



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I580769 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：105106807

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 04 日

(51)Int. Cl. : C09K3/14 (2006.01)

C09G1/02 (2006.01)

B24B37/00 (2012.01)

H01L21/304 (2006.01)

(30)優先權：2015/03/05 美國

14/639,564

(71)申請人：卡博特微電子公司(美國) CABOT MICROELECTRONICS CORPORATION (US)
美國(72)發明人：萊斯 布萊恩 REISS, BRIAN (US)；索特 凡 妮絲 唐娜 SAUTER VAN NESS,
DANA (US)；林 越 LAM, VIET (VN)；漢斯 亞歷山大 HAINS, ALEXANDER
(US)；卡夫特 史蒂芬 KRAFT, STEVEN (US)；賈仁合 JIA, RENHE (CN)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201307542A1

TW 201412908A

TW 201504415A

KR 10-1405334B1

Luo, Jianfeng et al., "Effects of abrasive size distribution in chemical mechanical planarization: modeling and verification", IEEE Transaction on Semiconductor Manufacturing, 2003, Vol. 16, No. 3, pp. 469-476

審查人員：李宜儒

申請專利範圍項數：29 項 圖式數：6 共 62 頁

(54)名稱

包含氧化鈾磨料之拋光組合物

POLISHING COMPOSITION CONTAINING CERIA ABRASIVE

(57)摘要

本發明提供一種化學機械拋光組合物，其包括第一磨料粒子，其中該等第一磨料粒子為濕法氧化鈾粒子，具有約 40nm 至約 100nm 之中值粒度，以約 0.005wt.%至約 2wt.%之濃度存在於該拋光組合物中且具有至少約 300nm 之粒度分佈；官能化雜環；pH 調節劑；及水性載劑，且其中該拋光組合物之 pH 為約 1 至約 6。本發明亦提供一種利用該拋光組合物拋光基板，尤其包含氧化矽層之基板之方法。

The invention provides a chemical-mechanical polishing composition including first abrasive particles, wherein the first abrasive particles are wet-process ceria particles, have a median particle size of about 40 nm to about 100 nm, are present in the polishing composition at a concentration of about 0.005 wt.% to about 2 wt.%, and have a particle size distribution of at least about 300 nm, a functionalized heterocycle, a pH-adjusting agent, and an aqueous carrier, and wherein the pH of the polishing composition is about 1 to about 6. The invention also provides a method of polishing a substrate, especially a substrate comprising a silicon oxide layer, with the polishing composition.

指定代表圖：

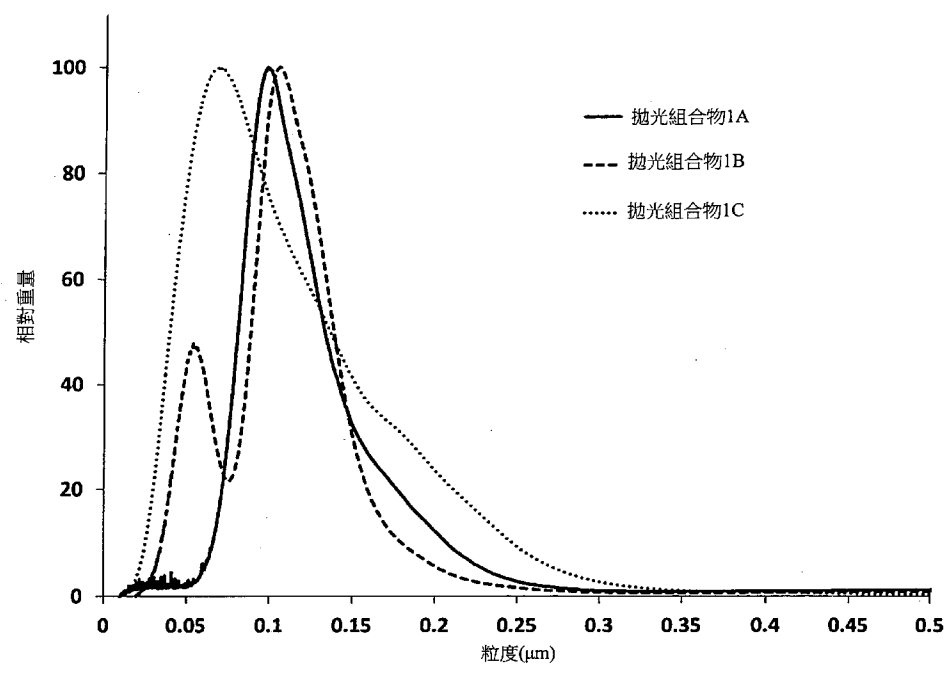


圖1

發明摘要

※ 申請案號：105106809

※ 申請日：105. 3. -4

※IPC 分類：

C09K3/14(2006.01)
C09G1/02(2006.01)
B24B37/00(2012.01)
H01L21/304(2006.01)

【發明名稱】

包含氧化鈰磨料之拋光組合物

POLISHING COMPOSITION CONTAINING CERIA ABRASIVE

【中文】

本發明提供一種化學機械拋光組合物，其包括第一磨料粒子，其中該等第一磨料粒子為濕法氧化鈰粒子，具有約40 nm至約100 nm之中值粒度，以約0.005 wt.%至約2 wt.%之濃度存在於該拋光組合物中且具有至少約300 nm之粒度分佈；官能化雜環；pH調節劑；及水性載劑，且其中該拋光組合物之pH為約1至約6。本發明亦提供一種利用該拋光組合物拋光基板，尤其包含氧化矽層之基板之方法。

【英文】

The invention provides a chemical-mechanical polishing composition including first abrasive particles, wherein the first abrasive particles are wet-process ceria particles, have a median particle size of about 40 nm to about 100 nm, are present in the polishing composition at a concentration of about 0.005 wt.% to about 2 wt.%, and have a particle size distribution of at least about 300 nm, a functionalized heterocycle, a pH-adjusting agent, and an aqueous carrier, and wherein the pH of the polishing composition is about 1 to about 6. The invention also provides a method of polishing a substrate, especially a substrate comprising a silicon oxide layer, with the polishing composition.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（無）

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

包含氧化鈾磨料之拋光組合物

POLISHING COMPOSITION CONTAINING CERIA ABRASIVE

【先前技術】

在積體電路及其他電子裝置之製造中，多個導電、半導體及介電材料層沈積於基板表面上或自基板表面移除。隨著若干層材料依序地沈積於基板上且自該基板移除，基板之最上部表面可能變為非平面的且需要平坦化。平坦化表面或「拋光」表面為材料自基板表面移除以形成大體上均勻平坦之表面的製程。平坦化適用於移除非所需表面構形及表面缺陷，諸如粗糙表面、聚結材料、晶格損壞、刮痕及被污染的層或材料。平坦化亦適用於藉由移除用於填充特徵及向後續層級之金屬化及加工提供均勻表面之過量沈積之材料而在基板上形成特徵。

在此項技術中已熟知用於平坦化或拋光基板表面之組合物及方法。化學機械平坦化或化學機械拋光(CMP)為用於平坦化基板之常用技術。CMP利用已知為CMP組合物或更簡單為拋光組合物(亦稱作拋光研磨漿)之化學組合物以供自基板選擇性地移除材料。典型地藉由使基板表面與飽含拋光組合物之拋光墊(例如，拋光布或拋光盤)接觸而將拋光組合物施加至基板。典型地藉由拋光組合物之化學活動及/或懸浮於拋光組合物中或併入拋光墊(例如，固定之研磨劑拋光墊)中之研磨劑之機械活動而進一步輔助基板之拋光。

隨著積體電路之尺寸減小且晶片上之積體電路之數目增加，構成該等電路之組件必須更近地安置在一起以便符合典型的晶片上可用

的有限空間。電路之間的有效隔離對於確保最佳半導體效能而言為重要的。為此，將淺溝槽蝕刻至半導體基板中且用絕緣材料填充以隔離該積體電路之活性區域。更特定而言，淺溝槽隔離(STI)為於矽基板上形成氮化矽層、經由蝕刻或光微影形成淺溝槽且沈積介電層以填充溝槽之製程。由於以此方式形成之溝槽之深度變化，典型地需要於基板之頂部上沈積過量介電材料以確保所有溝槽之完全填充。介電材料(例如氧化矽)與基板之下方表面形態相符。因此，基板表面之特徵在於溝槽之間上覆氧化物之凸起區域，其稱為圖案氧化物。圖案氧化物之特徵在於位於溝槽外之過量氧化物介電材料之梯級高度。典型地藉由CMP製程移除過量介電材料，其另外提供平坦表面以便進一步加工。因為圖案氧化物磨損且接近表面之平坦度，氧化物層隨後稱為毯覆式氧化物。

拋光組合物可根據其拋光率(亦即，移除速率)及其平坦化效率表徵。拋光率係指自基板表面移除材料之速率且通常根據長度單位(厚度)/時間單位(例如，埃(Å)/分鐘)表示。平坦化效率係關於梯級高度減少相對於自基板移除之材料量。特定而言，拋光表面(例如拋光墊)首先接觸表面之「較高點」且必須移除材料以形成平坦表面。在少量移除材料之情況下獲得平坦表面之製程被認為比需要移除更多材料以實現平坦度之製程更有效。

對於STI製程中之介電拋光步驟，通常氧化矽圖案之移除速率可限速，且因此需要氧化矽圖案之較高移除速率以提高裝置通量。然而，若毯覆式移除速率過快，則曝露的溝槽中氧化物之過度拋光導致溝槽消蝕及提高之裝置缺陷度。

仍需要將提供適用的移除速率同時亦提供改良之平坦化效率之化學機械拋光含氧化矽基板之組合物及方法。本發明提供此類拋光組合物及方法。本發明之此等及其他優勢以及本發明之額外特徵將自本

文中所提供之本發明的描述顯而易見。

【發明內容】

本發明提供一種化學機械拋光組合物，其包含(a)第一磨料粒子，其中第一磨料粒子為濕法氧化鈰粒子，具有約40 nm至約100 nm之中值粒度，以約0.005 wt.%至約2 wt.%之濃度存在於拋光組合物中且具有至少約300 nm之粒度分佈；(b)官能化雜環，其選自官能化含氮雜環、官能化含硫雜環、萘甲酸及其組合，其中官能化雜環以約100 ppm至約1500 ppm之濃度存在於拋光組合物中；(c) pH調節劑；及(d)水性載劑，其中拋光組合物之pH為約1至約6。

本發明亦提供一種拋光基板之方法，其包含(i)提供基板，其中該基板包含氧化矽層；(ii)提供拋光墊；(iii)提供化學機械拋光組合物，其包含(a)第一磨料粒子，其中第一磨料粒子為濕法氧化鈰粒子，具有約40 nm至約100 nm之中值粒度，以約0.005 wt.%至約2 wt.%之濃度存在於拋光組合物中且具有至少約300 nm之粒度分佈，(b)官能化雜環，其選自官能化含氮雜環、官能化含硫雜環、萘甲酸及其組合，其中官能化雜環以約100 ppm至約1500 ppm之濃度存在於拋光組合物中，(c) pH調節劑及(d)水性載劑，其中拋光組合物之pH為約1至約6；(iv)使該基板與拋光墊及化學機械拋光組合物接觸；及(v)相對於基板移動拋光墊及化學機械拋光組合物以研磨基板表面上氧化矽層之至少一部分，從而拋光基板。

【圖式簡單說明】

圖1說明針對(1)具有約103 nm之中值粒度及約200 nm之粒度分佈之濕法氧化鈰粒子(亦即，拋光組合物1A中所包括之比較性氧化鈰粒子)、(2)具有約54 nm中值粒度之濕法氧化鈰粒子與具有約103 nm之中值粒度之濕法氧化鈰粒子的混合物，其中氧化鈰粒子混合物具有約200 nm之粒度分佈(亦即，拋光組合物1B中所包括之比較性氧化鈰粒

子)及(3)具有約73 nm之中值粒度及約380 nm之粒度分佈之濕法氧化鈰粒子(亦即，拋光組合物1C中所包括之根據本發明之第一磨料粒子)的粒子之相對重量相對於粒子粒度(μm)。

圖2繪製pH相對於KOH體積(mL)以說明根據本發明之第一磨料粒子(亦即，具有約73 nm之中值粒度且具有約380 nm之粒度分佈之濕法氧化鈰粒子)之一實施例的滴定曲線以及具有約103 nm之中值粒度及約200 nm之粒度分佈之比較濕法氧化鈰粒子的滴定曲線。

圖3說明針對根據本發明之第一磨料粒子(亦即，具有約73 nm之中值粒度及約380 nm之粒度分佈之濕法氧化鈰粒子)之一實施例以及針對具有約103 nm之中值粒度及約200 nm之粒度分佈之比較濕法氧化鈰粒子的滴定曲線之正規化一階導數。

圖4說明針對根據本發明之第一磨料粒子，亦即，具有約73 nm之中值粒度及約380 nm之粒度分佈之濕法氧化鈰粒子之一實施例的拉曼光譜的拉曼(Raman)強度相對於波數(cm^{-1})。

圖5說明在第三批根據本發明之第一磨料粒子(亦即，三批具有約73 nm之中值粒度且具有約380 nm之粒度分佈之濕法氧化鈰粒子)之一實施例之拉曼光譜上約458 cm^{-1} 處之峰之強度與約583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率以及在一批具有約103 nm之中值粒度及約200 nm之粒度分佈之比較濕法氧化鈰粒子之拉曼光譜上約458 cm^{-1} 處之峰之強度與約583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率。

圖6說明針對包含具有約54 nm之中值粒度之濕法氧化鈰粒子與具有約103 nm之中值粒度之濕法氧化鈰粒子之混合物的拋光組合物，其中濕法氧化鈰粒子混合物具有約200 nm之粒度分佈(亦即，拋光組合物1B中所包括之比較性氧化鈰粒子)，以及針對包含具有約73 nm之中值粒度及約380 nm之粒度分佈之濕法氧化鈰粒子(亦即，拋光組合物1C中所包括之根據本發明之第一磨料粒子)的拋光組合物的剩餘梯

級高度(Å)相對於溝槽損失(Å)。

【實施方式】

本發明提供一種化學機械拋光組合物，其包含(a)第一磨料粒子，其中第一磨料粒子為濕法氧化銻粒子，具有約40 nm至約100 nm之中值粒度，以約0.005 wt.%至約2 wt.%之濃度存在於拋光組合物中且具有至少約300 nm之粒度分佈；(b)官能化雜環，其選自官能化含氮雜環、官能化含硫雜環、苯甲酸及其組合，其中官能化雜環以約100 ppm至約1500 ppm之濃度存在於拋光組合物中；(c) pH調節劑；及(d)水性載劑，基本上由上述各者組成或由上述各者組成，其中拋光組合物之pH為約1至約6。

該拋光組合物包含第一磨料粒子。該等第一磨料粒子為濕法氧化銻粒子。舉例而言，第一磨料粒子可為沈澱的氧化銻粒子或縮合-聚合氧化銻粒子，包括膠態氧化銻粒子。

第一磨料粒子可藉由任何適合的製程製得。舉例而言，第一磨料粒子可為根據以下製程製得的濕法氧化銻粒子。典型地，在合成根據本發明之濕法氧化銻粒子中之第一步驟為使氧化銻前驅體溶解於水中。氧化銻前驅體可為任何適合的氧化銻前驅體且可包括具有任何適合的電荷之氧化銻鹽，例如 Ce^{3+} 或 Ce^{4+} 。適合的氧化銻前驅體包括例如硝酸銻III、硝酸銻IV銨、碳酸銻III、硫酸銻IV及氯化銻III。較佳地，氧化銻前驅體為硝酸銻III。

典型地提高氧化銻前驅體溶液之pH以形成非晶形 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 。溶液pH可提高至任何適合的pH。舉例而言，溶液pH可提高至約10或10以上之pH，例如約10.5或10.5以上之pH，約11或11以上之pH，或約12或12以上之pH。典型地，溶液將具有約14或14以下之pH，例如約13.5或13.5以下之pH，或約13或13以下之pH。可使用任何適合的鹼來提高溶液pH。適合的鹼包括例如KOH、NaOH、 NH_4OH 及氫氧化四甲

銨。有機鹼，諸如乙醇胺及二乙醇胺亦為適合的。隨著pH提高及非晶形 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 形成，溶液將變為白色且混濁的。

氧化鈾前驅體溶液典型地混合若干小時。舉例而言，溶液可混合約1小時或1小時以上，例如約2小時或2小時以上，約4小時或4小時以上，約6小時或6小時以上，約8小時或8小時以上，約12小時或12小時以上，約16小時或16小時以上，約20小時或20小時以上，或約24小時或24小時以上。典型地，溶液混合約1小時至約24小時，例如約2小時、約8小時或約12小時。當混合完成時，可將溶液轉移至加壓容器中且加熱。

