



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107429121 B

(45)授权公告日 2019.09.03

(21)申请号 201680013859.3

(22)申请日 2016.03.04

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107429121 A

(43)申请公布日 2017.12.01

(30)优先权数据

62/128,802 2015.03.05 US

15/056,198 2016.02.29 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.09.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/020809 2016.03.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/141260 EN 2016.09.09

(73)专利权人 嘉柏微电子材料股份公司

地址 美国伊利诺伊州

(72)发明人 B.赖斯 林越 贾仁合

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 邢岳

(51)Int.Cl.

*G09G 1/02*(2006.01)

*B24B 37/04*(2012.01)

*H01L 21/306*(2006.01)

*G09K 3/14*(2006.01)

*H01L 21/304*(2006.01)

*H01L 21/31*(2006.01)

(56)对比文件

CN 1575325 A,2005.02.02,

CN 1329118 A,2002.01.02,

CN 1077974 A,1993.11.03,

CN 1384170 A,2002.12.11,

CN 1626599 A,2005.06.15,

CN 1849379 A,2006.10.18,

US 2004089634 A1,2004.05.13,

审查员 王聪

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

含有铈土颗粒的抛光组合物及使用方法

(57)摘要

本发明提供包括湿法铈土颗粒及水性载剂的化学机械抛光组合物,所述湿法铈土颗粒具有约25nm至约150nm的中值粒度及约300nm或更高的粒度分布。本发明还提供使用该抛光组合物抛光基板、尤其是包含硅层的基板的方法。

1. 化学机械抛光组合物,其包含:

(a) 湿法铈土颗粒,其具有25nm至150nm的中值粒度及300nm或更高的粒度分布,其中所述湿法铈土颗粒具有包含三齿羟基的表面且具有 $2.0 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 或更高的三齿羟基表面覆盖率,及

(b) 水性载剂。

2. 根据权利要求1所述的化学机械抛光组合物,其中所述湿法铈土颗粒具有40nm至100nm的中值粒度。

3. 根据权利要求1所述的化学机械抛光组合物,其中所述湿法铈土颗粒具有60nm至80nm的中值粒度。

4. 根据权利要求1所述的化学机械抛光组合物,其中所述湿法铈土颗粒具有350nm或更高的粒度分布。

5. 根据权利要求4所述的化学机械抛光组合物,其中所述湿法铈土颗粒具有375nm或更高的粒度分布。

6. 根据权利要求1所述的化学机械抛光组合物,其中所述湿法铈土颗粒具有 $2.0 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 与 $6.0 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 的三齿羟基表面覆盖率。

7. 根据权利要求6所述的化学机械抛光组合物,其中所述湿法铈土颗粒具有 $2.3 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 或更高的三齿羟基表面覆盖率。

8. 根据权利要求1所述的化学机械抛光组合物,其中所述湿法铈土颗粒的拉曼光谱包含位于 $458 \text{cm}^{-1}$ 处的峰及位于 $583 \text{cm}^{-1}$ 处的峰,且其中,该位于 $458 \text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度与该位于 $583 \text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度之比为100或更低。

9. 根据权利要求8所述的化学机械抛光组合物,其中,该位于 $458 \text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度与该位于 $583 \text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度之比为65或更低。

10. 根据权利要求1所述的化学机械抛光组合物,其中所述湿法铈土颗粒以0.1重量%至1重量%的浓度存在于该抛光组合物中。

11. 根据权利要求10所述的化学机械抛光组合物,其中所述湿法铈土颗粒以0.2重量%至0.6重量%的浓度存在于该抛光组合物中。

12. 根据权利要求1所述的化学机械抛光组合物,其进一步包含pH调节剂。

13. 根据权利要求12所述的化学机械抛光组合物,其中该pH调节剂选自烷基胺、醇胺、季胺氢氧化物、氨及其组合。

14. 根据权利要求12所述的化学机械抛光组合物,其中该pH调节剂为三乙醇胺。

15. 根据权利要求1所述的化学机械抛光组合物,其中该抛光组合物的pH为1至6。

16. 根据权利要求15所述的化学机械抛光组合物,其中该抛光组合物的pH为3.5至5。

17. 抛光基板的方法,该方法包括:

(i) 提供基板;

(ii) 提供抛光垫;

(iii) 提供根据权利要求1所述的化学机械抛光组合物;

(iv) 使该基板与该抛光垫及该化学机械抛光组合物接触;及

(v) 使该抛光垫及该化学机械抛光组合物相对于该基板移动以研磨该基板的至少一部分,从而抛光该基板。

18. 抛光基板的方法,该方法包括:

(i) 提供基板,其中该基板包含硅层;

(ii) 提供抛光垫;

(iii) 提供根据权利要求1所述的化学机械抛光组合物;

(iv) 使该基板与该抛光垫及该化学机械抛光组合物接触;及

(v) 使该抛光垫及该化学机械抛光组合物相对于该基板移动以研磨该基板的表面上的该硅层的至少一部分,从而抛光该基板。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中该硅层选自硅氧化物层、硅氮化物层、多晶硅层及其组合。

20. 根据权利要求18所述的方法,其中该硅层为四乙氧基硅烷层。

## 含有钨土颗粒的抛光组合物及使用方法

### 背景技术

[0001] 在集成电路及其它电子器件的制造中,多个导电、半导体及介电的材料层沉积至基板表面上或自基板表面移除。随着材料层依序地沉积至基板上及自基板移除,基板的最上部表面可变得非平坦且需要进行平坦化。对表面进行平坦化或对表面进行“抛光”是这样的工艺,其中,自基板的表面移除材料以形成总体上均匀平坦的表面。平坦化可用于移除不合乎期望的表面形貌(topography)及表面缺陷,诸如粗糙表面、经团聚的材料、晶格损伤、刮痕、以及受污染的层或材料。平坦化也可用于通过移除过量的沉积材料而在基板上形成特征,该沉积材料用于填充所述特征并提供用于后续的加工及金属化水平的均匀表面。

[0002] 用于对基板表面进行平坦化或抛光的组合物及方法在本领域中是公知的。化学机械平坦化或化学机械抛光(CMP)是用于使基板平坦化的常用技术。CMP采用被称为CMP组合物或更简单地被称为抛光组合物(也被称作抛光浆料)的化学组合物以用于自基板选择性地移除材料。典型地,通过使基板的表面与饱含抛光组合物的抛光垫(例如,抛光布或抛光盘)接触而将抛光组合物施加至基板。典型地,通过抛光组合物的化学活性和/或悬浮于抛光组合物中或结合到抛光垫(例如,固定研磨剂式抛光垫)中的研磨剂的机械活性而进一步辅助基板的抛光。

[0003] 随着集成电路尺寸的减小以及芯片(chip)上的集成电路数目的增加,构成所述电路的组件必须更近地安置在一起以便符合典型的芯片上可用的有限空间。电路之间的有效隔离对于确保最佳半导体效能而言是重要的。为此,将浅沟槽蚀刻至半导体基板中且用绝缘材料填充以隔离该集成电路的有源(active)区域。更特定而言,浅沟槽隔离(STI)是这样的制程,其中,在硅基板上形成硅氮化物层,经由蚀刻或光刻形成浅沟槽,且沉积介电层以填充沟槽。由于以此方式形成的沟槽的深度变化,典型地需要在基板的顶部上沉积过量的介电材料以确保所有沟槽的完全填充。介电材料(例如硅氧化物)与基板的下方表面形貌相符。因此,基板表面的特征在于沟槽之间的上覆氧化物的凸起区域,其被称为图案氧化物。图案氧化物的特征在于位于沟槽外的过量氧化物介电材料的台阶高度。典型地,通过CMP制程移除过量的介电材料,这另外提供平坦表面以用于进一步加工。由于图案氧化物被磨除且接近表面的平坦度,则氧化物层被称为毯覆式氧化物。

