



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103975001 B

(45)授权公告日 2017.09.01

(21)申请号 201180075378.2

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

(22)申请日 2011.12.21

代理人 肖威 刘金辉

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103975001 A

(51)Int.Cl.

G08J 5/14(2006.01)

(43)申请公布日 2014.08.06

G09K 3/14(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.06.09

审查员 周钰丁

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2011/055862 2011.12.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/093556 EN 2013.06.27

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 S·S·文卡塔拉曼 E·Y-S·苏

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

制备CMP组合物的方法及其应用

(57)摘要

提供了一种制造半导体器件的方法,其包括在化学机械抛光(CMP)组合物存在下化学机械抛光硼磷硅酸盐玻璃(BPSG)材料,所述组合物包含:(A)无机颗粒、有机颗粒或其混合物或复合物,(B)至少一种作为分散剂或电荷反转剂的阴离子磷酸盐或膦酸盐,(C)至少一种表面活性剂,和(D)水性介质。

1. 一种制造半导体器件的方法,其包括在化学机械抛光(CMP)组合物存在下化学机械抛光包含硼磷硅酸盐玻璃(BPSG)材料和原硅酸四乙酯(TEOS)的基材,所述组合物包含:

(A) 其量占所述CMP组合物重量的0.05-1.5重量%的具有通过动态光散射测得为50-250nm平均粒度的二氧化铈颗粒,

(B) 其量占所述CMP组合物重量的2-150ppm的作为分散剂或电荷反转剂的水溶性缩合磷酸盐,

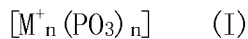
(C) 其量占所述CMP组合物重量的50-5000ppm的水溶性聚合物表面活性剂,其为乙二胺的氧化乙烯/氧化丙烯共聚物,和

(D) 水性介质,

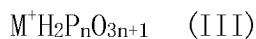
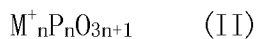
其中所述CMP组合物的pH值为4-10,并且硼磷硅酸盐玻璃(BPSG)对原硅酸四乙酯(TEOS)的选择性小于1:1。

2. 如权利要求1的方法,其中颗粒(A)具有通过动态光散射测得为80-220nm的平均粒度。

3. 如权利要求1的方法,其中水溶性缩合磷酸盐(B)选自通式(I)的偏磷酸盐:



以及通式(II)和(III)的聚磷酸盐:



其中M为铵、钠和/或钾且指数n为2-10,000。

4. 如权利要求1的方法,其中水溶性缩合磷酸盐其选自Graham盐( $NaPO_3$ )<sub>40-50</sub>、Calgon™( $NaPO_3$ )<sub>15-20</sub>、Kurrol盐( $NaPO_3$ )<sub>n</sub>、六偏磷酸铵、六偏磷酸钠和六偏磷酸钾。

5. 如权利要求1-4中任一项的方法,其中表面活性剂(C)为 **Tetronic**<sup>®</sup> 304 或 **Tetronic**<sup>®</sup> 904。

6. 如权利要求1-4中任一项的方法,其中所述CMP组合物的pH值为5.5-8.5。

7. 如权利要求5的方法,其中所述CMP组合物的pH值为5.5-8.5。

8. 如权利要求1-4中任一项的方法,其包括化学机械抛光硼磷硅酸盐玻璃(BPSG)层和原硅酸四乙酯(TEOS)层,其中BPSG对TEOS的选择性为0.5:1至小于1:1。

9. 如权利要求5的方法,其包括化学机械抛光硼磷硅酸盐玻璃(BPSG)层和原硅酸四乙酯(TEOS)层,其中BPSG对TEOS的选择性为0.5:1至小于1:1。

10. 如权利要求6的方法,其包括化学机械抛光硼磷硅酸盐玻璃(BPSG)层和原硅酸四乙酯(TEOS)层,其中BPSG对TEOS的选择性为0.5:1至小于1:1。

11. 如权利要求7的方法,其包括化学机械抛光硼磷硅酸盐玻璃(BPSG)层和原硅酸四乙酯(TEOS)层,其中BPSG对TEOS的选择性为0.5:1至小于1:1。

12. 一种如权利要求1-11中任一项所定义的CMP组合物在化学机械抛光包含硼磷硅酸盐玻璃(BPSG)材料的基材中的用途。

## 制备CMP组合物的方法及其应用

[0001] 本发明基本上涉及一种化学机械抛光 (CMP) 组合物及其在抛光半导体工业中的基材中的用途。本发明的方法包括在特定CMP组合物存在下化学机械抛光硼磷硅酸盐玻璃(下文中称为“BPSG”)材料。

[0002] 在半导体工业中,化学机械抛光(缩写为CMP)为公知的用于制造先进光子、微机电和微电子材料及器件如半导体晶片的技术。

[0003] 在制造用于半导体工业的材料和器件期间,使用CMP使金属和/或氧化物表面平面化。CMP利用化学和机械作用的相互作用以获得待抛光表面的平面化。化学作用由也称为CMP组合物或CMP淤浆的化学组合物提供。机械作用通常借助通常压在待抛光表面且安装在运动盘上的抛光垫进行。该盘的运动通常为直线式、旋转式或轨道式的。

