



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107427988 B

(45)授权公告日 2019.09.17

(21)申请号 201680013843.2

(22)申请日 2016.03.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107427988 A

(43)申请公布日 2017.12.01

(30)优先权数据
14/639,564 2015.03.05 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/US2016/020261 2016.03.01

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/140968 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 D.索特范内斯 林越
A.海恩斯 S.克拉夫特 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.
B24B 37/04(2012.01)
B24B 1/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 102482555 A, 2012.05.30, 全文.
US 2006075688 A1, 2006.04.13, 全文.
US 2013244433 A1, 2013.09.19, 全文.
US 2004065022 A1, 2004.04.08, 全文.
TW 201412908 A, 2014.04.01, 说明书第18-32、37-38段.

审查员 王昕瑜

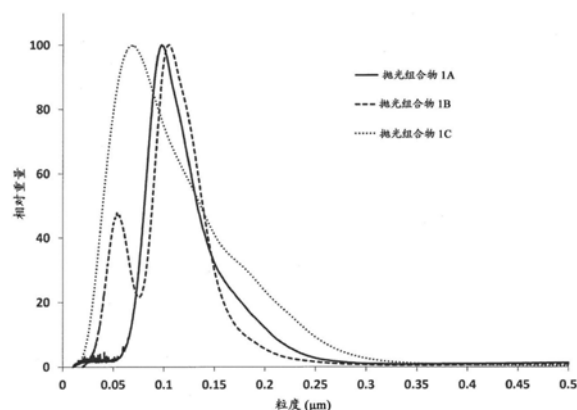
权利要求书3页 说明书27页 附图6页

(54)发明名称

包含铈土研磨剂的抛光组合物

(57)摘要

本发明提供化学机械抛光组合物,其包括:第一研磨剂颗粒,其中所述第一研磨剂颗粒为湿法铈土颗粒,具有约40nm至约100nm的中值粒度,以约0.005重量%至约2重量%的浓度存在于该抛光组合物中且具有至少约300nm的粒度分布;经官能化的杂环;pH调节剂;及水性载剂,且其中该抛光组合物的pH为约1至约6。本发明还提供利用该抛光组合物抛光基板、尤其是包含硅氧化物层的基板的方法。



1. 化学机械抛光组合物,其包含:

(a) 第一研磨剂颗粒,其中所述第一研磨剂颗粒为湿法铈土颗粒,具有40nm至100nm的中值粒度,以0.005重量%至2重量%的浓度存在于该抛光组合物中且具有至少300nm的粒度分布,其中所述第一研磨剂颗粒具有包含三齿羟基的表面,且其中所述第一研磨剂颗粒具有 $2.0 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 或更高的三齿羟基表面覆盖率,

(b) 经官能化的杂环,其选自经官能化的含氮杂环、经官能化的含硫杂环、萘甲酸及其组合,其中该经官能化的杂环以100ppm至1500ppm的浓度存在于该抛光组合物中,

(c) pH调节剂,及

(d) 水性载剂,

其中该抛光组合物的pH为1至6。

2. 根据权利要求1所述的化学机械抛光组合物,其中所述第一研磨剂颗粒的拉曼光谱包含在 458cm^{-1} 处的峰及在 583cm^{-1} 处的峰,且其中在 458cm^{-1} 处的峰的强度与在 583cm^{-1} 处的峰的强度的比率为100或更低。

3. 根据权利要求1所述的化学机械抛光组合物,其中所述第一研磨剂颗粒以0.1重量%至0.5重量%的浓度存在于该抛光组合物中。

4. 根据权利要求1所述的化学机械抛光组合物,其中该经官能化的杂环包含选自吡啶甲酸、喹啉酸及其组合的经官能化的含氮杂环。

5. 根据权利要求1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。

6. 根据权利要求5所述的化学机械抛光组合物,其中该pH调节剂为三乙醇胺。

7. 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3.5至5。

8. 根据权利要求1所述的化学机械抛光组合物,其中该抛光组合物进一步包含选自以下的添加剂:

羧酸单体、磺化单体或磷酸化单体与丙烯酸酯、聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙烯醇的阴离子型共聚物,

非离子型聚合物,其中该非离子型聚合物为聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙二醇,

硅烷,其中该硅烷为氨基硅烷、脲基硅烷或缩水甘油基硅烷,

官能化吡啶的N-氧化物,

淀粉,

环糊精,及

其组合,

其中该添加剂以25ppm至500ppm的浓度存在于该化学机械抛光组合物中。

9. 根据权利要求8所述的化学机械抛光组合物,其中该添加剂选自:2-羟基乙基甲基丙烯酸与甲基丙烯酸的共聚物;聚乙烯基吡咯烷酮;氨基丙基硅烷三醇;吡啶甲酸N-氧化物;淀粉; α -环糊精; β -环糊精;及其组合。

