯及其类似物;醚,包括亚砷,诸如二甲基亚砷(DMSO)、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二甲醚(diglyme)及其类似物;酰胺,诸如N,N-二甲基甲酰胺、二甲基咪唑烷酮、N-甲基吡咯烷酮及其类似物;多元醇及其衍生物,诸如乙二醇、丙三醇、二乙二醇、二乙二醇单甲醚及其类似物;及含氮的有机化合物,诸如乙腈、戊胺、异丙胺、咪唑、二甲胺及其类似物。优选地,水性载剂仅为水,即,不存在有机溶剂。

[0063] 化学机械抛光组合物可包含一种或多种能够调节(adjusting)(即调节(adjust))抛光组合物的pH值的化合物(即,pH调节化合物)。抛光组合物的pH值可使用能够调节抛光组合物的pH值的任何适合的化合物调节。pH调节化合物合乎期望地为水溶性的且与抛光组合物的其它组分相容。典型地,化学机械抛光组合物在使用点处具有约5.5至约8的pH值(例如约5.5至约7.5、约5.5至约7、约5.5至约6.5、约5.5至约6、约6至约8、约6至约7.5、约6至约7、约6至约6.5、约7至约8、或约7至约7.5的pH值)。在某些实施方式中,化学机械抛光组合物在使用点处具有约5.5至约7的pH值。优选地,化学机械抛光组合物在使用点处具有约6至约6.5的pH值。

[0064] 能够调节及缓冲pH值的化合物可选自:烷基胺、铵盐、碱金属盐、羧酸、碱金属氢氧化物、碱金属硝酸盐、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、硼酸盐及其混合物。

[0065] 化学机械抛光组合物任选地进一步包含一种或多种添加剂。例示性的添加剂包括调节剂、酸(例如磺酸)、络合剂、螯合剂、杀生物剂、阻垢剂及分散剂。

[0066] 当存在杀生物剂时,其可为任何适合的杀生物剂,且可以任何适合的量存在于抛光组合物中。适合的杀生物剂为异噻唑啉酮杀生物剂。杀生物剂可以约1至约750ppm、优选地约20至约200ppm的浓度存在于抛光组合物中。

[0067] 抛光组合物可通过任何适合的技术产生,其中许多技术为本领域技术人员已知的。抛光组合物可以分批或连续方法制备。一般而言,抛光组合物是通过组合抛光组合物的组分来制备。如本文所使用的术语“组分”包括单独的成分(例如研磨剂、自停止剂、阳离子单体化合物、任选的非离子聚合物和/或任何其它任选的添加剂)以及成分(例如研磨剂、自停止剂、阳离子单体化合物、任选的非离子聚合物和/或任何其它任选的添加剂等)的任何组合。

[0068] 举例而言,抛光组合物可通过以下方式制备:(i)提供全部或一部分液体载剂;(ii)使用用于制备这样的分散体的任何适合的手段分散研磨剂、自停止剂、阳离子单体化

合物、任选的非离子聚合物和/或任何其它任选的添加剂；(iii) 适当时，调节分散体的pH值；及(iv) 任选地将适合量的任何其它任选的组分和/或添加剂添加至混合物中。

[0069] 替代地，抛光组合物可通过以下制备：(i) 在研磨剂浆料中提供一种或多种组分（例如自停止剂、阳离子单体化合物、任选的非离子聚合物和/或任何其它任选的添加剂）；(ii) 在添加剂溶液中提供一种或多种组分（例如自停止剂、阳离子单体化合物、任选的非离子聚合物和/或任何其它任选的添加剂）；(iii) 组合该研磨剂浆料与该添加剂溶液以形成混合物；(iv) 任选地将适量的任何其它任选的添加剂添加至该混合物中；及(v) 适当时，调节该混合物的pH值。

[0070] 抛光组合物能够以包含研磨剂、自停止剂、阳离子单体化合物、任选的非离子聚合物、任何其它任选的添加剂及水的单料包体系形式供应。替代地，本发明的抛光组合物能够以包含在第一料包中的研磨剂浆料及在第二料包中的添加剂溶液的双料包体系形式供应，其中该研磨剂浆料基本上由研磨剂颗粒及水组成或由研磨剂颗粒及水组成，且其中该添加剂溶液基本上由以下组成或由以下组成：自停止剂、阳离子单体化合物、任选的非离子聚合物和/或任何其它任选的添加剂。该双料包体系允许通过改变两种料包，即研磨剂浆料及添加剂溶液的共混比率来调节抛光组合物的特征。

[0071] 可使用不同方法来利用这样的双料包抛光体系。举例而言，研磨剂浆料及添加剂溶液可通过在供应管道出口处接合及连接的不同管递送至抛光台。研磨剂浆料及添加剂溶液可在抛光之前不久或即将抛光前混合，或可同时供应于抛光台上。此外，当混合两个料包时，可视需要添加去离子水以调节抛光组合物及所产生的基板的抛光特征。

[0072] 类似地，可结合本发明利用三料包、四料包或更多料包的体系，其中多个容器中的每一个含有本发明的化学机械抛光组合物的不同组分、一种或多种任选的组分、和/或一种或多种呈不同浓度的相同组分。

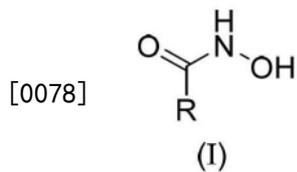
[0073] 为了在使用点或附近混合两个或更多个储存装置中所含的组分以产生抛光组合物，该储存装置典型地配备有一个或多个自各储存装置通向抛光组合物的使用点（例如平台、抛光垫或基板表面）的流动管线。如本文所使用，术语“使用点”是指这样的位点，在该位点处，将抛光组合物施加至基板表面（例如抛光垫或基板表面自身）。术语“流动管线”意谓自单独的储存容器至其中所储存的组分的使用点的流动路径。流动管线可各自直接通向使用点，或两个或更多个流动管线可在任何点处合并成通向使用点的单一流动管线。此外，流动管线中的任一者（例如单独的流动管线或合并的流动管线）可在到达组分的使用点之前先通向一个或多个其它装置（例如泵送装置、量测装置、混合装置等）。