[0004] 在典型的CMP工艺步骤中,旋转晶片固定架使得待抛光晶片与抛光垫接触。CMP组合物通常施加在待抛光晶片与抛光垫之间。

[0005] 在现有技术中,已知化学机械抛光硼磷硅酸盐玻璃(BPSG)材料的方法且例如述于以下参考文献中。

[0006] US2004/0029375A1公开了一种化学机械抛光BPSG材料的方法,其中使用没有进一步明确说明其配方的二氧化硅基或氧化铈基淤浆,或者使用含有阴离子性表面活性剂如多羧酸铵(APC)的二氧化硅基淤浆。

[0007] US2009/0081927A1公开了一种用于抛光基材(例如BPSG)的CMP组合物,其包含(i)液体载体,(ii)悬浮在所述液体载体中的研磨剂,其中所述研磨剂包含具有己用选自氨基硅烷化合物、磷硅烷化合物和铈硅烷化合物的化合物处理的表面的金属氧化物颗粒,和(iii)选自膦酸和含硼酸的酸。

[0008] US2007/176141A1公开了一种可用于抛光半导体晶片上的二氧化硅和硼-磷磷酸盐-硅酸盐玻璃的含水组合物,其包含羧酸聚合物、研磨剂、聚乙烯基吡咯烷酮、阳离子化合物、两性离子化合物和作为余量的水,其中所述聚乙烯基吡咯烷酮具有100-1,000,000g/mol的平均分子量。

[0009] JP2006/041033A2公开了一种用于平面化层间绝缘膜、BPSG膜或浅沟道隔离用绝缘膜的CMP技术。所述CMP组合物包含氧化铈颗粒、分散剂、水溶性聚合物和水。所述水溶性聚合物通过使用偶氮化合物(阴离子或两性的)或其盐作为聚合引发剂使包括不饱和羧酸或其盐的单体聚合而获得。

[0010] 本发明的一个目的是提供一种CMP组合物和一种CMP方法,其适于化学机械抛光BPSG且显示出改善的抛光性能,尤其是BPSG的高材料移除速率(MRR)或小于1:1的就MRR而言的BPSG对硅氧化物的合适选择性(下文称为“BPSG:氧化物选择性”)—例如就MRR而言的BPSG对原硅酸四乙酯(TEOS)选择性为0.5:1-1:1,或者高BPSG-MRR与小于1:1的就MRR而言的合适BPSG:氧化物选择性的组合。此外,本发明的一个目的是提供一种CMP组合物和一种CMP方法,其适于化学机械抛光作为含硅氧化物如TEOS、氮化硅和多晶硅的基材一部分的BPSG材料。此外,试图寻找一种易于使用且需要尽可能少的步骤的CMP方法。

[0011] 因此,发现了一种制造半导体器件的方法,其包括在CMP组合物存在下化学机械抛

光硼磷硅酸盐玻璃(BPSG)材料,所述CMP组合物包含:

[0012] (A) 无机颗粒、有机颗粒或其混合物或复合物,

[0013] (B) 至少一种作为分散剂或电荷反转剂的阴离子磷酸盐或膦酸盐,

[0014] (C) 至少一种表面活性剂,和

[0015] (D) 水性介质。

[0016] 该CMP组合物在下文中称为(Q)或CMP组合物(Q)。

[0017] 此外,发现了CMP组合物(Q)在化学机械抛光含BPSG材料的基材中的用途。

[0018] 优选实施方案在权利要求数和说明书中加以说明。应理解的是优选实施方案的组合处于本发明的范围之内。

[0019] 半导体器件可通过本发明的方法制造,所述方法包括在CMP组合物(Q)存在下化学机械抛光BPSG材料。优选地,所述方法包括在(Q)存在下化学机械抛光BPSG和硅氧化物。更优选地,所述方法包括在(Q)存在下化学机械抛光作为包含BPSG、硅氧化物、氮化硅和多晶硅的基材一部分的BPSG和硅氧化物。最优选地,所述方法包括在(Q)存在下化学机械抛光作为包含BPSG、TEOS、氮化硅和多晶硅的基材一部分的BPSG和TEOS。一般而言,该BPSG可为任何类型、形式或形状的BPSG。该BPSG优选具有层和/或过度生长的形状。如果该BPSG具有层和/或过度生长的形状,则BPSG含量优选大于该相应层和/或过度生长的重量的90%,更优选大于95%,最优选大于98%,特定地大于99%,例如大于99.9%。一般而言,该BPSG可以以不同方式制备或获得。例如,BPSG可以以WO2003/008665或M. Kirchhoff, M. Ilg, D. Cote, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, Application of borophosphosilicate glass (BPSG) in microelectronic processing, 第100卷, 第9期, 第1434-1437页, 1996年9月中所述的方法获得。

