



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114616300 A

(43) 申请公布日 2022.06.10

(21) 申请号 202080073986.9

(22) 申请日 2020.10.22

(30) 优先权数据

62/924,328 2019.10.22 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.04.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2020/056765 2020.10.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/081153 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 S. 布罗斯南 S. 克拉夫特 F. 孔罗

B. 佩特罗 张娜 J. 特鲁法

S. 帕利卡拉库蒂亚图尔

(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 21/306 (2006.01)

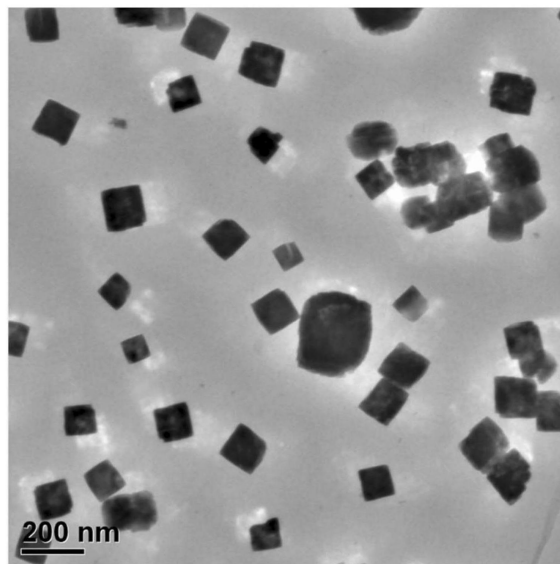
权利要求书2页 说明书32页 附图3页

(54) 发明名称

用于介电质化学机械抛光的组合物及方法

(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,其包含以下、由以下组成或基本上由以下组成:液体载剂;立方形铈土研磨剂颗粒,其分散于该液体载剂中;及具有小于约6meq/g的电荷密度的阳离子聚合物。



1. 化学机械抛光组合物,其包含:
液体载剂;
立方形铈土研磨剂颗粒,其分散于该液体载剂中;及
具有小于约6毫当量/克(meq/g)的电荷密度的阳离子聚合物。
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%的范围内的镧对镧+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50nm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0.001至约1重量百分比的所述立方形铈土研磨剂颗粒。
7. 权利要求1的组合物,其中该阳离子聚合物具有小于约4meq/g的电荷密度。
8. 权利要求1的组合物,其中该阳离子聚合物包含以下中的至少一者:聚季铵盐-69、乙氧基己内酰胺/vp/甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯共聚物、聚季铵盐-46、聚(二烯丙基二甲基铵)-共-N-乙氧基吡咯烷酮、聚季铵盐-28、聚季铵盐-44、聚季铵盐-11、聚季铵盐-68、聚季铵盐-39、丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵/丙烯酰胺共聚物聚季铵盐-16、聚季铵盐-7、聚(甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵)、及经丁二酰化的 ϵ 聚赖氨酸。
9. 权利要求1的组合物,其在使用点处包含约10重量ppm至约500重量ppm的该阳离子聚合物。
10. 权利要求1的组合物,其中:
该阳离子聚合物具有在约3meq/g至约6meq/g的范围内的电荷密度;及
该组合物在使用点处包含约10重量ppm至约100重量ppm的该阳离子聚合物。
11. 权利要求10的组合物,其中该阳离子聚合物包含以下中的至少一者:聚(二烯丙基二甲基铵)-共-N-乙氧基吡咯烷酮、聚季铵盐7、聚(甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵)、聚季铵盐16、及经丁二酰化的 ϵ 聚赖氨酸。
12. 权利要求1的组合物,其中:
该阳离子聚合物具有小于约3meq/g的电荷密度;及
该组合物包含约50重量ppm至约300重量ppm的该阳离子聚合物。
13. 权利要求12的组合物,其中该阳离子聚合物包含以下中的至少一者:聚(二烯丙基二甲基铵)-共-N-乙氧基吡咯烷酮、聚季铵盐11、聚季铵盐46、聚季铵盐68、或丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵/丙烯酰胺共聚物。
14. 权利要求1的组合物,进一步包含吡啶甲酸、乙酸、4-羟基苯甲酸、或其混合物。
15. 权利要求1的组合物,进一步包含丙烯酸、巴豆酸、2-戊烯酸、反式-2-己烯酸、反式-3-己烯酸、2-己炔酸、2,4-己二烯酸、山梨酸钾、反式-2-甲基-2-丁烯酸、3,3-二甲基丙烯酸、或其混合物。
16. 权利要求1的组合物,进一步包含聚(乙氧基吡咯烷酮)。

17. 权利要求1的组合物,其在使用点处具有在约3至约6的范围内的pH。

18. 权利要求1的组合物,其包含:

在使用点处的约0.001至约1重量百分比的所述立方形铈土研磨剂颗粒;及

在使用点处的约0.1至约10重量ppm至约100重量ppm的聚季铵盐7、聚(甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵)、经丁二酰化的 ϵ 聚赖氨酸、或其混合物。

19. 权利要求18的组合物,其在使用点处具有在约3至6的范围内的pH且进一步包含吡啶甲酸及巴豆酸。

20. 权利要求1的组合物,其在使用点处包含约0.001至约1重量百分比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;及

该阳离子聚合物包括聚季铵盐7、经丁二酰化的 ϵ 聚赖氨酸、聚(甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵)、或其混合物。

21. 权利要求20的组合物,其在使用点处具有在约3至6的范围内的pH且进一步包含吡啶甲酸、巴豆酸及聚(乙烯基吡咯烷酮)。

22. 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,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具有小于约6meq/g的电荷密度的阳离子聚合物;

(b) 使该基板与所提供的抛光组合物接触;

(c) 相对于该基板移动所述抛光组合物;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。

23. 权利要求22的方法,其中:

在(d)中,该硅氧化物介电材料的移除速率高于约4,000 Å/min;及

该硅氧化物介电材料对硅氮化物层及/或多晶硅层的移除速率选择性大于约40:1。

24. 权利要求22的方法,其中阳离子聚合物为聚季铵盐-7、经丁二酰化的聚赖氨酸、聚(甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵)、或其混合物。

25. 权利要求22的方法,其中:

该抛光组合物在使用点处包含约0.001至约1重量百分比的所述立方形铈土研磨剂颗粒,及

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。

26. 权利要求22的方法,其中该抛光组合物进一步包含吡啶甲酸及巴豆酸。

用于介电质化学机械抛光的组合物及方法

[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 Dielectric CMP的美国临时申请序列号62/924,328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] 公开一种用于抛光具有硅氧材料(诸如硅氧化物(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, 该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; 立方形铈土研磨剂颗粒, 其分散于该液体载剂中; 及阳离子聚合物, 其电荷密度小于约6毫当量/克(meq/g)。

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] 公开一种用于抛光具有硅氧材料(诸如硅氧化物(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; 立方形铈土研磨剂颗粒, 其分散于液体载剂中; 及阳离子聚合物, 其电荷密度小于约6毫

当量/克 (meq/g)。阳离子聚合物可包括例如聚季铵盐-7或经丁二酰化的聚赖氨酸共聚物。

[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势。举例而言, 所公开的组合物可提供显著提高的硅氧化物移除速率且可因此提高产量且节约时间及金钱。在某些实施方式中, 所公开的组合物可进一步提供降低的硅氮化物移除速率及显著提高的硅氧化物对多晶硅的选择性。所公开的组合物可在宽范围的图案特征及密度上进一步提供改善的凹陷及腐蚀。

[0011] 抛光组合物含有研磨剂颗粒, 其包括悬浮于液体载剂中的立方形铈土研磨剂颗粒。“立方形” 意谓铈土研磨剂颗粒呈立方体的形式或形状, 亦即, 基本上为立方形的。换言之, 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准确或精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, 如上文所描述, 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, 亦如上文所描述, 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、钆及其类似元素。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%氧化镧及约97.5摩尔%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%氧化镧及约90摩尔%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1200、约200至约900、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 $\mu\text{S}/\text{cm}$,例如小于约150,更特定言之小于150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 或小于约100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

[0038] 抛光组合物可包括基本上任何适合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约0.0001重量百分比(1重量ppm)或更多的立方形铈土研磨剂颗粒(例如,约0.001重量百分比或更多、约0.005重量百分比或更多、约0.01重量百分比或更多、约0.02重量百分比或更多、约0.05重量百分比或更多或约0.1重量百分比或更多)。抛光组合物在使用点可包括约10重量百分比或更少的立方形铈土研磨剂颗粒(例如,约5重量百分比或更少、约2重量百分比或更少、约1.5重量百分比或更少、约1重量百分比或更少、约0.5重量百分比或更少或约0.2重量百分比或更少)。应理解,立方形铈土研磨剂颗粒可以由前述端点中的任两者所限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0.0001重量百分比至约10重量百分比的范围内(例如,约0.001重量百分比至约1重量百分比、约0.005重量百分比至约1重量百分比、约0.005重量百分比至约0.5重量百分比或约0.005重量百分比至约0.2重量百分比)。

[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] 抛光组合物通常为酸性或弱酸性的,其pH小于约7。抛光组合物的pH可为约2或更高(例如,约3或更高或约3.5或更高)。此外,抛光组合物的pH可为约7或更低(例如,约6或更

低或约5或更低)。应理解,抛光组合物的pH可在由前述端点中的任两者所限定的范围内,例如在约2至约7的范围内(例如,约3至约6、约3至约5或约3.5至约5)。举例而言,在某些实施方式中,组合物的pH可为约4。在其他实施方式中,组合物的pH可为约5。

[0041] 抛光组合物进一步包含阳离子聚合物。阳离子聚合物可包括基本上任何适合的阳离子聚合物,例如阳离子均聚物、包括至少一种阳离子单体(及任选的非离子单体)的阳离子共聚物、及其组合。

[0042] 阳离子聚合物可为基本上任何适合的阳离子均聚物,包括阳离子单体重复单元,例如包括作为重复单元的季胺基团。经季胺化的胺基可为非环状的或并入至环结构中。经季胺化的胺基包括经四个独立地选自以下的基团取代的经四取代的氮原子:烷基、烯基、芳基、芳烷基、丙烯酰氨基或甲基丙烯酸酯基团。当包括于环结构中时,经季胺化的胺基包括杂环型饱和环(包括氮原子)且进一步经两个如上文所描述的基团或具有与氮原子键结的如上文所描述的另一基团的杂芳基(例如,咪唑或吡啶)取代。经季胺化的胺基具有正电荷(亦即,为具有相关阴离子部分的阳离子,藉此形成盐)。亦适合的是,藉由烷基化、酰化、乙氧基化或其他化学反应来进一步修饰阳离子聚合物,以便改变阳离子聚合物的溶解度、粘度或其他物理参数。适合的季胺单体包括例如经季胺化的乙烯基咪唑(乙烯基咪唑^𨮗)、甲基丙烯酰氧基乙基三甲基卤化铵(MADQUAT)、二烯丙基二甲基铵(DADMA)、甲基丙烯酰氨基丙基三甲基卤化铵(MAPTA)、经季胺化的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)、环氧氯丙烷-二甲基胺(epi-DMA)、阳离子型聚(乙烯醇)(PVOH)、经季胺化的羟乙基纤维素及其组合。应理解,MADQUAT、DADMA、MAPTA及DMAEMA通常包括抗衡阴离子,诸如羧酸根(例如,乙酸根)或卤化物阴离子(例如,氯离子)。所公开的实施方式在此方面不受限制。

[0043] 阳离子聚合物亦可为共聚物,包括至少一种阳离子单体(例如,如前述段落中所描述)及至少一种非离子单体。适合的非离子单体的非限制性实例包括乙烯基吡咯烷酮、乙烯基己内酰胺、乙烯基咪唑、丙烯酰胺、乙烯醇、聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯醇缩丁醛、聚(乙烯基苯基酮)、乙烯基吡啶、聚丙烯醛、纤维素、羟乙基纤维素、乙烯、丙烯、苯乙烯及其组合。