[0074] 抛光组合物的组分可独立地递送至使用点（例如将组分递送至基板表面，之后在抛光工艺期间混合所述组分），或一种或多种组分可在递送至使用点之前组合，例如在递送至使用点之前不久或即将递送至使用点前组合。若组分是在以混合形式添加至平台上之前约5分钟或更短时间组合，例如在以混合形式添加至平台上之前约4分钟或更短时间、约3分钟或更短时间、约2分钟或更短时间、约1分钟或更短时间、约45秒或更短时间、约30秒或更短时间、约10秒或更短时间组合，或在使用点处递送组分的同时组合（例如在分配器处组合组分），则组分是“在即将递送至使用点前”组合。若组分是在使用点的5m内，诸如在使用点的1m内或甚至在使用点的10cm内（例如在使用点的1cm内）组合，则组分也是“在即将递送至使用点前”组合。

[0075] 当在到达使用点之前组合抛光组合物的两种或更多种组分时,所述组分可在流动管线中组合且在不使用混合装置的情况下递送至使用点。替代地,一个或多个流动管线可通至混合装置中以促进两种或更多种组分的组合。可使用任何适合的混合装置。举例而言,混合装置可为供两种或更多种组分流过的喷嘴或喷口(例如高压喷嘴或喷口)。替代地,混合装置可为容器型混合装置,其包含:一个或多个入口,通过该一个或多个入口将抛光浆料的两种或更多种组分引入至混合器中;及至少一个出口,经混合的组分经由该出口排出混合器以直接或经由设备的其它元件(element)(例如经由一个或多个流动管线)递送至使用点。此外,混合装置可包含多于一个的腔室,每个腔室具有至少一个入口及至少一个出口,其中在各腔室中组合两种或更多种组分。若使用容器型混合装置,则混合装置优选地包含混合机构以进一步促进组分的组合。混合机构在本领域中通常是已知的且包括搅拌器、共混器、搅动器、桨式挡板、喷气系统(gas sparger system)、振动器等。

[0076] 抛光组合物也可以浓缩物形式提供,该浓缩物意欲在使用之前用适量水稀释。在这样的实施方式中,抛光组合物浓缩物包含一定量的抛光组合物组分,其量使得在用适量水稀释浓缩物后,抛光组合物的每种组分将以在上文针对各组分所叙述的适当范围内的量存在于抛光组合物中。举例而言,研磨剂、自停止剂、阳离子单体化合物、任选的非离子聚合物和/或任何其它任选的添加剂可各自以上文针对各组分所叙述的浓度的约2倍(例如约3倍、约4倍或约5倍)的量存在于浓缩物中,从而使得当浓缩物用等体积的水(例如分别地,2倍等体积的水、3倍等体积的水或4倍等体积的水)稀释时,各组分将以在上文针对各组分所叙述的范围内的量存在于该抛光组合物中。此外,本领域普通技术人员应理解,浓缩物可含有适合比率的存在于最终抛光组合物中的水,以便确保研磨剂颗粒、自停止剂、阳离子单体化合物、任选的非离子聚合物和/或任何其它任选的添加剂至少部分地或完全地溶解于浓缩物中。

[0077] 本发明进一步提供化学机械地抛光基板的方法,其包括:(i)提供基板;(ii)提供抛光垫;(iii)提供化学机械抛光组合物,该化学机械抛光组合物包含:(a)选自氧化铈研磨剂、氧化锆研磨剂及其组合的研磨剂;(b)选自式(I)化合物的自停止剂:



[0079] 其中R选自:氢、烷基、环烷基、芳基、杂环烷基及杂环芳基,其各自可经取代或未经取代;(c)任选的非离子聚合物;(d)阳离子单体化合物;及(e)水,其中该抛光组合物的pH值为约5.5至约8;(iv)使基板与抛光垫及化学机械抛光组合物接触;及(v)相对于该基板移动该抛光垫及该化学机械抛光组合物以研磨该基板的至少一部分,从而抛光该基板。

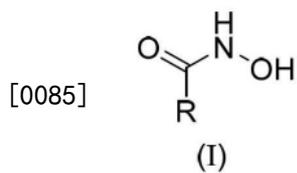
[0080] 化学机械抛光组合物可用于抛光任何适合的基板且尤其可用于抛光包含至少一个含低介电材料的层(通常为表面层)的基板。适合的基板包括用于半导体行业中的晶片。晶片典型地包含例如以下或由例如以下组成:金属、金属氧化物、金属氮化物、金属复合物、金属合金或其组合。本发明的方法特别可用于抛光包含硅氧化物和/或多晶硅(例如前述材料中的任一者或全部)的基板。在一些实施方式中,基板包含位于基板的表面上的硅氧化物及多晶硅,且研磨位于基板的表面上的硅氧化物和/或多晶硅的至少一部分以抛光基板。

[0081] 在某些实施方式中,基板包含硅氧化物及多晶硅。多晶硅可为任何适合的多晶硅,其中有许多是本领域中已知的。多晶硅可具有任何适合的相,且可为无定形、结晶的或其组合。硅氧化物类似地可为任何适合的硅氧化物,其中有许多是本领域中已知的。适合类型的硅氧化物包括但不限于硼磷硅玻璃(BPSG)、高密度等离子体(HDP)氧化物和/或等离子体增强型原硅酸四乙酯(PETEOS)和/或原硅酸四乙酯(TEOS)、热氧化物及未经掺杂的硅酸盐玻璃。