[0004] 抛光组合物可根据其抛光速率(即,移除速率)及其平坦化效率进行表征。抛光速率是指自基板表面移除材料的速率且通常根据长度(厚度)单位/时间单位(例如,埃(Å)分钟)表示。平坦化效率涉及台阶高度减少与自基板移除的材料量。特定而言,抛光表面(例如抛光垫)首先接触表面的“高点”且必须移除材料以形成平坦表面。在较少材料移除的情况下导致实现平坦表面的制程被认为比需要移除更多材料以实现平坦度的制程更有效。

[0005] 通常,硅氧化物图案的移除速率可被限速以用于STI制程中的介电抛光步骤,且因此需要硅氧化物图案的高移除速率以提高器件产量。然而,若毯覆式移除速率过快,则位于所暴露出的沟槽中的氧化物的过度抛光导致沟槽侵蚀及提高的器件缺陷率。

[0006] 仍需要提供有用的移除速率同时还提供改善的平坦化效率的用于对硅基板、尤其是含硅氧化物的基板进行化学机械抛光的组合物及方法。本发明提供这样的抛光组合物及

方法。本发明的这些及其它优势以及其它的发明特征将自本文中所提供的本发明的描述而明晰。

## 发明内容

[0007] 本发明提供化学机械抛光组合物,其包含(a)具有约25nm至约150nm的中值粒度及约300nm或大于300nm的粒度分布的湿法铈土(氧化铈,ceria)颗粒,及(b)水性载剂。

[0008] 本发明还提供抛光基板的方法,该方法包括(i)提供基板,诸如包含硅层的基板;(ii)提供抛光垫;(iii)提供化学机械抛光组合物,其包含(a)具有约25nm至约150nm的中值粒度及约300nm或大于300nm的粒度分布的湿法铈土颗粒,及(b)水性载剂;(iv)使基板与抛光垫及化学机械抛光组合物接触;及(v)使抛光垫及化学机械抛光组合物相对于基板、诸如基板表面上的硅层移动,以研磨基板的至少一部分,从而抛光基板。

## 具体实施方式

[0009] 本发明提供化学机械抛光组合物,其包含以下物质、基本上由以下物质组成、或者由以下物质组成:(a)具有约25nm至约150nm的中值粒度及约300nm或大于300nm的粒度分布的湿法铈土颗粒,及(b)水性载剂。

[0010] 抛光组合物包含湿法铈土颗粒。湿法铈土颗粒可为任何适合的湿法铈土颗粒。举例而言,湿法铈土颗粒可为沉淀的铈土颗粒或缩合-聚合的铈土颗粒,包括胶体铈土颗粒。

[0011] 湿法铈土颗粒可通过任何适合的制程制得。典型地,在合成根据本发明的湿法铈土颗粒中的第一步骤为使铈土前体溶解于水中。铈土前体可为任何适合的铈土前体且可包括具有任何适合的电荷的铈土盐(ceria salt),例如 $\text{Ce}^{3+}$ 或 $\text{Ce}^{4+}$ 。适合的铈土前体包括例如硝酸铈III、硝酸铈IV铵、碳酸铈III、硫酸铈IV及氯化铈III。优选地,铈土前体为硝酸铈III。

[0012] 典型地,提高铈土前体溶液的pH以形成无定形的 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 。溶液pH可提高至任何适合的pH。举例而言,溶液pH可提高至约10或10以上的pH,例如约10.5或10.5以上的pH,约11或11以上的pH,或约12或12以上的pH。典型地,溶液将具有约14或14以下的pH,例如约13.5或13.5以下的pH,或约13或13以下的pH。可使用任何适合的碱来提高溶液pH。适合的碱包括例如KOH、NaOH、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 及氢氧化四甲铵。有机碱,诸如乙醇胺及二乙醇胺也为适合的。随着pH提高及无定形 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 形成,溶液将变为白色且混浊的。

[0013] 铈土前体溶液典型地混合若干小时。举例而言,溶液可混合约1小时或1小时以上,例如约2小时或2小时以上,约4小时或4小时以上,约6小时或6小时以上,约8小时或8小时以上,约12小时或12小时以上,约16小时或16小时以上,约20小时或20小时以上,或约24小时或24小时以上。典型地,溶液混合约1小时至约24小时,例如约2小时、约8小时或约12小时。当混合完成时,可将溶液转移至加压容器并进行加热。

[0014] 可将铈土前体溶液加热至任何适合的温度。举例而言,可将溶液加热至约50℃或50℃以上,例如约75℃或75℃以上,约100℃或100℃以上,约125℃或125℃以上,约150℃或150℃以上,约175℃或175℃以上,或约200℃或200℃以上的温度。可选择地,或者此外,可将溶液加热至约500℃或500℃以下,例如约450℃或450℃以下,约400℃或400℃以下,约375℃或375℃以下,约350℃或350℃以下,约300℃或300℃以下,约250℃或250℃以下,约

225℃,或约200℃或200℃以下的温度。因此,可将溶液加热至前述端点的任何两者限定的范围内的温度。举例而言,可将溶液加热至约50℃至约300℃,例如约50℃至约275℃,约50℃至约250℃,约50℃至约200℃,约75℃至约300℃,约75℃至约250℃,约75℃至约200℃,约100℃至约300℃,约100℃至约250℃,或约100℃至约225℃的温度。

[0015] 铈土前体溶液典型地加热若干小时。举例而言,溶液可加热约1小时或1小时以上,例如约5小时或5小时以上,约10小时或10小时以上,约25小时或25小时以上,约50小时或50小时以上,约75小时或75小时以上,约100小时或100小时以上,或约110小时或110小时以上。可选择地,或者此外,溶液可加热约200小时或200小时以下,例如约180小时或180小时以下,约165小时或165小时以下,约150小时或150小时以下,约125小时或125小时以下,约115小时或115小时以下,或约100小时或100小时以下。因此,溶液可加热前述端点的任何两者限定的时间段。举例而言,溶液可加热约1小时至约150小时,例如约5小时至约130小时,约10小时至约120小时,约15小时至约115小时,或约25小时至约100小时。

[0016] 在加热之后,可过滤铈土前体溶液以分离沉淀的铈土颗粒。可用过量水冲洗沉淀物以移除未反应的铈土前体。沉淀物与过量水的混合物可在各冲洗步骤之后过滤以移除杂质。在充分冲洗后,可干燥铈土颗粒以用于额外的加工(例如烧结),或者,铈土颗粒可直接再分散。