10. 根据权利要求1所述的化学机械抛光组合物,其中该抛光组合物进一步包含:

阳离子型聚合物,其中该阳离子型聚合物为季胺,且其中该阳离子型聚合物以1ppm至250ppm的浓度存在于该抛光组合物中,及

羧酸,其中该羧酸的pKa为1至6,且其中该羧酸以25ppm至500ppm的浓度存在于该抛光

组合物中，

其中该抛光组合物的pH与该羧酸的pKa的偏差不超过2个单位。

11. 根据权利要求10所述的化学机械抛光组合物，其中该阳离子型聚合物为聚乙烯基咪唑鎓。

12. 根据权利要求10所述的化学机械抛光组合物，其中该羧酸的pKa为3.5至5。

13. 根据权利要求10所述的化学机械抛光组合物，其中该羧酸为乙酸。

14. 根据权利要求1所述的化学机械抛光组合物，其中该抛光组合物进一步包含选自阳离子型聚乙烯醇及阳离子型纤维素的阳离子型聚合物，且其中该阳离子型聚合物以1ppm至250ppm的浓度存在于该抛光组合物中。

15. 抛光基板的方法，其包括：

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

16. 抛光基板的方法，其包括：

(i) 提供基板，其中该基板包含硅氧化物层；

(ii) 提供抛光垫；

(iii) 提供化学机械抛光组合物，其包含：

(a) 第一研磨剂颗粒，其中所述第一研磨剂颗粒为湿法铈土颗粒，具有40nm至100nm的中值粒度，以0.005重量%至2重量%的浓度存在于该抛光组合物中且具有至少300nm的粒度分布，其中所述第一研磨剂颗粒具有包含三齿羟基的表面，且其中所述第一研磨剂颗粒具有 $2.0 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 或更高的三齿羟基表面覆盖率，

(b) 经官能化的杂环，其选自经官能化的含氮杂环、经官能化的含硫杂环、羧甲酸及其组合，其中该经官能化的杂环以100ppm至1500ppm的浓度存在于该抛光组合物中，

(c) pH调节剂，及

(d) 水性载剂，

其中该抛光组合物的pH为1至6；

(iv) 使该基板与该抛光垫及该化学机械抛光组合物接触；及

(v) 相对于该基板移动该抛光垫及该化学机械抛光组合物以研磨该基板表面上的该硅氧化物层的至少一部分，从而抛光该基板。

17. 根据权利要求16所述的方法，其中所述第一研磨剂颗粒的拉曼光谱包含在 458cm^{-1} 处的峰及在 583cm^{-1} 处的峰，且其中在 458cm^{-1} 处的峰的强度与在 583cm^{-1} 处的峰的强度的比率为100或更低。

18. 根据权利要求16所述的方法，其中所述第一研磨剂颗粒以0.1重量%至0.5重量%的浓度存在于该抛光组合物中。

19. 根据权利要求16所述的方法，其中该经官能化的杂环包含选自吡啶甲酸、喹哪啶酸及其组合的经官能化的含氮杂环。

20. 根据权利要求16所述的方法, 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。

21. 根据权利要求20所述的方法, 其中该pH调节剂为三乙醇胺。

22. 根据权利要求16所述的方法, 其中该抛光组合物的pH为3.5至5。

23. 根据权利要求16所述的方法, 其中该抛光组合物进一步包含选自以下的添加剂:
羧酸单体、磺化单体或磷酸化单体与丙烯酸酯、聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙烯醇的阴离子型共聚物,

非离子型聚合物, 其中该非离子型聚合物为聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙二醇,

硅烷, 其中该硅烷为氨基硅烷、脲基硅烷或缩水甘油基硅烷,

官能化吡啶的N-氧化物,

淀粉,

环糊精, 及

其组合,

其中该添加剂以25ppm至500ppm的浓度存在于该化学机械抛光组合物中。

24. 根据权利要求23所述的方法, 其中该添加剂选自: 2-羟基乙基甲基丙烯酸与甲基丙烯酸的共聚物; 聚乙烯基吡咯烷酮; 氨基丙基硅烷三醇; 吡啶甲酸N-氧化物; 淀粉; α -环糊精; β -环糊精; 及其组合。

25. 根据权利要求16所述的方法, 其中该抛光组合物进一步包含:

阳离子型聚合物, 其中该阳离子型聚合物为季胺, 且其中该阳离子型聚合物以1ppm至250ppm的浓度存在于该抛光组合物中, 及

羧酸, 其中该羧酸的pKa为1至6, 且其中该羧酸以25ppm至500ppm的浓度存在于该抛光组合物中,

其中该抛光组合物的pH与该羧酸的pKa的偏差不超过2个单位。

26. 根据权利要求25所述的方法, 其中该阳离子型聚合物为聚乙烯基咪唑鎓。

27. 根据权利要求25所述的方法, 其中该羧酸的pKa为3.5至5。

28. 根据权利要求27所述的方法, 其中该羧酸为乙酸。

29. 根据权利要求16所述的方法, 其中该抛光组合物进一步包含选自阳离子型聚乙烯醇及阳离子型纤维素的阳离子型聚合物, 其中该阳离子型聚合物以1ppm至250ppm的浓度存在于该抛光组合物中。

包含钨土研磨剂的抛光组合物

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)第一研磨剂颗粒,其中第一研磨剂颗粒为湿法铈土(氧化铈,ceria)颗粒,具有约40nm至约100nm的中值粒度,以约0.005重量%至约2重量%的浓度存在于抛光组合物中且具有至少约300nm的粒度分布;(b)经官能化的杂环,其选自经官能化的含氮杂环、经官能化的含硫杂环、羧甲酸及其组合,其中经官能化的杂环以约100ppm至约1500ppm的浓度存在于抛光组合物中;(c) pH调节剂;及(d)水性载剂,其中抛光组合物的pH为约1至约6。

[0008] 本发明还提供抛光基板的方法,其包括(i)提供基板,其中该基板包含硅氧化物层;(ii)提供抛光垫;(iii)提供化学机械抛光组合物,其包含(a)第一研磨剂颗粒,其中第一研磨剂颗粒为湿法铈土颗粒,具有约40nm至约100nm的中值粒度,以约0.005重量%至约2重量%的浓度存在于抛光组合物中且具有至少约300nm的粒度分布,(b)经官能化的杂环,其选自经官能化的含氮杂环、经官能化的含硫杂环、羧甲酸及其组合,其中经官能化的杂环以约100ppm至约1500ppm的浓度存在于抛光组合物中,(c) pH调节剂及(d)水性载剂,其中抛光组合物的pH为约1至约6;(iv)使该基板与抛光垫及化学机械抛光组合物接触;及(v)相对于基板移动抛光垫及化学机械抛光组合物以研磨基板表面上的硅氧化物层的至少一部分,从而抛光基板。

附图说明

[0009] 图1说明针对(1)具有约103nm的中值粒度及约200nm的粒度分布的湿法铈土颗粒(即,抛光组合物1A中所包括的对比的铈土颗粒)、(2)具有约54nm中值粒度的湿法铈土颗粒与具有约103nm的中值粒度的湿法铈土颗粒的混合物,其中铈土颗粒混合物具有约200nm的粒度分布(即,抛光组合物1B中所包括的对比的铈土颗粒)及(3)具有约73nm的中值粒度及约380nm的粒度分布的湿法铈土颗粒(即,抛光组合物1C中所包括的根据本发明的第一研磨剂颗粒)的颗粒相对重量相对于颗粒粒度(μm)。

[0010] 图2绘制pH相对于KOH体积(mL)以说明根据本发明的第一研磨剂颗粒(即,具有约73nm的中值粒度且具有约380nm的粒度分布的湿法铈土颗粒)的实施方式的滴定曲线以及具有约103nm的中值粒度及约200nm的粒度分布的对比湿法铈土颗粒的滴定曲线。

[0011] 图3说明针对根据本发明的第一研磨剂颗粒(即,具有约73nm的中值粒度及约380nm的粒度分布的湿法铈土颗粒)的实施方式以及针对具有约103nm的中值粒度及约200nm的粒度分布的对比湿法铈土颗粒的滴定曲线的经归一化的一阶导数。

[0012] 图4说明针对根据本发明的第一研磨剂颗粒,即,具有约73nm的中值粒度及约380nm的粒度分布的湿法铈土颗粒的实施方式的拉曼光谱的拉曼强度相对于波数(cm^{-1})。

[0013] 图5说明在第三批根据本发明的第一研磨剂颗粒(即,第三批具有约73nm的中值粒度且具有约380nm的粒度分布的湿法铈土颗粒)的实施方式的拉曼光谱上的约 458cm^{-1} 处的峰的强度与约 583cm^{-1} 处的峰的强度的比率以及在一批具有约103nm的中值粒度及约200nm的粒度分布的对比湿法铈土颗粒的拉曼光谱上的约 458cm^{-1} 处的峰的强度与约 583cm^{-1} 处的峰的强度的比率。