[0082] 可调整(tailore)本发明的化学机械抛光组合物以在对特定的薄层材料具有选择性的所需抛光范围内提供有效抛光,同时最大限度地减少表面不完美性、缺陷、腐蚀、侵蚀及停止层的移除。通过改变抛光组合物的组分的相对浓度可在一定程度上控制选择性。如本文所使用,术语“选择性”是指两种不同目标材料的移除速率比。举例而言,选择性可指两种不同材料的移除速率比或两种不同形貌(topography)的移除速率比(例如毯覆移除(blanket removal)与有源移除(active removal))。

[0083] 当需要时,本发明的化学机械抛光组合物可提供至少8,000Å/min,例如至少9,000Å/min、至少10,000Å/min、至少11,000Å/min或至少12,000Å/min的有源(活性,active)硅氧化物移除速率。替代地或另外,本发明的化学机械抛光组合物可提供至少20:1,例如至少25:1、至少30:1、至少35:1或至少40:1的有源硅氧化物移除速率对毯覆式硅氧化物移除速率的选择性。在某些实施方式中,本发明的化学机械抛光组合物提供至少11,000Å/min的有源硅氧化物移除速率及至少25:1的有源硅氧化物移除速率对毯覆式硅氧化物移除速率的选择性。在优选的实施方式中,本发明的化学机械抛光组合物提供至少12,000Å/min的有源硅氧化物移除速率及至少30:1的有源硅氧化物移除速率对毯覆式硅氧化物移除速率的选择性。

[0084] 类似地,在某些方面中,本发明进一步提供化学机械地抛光基板的方法,其包括以下、基本上由以下组成、或由以下组成:(i)提供基板;(ii)提供抛光垫;(iii)提供化学机械抛光组合物,该化学机械抛光组合物包含:(a)选自氧化铈研磨剂、氧化锆研磨剂及其组合的研磨剂;(b)选自式(I)化合物的自停止剂:



[0086] 其中R选自:氢、烷基、环烷基、芳基、杂环烷基及杂环芳基,其各自可经取代或未经取代;(c)非离子聚合物;(d)阳离子单体化合物;及(e)水,其中该抛光组合物的pH值为约5.5至约8;(iv)使基板与该抛光垫及该化学机械抛光组合物接触;及(v)相对于该基板移动该抛光垫及该化学机械抛光组合物以研磨该基板的至少一部分,从而抛光该基板。

[0087] 当需要时,本发明的化学机械抛光组合物可提供对包含硅氧化物及多晶硅的基板的选择性化学机械抛光,以相对于多晶硅以增加的速率选择性地移除硅氧化物。在该方面,该方法可相对于多晶硅以通过每分钟移除的埃数所测定的大于约20:1的选择性移除硅氧化物。在一些实施方式中,该方法可相对于多晶硅以通过每分钟移除的埃数所测定的大于约40:1的选择性移除硅氧化物。在某些实施方式中,该方法可相对于多晶硅以通过每分钟

移除的埃数所测定的大于约80:1的选择性移除硅氧化物。

[0088] 不希望受任何特定理论束缚,据信,添加非离子聚合物可选择性地降低多晶硅的移除速率,使得相对于多晶硅,对移除硅氧化物的选择性提高。换言之,非离子聚合物可降低多晶硅的移除速率,而对硅氧化物的移除速率几乎无影响。

[0089] 一般而言,当暴露于抛光方法时,本发明的化学机械抛光组合物是稳定的,这是由抛光期间的研磨剂粒径增长证明的。举例而言,在一些实施方式中,抛光后的平均研磨剂粒径(即,平均颗粒直径)比抛光前的平均研磨剂粒径(即,平均颗粒直径)大不到100%。在某些实施方式中,抛光后的平均研磨剂粒径(即,平均颗粒直径)比抛光前的平均研磨剂粒径(即,平均颗粒直径)大不到50%。在优选的实施方式中,抛光后的平均研磨剂粒径(即,平均颗粒直径)比抛光前的平均研磨剂粒径(即,平均颗粒直径)大不到20%。

[0090] 不希望受任何特定理论束缚,据信,使用阳离子单体化合物替代阳离子聚合物和/或较低pH值(例如约6至约6.5)可产生更稳定的抛光组合物。如本文所提供的实施例4所证明,在使用点处的含有阳离子聚合物且pH值为7.8的抛光组合物可使粒径自抛光前至抛光后增加超过400%。

[0091] 如通过适合的技术所测定,当抛光基板时,本发明的抛光组合物合乎期望地展现低的颗粒缺陷。在优选的实施方式中,本发明的化学机械抛光组合物包含有助于低缺陷率的湿法氧化铈。用本发明抛光组合物抛光的基板上的颗粒缺陷可通过任何适合的技术测定。举例而言,可使用诸如暗场法向光束复合法(DCN)及暗场倾斜光束复合法(DCO)之类的激光光散射技术来测定经抛光的基板上的颗粒缺陷。用于评估颗粒缺陷率的适合的仪器可得自例如KLA-Tencor(例如在120nm阈值或在160nm阈值下操作的SURFSCAN™SPI仪器)。

[0092] 用本发明的抛光组合物抛光的基板(尤其是包含硅氧化物和/或多晶硅的硅)的DCN值合乎期望地为约20,000个计数或更少,例如约17,500个计数或更少、约15,000个计数或更少、约12,500个计数或更少、约3,500个计数或更少、约3,000个计数或更少、约2,500个计数或更少、约2,000个计数或更少、约1,500个计数或更少、或约1,000个计数或更少。优选地,根据本发明的实施方式抛光的基板的DCN值为约750个计数或更少,例如约500个计数或更少、约250个计数或更少、约125个计数或更少、或甚至约100个计数或更少。替代地或另外,如通过适合的技术所测定,用本发明的化学机械抛光组合物抛光的基板合乎期望地展现少的刮痕。举例而言,如通过本领域中已知的任何适合的方法所测定,根据本发明的实施方式抛光的硅晶片合乎期望地具有约250个刮痕或更少、或约125个刮痕或更少。