可將氧化鈾前驅體溶液加熱至任何適合的溫度。舉例而言，可將溶液加熱至約 50°C 或 50°C 以上，例如約 75°C 或 75°C 以上，約 100°C 或 100°C 以上，約 125°C 或 125°C 以上，約 150°C 或 150°C 以上，約 175°C 或 175°C 以上，或約 200°C 或 200°C 以上之溫度。或者或另外，可將溶液加熱至約 500°C 或 500°C 以下，例如約 450°C 或 450°C 以下，約 400°C 或 400°C 以下，約 375°C 或 375°C 以下，約 350°C 或 350°C 以下，約 300°C 或 300°C 以下，約 250°C 或 250°C 以下，約 225°C ，或約 200°C 或 200°C 以下之溫度。因此，可將溶液加熱至前述端點之任何兩者限定之範圍內之溫度。舉例而言，可將溶液加熱至約 50°C 至約 300°C ，例如約 50°C 至約 275°C ，約 50°C 至約 250°C ，約 50°C 至約 200°C ，約 75°C 至約 300°C ，約 75°C 至約 250°C ，約 75°C 至約 200°C ，約 100°C 至約 300°C ，約 100°C 至約 250°C ，或約 100°C 至約 225°C 之溫度。

氧化鈾前驅體溶液典型地加熱若干小時。舉例而言，溶液可加熱約1小時或1小時以上，例如約5小時或5小時以上，約10小時或10小時以上，約25小時或25小時以上，約50小時或50小時以上，約75小時或75小時以上，約100小時或100小時以上，或約110小時或110小時以上。或者或另外，溶液可加熱約200小時或200小時以下，例如約180

小時或180小時以下，約165小時或165小時以下，約150小時或150小時以下，約125小時或125小時以下，約115小時或115小時以下，或約100小時或100小時以下。因此，溶液可加熱前述端點之任何兩者限定之時間段。舉例而言，溶液可加熱約1小時至約150小時，例如約5小時至約130小時，約10小時至約120小時，約15小時至約115小時，或約25小時至約100小時。

在加熱之後，可過濾氧化銻前驅體溶液以分離沈澱的氧化銻粒子。可用過量水沖洗沈澱物以移除未反應之氧化銻前驅體。沈澱物與過量水之混合物可在各沖洗步驟之後過濾以移除雜質。在充分沖洗後，可乾燥氧化銻粒子以便額外加工，例如燒結，或氧化銻粒子可直接再分散。

氧化銻粒子視情況可在再分散之前乾燥且燒結。術語「燒結」及「煅燒」在本文中可互換使用以指在下文所描述之條件下之氧化銻粒子加熱。燒結氧化銻粒子影響其所得結晶度。不希望受任何特定理論束縛，據相信，在高溫下燒結氧化銻粒子且持續延長時間段減少粒子之晶格結構中之缺陷。可使用任何適合的方法來燒結氧化銻粒子。舉例而言，氧化銻粒子可乾燥且隨後可在高溫下燒結。可在室溫下或在高溫下進行乾燥。特定而言，可在約20°C至約40°C，例如約25°C、約30°C或約35°C之溫度下進行乾燥。或者或另外，可在約80°C至約150°C，例如約85°C、約100°C、約115°C、約125°C或約140°C之高溫下進行乾燥。在氧化銻粒子已乾燥之後，其可碾磨形成粉末。碾磨可使用任何適合的碾磨材料，諸如氧化鋅進行。

可在任何適合的烘箱中且在任何適合的溫度下燒結氧化銻粒子。舉例而言，可在約200°C或200°C以上，例如約215°C或215°C以上，約225°C或225°C以上，約250°C或250°C以上，約275°C或275°C以上，約300°C或300°C以上，約350°C或350°C以上，或約375°C或375°C

以上之溫度下燒結氧化鈾粒子。或者或另外，可在約1000°C或1000°C以下，例如約900°C或900°C以下，約750°C或750°C以下，約650°C或650°C以下，約550°C或550°C以下，約500°C或500°C以下，約450°C或450°C以下，或約400°C或400°C以下之溫度下燒結氧化鈾粒子。因此，可在前述端點之任何兩者限定之溫度下燒結氧化鈾粒子。舉例而言，可在約200°C至約1000°C，例如約250°C至約800°C，約300°C至約700°C，約325°C至約650°C，約350°C至約600°C，約350°C至約550°C，約400°C至約550°C，約450°C至約800°C，約500°C至約1000°C，或約500°C至約800°C之溫度下燒結氧化鈾粒子。

氧化鈾粒子可燒結任何適合的時間長度。舉例而言，氧化鈾粒子可燒結約1小時或1小時以上，例如約2小時或2小時以上，約5小時或5小時以上，或約8小時或8小時以上。或者或另外，氧化鈾粒子可燒結約20小時或20小時以下，例如約18小時或18小時以下，約15小時或15小時以下，約12小時或12小時以下，或約10小時或10小時以下。因此，氧化鈾粒子可燒結前述端點之任何兩者限定之時間段。舉例而言，氧化鈾粒子可燒結約1小時至約20小時，例如約1小時至約15小時，約1小時至約10小時，約1小時至約5小時，約5小時至約20小時，或約10小時至約20小時。

氧化鈾粒子亦可在各種溫度下燒結且持續上文所描述之範圍內之各種時間長度。舉例而言，氧化鈾粒子可在區鍋爐中燒結，該區鍋爐使氧化鈾粒子曝露於一或多種溫度持續各種時間長度。舉例而言，氧化鈾粒子可在約200°C至約1000°C之溫度下燒結約1小時或1小時以上，且隨後可在約200°C至約1000°C之範圍內之不同溫度下燒結約1小時或1小時以上。

典型地使氧化鈾粒子再分散於適合的載體，例如水性載劑，尤其水中。若燒結氧化鈾粒子，則在燒結完成之後再分散氧化鈾粒子。

可使用任何適合的製程來再分散氧化鈾粒子。典型地，藉由使用適合的酸降低氧化鈾粒子與水之混合物之pH來再分散氧化鈾粒子。隨著pH降低，氧化鈾粒子之表面產生陽離子 ζ 電位。此陽離子 ζ 電位在氧化鈾粒子之間產生排斥力，其促使氧化鈾粒子再分散。可使用任何適合的酸來降低混合物之pH。適合的酸包括例如氫氯酸及硝酸。高度水溶性且具有親水性官能基之有機酸亦為適合的。適合的有機酸包括例如乙酸。具有多價陰離子之酸，諸如 H_3PO_4 及 H_2SO_4 一般並非較佳。混合物之pH可降低至任何適合的pH。舉例而言，混合物之pH可降低至約2至約5，例如約2.5、約3、約3.5、約4或約4.5。典型地，混合物之pH不會降低至小於約2。

典型地研磨再分散氧化鈾粒子以減小其粒度。較佳地，在再分散的同時研磨氧化鈾粒子。可使用任何適合的研磨材料，諸如氧化鋯進行研磨。亦可使用音波處理或濕噴程序進行研磨。在研磨之後，可過濾氧化鈾粒子以移除任何剩餘大粒子。舉例而言，可使用具有約0.3 μm 或0.3 μm 以上，例如約0.4 μm 或0.4 μm 以上，或約0.5 μm 或0.5 μm 以上之孔徑之過濾器過濾氧化鈾粒子。

第一磨料粒子具有約40 nm至約100 nm之中值粒度。粒子之粒度為涵蓋粒子之最小球體之直徑。第一磨料粒子之粒度可使用任何適合的技術量測。舉例而言，第一磨料粒子之粒度可使用盤式離心機，亦即藉由不同的離心沉降(DCS)量測。適合的盤式離心機粒度量測儀器為市售的，諸如購自CPS Instruments (Prairieville, LA)，例如CPS盤式離心機型號DC24000UHR。除非另外規定，否則本文中所報導及主張之中值粒度值係基於盤式離心機量測。

舉例而言，第一磨料粒子可具有約40 nm或40 nm以上，例如約45 nm或45 nm以上，約50 nm或50 nm以上，約55 nm或55 nm以上，約60 nm或60 nm以上，約65 nm或65 nm以上，約70 nm或70 nm以

上，約75 nm或75 nm以上，或約80 nm或80 nm以上之中值粒度。或者或另外，第一磨料粒子可具有約100 nm或100 nm以下，例如約95 nm或95 nm以下，約90 nm或90 nm以下，約85 nm或85 nm以下，約80 nm或80 nm以下，約75 nm或75 nm以下，約70 nm或70 nm以下，或約65 nm或65 nm以下之中值粒度。因此，第一磨料粒子可具有前述端點之任何兩者限定之範圍內之中值粒度。舉例而言，第一磨料粒子可具有約40 nm至約100 nm，例如約40 nm至約80 nm，約40 nm至約75 nm，約40 nm至約60 nm，約50 nm至約100 nm，約50 nm至約80 nm，約50 nm至約75 nm，約50 nm至約70 nm，約60 nm至約100 nm，約60 nm至約80 nm，約60 nm至約85 nm，或約65 nm至約75 nm之中值粒度。較佳地，第一磨料粒子具有約60 nm至約80 nm之中值粒度，例如約65 nm之中值粒度，約70 nm之中值粒度，或約75 nm之中值粒度。

第一磨料粒子以約0.005 wt.%至約2 wt.%之濃度存在於拋光組合物中。舉例而言，第一磨料粒子可以約0.005 wt.%或0.005 wt.%以上，例如約0.0075 wt.%或0.0075 wt.%以上，約0.01 wt.%或0.01 wt.%以上，約0.025 wt.%或0.025 wt.%以上，約0.05 wt.%或0.05 wt.%以上，約0.075 wt.%或0.075 wt.%以上，約0.1 wt.%或0.1 wt.%以上，或約0.25 wt.%或0.25 wt.%以上之濃度存在於拋光組合物中。或者或另外，第一磨料粒子可以約2 wt.%或2 wt.%以下，例如約1.75 wt.%或1.75 wt.%以下，約1.5 wt.%或1.5 wt.%以下，約1.25 wt.%或1.25 wt.%以下，約1 wt.%或1 wt.%以下，約0.75 wt.%或0.75 wt.%以下，約0.5 wt.%或0.5 wt.%以下，或約0.25 wt.%或0.25 wt.%以下之濃度存在於拋光組合物中。因此，第一磨料粒子可以前述端點之任何兩者限定之範圍內之濃度存在於拋光組合物中。舉例而言，第一磨料粒子可以約0.005 wt.%至約2 wt.%，例如約0.005 wt.%至約1.75 wt.%，約0.005 wt.%至約1.5 wt.%，約0.005 wt.%至約1.25 wt.%，約0.005 wt.%至約1

wt.%，約0.01 wt.%至約2 wt.%，約0.01 wt.%至約1.5 wt.%，約0.05 wt.%至約2 wt.%，約0.05 wt.%至約1.5 wt.%，約0.1 wt.%至約2 wt.%，約0.1 wt.%至約1.5 wt.%，或約0.1 wt.%至約1 wt.%之濃度存在於拋光組合物中。

較佳地，第一磨料粒子以約0.1 wt.%至約0.5 wt.%，例如約0.15 wt.%至約0.4 wt.%，約0.15 wt.%至約0.35 wt.%，或約0.2 wt.%至約0.3 wt.%之濃度存在於拋光組合物中。更佳地，第一磨料粒子以約0.1 wt.%至約0.3 wt.%，例如約0.1 wt.%，約0.15 wt.%，約0.2 wt.%，約0.25 wt.%，約0.28 wt.%，或約0.29 wt.%之濃度存在於拋光組合物中。

第一磨料粒子具有至少約300 nm之粒度分佈。粒度分佈係指最大粒子粒度與最小粒子粒度之間的差值。舉例而言，第一磨料粒子可具有至少約315 nm，例如至少約320 nm，至少約325 nm，至少約330 nm，至少約340 nm，至少約350 nm，至少約355 nm，至少約360 nm，至少約365 nm，至少約370 nm，至少約375 nm，或至少約380 nm之粒度分佈。較佳地，第一磨料粒子具有至少約320 nm，例如至少約325 nm，至少約335 nm，或至少約350 nm之粒度分佈。典型地，第一磨料粒子將具有約500 nm或500 nm以下，例如約475 nm或475 nm以下，約450 nm或450 nm以下，約425 nm或425 nm以下，或約415 nm或415 nm以下之粒度分佈。因此，該等第一磨料粒子可具有前述端點之任何兩者限定之範圍內之粒度分佈。舉例而言，第一磨料粒子可具有約315 nm至約500 nm，例如約320 nm至約480 nm，約325 nm至約475 nm，約335 nm至約460 nm，或約340 nm至約450 nm之粒度分佈。

第一磨料粒子可具有任何適合的最大粒度及任何適合的最小粒度，只要第一磨料粒子之粒度分佈為至少約300 nm即可。

舉例而言，第一磨料粒子可具有約1 nm至約50 nm，例如約1 nm至約40 nm，約1 nm至約30 nm，約1 nm至約25 nm，約1 nm至約20 nm，約5 nm至約25 nm，或約10 nm至約25 nm之最小粒度。較佳地，第一磨料粒子具有約10 nm至約30 nm，例如約15 nm，約20 nm，或約25 nm之最小粒度。

第一磨料粒子可具有約250 nm至約500 nm，例如約250 nm至約450 nm，約250 nm至約400 nm，約300 nm至約500 nm，或約300 nm至約400 nm之最大粒度。較佳地，第一磨料粒子具有約350 nm至約450 nm，例如約375 nm，約400 nm，或約425 nm之最大粒度。

氧化鈰粒子在其表面上具有三種主要類型之羥基，如下：

表1：存在於氧化鈰粒子表面上之羥基之特徵

羥基類型	縮寫	pK _a
單牙	Ce-OH	24
雙牙	Ce ₂ -OH	14.8
三牙	Ce ₃ -OH	5.5

如表1中所示，於氧化鈰粒子表面上之羥基具有不同pK_a值。由於其不同pK_a值，羥基具有不同反應性。不希望受任何特定理論束縛，據相信，氧化鈰粒子在其表面上主要含有雙牙羥基，但含有提高的三牙含量之氧化鈰粒子在化學機械拋光組合物時提供更高移除速率。因此，據相信，優化氧化鈰粒子表面上之三牙羥基之量可改良拋光效能。

因為三牙羥基之較低pK_a值，酸/鹼滴定可用於估算存在於氧化鈰粒子表面上之三牙羥基之量。特定而言，可用適合的酸將氧化鈰粒子調節至酸性pH，且隨後用適合的鹼滴定。舉例而言，可用適合的酸，例如HClO₄、HCl或HNO₃將氧化鈰粒子調節至小於約4之pH，例如約3.5之pH，約3之pH，約2.5之pH，或約2之pH，且隨後用適合的鹼，例如KOH、NaOH或NH₄OH滴定。若氧化鈰粒子在粒子表面上包

括三牙羥基，則滴定曲線之正規化一階導數將包括兩個峰：剛好低於pH 6之峰肩及在大約pH 7下之水之去質子化之主峰。剛好低於pH 6之峰肩對應於存在於氧化鈾粒子表面上之三牙羥基。可計算峰肩面積且用於測定與粒子反應之鹼，例如KOH、NaOH或NH₄OH之量。三牙羥基之量可藉由假定與氧化鈾粒子反應之鹼之量與存在於氧化鈾粒子表面上之三牙羥基之量之間的1:1對應性來計算。三牙羥基之量可除以氧化鈾粒子之BET表面積以計算存在於氧化鈾粒子表面上之三牙羥基之表面覆蓋度。

較佳地，第一磨料粒子具有包含三牙羥基之表面。舉例而言，第一磨料粒子可具有約 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上，例如約 $2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上，約 $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上，約 $2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上，約 $2.4 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $2.4 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上，約 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上，約 $2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上，約 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上，或約 $3.25 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $3.25 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上之三牙羥基之表面覆蓋度。或者或另外，第一磨料粒子可具有約 $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以下，例如約 $5.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $5.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以下，約 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以下，約 $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以下，約 $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以下，約 $3.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $3.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以下，約 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以下，約 $2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以下，或約 2.5 mol/m^2 或 2.5 mol/m^2 以下之三牙羥基之表面覆蓋度。因此，第一磨料粒子可具有前述端點之任何兩者限定之範圍內之三牙羥基之表面覆蓋度。舉例而言，第一磨料粒子可具有在約 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 與約 $6 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 之間，例如約 $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 至約 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，約 $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 至約 $4.0 \times$

10^{-5} mol/m^2 ，約 $2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 至約 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，約 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 至約 $3.75 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，或約 $2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 至約 $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 之三牙羟基之表面覆蓋度。

第一磨料粒子亦較佳在粒子表面上具有缺陷。不希望受任何特定理論束縛，據相信，研磨氧化鈰粒子可在氧化鈰粒子表面上產生缺陷，該等缺陷亦影響氧化鈰粒子在化學機械拋光組合物時之效能。特定而言，氧化鈰粒子可能在其研磨時破裂，其可能曝露無益的表面狀態。此製程(已知為弛豫)在氧化鈰粒子表面附近產生具有有限重組及返回至有益狀態能力之原子，導致在粒子表面上形成缺陷。