[0044] 实例性阳离子聚合物包括(但不限于)聚(乙烯基咪唑^𨮗);聚(甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵)(polyMADQUAT);聚(二烯丙基二甲基铵)(例如,polyDADMAC)(亦即,聚季铵盐-6);聚(二甲基胺-共-环氧氯丙烷);聚[双(2-氯乙基)醚-交替(alt)-1,3-双[3-(二甲基氨基)丙基]脲](亦即,聚季铵盐-2);羟乙基纤维素及二烯丙基二甲基铵的共聚物(亦即,聚季铵盐-4);丙烯酰胺及二烯丙基二甲基铵的共聚物(亦即,聚季铵盐-7)、经季胺化的羟乙基纤维素乙氧基化物(亦即,聚季铵盐-10)、乙烯基吡咯烷酮及经季胺化的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的共聚物(亦即,聚季铵盐-11)、乙烯基吡咯烷酮及经季胺化的乙烯基咪唑的共聚物(亦即,聚季铵盐-16);聚季铵盐-24;乙烯基己内酰胺、乙烯基吡咯烷酮及经季胺化的乙烯基咪唑的三元共聚物(亦即,聚季铵盐-46);3-甲基-1-乙烯基咪唑^𨮗甲基硫酸盐-N-乙烯基吡咯烷酮共聚物(亦即,聚季铵盐-44);及乙烯基吡咯烷酮及二烯丙基二甲基铵的共聚物。另外,适合的阳离子聚合物包括用于个人护理的阳离子聚合物,诸如 Luviquat® Supreme、Luviquat® Hold、Luviquat® UltraCare、Luviquat® FC 370、Luviquat® FC 550、Luviquat® FC 552、Luviquat® Excellence、GOHSEFIMER K210™、GOHSENX K-434及

其组合。

[0045] 在某些实施方式中,阳离子聚合物可包括氨基酸单体(此类化合物亦可称为聚氨基酸化合物)。适合的聚氨基酸化合物可包括基本上任何适合的氨基酸单体基团,例如包括聚精氨酸、聚组氨酸、聚丙氨酸、聚甘氨酸、聚酪氨酸、聚脯氨酸及聚赖氨酸。在某些实施方式中,聚赖氨酸可为较佳的阳离子聚合物。应理解,聚赖氨酸可包括由D-赖氨酸及/或L-赖氨酸构成的 ϵ -聚赖氨酸及/或 α -聚赖氨酸。聚赖氨酸可因此包括 α -聚-L-赖氨酸、 α -聚-D-赖氨酸、 ϵ -聚-L-赖氨酸、 ϵ -聚-D-赖氨酸及其混合物。在某些实施方式中,聚赖氨酸可为 ϵ -聚-L-赖氨酸。应进一步理解,一或多种聚氨基酸化合物可以任何可获取的形式使用,例如,可代替聚氨基酸(或除聚氨基酸以外)使用聚氨基酸的共轭酸或共轭碱形式及盐形式。

[0046] 阳离子聚合物亦可(或替代地)包括衍生的聚氨基酸(亦即,含有衍生氨基酸单体单元的阳离子聚合物)。举例而言,衍生的聚氨基酸可包括衍生的聚精氨酸、衍生的聚鸟氨酸、衍生的聚组氨酸及衍生的聚赖氨酸。包括衍生的聚氨基酸化合物的CMP组合物公开于美国临时专利申请序列号62/958,033中,其以全文引用的方式并入本文中。

[0047] 在此类实施方式中,衍生的氨基酸单体包括键结至衍生氨基酸单体的 α 氨基的衍生基团。衍生基团可包括基本上任何适合的基团,例如包括烷基羰基、二价碳酰基(羰酰基, carboacyl)、烷基脲基、烷基磺酸根基团、烷基砷基及烷基酯基。

[0048] 实例烷基羰基包括乙酰基、新戊酰基、乙基羰基及其类似者。实例二价碳酰基包括丁二酰基、辛烯基丁二酰基、戊二酸基、甲基丁二酰基及其类似者。在二价碳酰基中,由于溶解度,丁二酰基及戊二酸基可能为较佳的。实例烷基脲基包括乙基脲、丁基脲、环己基脲及其类似者。实例烷基磺酸根基团包括甲基磺酸根、二甲基磺酸根、乙基磺酸根、丙基磺酸根、丁基磺酸根、戊基磺酸根(penta sulfonate)及其类似者。实例烷基砷基团包括甲基砷、乙基砷、丙基砷、丁基砷、戊基砷(penta sulfone)及其类似者。实例烷基酯基团包括甲酯、乙酯、丙酯、丁酯、戊酯及其类似者。

[0049] 最佳的衍生的聚氨基酸包括经丁二酰化的 ϵ 聚赖氨酸(其中衍生物基团为丁二酰基的衍生的聚赖氨酸)。

[0050] 阳离子聚合物可具有基本上任何适合的分子量。举例而言,阳离子聚合物的平均分子量可为约200g/mol或更大(例如,约500g/mol或更大、约1,000g/mol或更大、约2,000g/mol或更大、约5,000g/mol或更大或约10,000g/mol或更大)。阳离子聚合物的平均分子量可为约5,000,000g/mol或更少(例如,约2,000,000g/mol或更少、约1,000,000g/mol或更少、约800,000g/mol或更少、约600,000g/mol或更少或约500,000g/mol或更少)。因此,应理解,阳离子聚合物可具有由前述端点中的任两者所限定的平均分子量。举例而言,阳离子聚合物的平均分子量可为约200g/mol至约5,000,000g/mol(例如,约1,000g/mol至约2,000,000g/mol,或约2,000g/mol至约2,000,000g/mol)。

[0051] 在第一组所公开的抛光组合物中,阳离子聚合物的特征可为具有高电荷密度(例如,大于约6meq/g的电荷密度)。在第二组所公开的抛光组合物中,阳离子聚合物的特征可为具有低电荷密度(例如,小于约6meq/g的电荷密度)。

[0052] 聚合物的电荷密度可定义为每单体重单元的分子量的电荷数目。当单体的分子结构已知时,可计算许多聚合物的电荷密度,且另外当单体的摩尔比已知时,可计算共聚物的电荷密度。如本文所使用,电荷密度以毫当量/克(meq/g)为单位表述且藉由电荷数

目除以单体重复单元的平均分子量且接着乘以1000来计算,对于均聚物如下:

$$[0053] \quad CD = \frac{1000 \cdot q}{MW_{mon}} \quad (1)$$

[0054] 其中CD表示聚合物的电荷密度, MW_{mon} 表示单体的分子量,且q表示每单体单元的电荷数目(通常为1)。举例而言,其中单体具有单个正电荷且分子量为120g/mol的假设均聚物将具有8.3(亦即,1000 · 1/120)的电荷密度。

[0055] 更通常地,包括具有超过一种单体单元的那些聚合物(例如,共聚物、三元共聚物等)的基本上任何聚合物的电荷密度可在数学上表示,例如如下:

$$[0056] \quad CD = \frac{1000 \cdot (n_1 \cdot q_1 + n_2 \cdot q_2 + \dots + n_x \cdot q_x)}{n_1 \cdot MW_1 + n_2 \cdot MW_2 + \dots + n_x \cdot MW_x} \quad (2)$$

[0057] 其中CD表示电荷密度, MW_1 、 MW_2 ... MW_x 表示构成聚合物的第一、第二及第x单体单元的分子量, q_1 、 q_2 ... q_x 表示构成聚合物的单体单元中的每一者上的电荷数目(例如,对于常见共聚物为1及0),且 n_1 、 n_2 ... n_x 表示构成聚合物的单体单元的摩尔分数。举例而言,假设共聚物(包括具有单个正电荷且分子量为100g/mol的30摩尔%阳离子单体及分子量为50g/mol的70摩尔%中性单体)将具有4.6(亦即,1000 · (0.3 · 1+0.7 · 0) / (0.3 · 100+0.7 · 50)的电荷密度。

[0058] 出于本发明的目的,如上文所描述,使用等式1计算阳离子均聚物的电荷密度且使用等式2计算阳离子共聚物、三元共聚物等的电荷密度。本领域普通技术人员将容易理解,某些阳离子聚合物包括与阳离子单体单元相关的相应的抗衡阴离子(例如,如聚(甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵)氯化物中或聚(二烯丙基二甲基铵)氯化物中的氯离子)。尽管此类抗衡阴离子可影响聚合物的官能度,但应理解,出于本发明的目的,此类抗衡阴离子的分子量不包括于电荷密度的计算中。换言之,计算电荷密度,而无需考虑任何抗衡阴离子(若存在)的分子量。举例而言,对于聚(二烯丙基二甲基铵)氯化物,二烯丙基二甲基铵单体的分子量为约126.1,使得使用等式1将电荷密度理解为约7.93。

[0059] 在某些阳离子聚合物(或三元共聚物等)中,单体的摩尔比为未知的(亦即, n_1 、 n_2 ... n_x 中的至少一者在等式2中为未知的)。此类阳离子聚合物的电荷密度可经由使用聚乙烯基硫酸钾盐(PVSK)滴定以对溶液的离子特征敏感的甲苯胺蓝染料进行量测来测定。在此类量测中,将PVSK溶液滴定至含有该蓝色染料的阳离子聚合物水溶液中直至端点。在此种滴定中,在存在过量PVSK的情况下(亦即,当溶液中的所有阳离子聚合物均结合至PVSK时),溶液开始为深蓝色且变为粉红色。普通技术人员将容易理解,色彩变化(至粉红色)标志滴定结束。记录PVSK滴定液的体积且用于计算聚合物的电荷密度。滴定较佳地一式三份地进行以确保适合的准确度。PVSK滴定更详细地描述于实施例7中。

[0060] 出于本发明的目的,将具有未知结构的阳离子聚合物的滴定与对具有已知结构的聚合物(聚季铵盐-7为较佳的)进行的相同滴定进行比较。当滴定含有具有已知结构的阳离子聚合物(聚季铵盐-7)的溶液时,获得PVSK滴定液的第一体积(或质量) V_1 。当滴定含有具有未知结构的阳离子聚合物的溶液时,获得PVSK滴定液的第二体积(或质量) V_2 。相对电荷密度(例如,相对于聚季铵盐-7) CD_r 定义为如下滴定液体积(或质量)的比:

$$[0061] \quad CD_R = \frac{V_2}{V_1} \quad (3)$$

[0062] 具有未知结构的阳离子聚合物的所量测电荷密度 (CD_2) 视为如下相对电荷密度 CD_R 及具有已知结构的阳离子聚合物 (聚季铵盐-7) 的计算电荷密度的乘积:

$$[0063] \quad CD_2 = CD_R \cdot CD_1 = \frac{V_2}{V_1} \cdot CD_1 \quad (4)$$

[0064] 其中 CD_1 表示具有已知结构的阳离子聚合物的计算电荷密度。

[0065] PVS_K 滴定更详细地描述于实施例7中。此外,用于测定相对电荷密度及具有未知结构的阳离子聚合物的电荷密度的上文所描述的程序在实施例7中针对诸多阳离子聚合物更详细的描述。

[0066] 第一组所公开的组合物可包括电荷密度大于约6meq/g (例如,大于约7meq/g、大于约8meq/g或大于约9meq/g) 的阳离子聚合物。

[0067] 实例性高电荷密度阳离子聚合物包括聚(乙烯基咪唑);聚(乙烯基咪唑鎓);聚(乙烯基甲基咪唑鎓),诸如聚(乙烯基甲基咪唑鎓)及聚(乙烯基甲基咪唑鎓)甲基硫酸盐;环氧氯丙烷-二甲基胺;聚二烯丙基二甲基铵(例如,polyDADMAC);聚乙烯亚胺;聚精氨酸;聚组氨酸;及ε-聚赖氨酸。在某些实施方式中,高电荷密度阳离子聚合物可包括聚(乙烯基咪唑鎓)或ε-聚赖氨酸。表1使用等式1及/或2列举上文所列举的阳离子聚合物中的每一者的电荷密度 (meq/g)。

[0068] 表1

阳离子聚合物	所计算的电荷密度
聚(乙烯基咪唑)	12.49
聚(乙烯基甲基咪唑鎓)	9.16
环氧氯丙烷-二甲基胺	9.79
聚二烯丙基二甲基铵	7.93
聚乙烯亚胺	23.22
聚精氨酸	6.4
聚组氨酸	14.58
ε-聚赖氨酸	7.81