[0014] 图6说明针对包含具有约54nm的中值粒度的湿法铈土颗粒与具有约103nm的中值粒度的湿法铈土颗粒的混合物的抛光组合物,其中湿法铈土颗粒混合物具有约200nm的粒度分布(即,抛光组合物1B中所包括的对比的铈土颗粒),以及针对包含具有约73nm的中值粒度及约380nm的粒度分布的湿法铈土颗粒(即,抛光组合物1C中所包括的根据本发明的第一研磨剂颗粒)的抛光组合物的剩余台阶高度(\AA)相对于沟槽损失(\AA)。

具体实施方式

[0015] 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) 第一研磨剂颗粒,其中第一研磨剂颗粒为湿法铈土颗粒,具有约40nm至约100nm的中值粒度,以约0.005重量%至约2重量%的浓度存在于抛光组合物中且具有至少约300nm的粒度分布;(b) 经官能化的杂环,其选自经官能化的含氮杂环、经官能化的含硫杂环、羧甲酸及其组合,其中经官能化的杂环以约100ppm至约1500ppm的浓度存在于抛光组合物中;(c) pH调节剂;及(d) 水性载剂,其中抛光组合物的pH为约1至约6。

[0016] 该抛光组合物包含第一研磨剂颗粒。所述第一研磨剂颗粒为湿法铈土颗粒。举例而言,第一研磨剂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。

[0017] 第一研磨剂颗粒可通过任何适合的制程制得。举例而言,第一研磨剂颗粒可为根据以下制程制得的湿法铈土颗粒。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 Ce^{3+} 或 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。

[0018] 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、 NH_4OH 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。

[0019] 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。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 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。

[0027] 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 ζ 电位。该阳离子 ζ 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 H_3PO_4 及 H_2SO_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。

[0028] 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 μm 或0.3 μm 以上,例如约0.4 μm 或0.4 μm 以上,或约0.5 μm 或0.5 μm 以上的孔径的过滤器过滤铈土颗粒。

[0029] 第一研磨剂颗粒具有约40nm至约100nm的中值粒度。颗粒的粒度为包围该颗粒的最小球体的直径。第一研磨剂颗粒的粒度可使用任何适合的技术量测。举例而言,第一研磨剂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。

[0030] 举例而言,第一研磨剂颗粒可具有约40nm或40nm以上,例如约45nm或45nm以上,约50nm或50nm以上,约55nm或55nm以上,约60nm或60nm以上,约65nm或65nm以上,约70nm或70nm以上,约75nm或75nm以上,或约80nm或80nm以上的中值粒度。可选择地,或者此外,第一研磨剂颗粒可具有约100nm或100nm以下,例如约95nm或95nm以下,约90nm或90nm以下,约85nm或85nm以下,约80nm或80nm以下,约75nm或75nm以下,约70nm或70nm以下,或约65nm或65nm以下的中值粒度。因此,第一研磨剂颗粒可具有前述端点的任何两者限定的范围内的中值粒度。举例而言,第一研磨剂颗粒可具有约40nm至约100nm,例如约40nm至约80nm,约40nm至约75nm,约40nm至约60nm,约50nm至约100nm,约50nm至约80nm,约50nm至约75nm,约50nm至约70nm,约60nm至约100nm,约60nm至约80nm,约60nm至约85nm,或约65nm至约75nm的中值粒度。优选地,第一研磨剂颗粒具有约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。

[0031] 第一研磨剂颗粒以约0.005重量%至约2重量%的浓度存在于抛光组合物中。举例而言,第一研磨剂颗粒可以约0.005重量%或0.005重量%以上,例如约0.0075重量%或0.0075重量%以上,约0.01重量%或0.01重量%以上,约0.025重量%或0.025重量%以上,

约0.05重量%或0.05重量%以上,约0.075重量%或0.075重量%以上,约0.1重量%或0.1重量%以上,或约0.25重量%或0.25重量%以上的浓度存在于抛光组合物中。可选择地,或者此外,第一研磨剂颗粒可以约2重量%或2重量%以下,例如约1.75重量%或1.75重量%以下,约1.5重量%或1.5重量%以下,约1.25重量%或1.25重量%以下,约1重量%或1重量%以下,约0.75重量%或0.75重量%以下,约0.5重量%或0.5重量%以下,或约0.25重量%或0.25重量%以下的浓度存在于抛光组合物中。因此,第一研磨剂颗粒可以前述端点的任何两者限定的范围内的浓度存在于抛光组合物中。举例而言,第一研磨剂颗粒可以约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,第一研磨剂颗粒以约0.1重量%至约0.5重量%,例如约0.15重量%至约0.4重量%,约0.15重量%至约0.35重量%,或约0.2重量%至约0.3重量%的浓度存在于抛光组合物中。更优选地,第一研磨剂颗粒以约0.1重量%至约0.3重量%,例如约0.1重量%,约0.15重量%,约0.2重量%,约0.25重量%,约0.28重量%,或约0.29重量%的浓度存在于抛光组合物中。