[0017] 铈土颗粒任选地可在再分散之前干燥并烧结。术语“烧结”及“煅烧”在本文中可互换使用以指代在下文所描述的条件下的铈土颗粒的加热。烧结铈土颗粒影响其所得结晶度。不希望受任何特定理论束缚,据信,在高温下烧结铈土颗粒以及延长的时间段减少颗粒的晶格结构中的缺陷。可使用任何适合的方法来烧结铈土颗粒。举例而言,铈土颗粒可干燥且随后可在升高的温度下烧结。可在室温下或在升高的温度下进行干燥。特定而言,可在约20℃至约40℃,例如约25℃、约30℃或约35℃的温度下进行干燥。可选择地,或者此外,可在约80℃至约150℃,例如约85℃、约100℃、约115℃、约125℃或约140℃的升高的温度下进行干燥。在铈土颗粒已干燥之后,其可碾磨(研磨,grind)形成粉末。碾磨可使用任何适合的碾磨材料,诸如锆氧土(氧化锆,zirconia)进行。

[0018] 可在任何适合的烘箱中且在任何适合的温度下烧结铈土颗粒。举例而言,可在约200℃或200℃以上,例如约215℃或215℃以上,约225℃或225℃以上,约250℃或250℃以上,约275℃或275℃以上,约300℃或300℃以上,约350℃或350℃以上,或约375℃或375℃以上的温度下烧结铈土颗粒。可选择地,或者此外,可在约1000℃或1000℃以下,例如约900℃或900℃以下,约750℃或750℃以下,约650℃或650℃以下,约550℃或550℃以下,约500℃或500℃以下,约450℃或450℃以下,或约400℃或400℃以下的温度下烧结铈土颗粒。因此,可在前述端点的任何两者限定的温度下烧结铈土颗粒。举例而言,可在约200℃至约1000℃,例如约250℃至约800℃,约300℃至约700℃,约325℃至约650℃,约350℃至约600℃,约350℃至约550℃,约400℃至约550℃,约450℃至约800℃,约500℃至约1000℃,或约500℃至约800℃的温度下烧结铈土颗粒。

[0019] 铈土颗粒可烧结任何适合的时间长度。举例而言,铈土颗粒可烧结约1小时或1小时以上,例如约2小时或2小时以上,约5小时或5小时以上,或约8小时或8小时以上。可选择地,或者此外,铈土颗粒可烧结约20小时或20小时以下,例如约18小时或18小时以下,约15小时或15小时以下,约12小时或12小时以下,或约10小时或10小时以下。因此,铈土颗粒可

烧结前述端点的任何两者限定的时间段。举例而言,铈土颗粒可烧结约1小时至约20小时,例如约1小时至约15小时,约1小时至约10小时,约1小时至约5小时,约5小时至约20小时,或约10小时至约20小时。

[0020] 铈土颗粒也可在不同的温度下烧结且持续上文所描述的范围内的各种时间长度。举例而言,铈土颗粒可在分区式炉(zone furnace)中烧结,该分区式炉使铈土颗粒暴露于一种或多种温度、持续不同的时间长度。举例而言,铈土颗粒可在约200℃至约1000℃的温度下烧结约1小时或1小时以上,且随后可在约200℃至约1000℃的范围内的不同温度下烧结约1小时或1小时以上。

[0021] 典型地,使铈土颗粒再分散于适合的载体,例如水性载剂,尤其水中。若烧结铈土颗粒,则在烧结完成之后再分散铈土颗粒。可使用任何适合的制程来再分散铈土颗粒。典型地,通过使用适合的酸降低铈土颗粒与水的混合物的pH来再分散铈土颗粒。随着pH降低,铈土颗粒的表面产生阳离子 $\zeta$ 电位。该阳离子 $\zeta$ 电位在铈土颗粒之间产生排斥力,其促使铈土颗粒再分散。可使用任何适合的酸来降低混合物的pH。适合的酸包括例如氢氯酸及硝酸。高度水溶性且具有亲水性官能团的有机酸也为适合的。适合的有机酸包括例如乙酸。具有多价阴离子的酸,诸如 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 及 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 一般并非优选。混合物的pH可降低至任何适合的pH。举例而言,混合物的pH可降低至约2至约5,例如约2.5、约3、约3.5、约4或约4.5。典型地,混合物的pH不会降低至小于约2。

[0022] 典型地,研磨再分散铈土颗粒以减小其粒度。优选地,在再分散的同时研磨铈土颗粒。可使用任何适合的研磨材料,诸如锆氧土(氧化锆,zirconia)进行研磨。还可使用超声波处理或湿喷(wet-jet)程序进行研磨。在研磨之后,可过滤铈土颗粒以移除任何剩余的大颗粒。举例而言,可使用具有约0.3 $\mu\text{m}$ 或0.3 $\mu\text{m}$ 以上,例如约0.4 $\mu\text{m}$ 或0.4 $\mu\text{m}$ 以上,或约0.5 $\mu\text{m}$ 或0.5 $\mu\text{m}$ 以上的孔径的过滤器过滤铈土颗粒。

[0023] 湿法铈土颗粒具有约25nm至约150nm的中值粒度。颗粒的粒度为包围该颗粒的最小球体的直径。可使用任何适合的技术量测湿法铈土颗粒的粒度。举例而言,湿法铈土颗粒的粒度可使用盘式离心机,即通过差分离心沉降(DCS)量测。适合的盘式离心机粒度量测仪器为市售的,诸如购自CPS Instruments (Prairieville, LA),例如,型号DC24000UHR的CPS盘式离心机。除非另外规定,否则本文中所报导及所要求保护的中值粒度值基于盘式离心机量测。

[0024] 举例而言,湿法铈土颗粒可具有约25nm或大于25nm,例如约30nm或大于30nm,约35nm或大于35nm,约40nm或大于40nm,约45nm或大于45nm,约50nm或大于50nm,约55nm或大于55nm,约60nm或大于60nm,约65nm或大于65nm,或约70nm或大于70nm的中值粒度。可选择地,或者此外,湿法铈土颗粒可具有约150nm或小于150nm,例如约145nm或小于145nm,约140nm或小于140nm,约135nm或小于135nm,约125nm或小于125nm,约120nm或小于120nm,约115nm或小于115nm,约105nm或小于105nm,约100nm或小于100nm,约90nm或小于90nm,约85nm或小于85nm,或约75nm或小于75nm的中值粒度。因此,湿法铈土颗粒可具有在以前述端点中的任意两者为界的范围内的中值粒度。举例而言,湿法铈土颗粒可具有约25nm至约150nm,例如约35nm至约140nm,约40nm至约135nm,约40nm至约100nm,约50nm至约125nm,约50nm至约100nm,约60nm至约140nm,约60nm至约125nm,约60nm至约100nm,约60nm至约90nm,或约60nm至约80nm的中值粒度。

[0025] 优选地,湿法铈土颗粒具有约40nm至约100nm的中值粒度,例如约45nm的中值粒度,约50nm的中值粒度,约55nm的中值粒度,约75nm的中值粒度,约85nm的中值粒度,约90nm的中值粒度,或约95nm的中值粒度。更优选地,湿法铈土颗粒具有约60nm至约80nm的中值粒度,例如约65nm的中值粒度,约70nm的中值粒度,或约75nm的中值粒度。