拉曼光譜法可用於定量存在於粒子表面上之缺陷量。特定而言，氧化鈰粒子可離心，可移除上清液且可在 60°C 下乾燥氧化鈰粒子隔夜。可在乾粉上使用適合的雷射收集拉曼光譜。舉例而言，可在乾粉上使用 532 nm 雷射收集拉曼光譜。拉曼光譜上大多數主峰將在對應於 Ce-O 振動之約 458 cm^{-1} 處存在。在約 458 cm^{-1} 處之峰之後的一連串許多的較小峰(例如，在 583 cm^{-1} 、 660 cm^{-1} 及 1159 cm^{-1} 處之峰)對表面缺陷度敏感且將隨著氧化鈰粒子表面上缺陷增加而強度提高。可藉由在約 458 cm^{-1} 處之峰之強度除以在約 583 cm^{-1} 處之峰之強度來估算表面缺陷度之量。隨著表面缺陷量增加，在約 458 cm^{-1} 處之峰之強度與在約 583 cm^{-1} 處之峰之強度之間的比率變得更小。除非另外規定，否則本文中所報導及主張之用於計算在約 458 cm^{-1} 處之峰之強度與在約 583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率之拉曼光譜使用 532 nm 雷射產生。

較佳地，第一磨料粒子之拉曼光譜包含在約 458 cm^{-1} 處之峰及在約 583 cm^{-1} 處之峰，其中在約 458 cm^{-1} 處之峰之強度與在約 583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率為約 100 或 100 以下，例如約 90 或 90 以下，約 80 或 80 以下，約 75 或 75 以下，約 65 或 65 以下，或約 55 或 55 以下。更佳地，在約 458 cm^{-1} 處之峰之強度與在約 583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率為約 60

或60以下，例如約59或59以下，約58或58以下，約57或57以下，約56或56以下，或約55或55以下。或者或另外，在約458 cm^{-1} 處之峰之強度與在約583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率可約2或2以上，例如約5或5以上，約7或7以上，約10或10以上，約12或12以上，約15或15以上，約20或20以上，約25或25以上，或約30或30以上。因此，在約458 cm^{-1} 處之峰之強度與在約583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率可為前述端點之任何兩者限定之範圍內之任何數值。舉例而言，在約458 cm^{-1} 處之峰之強度與在約583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率可為約2至約100，例如約4至約90，約6至約80，約10至約60，約25至約58，約30至約56，或約30至約55。

根據本文所描述之製程製得之第一磨料粒子可根據上文所描述之方法篩選以鑑別具有本文所描述之較佳表面化學之第一磨料粒子，例如具有約40 nm至約100 nm之中值粒度及至少約300 nm之粒度分佈之第一磨料粒子，其中第一磨料粒子具有包含三牙羥基之表面，且其中第一磨料粒子具有約 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上之三牙羥基之表面覆蓋度；及/或具有約40 nm至約100 nm之中值粒度及至少約300 nm之粒度分佈之第一磨料粒子，其中第一磨料粒子之拉曼光譜包含在約458 cm^{-1} 處之峰及在約583 cm^{-1} 處之峰且其中在約458 cm^{-1} 處之峰之強度與在約583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率為約100或100以下。本文所描述之拋光組合物較佳包含根據本文所描述之製程製得且具有本文所描述之較佳表面化學之第一磨料粒子。

拋光組合物視情況可包含額外磨料粒子(例如第二磨料粒子、第三磨料粒子等)。額外磨料粒子可為例如與第一磨料粒子不同之金屬之金屬氧化物磨料粒子，諸如氧化鋯(例如二氧化鋯)、氧化鈦(例如二氧化鈦)、氧化鋻(例如二氧化鋻、氧化鋻)、氧化鎂(magnesia) (例如氧化鎂(magnesium oxide))、氧化鎳、其共同形成產物或其組合之金

屬氧化物磨料粒子。額外磨料粒子亦可為明膠、乳膠、纖維素、聚苯乙烯或聚丙烯酸酯之有機粒子。或者，拋光組合物可包含第一磨料粒子，其為具有約40 nm至約100 nm之中值粒度及至少約300 nm之粒度分佈之濕法氧化鈰粒子，其中拋光組合物不包括任何額外磨料粒子。

額外磨料粒子亦可為與第一磨料粒子不同之氧化鈰類型之氧化鈰(例如二氧化鈰)之金屬氧化物磨料粒子，亦即，不為濕法氧化鈰粒子之氧化鈰粒子，諸如煙霧狀氧化鈰粒子。或者，拋光組合物可包含第一磨料粒子，其為具有約40 nm至約100 nm之中值粒度及至少約300 nm之粒度分佈之濕法氧化鈰粒子，其中拋光組合物不包括任何額外氧化鈰粒子。

額外磨料粒子亦可為具有與本文所描述之第一磨料粒子之較佳表面化學不同之表面化學之濕法氧化鈰粒子，例如具有不包含三牙羥基之表面之濕法氧化鈰粒子；具有包含三牙羥基之表面之濕法氧化鈰粒子，其中濕法氧化鈰粒子具有小於約 $2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 之三牙羥基之表面覆蓋度；濕法氧化鈰粒子，其中該等濕法氧化鈰粒子之拉曼光譜不包含在約 583 cm^{-1} 處之峰；或濕法氧化鈰粒子，其中該等濕法氧化鈰粒子之拉曼光譜包含在約 458 cm^{-1} 處之峰及在約 583 cm^{-1} 處之峰，且其中在約 458 cm^{-1} 處之峰之強度與在約 583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率大於約100。

或者，拋光組合物可包含第一磨料粒子，其為具有約40 nm至約100 nm之中值粒度及至少約300 nm之粒度分佈且具有本文所描述之較佳表面化學之濕法氧化鈰粒子，其中拋光組合物不包括任何額外濕法氧化鈰粒子。舉例而言，拋光組合物可包含第一磨料粒子，其為具有約40 nm至約100 nm之中值粒度及至少約300 nm之粒度分佈之濕法氧化鈰粒子，其中第一磨料粒子具有包含三牙羥基之表面，其中第一磨料粒子具有約 $2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上之三牙羥基之

表面覆蓋度，且其中拋光組合物不包括任何額外濕法氧化銻粒子。拋光組合物亦可包含第一磨料粒子，其為具有約40 nm至約100 nm之中值粒度及至少約300 nm之粒度分佈之濕法氧化銻粒子，其中第一磨料粒子之拉曼光譜包含在約458 cm^{-1} 處之峰及在約583 cm^{-1} 處之峰，其中在約458 cm^{-1} 處之峰之強度與在約583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率為約100或100以下，且其中拋光組合物不包括任何額外濕法氧化銻粒子。

合乎需要地，拋光組合物可包含第一磨料粒子，其為具有約40 nm至約100 nm之中值粒度及至少約300 nm之粒度分佈之濕法氧化銻粒子，其中拋光組合物不包括任何額外濕法氧化銻粒子。

當拋光組合物包括額外磨料粒子(例如第二磨料粒子、第三磨料粒子等)時，額外磨料粒子可具有任何適合的中值粒度。舉例而言，拋光組合物可包括第二磨料粒子及第二磨料粒子，其可具有約1 nm至約60 nm，例如約1 nm至約55 nm，約1 nm至約50 nm，約1 nm至約40 nm，約1 nm至約35 nm，約1 nm至約30 nm，約1 nm至約25 nm，約1 nm至約20 nm，約5 nm至約50 nm，約5 nm至約35 nm，或約15 nm至約30 nm之中值粒度。或者，第二磨料粒子可具有約100 nm至約350 nm，例如約100 nm至約300 nm，約105 nm至約350 nm，約115 nm至約350 nm，約135 nm至約325 nm，約150 nm至約315 nm，約175 nm至約300 nm，約200 nm至約275 nm，或約225 nm至約250 nm之中值粒度。較佳地，額外磨料粒子(例如第二磨料粒子、第三磨料粒子等)具有約1 nm至約35 nm之中值粒度，或約125 nm至約300 nm之中值粒度。

額外磨料粒子(亦即，第二磨料粒子、第三磨料粒子等總計)可以任何適合的濃度存在於拋光組合物中。較佳地，額外磨料粒子以約0.005 wt.%至約2 wt.%之濃度存在於拋光組合物中。舉例而言，額外

磨料粒子可以約0.005 wt.%或0.005 wt.%以上，例如約0.0075 wt.%或0.0075 wt.%以上，約0.01 wt.%或0.01 wt.%以上，約0.025 wt.%或0.025 wt.%以上，約0.05 wt.%或0.05 wt.%以上，約0.075 wt.%或0.075 wt.%以上，約0.1 wt.%或0.1 wt.%以上，或約0.25 wt.%或0.25 wt.%以上之濃度存在於拋光組合物中。或者或另外，額外磨料粒子可以約2 wt.%或2 wt.%以下，例如約1.75 wt.%或1.75 wt.%以下，約1.5 wt.%或1.5 wt.%以下，約1.25 wt.%或1.25 wt.%以下，約1 wt.%或1 wt.%以下，約0.75 wt.%或0.75 wt.%以下，約0.5 wt.%或0.5 wt.%以下，或約0.25 wt.%或0.25 wt.%以下之濃度存在於拋光組合物中。因此，額外磨料粒子可以前述端點之任何兩者限定之範圍內之濃度存在於拋光組合物中。舉例而言，拋光組合物可包括第二磨料粒子及第二磨料粒子，其可以約0.005 wt.%至約2 wt.%，例如約0.005 wt.%至約1.75 wt.%，約0.005 wt.%至約1.5 wt.%，約0.005 wt.%至約1.25 wt.%，約0.005 wt.%至約1 wt.%，約0.01 wt.%至約2 wt.%，約0.01 wt.%至約1.75 wt.%，約0.01 wt.%至約1.5 wt.%，約0.05 wt.%至約2 wt.%，約0.05 wt.%至約1.5 wt.%，約0.1 wt.%至約2 wt.%，或約0.1 wt.%至約1.5 wt.%之濃度存在於拋光組合物中。更佳地，額外磨料粒子以約0.01 wt.%至約0.5 wt.%，例如約0.025 wt.%，約0.05 wt.%，約0.08 wt.%，約0.1 wt.%，約0.15 wt.%，約0.2 wt.%，約0.25 wt.%，約0.3 wt.%，或約0.4 wt.%之濃度存在於拋光組合物中。

當拋光組合物包含額外磨料粒子(例如第二磨料粒子、第三磨料粒子等)時，拋光組合物視情況可展現多峰粒度分佈。如本文所使用，術語「多峰」意謂展現具有至少2個最大值(例如2個或2個以上最大值、3個或3個以上最大值、4個或4個以上最大值或5個或5個以上最大值)之中值粒度分佈之拋光組合物。特定而言，當拋光組合物包含第二磨料粒子時，拋光組合物可展現雙峰粒度分佈，亦即，拋光組合

物展現具有2個中值粒度最大值之粒度分佈。術語「最大」及「最大值」意謂粒度分佈中之一或多個峰值。一或多個峰值對應於本文針對第一、第二及任何額外磨料粒子所描述之中值粒度。因此，舉例而言，當拋光組合物含有第一磨料粒子及第二磨料粒子，不具有額外磨料粒子時，則粒子之數目或粒子之相對重量相對於粒度之曲線圖可反映雙峰粒度分佈，其中第一峰在約40 nm至約100 nm之粒度範圍內且第二峰在約1 nm至約35 nm之粒度範圍內。

拋光組合物中所存在之第一磨料粒子及任何額外磨料粒子宜懸浮於拋光組合物中，更尤其懸浮於拋光組合物之水性載劑中。當磨料粒子懸浮於拋光組合物中時，磨料粒子較佳為膠態穩定的。術語膠體係指磨料粒子於水性載劑中之懸浮液。膠態穩定性係指該懸浮液隨時間推移之維持性。在本發明之上下文中，若出現以下情形，則認為磨料粒子係膠態穩定的：當將磨料粒子置放至100 ml量筒中且使其沒有攪動地靜置2小時之時間時，量筒之底部50 ml中之粒子濃度([B]，以g/ml為單位)與量筒之頂部50 ml中之粒子濃度([T]，以g/ml為單位)之間的差值除以磨料組合物中之粒子初始濃度([C]，以g/ml為單位)少於或等於0.5 (亦即， $\{[B]-[T]\}/[C] \leq 0.5$)。[B]-[T]/[C]之值宜小於或等於0.3，且較佳小於或等於0.1。

拋光組合物進一步包含官能化雜環，其選自官能化含氮雜環、官能化含硫雜環、萘甲酸及其組合。官能化雜環可用任何適合的官能基官能化。舉例而言，官能化雜環可用羧酸、磺酸、磷酸、胺或其組合官能化。較佳地，官能化雜環係用羧酸官能化。

官能化含氮雜環可為任何適合的官能化含氮雜環。舉例而言，官能化含氮雜環可選自吡啶、吡嗪、嘧啶、嗒嗪、喹啉、苯并三唑、苯并噻唑、三唑、吡咯、苯并咪唑及其組合。特定而言，官能化含氮雜環可選自吡啶甲酸、吡啶甲基胺、2-喹啉甲酸及其組合。

官能化含氮雜環之氮可具有任何適合的pKa。舉例而言，官能化含氮雜環之氮可具有約5或5以上，例如約6或6以上，約8或8以上，約10或10以上，或約15或15以上之pKa。較佳地，官能化含氮雜環之氮具有大於拋光組合物之pH之pKa。舉例而言，若拋光組合物之pH為約1，則官能化含氮雜環之氮可具有超過約1，例如超過約2，超過約3，超過約3.5，超過約4，超過約4.5，超過約5，或超過約5.5之pKa。

官能化含硫雜環可為任何適合的官能化含硫雜環。舉例而言，官能化含硫雜環可為噻吩。特定而言，官能化含硫雜環可為2-羧基噻吩。

官能化雜環可為任何適合的萘甲酸。舉例而言，官能化雜環可為選自2-羥基-1-萘甲酸、3-羥基-2-萘甲酸、3,5-二羥基-2-萘甲酸、1,4-二羥基-2-萘甲酸及其組合之萘甲酸。

較佳地，拋光組合物包含官能化雜環，其為官能化含氮雜環。更佳地，拋光組合物包含選自吡啶、喹啉及其組合之官能化含氮雜環。甚至更佳地，拋光組合物包含選自吡啶甲酸、2-喹啉甲酸及其組合之官能化含氮雜環。

因此，官能化雜環可包含官能化含氮雜環，其中官能化含氮雜環為吡啶甲酸。另外，拋光組合物可包含官能化含氮雜環，其中官能化含氮雜環為2-喹啉甲酸。

官能化雜環以約100 ppm至約1500 ppm之濃度存在於拋光組合物中。舉例而言，官能化雜環可以約100 ppm至約1300 ppm，例如約100 ppm至約1200 ppm，約100 ppm至約1000 ppm，約100 ppm至約800 ppm，約100 ppm至約750 ppm，約100 ppm至約650 ppm，約100 ppm至約500 ppm，約250 ppm至約1000 ppm，約250 ppm至約800 ppm，約500 ppm至約1000 ppm，或約500 ppm至約800 ppm之濃度存在於拋光組合物中。較佳地，官能化雜環以約100 ppm至約800 ppm，例如約

200 ppm、約300 ppm、約450 ppm、約500 ppm、約600 ppm、約700 ppm或約750 ppm之濃度存在於拋光組合物中。

拋光組合物進一步包含pH調節劑。pH調節劑可為任何適合的pH調節劑。舉例而言，pH調節劑可為烷基胺、醇胺、四級胺氫氧化物、氨或其組合。特定而言，pH調節劑可為三乙醇胺、氫氧化四甲銨(TMAH或TMA-OH)或氫氧化四乙銨(TEAH或TEA-OH)。較佳地，pH調節劑為三乙醇胺。

pH調節劑可以任何適合的濃度存在於拋光組合物中。合乎需要地，pH調節劑以足以實現及/或使拋光組合物之pH維持在本文所闡述之pH範圍內，例如在約1至約6範圍內，或在約3.5至約5範圍內之濃度存在於拋光組合物中。舉例而言，pH調節劑可以約10 ppm至約300 ppm，例如約50 ppm至約200 ppm，或約100 ppm至約150 ppm之濃度存在於拋光組合物中。

拋光組合物包括水性載劑。水性載劑含有水(例如去離子水)且可含有一或多種水可混溶性有機溶劑。可使用之有機溶劑之實例包括醇，諸如丙烯基醇、異丙醇、乙醇、1-丙醇、甲醇、1-己醇及其類似物；醛，諸如乙醯基醛及其類似物；酮，諸如丙酮、二丙酮醇、甲基乙基酮及其類似物；酯，諸如甲酸乙酯、甲酸丙酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乳酸甲酯、乳酸丁酯、乳酸乙酯及其類似物；醚，包括亞砜，諸如二甲亞砜(DMSO)、四氫呋喃、二噁烷、二乙二醇二甲醚及其類似物；醯胺，諸如N,N-二甲基甲醯胺、二甲基咪唑啉酮、N-甲基吡咯啉酮及其類似物；多元醇及其衍生物，諸如乙二醇、丙三醇、二乙二醇、二乙二醇單甲醚及其類似物；及含氮有機化合物，諸如乙腈、戊胺、異丙胺、咪唑、二甲胺及其類似物。較佳地，水性載劑為單獨的水，亦即，不存在有機溶劑。

拋光組合物之pH為約1至約6。典型地，拋光組合物具有約3或大

於3之pH。此外，拋光組合物之pH典型地為約6或6以下。舉例而言，pH可在約3.5至約6範圍內，例如約3.5之pH，約4之pH，約4.5之pH，約5之pH，約5.5之pH，約6之pH，或此等pH值之任何兩者限定之範圍內之pH。