[0093] 本发明的化学机械抛光组合物及方法特别适合与化学机械抛光设备结合使用。典型地,该设备包含:平台,其在使用时处于运动中且具有由轨道、线性或圆周运动产生的速度;抛光垫,其与平台接触且在平台运动时随之移动;及载体,其固持基板,通过使基板接触且相对于抛光垫的表面移动进行抛光。基板的抛光通过以下步骤进行:将基板置放成与抛光垫及本发明的抛光组合物接触,且然后,使抛光垫相对于基板移动,以便研磨基板的至少一部分以抛光基板。

[0094] 基板可使用任何适合的抛光垫(例如抛光表面),用化学机械抛光组合物抛光。适合的抛光垫包括例如编织及非编织的抛光垫。此外,适合的抛光垫可包含具有不同密度、硬度、厚度、可压缩性、在压缩后反弹的能力及压缩模量的任何适合的聚合物。适合的聚合物包括例如聚氯乙烯、聚氟乙烯、尼龙、碳氟化合物、聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚乙

烯、聚酰胺、聚氨酯、聚苯乙烯、聚丙烯、其共形成产物及其混合物。软质聚氨酯抛光垫特别适于与本发明的抛光方法结合使用。典型的垫包括但不限于SURFINTM000、SURFINTMSSW1、SPM3100 (Eminess Technologies)、可购自Dow Chemical公司(Newark, DE)的POLITEXTM及可购自Fujibo (Osaka, JP)的POLYPASTM27,以及可购自Cabot Microelectronics (Aurora, IL)的EPICTMD100垫或NEXPLANARTME6088。优选的抛光垫为可购自Dow Chemical的刚性、微孔的聚氨酯垫(IC1010TM)。

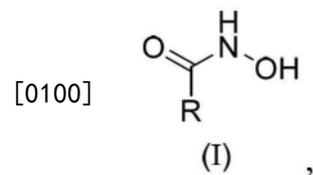
[0095] 合乎期望地,化学机械抛光设备进一步包含原位抛光终点检测系统,其中有许多为本领域中已知的。通过分析自正在抛光的基板的表面反射的光或其它辐射来检测及监测抛光过程的技术为本领域中已知的。这样的方法例如描述于美国专利5,196,353、美国专利5,433,651、美国专利5,609,511、美国专利5,643,046、美国专利5,658,183、美国专利5,730,642、美国专利5,838,447、美国专利5,872,633、美国专利5,893,796、美国专利5,949,927及美国专利5,964,643中。合乎期望地,针对正在抛光的基板的抛光过程的进程的检测或监测使得能够确定抛光终点,即,确定何时终止针对特定基板的抛光过程。

[0096] 实施方式

[0097] (1) 在实施方式(1)中呈现化学机械抛光组合物,其包含:

[0098] (a) 选自氧化铈研磨剂、氧化锆研磨剂及其组合的研磨剂;

[0099] (b) 选自式(I)化合物的自停止剂:



[0101] 其中R选自:氢、烷基、环烷基、芳基、杂环烷基及杂环芳基,其各自可经取代或未经取代;

[0102] (c) 阳离子单体化合物;及

[0103] (d) 水,

[0104] 其中该抛光组合物的pH值为约5.5至约8。

[0105] (2) 在实施方式(2)中呈现如实施方式(1)的抛光组合物,其中该抛光组合物包含约0.001重量%至约10重量%的该研磨剂。

[0106] (3) 在实施方式(3)中呈现如实施方式(1)或实施方式(2)的抛光组合物,其中该抛光组合物包含约0.05重量%至约5重量%的该研磨剂。

[0107] (4) 在实施方式(4)中呈现如实施方式(1)至(3)中任一项的抛光组合物,其中该研磨剂为氧化铈研磨剂。

[0108] (5) 在实施方式(5)中呈现如实施方式(1)至(3)中任一项的抛光组合物,其中该研磨剂为氧化锆研磨剂。

[0109] (6) 在实施方式(6)中呈现如实施方式(1)至(5)中任一项的抛光组合物,其中该抛光组合物的pH值为约5.5至约7。

[0110] (7) 在实施方式(7)中呈现如实施方式(1)至(6)中任一项的抛光组合物,其中该抛光组合物的pH值为约6至约6.5。

[0111] (8) 在实施方式(8)中呈现如实施方式(1)至(7)中任一项的抛光组合物,其中该自

停止剂选自异羟肟酸、乙酰基异羟肟酸、苯基异羟肟酸、水杨基异羟肟酸及其组合。

[0112] (9) 在实施方式 (9) 中呈现如实施方式 (1) 至 (8) 中任一项的抛光组合物, 其中该自停止剂为异羟肟酸。

[0113] (10) 在实施方式 (10) 中呈现如实施方式 (1) 至 (8) 中任一项的抛光组合物, 其中该自停止剂为苯基异羟肟酸。

[0114] (11) 在实施方式 (11) 中呈现如实施方式 (1) 至 (8) 中任一项的抛光组合物, 其中该自停止剂为水杨基异羟肟酸。

[0115] (12) 在实施方式 (12) 中呈现如实施方式 (1) 至 (11) 中任一项的抛光组合物, 其中该化学机械抛光组合物进一步包含非离子聚合物。

[0116] (13) 在实施方式 (13) 中呈现如实施方式 (12) 的抛光组合物, 其中该非离子聚合物选自聚亚烷基二醇、聚醚胺、聚环氧乙烷/聚环氧丙烷共聚物、聚丙烯酰胺、聚乙烯基吡咯烷酮、硅氧烷聚环氧烷烃共聚物、经疏水改性的聚丙烯酸酯共聚物、亲水性的非离子聚合物、多糖及其组合。