[0026] 湿法铈土颗粒具有约300nm或大于300nm的粒度分布。粒度分布是指最大颗粒粒度与最小颗粒粒度之间的差值。举例而言,湿法铈土颗粒可具有约300nm或大于300nm,例如约315nm或大于315nm,约320nm或大于320nm,约325nm或大于325nm,约335nm或大于335nm,约350nm或大于350nm,约360nm或大于360nm,或约375nm或大于375nm的粒度分布。通常,湿法铈土颗粒会具有约500nm或小于500nm,例如约475nm或小于475nm,约450nm或小于450nm,约425nm或小于425nm,或约415nm或小于415nm的粒度分布。因此,湿法铈土颗粒可具有在以前述端点中的任意两者为界的范围内的粒度分布。举例而言,湿法铈土颗粒可具有约300nm至约500nm,例如约315nm至约475nm,约315至约415nm,约325nm至约475nm,约350nm至约475nm,约350nm至约415nm,约375nm至约475nm,或约375nm至约415nm的粒度分布。

[0027] 优选地,湿法铈土颗粒具有约350nm或大于350nm的粒度分布,例如约355nm的粒度分布,约360nm的粒度分布,约365nm的粒度分布,或约370nm的粒度分布。更优选地,湿法铈土颗粒具有约375nm或大于375nm的粒度分布,例如约380nm的粒度分布,约385nm的粒度分布,约390nm的粒度分布,或约400nm的粒度分布。

[0028] 湿法铈土颗粒可具有任何适合的最大粒度及任何适合的最小粒度,只要湿法铈土颗粒的粒度分布为约300nm或大于300nm即可。

[0029] 举例而言,湿法铈土颗粒可具有约1nm至约50nm,例如约1nm至约40nm,约1nm至约30nm,约1nm至约25nm,约1nm至约20nm,约5nm至约25nm,或约10nm至约25nm的最小粒度。优选地,湿法铈土颗粒具有约10nm至约30nm,例如约15nm、约20nm或约25nm的最小粒度。

[0030] 湿法铈土颗粒可具有约250nm至约500nm,例如约250nm至约450nm,约250nm至约400nm,约300nm至约500nm,或约300nm至约400nm的最大粒度。优选地,湿法铈土颗粒具有约350nm至约450nm,例如约375nm、约400nm或约425nm的最大粒度。

[0031] 湿法铈土颗粒可以任何适合的浓度存在于抛光组合物中。举例而言,湿法铈土颗粒可以约0.005重量%至约2重量%的浓度存在于抛光组合物中。具体地说,湿法铈土颗粒可以约0.005重量%或大于0.005重量%,例如约0.0075重量%或大于0.0075重量%,约0.01重量%或大于0.01重量%,约0.025重量%或大于0.025重量%,约0.05重量%或大于0.05重量%,约0.075重量%或大于0.075重量%,约0.1重量%或大于0.1重量%,或约0.25重量%或大于0.25重量%的浓度存在于抛光组合物中。可选择地,或者此外,湿法铈土颗粒可以约2重量%或小于2重量%,例如约1.75重量%或小于1.75重量%,约1.5重量%或小于1.5重量%,约1.25重量%或小于1.25重量%,约1重量%或小于1重量%,约0.75重量%或小于0.75重量%,约0.5重量%或小于0.5重量%,或约0.25重量%或小于0.25重量%的浓度存在于抛光组合物中。因此,湿法铈土颗粒可以在以前述端点中的任意两者为界的范围内的浓度存在于抛光组合物中。举例而言,湿法铈土颗粒可以约0.005重量%至约2重量%,例如约0.005重量%至约1.75重量%,约0.005重量%至约1.5重量%,约0.005重量%至约1.25重量%,约0.005重量%至约1重量%,约0.01重量%至约2重量%,约0.01重量%至约1.5重量%,约0.05重量%至约2重量%,约0.05重量%至约1.5重量%,约0.1重量%至约2



重量%，约0.1重量%至约1.5重量%，或约0.1重量%至约1重量%的浓度存在于抛光组合物中。

[0032] 优选地，湿法铈土颗粒以约0.1重量%至约1重量%，例如约0.15重量%至约0.9重量%，约0.2重量%至约0.8重量%，或约0.25重量%至约0.75重量%的浓度存在于抛光组合物中。更优选地，湿法铈土颗粒以约0.2重量%至约0.6重量%，例如约0.25重量%、约0.35重量%、约0.4重量%、约0.45重量%、约0.5重量%或约0.55重量%的浓度存在于抛光组合物中。

[0033] 铈土颗粒在其表面上具有三种主要类型的羟基，如下：

[0034] 表1：存在于铈土颗粒表面上的羟基的特征

[0035]

羟基类型	缩写	pK <sub>a</sub>
单齿	Ce-OH	24
双齿	Ce <sub>2</sub> -OH	14.8
三齿	Ce <sub>3</sub> -OH	5.5

[0036] 如表1中所示，位于铈土颗粒表面上的羟基具有不同pK<sub>a</sub>值。由于其不同pK<sub>a</sub>值，羟基具有不同反应性。不希望受任何特定理论束缚，据信，铈土颗粒在其表面上主要含有双齿羟基，但含有提高的三齿含量的铈土颗粒在化学机械抛光组合物中提供更高的移除速率。因此，据信，优化铈土颗粒表面上的三齿羟基的量可改善抛光效能。

[0037] 因为三齿羟基的低pK<sub>a</sub>值，酸/碱滴定可用于估算存在于铈土颗粒表面上的三齿羟基的量。特定而言，可用适合的酸将铈土颗粒调节至酸性pH，且随后用适合的碱滴定。举例而言，可用适合的酸，例如HClO<sub>4</sub>、HCl或HNO<sub>3</sub>将铈土颗粒调节至小于约4的pH，例如约3.5的pH，约3的pH，约2.5的pH，或约2的pH，且随后用适合的碱，例如KOH、NaOH或NH<sub>4</sub>OH滴定。若铈土颗粒在颗粒表面上包括三齿羟基，则滴定曲线的经归一化的一阶导数将包括两个峰：针对在大约pH 7下的水的去质子化的主峰以及刚好低于pH 6的峰肩。刚好低于pH 6的峰肩对应于存在于铈土颗粒表面上的三齿羟基。可计算峰肩面积且用于测定与颗粒反应的碱，例如KOH、NaOH或NH<sub>4</sub>OH的量。三齿羟基的量可通过假定与铈土颗粒反应的碱的量与存在于铈土颗粒表面上的三齿羟基的量之间的1:1对应性来计算。三齿羟基的量可除以铈土颗粒的BET表面积以计算存在于铈土颗粒表面上的三齿羟基的表面覆盖率。

[0038] 优选地，湿法铈土颗粒具有包含三齿羟基的表面。举例而言，湿法铈土颗粒可具有约 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或大于 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，例如 $2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或大于 $2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ， $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或大于 $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ， $2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或大于 $2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ， $2.4 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或大于 $2.4 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ， $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或大于 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ， $2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或大于 $2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ， $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或大于 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，或 $3.25 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或大于 $3.25 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 的三齿羟基表面覆盖率。可选择地，或者此外，湿法铈土颗粒可具有约 $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或小于 $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，例如约 $5.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或小于 $5.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，约 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或小于 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，约 $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或小于 $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，约 $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或小于 $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，约 $3.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或小于 $3.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，约 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或小于 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，约 $2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或小于 $2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，或约 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或小于 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 的三齿羟基表面覆盖率。因此，湿法铈

土颗粒可具有在以前述端点中的任意两者为界的范围内的三齿羟基表面覆盖率。举例而言,湿法铈土颗粒可具有约 $2.0 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 与约 $6.0 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 之间,例如约 $2.3 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 至约 $5.0 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ ,约 $2.3 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 至约 $4.0 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ ,约 $2.3 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 至约 $3.0 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ ,约 $2.5 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 至约 $3.75 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ ,或约 $2.75 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 至约 $4.0 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 的三齿羟基表面覆盖率。