拋光組合物亦可包含選自以下各者之添加劑：羧酸單體、磺化單體或膦酸化單體與丙烯酸酯之陰離子共聚物、聚乙烯吡咯啉酮或聚乙醇(例如2-羥乙基甲基丙烯酸及甲基丙烯酸之共聚物)；非離子聚合物，其中非離子聚合物為聚乙烯吡咯啉酮或聚乙二醇；矽烷，其中矽烷為胺基矽烷、脲基矽烷或縮水甘油基矽烷；官能化吡啶之N-氧化物(例如吡啶甲酸N-氧化物)；澱粉；環糊精(例如 α -環糊精或 β -環糊精)及其組合。

當添加劑為非離子聚合物時且當該非離子聚合物為聚乙烯吡咯啉酮時，聚乙烯吡咯啉酮可具有任何適合的分子量。舉例而言，聚乙烯吡咯啉酮可具有約10,000 g/mol至約1,000,000 g/mol，例如約20,000 g/mol、約30,000 g/mol、約40,000 g/mol、約50,000 g/mol或約60,000 g/mol之分子量。當添加劑為非離子聚合物時且當該非離子聚合物為聚乙二醇時，聚乙二醇可具有任何適合的分子量。舉例而言，聚乙二醇可具有約200 g/mol至約200,000 g/mol，例如約8000 g/mol、約100,000 g/mol之分子量。

當添加劑為矽烷時，矽烷可為任何適合的胺基矽烷、脲基矽烷或縮水甘油基矽烷。舉例而言，矽烷可為3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基矽烷三醇、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷三醇、(N,N-二甲基-3-胺基丙基)三甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、脲基丙基三乙氧基矽烷或3-縮水甘油基丙基二甲基乙氧基矽烷。

較佳地，當拋光組合物包含添加劑時，添加劑選自2-羥乙基甲基

丙烯酸與甲基丙烯酸之共聚物；聚乙烯吡咯啉酮；胺基丙基矽烷三醇；吡啶甲酸N-氧化物；澱粉； α -環糊精、 β -環糊精；及其組合。

添加劑(亦即，羧酸單體、磺化單體或膦酸化單體與丙烯酸酯之陰離子共聚物、聚乙烯吡咯啉酮或聚乙烯醇；矽烷；官能化吡啶之N-氧化物；澱粉；環糊精；或其組合，總計)可以任何適合的濃度存在於化學機械拋光組合物中。較佳地，添加劑以約1 ppm至約500 ppm，例如約5 ppm至約400 ppm，約10 ppm至約400 ppm，約15 ppm至約400 ppm，約20 ppm至約400 ppm，約25 ppm至約400 ppm，約10 ppm至約300 ppm，約10 ppm至約250 ppm，約30 ppm至約350 ppm，約30 ppm至約275 ppm，約50 ppm至約350 ppm，或約100 ppm至約300 ppm之濃度存在於拋光組合物中。更佳地，添加劑以約1 ppm至約300 ppm，例如約1 ppm至約275 ppm，約1 ppm至約250 ppm，約1 ppm至約100 ppm，約1 ppm至約50 ppm，約10 ppm至約250 ppm，約10 ppm至約100 ppm，或約35 ppm至約250 ppm之濃度存在於拋光組合物中。

拋光組合物視情況進一步包含陽離子聚合物。陽離子聚合物選自四級胺、陽離子聚乙烯醇、陽離子纖維素及其組合。除上文所描述之添加劑中之一或多者，亦即，羧酸單體、磺化單體或膦酸化單體與丙烯酸酯之陰離子共聚物、聚乙烯吡咯啉酮或聚乙烯醇；非離子聚合物；矽烷；官能化吡啶之N-氧化物；澱粉；及環糊精中之一或多者以外，拋光組合物視情況亦可包含選自四級胺、陽離子聚乙烯醇、陽離子纖維素及其組合之陽離子聚合物。或者，拋光組合物可包含不具有上文所描述之添加劑中之一或多者，亦即，不具有羧酸單體、磺化單體或膦酸化單體與丙烯酸酯之陰離子共聚物、聚乙烯吡咯啉酮或聚乙烯醇；非離子聚合物；矽烷；官能化吡啶之N-氧化物；澱粉；及環糊精中之一或多者的陽離子聚合物。

陽離子聚合物可為任何適合的四級胺。舉例而言，陽離子聚合

物可為選自以下各者之四級胺：聚(乙烯基咪唑鎗)；聚(甲基丙烯醯氧基乙基三甲基銨)鹵化物，諸如聚(甲基丙烯醯氧基乙基三甲基銨)氯化物(聚MADQUAT)；聚(二烯丙基二甲基銨)鹵化物，諸如聚(二烯丙基二甲基銨)氯化物(聚DADMAC)；及聚四級銨-2。較佳地，當陽離子聚合物為四級胺時，陽離子聚合物為聚(乙烯基咪唑鎗)。

陽離子聚合物可為任何適合的陽離子聚乙炔醇或陽離子纖維素。較佳地，陽離子聚合物為陽離子聚乙炔醇。舉例而言，陽離子聚乙炔醇可為Nippon Gosei GOHSEFIMER K210™聚乙炔醇產品。

陽離子聚合物(亦即，四級胺、陽離子聚乙炔醇、陽離子纖維素或其組合，總計)可以任何適合的濃度存在於拋光組合物中。較佳地，陽離子聚合物以約1 ppm至約250 ppm，例如約1 ppm至約100 ppm，約1 ppm至約50 ppm，約1 ppm至約40 ppm，約1 ppm至約25 ppm，約5 ppm至約225 ppm，約5 ppm至約100 ppm，約5 ppm至約50 ppm，約10 ppm至約215 ppm，約10 ppm至約100 ppm，約15 ppm至約200 ppm，約25 ppm至約175 ppm，約25 ppm至約100 ppm，或約30 ppm至約150 ppm之濃度存在於拋光組合物中。

當陽離子聚合物為聚(乙烯基咪唑鎗)時，陽離子聚合物較佳以約1 ppm至約10 ppm，例如約2 ppm、約5 ppm、約6 ppm、約7 ppm、約8 ppm或約9 ppm之濃度存在於拋光組合物中。更佳地，當陽離子聚合物為聚(乙烯基咪唑鎗)時，陽離子聚合物較佳以約1 ppm至約5 ppm，例如約2 ppm、約3 ppm或約4 ppm之濃度存在於拋光組合物中。

當拋光組合物包含陽離子聚合物時且當該陽離子聚合物為四級胺時，拋光組合物進一步包含羧酸。當拋光組合物包含陽離子聚合物時且當該陽離子聚合物選自陽離子聚乙炔醇及陽離子纖維素時，拋光組合物視情況進一步包含羧酸。羧酸之pKa為約1至約6。較佳地，羧酸之pKa為約2至約6。更佳地，羧酸之pKa為約3.5至約5。

羧酸可為具有約1至約6之pKa之任何適合的羧酸。舉例而言，羧酸可選自乙酸、丙酸及丁酸。較佳地，羧酸為乙酸。

羧酸可以任何適合的濃度存在於拋光組合物中。較佳地，羧酸以約10 ppm至約1000 ppm，例如約10 ppm至約500 ppm，約10 ppm至約250 ppm，約25 ppm至約750 ppm，約25 ppm至約500 ppm，約25 ppm至約250 ppm，約30 ppm至約250 ppm，約35 ppm至約350 ppm，約50 ppm至約425 ppm，約55 ppm至約400 ppm，或約75 ppm至約350 ppm之濃度存在於拋光組合物中。更佳地，羧酸以約25 ppm至約150 ppm，例如約40 ppm、約50 ppm、約60 ppm、約75 ppm、約100 ppm或約125 ppm之濃度存在於拋光組合物中。

合乎需要地，拋光組合物之pH在羧酸之pKa的約2個單位內。舉例而言，若拋光組合物之pH為約3.5，則羧酸之pKa較佳為約1.5至約5.5。

拋光組合物視情況進一步包含一或多種其他添加劑。拋光組合物可包含界面活性劑及/或流變控制劑，包括黏度增強劑及凝集劑(例如聚合流變控制劑，諸如胺基甲酸酯聚合物)、分散劑、殺生物劑(例如KATHON™ LX)及其類似物。適合的界面活性劑包括例如陽離子界面活性劑、陰離子界面活性劑、陰離子聚電解質、非離子界面活性劑、兩性界面活性劑、氟化界面活性劑、其混合物及其類似物。

可藉由任何適合的技術製備拋光組合物，其中許多技術為熟習此項技術者已知。拋光組合物可以分批或連續方法製備。一般而言，拋光組合物可藉由以任何順序組合本文中之組分來製備。如本文所使用之術語「組分」包括個別成分(例如第一磨料粒子、官能化雜環、pH調節劑等)以及成分(例如第一磨料粒子、官能化雜環、pH調節劑等)之任何組合。

舉例而言，官能化雜環可以所需濃度添加至水中。可隨後調節

(按需要)pH且可以所需濃度將第一磨料粒子添加至混合物中以形成拋光組合物。拋光組合物可在使用之前製備，其中剛好在使用之前(例如在使用之前約1分鐘內，或在使用之前約1小時內，或在使用之前約7天內)將一或多種組分添加至拋光組合物中。亦可藉由在拋光操作期間將組分在基板表面處混合來製備拋光組合物。

拋光組合物亦可提供為意欲在使用之前用適量水性載劑，尤其水稀釋之濃縮物。在此類實施例中，拋光組合物濃縮物可包含第一磨料粒子、官能化雜環、pH調節劑及水，其呈一定量以使得在用適量水稀釋濃縮物後，拋光組合物之各組分將以上文針對各組分所敘述之適當範圍內的量存在於拋光組合物中。此外，如一般技術者將理解，濃縮物可含有存在於最終拋光組合物中之適當分量之水以便確保其他組分至少部分或充分溶解於濃縮物中。

雖然拋光組合物可在使用之前剛剛或甚至在使用之前不久製備，但拋光組合物亦可藉由在使用位置處或附近混合拋光組合物之組分而產生。如本文所利用，術語「使用位置」係指拋光組合物施加至基板表面(例如拋光墊或基板表面自身)之位置。當拋光組合物使用使用位置混合產生時，拋光組合物之組分單獨地儲存於兩種或兩種以上儲存裝置中。

為了混合儲存裝置中所含有之組分以在使用點處或附近產生拋光組合物，儲存裝置典型地裝備有自各存儲裝置引導至拋光組合物之使用位置(例如壓板、拋光墊或基板表面)之一或多個流動管線。術語「流動管線」意謂自個別儲存容器流至其中所儲存之組分之使用位置之路徑。該一或多個流動管線可各直接引導至使用位置，或使用一個以上流動管線之情形下，兩個或兩個以上流動管線可在任何位置處合併成引導至使用位置之單一流動管線。此外，在到達組分之使用位置之前，一或多個流動管線中之任一者(例如個別流動管線或合併流

動管線)可首先引導至其他裝置(例如泵送裝置、量測裝置、混合裝置等)中之一或多者。

拋光組合物之組分可獨立地遞送至使用位置(例如將遞送組分至基板表面，之後在拋光製程期間混合組分)，或組分可緊接著在遞送至使用位置之前組合。若組分在到達使用位置之前小於10秒，較佳在到達使用位置之前小於5秒，更優選在到達使用位置之前小於1秒，或甚至與在使用位置處遞送組分同時組合(例如在施配器處組合組分)，則組分係「緊接著在遞送至使用位置之前」組合。若組分在使用位置5 m內，諸如在使用位置1 m內，或甚至在使用位置10 cm內(例如在使用位置1 cm)內組合，則組分亦係「緊接著在遞送至使用位置之前」組合。

當在到達使用位置之前組合拋光組合物之兩種或兩種以上組分時，組分可在流動管線中組合且在不使用混合裝置之情況下遞送至使用位置。或者，流動管線中之一或多者可引導至混合裝置中以促進兩種或兩種以上組分之組合。可使用任何適合的混合裝置。舉例而言，混合裝置可為組分中之兩者或兩者以上流經之噴嘴或噴口(例如高壓噴嘴或噴口)。或者，混合裝置可為容器型混合裝置，其包含一或多個入口，藉由該等入口將拋光組合物之兩種或兩種以上組分引入至混合器中；及至少一個出口，經由該出口使混合的組分離開混合器以直接或經由設備之其他元件(例如經由一或多個流動管線)遞送至使用位置。此外，混合裝置可包含一個以上腔室，各腔室具有至少一個入口及至少一個出口，其中在各腔室中組合兩種或兩種以上組分。若使用容器型混合裝置，則混合裝置較佳包含混合機制以進一步促進組分之組合。混合機制一般為此項技術中已知的且包括攪拌器、摻合器、攪拌器、槳式隔板、氣體鼓泡器系統、振動器等。

本發明亦提供一種用本文所描述之拋光組合物拋光基板之方

法。拋光基板之方法包含(i)提供基板；(ii)提供拋光墊；(iii)提供前述化學機械拋光組合物；(iv)使基板與拋光墊及化學機械拋光組合物接觸；及(v)相對於基板移動拋光墊及化學機械拋光組合物以研磨基板之至少一部分，從而拋光基板。

另外，本發明提供一種拋光基板之方法，其包含(i)提供基板，其中該基板包含氧化矽層；(ii)提供拋光墊；(iii)提供前述化學機械拋光組合物；(iv)使基板與拋光墊及化學機械拋光組合物接觸；及(v)相對於基板移動拋光墊及化學機械拋光組合物以研磨基板表面上氧化矽層之至少一部分，從而拋光基板。

更特定而言，本發明提供一種拋光基板之方法，其包含(i)提供基板，其中該基板包含氧化矽層；(ii)提供拋光墊；(iii)提供化學機械拋光組合物，其包含(a)第一磨料粒子，其中第一磨料粒子為濕法氧化銻粒子，具有約40 nm至約100 nm之中值粒度，以約0.005 wt.%至約2 wt.%之濃度存在於拋光組合物中且具有至少約300 nm之粒度分佈，(b)官能化雜環，其選自官能化含氮雜環、官能化含硫雜環、羧甲酸及其組合，其中官能化雜環以約100 ppm至約1500 ppm之濃度存在於拋光組合物中，(c) pH調節劑及(d)水性載劑，其中拋光組合物之pH為約1至約6；(iv)使該基板與拋光墊及化學機械拋光組合物接觸；及(v)相對於基板移動拋光墊及化學機械拋光組合物以研磨基板表面上氧化矽層之至少一部分，從而拋光基板。

本發明之拋光組合物適用於拋光任何適合的基板。拋光組合物特別適用於拋光包含氧化矽層之基板。適合的基板包含(但不限於)平板顯示器、積體電路、記憶體或硬磁碟、金屬、半導體層間介電(ILD)裝置、微機電系統(MEMS)、鐵電體及磁頭。拋光組合物尤其非常適合於平坦化或拋光已經受淺溝槽隔離(STI)加工之基板。基板可進一步包含至少一個其他層，例如絕緣層。絕緣層可為金屬氧化物、

多孔金屬氧化物、玻璃、有機聚合物、氟化有機聚合物或任何其他適合的較高或較低 κ 絕緣層。絕緣層可包含、基本上由或由氧化矽、氮化矽或其組合組成。氧化矽層可包含、基本上由或由任何適合的氧化矽組成，其中許多為此項技術中已知的。舉例而言，氧化矽層可包含四乙氧基矽烷 (TEOS)、高密度電漿 (HDP) 氧化物、硼磷矽玻璃 (BPSG)、高縱橫比製程 (HARP) 氧化物、旋塗式介電質 (SOD) 氧化物、化學氣相沈積 (CVD) 氧化物、電漿增強的原矽酸四乙酯 (PETEOS)、熱氧化物或未經摻雜之矽酸酯玻璃。基板可進一步包含金屬層。金屬可包含、基本上由或由任何適合的金屬組成，其中許多為此項技術中已知的，諸如銅、鈹、鎢、鈦、鉑、鈺、銥、鋁、鎳或其組合。

根據本發明，可使用本文所描述之拋光組合物藉由任何適合的技術平坦化或拋光基板。本發明之拋光方法尤其適合於與化學機械拋光 (CMP) 設備結合使用。典型地，CMP 設備包含：壓板，其在使用時處於運動中且具有由軌道、線性及/或圓周運動產生之速度；拋光墊，其與壓板接觸且在運動時隨壓板移動；及載體，其固持藉由接觸且相對於拋光墊之表面移動而經拋光之基板。基板之拋光藉由將基板與本發明之拋光組合物(且典型地為拋光墊)接觸置放且隨後用拋光組合物(且典型地為拋光墊)研磨基板(例如氧化矽或本文所描述之基板材料中之一或多者)之表面的至少一部分以拋光基板而進行。根據本發明，可使用任何適合的拋光條件來拋光基板。

可用化學機械拋光組合物與任何適合的拋光墊(例如拋光表面)平坦化或拋光基板。適合的拋光墊包括例如編織及非編織拋光墊。此外，適合的拋光墊可包含具有不同密度、硬度、厚度、可壓縮性、在壓縮後反彈之能力及壓縮模數之任何合適的聚合物。適合的聚合物包括例如聚氯乙烯、聚氟乙烯、耐綸、碳氟化合物、聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚乙烯、聚醯胺、聚胺基甲酸酯、聚苯乙烯、聚