[0117] (14) 在实施方式 (14) 中呈现如实施方式 (12) 或实施方式 (13) 的抛光组合物, 其中该非离子聚合物为聚乙烯基吡咯烷酮。

[0118] (15) 在实施方式 (15) 中呈现如实施方式 (12) 或实施方式 (13) 的抛光组合物, 其中该非离子聚合物为聚亚烷基二醇。

[0119] (16) 在实施方式 (16) 中呈现如实施方式 (12) 或实施方式 (13) 的抛光组合物, 其中该非离子聚合物为聚环氧乙烷/聚环氧丙烷共聚物。

[0120] (17) 在实施方式 (17) 中呈现如实施方式 (1) 至 (16) 中任一项的抛光组合物, 其中该阳离子单体化合物选自丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯 (“DMAEA”)、甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯 (“DMAEM”)、3-(二甲基氨基)丙基甲基丙烯酰胺 (“DMPMA”)、3-(二甲基氨基)丙基丙烯酰胺 (“DMPA”)、3-甲基丙烯酰氨基丙基-三甲基氯化铵 (“MAPTAC”)、3-丙烯酰氨基丙基-三甲基氯化铵 (“APTAC”)、二烯丙基二甲基氯化铵 (“DADMAC”)、2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵氯化物 (“DMAEA.MCQ”)、2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵氯化物 (“DMAEM.MCQ”)、丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯苯甲基氯 (“DMAEA.BCQ”)、甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯苯甲基氯 (“DMAEM.BCQ”)、其盐及其组合。

[0121] (18) 在实施方式 (18) 中呈现如实施方式 (1) 至 (17) 中任一项的抛光组合物, 其中该阳离子单体化合物为二烯丙基二甲基氯化铵 (“DADMAC”) 或其盐。

[0122] (19) 在实施方式 (19) 中呈现化学机械地抛光基板的方法, 其包括:

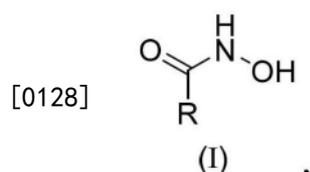
[0123] (i) 提供基板,

[0124] (ii) 提供抛光垫,

[0125] (iii) 提供化学机械抛光组合物, 该化学机械抛光组合物包含:

[0126] (a) 选自氧化铈研磨剂、氧化锆研磨剂及其组合的研磨剂;

[0127] (b) 选自式 (I) 化合物的自停止剂:



- [0129] 其中R选自:氢、烷基、环烷基、芳基、杂环烷基及杂环芳基,其各自可经取代或未经取代;
- [0130] (c) 阳离子单体化合物;及
- [0131] (d) 水,
- [0132] 其中该抛光组合物的pH值为约5.5至约8,
- [0133] (iv) 使该基板与该抛光垫及该化学机械抛光组合物接触,及
- [0134] (v) 相对于该基板移动该抛光垫及该化学机械抛光组合物以研磨该基板的至少一部分,从而抛光该基板。
- [0135] (20) 在实施方式(20)中呈现如实施方式(19)的抛光组合物,其中该抛光组合物包含约0.001重量%至约10重量%的该研磨剂。
- [0136] (21) 在实施方式(21)中呈现如实施方式(19)或实施方式(20)的抛光组合物,其中该抛光组合物包含约0.05重量%至约5重量%的该研磨剂。
- [0137] (22) 在实施方式(22)中呈现如实施方式(19)至(21)中任一项的抛光组合物,其中该研磨剂为氧化铈研磨剂。
- [0138] (23) 在实施方式(23)中呈现如实施方式(19)至(21)中任一项的抛光组合物,其中该研磨剂为氧化锆研磨剂。
- [0139] (24) 在实施方式(24)中呈现如实施方式(19)至(23)中任一项的抛光组合物,其中该抛光组合物的pH值为约5.5至约7。
- [0140] (25) 在实施方式(25)中呈现如实施方式(19)至(24)中任一项的抛光组合物,其中该抛光组合物的pH值为约6至约6.5。
- [0141] (26) 在实施方式(26)中呈现如实施方式(19)至(25)中任一项的抛光组合物,其中该自停止剂选自异羟肟酸、乙酰基异羟肟酸、苯基异羟肟酸、水杨基异羟肟酸及其组合。
- [0142] (27) 在实施方式(27)中呈现如实施方式(19)至(26)中任一项的抛光组合物,其中该自停止剂为异羟肟酸。
- [0143] (28) 在实施方式(28)中呈现如实施方式(19)至(26)中任一项的抛光组合物,其中该自停止剂为苯基异羟肟酸。
- [0144] (29) 在实施方式(29)中呈现如实施方式(19)至(26)中任一项的抛光组合物,其中该自停止剂为水杨基异羟肟酸。
- [0145] (30) 在实施方式(30)中呈现如实施方式(19)至(29)中任一项的抛光组合物,其中该化学机械抛光组合物进一步包含非离子聚合物。
- [0146] (31) 在实施方式(31)中呈现如实施方式(30)的方法,其中该非离子聚合物选自聚亚烷基二醇、聚醚胺、聚环氧乙烷/聚环氧丙烷共聚物、聚丙烯酰胺、聚乙烯基吡咯烷酮、硅氧烷聚环氧烷烃共聚物、经疏水改性的聚丙烯酸酯共聚物、亲水性的非离子聚合物、多糖及其组合。
- [0147] (32) 在实施方式(32)中呈现如实施方式(30)或实施方式(31)的方法,其中该非离子聚合物为聚乙烯基吡咯烷酮。
- [0148] (33) 在实施方式(33)中呈现如实施方式(30)或实施方式(31)的方法,其中该非离子聚合物为聚亚烷基二醇。
- [0149] (34) 在实施方式(34)中呈现如实施方式(30)或实施方式(31)的方法,其中该非离