[0020] 如果本发明的方法包括化学机械抛光包含BPSG和二氧化硅的基材,则就MRR而言的BPSG对二氧化硅选择性优选小于1:1,更优选小于0.98:1,最优选小于0.95:1,特别地小于0.9:1,例如小于0.85:1,以及就MRR而言的BPSG对二氧化硅选择性优选大于0.1:1,更优选高于0.25:1,最优选高于0.4:1,特别地高于0.55:1,例如高于0.65:1。该选择性可例如借助CMP组合物(Q)的组分(B)和/或(C)的类型和浓度且通过设定其他参数如pH值而调节。

[0021] 所述CMP组合物(Q)用于化学机械抛光包含BPSG材料的基材,优选用于化学机械抛光包含BPSG和硅氧化物的基材,最优选用于化学机械抛光作为包含BPSG、硅氧化物、氮化硅和多晶硅的基材一部分的BPSG和硅氧化物,特别是用于化学机械抛光作为包含BPSG、TEOS、氮化硅和多晶硅的基材一部分的BPSG和TEOS。

[0022] 如果将所述CMP组合物(Q)用于抛光包含BPSG和二氧化硅的基材,则就MRR的BPSG对二氧化硅选择性优选小于1:1,更优选小于0.98:1,最优选小于0.95:1,特别是小于0.9:1,例如小于0.85:1,以及就MRR而言的BPSG对二氧化硅选择性优选大于0.1:1,更优选高于0.25:1,最优选高于0.4:1,特别是高于0.55:1,例如高于0.65:1。

[0023] 所述CMP组合物(Q)包含下述组分(A)、(B)、(C)和(D)。

[0024] 所述CMP组合物(Q)包含无机颗粒、有机颗粒或其混合物或复合物(A)。(A)可以是:

[0025] --一种类型的无机颗粒,

[0026] --不同类型无机颗粒的混合物或复合物,

[0027] --一种类型的有机颗粒,

[0028] -不同类型有机颗粒的混合物或复合物,或

[0029] -一种或多种类型无机颗粒与一种或多种类型有机颗粒的混合物或复合物。

[0030] 复合物为以使得它们机械地、化学地或以其他方式彼此结合的方式包含两种或更多种颗粒的复合颗粒。复合物的实例为包含呈外球体(壳)的一种颗粒和呈内球体(核)的另一种颗粒的核-壳颗粒。

[0031] 一般而言,颗粒(A)可以以不同含量包含于CMP组合物(Q)中。优选地,(A)的量不超过7重量%(重量%表示“重量百分比”),更优选不超过3重量%,最优选不超过1.5重量%,特别是不超过0.7重量%,例如不超过0.3重量%,基于组合物(Q)的总重量。优选地,(A)的量为至少0.002重量%,更优选为至少0.01重量%,最优选为至少0.05重量%,特别是至少0.1重量%,例如至少0.2重量%,基于组合物(Q)的总重量。

[0032] 一般而言,颗粒(A)可以以不同粒度分布掺入。颗粒(A)的粒度分布可为单模或多模的。在多模粒度分布的情况下,通常优选双模分布。为了在本发明CMP方法期间具有容易再现的性能和容易再现的条件,(A)优选具有单模粒度分布。最优选(A)具有单模粒度分布。

[0033] 颗粒(A)的平均粒度可在宽范围内变化。平均粒度为(A)在水性介质(D)中的粒度分布的 $d_{50}$ 值且可使用动态光散射技术测得。此时, $d_{50}$ 值在假设颗粒基本上为球形下计算。平均粒度分布的宽度为粒度分布曲线横跨相对颗粒计数50%高度的两个交点之间的距离(以x轴的单位表示),其中最大颗粒计数的高度归一化为100%高度。

[0034] 优选地,颗粒(A)的平均粒度优选不超过1000nm,更优选不超过500nm,最优选不超过300nm,特别是不超过250nm,例如不超过220nm,且颗粒(A)的平均粒度优选为至少5nm,更优选至少20nm,最优选至少40nm,特别是至少60nm,例如至少80nm,利用动态光散射技术使用诸如购自Malvern Instruments,Ltd.的High Performance Particle Sizer (HPPS)或Horiba LB550的仪器测定。

[0035] 颗粒(A)可为不同形状的。因此,颗粒(A)可为一种形状的或基本上仅为一种形状的。然而,颗粒(A)也可具有不同的形状。例如,可存在两种不同形状的颗粒(A)。例如,(A)可具有立方体、具有倒角边缘的立方体、八面体、二十面体、结节或具有或不具有凸起或凹陷的球形形状。优选地,其为不具有或仅具有极少数凸起或凹陷的球形。

[0036] 颗粒(A)的化学性质没有特别的限制。(A)可具有相同的化学性质或为具有不同化学性质的颗粒的混合物或复合物。通常优选具有相同化学性质的颗粒(A)。一般而言,(A)可为:

[0037] -无机颗粒,如金属、金属氧化物或碳化物,包括类金属、类金属氧化物或碳化物,或

[0038] -有机颗粒,如聚合物颗粒,

[0039] -无机和有机颗粒的混合物或复合物。

[0040] 颗粒(A)优选为无机颗粒。其中优选金属或类金属的氧化物和碳化物。更优选地,颗粒(A)为氧化铝、二氧化铈、氧化铜、氧化铁、氧化镍、氧化锰、二氧化硅、氮化硅、碳化硅、氧化锡、氧化钛、碳化钛、氧化钨、氧化钼、氧化锆或其混合物或复合物。最优选地,颗粒(A)为氧化铝、二氧化铈、二氧化硅、氧化钛、氧化锆或其混合物或复合物。特别地,(A)为二氧化铈颗粒。例如,(A)为胶态二氧化铈颗粒。胶态二氧化铈颗粒通常由湿沉淀法制得。

[0041] 在其中(A)为有机颗粒或无机和有机颗粒的混合物或复合物的另一实施方案中,

优选以聚合物颗粒作为有机颗粒。聚合物颗粒可为均聚物或共聚物。后者可例如为嵌段共聚物或统计共聚物。所述均聚物或共聚物可具有不同结构,例如,线性、支化、梳状、树枝状、缠绕或交联的。所述聚合物颗粒可根据阴离子、阳离子、受控自由基、自由基机理通过悬浮聚合法或乳液聚合法获得。优选地,所述聚合物颗粒为如下聚合物中的至少一种:聚苯乙烯、聚酯、醇酸树脂、聚氨酯、聚内酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚醚、聚N-烷基丙烯酰胺、聚甲基乙烯基醚或包含乙烯基芳族化合物、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸酐、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸或甲基丙烯酸中的至少一种作为单体单元的共聚物,或其混合物或复合物。其中优选具有交联结构的聚合物颗粒。

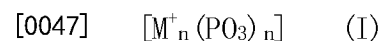
[0042] CMP组合物(Q)包含作为分散剂或电荷反转剂的至少一种阴离子磷酸盐或膦酸盐(B),优选包含一种或两种(B),更优选包含一种(B)。一般而言,用于CMP组合物中的分散剂为若添加至悬浮液的话可改善颗粒的分离并防止沉降或结块的表面活性化合物。一般而言,CMP组合物中的电荷反转剂为能反转存在于CMP组合物中的研磨剂颗粒电荷的化合物。

[0043] 作为分散剂或电荷反转剂的阴离子磷酸盐或膦酸盐(B)可以以不同含量包含在CMP组合物(Q)中。优选地,(B)的量不超过4000ppm(“ppm”表示“份/百万份”),更优选不超过1000ppm,最优选不超过300ppm,特别是不超过150ppm,例如不超过80ppm,基于组合物(Q)的总重量。优选地,(B)的量为至少0.1ppm,更优选为至少1ppm,最优选至少3ppm,特别是至少6ppm,例如至少10ppm,基于组合物(Q)的总重量。

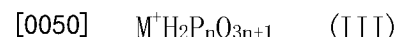
[0044] 基于组合物(Q)总重量的颗粒(A)的重量百分比与基于组合物(Q)总重量的作为分散剂或电荷反转剂的磷酸盐或膦酸盐(B)的重量百分比之比可在宽范围内变化。该比值在下文中称为“(A/B)比”。优选地,(A/B)比不大于2000:1,更优选不大于1000:1,最优选不大于600:1,特别是不大于400:1,例如不大于250:1。优选地,(A/B)比为至少3:1,更优选为至少15:1,最优选为至少60:1,特别是至少100:1,例如至少150:1。

[0045] 优选地,(B)选自水溶性缩合磷酸盐。

[0046] 水溶性缩合磷酸盐的实例为盐,尤其是通式(I)的偏磷酸铵、钠和钾盐:



[0048] 以及通式(II)和(III)的聚磷酸盐:

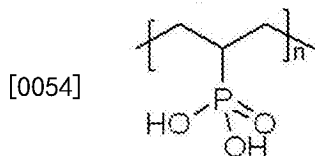


[0051] 其中M为铵、钠和/或钾且指数n为2-10,000。就式(I)、(II)和(III)的聚磷酸盐而言,指数n优选为2-2,000,更优选为2-300,最优选为2-50,特别为2-15,例如3-8。

[0052] 特别合适的水溶性缩合磷酸盐(B)的实例为Graham盐( $NaPO_3$ )<sub>40-50</sub>、Calgon™( $NaPO_3$ )<sub>15-20</sub>、Kurrol盐( $NaPO_3$ )<sub>n</sub>(n=约5000)和六偏磷酸铵、六偏磷酸钠和六偏磷酸钾。