丙烯、其共同形成產物及其混合物。

合乎需要地，CMP設備進一步包含就地拋光終點偵測系統，其中許多為此項技術中已知的。用於藉由分析自工件之表面反射的光或其他輻射來檢驗及監測拋光製程的技術為此項技術中已知的。此類方法係在例如美國專利 5,196,353、美國專利 5,433,651、美國專利 5,609,511、美國專利 5,643,046、美國專利 5,658,183、美國專利 5,730,642、美國專利 5,838,447、美國專利 5,872,633、美國專利 5,893,796、美國專利 5,949,927 及美國專利 5,964,643 中加以描述。合乎需要地，檢驗或監測關於經拋光之工件的拋光製程之發展使得能夠判定拋光終點，亦即，判定何時終止關於特定工件之拋光製程。

實施例

(1) 在實施例(1)中呈現化學機械拋光組合物，其包含：

(a) 第一磨料粒子，其中該等第一磨料粒子為濕法氧化鈾粒子，具有約 40 nm 至約 100 nm 之中值粒度，以約 0.005 wt.% 至約 2 wt.% 之濃度存在於該拋光組合物中且具有至少約 300 nm 之粒度分佈，

(b) 官能化雜環，其選自官能化含氮雜環、官能化含硫雜環、萘甲酸及其組合，其中該官能化雜環以約 100 ppm 至約 1500 ppm 之濃度存在於該拋光組合物中，

(c) pH 調節劑，及

(d) 水性載劑，

其中該拋光組合物之 pH 為約 1 至約 6。

(2) 在實施例(2)中呈現實施例(1)之化學機械拋光組合物，其中該等第一磨料粒子具有包含三牙羥基之表面，且其中該等第一磨料粒子具有約 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上之三牙羥基之表面覆蓋度。

(3) 在實施例(3)中呈現實施例(1)或(2)之化學機械拋光組合物，

其中第一磨料粒子之拉曼光譜包含在約 458 cm^{-1} 處之峰及在約 583 cm^{-1} 處之峰，且其中在約 458 cm^{-1} 處之峰之強度與在約 583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率為約100或100以下。

(4) 在實施例(4)中呈現實施例(1)-(3)中任一者之化學機械拋光組合物，其中第一磨料粒子以約0.1 wt.%至約0.5 wt.%之濃度存在於拋光組合物中。

(5) 在實施例(5)中呈現實施例(1)-(4)中任一者之化學機械拋光組合物，其中官能化雜環包含選自吡啶甲酸、2-喹啉甲酸及其組合之官能化含氮雜環。

(6) 在實施例(6)中呈現實施例(1)-(5)中任一者之化學機械拋光組合物，其中pH調節劑選自烷基胺、醇胺、四級胺氫氧化物、氨及其組合。

(7) 在實施例(7)中呈現實施例(6)之化學機械拋光組合物，其中pH調節劑為三乙醇胺。

(8) 在實施例(8)中呈現實施例(1)-(7)中任一者之化學機械拋光組合物，其中拋光組合物之pH為約3.5至約5。

(9) 在實施例(9)中呈現實施例(1)-(8)中任一者之化學機械拋光組合物，其中拋光組合物進一步包含選自以下各者之添加劑

羧酸單體、磺化單體或磷酸化單體與丙烯酸酯之陰離子共聚物、聚乙烯吡咯啉酮或聚乙烯醇，

非離子聚合物，其中該非離子聚合物為聚乙烯吡咯啉酮或聚乙二醇，

矽烷，其中該矽烷為胺基矽烷、脲基矽烷或縮水甘油基矽烷，

官能化吡啶之N-氧化物，

澱粉，

環糊精，及

其組合，

其中該添加劑以約25 ppm至約500 ppm之濃度存在於該化學機械拋光組合物中。

(10) 在實施例(10)中呈現實施例(9)之化學機械拋光組合物，其中該添加劑選自2-羥乙基甲基丙烯酸與甲基丙烯酸之共聚物；聚乙烯吡咯啉酮；胺基丙基矽烷三醇；吡啶甲酸N-氧化物；澱粉； α -環糊精、 β -環糊精；及其組合。

(11) 在實施例(11)中呈現實施例(1)-(10)中任一者之化學機械拋光組合物，其中拋光組合物進一步包含：

陽離子聚合物，其中該陽離子聚合物為四級胺，且其中該陽離子聚合物以約1 ppm至約250 ppm之濃度存在於該拋光組合物中，及

羧酸，其中該羧酸之pKa為約1至約6，且其中該羧酸以約25 ppm至約500 ppm之濃度存在於該拋光組合物中，

其中該拋光組合物之pH在該羧酸之pKa的約2個單位內。

(12) 在實施例(12)中呈現實施例(11)之化學機械拋光組合物，其中陽離子聚合物為聚(乙烷基咪唑鎗)。

(13) 在實施例(13)中呈現實施例(11)或(12)之化學機械拋光組合物，其中該羧酸之pKa為約3.5至約5。

(14) 在實施例(14)中呈現實施例(11)-(13)中任一者之化學機械拋光組合物，其中該羧酸為乙酸。

(15) 在實施例(15)中呈現實施例(1)-(10)中任一者之化學機械拋光組合物，其中拋光組合物進一步包含選自陽離子聚乙烯醇及陽離子纖維素之陽離子聚合物，且其中陽離子聚合物以約1 ppm至約250 ppm之濃度存在於拋光組合物中。

(16) 在實施例(16)中呈現一種拋光基板之方法，其包含：

(i) 提供基板；

- (ii) 提供拋光墊；
- (iii) 提供實施例(1)-(15)中任一者之化學機械拋光組合物，
- (iv) 使該基板與該拋光墊及該化學機械拋光組合物接觸；及
- (v) 相對於該基板移動該拋光墊及該化學機械拋光組合物以研磨該基板之至少一部分，從而拋光該基板。

(17) 在實施例(17)中呈現一種拋光基板之方法，其包含：

- (i) 提供基板，其中該基板包含氧化矽層；
- (ii) 提供拋光墊；
- (iii) 提供實施例(1)-(15)中任一者之化學機械拋光組合物，
- (iv) 使該基板與該拋光墊及該化學機械拋光組合物接觸；及
- (v) 相對於該基板移動該拋光墊及該化學機械拋光組合物以研磨該基板表面上該氧化矽層之至少一部分，從而拋光該基板。

實例

以下實例進一步說明本發明，但當然不應將其解釋為以任何方式限制其範疇。

實例1

此實例表明包括磨料粒子之拋光組合物之有效性，該等磨料粒子為濕法氧化鈾粒子，具有約40 nm至約100 nm之中值粒度且具有至少約300 nm之粒度分佈，亦即，根據本發明之第一磨料粒子。

四乙氧基矽烷(TEOS)毯覆式晶圓用三種拋光組合物(亦即，拋光組合物1A-1C)拋光。拋光組合物1A-1C中之每一者含有350 ppm吡啶甲酸及水且使用三乙醇胺將pH調節至pH 4.0。各拋光組合物亦含有0.2 wt.%表2中所列出之類型之濕法氧化鈾粒子。特定而言，對於拋光組合物1A-1C中所包括之磨料粒子中之每一者，表2列出磨料粒子之中值粒度(「MPS」)及粒度分佈(「PSD」)，如藉由盤式離心機，亦即，藉由CPS盤式離心機型號DC24000UHR所測定。對於包含氧化

銻粒子混合物之拋光組合物1B，表2反映氧化銻粒子之混合物之粒度分佈，如藉由盤式離心機，亦即，藉由CPS盤式離心機型號DC24000UHR所測定。

表2亦列出存在於拋光組合物1A-1C中所包括之磨料粒子表面上之三牙羥基(「表面三牙羥基」)之表面覆蓋度。更特定而言，拋光組合物1A-1C中所包括之磨料粒子根據存在於粒子表面上之三牙羥基之含量表徵。存在於粒子表面上之三牙羥基之量根據本文所描述之程序測定。特定而言，酸/鹼滴定用於估算存在於粒子表面上之三牙羥基之量。用 HClO_4 將粒子調節至pH 2.5且隨後用KOH滴定。計算剛好低於pH 6之峰肩之面積且用於測定存在於粒子表面上之三牙羥基之量。將存在於粒子表面上之三牙羥基之量除以粒子之BET表面積以確定三牙羥基之表面覆蓋度(mol/m^2)。拋光組合物1A中所包括之第一磨料粒子具有約 $13 \text{ m}^2/\text{g}$ 之BET表面積；拋光組合物1B中所包括之第一磨料粒子具有約 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 之BET表面積；拋光組合物1B中所包括之第二磨料粒子具有約 $13 \text{ m}^2/\text{g}$ 之BET表面積；且拋光組合物1C中所包括之第一磨料粒子具有約 $30.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 之BET表面積。

表2亦列出拋光組合物1A-1C中所包括之磨料粒子之拉曼光譜上在約 458 cm^{-1} 處之峰之強度與在約 583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率(「峰比率」)。更特定而言，根據本文所描述之程序測定拋光組合物1A-1C中所包括之粒子之在約 458 cm^{-1} 處之峰之強度與在約 583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率。特定而言，離心粒子，移除上清液且在 60°C 下乾燥粒子隔夜。在乾粉上使用 532 nm 雷射收集拉曼光譜。

表2：磨料粒子之粒度及表面特徵

拋光組合物	第一磨料粒子			第二磨料粒子			PSD (nm)
	MPS (nm)	表面三牙 羥基 (mol/m ²)	峰比率	MPS (nm)	表面三牙 羥基 (mol/m ²)	峰比率	
1A (比較例)	103	0	229.3	--	--	--	約200
1B (比較例)	54	1.76×10^{-6}	71.4	103	0	229.3	約200
1C (本發明)	73	2.3×10^{-5}	54.8	--	--	--	約380

圖1說明拋光組合物1A-1C中所包括之不同類型之濕法氧化鈰粒子所展現之中值粒度及粒度分佈差異。特定而言，圖1說明以下各者之中值粒度及粒度分佈：(1)具有約103 nm之中值粒度及約200 nm之粒度分佈之濕法氧化鈰粒子(亦即，拋光組合物1A中所包括之比較性氧化鈰粒子)，(2)具有約54 nm之中值粒度之濕法氧化鈰粒子與具有約103 nm之中值粒度之濕法氧化鈰粒子的混合物，其中氧化鈰粒子混合物具有約200 nm之粒度分佈(亦即，拋光組合物1B中所包括之比較性氧化鈰粒子)，及(3)具有約73 nm之中值粒度及約380 nm之粒度分佈之濕法氧化鈰粒子(亦即，拋光組合物1C中所包括之根據本發明之第一磨料粒子)。如圖1中所示，相比於拋光組合物1A及1B中所包括之比較性氧化鈰粒子之粒度分佈，拋光組合物1C中所包括之根據本發明之第一磨料粒子展現寬得多的粒度分佈，儘管拋光組合物1B包括具有兩種不同中值粒度之氧化鈰粒子之混合物。

圖2說明具有約103 nm之中值粒度及約200 nm之粒度分佈之濕法氧化鈰粒子(亦即，拋光組合物1A中所包括之比較性氧化鈰粒子)的滴定曲線以及具有約73 nm之中值粒度且具有約380 nm之粒度分佈之濕法氧化鈰粒子(亦即，拋光組合物1C中所包括之根據本發明之第一磨料粒子)的滴定曲線。特定而言，圖2繪製針對根據本發明之第一磨料粒子及比較性氧化鈰粒子之pH相對於KOH體積(mL)。

圖3說明圖2中所示之滴定曲線之正規化一階導數。更特定而言，圖3說明根據本發明之第一磨料粒子及比較性氧化鈾粒子之滴定曲線之正規化一階導數。如圖3中所示，比較性氧化鈾粒子之滴定曲線之正規化一階導數展示在約pH 7處之僅一個峰，表明所量測之唯一物質為水之去質子化。相比之下，根據本發明之第一磨料粒子之滴定曲線之正規化一階導數展示兩個峰：剛好低於pH 6之峰肩及在約pH 7下之水之去質子化之主峰。剛好低於pH 6之峰肩對應於存在於根據本發明之第一磨料粒子之表面上之三牙羥基。

圖4說明具有73 nm之中值粒度及380 nm之粒度分佈之濕法氧化鈾粒子(亦即，拋光組合物1C中所包括之根據本發明之第一磨料粒子)之拉曼光譜。如圖4中所示，光譜中之大多數主峰在對應於Ce-O振動之約 458 cm^{-1} 處存在。圖4亦說明在約 583 cm^{-1} 處之較小峰，其對表面缺陷度敏感且隨著粒子表面上缺陷增加而強度提高。

圖5說明三批具有約73 nm之中值粒度且具有約380 nm之粒度分佈之濕法氧化鈾粒子(亦即，三批根據本發明之第一磨料粒子)之拉曼光譜上約 458 cm^{-1} 處之峰之強度與約 583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率。第1批第一磨料粒子包括於拋光組合物1C中。圖5亦說明具有約103 nm之中值粒度及約200 nm之粒度分佈之濕法氧化鈾粒子(亦即，拋光組合物1A中所包括之比較性氧化鈾粒子)之拉曼光譜上約 458 cm^{-1} 處之峰之強度與約 583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率。如圖5中所示，拉曼光譜上約 458 cm^{-1} 處之峰之強度與約 583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率如下：

表3：藉由拉曼光譜法之於粒子表面上之缺陷之特徵化

氧化鈾粒子	在 458 cm^{-1} 處之峰之強度	在 583 cm^{-1} 處之峰之強度	約 458 cm^{-1} 處之峰之強度與約 583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率
第一磨料粒子-第1批	9482.7	173.1	54.8
第一磨料粒子-第2批	19688.2	381.1	51.7
第一磨料粒子-第3批	6336.1	116.5	54.4
比較性氧化鈾粒子	16420.6	71.6	229.3

如圖5及表3所說明，相比於約 458 cm^{-1} 處之峰之強度與約 583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率較大之比較性氧化鈾粒子，根據本發明之第一磨料粒子之約 458 cm^{-1} 處之峰之強度與約 583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率較小。因此，圖5說明根據本發明之第一磨料粒子在粒子表面上具有更高量之缺陷。

在相同拋光條件下，用拋光組合物1A-1C拋光TEOS毯覆式晶圓。特定而言，在Mirra™拋光器(Applied Materials)上用IC 1010™墊(Dow Chemical)拋光晶圓。拋光參數如下：20.68 kPa (3 psi)下壓力、100 rpm壓板速度、85 rpm頭速度及150 mL/min拋光流速。在拋光後，測定毯覆式TEOS之移除速率，以Å/min計。結果概述於表4中。

TEOS圖案晶圓亦用拋光組合物1B及1C拋光。TEOS圖案晶圓具有50%密度之 $500\text{ }\mu\text{m}$ 特徵尺寸。在相同拋光條件下，用拋光組合物1A及1B拋光TEOS圖案晶圓。特定而言，在Reflexion™拋光器(Applied Materials)上用IC 1010™墊(Dow Chemical)拋光晶圓。拋光參數如下：12.41 kPa (1.8 psi)下壓力、126 rpm壓板速度、125 rpm頭速度及200 mL/min拋光流速。在拋光55秒(「55 s」)，拋光60秒(「60 s」)，拋光65秒(「65 s」)及拋光70秒(「70 s」)之後，測定剩餘TEOS梯級高度(Å)及溝槽損失(Å)。結果概述於表4中。

表4：隨磨料粒子變化之毯覆式氧化矽移除速率、溝槽損失及剩餘氧化矽梯級高度

拋光組合物	毯覆式 TEOS移 除速率 (Å/min)	溝槽損失 (Å)				剩餘TEOS梯級高度 (Å)			
		55 s	60 s	65 s	70 s	55 s	60 s	65 s	70 s
1A (比較例)	3697	--	--	--	--	--	--	--	--
1B (比較例)	4881	--	--	493	1028	--	--	1860	784
1C (本發明)	7365	163	278	871	--	2223	1771	759	--

此等結果表明，包含根據本發明之第一磨料粒子之拋光組合物在拋光包含氧化矽層(亦即，TEOS)之基板方面尤其有效。特定而言，拋光組合物1C展現明顯大於由拋光組合物1A及1B提供之毯覆式TEOS移除速率之毯覆式TEOS移除速率，該等拋光組合物1A及1B不含有根據本發明之第一磨料粒子，但含有具有明顯小於300 nm之粒度分佈之濕法氧化鈾粒子。因此，此等結果表明具有較寬粒度分佈及最佳化表面化學之濕法氧化鈾粒子所提供之移除速率改良。

此等結果進一步表明，包含根據本發明之第一磨料粒子之拋光組合物提供改良之平坦化效率。圖6及表4說明拋光組合物1B及1C之溝槽損失(Å)與剩餘梯級高度(Å)之間的關係。特定而言，圖6說明針對包括具有約73 nm之中值粒度及約380 nm之粒度分佈之濕法氧化鈾粒子之拋光組合物1C以及針對包括具有約54 nm之中值粒度之濕法氧化鈾粒子與具有約103 nm之中值粒度之氧化鈾粒子的混合物之拋光組合物1B (其中氧化鈾粒子之混合物具有約200 nm之粒度分佈)的剩餘梯級高度(Å)相對於溝槽損失(Å)。如圖6中所示，隨著拋光進行且隨著剩餘梯級高度減少，拋光組合物1C展現較低溝槽損失。因此，此等結果表明，相比於拋光組合物1B，拋光組合物1C提供平坦化效率改良。