[0033] 第一研磨剂颗粒具有至少约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,第一研磨剂颗粒可具有至少约315nm,例如至少约320nm,至少约325nm,至少约330nm,至少约340nm,至少约350nm,至少约355nm,至少约360nm,至少约365nm,至少约370nm,至少约375nm,或至少约380nm的粒度分布。优选地,第一研磨剂颗粒具有至少约320nm,例如至少约325nm,至少约335nm,或至少约350nm的粒度分布。典型地,第一研磨剂颗粒将具有约500nm或500nm以下,例如约475nm或475nm以下,约450nm或450nm以下,约425nm或425nm以下,或约415nm或415nm以下的粒度分布。因此,所述第一研磨剂颗粒可具有前述端点的任何两者限定的范围内的粒度分布。举例而言,第一研磨剂颗粒可具有约315nm至约500nm,例如约320nm至约480nm,约325nm至约475nm,约335nm至约460nm,或约340nm至约450nm的粒度分布。

[0034] 第一研磨剂颗粒可具有任何适合的最大粒度及任何适合的最小粒度,只要第一研磨剂颗粒的粒度分布为至少约300nm即可。

[0035] 举例而言,第一研磨剂颗粒可具有约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,第一研磨剂颗粒具有约10nm至约30nm,例如约15nm,约20nm,或约25nm的最小粒度。

[0036] 第一研磨剂颗粒可具有约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,第一研磨剂颗粒具有约350nm至约450nm,例如约375nm,约400nm,或约425nm的最大粒度。

[0037] 铈土颗粒在其表面上具有三种主要类型的羟基,如下:

[0038] 表1:存在于铈土颗粒表面上的羟基的特征

[0039]

羟基类型	缩写	pK _a
------	----	-----------------

单齿	Ce-OH	24
双齿	Ce ₂ -OH	14.8
三齿	Ce ₃ -OH	5.5

[0040] 如表1中所示,位于铈土颗粒表面上的羟基具有不同pK_a值。由于其不同pK_a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。

[0041] 因为三齿羟基的低pK_a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HClO₄、HCl或HNO₃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NH₄OH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NH₄OH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。

[0042] 优选地,第一研磨剂颗粒具有包含三齿羟基的表面。举例而言,第一研磨剂颗粒可具有约 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上,例如约 $2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上,约 $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上,约 $2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上,约 $2.4 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $2.4 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上,约 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上,约 $2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上,约 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上,或约 $3.25 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $3.25 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上的三齿羟基表面覆盖率。可选择地,或者此外,第一研磨剂颗粒可具有约 $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以下,例如约 $5.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $5.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以下,约 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以下,约 $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以下,约 $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以下,约 $3.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $3.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以下,约 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以下,约 $2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或 $2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以下,或约 2.5 mol/m^2 或 2.5 mol/m^2 以下的三齿羟基表面覆盖率。因此,第一研磨剂颗粒可具有前述端点的任何两者限定的范围内的三齿羟基表面覆盖率。举例而言,第一研磨剂颗粒可具有在约 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 与约 $6 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 之间,例如约 $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 至约 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$,约 $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 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。

[0043] 第一研磨剂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。

[0044] 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℃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532nm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458cm⁻¹处存在。在约458cm⁻¹处的峰之后的一系列小得多的峰(例如,在583cm⁻¹、660cm⁻¹及1159cm⁻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458cm⁻¹处的峰的强度除以在约583cm⁻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458cm⁻¹处的峰的强度与在约583cm⁻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458cm⁻¹处的峰的强度与在约583cm⁻¹处的峰的强度的比率的拉曼光谱使用532nm激光产生。

[0045] 优选地,第一研磨剂颗粒的拉曼光谱包含在约458cm⁻¹处的峰及在约583cm⁻¹处的峰,其中在约458cm⁻¹处的峰的强度与在约583cm⁻¹处的峰的强度的比率为约100或100以下,例如约90或90以下,约80或80以下,约75或75以下,约65或65以下,或约55或55以下。更优选地,在约458cm⁻¹处的峰的强度与在约583cm⁻¹处的峰的强度的比率为约60或60以下,例如约59或59以下,约58或58以下,约57或57以下,约56或56以下,或约55或55以下。可选择地,或者此外,在约458cm⁻¹处的峰的强度与在约583cm⁻¹处的峰的强度的比率可为约2或2以上,例如约5或5以上,约7或7以上,约10或10以上,约12或12以上,约15或15以上,约20或20以上,约25或25以上,或约30或30以上。因此,在约458cm⁻¹处的峰的强度与在约583cm⁻¹处的峰的强度的比率可为前述端点的任何两者限定的范围内的任何数值。举例而言,在约458cm⁻¹处的峰的强度与在约583cm⁻¹处的峰的强度的比率可为约2至约100,例如约4至约90,约6至约80,约10至约60,约25至约58,约30至约56,或约30至约55。