[0039] 优选地,湿法铈土颗粒具有约 $2.3 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 或大于 $2.3 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 的三齿羟基表面覆盖率,例如约 $2.35 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 、约 $2.4 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 、约 $2.5 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 或约 $2.75 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 的三齿羟基表面覆盖率。

[0040] 湿法铈土颗粒还优选在颗粒表面上具有缺陷。不希望受任何特定理论束缚,据信,研磨铈土颗粒可在铈土颗粒表面上产生缺陷,所述缺陷还影响铈土颗粒在化学机械抛光组合物中的效能。特定而言,铈土颗粒可能在其研磨时破裂,其可能暴露出不太有利的表面状态。该制程(称为弛豫)在铈土颗粒表面附近产生具有有限的重组及返回至更有利状态的能力的原子,导致在颗粒表面上形成缺陷。

[0041] 拉曼光谱法可用于定量存在于颗粒表面上的缺陷量。特定而言,铈土颗粒可离心,可移除上清液且可在 $60^\circ\text{C}$ 下干燥铈土颗粒一夜。可在干燥粉末上使用适合的激光收集拉曼光谱。举例而言,可在干燥粉末上使用 $532\text{nm}$ 激光收集拉曼光谱。拉曼光谱上大多数主峰将在对应于Ce-O振动的约 $458\text{cm}^{-1}$ 处存在。在约 $458\text{cm}^{-1}$ 处的峰之后的一系列小得多的峰(例如,在 $583\text{cm}^{-1}$ 、 $660\text{cm}^{-1}$ 及 $1159\text{cm}^{-1}$ 处的峰)对表面缺陷率敏感且将随着铈土颗粒表面上缺陷增加而强度提高。可通过在约 $458\text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度除以在约 $583\text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度来估算表面缺陷率的量。随着表面缺陷量增加,在约 $458\text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度与在约 $583\text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度之间的比率变得更小。除非另外规定,否则本文中所报导及所要求保护的用于计算在约 $458\text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度与在约 $583\text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度的比率的拉曼光谱使用 $532\text{nm}$ 激光产生。

[0042] 优选地,湿法铈土颗粒的拉曼光谱包含位于约 $458\text{cm}^{-1}$ 处的峰及位于约 $583\text{cm}^{-1}$ 处的峰,其中位于约 $458\text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度与位于约 $583\text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度之比为约100或小于100,例如约90或小于90,约80或小于80,约75或小于75,约65或小于65,或约55或小于55。更优选地,位于约 $458\text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度与位于约 $583\text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度之比为约65或小于65,例如约63或小于63,约60或小于60,约58或小于58,约55或小于55,或约50或小于50。可选择地,或者此外,位于约 $458\text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度与位于约 $583\text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度之比可为约2或大于2,例如约5或大于5,约7或大于7,约10或大于10,约12或大于12,约15或大于15,约20或大于20,约25或大于25,或约30或大于30。因此,位于约 $458\text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度与位于约 $583\text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度之比可为在以前述端点中的任意两者为界的范围内的任何数值。举例而言,位于约 $458\text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度与位于约 $583\text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度之比可为约2至约100,例如约2至约65,约4至约90,约4至约65,约6至约80,约10至约65,约25至约65,约30至约65,或约30至约55。

[0043] 根据本文所描述的制程制得的湿法铈土颗粒可根据上文所描述的方法筛选以鉴别具有本文所描述的优选表面化学的湿法铈土颗粒,例如具有约 $25\text{nm}$ 至约 $150\text{nm}$ 的中值粒度及约 $300\text{nm}$ 或大于 $300\text{nm}$ 的粒度分布的湿法铈土颗粒,其中所述湿法铈土颗粒具有包含三齿羟基的表面,且其中所述湿法铈土颗粒具有约 $2.0 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 或大于 $2.0 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 的

三齿羟基表面覆盖率,和/或湿法铈土颗粒具有约25nm至约150nm的中值粒度及约300nm或大于300nm的粒度分布,其中所述湿法铈土颗粒的拉曼光谱包含位于约458cm<sup>-1</sup>处的峰及位于约583cm<sup>-1</sup>处的峰,且其中位于约458cm<sup>-1</sup>处的峰的强度与位于约583cm<sup>-1</sup>处的峰的强度之比为约100或小于100。本文所述的抛光组合物优选包含根据本文所述的方法而制得且具有本文所述的优选表面化学特性的湿法铈土颗粒。

[0044] 抛光组合物包括水性载剂。水性载剂含有水(例如,去离子水)且可含有一种或多种水可混溶性有机溶剂。可使用的有机溶剂的实例包括醇,诸如丙烯醇、异丙醇、乙醇、1-丙醇、甲醇、1-己醇及其类似者;醛,诸如乙醛及其类似者;酮,诸如丙酮、双丙酮醇、甲基乙基酮及其类似者;酯,诸如甲酸乙酯、甲酸丙酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乳酸甲酯、乳酸丁酯、乳酸乙酯及其类似者;醚,包括诸如二甲基亚砜(DMSO)的亚砜、四氢呋喃、二噁烷、二甘醇二甲醚及其类似者;酰胺,诸如N,N-二甲基甲酰胺、二甲基咪唑烷酮、N-甲基吡咯烷酮及其类似者;多元醇及其衍生物,诸如乙二醇、丙三醇、二乙二醇、二乙二醇单甲醚及其类似者;及含氮有机化合物,诸如乙腈、戊胺、异丙胺、咪唑、二甲胺及其类似者。优选地,水性载剂为单独的水,即,不存在有机溶剂。

[0045] 抛光组合物任选地进一步包含pH调节剂。pH调节剂可为任何适合的pH调节剂。举例而言,pH调节剂可为烷基胺、醇胺、季胺氢氧化物、氨或其组合。具体地说,pH调节剂可为三乙醇胺、氢氧化四甲铵(TMAH或TMA-OH)或氢氧化四乙铵(TEAH或TEA-OH)。pH调节剂优选为三乙醇胺。

[0046] 抛光组合物的pH优选为约1至约6,例如约3至约5.5,约3至约5,约4至约6,约4.5至约5.5,或约5至约6。抛光组合物的pH更优选为约3.5至约5,例如约4或约4.5。

[0047] pH调节剂可以任何适合的浓度存在于抛光组合物中。合乎需要地,pH调节剂以足以实现和/或使抛光组合物的pH维持在本文所阐述的pH范围内,例如在约1至约6范围内,或在约3.5至约5范围内的浓度存在于抛光组合物中。举例而言,pH调节剂可以约10ppm至约300ppm,例如约50ppm至约200ppm或约100ppm至约150ppm的浓度存在于抛光组合物中。

[0048] 抛光组合物任选地进一步包含一种或多种其它添加剂。抛光组合物可包含表面活性剂和/或流变控制剂,其包括增粘剂及凝结剂(例如聚合物型流变控制剂,诸如氨基甲酸酯聚合物)、分散剂、杀生物剂(例如,KATHON™LX)及其类似者。适合的表面活性剂包括例如,阳离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂、阴离子型聚电解质、非离子型表面活性剂、两性表面活性剂、氟化表面活性剂、其混合物及其类似者。