實例2

此實例表明包括根據本發明之第一磨料粒子及添加劑之拋光組合物之有效性，該添加劑為羧酸單體、磺化單體或膦酸化單體與丙烯酸酯之陰離子共聚物、聚乙烯吡咯啉酮或聚乙烯醇。

四乙氧基矽烷(TEOS)毯覆式晶圓用四種拋光組合物(亦即，拋光組合物2A-2D)拋光。拋光組合物2A-2D中之每一者含有0.285 wt.%具有約73 nm之中值粒度、約380 nm之粒度分佈、約 2.3×10^{-5} mol/m²之三牙羥基之表面覆蓋度及拉曼光譜上約54.8之約458 cm⁻¹處之峰之強

度與約 583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率的濕法氧化鈾粒子。拋光組合物2A-2D中之每一者亦含有500 ppm吡啶甲酸及水且使用三乙醇胺將pH調節至pH 4.0。拋光組合物2B-2D亦含有表5中所列出之類型及量之2-羥乙基甲基丙烯酸及甲基丙烯酸之共聚物。特定而言，表5報導陰離子共聚物中所包括之2-羥乙基甲基丙烯酸與甲基丙烯酸之比率。

TEOS圖案晶圓亦用拋光組合物2A-2D拋光50秒。TEOS圖案晶圓具有50%密度之 $500\text{ }\mu\text{m}$ 特徵尺寸。在相同拋光條件下，用拋光組合物2A-2D拋光TEOS毯覆式晶圓及TEOS圖案晶圓。特定而言，在Mirra™拋光器(Applied Materials)上用IC 1010™墊(Dow Chemical)拋光晶圓。拋光參數如下：20.68 kPa (3 psi)下壓力、100 rpm壓板速度、85 rpm頭速度及150 mL/min拋光流速。在拋光後，測定毯覆式TEOS及圖案TEOS之移除速率($\text{\AA}/\text{min}$)、溝槽損失($\text{\AA}$)及剩餘TEOS梯級高度($\text{\AA}$)。結果概述於表5中。

表5：隨陰離子共聚物添加劑變化之毯覆式及圖案氧化矽移除速率、溝槽損失及剩餘氧化矽梯級高度

拋光組合物	陰離子共聚物		毯覆式 TEOS移除 速率 ($\text{\AA}/\text{min}$)	圖案TEOS 移除速率 ($\text{\AA}/\text{min}$)	溝槽損失 ($\text{\AA}$)	剩餘TEOS 梯級高度 ($\text{\AA}$)
	比率	量 (ppm)				
2A (本發明)	--	0	8022	10158	1754	1318
2B (本發明)	90:10	250	7670	9452	1370	1526
2C (本發明)	80:20	250	8017	9560	1457	1518
2D (本發明)	70:30	250	8114	9367	1078	1300

此等結果表明，視情況當與陰離子共聚物組合使用時，包含根據本發明之第一磨料粒子之拋光組合物在拋光包含氧化矽層(亦即，TEOS)之基板方面尤其有效。特定而言，拋光組合物2A-2D中之每一者展現較高毯覆式及圖案TEOS移除速率。因此，此等結果表明根據

本發明之第一磨料粒子，亦即，具有較寬粒度分佈及最佳化表面化學之濕法氧化鈾粒子所提供之所需移除速率。

此等結果進一步表明，當與陰離子共聚物組合使用時，包含根據本發明之第一磨料粒子之拋光組合物提供改良之平坦化效率。特定而言，拋光組合物2D展現僅略微低於拋光組合物2A之圖案TEOS移除速率之圖案TEOS移除速率，但拋光組合物2D展現在接近700 Å之溝槽損失改良之情況下相當的剩餘梯級高度。另外，拋光組合物2B及2C展示相比於拋光組合物2A之溝槽損失之顯著改良。

實例3

此實例表明包括根據本發明之第一磨料粒子及為非離子聚合物之添加劑之拋光組合物的有效性。

四乙氧基矽烷(TEOS)毯覆式晶圓用五種拋光組合物(亦即，拋光組合物3A-3E)拋光60秒。拋光組合物3A-3E中之每一者含有0.285 wt.%具有約73 nm之中值粒度、約380 nm之粒度分佈、約 2.3×10^{-5} mol/m²之三牙羥基之表面覆蓋度及拉曼光譜上約54.8之約458 cm⁻¹處之峰之強度與約583 cm⁻¹處之峰之強度的比率的濕法氧化鈾粒子。另外，拋光組合物3A-3E中之每一者含有500 ppm吡啶甲酸及水且使用三乙醇胺將pH調節至pH 4.0。拋光組合物3B-3E亦含有呈表6中所列出之量的非離子聚合物添加劑，亦即，具有40,000之分子量之聚乙烯吡咯啶酮。

TEOS圖案晶圓亦用拋光組合物3A及3D拋光50秒。TEOS圖案晶圓具有50%密度之500 μm特徵尺寸。在相同拋光條件下，拋光TEOS毯覆式晶圓及TEOS圖案晶圓。特定而言，在Reflexion™拋光器(Applied Materials)上用IC 1010™墊(Dow Chemical)拋光晶圓。拋光參數如下：22.06 kPa (3.2 psi)下壓力、125 rpm壓板速度、126 rpm頭速度及200 mL/min拋光流速。在拋光後，測定毯覆式及圖案TEOS之移

除速率($\text{\AA}/\text{min}$)、溝槽損失($\text{\AA}$)及剩餘TEOS梯級高度($\text{\AA}$)。結果概述於表6中。

表6：隨非離子聚合物添加劑變化之毯覆式及圖案氧化矽移除速率、溝槽損失及剩餘氧化矽梯級高度

拋光組合物	非離子聚合物之量 (ppm)	毯覆式TEOS移除速率 ($\text{\AA}/\text{min}$)	圖案TEOS 移除速率 ($\text{\AA}/\text{min}$)	溝槽損失 ($\text{\AA}$)	剩餘TEOS 梯級高度 ($\text{\AA}$)
3A (本發明)	0	9448	12193	376	533
3B (本發明)	10	9389	--	--	--
3C (本發明)	25	9187	--	--	--
3D (本發明)	75	8354	9084	243	453
3E (本發明)	100	8339	--	--	--

此等結果表明，視情況當與非離子聚合物組合使用時，包含根據本發明之第一磨料粒子之拋光組合物在拋光包含氧化矽層(亦即，TEOS)之基板方面尤其有效。特定而言，拋光組合物3A-3E展現較高毯覆式TEOS移除速率，且拋光組合物3A及3D展現較高圖案TEOS移除速率。

此等結果進一步表明，當與非離子聚合物組合使用時，包含根據本發明之第一磨料粒子之拋光組合物提供改良之平坦化效率。特定而言，拋光組合物3D展現略微低於拋光組合物3A之圖案TEOS移除速率之圖案TEOS移除速率，但拋光組合物3D展現相比於拋光組合物3A溝槽損失及剩餘梯級高度之顯著改良。

實例4

此實例表明包括根據本發明之第一磨料粒子及為矽烷之添加劑之拋光組合物的有效性。

四乙氧基矽烷(TEOS)毯覆式晶圓用三種拋光組合物(亦即，拋光組合物4A-4C)拋光。拋光組合物4A-4C中之每一者含有0.285 wt.%具

有約73 nm之中值粒度、約380 nm之粒度分佈、約 2.3×10^{-5} mol/m²之三牙羥基之表面覆蓋度及拉曼光譜上約54.8之約458 cm⁻¹處之峰之強度與約583 cm⁻¹處之峰之強度的比率的濕法氧化鈾粒子。另外，拋光組合物4A-4C中之每一者含有500 ppm吡啶甲酸及水且使用三乙醇胺將pH調節至pH 4.0。拋光組合物4B及4C亦含有呈表7中所列出之量的矽烷添加劑，亦即，胺基丙基矽烷三醇。

TEOS圖案晶圓亦用拋光組合物4A-4C拋光50秒。TEOS圖案晶圓具有50%密度之500 μm特徵尺寸。在相同拋光條件下，用拋光組合物4A-4C拋光TEOS毯覆式晶圓及TEOS圖案晶圓。特定而言，在Mirra™拋光器(Applied Materials)上用IC 1010™墊(Dow Chemical)拋光晶圓。拋光參數如下：20.68 kPa (3 psi)下壓力、100 rpm壓板速度、85 rpm頭速度及150 mL/min拋光流速。在拋光後，測定毯覆式及圖案TEOS之移除速率(Å/min)、溝槽損失(Å)及剩餘TEOS梯級高度(Å)。結果概述於表7中。

表7：隨矽烷添加劑變化之毯覆式及圖案氧化矽移除速率、溝槽損失及剩餘氧化矽梯級高度

拋光組合物	矽烷之量 (ppm)	毯覆式TEOS移 除速率 (Å/min)	圖案TEOS 移除速率 (Å/min)	溝槽損失 (Å)	剩餘TEOS 梯級高度 (Å)
4A (本發明)	0	8092	10475	1418	745
4B (本發明)	10	4641	10314	1249	707
4C (本發明)	50	2946	9763	703	622

此等結果表明，視情況當與矽烷組合使用時，包含根據本發明之第一磨料粒子之拋光組合物在拋光包含氧化矽層(亦即，TEOS)之基板方面尤其有效。特定而言，拋光組合物4A-4C展現較高圖案TEOS移除速率。另外，此等結果表明拋光組合物4B及4C之「自阻止」特性，該等拋光組合物4B及4C具有與拋光組合物4A之圖案TEOS

移除速率相當的圖案TEOS移除速率，但其亦具有相比於拋光組合物4A較低的毯覆式TEOS移除速率。換言之，拋光組合物4B及4C首先以非常高的移除速率拋光圖案TEOS且在到達毯覆式TEOS後，展現降低的移除速率，從而防止非所需溝槽損失。如表7所說明，拋光組合物4B及4C中之每一者展現與拋光組合物4A之溝槽損失相比較低的溝槽損失。

此等結果進一步表明，當與矽烷組合使用時，包含根據本發明之第一磨料粒子之拋光組合物提供改良之平坦化效率。特定而言，拋光組合物4B及4C展現與拋光組合物4A之圖案TEOS移除速率類似的圖案TEOS移除速率，但拋光組合物4B及4C展現相比於拋光組合物4A溝槽損失及剩餘梯級高度之改良。

實例5

此實例表明包括根據本發明之第一磨料粒子及為官能化吡啶之N-氧化物之添加劑之拋光組合物的有效性。

四乙氧基矽烷(TEOS)圖案晶圓用兩種拋光組合物(亦即，拋光組合物5A及5B)拋光。拋光組合物5A及5B中之每一者含有具有約73 nm之中值粒度、約380 nm之粒度分佈、約 2.3×10^{-5} mol/m²之三牙羥基之表面覆蓋度及拉曼光譜上約54.8之約458 cm⁻¹處之峰之強度與約583 cm⁻¹處之峰之強度的比率的濕法氧化鈾粒子。拋光組合物5A及5B中之每一者亦含有吡啶甲酸及水且使用三乙醇胺將pH調節至pH 4.0。特定而言，拋光組合物5A含有0.285 wt.%濕法氧化鈾粒子及500 ppm吡啶甲酸，而拋光組合物5B含有0.2 wt.%濕法氧化鈾粒子及350 ppm吡啶甲酸。拋光組合物5B亦含有50 ppm吡啶甲酸N-氧化物。

TEOS圖案晶圓用拋光組合物5A及5D拋光50秒。TEOS圖案晶圓具有50%密度之500 μm特徵尺寸。在相同拋光條件下，用拋光組合物5A及5B拋光TEOS圖案晶圓。特定而言，在Mirra™拋光器(Applied

Materials)上用IC 1010™墊(Dow Chemical)拋光晶圓。拋光參數如下：20.68 kPa (3 psi)下壓力、100 rpm壓板速度、85 rpm頭速度及150 mL/min拋光流速。在拋光後，測定TEOS移除速率(Å/min)及剩餘TEOS梯級高度(Å)。結果概述於表8中。

表8：隨吡啶甲酸N-氧化物添加劑變化之圖案氧化矽移除速率及剩餘氧化矽梯級高度

拋光組合物	吡啶甲酸N-氧化物之量 (ppm)	圖案TEOS移除速率 (Å/min)	剩餘TEOS梯級高度 (Å)
5A (本發明)	0	10532	674
5B (本發明))	50	10536	270

此等結果表明，視情況當與官能化吡啶之N-氧化物組合使用時，包含根據本發明之第一磨料粒子之拋光組合物在拋光包含氧化矽層(亦即，TEOS)之基板方面尤其有效。特定而言，拋光組合物5A及5B中之每一者展現較高圖案TEOS移除速率。

此等結果進一步表明，當與官能化吡啶之N-氧化物組合使用時，包含根據本發明之第一磨料粒子之拋光組合物提供改良之平坦化效率。特定而言，拋光組合物5B展現與拋光組合物5A所提供之圖案TEOS移除速率相當的圖案TEOS移除速率，但拋光組合物5B展現相比於拋光組合物5A剩餘梯級高度之實質性改良。

實例6

此實例表明包括根據本發明之第一磨料粒子及為澱粉之添加劑之拋光組合物的有效性。

四乙氧基矽烷(TEOS)圖案晶圓用兩種拋光組合物(亦即，拋光組合物6A及6B)拋光。拋光組合物6A及6B中之每一者含有0.285 wt.%具有約73 nm之中值粒度、約380 nm之粒度分佈、約 2.3×10^{-5} mol/m²之三牙羥基之表面覆蓋度及拉曼光譜上約54.8之約458 cm⁻¹處之峰之強

度與約583 cm⁻¹處之峰之強度的比率的濕法氧化鈽粒子。另外，拋光組合物6A及6B中之每一者含有500 ppm吡啶甲酸及水且使用三乙醇胺將pH調節至pH 4.0。拋光組合物6B亦含有250 ppm澱粉。

TEOS圖案晶圓用拋光組合物6A拋光50秒且用拋光組合物6B拋光80秒。TEOS圖案晶圓具有50%密度之500 μm特徵尺寸。在相同拋光條件下，用拋光組合物6A及6B拋光TEOS圖案晶圓。特定而言，在Mirra™拋光器(Applied Materials)上用IC 1010™墊(Dow Chemical)拋光晶圓。拋光參數如下：20.68 kPa (3 psi)下壓力、100 rpm壓板速度、85 rpm頭速度及150 mL/min拋光流速。在拋光後，測定TEOS移除速率(Å/min)及剩餘TEOS梯級高度(Å)。結果概述於表9中。

表9：隨澱粉添加劑變化之圖案氧化矽移除速率及剩餘氧化矽梯級高度

拋光組合物	圖案TEOS移除速率 (Å/min)	剩餘TEOS梯級高度 (Å)
6A (本發明)	10532	674
6B (本發明)	9700	64

此等結果表明，視情況當與澱粉組合使用時，包含根據本發明之第一磨料粒子之拋光組合物在拋光包含氧化矽層(亦即，TEOS)之基板方面尤其有效。特定而言，拋光組合物6A及6B中之每一者展現較高圖案TEOS移除速率。

此等結果進一步表明，當與澱粉組合使用時，包含根據本發明之第一磨料粒子之拋光組合物提供改良之平坦化效率。特定而言，拋光組合物6B展現僅略微低於拋光組合物6A所提供之圖案TEOS移除速率之圖案TEOS移除速率，但拋光組合物6B展現相比於拋光組合物6A剩餘梯級高度之顯著改良。

實例7

此實例表明包括根據本發明之第一磨料粒子及為環糊精之添加劑之拋光組合物的有效性。

四乙氧基矽烷(TEOS)圖案晶圓用五種拋光組合物(亦即，拋光組合物7A-7E)拋光50秒。拋光組合物7A-7E中之每一者含有0.285 wt.%具有約73 nm之中值粒度、約380 nm之粒度分佈、約 2.3×10^{-5} mol/m²之三牙羥基之表面覆蓋度及拉曼光譜上約54.8之約458 cm⁻¹處之峰之強度與約583 cm⁻¹處之峰之強度的比率的濕法氧化銻粒子。拋光組合物7A-7E中之每一者亦含有500 ppm吡啶甲酸及水且使用三乙醇胺將pH調節至pH 4.0。拋光組合物7B-7E亦含有呈表10中所列出之量的 α 或 β 環糊精。

TEOS圖案晶圓具有50%密度之500 μ m特徵尺寸。在相同拋光條件下，用拋光組合物7A-7E拋光TEOS圖案晶圓。特定而言，在Mirra™拋光器(Applied Materials)上用IC 1010™墊(Dow Chemical)拋光晶圓。拋光參數如下：20.68 kPa (3 psi)下壓力、100 rpm壓板速度、85 rpm頭速度及150 mL/min拋光流速。在拋光後，測定TEOS移除速率(Å/min)及剩餘TEOS梯級高度(Å)。結果概述於表10中。