[0070] 包括高电荷密度阳离子聚合物的抛光组合物在使用点通常包括低浓度的高电荷密度阳离子聚合物。举例而言,抛光组合物在使用点可包括小于约50重量ppm的高电荷密度阳离子聚合物(例如,小于约25重量ppm、小于约20重量ppm、小于约15重量ppm、小于约12重量ppm或小于约10重量ppm)。此类抛光组合物在使用点可包括大于约0.1重量ppm的高电荷密度阳离子聚合物(例如,大于约0.2重量ppm、大于约0.5重量ppm、大于约0.8重量ppm或大于约1重量ppm)。应理解,高电荷密度阳离子聚合物可以由前述端点中的任两者所限定的浓度存在于抛光组合物中。举例而言,抛光组合物在使用点可包括约0.1重量ppm至约50重量ppm的高电荷密度阳离子聚合物(例如,约0.5重量ppm至约25重量ppm、约1重量ppm至约20重

量ppm或约1重量ppm至约15重量ppm)。

[0071] 包括高电荷密度阳离子聚合物的抛光组合物可进一步包括硅氧化物抛光速率增强剂(亦即,增加硅氧化物(诸如TEOS或HDP)的移除速率的化合物。适合的抛光速率增强剂可包括例如活化基板的羧酸化合物。实例性速率增强剂包括例如吡啶甲酸、烟酸、喹哪啶酸(quinaldic acid)、异烟酸、乙酸及4-羟基苯甲酸。在某些有利实施方式(及下文所公开的某些实例性实施方式)中,速率增强剂包括吡啶甲酸、乙酸或其混合物。

[0072] 尽管所公开的实施方式在此方面不受限制,第一组所公开抛光组合物可尤其较适用于其中需要高硅氧化物移除速率的CMP应用。仅举例而言,第一组所公开的抛光组合物可有利地用于本体氧化物CMP应用中,其中高硅氧化物移除速率为重要的且硅氧化物移除速率选择性(例如,对比硅氮化物及/或多晶硅)不太重要(或完全不重要)。

[0073] 在第二组所公开的抛光组合物中,阳离子聚合物的特征可为具有低电荷密度。举例而言,第二组所公开的组合物可包括电荷密度小于约6meq/g(例如,小于约5meq/g、小于约4meq/g或小于约3meq/g)的阳离子聚合物。

[0074] 实例性低电荷密度阳离子聚合物包括聚季铵盐-69、乙烯基己内酰胺/vp/甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯共聚物、聚季铵盐-46、聚(二烯丙基二甲基铵-共-N-乙烯基吡咯烷酮、聚季铵盐-28、聚季铵盐-44、聚季铵盐-11、聚季铵盐-68、聚季铵盐-39、丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵(trimonium chloride)/丙烯酰胺共聚物、聚季铵盐-16、聚季铵盐-7、经丁二酰化的 ϵ 聚赖氨酸及聚(甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵)(polyMADQUAT)。在某些实施方式中,低电荷密度阳离子聚合物可包括聚季铵盐-7,包括经丁二酰化的 ϵ 聚赖氨酸、polyMADQUAT或其混合物。上文所列举的阳离子聚合物中的每一者的电荷密度(meq/g)在实施例7中列出。

[0075] 包括低电荷密度阳离子聚合物的抛光组合物在使用点通常包括相对较高浓度的低电荷密度阳离子聚合物。举例而言,抛光组合物在使用点可包括大于约10重量ppm的低电荷密度阳离子聚合物(例如,大于约15重量ppm、大于约20重量ppm、大于约25重量ppm或大于约30重量ppm)。此类抛光组合物在使用点可包括小于约500重量ppm的低电荷密度阳离子聚合物(例如,小于约400重量ppm、小于约300重量ppm、小于约250重量ppm或小于约200重量ppm)。应理解,低电荷密度阳离子聚合物可以由前述端点中的任两者所限定的浓度存在于抛光组合物中。举例而言,抛光组合物在使用点可包括约10重量ppm至约500重量ppm的低电荷密度阳离子聚合物(例如,约10重量ppm至约300重量ppm、约15重量ppm至约300重量ppm或约20重量ppm至约200重量ppm)。

[0076] 应理解,低电荷密度阳离子聚合物的较佳浓度往往会与聚合物的电荷密度成反比。对于采用电荷密度在约3meq/g至约6meq/g的范围内的阳离子聚合物(或多种聚合物)的组合物,较佳浓度在使用点可在约10重量ppm至约100重量ppm的范围内(例如,约20重量ppm至约80重量ppm)。对于采用电荷密度小于约3meq/g的阳离子聚合物(或多种聚合物)的组合物,较佳浓度可显著更高,例如在使用点在约30重量ppm至约500重量ppm的范围内(例如,约50重量ppm至约300重量ppm)。

[0077] 包括低密度阳离子聚合物的抛光组合物可进一步包括硅氧化物抛光速率增强剂(亦即,增加硅氧化物(诸如TEOS或HDP)的移除速率的化合物。适合的抛光速率增强剂可包括例如活化基板的羧酸化合物。实例性速率增强剂包括例如吡啶甲酸、烟酸、喹哪啶酸、异

烟酸、乙酸及4-羟基苯甲酸。在某些有利实施方式(及下文所公开的实例性实施方式中的某些)中,速率增强剂包括吡啶甲酸、乙酸或其混合物。

[0078] 包括低电荷密度阳离子聚合物的抛光组合物可再进一步包括硅氮化物移除速率抑制剂(例如,硅氮化物终止剂),例如包括不饱和羧酸,诸如不饱和一元酸。适合的不饱和一元酸可包括例如丙烯酸、2-丁烯酸(巴豆酸)、2-戊烯酸、反式-2-己烯酸、反式-3-己烯酸、2-己炔酸、2,4-己二烯酸、山梨酸钾、反式-2-甲基-2-丁烯酸、3,3-二甲基丙烯酸或其组合,包括其立体异构体。在下文所公开的实例性实施方式中,硅氮化物移除速率抑制剂为巴豆酸。

[0079] 包括低电荷密度阳离子聚合物的抛光组合物可再进一步包括非离子添加剂,诸如非离子聚合物。非离子添加剂可为例如分散剂、流变剂、抛光速率加速剂、抛光速率抑制剂或选择性促进剂(以改善一种材料对另一材料的移除速率比)。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。

[0080] 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、聚乙烯缩醛、聚乙烯甲醛、聚乙烯丁醛、聚乙烯基吡咯烷酮、聚(乙烯基苯基酮)、聚(乙烯基吡啶)、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)。下文所公开的某些实例性实施方式包括聚(乙烯基吡咯烷酮)非离子聚合物添加剂。

[0081] 尽管所公开的实施方式在此方面不受限制,但第二组所公开的抛光组合物可尤其较适用于CMP应用,其中高硅氧化物移除速率为合乎需要的,但良好的形貌(诸如低表面凹陷及腐蚀)及/或对比硅氮化物及/或多晶硅的高选择性亦为合乎需要的。在此类应用中,高硅氧化物移除速率较佳地与良好的形貌效能及高选择性平衡。

[0082] 应理解,所公开的抛光组合物(例如,第一组抛光组合物中的那些及/或第二组抛光组合物中的那些)可进一步包括基本上任何其他任选的添加剂,例如包括次级抛光速率促进剂或抑制剂、分散剂、调节剂、阻垢剂(scale inhibitors)、螯合剂、稳定剂、pH缓冲剂及杀生物剂。这些添加剂仅仅为任选的。所公开的实施方式不限于此且不要求使用此类添加剂中的任一者或多者。

[0083] 举例而言,所公开的抛光组合物可任选地包括杀生物剂。杀生物剂可包括基本上任何适合的杀生物剂,例如异噻唑啉酮杀生物剂,诸如甲基异噻唑啉酮或苯并异噻唑啉酮。在使用点在抛光组合物中的杀生物剂的量通常介于在使用点处的约1重量ppm至约100重量ppm的范围内,例如约5重量ppm至约75重量ppm。

[0084] 抛光组合物可使用任何适合的技术制备,其中许多为本领域技术人员已知。抛光组合物可以分批或连续制程制备。一般而言,抛光组合物可藉由以任何次序组合其组分来制备。如本文所使用,术语“组分”包括单独成分(例如,研磨剂颗粒、阳离子聚合物及任何任选的添加剂)。举例而言,可以所需浓度将阳离子聚合物添加至水性载剂(例如,水)中。可接着调节pH(视需要)且以所需浓度添加立方形钨土研磨剂以获得抛光组合物。抛光组合物可

在使用之前制备,其中就在使用之前(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。

[0085] 在某些实施方式中,抛光组合可以“双料包”体系形式提供。举例而言,第一料包可包括立方形钨土研磨剂颗粒及其他任选的组分且第二料包可包括阳离子聚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。

[0086] 本发明的抛光组合可以意欲在使用之前用适量水稀释的浓缩物形式提供。在此类实施方式中,抛光组合浓缩物可包括立方形钨土研磨剂颗粒及上文所描述的其他组分,其量使得在用适量水稀释浓缩物时,抛光组合的各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中。举例而言,立方形钨土研磨剂颗粒、阳离子聚合物及其他任选的添加剂可各自以上文针对各组分所叙述的使用点浓度的约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)的量存在于抛光组合中,使得当浓缩物用等体积的(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、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中。

[0087] 在抛光组合以双料包体系形式提供的实施方式中,料包中的任一者或两者可以浓缩物形式提供且在与其它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述的使用点浓度的约3倍(例如,约5倍、约8倍、约10倍、约15倍或约20倍)的立方形钨土研磨剂颗粒。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述的使用点浓度的约3倍(例如,约5倍、约8倍、约10倍、约15倍或约20倍)的阳离子聚合物。在此类实施方式中,浓缩的第二料包可在与第一料包组合之前与适量的水混合。在某些实施方式中,第一及第二料包两者皆可在组合之前用水稀释。所公开的实施方式在这些方面不受限制。

[0088] 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,使基板(例如,晶片)与本发明组合接触,相对于基板移动抛光组合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。

[0089] 基板通常包括硅氧化物介电质层,其中的许多为熟知的。举例而言,硅氧化物层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:四乙氧基硅烷(TEOS)、高密度等离子体(HDP)氧化物、磷硅玻璃(PSG)、硼磷硅玻璃(BPSG)、高纵横比工艺(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。

[0090] 当抛光包括硅氧化物材料的基板时,抛光组合合乎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,抛光组合物合乎期望地展现约2000 Å/min或更高(例如,约4000 Å/min或更高、约5000 Å/min或更高或约6,000 Å/min或更高)的硅氧化物移除速率。在某些实施方式中(例如,当使用第一组抛光组合物时),抛光组合物合乎期望地展现极高的硅氧化物移除速率(例如,6,000 Å/min或更高、7,000 Å/min或更高、8,000 Å/min或更高或甚至9,000 Å/min或更高)。

[0091] 在某些实施方式中(例如,当使用第二组抛光组合物时,抛光组合物可有利地展现高硅氧化物移除速率及对比硅氮化物及/或多晶硅的选择性。在此类实施方式中,硅氧化物移除速率可为3000 Å/min或更高(例如,约4000 Å/min或更高,或约5000 Å/min或更高)且硅氧化物对硅氮化物及/或硅氧化物对多晶硅的选择性可为至少20比1(例如,至少40比1、至少60比1、至少80比1或甚至至少100比1)。

[0092] 当抛光具有图案化硅氧化物层的基板时,第二组抛光组合物可进一步合乎期望地展现低表面凹陷及腐蚀。举例而言,当抛光包括填充在多晶硅沟槽上方的硅氧化物材料的图案化晶片时,抛光组合物合乎期望地展现小于约200 Å(例如,小于约150 Å、小于约100 Å、小于约75 Å或小于约50 Å)的腐蚀及凹陷。此外,抛光组合物及方法合乎期望地在宽范围的线宽及图案密度(例如在0.5μm至100μm的范围内的线宽及在10%至90%的范围内的图案密度)上实现此类腐蚀及凹陷水准。

[0093] 应理解,本发明包括多个实施方式。这些实施方式包括(但不限于)以下实施方式。

[0094] 在第一实施方式中,化学机械抛光组合物包括:液体载剂;立方形铈土研磨剂颗粒,其分散于液体载剂中;及阳离子聚合物,其电荷密度小于约6meq/g。

[0095] 第二实施方式可包括第一实施方式,其中立方形铈土研磨剂颗粒包含氧化铈与氧化镧的混合物。

[0096] 第三实施方式可包括第一至第二实施方式中的任一者,其中立方形铈土研磨剂颗粒的镧对铈+铈的摩尔比在约1%至约15%的范围内。

[0097] 第四实施方式可包括第一至第三实施方式中的任一者,其中立方形铈土研磨剂颗粒的BET表面积在约3m²/g至约14m²/g的范围内。

[0098] 第五实施方式可包括第一至第四实施方式中的任一者,其中立方形铈土研磨剂颗粒的平均粒径在约50nm至约500nm的范围内。

[0099] 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0.001至约1重量百分比的立方形铈土研磨剂颗粒。