[0049] 抛光组合物任选地进一步包含额外的研磨剂颗粒,即除具有约25nm至约150nm的中值粒度及约300nm或大于300nm的粒度分布的湿法铈土颗粒以外的颗粒。

[0050] 额外的研磨剂颗粒可为例如与湿法铈土颗粒不同的金属的金属氧化物研磨剂颗粒,诸如锆氧土(zirconia)(例如锆氧化物(zirconium oxide))、氧化钛(例如二氧化钛)、氧化锆(例如二氧化锆、锆氧化物)、镁土(magnesia)(例如镁氧化物(magnesium oxide))、镍氧化物、其共同形成产物或其组合的金属氧化物研磨剂颗粒。额外的研磨剂颗粒也可可为明胶、乳胶、纤维素、聚苯乙烯或聚丙烯酸酯的有机颗粒。可选择地,抛光组合物可包含具有约25nm至约150nm的中值粒度及约300nm或大于300nm的粒度分布的湿法铈土颗粒,其中抛光组合物不包括任何额外的研磨剂颗粒。

[0051] 额外的研磨剂颗粒还可为与湿法铈土颗粒不同的铈土类型的铈土(例如铈氧化

物)的金属氧化物研磨剂颗粒,即,不为湿法铈土颗粒的铈土颗粒,诸如热解铈土颗粒。可选择地,抛光组合可包含具有约25nm至约150nm的中值粒度及约300nm或大于300nm的粒度分布的湿法铈土颗粒,其中抛光组合不包括任何额外铈土颗粒。

[0052] 抛光组合任选地包含不同类型的湿法铈土颗粒的混合物,例如,具有本文所述的优选表面化学特性的湿法铈土颗粒与不具有本文所述的优选表面化学特性的湿法铈土颗粒的组合,所述不具有本文所述的优选表面化学特性的湿法铈土颗粒例如为,具有不包含三齿羟基的表面的湿法铈土颗粒;具有包含三齿羟基的表面的湿法铈土颗粒,其中所述湿法铈土颗粒具有小于约 $2.0 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 的三齿羟基表面覆盖率;湿法铈土颗粒,其中所述湿法铈土颗粒的拉曼光谱不包含位于约 $583 \text{cm}^{-1}$ 处的峰;或湿法铈土颗粒,其中所述湿法铈土颗粒的拉曼光谱包含位于约 $458 \text{cm}^{-1}$ 处的峰及位于约 $583 \text{cm}^{-1}$ 处的峰,且其中位于约 $458 \text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度与位于约 $583 \text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度之比大于约100。

[0053] 可选择地,抛光组合可包含具有约25nm至约150nm的中值粒度及约300nm或大于300nm的粒度分布,且具有本文所述的优选表面化学特性的湿法铈土颗粒,其中该抛光组合不包括任何其它湿法铈土颗粒。举例而言,抛光组合可包含具有约25nm至约150nm的中值粒度及约300nm或大于300nm的粒度分布的湿法铈土颗粒,其中所述湿法铈土颗粒具有包含三齿羟基的表面,其中所述湿法铈土颗粒具有约 $2.0 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 或大于 $2.0 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 的三齿羟基表面覆盖率,且其中该抛光组合不包括任何其它湿法铈土颗粒。抛光组合还可包含具有约25nm至约150nm的中值粒度及约300nm或大于300nm的粒度分布的湿法铈土颗粒,其中所述湿法铈土颗粒的拉曼光谱包含位于约 $458 \text{cm}^{-1}$ 处的峰及位于约 $583 \text{cm}^{-1}$ 处的峰,其中位于约 $458 \text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度与位于约 $583 \text{cm}^{-1}$ 处的峰的强度之比为约100或小于100,且其中该抛光组合不包括任何其它湿法铈土颗粒。

[0054] 合乎需要地,抛光组合可包含具有约25nm至约150nm的中值粒度及约300nm或大于300nm的粒度分布的湿法铈土颗粒,其中该抛光组合不包括任何其它湿法铈土颗粒。

[0055] 抛光组合可通过任何适合技术制备,其中许多技术为本领域技术人员已知的。抛光组合可以分批或连续制程制备。一般而言,可通过以任何次序组合本文中的组分来制备抛光组合。如本文所用,术语“组分”包括单独的成分(例如,湿法铈土颗粒、水性载剂等)以及成分(例如,湿法铈土颗粒、水性载剂等)的任意组合。

[0056] 举例而言,pH调节剂(若包括于抛光组合中)可以所需浓度添加至水中,且湿法铈土颗粒可以所需浓度添加至混合物中以形成抛光组合。可在使用前制备抛光组合,其中刚好在使用前(例如,使用前约1分钟内,或使用前约1小时内,或使用前约7天内)将一种或多种组分添加至抛光组合中。还可通过在抛光操作期间将组分混合于基板表面处来制备抛光组合。

[0057] 抛光组合还可以浓缩物形式提供,其意欲在使用前用适量的水性载剂,尤其水加以稀释。在这样的实施方式中,抛光组合浓缩物可包含一定量的湿法铈土颗粒、pH调节剂(若包括于抛光组合中)及水,其使得在用适量水稀释浓缩物后,抛光组合的各组分将以上文针对各组分所列举的合适范围内的量存在于抛光组合中。此外,如本领域普通技术人员将理解的,浓缩物可含有存在于最终抛光组合中的适当分量的水以便确保其它组分至少部分或充分溶解于浓缩物中。

[0058] 虽然抛光组合可在使用之前很久或甚至在使用之前不久制备,但抛光组合也

可通过在使用点处或附近混合抛光组合物的组分而产生。如本文所利用,术语“使用点”是指抛光组合物施加至基板表面(例如抛光垫或基板表面自身)的位置。当抛光组合物采用使用点混合来产生时,抛光组合物的组分分别地储存于两个或更多个储存装置中。

[0059] 为了混合储存装置中所含有的组分以在使用点处或附近产生抛光组合物,储存装置典型地装备有自各储存装置引导至抛光组合物的使用点(例如平台、抛光垫或基板表面)的一个或多个流动路线。术语“流动路线”意指自单独的储存容器流至其中所储存的组分的使用点的路径。该一个或多个流动路线可各直接引导至使用点,或在使用超过一个流动路线的情形下,两个或两个以上流动路线可在任何位置处合并成引导至使用点的单一流动路线。此外,在到达组分的使用点之前,一个或多个流动路线中的任一者(例如单独的流动路线或合并的流动路线)可首先引导至其它装置(例如泵送装置、量测装置、混合装置等)中的一者或更多者。

[0060] 抛光组合物的组分可独立地递送至使用点(例如将组分递送至基板表面,由此,在抛光制程期间混合组分),或组分可在即将递送至使用点之前组合。若组分在到达使用点之前小于10秒,优选在到达使用点之前小于5秒,更优选在到达使用点之前小于1秒,或甚至与在使用点处递送组分同时组合(例如在施配器(dispenser)处组合组分),则组分是“在即将递送至使用点之前”组合。若组分在使用点5m内,诸如在使用点1m内,或甚至在使用点10cm内(例如在使用点1cm内)组合,则组分也是“在即将递送至使用点之前”组合。