表10：隨澱粉添加劑變化之圖案氧化矽移除速率及剩餘氧化矽梯級高度

拋光組合物	環糊精之類型	環糊精之量(ppm)	圖案TEOS移除速率(Å/min)	剩餘TEOS梯級高度(Å)
7A (本發明)	--	--	10532	674
7B (本發明)	α	35	10479	528
7C (本發明)	α	250	10640	653
7D (本發明)	β	35	10484	592
7E (本發明)	β	250	10631	668

此等結果表明，視情況當與環糊精組合使用時，包含根據本發

明之第一磨料粒子之拋光組合物在拋光包含氧化矽層(亦即，TEOS)之基板方面尤其有效。特定而言，拋光組合物7A-7E中之每一者展現較高圖案TEOS移除速率。

此等結果進一步表明，當與環糊精組合使用時，包含根據本發明之第一磨料粒子之拋光組合物提供改良之平坦化效率。特定而言，拋光組合物7B-7E展現與拋光組合物7A所提供之圖案TEOS移除速率相當的圖案TEOS移除速率，但拋光組合物7B-7E展現相比於拋光組合物7A剩餘梯級高度之改良。

本文中所引用之所有參考文獻(包括公開案、專利申請案及專利)均以引用之方式併入本文中，該引用程度就如同各參考文獻個別地且特定地指示以引用之方式併入且其全部內容闡述於本文中。

除非本文另外指示或與上下文明顯矛盾，否則在描述本發明之上下文中(尤其在以下申請專利範圍之上下文中)使用術語「一(a/an)」及「該」及「至少一」及類似參照物應解釋為涵蓋單數及複數兩者。除非本文另外指示或與上下文明顯矛盾，否則應使用後接一或多個項目之清單(例如「A及B中之至少一者」)之術語「至少一者」應解釋為意謂選自所列項目之一個項目(A或B)或所列項目之兩個或兩個以上之任何組合(A及B)。除非另外指示，否則術語「包含(comprising)」、「具有(having)」、「包括(including)」及「含有(containing)」應解釋為開放式術語(亦即，意謂「包括(但不限於)(including, but not limited to)」)。除非本文另外指示，否則本文中數值範圍之敘述僅意欲充當個別提及屬於該範圍之各獨立值之速記方法，且各獨立值併入本說明書中，如同在本文中個別敘述一般。除非本文另外指示或與上下文明顯矛盾，否則本文所描述之所有方法可以任何適合的次序進行。除非另外主張，否則本文所提供之任何及所有實例或例示性語言(例如，「諸如」)之使用僅意欲更好說明本發明而

非限制本發明之範疇。本說明書中之語言不應解釋為指示實踐本發明所必需之任何未主張要素。

本發明之較佳實施例描述於本文中，包括本發明人已知用於實施本發明之最佳模式。在閱讀前文描述之後，彼等較佳實施例的變化對一般熟習此項技術者可變得顯而易見。本發明人期望熟習此項技術者適當時採用此類變化，且本發明人意欲以不同於本文中特定描述之方式實踐本發明。因此，若適用法律允許，則本發明包括在此隨附之申請專利範圍中所敘述之標的物的所有修改及等效物。此外，除非本文另外指示或與上下文明顯矛盾，否則本發明涵蓋上文所描述之要素在其所有可能變化中之任何組合。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種化學機械拋光組合物，其包含：

(a) 第一磨料粒子，其中該等第一磨料粒子為濕法氧化銻粒子，具有約40 nm至約100 nm之中值粒度，以約0.005 wt.%至約2 wt.%之濃度存在於該拋光組合物中且具有至少約300 nm之粒度分佈，其中該等第一磨料粒子具有包含三牙羥基之表面，且其中該等第一磨料粒子具有約 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上之三牙羥基之表面覆蓋度，

(b) 官能化雜環，其選自官能化含氮雜環、官能化含硫雜環、萘甲酸及其組合，其中該官能化雜環係以約100 ppm至約1500 ppm之濃度存在於該拋光組合物中，

(c) pH調節劑，及

(d) 水性載劑，

其中該拋光組合物之pH為約1至約6。

2. 如請求項1之化學機械拋光組合物，其中該等第一磨料粒子之拉曼光譜包含在約 458 cm^{-1} 處之峰及在約 583 cm^{-1} 處之峰，且其中在約 458 cm^{-1} 處之峰之強度與在約 583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率為約100或100以下。

3. 如請求項1之化學機械拋光組合物，其中該等第一磨料粒子係以約0.1 wt.%至約0.5 wt.%之濃度存在於該拋光組合物中。

4. 如請求項1之化學機械拋光組合物，其中該官能化雜環包含選自吡啶甲酸、2-喹啉甲酸及其組合之官能化含氮雜環。

5. 如請求項1之化學機械拋光組合物，其中該pH調節劑係選自烷基胺、醇胺、四級胺氫氧化物、氨及其組合。

6. 如請求項5之化學機械拋光組合物，其中該pH調節劑為三乙醇

胺。

7. 如請求項1之化學機械拋光組合物，其中該拋光組合物之pH為約3.5至約5。

8. 如請求項1之化學機械拋光組合物，其中該拋光組合物進一步包含選自以下各者之添加劑

羧酸單體、磺化單體或磷酸化單體與丙烯酸酯之陰離子共聚物、聚乙烯吡咯啉酮或聚乙烯醇，

非離子聚合物，其中該非離子聚合物為聚乙烯吡咯啉酮或聚乙二醇，

矽烷，其中該矽烷為胺基矽烷、脲基矽烷或縮水甘油基矽烷，

官能化吡啶之N-氧化物，

澱粉，

環糊精，及

其組合，

其中該添加劑係以約25 ppm至約500 ppm之濃度存在於該化學機械拋光組合物中。

9. 如請求項8之化學機械拋光組合物，其中該添加劑係選自2-羥乙基甲基丙烯酸與甲基丙烯酸之共聚物；聚乙烯吡咯啉酮；胺基丙基矽烷三醇；吡啶甲酸N-氧化物；澱粉； α -環糊精、 β -環糊精；及其組合。

10. 如請求項1之化學機械拋光組合物，其中該拋光組合物進一步包含：

陽離子聚合物，其中該陽離子聚合物為四級胺，且其中該陽離子聚合物係以約1 ppm至約250 ppm之濃度存在於該拋光組合物中，及

羧酸，其中該羧酸之pKa為約1至約6，且其中該羧酸係以約25 ppm至約500 ppm之濃度存在於該拋光組合物中，

其中該拋光組合物之pH係在該羧酸之pKa的約2個單位內。

11. 如請求項10之化學機械拋光組合物，其中該陽離子聚合物為聚(乙烯基咪唑鎗)。
12. 如請求項10之化學機械拋光組合物，其中該羧酸之pKa為約3.5至約5。
13. 如請求項10之化學機械拋光組合物，其中該羧酸為乙酸。
14. 如請求項1之化學機械拋光組合物，其中該拋光組合物進一步包含選自陽離子聚乙烯醇及陽離子纖維素之陽離子聚合物，且其中該陽離子聚合物係以約1 ppm至約250 ppm之濃度存在於該拋光組合物中。
15. 一種拋光基板之方法，其包含：
 - (i) 提供基板；
 - (ii) 提供拋光墊；
 - (iii) 提供如請求項1之化學機械拋光組合物；
 - (iv) 使該基板與該拋光墊及該化學機械拋光組合物接觸；及
 - (v) 相對於該基板移動該拋光墊及該化學機械拋光組合物以研磨該基板之至少一部分，從而拋光該基板。
16. 一種拋光基板之方法，其包含：
 - (i) 提供基板，其中該基板包含氧化矽層；
 - (ii) 提供拋光墊；
 - (iii) 提供化學機械拋光組合物，其包含：
 - (a) 第一磨料粒子，其中該等第一磨料粒子為濕法氧化鈾粒子，具有約40 nm至約100 nm之中值粒度，以約0.005 wt.%至約2 wt.%之濃度存在於該拋光組合物中且具有至少約300 nm之

粒度分佈，其中該等第一磨料粒子具有包含三牙羥基之表面，且其中該等第一磨料粒子具有約 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上之三牙羥基之表面覆蓋度，

(b) 官能化雜環，其選自官能化含氮雜環、官能化含硫雜環、羧甲酸及其組合，其中該官能化雜環係以約100 ppm至約1500 ppm之濃度存在於該拋光組合物中，

(c) pH調節劑，及

(d) 水性載劑，

其中該拋光組合物之pH為約1至約6；

(iv) 使該基板與該拋光墊及該化學機械拋光組合物接觸；及

(v) 相對於該基板移動該拋光墊及該化學機械拋光組合物以研磨該基板表面上該氧化矽層之至少一部分，從而拋光該基板。

17. 如請求項16之方法，其中該等第一磨料粒子之拉曼光譜包含在約 458 cm^{-1} 處之峰及在約 583 cm^{-1} 處之峰，且其中在約 458 cm^{-1} 處之峰之強度與在約 583 cm^{-1} 處之峰之強度的比率為約100或100以下。
18. 如請求項16之方法，其中該等第一磨料粒子係以約0.1 wt.%至約0.5 wt.%之濃度存在於該拋光組合物中。
19. 如請求項16之方法，其中該官能化雜環包含選自吡啶甲酸、2-喹啉甲酸及其組合之官能化含氮雜環。
20. 如請求項16之方法，其中該pH調節劑係選自烷基胺、醇胺、四級胺氫氧化物、氨及其組合。
21. 如請求項20之方法，其中該pH調節劑為三乙醇胺。
22. 如請求項16之方法，其中該拋光組合物之pH為約3.5至約5。
23. 如請求項16之方法，其中該拋光組合物進一步包含選自以下各者之添加劑

羧酸單體、磺化單體或膦酸化單體與丙烯酸酯之陰離子共聚物、聚乙烯吡咯啉酮或聚乙烯醇，

非離子聚合物，其中該非離子聚合物為聚乙烯吡咯啉酮或聚乙二醇，

矽烷，其中該矽烷為胺基矽烷、脲基矽烷或縮水甘油基矽烷，

官能化吡啶之N-氧化物，

澱粉，

環糊精，及

其組合，

其中該添加劑係以約25 ppm至約500 ppm之濃度存在於該化學機械拋光組合物中。

24. 如請求項23之方法，其中該添加劑係選自2-羥乙基甲基丙烯酸與甲基丙烯酸之共聚物；聚乙烯吡咯啉酮；胺基丙基矽烷三醇；吡啶甲酸N-氧化物；澱粉； α -環糊精、 β -環糊精；及其組合。