[0100] 第七实施方式可包括第一至第六实施方式中的任一者,其中阳离子聚合物的电荷密度小于约4meq/g。

[0101] 第八实施方式可包括第一至第七实施方式中的任一者,其中阳离子聚合物包含以下中的至少一者:聚季铵盐-69、乙烯基己内酰胺/vp/甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯共聚物、聚季铵盐-46、聚(二烯丙基二甲基铵)-共-N-乙烯基吡咯烷酮、聚季铵盐-28、聚季铵盐-44、聚季铵盐-11、聚季铵盐-68、聚季铵盐-39、丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵/丙烯酰胺共聚物、聚季铵盐-16、聚季铵盐-7、聚(甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵)及经丁二酰化的聚赖氨酸。

[0102] 第九实施方式可包括第一至第八实施方式中的任一者,其在使用点处包含约10重

量ppm至约500重量ppm的阳离子聚合物。

[0103] 第十实施方式可包括第一至第九实施方式中的任一者,其中阳离子聚合物的电荷密度在约3meq/g至约6meq/g的范围内,且组合物在使用点处包含约10重量ppm至约100重量ppm的阳离子聚合物。

[0104] 第十一实施方式可包括第十实施方式,其中阳离子聚合物包含以下中的至少一者:聚(二烯丙基二甲基铵)-共-N-乙烯基吡咯烷酮、聚季铵盐7、聚(甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵)、聚季铵盐16及经丁二酰化的聚赖氨酸。

[0105] 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,其中阳离子聚合物的电荷密度小于约3meq/g且组合物包含约50重量ppm至约300重量ppm的阳离子聚合物。

[0106] 第十三实施方式可包括第十二实施方式,其中阳离子聚合物包含以下中的至少一者:聚(二烯丙基二甲基铵)-共-N-乙烯基吡咯烷酮、聚季铵盐11、聚季铵盐46、聚季铵盐68或丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵/丙烯酰胺共聚物。

[0107] 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,其进一步包含吡啶甲酸、乙酸、4-羟基苯甲酸或其混合物。

[0108] 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,其进一步包含丙烯酸、巴豆酸、2-戊烯酸、反式-2-己烯酸、反式-3-己烯酸、2-己炔酸、2,4-己二烯酸、山梨酸钾、反式-2-甲基-2-丁烯酸、3,3-二甲基丙烯酸或其混合物。

[0109] 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,其进一步包含聚(乙烯基吡咯烷酮)。

[0110] 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,其在使用点处具有在约3至约6的范围内的pH。

[0111] 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,其包含:在使用点处的约0.001至约1重量百分比的立方形铈土研磨剂颗粒及在使用点处的约0.1至约10重量ppm至约100重量ppm的聚季铵盐7、聚(甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵)、经丁二酰化的聚赖氨酸或其混合物。

[0112] 第十九实施方式可包括第一至第十八实施方式中的任一者,其在使用点处具有在约3至6的范围内的pH且进一步包含吡啶甲酸及巴豆酸。

[0113] 第二十实施方式可包括第一至第十九实施方式中的任一者,其在使用点处包含约0.001至约1重量百分比的立方形铈土研磨剂颗粒,其中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,且阳离子聚合物包括聚季铵盐7、经丁二酰化的聚赖氨酸、聚(甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵)或其混合物。

[0114] 第二十一实施方式可包括第一至第二十实施方式中的任一者,其在使用点处具有在约3至6的范围内的pH且进一步包含吡啶甲酸、巴豆酸及聚(乙烯基吡咯烷酮)。

[0115] 第二十二实施方式包含一种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)提供包括第一至第二十一实施方式中的任一者的抛光组合物;(b)使基板与该提供的抛光组合物接触;(c)相对于基板移动该抛光组合物;及(d)研磨基板以自基板移除硅氧化物介电材料的一部分并由此抛光基板。

[0116] 第二十三实施方式可包括第二十二实施方式,其中在(d)中,硅氧化物介电材料的移除速率大于约4,000 Å/min且硅氧化物介电材料对硅氮化物层及/或多晶硅层的移除速

率选择性大于约40比1。

[0117] 第二十四实施方式可包括第二十二至第二十三实施方式中的任一者,其中阳离子聚合物为聚季铵盐-7、经丁二酰化的聚赖氨酸、聚(甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵)或其混合物。

[0118] 第二十五实施方式可包括第二十二至第二十四实施方式中的任一者,其中抛光组合物在使用点处包含约0.001至约1重量百分比的立方形铈土研磨剂颗粒,且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。

[0119] 第二十六实施方式可包括第二十二至第二十五实施方式中的任一者,其中抛光组合物进一步包含吡啶甲酸及巴豆酸。

[0120] 第二十七实施方式可包括第二十二至第二十六实施方式中的任一者,其中该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抛光浓缩物来稀释抛光浓缩物。

[0121] 第二十八实施方式可包括第二十二至第二十七实施方式中的任一者,其中该提供抛光组合物包括:(ai)提供第一及第二料包,第一料包包括立方形铈土研磨剂颗粒且第二料包包括阳离子聚合物;及(aii)合并第一及第二料包以获得抛光组合物。

[0122] 第二十九实施方式可包括第二十八实施方式,其中在(aii)中,第一及第二料包中的至少一者在合并之前用水稀释。

[0123] 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其范围。使用Applied Materials **Mirra**®抛光工具(可购自Applied Materials, Inc.)抛光各种基板。在100rpm的压板速度、85rpm的头速度、3psi的下压力及150ml/min的浆料流速下,在**Mirra**®上抛光毯覆式晶片60秒。晶片在**NexPlanar**® E6088垫(可购自Cabot Microelectronics Corporation)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。

[0124] 在以下实施例中抛光毯覆式原硅酸四乙酯 (TEOS)、高密度等离子体 (HDP) 氧化物、SiN-PE晶片及多晶硅晶片。TEOS晶片是获自WRS Materials且包括 **20 kÅ** TEOS层。HDP晶片是获自Silyb且包括 **10 kÅ** HDP氧化物层。SiN-PE晶片是获自Advantec且包括 **5 kÅ** PE SiN层。多晶硅晶片是获自WRS Materials且包括 **10 kÅ** polySi层。图案化HDP晶片是获自Silyb且包括具有 **2 kÅ** 多晶硅底层的STI **4 kÅ** HDP氧化物。

[0125] 实施例1

[0126] 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。

[0127] 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NH₄OH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。

[0128] 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。

[0129] 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%氧化镧及97.5摩尔%氧化铈。

[0130] BET比表面积藉由氮吸附测定为11.8平方米/克。由Horiba 960所量测的平均粒径为102nm,且由Malvern Zetasizer所量测的平均粒径为140nm。

[0131] 实施例2

[0132] 测试六种抛光组合物以评估聚(乙烯基咪唑鎓)甲基硫酸盐(PVI)及乙酸对TEOS抛光速率的影响。组合物包括如下不同的PVI含量:无PVI(2A)、1重量ppm(2B、2E及2F)、2重量ppm(2C)及4重量ppm(2D)。组合物2E及2F进一步包括50重量ppm乙酸(2E)及500重量ppm乙酸(2F)。各组合物进一步包括500重量ppm吡啶甲酸且使用上文实施例1中所描述的原料铈土分散液制备。藉由首先将适当量的吡啶甲酸、乙酸及PVI添加至去离子水中来制备抛光组合物。接着添加适当量的实施例1的原料铈土分散液,使得各组合物包括0.2重量百分比的立方形铈土研磨剂颗粒。各组合物的pH为约4。

[0133] 在上文所列出的条件下,在Mirra®工具上抛光毯覆式TEOS晶片60秒。抛光结果显示于表2中。以埃/分钟(Å/min)为单位列举所有移除速率(RR)。

[0134] 表2

[0135]

组合物	PVI (ppm)	乙酸 (ppm)	TEOS RR
2A	0	0	5907
2B	1	0	6176
2C	2	0	6678
2D	4	0	7042
2E	1	50	6246
2F	1	500	5914

[0136] 自表2中阐述的结果明晰,TEOS移除速率随PVI浓度增加而增加(比较组合物2A、2B、2C及2D)。这与针对常规的湿式铈土通常所观测到的结果相反。进一步明晰的是,移除速率不受乙酸的强烈影响,尤其在较低浓度下,诸如50重量ppm(比较组合物2A、2E及2F)。

[0137] 实施例3

[0138] 测试三种抛光组合物以评估阳离子型聚乙烯醇(cat PVOH)对TEOS抛光速率的影响。组合物3A与组合物2A相同。组合物包括如下不同的cat PVOH含量:无cat PVOH(3A)、1重量ppm(3B)及5重量ppm(3C)。各组合物进一步包括500重量ppm吡啶甲酸且使用上文实施例1中所描述的原料铈土分散液制备。藉由首先将适当量的吡啶甲酸及GOHSENxv K-434(可购自Mitsubishi Chemical的阳离子型PVOH)添加至去离子水中来制备抛光组合物。接着添加适当量的实施例1的原料铈土分散液,使得各组合物包括0.2重量百分比的氧化铈。各组合物的pH为约4。

[0139] 在上文所列出的条件下,在Mirra®工具上抛光毯覆式TEOS晶片60秒。抛光结果显示于表3中。以埃/分钟(Å/min)为单位列举所有移除速率(RR)。

[0140] 表3

[0141]	组合物	PVOH (ppm)	TEOS RR
	3A	0	5907
	3B	1	5891
	3C	5	6115

[0142] 如自表3中阐述的结果明晰,在低含量(1ppm)下,cat PVOH对TEOS移除速率几乎没有影响。在较高含量(5ppm)下,cat PVOH适度地提高TEOS移除速率。

[0143] 实施例4

[0144] 测试两种抛光组合物。组合物4A与组合物2A相同。组合物4B包括0.017重量百分比的麦芽酚、0.25重量百分比的Emulgen A-500(可购自KAO Global Chemicals的聚氧化乙烯二苯乙烯化苯基醚)、0.75重量ppm PAS-J-81(Nitto Boseki Co.的polyDADMAC商标的丙烯酰胺共聚物)及0.023重量百分比的丙酸。各组合物使用上文实施例1中所描述的原料铈土分散液制备且包括0.2重量百分比的氧化铈。各组合物的pH为约4.0

[0145] 在上文所列出的条件下,在Mirra®工具上抛光毯覆式TEOS及多晶硅晶片60秒。抛光结果显示于表4中。以埃/分钟($\text{\AA}/\text{min}$)为单位列举所有移除速率(RR)。

[0146] 表4

[0147]	组合物	TEOS RR	PoylRR	TEOS:Poyl
	4A	5907	858	7
	4B	5382	31	174

[0148] 如自表4中阐述的结果明晰,包括阳离子聚合物的组合物4B展现类似的TEOS移除速率及对比多晶硅的极优良的选择性。

[0149] 实施例5

[0150] 测试十二种抛光组合物以评估阳离子聚合物负载对TEOS移除速率的影响。藉由将第一料包(A料包)与去离子水及相应的第二料包(B料包)合并来制备组合物5A-5L。A料包包括1000重量ppm吡啶甲酸、300重量ppm可购自DuPont的Kordek MLX杀生物剂及2重量百分比的铈土研磨剂颗粒。对于组合物5A-5D,湿法铈土(可购自Rhodia的HC60™)用作第一对照铈土且与去离子水、吡啶甲酸及Kordex MLX合并。对于组合物5E-5H,经烧结的铈土(共同转让的美国专利9,505,952的抛光组合物1C中所使用的铈土研磨剂)用作第二对照铈土且与去离子水、吡啶甲酸及Kordex MLX合并。对于组合物5I-5L,将描述于实施例1中的原料铈土分散液与去离子水、吡啶甲酸及Kordex MLX合并。各A料包的pH值为约4。