[0053] 在另一实施方案中,优选以聚乙烯基膦酸盐和/或包含乙烯基膦酸和另一单体作为单体单元的共聚物的脱质子化形式作为(B)。如果使用聚乙烯基膦酸盐作为(B),则优选聚乙烯基膦酸盐呈根据下式(IV)的聚乙烯基膦酸的脱质子化形式,其中n为5-1000的整数。如果使用聚乙烯基膦酸盐和/或包含乙烯基膦酸和另一单体作为单体单元的共聚物的脱质子化形式作为(B),则重均分子量优选不大于120000道尔顿,更优选不大于70000道尔顿,最优选不大于40000道尔顿,特别是不大于20000道尔顿,例如不大于13000道尔顿,且重均分子量优选为至少500道尔顿,更优选为至少1500道尔顿,最优选为至少4000道尔顿,特别是

至少7000道尔顿,例如至少9000道尔顿,通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定。如果使用包含乙烯基膦酸和另一单体作为单体单元的共聚物的脱质子化形式作为(B),则该共聚物优选为包含乙烯基膦酸和丙烯酸作为单体单元的共聚物,例如通过未取代乙烯基膦酸和未取代丙烯酸的共聚而获得的聚(乙烯基膦酸-丙烯酸)共聚物。



式(IV)

[0055] CMP组合物(Q)包含至少一种表面活性剂(C),优选包含一种或两种(C),更优选包含一种(C)。一般而言,用于CMP组合物中的表面活性剂为降低液体表面张力、两种液体之间的界面张力或者液体与固体之间的界面张力的表面活性化合物。表面活性剂(C)优选为水溶性聚合物表面活性剂,更优选为线性或支化的氧化烯均聚物或共聚物,最优选为包含氧化乙烯和氧化丙烯单体单元的嵌段共聚物,特别是乙二胺的氧化乙烯/氧化丙烯共聚物,特别优选为诸如BASF所提供的“**Tetronic**<sup>®</sup> 304”、“**Tetronic**<sup>®</sup> 904”或“**Pluronic**<sup>®</sup> PE3500”,例如BASF所提供的“**Tetronic**<sup>®</sup> 304”或“**Tetronic**<sup>®</sup> 904”的表面活性剂。

[0056] 如果使用包含氧化乙烯和氧化丙烯单体单元的嵌段共聚物作为表面活性剂(C),则重均分子量优选不超过200000道尔顿,更优选不超过70000道尔顿,最优选不超过20000道尔顿,特别是不超过10000道尔顿,例如不超过7000道尔顿,且重均分子量优选为至少500道尔顿,更优选为至少1000道尔顿,最优选为至少1300道尔顿,特别是至少1600道尔顿,例如至少1900道尔顿,通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定。

[0057] 根据本发明,CMP组合物(Q)包含水性介质(D)。(D)可为一种或不同种水性介质的混合物。

[0058] 一般而言,水性介质(D)可为包含水的任何介质。优选地,水性介质(D)为水和可与水混溶的有机溶剂(例如醇,优选C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>醇,或亚烷基二醇衍生物)的混合物。更优选地,水性介质(D)为水。最优选地,水性介质(D)为去离子水。

[0059] 如果除(D)之外,所述组分的量总计占所述CMP组合物的y重量%,则(D)的量占所述CMP组合物的(100-y)重量%。

[0060] CMP组合物(Q)可任选进一步包含至少一种生物杀伤剂(E),例如一种生物杀伤剂。一般而言,生物杀伤剂为以化学或生物方式控制阻止、无害化、或对任何有害生物发挥防治效果的化合物。优选地,(E)为季铵化合物、异噻唑啉酮基化合物、N-取代的二氮烯~~鎓~~氧化物或N'-羟基二氮烯~~鎓~~氧化物盐。更优选地,(E)为N-取代的二氮烯~~鎓~~氧化物或N'-羟基二氮烯~~鎓~~氧化物盐。

[0061] 如果存在的话,则生物杀伤剂(E)可以以不同量掺入。如果存在的话,则(E)的量优选不超过0.5重量%,更优选不超过0.1重量%,最优选不超过0.05重量%,特别是不超过0.02重量%,例如不超过0.008重量%,基于相应组合物的总重量。如果存在的话,则(E)的量优选为至少0.0001重量%,更优选为至少0.0005重量%,最优选为至少0.001重量%,特别是至少0.003重量%,例如至少0.006重量%,基于相应组合物的总重量。

[0062] 所述CMP组合物(Q)和在(Q)存在下的所述方法的性质,如稳定性和抛光性能可取决于相应组合物的pH值。组合物(Q)的pH值优选为至少4,更优选为至少5,更优选为至少5.5,特别是至少6。组合物(Q)的pH值优选不超过10,更优选不超过9,更优选不超过8.5,特别是不超过8。