25. 如請求項16之方法，其中該拋光組合物進一步包含：

陽離子聚合物，其中該陽離子聚合物為四級胺，且其中該陽離子聚合物係以約1 ppm至約250 ppm之濃度存在於該拋光組合物中，及

羧酸，其中該羧酸之pKa為約1至約6，且其中該羧酸係以約25 ppm至約500 ppm之濃度存在於該拋光組合物中，

其中該拋光組合物之pH係在該羧酸之pKa的約2個單位內。

26. 如請求項25之方法，其中該陽離子聚合物為聚(乙烯基咪唑鎓)。

27. 如請求項25之方法，其中該羧酸之pKa為約3.5至約5。

28. 如請求項27之方法，其中該羧酸為乙酸。

29. 如請求項16之方法，其中該拋光組合物進一步包含選自陽離子

聚乙烯醇及陽離子纖維素之陽離子聚合物，其中該陽離子聚合物係以約1 ppm至約250 ppm之濃度存在於該拋光組合物中。

圖式

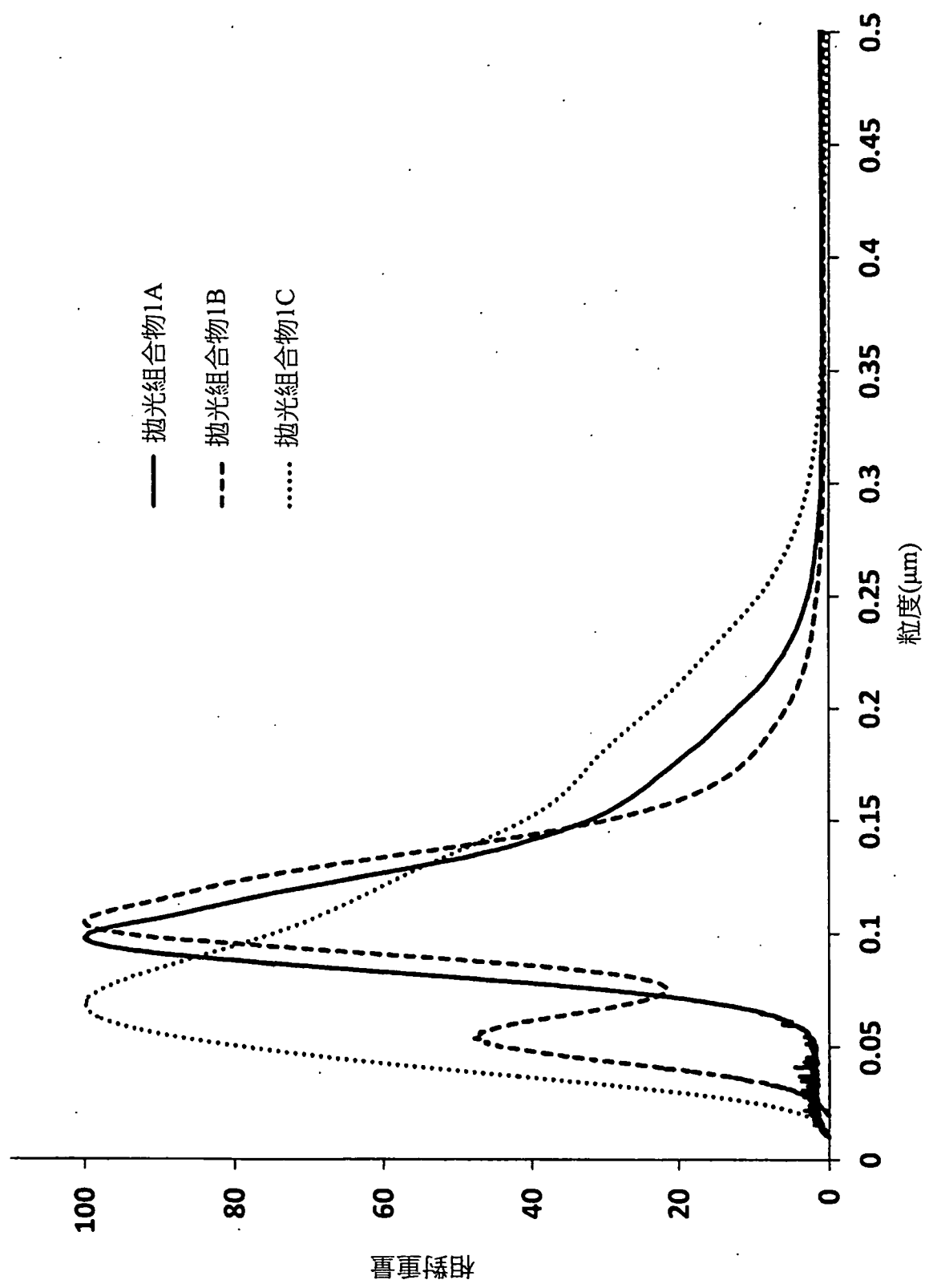


圖1

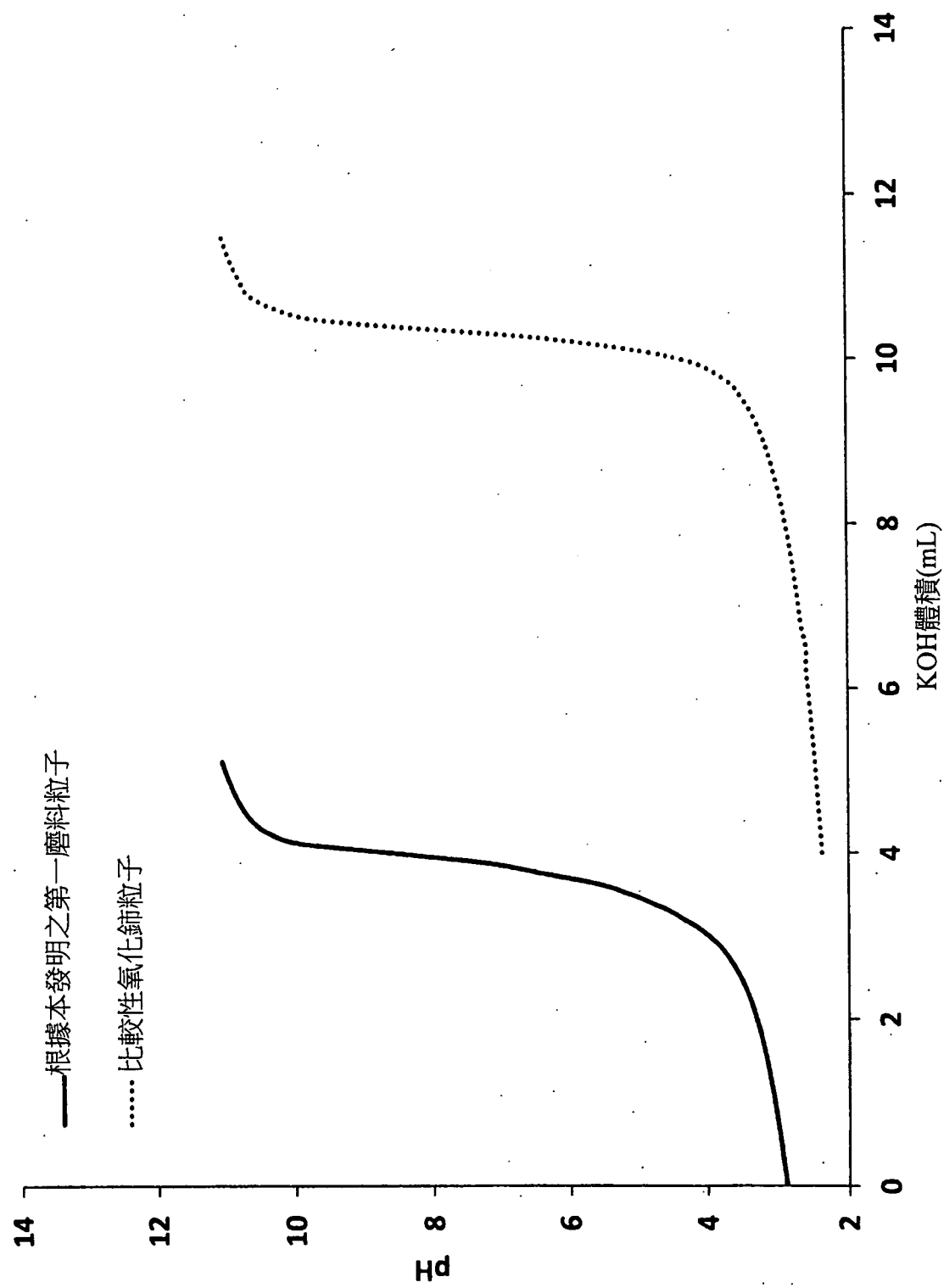


圖2

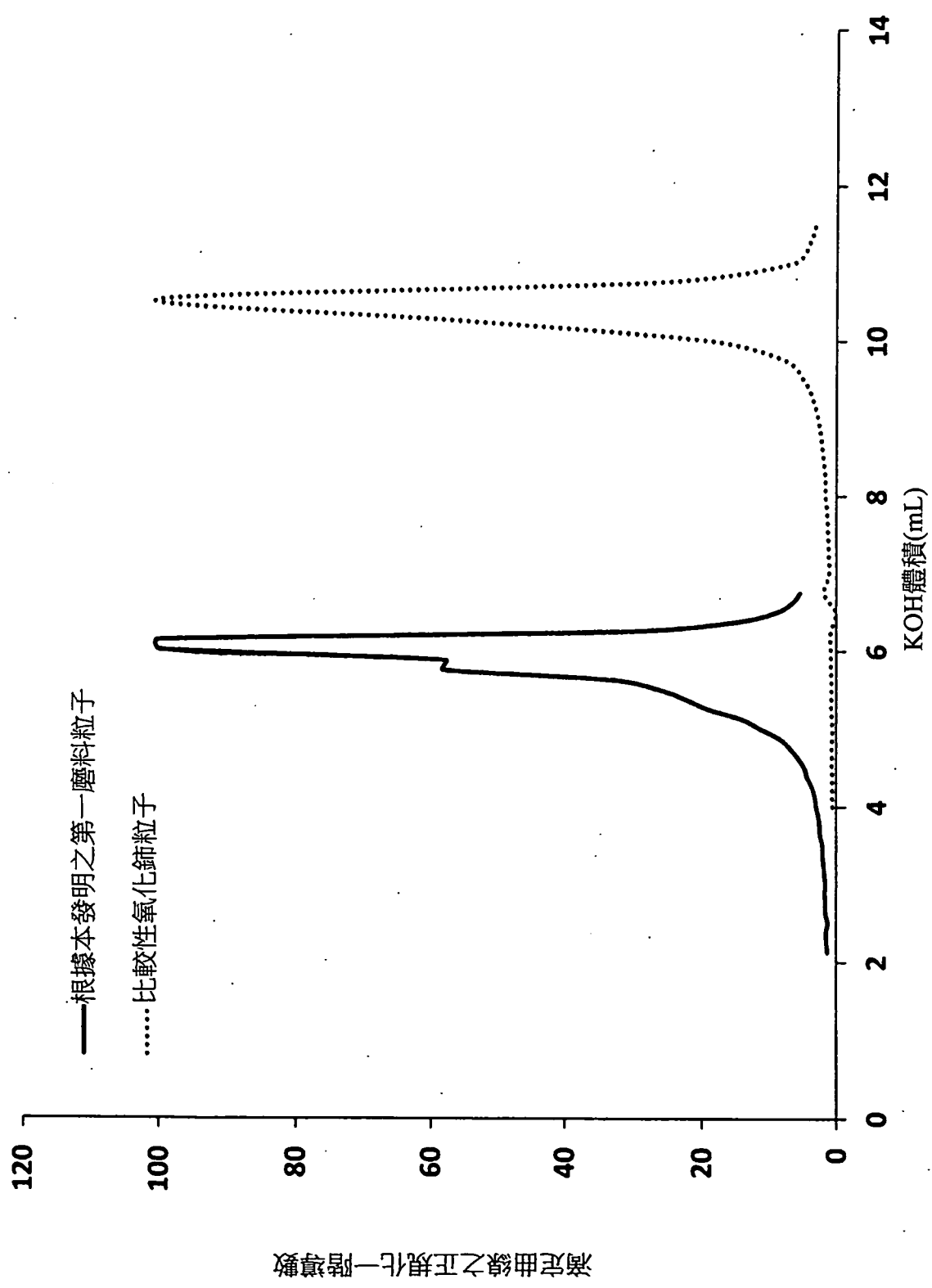


圖3

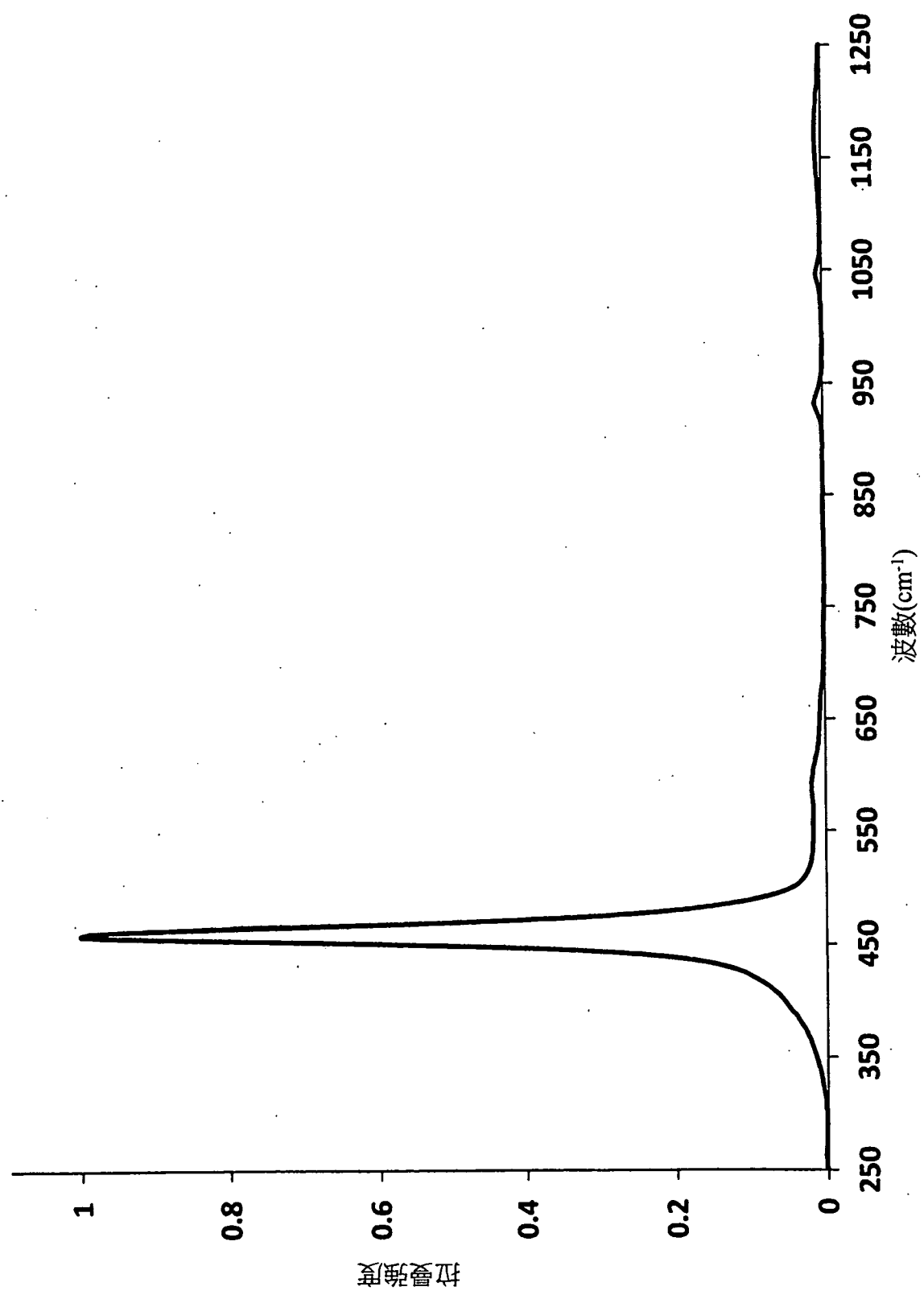


圖4

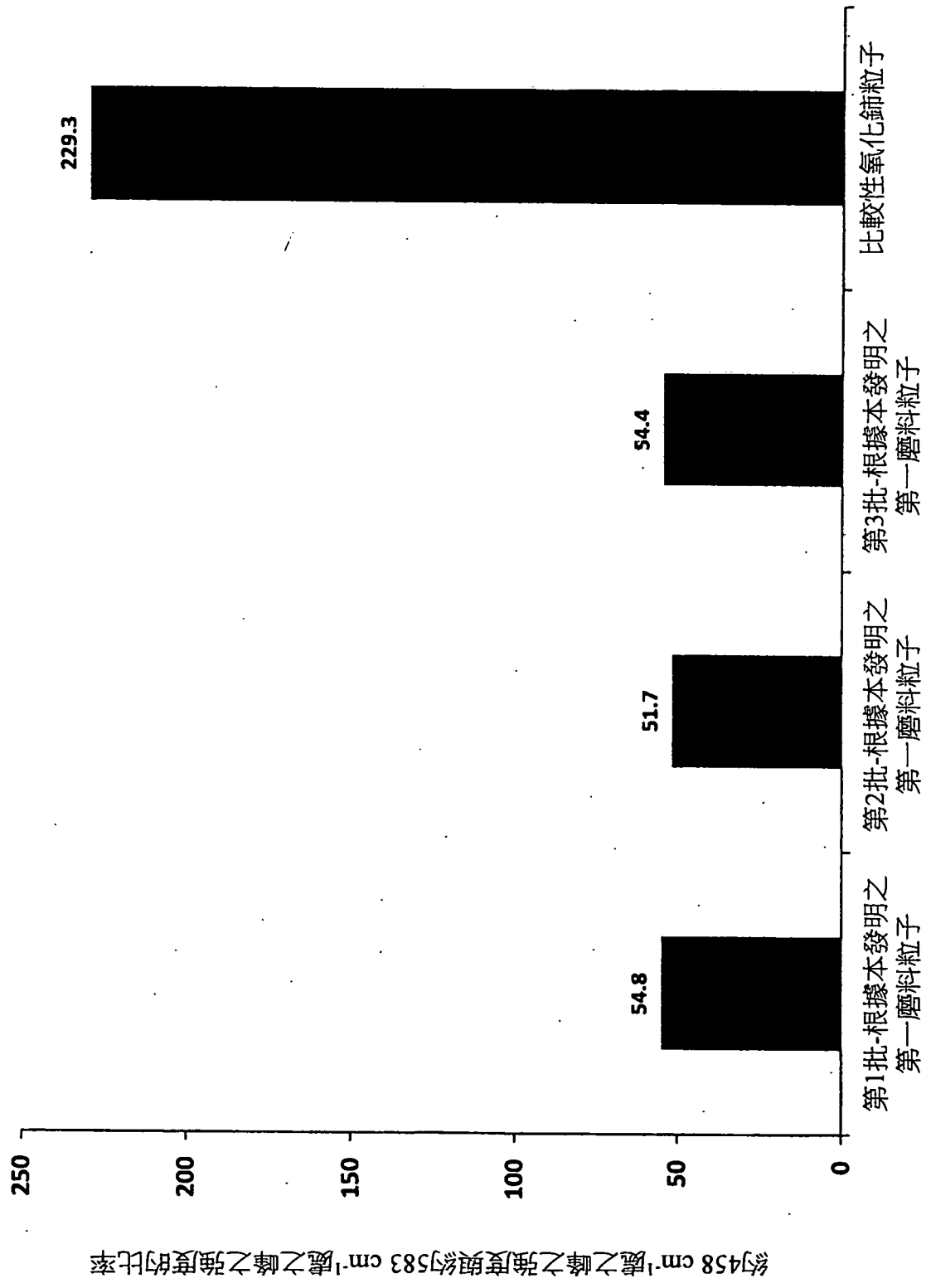


圖5

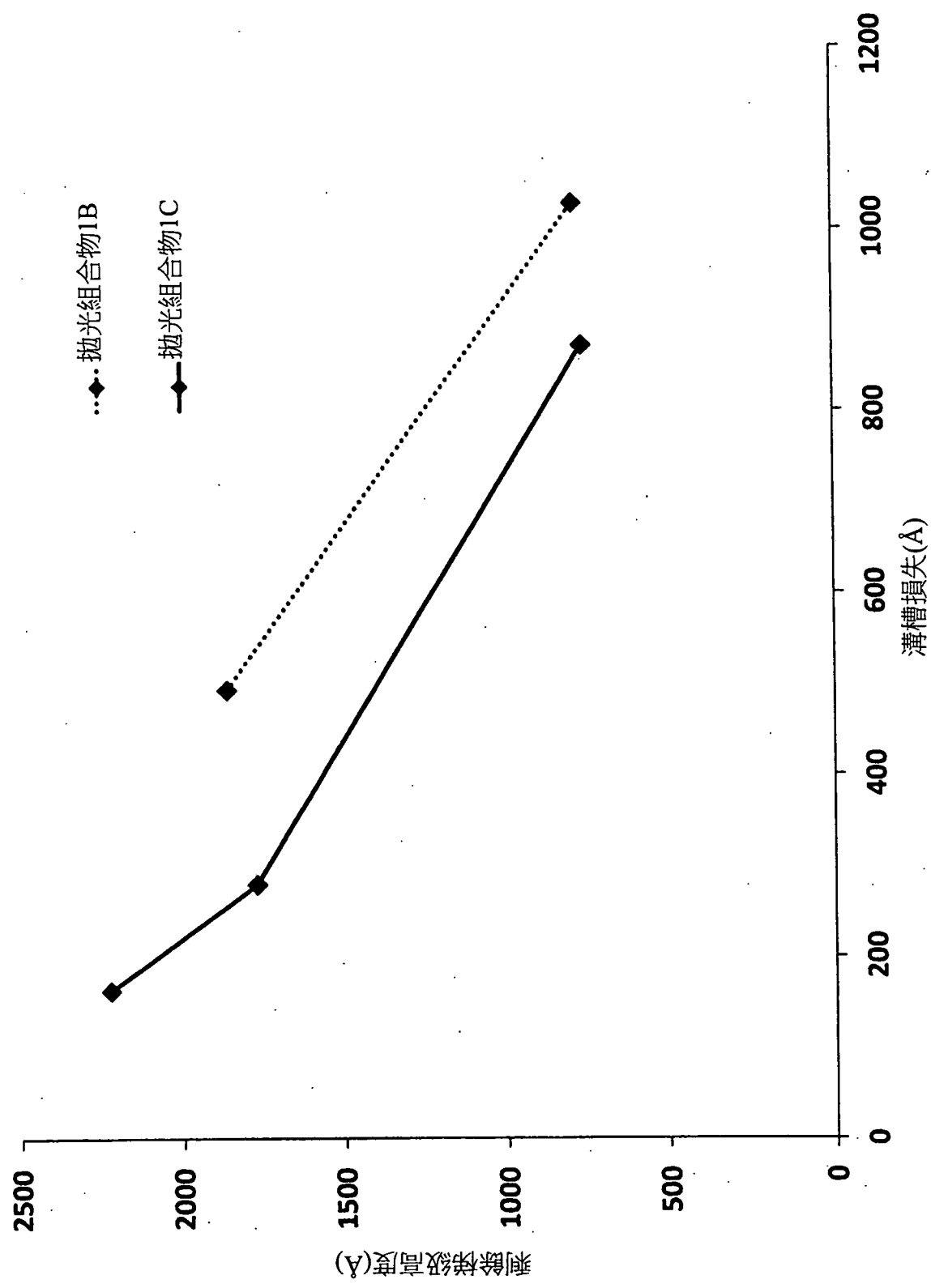


圖6