[0151] B料包包括500重量ppm聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)(分子量为5000g/mol)、2250重量ppm乙酸、3413重量ppm巴豆酸、150重量ppm Kordek MLX杀生物剂,及阳离子聚合物。对于组合物5A、5E及5I,阳离子聚合物包括100重量ppm聚季铵盐-7。对于组合物5B、5F及5J,阳离子聚合物包括200重量ppm聚季铵盐-7。对于组合物5C、5G及5K,阳离子聚合物包括100重量ppm polyMADQUAT。对于组合物5D、5H及5L,阳离子聚合物包括200重量ppm polyMADQUAT。B料包的pH为约4。

[0152] 首先将一份A料包与6份去离子水合并且接着进一步与3份B料包合并以获得包括0.2重量百分比铈土研磨剂及30或60重量百分比阳离子聚合物的使用点组合物。各组合物的使用点pH为约4。

[0153] 在上文所列出的条件下,在 **Mirra®** 工具上抛光毯覆式TEOS晶片60秒。抛光结果显示于表5中。以埃/分钟 ($\text{\AA}/\text{min}$) 为单位列举所有移除速率 (RR)。

[0154] 表5

[0155]

组合物	铈土研磨剂	阳离子聚合物	TEOS RR
5A	第一对照	30ppm聚季铵盐-7	2874
5B	第一对照	60ppm聚季铵盐-7	31
5C	第一对照	30ppm polyMADQUAT	2870
5D	第一对照	60ppm polyMADQUAT	21
5E	第二对照	30ppm聚季铵盐-7	5796
5F	第二对照	60ppm聚季铵盐-7	26
5G	第二对照	30ppm polyMADQUAT	5832
5H	第二对照	60ppm polyMADQUAT	25
5I	立方形	30ppm聚季铵盐-7	6880
5J	立方形	60ppm聚季铵盐-7	5839
5K	立方形	30ppm polyMADQUAT	6846
5L	立方形	60ppm polyMADQUAT	4702

[0156] 如自表5中阐述的结果明晰,包括立方形铈土研磨剂颗粒的组合物5H-5L展现相比于对照铈土组合物优良的移除速率。此外,包括60重量ppm阳离子聚合物及立方形铈土研磨剂颗粒的组合物5I及5K展现高移除速率。类似的对照铈土组合物5B、5D、5F及5H在60重量ppm阳离子聚合物下未展现明显的移除速率。

[0157] 实施例6

[0158] 测试四种抛光组合物以评估阳离子聚合物负载对TEOS移除速率及凹陷的影响。如上文实施例5中所描述,藉由将A料包与去离子水及相应的B料包合并来制备组合物6A-6D。A料包包括1000重量ppm吡啶甲酸、300重量ppm可购自DuPont的Kordek MLX杀生物剂及2重量百分比的铈土研磨剂颗粒。对于组合物6A,A料包包括上文关于组合物5A-5D所描述的第一对照铈土。对于组合物6B-6D,藉由将1份实施例1中所描述的原料铈土分散液与4份去离子水合并来获得A料包中的铈土研磨剂颗粒。A料包的pH为约4

[0159] B料包包括PVP (5000g/mol) (针对组合物6A、6B及6C为333重量ppm且针对组合物6D为500重量)、2250重量ppm乙酸、3413重量ppm巴豆酸、150重量ppm Kordek MLX杀生物剂及聚季铵盐-7 (针对组合物6A为125重量ppm、针对组合物6B为140重量ppm及针对组合物6C及6D为200重量ppm)。B料包的pH为约4。

[0160] 首先将一份A料包与6份去离子水合并并且接着进一步与3份B料包合并以获得包括0.2重量百分比铈土研磨剂及37.5重量ppm (6A)、42重量ppm (6B) 或60重量ppm (6C及6D) 的聚季铵盐-7的使用点组合物。

[0161] 在上文所列出的条件下,在 **Mirra®** 工具上抛光毯覆式TEOS晶片60秒且抛光图案化HDP晶片至100%过度抛光。抛光结果显示于表6中。以埃/分钟 ($\text{\AA}/\text{min}$) 为单位列举所有移除速率。凹陷以埃(\AA)为单位。

[0162] 表6

[0163]	组合物	铈土	聚季铵盐-7	TEOS RR	凹陷	RR:凹陷
	6A	第一对照	37.5	2051	92	22
	6B	立方形	42	5977	484	12
	6C	立方形	60	4817	194	25
	6D	立方形	60	4667	136	34

[0164] 如自表6中阐述的结果明晰,组合物6B-6D展现相比于对照组合物6A显著提高的TEOS移除速率(超过2×改善)。此外,组合物6C及6D(尤其是6D)展现优良的移除速率对凹陷的比率。

[0165] 实施例7

[0166] 测试四十五种抛光组合物以评估电荷密度对TEOS移除速率的影响。如上文实施例5中所描述,藉由将A料包与去离子水及相应的B料包合并来制备各组合物。A料包包括20重量百分比的实施例1中所制备的原料铈土分散液、1750重量ppm吡啶甲酸及75重量ppm Kordek MLX杀生物剂。其余部分为去离子水。

[0167] B料包包括333重量ppm PVP (5000g/mol)、2250重量ppm乙酸、1707重量ppm巴豆酸、500重量ppm Kordek MLX及100重量ppm、300重量ppm或500重量ppm的阳离子聚合物。阳离子聚合物包括Aquastyle 300AF(可购自Ashland Chemical的聚季铵盐-69) (7A)、Advantage S(可购自Ashland Chemical的乙烯基己内酰胺/VP/甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯共聚物) (7B)、Luviquat Hold(可购自BASF的聚季铵盐-46) (7C)、DADMAC:NVP比率为9:91的聚(二烯丙基二甲基铵)氯化物-共-N-乙烯基吡咯烷酮(称为DADNPV-9:91) (7D)、Gafquat HS-100(可购自Ashland Chemical的聚季铵盐-28) (7E)、Luviquat Ultra(可购自BASF的聚季铵盐-44) (7F)、Luviquat PQ 11(可购自BASF的聚季铵盐-11) (7G)、Luviquat Supreme(可购自BASF的聚季铵盐-68) (7H)、Merquat 3940(可购自Lubrizol的聚季铵盐-39) (7I)、N-Hance SP 100(可购自Ashland Chemical的丙烯酰胺氨基丙基三甲基氯化铵/丙烯酰胺共聚物) (7J)、Luviquat FC 370(可购自BASF的聚季铵盐-16) (7K)、DADMAC:NVP比率为28:72的聚(二烯丙基二甲基铵)氯化物-共-N-乙烯基吡咯烷酮(称为DADNPV-28:72) (7L)、聚季铵盐-7(7M)、DADMAC:NVP比率为70:30的聚(二烯丙基二甲基铵)氯化物-共-N-乙烯基吡咯烷酮(称为DADNPV-70:30) (7N)或polyMADQUAT (7O)。

[0168] 如上文关于等式1及2所描述,计算具有已知结构的所列举的阳离子聚合物的电荷密度。如上文所描述且在下文更详细地描述,各所列举的阳离子聚合物的相对电荷密度(相对于聚季铵盐-7)经由PVSK滴定测定。具有未知结构的所列举的阳离子聚合物的电荷密度经计算为聚季铵盐-7的相对电荷密度及所计算的电荷密度的乘积。这些电荷密度(CD)值列于表7A中。

[0169] 用于测定表7A中所列举的相对电荷密度值的PVSK滴定程序如下:藉由将阳离子聚合物混合于去离子水中来制备各阳离子聚合物的水溶液。各阳离子聚合物水溶液的浓度为68ppm阳离子聚合物。藉由用1.5重量份去离子水稀释1重量份聚乙基硫酸钾N/400(可购自Wako Chemicals)来制备稀释的PVSK溶液(2.5×稀释)。藉由用99.9克去离子水稀释0.1克甲苯胺蓝-0(可购自Sigma Aldrich)以获得100克的稀释的甲苯胺蓝-0溶液来制备稀释的甲苯胺蓝-0溶液(0.1%甲苯胺蓝-0)。

[0170] 藉由将105μL(约2滴)稀释的甲苯胺蓝-0溶液添加至25克阳离子聚合物水溶液

(68ppm阳离子聚合物) 中来获得蓝色阳离子聚合物溶液。将稀释的PVSK溶液滴定至蓝色阳离子聚合物溶液中直至 endpoint (亦即, 直至蓝色阳离子聚合物溶液的颜色自蓝色变为粉红色)。记录所滴定的稀释的PVSK溶液的体积。所列举的阳离子聚合物中的每一者测试三次。所滴定的稀释PVSK溶液的平均体积用于计算相对电荷密度。

[0171] 如上文所描述, 聚季铵盐-7阳离子聚合物用作标准物。如上文关于等式3所描述, 藉由用于各阳离子聚合物的滴定液的平均体积除以用于聚季铵盐-7的滴定液的平均体积来计算相对电荷密度。如上文关于等式4所描述, 藉由相对电荷密度乘以聚季铵盐-7的所计算的电荷密度 (获自等式1及聚季铵盐-7的已知结构) 来计算所量测的电荷密度。

[0172] 表7A

[0173]

组合物	阳离子聚合物	CD (相对)	CD (所量测)	CD (所计算)
7A	聚季铵盐-69	4%	0.14	
7B	乙烯基己内酰胺/VP/甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯共聚物	6%	0.21	
7C	聚季铵盐-46	25%	0.86	0.8
7D	DADNPV-9:91	27%	0.93	0.89
7E	聚季铵盐-28	31%	1.06	
7F	聚季铵盐-44	41%	1.41	1.81
7G	聚季铵盐-11	45%	1.54	2.52
7H	聚季铵盐-68	60%	2.06	1.59
7I	聚季铵盐-39	69%	2.37	
7J	丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵/丙烯酰胺共聚物	72%	2.47	
7K	聚季铵盐-16	92%	3.16	2.71
7L	DADNPV-28:72	92%	3.16	2.59
7M	聚季铵盐-7	100%	3.43	3.43
7N	DADNPV-70:30	172%	5.42	4.22
7O	PolyMADQUAT	178%	5.62	5.81

[0174] 在抛光之前, 首先将一份上文所描述的A料包与6份去离子水合并并且接着进一步与3份各B料包合并以获得使用点组合物7A至7O, 其包括0.2重量百分比铈土研磨剂及30、90或150重量ppm的所列举的阳离子聚合物。

[0175] 在上文针对 **Mirra®** 工具所列举的条件下, 在Logitech抛光工具上抛光毯覆式TEOS晶片30秒。抛光结果显示于表7B中。以埃/分钟 ($\text{\AA}/\text{min}$) 为单位列举所有移除速率。

[0176] 表7B

组合物	阳离子聚合物	TEOS 移除速率(Å/min)		
		30 ppm	90 ppm	150 ppm
7A	聚季铵盐-69	3641	3732	3722
7B	乙烯基己内酰胺/VP/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物	3571	3783	3725
7C	聚季铵盐-46	4319	4734	4260
7D	DADNPV-9:91	4974	4515	3955
7E	聚季铵盐-28	3866	4198	3528
7F	聚季铵盐-44	4299	4038	3209
[0177] 7G	聚季铵盐-11	3839	3441	3375
7H	聚季铵盐-68	4026	3903	3564
7I	聚季铵盐-39	3568	2593	2010
7J	丙烯酰氨基丙基三甲氯化铵/丙烯酰胺共聚物	4078	3849	4518
7K	聚季铵盐-16	4797	646	52
7L	DADNPV-28:72	4327	122	65
7M	聚季铵盐-7	3552	1305	751
7N	DADNPV-70:30	175	63	40
7O	PolyMADQUAT	1657	177	93

[0178] 如自表7B中阐述的结果明晰,TEOS移除速率可受阳离子聚合物负载及阳离子聚合物电荷密度的影响。在较高电荷密度下,TEOS移除速率在较高阳离子聚合物负载下往往降低。在较低电荷密度下,TEOS移除速率对阳离子聚合物负载量(至少在30重量ppm至150重量ppm的范围内)的依赖性较小。

[0179] 实施例8

[0180] 测试四种抛光组合物以评估阳离子聚合物负载对TEOS移除速率及凹陷的影响。如上文实施例5中所描述,藉由将A料包与去离子水及相应的B料包合并来制备组合物8A-8D。对于组合物8A及8D,A料包包括1750重量ppm吡啶甲酸、75重量ppm Kordek MLX及2重量百分比的钪土研磨剂颗粒。组合物8A包括上文实施例5中所描述的第一对照钪土。组合物8D包括上文实施例1中所描述的原料钪土分散液。对于组合物8B及8C,A料包包括3500重量ppm吡啶甲酸、75重量ppm Kordek MLX及2重量百分比的上文实施例5中所描述的第二对照钪土。