[0061] 当在到达使用点之前组合抛光组合物的两种或两种以上组分时,组分可在流动路线中组合且在不使用混合装置的情况下递送至使用点。可选择地,流动路线中的一者或更多者可引导至混合装置中以促进两种或两种以上组分的组合。可使用任何适合的混合装置。举例而言,混合装置可为组分中的两者或两者以上流经的喷嘴或喷口(例如高压喷嘴或喷口)。可选择地,混合装置可为容器型混合装置,其包含一个或多个入口,通过所述入口将抛光组合物的两种或两种以上组分引入至混合器中;及至少一个出口,经由该出口使混合的组分离开混合器以直接或经由设备的其它构件(例如经由一个或多个流动路线)递送至使用点。此外,混合装置可包含超过一个的腔室,各腔室具有至少一个入口及至少一个出口,其中在各腔室中组合两种或两种以上组分。若使用容器型混合装置,则混合装置优选包含混合机构以进一步促进组分的组合。混合机构一般为本领域中已知的且包括搅拌器、共混器、搅动器、叶片式折流板、气体分布器系统、振动器等。

[0062] 本发明还提供抛光基板的方法,该方法包括(i)提供基板;(ii)提供抛光垫;(iii)提供前述化学机械抛光组合物;(iv)使基板与抛光垫及化学机械抛光组合物接触;及(v)使抛光垫及化学机械抛光组合物相对于基板移动以研磨基板的至少一部分,从而抛光基板。

[0063] 此外,本发明提供抛光基板的方法,该方法包括(i)提供基板,其中该基板包含硅层;(ii)提供抛光垫;(iii)提供前述化学机械抛光组合物;(iv)使基板与抛光垫及化学机械抛光组合物接触;及(v)使抛光垫及化学机械抛光组合物相对于基板移动以研磨基板表面上的硅层的至少一部分,从而抛光基板。

[0064] 更具体地说,本发明提供抛光基板的方法,该方法包括(i)提供基板,其中该基板包含硅层;(ii)提供抛光垫;(iii)提供化学机械抛光组合物,其包含(a)具有约25nm至约150nm的中值粒度及约300nm或大于300nm的粒度分布的湿法铈土颗粒,及(b)水性载剂;(iv)使基板与抛光垫及化学机械抛光组合物接触;及(v)使抛光垫及化学机械抛光组合物

相对于基板移动以研磨基板表面上的硅层的至少一部分,从而抛光基板。

[0065] 本发明抛光组合物适用于抛光任何适合的基板。抛光组合物尤其适用于抛光包含硅层的基板。举例而言,硅层可选自硅氧化物层、硅氮化物层、多晶硅层及其组合。本发明抛光组合物尤其适用于抛光包含硅氧化物层的基板,其中该硅氧化物层为四乙氧基硅烷 (TEOS) 层。

[0066] 适合的基板包含 (但不限于) 平板显示器、集成电路、存储器或硬磁盘、金属、半导体、层间介电 (ILD) 装置、微机电系统 (MEMS)、铁电体及磁头。抛光组合物尤其非常适合于平坦化或抛光已经经历浅沟槽隔离 (STI) 加工的基板。基板可进一步包含至少一个其它层,例如绝缘层。绝缘层可为金属氧化物、多孔金属氧化物、玻璃、有机聚合物、氟化有机聚合物或任何其它适合的高 $\kappa$ 或低 $\kappa$ 绝缘层。绝缘层可包含以下物质、基本上由以下物质组成、或者由以下物质组成:硅氧化物、硅氮化物或其组合。硅氧化物层可包含任何适合的硅氧化物、基本上由任何适合的硅氧化物组成、或者由任何适合的硅氧化物组成,其中许多为本领域中已知的。举例而言,硅氧化物层可包含四乙氧基硅烷 (TEOS)、高密度等离子体 (HDP) 氧化物、硼磷硅玻璃 (BPSG)、高纵横比制程 (HARP) 氧化物、旋涂式电介质 (SOD) 氧化物、化学气相沉积 (CVD) 氧化物、等离子体增强的原硅酸四乙酯 (PETEOS)、热氧化物或未经掺杂的硅酸盐玻璃。基板可进一步包含金属层。金属可包含任何适合的金属、基本上由任何适合的金属组成、或者由任何适合的金属组成,其中许多为本领域中已知的,诸如铜、钽、钨、钛、铂、钕、铌、铝、镍或其组合。

[0067] 根据本发明,可通过任何适合的技术使用本文中所述的抛光组合物平坦化或抛光基板。本发明的抛光方法尤其适合与化学机械抛光 (CMP) 设备结合使用。典型地,CMP设备包含:平台,其在使用时处于运动中且具有由轨道、线性和/或圆周运动产生的速度;抛光垫,其与平台接触且在运动时随平台移动;及载体,其固持待通过接触抛光垫的表面且相对于抛光垫的表面移动而抛光的基板。基板的抛光通过如下方式而进行:将基板置放成与本发明的抛光组合物接触且典型地与抛光垫接触,且然后运用抛光组合物且典型地运用抛光垫来研磨基板 (例如硅层或本文所描述的基板材料中的一种或多种) 的表面的至少一部分以抛光基板。根据本发明,可使用任何适合的抛光条件来抛光基板。

[0068] 可用化学机械抛光组合物与任何适合的抛光垫 (例如抛光表面) 来平坦化或抛光基板。适合的抛光垫包括例如编织及非编织的抛光垫。此外,适合的抛光垫可包含具有不同密度、硬度、厚度、压缩性、压缩回弹能力、及压缩模量的任何合适的聚合物。适合的聚合物包括例如聚氯乙烯、聚氟乙烯、尼龙、氟碳化合物、聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚乙烯、聚酰胺、聚氨酯、聚苯乙烯、聚丙烯、其共同形成产物及其混合物。

[0069] 合意的是,CMP设备进一步包含原位抛光终点检测系统,其中许多为本领域中已知的。用于通过分析自工件的表面反射的光或其它辐射来检查和监控抛光过程的技术为本领域中已知的。这样的方法是在例如美国专利5,196,353、美国专利5,433,651、美国专利5,609,511、美国专利5,643,046、美国专利5,658,183、美国专利5,730,642、美国专利5,838,447、美国专利5,872,633、美国专利5,893,796、美国专利5,949,927及美国专利5,964,643中加以描述。合意的是,对于正被抛光的工件的抛光过程的进展的检查或监控使得能够确定抛光终点,即,确定何时终止对特定工件的抛光过程。

[0070] 以下实施例进一步说明本发明,但当然不应将其解释为以任何方式限制其范围。

## [0071] 实施例1

[0072] 该实施例说明抛光组合物的效能,该抛光组合物包括具有约25nm至约150nm的中值粒度及约300nm或大于300nm的粒度分布的湿法铈土颗粒。

[0073] 经两种抛光组合物(即,抛光组合物A及B)抛光四乙氧基硅烷 (TEOS) 毯覆式晶片。抛光组合物A及B中的每一者含有0.4重量%的表2中所列类型的湿法铈土颗粒,且使用三乙醇胺将pH调整为pH 4.0。具体地说,表2列举如通过盘式离心机,即,通过型号DC24000UHR的CPS盘式离心机所测定的湿法铈土颗粒的中值粒度 (“MPS”) 及粒度分布 (“PSD”)。