[0063] CMP组合物(Q)可任选进一步包含至少一种pH调节剂(G)。一般而言,pH调节剂(G)为添加至CMP组合物(Q)以将其pH值调节至所需值的化合物。优选地,CMP组合物(Q)包含至少一种pH调节剂(G)。优选的pH调节剂为无机酸、羧酸、胺碱、碱氢氧化物、氢氧化铵,包括氢氧化四烷基铵。例如,pH调节剂(G)为硝酸、硫酸、氨、氢氧化钠或氢氧化钾。

[0064] 如果存在的话,则pH调节剂(G)可以以不同含量掺入。如果存在的话,则(G)的量优选不超过10重量%,更优选不超过2重量%,最优选不超过0.5重量%,特别是不超过0.1重量%,例如不超过0.05重量%,基于相应组合物的总重量。如果存在的话,则(G)的量优选为至少0.0005重量%,更优选为至少0.005重量%,最优选为至少0.025重量%,特别是至少0.1重量%,例如至少0.4重量%,基于相应组合物的总重量。

[0065] 需要的话,CMP组合物(Q)也可包含各种其他添加剂,包括但不限于稳定剂、减摩剂等。所述其他添加剂例如为通常用于CMP组合物中且因此为本领域技术人员所已知的那些。该类添加剂可例如稳定分散体,或改善抛光性能或不同层之间的选择性。

[0066] 如果存在的话,则所述其他添加剂可以以不同量掺入。优选地,所述其他添加剂的总量不超过10重量%,更优选不超过2重量%,最优选不超过0.5重量%,特别是不超过0.1重量%,例如不超过0.01重量%,基于相应CMP组合物的总重量。优选地,所述其他添加剂的总量为至少0.0001重量%,更优选为至少0.001重量%,最优选为至少0.008重量%,特别是至少0.05重量%,例如至少0.3重量%,基于相应组合物的总重量。

[0067] 根据一个优选实施方案,在CMP组合物存在下实施制造半导体器件的方法,所述方法包括化学机械抛光BPSG材料,所述CMP组合物包含:

[0068] (A) 二氧化铈颗粒,

[0069] (B) 作为分散剂或电荷反转剂的水溶性缩合磷酸盐,其选自Graham盐( $\text{NaPO}_3$ )<sub>40-50</sub>、Calgon™( $\text{NaPO}_3$ )<sub>15-20</sub>、Kurrol盐( $\text{NaPO}_3$ )<sub>n</sub>(其中n=约5000)以及六偏磷酸铵、六偏磷酸钠和六偏磷酸钾,

[0070] (C) 至少一种表面活性剂,和

[0071] (D) 水性介质。

[0072] 根据另一优选实施方案,在CMP组合物存在下实施制造半导体器件的方法,所述方法包括化学机械抛光BPSG材料,所述CMP组合物包含:

[0073] (A) 二氧化铈颗粒,

[0074] (B) 至少一种作为分散剂或电荷反转剂的阴离子磷酸盐或膦酸盐,

[0075] (C) 水溶性聚合物表面活性剂,其为线性或支化氧化烯的均聚物或共聚物,和

[0076] (D) 水性介质。

[0077] 根据另一优选实施方案,在CMP组合物存在下实施制造半导体器件的方法,所述方法包括化学机械抛光BPSG材料,所述CMP组合物包含:

[0078] (A) 二氧化铈颗粒,

[0079] (B) 作为分散剂或电荷反转剂的水溶性缩合磷酸盐,



[0080] (C) 水溶性聚合物表面活性剂,其为乙二胺的氧化乙烯/氧化丙烯共聚物,和

[0081] (D) 水性介质。

[0082] 根据另一优选实施方案,在CMP组合物存在下实施制造半导体器件的方法,所述方法包括化学机械抛光BPSG材料,所述CMP组合物包含:

[0083] (A) 其量占所述CMP组合物重量的0.05-1.5%的具有通过动态光散射测得为50-250nm平均粒度的二氧化铈颗粒,

[0084] (B) 其量占所述CMP组合物重量的为2-150ppm的作为分散剂或电荷反转剂的水溶性缩合磷酸盐,

[0085] (C) 其量占所述CMP组合物重量的50-5000ppm的水溶性聚合物表面活性剂,其为线性或支化的氧化烯均聚物或共聚物,和

[0086] (D) 水性介质。

[0087] 根据另一优选实施方案,在CMP组合物存在下实施制造半导体器件的方法,所述方法包括化学机械抛光BPSG材料,所述CMP组合物包含:

[0088] (A) 其量占所述CMP组合物重量的0.05-1.5%的具有通过动态光散射测得为50-250nm平均粒度的二氧化铈颗粒,

[0089] (B) 其量占所述CMP组合物重量的2-150ppm的作为分散剂或电荷反转剂的水溶性缩合磷酸盐,其选自Graham盐( $\text{NaPO}_3$ )<sub>40-50</sub>、Calgon™( $\text{NaPO}_3$ )<sub>15-20</sub>、Kurrol盐( $\text{NaPO}_3$ )<sub>n</sub>(n≈5000)以及六偏磷酸铵、六偏磷酸钠和六偏磷酸钾,