子聚合物为聚环氧乙烷/聚环氧丙烷共聚物。

[0150] (35) 在实施方式 (35) 中呈现如实施方式 (19) 至 (34) 中任一项的方法, 其中该阳离子单体化合物选自丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯 (“DMAEA”)、甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯 (“DMAEM”)、3-(二甲基氨基)丙基甲基丙烯酰胺 (“DMPMA”)、3-(二甲基氨基)丙基丙烯酰胺 (“DMAEA”)、3-甲基丙烯酰氨基丙基-三甲基氯化铵 (“MAPTAC”)、3-丙烯酰氨基丙基-三甲基氯化铵 (“APTAC”)、二烯丙基二甲基氯化铵 (“DADMAC”)、2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵氯化物 (“DMAEA.MCQ”)、2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵氯化物 (“DMAEM.MCQ”)、丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯苯甲基氯 (“DMAEA.BCQ”)、甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯苯甲基氯 (“DMAEM.BCQ”)、其盐及其组合。

[0151] (36) 在实施方式 (36) 中呈现如实施方式 (19) 至 (35) 中任一项的方法, 其中该阳离子单体化合物为二烯丙基二甲基氯化铵 (“DADMAC”) 或其盐。

[0152] (37) 在实施方式 (37) 中呈现如实施方式 (19) 至 (36) 中任一项的方法, 其中该基板包含硅氧化物, 且其中对该硅氧化物的至少一部分进行研磨以抛光该基板。

[0153] (38) 在实施方式 (38) 中呈现如实施方式 (37) 的方法, 其中该基板进一步包含多晶硅, 且其中对该多晶硅的至少一部分进行研磨以抛光该基板。

[0154] (39) 在实施方式 (39) 中呈现如实施方式 (38) 的方法, 其中抛光该基板相对于多晶硅以如通过每分钟移除的埃数所测定的大于约20:1的选择性移除硅氧化物。

[0155] (40) 在实施方式 (40) 中呈现如实施方式 (39) 的方法, 其中抛光该基板相对于多晶硅以如通过每分钟移除的埃数所测定的大于约40:1的选择性移除硅氧化物。

[0156] 实施例

[0157] 这些以下实施例进一步说明本发明, 但当然不应解释为以任何方式限制本发明的范围。

[0158] 在整个实施例中使用以下缩写: 移除速率 (RR); 原硅酸四乙酯 (TEOS); 及多晶硅 (polySi); 聚乙二醇 (PEG); 使用点 (POU); 及重均分子量 (MW)。

[0159] 在以下实施例中, 将基板TEOS(即, 硅氧化物)和/或polySi覆盖于图案化晶片上, 且使用MIRRA™(Applied Materials, Inc.)抛光工具、AP-300™(CTSCo., Ltd)抛光工具或REFLEXION™(Applied Materials, Inc.)抛光工具抛光。对于所有组合, IC 1010™抛光垫 (Rohm and Haas Electronic Materials) 或NEXPLANAR™E6088抛光垫 (Cabot Microelectronics, Aurora, IL) 是以相同抛光参数使用。除非另外说明, 否则标准REFLEXION™抛光参数如下: IC1010™垫, 下压力=20.68kPa (3psi), 抛光头速度 (headspeed)=110rpm, 平台速度=120rpm, 总流动速率=200mL/min。除非另外说明, 否则标准AP-300™抛光参数如下: IC1010™垫, 下压力=20.68kPa (3psi), 抛光头速度=110rpm, 平台速度=120rpm, 总流动速率=200mL/min。除非另外说明, 否则标准MIRRA™抛光参数如下: IC1010™垫, 下压力=20.68kPa (3psi), 抛光头速度=110rpm, 平台速度=120rpm, 总流动速率=200mL/min; 或NEXPLANAR™E6088垫, 下压力=20.68kPa (3psi), 抛光头速度=110rpm, 平台速度=120rpm, 总流动速率=200mL/min。移除速率是通过使用椭偏光谱法 (spectroscopic ellipsometry) 量测膜厚度并自最初厚度减去最终厚度来计算。

[0160] 实施例1

[0161] 本实施例展示根据本发明的抛光组合物的制备, 该抛光组合物含有: (a) 氧化铈研

磨剂、氧化锆研磨剂或其组合；(b) 自停止剂；(c) 任意的非离子聚合物；及 (d) 阳离子单体化合物。使用研磨剂配制物A1及A2以及添加剂配制物B1至B13制备以下实施例2至4中所使用的抛光组合物，以展示所要求保护的抛光方法的效率。

[0162] 对于实施例2至4中使用的抛光组合物中的每一种，使用Hybrid-30氧化铈颗粒（可购自ANP Co., Ltd.）或氧化锆（zirconium oxide）（可购自Saint Gobain）以及吡啶甲酸（500ppm）来制备研磨剂配制物A1及A2。将所得混合物的pH值调节至4.2。研磨剂配制物概述于表1中。

[0163] 表1. 研磨剂配制物

研磨剂配制物	氧化铈或氧化锆 (zirconia) (重量%)	吡啶甲酸 (ppm)	pH值
A1	Hybrid-30 (0.29)	500	4.2
A2	氧化锆 (zirconium oxide) (0.30)	500	4.2