[0074] 表2还列举出抛光组合物A及B中所包括的湿法铈土颗粒表面上所存在的三齿羟基 (“表面三齿羟基”) 的表面覆盖率。更具体地说,根据存在于颗粒表面上的三齿羟基含量表征抛光组合物A及B中所包括的研磨剂颗粒。根据本文所述的程序测定存在于颗粒表面上的三齿羟基的量。具体地说,使用酸/碱滴定法来估计存在于颗粒表面上的三齿羟基的量。用HClO<sub>4</sub>将颗粒的pH调整为2.5,且随后用KOH滴定。计算出略低于pH 6的肩峰的面积且用于测定存在于颗粒表面上的三齿羟基的量。将存在于颗粒表面上的三齿羟基的量除以颗粒的BET表面积以确定三齿羟基的表面覆盖率 (mol/m<sup>2</sup>)。抛光组合物A中所包括的湿法铈土颗粒具有约30m<sup>2</sup>/g的BET表面积,且抛光组合物B中所包括的湿法铈土颗粒具有约30.8m<sup>2</sup>/g的BET表面积。

[0075] 表2还列举出抛光组合物A及B中所包括的湿法铈土颗粒的拉曼光谱上的位于约458cm<sup>-1</sup>处的峰的强度与位于约583cm<sup>-1</sup>处的峰的强度之比 (“峰比率”)。更具体地说,根据本文所述的程序测定抛光组合物1A及1B中所包括的颗粒在位于约458cm<sup>-1</sup>处的峰的强度与位于约583cm<sup>-1</sup>处的峰的强度之比。具体地说,对颗粒进行离心,移除上清液,且在60℃下使颗粒干燥一夜。使用532nm激光在干燥粉末上收集拉曼光谱。

[0076] 在相同抛光条件下用抛光组合物A及B抛光TEOS毯覆式晶片。具体地说,在Mirra™抛光机 (AppliedMaterials) 上经IC1010™垫 (DowChemical) 抛光晶片。抛光参数如下: 20.68kPa (3psi) 下压力、100rpm平台速度、85rpm头速度及150mL/分钟抛光流速。抛光之后,以 Å/分钟为单位测定毯覆式TEOS的移除速率。结果汇总于表2中。

[0077] 表2:随湿法铈土颗粒的粒度及表面化学特性而变化的毯覆式硅氧化物移除速率

[0078]

抛光组合物	湿法铈土颗粒				毯覆式 TEOS 移除速率 (Å/分钟)
	MPS(nm)	表面三齿羟基(mol/m <sup>2</sup> )	峰比率	PSD(nm)	
A(对比)	54	1.76×10 <sup>-6</sup>	71.4	约 200	282
B(本发明)	73	2.3×10 <sup>-5</sup>	54.8	约 380	1055

[0079] 这些结果表明包含根据本发明的湿法铈土颗粒的抛光组合物对抛光包含硅层(诸如硅氧化物层,即TEOS)的基板尤其有效。具体地说,抛光组合物B展现出比抛光组合物A所提供的毯覆式TEOS移除速率高三倍的毯覆式TEOS移除速率,该抛光组合物A不含根据本发明的湿法铈土颗粒,但含有具有明显小于300nm的粒度分布的湿法铈土颗粒。因此,这些结果表明具有宽的粒度分布及最优化的表面化学的湿法铈土颗粒对移除速率提供改善。

## [0080] 实施例2



[0081] 该实施例说明本发明抛光组合物在多晶硅上停止 (Stop-on-Poly; SoP) 的抛光应用中的效能。

[0082] 制备出用于抑制多晶硅移除速率的具有高分子量聚乙二醇聚合物的两种相同抛光组合物。浆料 2A 具有研磨剂铈土颗粒, 该颗粒具有约 25nm 至约 150nm 的中值粒度及约 300nm 或大于 300nm 的粒度分布, 具有包含三齿羟基的表面且具有约  $2.0 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$  或大于  $2.0 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$  的三齿羟基表面覆盖率。浆料 2B 具有市售的湿法铈土颗粒 (Solvay, Houston, TX), 该颗粒具有 60nm 的初级平均粒度。浆料 2B 设计为 SoP 浆料组合物, 其具有针对硅氧化物的良好抛光速率及针对多晶硅的低抛光速率。使用所述两种浆料组合物抛光毯覆式硅氧化物晶片、毯覆式多晶硅晶片及  $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$  POP (下部含多晶硅膜的氧化物顶膜) 图案化晶片。使用 300mm Reflexion® (Applied Materials, Inc., Santa Clara, CA) 抛光工具, 及 IC1010® 垫 (Dow Chemical, Midland, MI) 及 Saesol C7 调节器 (Saesol Diamond Ind. Co., Ltd, South Korea), 使用如下参数: 93rpm 平台速度、87rpm 头速度、250ml/分钟浆料流速完成抛光实验。表 3 中所示结果表明, 当与组合物 2B 相比时, 组合物 2A 具有高得多的硅氧化物移除速率, 同时对经抑制的多晶硅抛光速率或凹陷不会有任何不良影响。

[0083] 表 3. SoP 应用的抛光结果

[0084]

	2A(本发明)	2B(对比)
TEOS 移除速率(Å/分钟)	4654	2187
毯覆式多晶硅移除速率(Å/分钟)	10	11
$100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 多晶硅损失(Å)	6	8
$100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 凹陷(Å)	325	262

[0085] 将本文中引用的所有参考文献 (包括出版物、专利申请和专利) 特此通过参考引入, 其参考程度如同每一篇参考文献被单独地和具体地说明以通过参考引入且在本文中被全部地阐述一样。

[0086] 在描述本发明的范围中 (尤其是在下列权利要求的范围中) 使用术语“一个 (种) (a, an)”和“所述 (该, the)”和“至少一个 (种)”以及类似指示物将被解释为涵盖单数和复数两者, 除非在本文中另外说明或与上下文明显矛盾。术语“至少一个 (种)”+一个或多个项目的列表 (例如, “A 和 B 中的至少一个 (种)”) 的使用应解释为意指选自所列示的项目的一个项目 (A 或 B) 或者所列示的项目中的两个或更多个的任意组合 (A 和 B), 除非在本文中另外说明或与上下文明显矛盾。术语“包含”、“具有”、“包括”和“含有”将被解释为开放式术语 (即, 意味着“包括, 但不限于”), 除非另外说明。本文中数值范围的列举仅仅意图用作单独提及落在该范围内的每个独立值的简写方法, 除非在本文中另外说明, 且在说明书中引入每个独立的值, 就如同其在本文中被单独地列举一样。本文中描述的所有方法可以任何合适的顺序进行, 除非在本文中另外说明或与上下文明显矛盾。本文中提供的任何和所有实施方式、或示例性语言 (如, “例如”) 的使用仅用来更好地说明本发明, 而不是对本发明的范围加以限制, 除非另外说明。本说明书中没有语言应被解释为将任何非要求保护的要素指明为对于本发明的实践所必需的。



[0087] 本文中描述了本发明的优选实施方式,包括本发明人已知的用于实施本发明的最佳模式。在阅读上述描述后,那些优选实施方式的变型对于本领域普通技术人员可变得明晰。本发明人希望熟练技术人员在适当时采用这样的变型,且本发明人意图让本发明用不同于本文中具体描述的方式进行实践。因此,本发明包括如由适用的法律所允许的附于此的权利要求书中所叙述的主题的所有变型和等同物。此外,上述要素的以其所有可能的变型的任何组合被本发明所涵盖,除非在本文中另外说明或相反与上下文明显矛盾。