[0090] (C) 其量占所述CMP组合物重量的50-5000ppm的水溶性聚合物表面活性剂,其为线性或支化的氧化烯均聚物或共聚物,和

[0091] (D) 水性介质。

[0092] CMP组合物的制备方法是公知的。这些方法可用于制备CMP组合物(Q)。这可通过将上述组分(A)、(B)和(C)分散或溶解于水性介质(D),优选水中,且任选通过添加酸、碱、缓冲剂或pH调节剂调节pH值而进行。为此,可使用常规和标准的混合方法和混合装置,如搅拌釜、高剪切高速搅拌机、超声混合器、均化器喷嘴或逆流式混合器。

[0093] CMP组合物(Q)优选通过在水性介质(D)中分散颗粒(A)、分散和/或溶解作为分散剂或电荷反转剂的所述至少一种阴离子磷酸盐或膦酸盐(B)、所述至少一种表面活性剂(C)和任选的其他添加剂而制备。

[0094] 所述抛光方法是公知的且可用所述方法和设备在通常用于制造具有集成电路的晶片的CMP的条件下进行。对可用于实施所述抛光方法的设备没有限制。

[0095] 正如本领域所已知的那样,用于所述CMP方法的典型设备由覆盖有抛光垫的旋转盘组成。也已使用轨道式抛光机。将晶片安装在载体或卡盘上。将要加工的晶片一面朝向抛光垫(单面抛光方法)。保持环将晶片保持在水平位置。

[0096] 在载体下方,所述较大直径的盘通常还水平定位且代表与待抛光晶片表面平行的表面。位于该盘上的抛光垫在平面化期间与晶片表面接触。

[0097] 为了产生材料消耗,将晶片压在抛光垫上。通常使载体和盘二者围绕其各自的轴旋转,所述轴垂直于载体和盘延伸。旋转载体轴可相对于旋转盘保持在固定位置或可相对所述盘水平振动。载体的旋转方向通常(但并非必须)与该盘的旋转方向相同。载体和盘的旋转速度通常(但并非必须)设定为不同值。于本发明的CMP方法中,通常将CMP组合物(Q)以

连续流或逐滴方式施加至抛光垫上。所述盘的温度通常设定为10-70℃的温度。

[0098] 晶片上的载荷可例如由覆盖有软垫(通常称为背衬膜)的钢制平板施加。如果使用更为先进的设备,则负载有空气或氮气压的柔性膜将晶片压在垫上。当使用硬抛光垫时,该膜载体优选用于低下压力方法,这是因为与具有硬盘设计的载体相比,晶片上的下压力分布更为均匀。根据本发明,也可使用可选择性地控制晶片上的压力分布的载体。它们通常设计成具有可彼此独立地负载至特定程度的许多不同腔室。

[0099] 进一步的细节参考W02004/063301A1,尤其是第16页第[0036]段至第18页第[0040]段以及图2。

[0100] 借助本发明的CMP方法,可获得具有包括介电层的集成电路且具有优异功能的晶片。

[0101] CMP组合物(Q)可作为即用型淤浆用于CMP方法中,其具有长储藏寿命且显示出长时间的稳定粒度分布。因此,其易于处理和储存。其显示出优异的抛光性能,特定是就BPSG的MRR而言、小于1:1的就MRR而言的合适BPSG:氧化物选择性(例如0.5:1-1:1的就MRR而言的BPSG对TEOS选择性),以及就高BPSG-MRR与小于1:1的就MRR而言的合适BPSG:氧化物选择性的组合而言。由于其各组分的量保持在最低水平,因此本发明的CMP组合物(Q)和CMP方法可以以具有成本效益的方式使用或应用。

[0102] 实施例和对比实施例

[0103] pH值使用pH电极(Schott,蓝线,pH0-14/-5至100℃/3mol/L氯化钠)测定。

[0104] 实施例中所用的无机颗粒(A)

[0105] 用作颗粒(A)的二氧化铈颗粒为胶态类型,其具有100-200nm的平均粒度,通过动态光散射使用诸如购自Malvern Instruments,Ltd.的High Performance Particle Sizer(HPPS)或Horiba LB550的仪器测定。这些二氧化铈颗粒在下文中称为二氧化铈颗粒(A1)。

[0106] CMP实验的一般程序

[0107] CMP方法:

[0108] 抛光工具:可抛光200mm晶片的AMAT Mirra

[0109] 抛光基材:包含硼磷硅酸盐玻璃(BPSG)硅氧化物、四乙氧基硅烷(TEOS)硅氧化物、LPCVD硅氮化物和无定形多晶硅的多层基材。该基材在下文中称为基材(S1)。

[0110] 流速:160ml/min

[0111] 抛光垫:IC1010-k槽垫

[0112] 调节装置:3M A166;在5磅下原位调节

[0113] 盘rpm:93rpm

[0114] 载体rpm:87rpm

[0115] 下压力:2.0、2.5和3.0psi

[0116] 抛光时间:60秒

[0117] 在CMP前后,使用Thermawave Optiprobe2600测定抛光基材的膜厚。以此方式确定材料移除速率。

[0118] 淤浆制备的标准程序:

[0119] 对于水性抛光组合物Q1-Q7的制备而言,将二氧化铈颗粒(A1)、六偏磷酸钠(二氧化铈与六偏磷酸钠的重量比=200:1)分散或溶解于超纯水中。六偏磷酸钠用作分散剂。用1

重量%储备溶液将表面活性剂添加至上述混合物中。

[0120] 表1: CMP组合物Q1-Q7

[0121] 实施例Q1-Q7的CMP组合物及其pH性能示于表1中, 其中所述CMP组合物的水性介质(D)为去离子水。组分(A)、(B)、(C)的量表以占相应CMP组合物重量的重量百分比(重量%)或份/百万份(ppm)表示。如果除(D)之外, 各组分的量总体占所述CMP组合物的y重量%, 则(D)的量占所述CMP组合物的(100-y)重量%。

[0122]

组合物编号	二氧化铈(A1)	六偏磷酸钠	表面活性剂	pH
Q1	0.25重量%	12.5 ppm	无	自然
Q2	0.25重量%	12.5 ppm	500ppm PEG10k <sup>a)</sup>	自然
Q3	0.25重量%	12.5 ppm	500ppm Pluronic <sup>®</sup> PE 3500 <sup>b)</sup>	自然
Q4	0.25重量%	12.5 ppm	500ppm Tetronic <sup>®</sup> 304 <sup>c)</sup>	自然
Q5	0.25重量%	12.5 ppm	1000ppm Tetronic <sup>®</sup> 304 <sup>c)</sup>	自然
Q6	0.25重量%	12.5 ppm	1500ppm Tetronic <sup>®</sup> 304 <sup>c)</sup>	自然
Q7	0.25重量%	12.5 ppm	500ppm Tetronic <sup>®</sup> 904 <sup>d)</sup>	自然

[0123] <sup>a)</sup> PEG10k为具有通过凝胶渗透色谱法(GPC)测得的10,000道尔顿重均分子量的聚乙二醇。

[0124] <sup>b)</sup> **Pluronic<sup>®</sup>** PE3500(由BASF提供)为低起泡性非离子表面活性剂且为中心聚丙二醇基团被两个聚乙二醇基团侧护的嵌段共聚物。**Pluronic<sup>®</sup>** PE3500的重均分子量为1900道尔顿, 通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定。

[0125] <sup>c)</sup> **Tetronic<sup>®</sup>** 304(由BASF提供)为非离子表面活性剂且为被伯羟基封端的乙二胺的氧化乙烯/氧化丙烯共聚物。**Tetronic<sup>®</sup>** 304的重均分子量为1650道尔顿, 通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定。

[0126] <sup>d)</sup> **Tetronic<sup>®</sup>** 904(由BASF提供)为非离子表面活性剂且为被伯羟基封端的乙二胺的氧化乙烯/氧化丙烯共聚物。**Tetronic<sup>®</sup>** 904的重均分子量为6700道尔顿, 通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定。

[0127] 表2: CMP组合物Q1-Q7的抛光性能

[0128] 表2显示了使用CMP组合物Q1-Q7化学机械抛光基材(S1)的方法中的BPSG/TEOS选择性数据。在实施例5、6和8-15中, 获得了低于1的BPSG/TEOS选择性。

[0129]

实施例编号	组合物编号	下压力(psi)	BPSG MRR (Å/分钟)	TEOS MRR (Å/分钟)	SiN MRR (Å/分钟)	多晶硅 MRR (Å/分钟)	BPSG/ TEOS选择性
对比实施例C1	Q1	2.0	1559	1200	197	189	1.30
实施例1	Q2	2.0	1240	1171	227	9	1.06
实施例2	Q2	2.5	1739	1470	289	3	1.18
实施例3	Q3	2.0	1523	1397	286	24	1.09
实施例4	Q3	2.5	1609	1419	270	27	1.13
实施例5	Q4	2.0	1305	1396	259	12	0.93
实施例6	Q4	2.5	1894	1914	297	10	0.99
实施例7	Q4	3.0	2252	2199	360	13	1.02
实施例8	Q5	2.0	1015	1094	220	-	0.93
实施例9	Q5	2.5	1297	1415	309	-	0.92
实施例10	Q5	3.0	1116	1579	352	-	0.71
实施例11	Q6	2.0	828	1006	189	-	0.82
实施例12	Q6	2.5	913	1253	251	-	0.73
实施例13	Q6	3.0	1017	1223	269	-	0.83
实施例14	Q7	2.0	1388	1416	249	8	0.98
实施例15	Q7	2.5	1710	2175	315	5	0.79

[0130] 使用CMP组合物的这些实施例的本发明CMP方法显示出改善的抛光性能。