[0181] 组合物8A-8D的B料包包括以下组分:

[0182] (8A) 333重量ppm PVP (2500g/mol)、2250重量ppm乙酸、417重量ppm巴豆酸、125重量ppm聚季铵盐-7及150重量ppm Kordek MLX。

[0183] (8B) 667重量ppm聚乙二醇十八烷基醚 (Brij® S20)、1500重量ppm乙酸、117重量ppm聚季铵盐-7及150重量ppm Kordek MLX。

[0184] (8C) 667重量ppm Brij® S20、1500重量ppm乙酸、833重量ppm巴豆酸、133重量ppm聚季铵盐-7及150重量ppm Kordek MLX。

[0185] (8D) 333重量ppm PVP (2500g/mol)、2250重量ppm乙酸、3413重量ppm巴豆酸、200重量ppm聚季铵盐-7及150重量ppm Kordek MLX。

[0186] 首先将一份A料包与6份去离子水合并且接着进一步与3份B料包合并以获得使用点组合物,其包括0.2重量百分比的铈土研磨剂、37.5重量ppm (8A)、35重量ppm (8B)、或40重量ppm (8C) 及60重量ppm的聚季铵盐-7及125重量ppm (8A)、0重量ppm (8B)、250重量ppm (8C) 及1000重量ppm (8D) 巴豆酸。

[0187] 在上文所列出的条件下,在 **Mirra®** 工具上抛光毯覆式TEOS晶片60秒且抛光图案化HDP晶片至100%过度抛光。抛光结果显示于表8中。以埃/分钟 ($\text{Å}/\text{min}$) 为单位列举所有移除速率。凹陷以埃(Å)为单位。

[0188] 表8

组合物	TEOS RR	凹陷	RR:凹陷
8A	3363	215	16
8B	5091	351	15
8C	354	NA	NA
8D	5763	199	29

[0190] 如自表8中阐述的结果明晰,包括立方形铈土研磨剂颗粒的组合物8D实现较高TEOS移除速率及改善的移除速率对凹陷的比率。立方形铈土研磨剂颗粒在较高阳离子聚合物浓度下实现了高得多的TEOS移除速率,藉此能够使用较高阳离子聚合物以减少凹陷(且改善移除速率对凹陷的比率)。

[0191] 实施例9

[0192] 在Applied Materials **Reflexion®** 抛光工具上测试三种抛光组合物。如上文实施例5中所描述,藉由将A料包与去离子水及相应的B料包合并来制备组合物9A-9C。对于组合物中的每一者,A料包包括1750重量ppm吡啶甲酸、75重量ppm Kordek MLX及2重量百分比的获自上文实施例1中所描述的原料铈土分散液的铈土。

[0193] 组合物9A-9C的B料包包括以下组分:

[0194] (9A) 500重量ppm PVP (9700g/mol)、2250重量ppm乙酸、3413重量ppm巴豆酸、500重量ppm Luviquat聚季铵盐11(参见实施例7)及150重量ppm Kordek MLX。

[0195] (9B) 500重量ppm PVP (9700g/mol)、2250重量ppm乙酸、3413重量ppm巴豆酸、150重量ppm聚季铵盐-7及150重量ppm Kordek MLX。

[0196] (9C) 500重量ppm PVP (9700g/mol)、2250重量ppm乙酸、3413重量ppm巴豆酸、100重量ppm polyDADMAC及150重量ppm Kordek MLX。

[0197] 首先将一份A料包与6份去离子水合并且接着进一步与3份B料包合并以获得使用点组合物,其包括0.2重量百分比的铈土研磨剂、150重量ppm (9A)、40重量ppm (9B) 或30重量ppm (8C) 的阳离子聚合物。

[0198] 在93rpm的压板速度、87rpm的头速度、2psi的下压力及175ml/min的浆料流速下,在Applied Materials **Reflexion®** 工具及 **NexPlanar®** E6088抛光垫上来抛光毯覆式TEOS晶片60秒且将图案化HDP晶片抛光至100%过度抛光(其中,使用Saesol DS8051调节器

在6磅下压力下在原位调节)。抛光结果显示于表9中。以埃/分钟($\text{\AA}/\text{min}$)为单位列举所有移除速率。凹陷以埃(\AA)为单位。

[0199] 表9

组合物	TEOS RR	凹陷	RR:凹陷
9A	4691	483	10
9B	4260	125	34
9C	253	NA	NA

[0201] 如自表9中阐述的结果明晰,包括Luviquat PQ 11阳离子聚合物的组合物8A实现了高TEOS移除速率,包括聚季铵盐-7阳离子聚合物的组合物8B实现高TEOS移除速率及极低的凹陷,且包括polyDADMAC阳离子聚合物的组合物9C具有极低的TEOS移除速率。

[0202] 实施例10

[0203] 测试十种抛光组合物以评估巴豆酸对TEOS移除速率的影响。如上文实施例5中所描述,藉由将A料包与去离子水及相应的B料包合并来制备组合物10A-10J。对于组合物10A-10F,A料包包括1750重量ppm吡啶甲酸、75重量ppm Kordex MLX及2重量百分比的铈土。组合物10A-10D包括上文实施例5中所描述的第一对照铈土,而组合物10E及10F使用上文实施例1中所描述的原料铈土分散液。对于组合物10G-10J,A料包包括3500重量ppm吡啶甲酸、75重量ppm Kordex MLX及2重量百分比的上文实施例5中所描述的第二对照铈土。

[0204] 组合物10A-10D及10G-10J的B料包包括667重量ppm **Brij®** S20 (实施例8)、1500重量ppm乙酸及500重量ppm Kordex MLX。组合物10A-10D的B料包进一步包括100重量ppm (10A及10B) 或150重量ppm (10C及10D) 聚季铵盐-7。组合物10B及10D的B料包再进一步包括833重量ppm巴豆酸。

[0205] 组合物10G-10J的B料包进一步包括100重量ppm polyMADQUAT。组合物10H-10J的B料包再进一步包括427重量ppm (10H)、1493重量ppm (10I) 及5000重量ppm (10J) 巴豆酸。

[0206] 组合物10E及10F的B料包包括333重量ppm PVP (2500g/mol)、2167重量ppm乙酸、200重量ppm聚季铵盐-7及500重量ppm Kordex MLX。组合物10E及10F的B料包进一步包括1389重量ppm (10E) 及5689重量ppm (10F) 巴豆酸。

[0207] 首先将一份A料包与6份去离子水合并并且接着进一步与3份B料包合并以获得包括0.2重量百分比的铈土研磨剂的使用点组合物。在上文所列出的条件下,在**Mirra®**工具上抛光毯覆式TEOS晶片60秒。抛光结果显示于表10中。以埃/分钟($\text{\AA}/\text{min}$)为单位列举所有移除速率。以重量ppm为单位列举阳离子聚合物及巴豆酸的浓度。

[0208] 表10

组合物	铈土	阳离子聚合物	POU 聚合物浓度	POU 巴豆酸	TEOS RR
10A	第一对照	聚季铵盐-7	30	0	2483
10B	第一对照	聚季铵盐-7	30	250	2291
10C	第一对照	聚季铵盐-7	45	0	1286

[0210]	10D	第一对照	聚季铵盐-7	45	250	1289
	10E	立方形	聚季铵盐-7	60	417	5468
	10F	立方形	聚季铵盐-7	60	1707	6216
	10G	第二对照	PolyMADQUAT	30	0	4730
	10H	第二对照	PolyMADQUAT	30	128	4645
	10I	第二对照	PolyMADQUAT	30	448	4454
	10J	第二对照	PolyMADQUAT	30	1500	2767

[0211] 如自表10中阐述的结果明晰,对于组合物立方形铈土研磨剂颗粒(10E及10F),TEOS移除速率随着巴豆酸浓度而增加。对于包括第一对照铈土的组合物(10A-10D),TEOS移除速率基本上与巴豆酸浓度(在低浓度下)无关。对于包括第二对照铈土的组合物(10A-10D),TEOS移除速率随着巴豆酸浓度增加而降低。

[0212] 实施例11

[0213] 测试三种抛光组合物以评估PVP分子量对TEOS移除速率及凹陷的影响。如上文实施例5中所描述,藉由将A料包与去离子水及相应的B料包合并来制备组合物11A-11C。A料包包括1000重量ppm吡啶甲酸、75重量ppm Kordex MLX及2重量百分比的铈土且使用上文实施例1中所描述的原料铈土溶液制备。

[0214] B料包包括500重量ppm PVP、2250重量ppm乙酸、3413重量ppm巴豆酸、150重量ppm聚季铵盐-7及150重量ppm Kordex MLX。PVP分子量为约5000g/mol(11A)、9700g/mol(11B)及66,800g/mol(11C)。

[0215] 首先将一份A料包与6份去离子水合并并且接着进一步与3份B料包合并以获得包括0.2重量百分比的铈土研磨剂的使用点组合物。

[0216] 在上文所列出的条件下,在Mirra®工具上抛光毯覆式TEOS晶片60秒。在上文实施例9中所列出的条件下,在Reflexion®工具及NexPlanar® E6088抛光垫上将图案晶片抛光至100%过度抛光。抛光数据显示于表11中。以埃/分钟($\text{\AA}/\text{min}$)为单位列举所有移除速率。以埃(\AA)为单位列举凹陷。

[0217] 表11

组合物	PVP MW	TEOS RR	凹陷
[0218] 11A	5000	5885	167
11B	9700	5551	263
[0219] 11C	40,000	4411	

[0220] 如自表11中阐述的结果明晰,用PVP分子量为约5000g/mol的组合物11A实现了最高移除速率及最低凹陷。

[0221] 实施例12

[0222] 测试六种抛光组合物以评估 ϵ 聚赖氨酸(ePLL)对TEOS移除速率的影响。如上文实

实施例5中所描述,藉由将A料包与去离子水及相应的B料包合并来制备组合物12A-12F。A料包包括1000重量ppm吡啶甲酸、300重量ppm Kordex MLX及2重量百分比的铈土。对于组合物12A及12B,A料包包括上文实施例5中所描述的第一对照铈土。对于组合物12C及12D,A料包包括上文实施例5中所描述的第二对照铈土。对于组合物12E及12F,A料包包括适量的上文实施例1中所描述的原料铈土分散液。

[0223] B料包包括500重量ppm PVP (5000g/mol)、2250重量ppm乙酸、3413重量ppm巴豆酸、150ppm Kordex MLX及0重量ppm (12A、12C及12E) 或33.3重量ppm (12B、12D及12F) ϵ PLL (氢氯化物,游离基础) (hydrochloride, free base)。

[0224] 首先将一份A料包与6份去离子水合并并且接着进一步与3份B料包合并以获得包括0.2重量百分比的铈土研磨剂的使用点组合物。在上文所列出的条件下,在Mirra®工具上抛光毯覆式TEOS晶片60秒。抛光数据显示于表12中。以埃/分钟($\text{\AA}/\text{min}$)为单位列举所有移除速率。

[0225] 表12

组合物	ePLL POU (ppm)	TEOS RR
12A	0	4394
12B	10	2512
12C	0	8200
12D	10	5766
12E	0	5907
12F	10	7025

[0227] 如自表12中阐述的结果明晰,对于包括立方形铈土研磨剂颗粒的组合物(12E及12F),在低含量的ePLL下,TEOS移除速率增加。相比之下,对于包括对照铈土的组合物(12A-12D),在低含量的ePLL下,TEOS移除速率降低。

[0228] 实施例13

[0229] 测试七种抛光组合物以评估 ϵ 聚赖氨酸(ePLL)对TEOS移除速率的影响。如上文实施例5中所描述,藉由将A料包与去离子水及相应的B料包合并来制备组合物13A。A料包包括1000重量ppm吡啶甲酸、300重量ppm Kordex MLX及2重量百分比的获自上文实施例1中所描述的原料铈土分散液的铈土。B料包包括500重量ppm PVP (5000g/mol)、2250重量ppm乙酸、3413重量ppm巴豆酸、200重量ppm聚季铵盐-7及150重量ppm Kordek MLX。如上文实施例5中所描述,合并A及B料包。