[0046] 根据本文所描述的制程制得的第一研磨剂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第一研磨剂颗粒,例如,具有约40nm至约100nm的中值粒度及至少约300nm的粒度分布的第一研磨剂颗粒,其中第一研磨剂颗粒具有包含三齿羟基的表面,且其中第一研磨剂颗粒具有约 2.0×10^{-5} mol/m²或 2.0×10^{-5} mol/m²以上的三齿羟基表面覆盖率;和/或,具有约40nm至约100nm的中值粒度及至少约300nm的粒度分布的第一研磨剂颗粒,其中第一研磨剂颗粒的拉曼光谱包含在约458cm⁻¹处的峰及在约583cm⁻¹处的峰且其中在约458cm⁻¹处的峰的强度与在约583cm⁻¹处的峰的强度的比率为约100或100以下。本文所描述的抛光组合物优选包含根据本文所描述的制程制得且具有本文所描述的优选表面化学的第一研磨剂颗粒。

[0047] 抛光组合物任选地可包含额外的研磨剂颗粒(例如第二研磨剂颗粒、第三研磨剂颗粒等)。额外的研磨剂颗粒可为例如与第一研磨剂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作为明胶、乳胶、纤维素、聚苯乙烯或聚丙烯酸酯的有机颗粒。可选择地,抛光组合物可包含第一研磨剂颗粒,其为具有约40nm至约100nm的中值粒度及至少约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。

[0048] 额外的研磨剂颗粒还可为与第一研磨剂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,抛光组合物可包含第一研磨剂颗粒,其为具有约40nm至约100nm的中值粒度及至少约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铈土颗粒。

[0049] 额外的研磨剂颗粒还可为具有与本文所描述的第一研磨剂颗粒的优选表面化学不同的表面化学的湿法铈土颗粒,例如,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,其中湿法铈土颗粒具有小于约 $2.3 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 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在约 583cm^{-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在约 458cm^{-1} 处的峰及在约 583cm^{-1} 处的峰,且其中在约 458cm^{-1} 处的峰的强度与在约 583cm^{-1} 处的峰的强度的比率大于约100。

[0050] 可选择地,抛光组合物可包含第一研磨剂颗粒,其为具有约40nm至约100nm的中值粒度及至少约300nm的粒度分布且具有本文所描述的优选表面化学的湿法铈土颗粒,其中抛光组合物不包括任何额外湿法铈土颗粒。举例而言,抛光组合物可包含第一研磨剂颗粒,其为具有约40nm至约100nm的中值粒度及至少约300nm的粒度分布的湿法铈土颗粒,其中第一研磨剂颗粒具有包含三齿羟基的表面,其中第一研磨剂颗粒具有约 $2.3 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 或 $2.3 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 以上的三齿羟基表面覆盖率,且其中抛光组合物不包括任何额外湿法铈土颗粒。抛光组合物还可包含第一研磨剂颗粒,其为具有约40nm至约100nm的中值粒度及至少约300nm的粒度分布的湿法铈土颗粒,其中第一研磨剂颗粒的拉曼光谱包含在约 458cm^{-1} 处的峰及在约 583cm^{-1} 处的峰,其中在约 458cm^{-1} 处的峰的强度与在约 583cm^{-1} 处的峰的强度的比率为约100或100以下,且其中抛光组合物不包括任何额外湿法铈土颗粒。

[0051] 合乎需要地,抛光组合物可包含第一研磨剂颗粒,其为具有约40nm至约100nm的中值粒度及至少约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湿法铈土颗粒。

[0052] 当抛光组合物包括额外的研磨剂颗粒(例如第二研磨剂颗粒、第三研磨剂颗粒等)时,额外的研磨剂颗粒可具有任何适合的中值粒度。举例而言,抛光组合物可包括第二研磨剂颗粒,且第二研磨剂颗粒可具有约1nm至约60nm,例如约1nm至约55nm,约1nm至约50nm,约1nm至约40nm,约1nm至约35nm,约1nm至约30nm,约1nm至约25nm,约1nm至约20nm,约5nm至约50nm,约5nm至约35nm,或约15nm至约30nm的中值粒度。可选择地,第二研磨剂颗粒可具有约100nm至约350nm,例如约100nm至约300nm,约105nm至约350nm,约115nm至约350nm,约135nm至约325nm,约150nm至约315nm,约175nm至约300nm,约200nm至约275nm,或约225nm至约250nm的中值粒度。优选地,额外的研磨剂颗粒(例如第二研磨剂颗粒、第三研磨剂颗粒等)具有约1nm至约35nm的中值粒度,或约125nm至约300nm的中值粒度。