[0165] 对于实施例2至4中使用的抛光组合物中的每一种，使用二烯丙基二甲基氯化铵（“DADMAC”）或聚（2-甲基丙烯酸酰氧基乙基三甲基氯化铵）（“polyMADQUAT”）作为阳离子添加剂，苯基异羟肟酸或水杨基异羟肟酸作为自停止剂，且聚乙烯基吡咯烷酮（“PVP”）、Brij™ S20（可购自Sigma Aldrich）或Pluronic™ L31（可购自Sigma Aldrich）作为非离子聚合物来制备添加剂配制物B1至B13。添加剂配制物任选地进一步包含Bis-Tris™（可购自Sigma Aldrich）作为缓冲剂，且用硝酸或三乙醇胺（“TEA”）来调节pH值。添加剂配制物概述于表2中。

[0166] 表2. 添加剂配制物

添加剂配制物	阳离子添加剂 (ppm)	自停止剂 (ppm)	非离子聚合物 (ppm)	缓冲剂 (ppm)	碱/酸	pH 值
B1	DADMAC(120)	BHA(1670)	-	Bis-Tris(4000)	硝酸	7
B2	DADMAC(120)	BHA(1670)	PVP MW 5000(330)	Bis-Tris(4000)	硝酸	7
B3	DADMAC(120)	BHA(1670)	PVP MW 5000(990)	Bis-Tris(4000)	硝酸	7
B4	DADMAC(120)	BHA(1670)	PVP MW 5000(1650)	Bis-Tris(4000)	硝酸	7
B5	DADMAC(120)	BHA(1670)	PVP MW 9000(330)	Bis-Tris(4000)	硝酸	7
B6	DADMAC(120)	BHA(1670)	PVP MW 9000(990)	Bis-Tris(4000)	硝酸	7
[0167] B7	DADMAC(120)	BHA(1670)	Brij S20(330)	Bis-Tris(4000)	硝酸	7
B8	DADMAC(120)	BHA(1670)	Brij S20(990)	Bis-Tris(4000)	硝酸	7
B9	DADMAC(120)	BHA(1670)	Pluronic L31(330)	Bis-Tris(4000)	硝酸	7
B10	DADMAC(120)	BHA(1670)	Pluronic L31(990)	Bis-Tris(4000)	硝酸	7
B11	polyMADQUAT(120ppm)	BHA(1670)	-	Bis-Tris(4000)	硝酸	7
B12	polyMADQUAT(250ppm)	BHA(1670) BTA(1200)	-	-	TEA	8.2
B13	polyMADQUAT(200ppm)	SHA(1670) BTA(1200)	-	-	TEA	7.5

[0168] 实施例2

[0169] 本实施例展示由根据本发明的抛光组合提供的有益形貌(拓朴, topographical)选择性,该抛光组合含有(a)氧化铈研磨剂、氧化锆研磨剂或其组合; (b)自停止剂; (c)任意的非离子聚合物及(d)阳离子单体化合物。

[0170] 将含有具有50%图案密度的250 μm TEOS特征(约20,000 \AA 厚的特征)的单独的模式化晶片(200 \times 300mm晶片)覆盖于具有约8,000 \AA 的梯级高度的模式化硅基板上,且使用IC1010TM垫,利用对比抛光组合2A至2D及本发明的抛光组合2E至2J在MirraTM或ReflexionTM工具上对其进行抛光。对比抛光组合2A至2D及本发明的抛光组合2E至2J是通过组合7:3体积的研磨剂配制物及添加剂配制物来制备。量测有源移除速率(active removal rate)(有源RR(active RR))及毯覆移除速率(毯覆RR)且结果阐述于表3中。

[0171] 对比抛光组合2A至2D与本发明的抛光组合2E至2J不同,因为本发明的抛光组合2E至2J含有阳离子单体化合物。

[0172] 表3. 抛光移除速率及形貌选择性

[0173]

抛光组合物	添加剂配制物	研磨剂配制物	pH(POU)	有源 RR ($\text{\AA}/\text{min}$)	毯覆 RR ($\text{\AA}/\text{min}$)	选择性 (有源/毯覆)
抛光组合物 2A(对比)	异羟肟酸	A1	4.2	11784	8266	1
抛光组合物 2B(对比)	B11	A1	6.2	8478	122	69
抛光组合物 2C(对比)	B12	A1	7.7	12173	403	30
抛光组合物 2D(对比)	B13	A1	6.2	777	90	8
抛光组合物 2E(本发明)	B1	A1	6.2	11560	120	96
抛光组合物 2F(本发明)	B2	A1	6.2	12500	550	23
抛光组合物 2G(本发明)	B3	A1	6.2	12300	380	32
抛光组合物 2H(本发明)	B4	A1	6.2	10272	320	32
抛光组合物 2I(本发明)	B5	A1	6.2	11900	500	23
抛光组合物 2J(本发明)	B6	A1	6.2	8643	200	43

[0174] 如自表3明晰,含有氧化铈研磨剂、自停止剂(异羟肟酸)且pH值为4.2的对比抛光组合物2A展现低的有源RR:毯覆RR之比。换言之,不含阳离子单体化合物的对比抛光组合物2A展现有源移除速率与毯覆移除速率之间的有限的选择性。

[0175] 表3还展示含有氧化铈研磨剂、自停止剂及阳离子聚合物的对比抛光组合物2B至2D展现相对于对比抛光组合物2A的经改善的有源RR:毯覆RR之比。然而,如对比抛光组合物2C所证明,若pH值未提高至7.7,则有源移除速率显著地降低(参见对比抛光组合物2B及2D)。

[0176] 相比之下,含有氧化铈研磨剂、自停止剂及阳离子单体化合物的本发明的抛光组合物2E至2J在低至6.2的pH值下展现高的有源移除速率及高的形貌选择性。这些结果展示由本发明的抛光组合物2E至2J相对于对比抛光组合物2A至2D所展现的经改善的形貌选择性。