[0230] 组合物13B-13G制备成单一料包形式且包括0.2重量百分比的获自上文实施例1中所描述的原料铈土分散液的铈土研磨剂颗粒。组合物13B-13E进一步包括500重量ppm吡啶甲酸及0重量ppm (13B)、1重量ppm (13C)、2重量ppm (13D) 或4重量ppm (13E) 聚(乙烯基咪唑鎓)甲基硫酸盐(PVI)。组合物13F及13G包括100重量ppm吡啶甲酸及5重量ppm (13F) 或10重量ppm ePLL。

[0231] 在上文所列出的条件下,在Mirra®工具上抛光毯覆式TEOS晶片60秒。抛光数据显示于表13中。以埃/分钟($\text{\AA}/\text{min}$)为单位列举所有移除速率。

[0232] 表13

[0233]	组合物	阳离子聚合物	吡啶甲酸	TEOS RR
	13A	60ppm聚季铵盐-7	100ppm	4796
	13B	0	500ppm	5907
	13C	1ppm PVI	500ppm	6176
	13D	2ppm PVI	500ppm	6678
	13E	4ppm PVI	500ppm	7042
	13F	5ppm ePLL	100ppm	7751
	13G	10ppm ePLL	100ppm	5932

[0234] 如自表13中阐述的结果明晰,采用低含量(1-5ppm)的PVI及ePLL,TEOS移除速率增加。

[0235] 实施例14

[0236] 测试三种抛光组合物以评估 ϵ 聚赖氨酸(ePLL)对TEOS、高密度等离子体氧化物(HDP)及SiN-PE的移除速率的影响。如上文实施例5中所描述,藉由将A料包与去离子水及相应的B料包合并来制备组合物14A-14C。各组合物的A料包包括1000重量ppm吡啶甲酸、300重量ppm Kordex MLX及2重量百分比的获自上文实施例1中所描述的原料铈土分散液的铈土。

[0237] 组合物14A的B料包与描述于实施例13中的组合物13A的B料包相同。组合物14B及14C的B料包包括500重量ppm PVP(5000g/mol)、2250重量ppm乙酸、3413重量ppm巴豆酸、33重量ppm ePLL(14B)或100重量ppm ePLL(14C)及150重量ppm Kordek MLX。如上文实施例5中所描述,将A及B料包合并使得组合物14B包括10重量ppm ePLL POU且组合物14C包括30重量ppm ePLL POU。

[0238] 在上文所列出的条件下,在Mirra®工具上抛光毯覆式TEOS晶片、HDP氧化物及SiN-PE晶片60秒。抛光数据显示于表14中。以埃/分钟($\text{\AA}/\text{min}$)为单位列举所有移除速率。

[0239] 表14

[0240]	组合物	阳离子聚合物	TEOS RR	HDP RR	SiN-PE RR
	14A	60ppm聚季铵盐-7	5309	4254	9
	14B	10ppm ePLL	7385	6315	20
	14C	30ppm ePLL	1103	1196	17

[0241] 如自表14中阐述的结果明晰,组合物14B实现优良的TEOS及HDP移除速率。

[0242] 实施例15

[0243] 在Applied Materials Reflexion®抛光工具上,测试五种抛光组合物以评估 ϵ 聚赖氨酸(ePLL)对TEOS移除速率的影响。组合物15A-15E使用上文关于实施例1所描述的原料铈土分散液而制备且包括0.286重量百分比的铈土研磨剂颗粒。组合物15B、15D及15E进一步包括143重量ppm吡啶甲酸。组合物15C、15D及15E进一步包括5重量ppm(15C及15D)或10重量ppm(15E)ePLL。

[0244] 在3psi的下压力、93rpm的压板速度、87rpm的头速度及250ml/min的浆料流速下,使用NexPlanar®E6088抛光垫在Reflexion®工具上抛光毯覆式TEOS晶片60秒。垫使用Saesol DS8051调节器进行原位调节。抛光数据显示于表15中。以埃/分钟($\text{\AA}/\text{min}$)为单位列举所有移除速率。

[0245] 表15

组合物	吡啶甲酸	ePLL	TEOS RR
15A	0	0	7688
15B	142 ppm	0	7279
15C	0	5 ppm	9246
15D	142 ppm	5 ppm	9499
15E	142 ppm	10 ppm	8078

[0248] 如自表15中阐述的结果明晰,在包括立方形铈土研磨剂、吡啶甲酸及ePLL的组合物中可实现极高的移除速率(接近10,000 Å/min)。

[0249] 实施例16

[0250] 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含量对TEOS移除速率的影响。组合物16A包括0.28重量百分比的上文实施例5中所描述的第一对照铈土。组合物16B包括0.28重量百分比的立方形铈土研磨剂颗粒(包括2.5摩尔%氧化镧)且藉由以34份水对1份原料铈土分散液稀释上文实施例1中所描述的原料铈土分散液来制备。组合物16C包括0.28重量百分比的立方形铈土研磨剂颗粒(包括10摩尔%氧化镧)且藉由以34份水对1份铈土分散液稀释描述于以下段落中的铈土分散液来制备。组合物16A-16C中的每一者的pH为4。

[0251] 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(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。

[0252] 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NH₄OH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。

[0253] 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。

[0254] 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。

[0255] 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。

[0256] 在上文所列出的条件下,在Mirra®工具上抛光毯覆式TEOS晶片60秒。抛光结果显示于表16中。以埃/分钟(Å/min)为单位列举所有移除速率(RR)。

[0257] 表16

组合物	研磨剂	TEOS RR
-----	-----	---------

16A	第一对照铈土	3819
16B	具有2.5%La的立方形铈土	6388
16C	具有10%La的立方形铈土	6285

[0259] 如自表16中阐述的数据明晰,组合物16B及16C展现基本上等效的TEOS移除速率,该移除速率是对照组合物16A的移除速率的1.6×。

[0260] 实施例17

[0261] 测试两种抛光组合物以评估立方形铈土研磨剂颗粒中的镧掺杂含量对TEOS移除速率的影响。藉由将A料包与去离子水及相应的B料包合并来制备组合物17A及17B。A料包包括1000重量ppm吡啶甲酸、300重量ppm可购自DuPont的Kordek MLX杀生物剂及2重量百分比的立方形研磨剂颗粒。使用上文实施例1中所描述的原料铈土分散液制备组合物17A,该分散液包括具有2.5%氧化镧的立方形铈土研磨剂颗粒。使用上文实施例16中所描述的铈土分散液制备组合物17B,该分散液包括具有10%氧化镧的立方形铈土研磨剂颗粒。B料包中的每一者包括500重量ppm PVP (5000g/mol)、200重量ppm聚季铵盐-7、2250重量ppm乙酸、3413重量ppm巴豆酸及150重量ppm Kordek MLX杀生物剂。A及B料包的pH为4。

[0262] 在上文所列出的条件下,在Mirra®工具上抛光毯覆式TEOS晶片60秒。抛光结果显示于表17中。以埃/分钟($\text{\AA}/\text{min}$)为单位列举所有移除速率(RR)。

[0263] 表17

组合物	研磨剂	TEOS RR
17A	具有2.5%La的立方形铈土	4433
17B	具有10%La的立方形铈土	23

[0265] 自表17中阐述的结果明晰,组合物17A具有比组合物17B显著更高的TEOS移除速率。

[0266] 实施例18

[0267] 制备一种抛光组合物浓缩物以评估用去离子水进行稀释对毯覆式及图案化晶片抛光效能的影响。抛光组合物浓缩物包括300重量ppm PVP (5,000g/mol)、100重量ppm聚季铵盐-7、675重量ppm乙酸、1900重量ppm吡啶甲酸、60ppm Kordex MXL及0.2重量百分比的如上文实施例1中所描述制备的立方形铈土研磨剂颗粒。将浓缩物的pH调节至4。

[0268] 将浓缩物用去离子水稀释以获得四种抛光组合物。藉由用三份去离子水稀释一份浓缩物来获得组合物18A。藉由用七份去离子水稀释一份浓缩物来获得组合物18B。藉由用十一份去离子水稀释一份浓缩物来获得组合物18C。藉由用二十九份去离子水稀释一份浓缩物来获得组合物18D。

[0269] 在100rpm的压板速度、95rpm的头速度、3及1.7psi的下压力及200ml/min的浆料流速下,在Applied Materials Reflexion®工具及NexPlanar® E6088抛光垫上抛光毯覆式TEOS晶片30秒且将图案化Silyb STI1 5k HDP填充晶片抛光至100%过度抛光(其中,使用Saesol DS8051调节器在6磅下压力下进行异位调节12秒)。在1.7psi的下压力下抛光图案化晶片。

[0270] 抛光结果显示于表18中。以埃/分钟($\text{\AA}/\text{min}$)为单位列举所有移除速率。以埃(\AA)为单位列举凹陷及SiN损耗。

[0271] 表18

组合物 (稀释液)	使用点的立方形钨土	HDP 速率 (3 psi)	HDP 速率 (1.7 psi)	SiN 损耗	凹陷
18A (4x)	0.05 wt %	5831	2499	36	181
18B (8x)	0.025 wt %	5140	2863	30	195
18C (12x)	0.017 wt %	5026	3205	40	250
18D (40x)	0.005 wt %	3026	2306	18	140

[0273] 如自表18中阐述的数据明晰,高HDP移除速率及优良的形貌(低凹陷及低SiN损耗)可藉由具有极低浓度的立方形钨土(在此实施例中为50重量ppm立方形钨土)的经高度稀释的组合物实现。

[0274] 实施例19

[0275] 制备四种抛光组合物以评估经丁二酰化的 ϵ 聚赖氨酸(经丁二酰化的 ϵ PLL)对TEOS、SiN及多晶硅的移除速率的影响。抛光组合物中的每一者在pH 4下包括0.05重量百分比的如上文实施例1中所描述制备的立方形钨土研磨剂颗粒、500重量ppm吡啶甲酸、169重量ppm乙酸、75重量ppm PVP (500g/mol)、100重量ppm Kordex MLX及25或60重量ppm阳离子聚合物。组合物19A及19B包括25及60重量ppm聚季铵盐-7。组合物19C及19D包括25及60重量ppm 40%经丁二酰化的 ϵ 聚赖氨酸(衍生度为0.4的衍生的聚赖氨酸,如美国临时专利申请序列号62/958,033的实施例1中更详细地描述)。

[0276] 在上文所描述的抛光条件下,使用E6088抛光垫在Applied Materials Mirra®抛光工具上抛光毯覆式TEOS、SiN及多晶硅晶片。抛光结果显示于表19中。以埃/分钟($\text{\AA}/\text{min}$)为单位列举所有移除速率。

[0277] 表19

组合物	阳离子聚合物	TEOS RR	SiN RR	PolySi RR
19A	25ppm聚季铵盐-7	6615	9	10
19B	60ppm聚季铵盐-7	3632	10	12
19C	25ppm 40%经丁二酰化的 ϵ PLL	6761	10	16
19D	60ppm 40%经丁二酰化的 ϵ PLL	4473	10	22

[0279] 如自表19中阐述的结果明晰,在包括至少60重量ppm的40%经丁二酰化的 ϵ PLL阳离子聚合物的组合物中可获得高的TEOS移除速率及TEOS:SiN以及TEOS:PolySi选择性,从而表明经丁二酰化的聚赖氨酸阳离子聚合物可提供例如比聚季铵盐-7更大的剂量窗口。

[0280] 实施例20

[0281] 制备五种抛光组合物以评估经丁二酰化的 ϵ 聚赖氨酸对TEOS及SiN-PE的移除速率的影响。如上文实施例5中所描述,藉由将A料包与去离子水及相应的B料包合并来制备组合物20A-20D。将组合物20E制备为单料包组合物。最终组合物在pH 4下包括750重量ppm吡啶甲酸、169重量ppm乙酸、50重量ppm苯并异噻唑啉酮、70重量ppm 40%经丁二酰化的 ϵ 聚赖氨酸(亦即,如实施例19中所指出,衍生度为0.4)及30重量ppm Kordex MLX及0.063(组合物20A、20B及2E)或0.2(组合物2C及2D)重量百分比的钨土。

[0282] A-料包包括7500重量ppm吡啶甲酸、300重量ppm Kordek MLX及0.63重量百分比(20A及20B)或2.0重量百分比(20C及20D)的铈土研磨剂颗粒。对于组合物20A及20C,使用共同转让的美国专利9,505,952)的抛光组合物1C中所使用的经烧结的铈土研磨剂,且对于组合物20B及20D,使用实施例1中所描述的原料铈土分散液。各A料包的pH值为约4。B-料包中的每一者包括563重量ppm乙酸、233重量ppm 40%经丁二酰化的 ϵ 聚赖氨酸及166ppm苯并异噻唑啉酮。各B料包的pH为约4。