[0053] 额外的研磨剂颗粒(即,第二研磨剂颗粒、第三研磨剂颗粒等总计)可以任何适合的浓度存在于抛光组合物中。优选地,额外的研磨剂颗粒以约0.005重量%至约2重量%的浓度存在于抛光组合物中。举例而言,额外的研磨剂颗粒可以约0.005重量%或0.005重量%以上,例如约0.0075重量%或0.0075重量%以上,约0.01重量%或0.01重量%以上,约0.025重量%或0.025重量%以上,约0.05重量%或0.05重量%以上,约0.075重量%或0.075重量%以上,约0.1重量%或0.1重量%以上,或约0.25重量%或0.25重量%以上的浓度存在于抛光组合物中。可选择地,或者此外,额外的研磨剂颗粒可以约2重量%或2重量%以下,例如约1.75重量%或1.75重量%以下,约1.5重量%或1.5重量%以下,约1.25重量%

或1.25重量%以下,约1重量%或1重量%以下,约0.75重量%或0.75重量%以下,约0.5重量%或0.5重量%以下,或约0.25重量%或0.25重量%以下的浓度存在于抛光组合物中。因此,额外的研磨剂颗粒可以前述端点的任何两者限定的范围内的浓度存在于抛光组合物中。举例而言,抛光组合物可包括第二研磨剂颗粒,且第二研磨剂颗粒可以约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1.75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%,或约0.1重量%至约1.5重量%的浓度存在于抛光组合物中。更优选地,额外的研磨剂颗粒以约0.01重量%至约0.5重量%,例如约0.025重量%,约0.05重量%,约0.08重量%,约0.1重量%,约0.15重量%,约0.2重量%,约0.25重量%,约0.3重量%,或约0.4重量%的浓度存在于抛光组合物中。

[0054] 当抛光组合物包含额外的研磨剂颗粒(例如第二研磨剂颗粒、第三研磨剂颗粒等)时,抛光组合物任选地可展现多峰粒度分布。如本文所使用,术语“多峰”意指展现具有至少2个最大值(例如2个或2个以上最大值、3个或3个以上最大值、4个或4个以上最大值或5个或5个以上最大值)的中值粒度分布的抛光组合物。特定而言,当抛光组合物包含第二研磨剂颗粒时,抛光组合物可展现双峰粒度分布,即,抛光组合物展现具有2个中值粒度最大值的粒度分布。术语“最大”及“最大值”意指粒度分布中的一个或多个峰。所述一个或多个峰对应于本文针对第一、第二及任何额外的研磨剂颗粒所描述的中值粒度。因此,举例而言,当抛光组合物含有第一研磨剂颗粒及第二研磨剂颗粒,不具有额外的研磨剂颗粒时,则颗粒的数目或颗粒的相对重量相对于粒度的曲线图可反映双峰粒度分布,其中第一峰在约40nm至约100nm的粒度范围内且第二峰在约1nm至约35nm的粒度范围内。

[0055] 合意的是,抛光组合物中所存在的第一研磨剂颗粒及任何额外的研磨剂颗粒悬浮于抛光组合物中,更尤其悬浮于抛光组合物中的水性载剂中。当研磨剂颗粒悬浮于抛光组合物中时,研磨剂颗粒优选为胶体稳定的。术语胶体是指研磨剂颗粒于水性载剂中的悬浮液。胶体稳定性是指该悬浮液随时间推移的维持性。在本发明的上下文中,若出现以下情形,则认为研磨剂颗粒是胶体稳定的:当将研磨剂颗粒置放至100ml量筒中且使其没有搅动地静置2小时的时间时,量筒的底部50ml中的颗粒浓度([B],以g/ml为单位)与量筒的顶部50ml中的颗粒浓度([T],以g/ml为单位)之间的差值除以研磨剂组合物中的颗粒初始浓度([C],以g/ml为单位)小于或等于0.5(即, $\{[B]-[T]\}/[C] \leq 0.5$)。合意的是, $[B]-[T]/[C]$ 的值小于或等于0.3,且优选小于或等于0.1。