[0177] 实施例3

[0178] 本实施例展示由含有非离子聚合物的本发明的抛光组合物所展现的对选择性的影响。

[0179] 使用IC1010TM垫,利用对比抛光组合物3A及3B以及本发明的抛光组合物3C至3K在MirraTM或ReflexionTM工具上抛光包含TEOS及polySi的图案化基板。对比抛光组合物3A及3B以及本发明的抛光组合物3C至3K是通过组合7:3体积的研磨剂配制物及添加剂配制物来制备。量测有源移除速率 (TEOS) 及polySi移除速率且结果阐述于表4中。

[0180] 对比抛光组合物3A及3B以及本发明的抛光组合物3C与本发明的抛光组合物3D至3K不同,因为本发明的抛光组合物3D至3K含有非离子聚合物。

[0181] 表4. 抛光移除速率及选择性

抛光组合物	添加剂配制物	研磨剂配制物	pH (POU)	有源 RR (Å/min)	PolySi RR (Å/min)	选择性 (有源/polySi)
抛光组合物 3A(对比)	B11	A1	6.2	8480	1065	8
抛光组合物 3B(对比)	B12	A1	7.7	12173	2420	5
抛光组合物 3C(本发明)	B1	A1	6.2	11560	1060	11
抛光组合物 3D(本发明)	B2	A1	6.2	12500	145	86
[0182] 抛光组合物 3E(本发明)	B3	A1	6.2	12300	39	315
抛光组合物 3F(本发明)	B4	A1	6.2	11800	32	371
抛光组合物 3G(本发明)	B6	A1	6.2	11925	20	596
抛光组合物 3H(本发明)	B7	A1	6.2	-	75	-
抛光组合物 3I(本发明)	B8	A2	6.2	-	54	-
抛光组合物 3J(本发明)	B9	A2	6.2	-	95	-
抛光组合物 3K(本发明)	B10	A2	6.2	-	95	-

[0183] 如自表4明晰,相对于含有氧化铈研磨剂、自停止剂及阳离子聚合物的对比抛光组合物3A,含有 (a) 氧化铈研磨剂或氧化锆研磨剂、(b) 自停止剂及 (c) 阳离子单体化合物的本发明的抛光组合物3C至3K在相同pH值(即,pH值为6.2)下展现较高的有源移除速率(即,TEOS移除速率)。本发明的抛光组合物3H至3K如此有效以至于未测得有源移除速率(即,TEOS移除速率)。

[0184] 表4还展示,添加非离子聚合物,诸如聚乙烯基吡咯烷酮(“PVP”)、BrijTM S20(可购自Sigma Aldrich)或PluronicTM L31(可购自Sigma Aldrich)显著地降低polySi移除速率,而不影响有源移除速率(即,TEOS移除速率),如由本发明的抛光组合物3D至3K与对比抛光组合物3A及3B或本发明的抛光组合物3C相比较所证明。这些结果表明,根据本发明的抛光组合物具有高的有源移除速率(即,TEOS移除速率),且可通过添加非离子聚合物使得抛光TEOS相对于抛光polySi具有选择性,而不会显著地降低TEOS移除速率。

[0185] 实施例4

[0186] 本实施例展示由含有阳离子单体化合物而不是阳离子聚合物的本发明的抛光组合物所展现的对稳定性的影响。

[0187] 使用IC1010™垫,利用对比抛光组合物4A以及本发明的抛光组合物4B及4C在Mirra™或Reflexion™工具上抛光包含TEOS及polySi的图案化基板。对比抛光组合物4A以及本发明的抛光组合物4B及4C是通过组合7:3体积的研磨剂配制物及添加剂配制物来制备。量测抛光前的研磨剂粒径及抛光后的研磨剂粒径,且结果阐述于表5中。

[0188] 对比抛光组合物4A与本发明的抛光组合物4B及4C不同,因为本发明的抛光组合物4B及4C含有阳离子单体化合物而不是阳离子聚合物且具有较低的pH值。使用每种抛光组合物进行60秒抛光。

[0189] 表5. 抛光后的粒径

抛光组合物	添加剂配制物	研磨剂配制物	pH 值 (POU)	抛光前的粒径 (nm)	抛光后的粒径 (nm)
[0190] 抛光组合物 4A(对比)	B12	A1	7.8	102	472
抛光组合物 4B(本发明)	B3	A1	6.2	100	101
抛光组合物 4C(本发明)	B1	A1	6.2	100	114

[0191] 如自表5明晰,含有二烯丙基二甲基氯化铵(“DADMAC”)作为阳离子单体化合物且pH值为6.2的本发明的抛光组合物4B及4C在抛光之前及之后保持相同的粒径。相比之下,含有聚(2-甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵) (“polyMADQUAT”)且pH值为7.8的对比抛光组合物4A在抛光之后展现出粒径的超过4倍的增大。这些结果表明,含有阳离子单体化合物且pH值较低(例如约5.5至约7)的抛光组合物比含有阳离子聚合物且pH值较高(例如约7.5及以上)的抛光组合物更稳定。

[0192] 将本文中引用的所有参考文献(包括出版物、专利申请和专利)在此引入作为参考,其参考程度如同各参考文献被单独和具体说明以引入作为参考并且各参考文献在本文中全部阐述一般。

[0193] 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”和“至少一个(种)”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。在一个或多个项目的列表后使用术语“至少一个(种)”(例如,“A和B中的至少一个(种)”)解释为意指选自所列项目中的一个(种)项目(A或B)或所列项目中的两个(种)或更多个(种)项目的任何组合(A和B),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”)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。

[0194] 本文中描述了本发明的优选实施方案,包括本发明人已知地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。