[0283] 在上文针对Mirra®工具所列举的条件下,在Logitech抛光工具上抛光毯覆式TEOS及SiN-PE晶片30秒。抛光结果显示于表20中。以埃/分钟($\text{\AA}/\text{min}$)为单位列举所有移除速率。

[0284] 表20

组合物	铈土	铈土 (wt%)	TEOS RR	SiN-PE RR	选择性
20A	经烧结	0.063	1560	8	196
20B	立方形	0.063	3481	13	271
20C	经烧结	0.2	1649	5	347
20D	立方形	0.2	3967	14	288
20E (1pk)	立方形	0.063	3295	11	307

[0286] 如自表20中阐述的数据明晰,与包括经煅烧的铈土的组合物(20A及20C)相比,包括本发明的立方形铈土及经丁二酰化的 ϵ 聚赖氨酸的组合物(20B及20D)实现了显著更高的TEOS移除速率(2 \times)。此外,单料包组合物(20E)实现与可比较的双料包组合物(20B)类似的效能。

[0287] 实施例21

[0288] 制备七种抛光组合物以评估pH对TEOS及SiN-PE的移除速率以及凹陷效能的影响。藉由以7份A比3份B的比率在压板上混合A料包及相应的B料包来制备组合物21A-21G。A料包中的每一者在pH 4下包括800重量ppm的获自实施例1中所描述的原料铈土分散液的立方形铈土及1100重量ppm吡啶甲酸。B料包包括166重量ppm聚季铵盐-7(21A及21B)或250ppm的上文实施例19中所描述的经丁二酰化的 ϵ 聚赖氨酸(21C、21D、21E、21F及21G)。组合物21C及21D的B料包进一步包括312重量ppm聚乙烯基吡咯烷酮。B料包21A、21C及21E的pH为4。B料包21B、21D及21F的pH为5。B料包21G的pH为6。表21A概述了使用点抛光组合物。

[0289] 表21A

组合物	立方形铈土	阳离子聚合物	添加剂	pH
21A	0.056 wt%	50 ppm 聚季铵盐-7		4.0
21B	0.056 wt%	50 ppm 聚季铵盐-7		4.6
21C	0.056 wt%	75 ppm 40%经丁二酰化的 ϵ PLL	93 ppm PVP	4.0

[0290]

[0291]	21D	0.056 wt%	75 ppm 40 %经丁二酰化的 ϵ PLL	93 ppm PVP	4.7
	21E	0.056 wt%	75 ppm 40 %经丁二酰化的 ϵ PLL		4.0
	21F	0.056 wt%	75 ppm 40 %经丁二酰化的 ϵ PLL		4.6
	21G	0.056 wt%	75 ppm 40 %经丁二酰化的 ϵ PLL		5.0

[0292] 在93rpm的压板速度、87rpm的头速度、3psi的下压力及250ml/min的浆料流速下，在Applied Materials Reflexion®工具及NexPlanar® E6088抛光垫上来抛光毯覆式TEOS晶片30秒，抛光毯覆式SiN-PE晶片60秒，且将图案化Siilyb STI1 2.3k HDP填充晶片抛光至端点加50%（其中，使用Saesol DS8051调节器在6磅下压力下进行原位调节）。抛光结果显示于表21B中。以埃/分钟($\text{\AA}/\text{min}$)为单位列举所有移除速率。以埃(\AA)为单位列举凹陷。

[0293] 表21B

[0294]	组合物	TEOS RR	SiN RR	凹陷
	21A	2600	<20	125
	21B	4500	<20	125
	21C	3700	<20	300
	21D	5300	<20	180
	21E	3000	<20	150
	21F	4500	<20	130
	21G	4700	<20	130

[0295] 如自表21B中阐述的数据明晰，在最高可能超过pH 5的pH值下，可实现高的TEOS移除速率、低的SiN移除速率（且因此高的TEOS:SiN选择性）及低的凹陷。

[0296] 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。

[0297] 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。

[0298] 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。

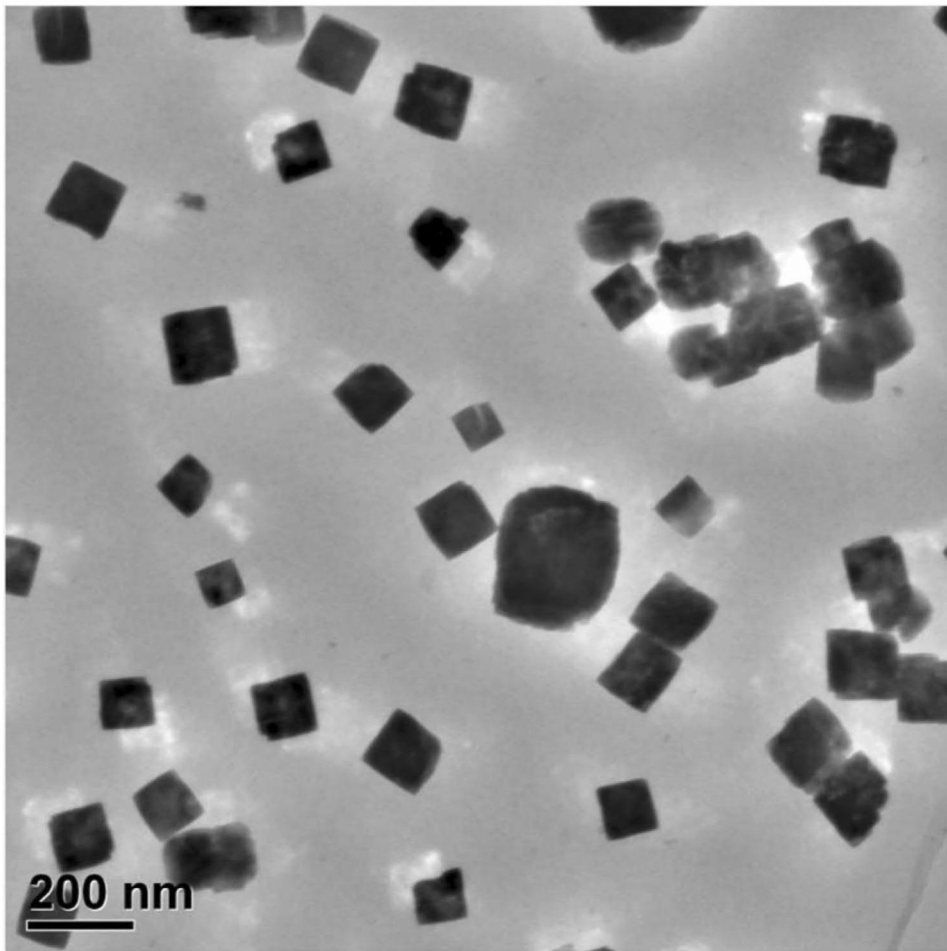


图1

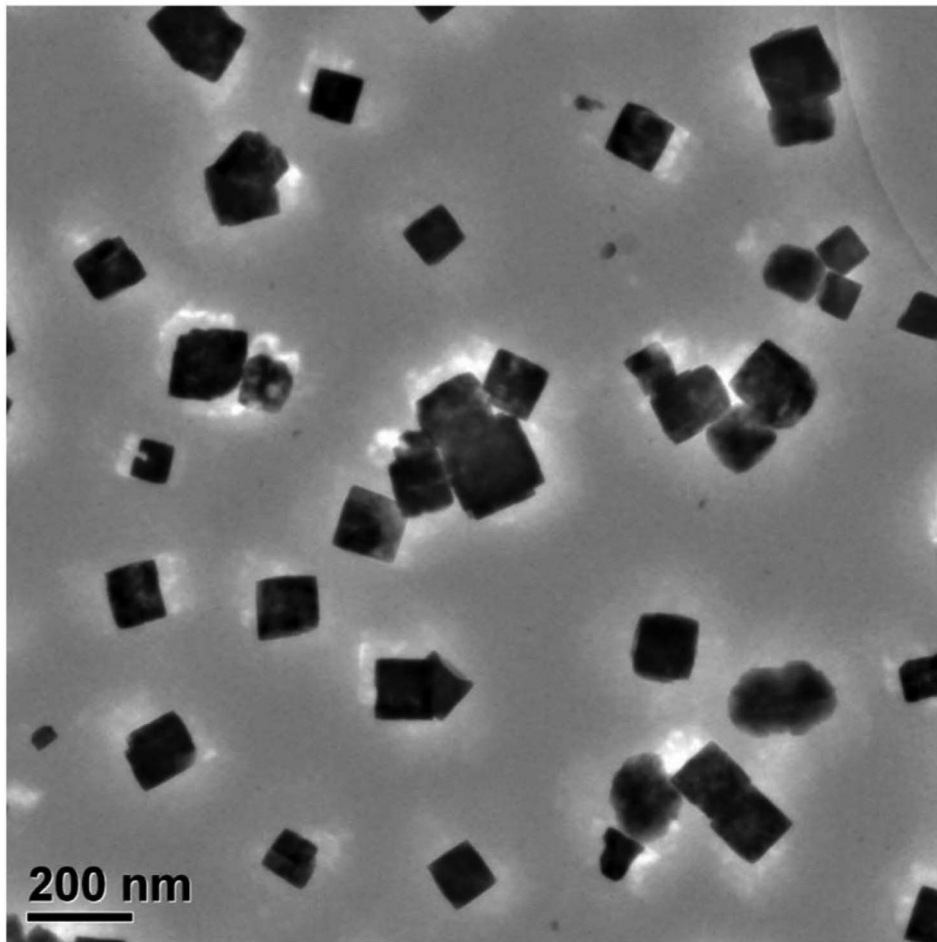


图2

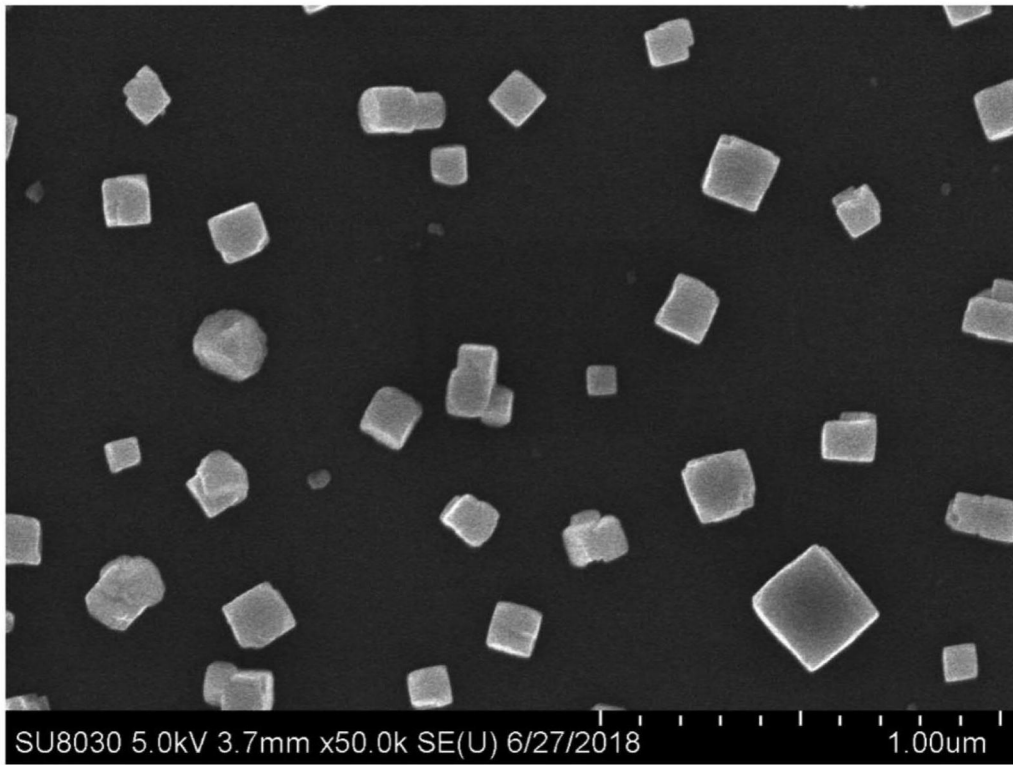


图3