[0056] 抛光组合物进一步包含经官能化的杂环,其选自经官能化的含氮杂环、经官能化的含硫杂环、羧酸及其组合。经官能化的杂环可用任何适合的官能团官能化。举例而言,经官能化的杂环可用羧酸、磺酸、磷酸、胺或其组合官能化。优选地,经官能化的杂环是用羧酸官能化。

[0057] 经官能化的含氮杂环可为任何适合的经官能化的含氮杂环。举例而言,经官能化的含氮杂环可选自吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、喹啉、苯并三唑、苯并噻唑、三唑、吡唑、苯并咪唑及其组合。特定而言,经官能化的含氮杂环可选自吡啶甲酸、吡啶甲基胺(picolyamine)、喹哪啶酸及其组合。

[0058] 经官能化的含氮杂环的氮可具有任何适合的pKa。举例而言,经官能化的含氮杂环

的氮可具有约5或5以上,例如约6或6以上,约8或8以上,约10或10以上,或约15或15以上的pKa。优选地,经官能化的含氮杂环的氮具有大于抛光组合物的pH的pKa。举例而言,若抛光组合物的pH为约1,则经官能化的含氮杂环的氮可具有超过约1,例如超过约2,超过约3,超过约3.5,超过约4,超过约4.5,超过约5,或超过约5.5的pKa。

[0059] 经官能化的含硫杂环可为任何适合的经官能化的含硫杂环。举例而言,经官能化的含硫杂环可为噻吩。特定而言,经官能化的含硫杂环可为2-羧基噻吩。

[0060] 经官能化的杂环可为任何适合的萘甲酸。举例而言,经官能化的杂环可为选自2-羟基-1-萘甲酸、3-羟基-2-萘甲酸、3,5-二羟基-2-萘甲酸、1,4-二羟基-2-萘甲酸及其组合的萘甲酸。

[0061] 优选地,抛光组合物包含经官能化的杂环,其为经官能化的含氮杂环。更优选地,抛光组合物包含选自吡啶、喹啉及其组合的经官能化的含氮杂环。甚至更优选地,抛光组合物包含选自吡啶甲酸、喹啉酸及其组合的经官能化的含氮杂环。

[0062] 因此,经官能化的杂环可包含经官能化的含氮杂环,其中经官能化的含氮杂环为吡啶甲酸。另外,抛光组合物可包含经官能化的含氮杂环,其中经官能化的含氮杂环为喹啉酸。

[0063] 经官能化的杂环以约100ppm至约1500ppm的浓度存在于抛光组合物中。举例而言,经官能化的杂环可以约100ppm至约1300ppm,例如约100ppm至约1200ppm,约100ppm至约1000ppm,约100ppm至约800ppm,约100ppm至约750ppm,约100ppm至约650ppm,约100ppm至约500ppm,约250ppm至约1000ppm,约250ppm至约800ppm,约500ppm至约1000ppm,或约500ppm至约800ppm的浓度存在于抛光组合物中。优选地,经官能化的杂环以约100ppm至约800ppm,例如约200ppm、约300ppm、约450ppm、约500ppm、约600ppm、约700ppm或约750ppm的浓度存在于抛光组合物中。

[0064] 抛光组合物进一步包含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。特定而言,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)。优选地,pH调节剂为三乙醇胺。

[0065] 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。

[0066] 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,诸如丙基醇、异丙醇、乙醇、1-丙醇、甲醇、1-己醇及其类似物;醛,诸如乙酰基醛及其类似物;酮,诸如丙酮、双丙酮醇、甲基乙基酮及其类似物;酯,诸如甲酸乙酯、甲酸丙酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乳酸甲酯、乳酸丁酯、乳酸乙酯及其类似物;醚,包括亚砜,诸如二甲基亚砜(DMSO)、四氢呋喃、二噁烷、二甘醇二甲醚及其类似物;酰胺,诸如N,N-二甲基甲酰胺、二甲基咪唑烷酮、N-甲基吡咯烷酮及其类似物;多元醇及其衍生物,诸如乙二醇、丙三醇、二乙二醇、二乙二醇单甲醚及其类似物;及含氮有机化合物,诸如乙腈、戊胺、异丙胺、咪唑、二甲胺及其类似物。优选地,水性载剂为单独的水,即,不存在有机溶剂。

[0067] 抛光组合物的pH为约1至约6。典型地,抛光组合物具有约3或大于3的pH。此外,抛光组合物的pH典型地为约6或6以下。举例而言,pH可在约3.5至约6的范围内,例如约3.5的pH,约4的pH,约4.5的pH,约5的pH,约5.5的pH,约6的pH,或这些pH值的任何两者限定的范围内的pH。

[0068] 抛光组合物还可包含选自以下的添加剂:羧酸单体、磺化单体或膦酸化单体与丙烯酸酯、聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙烯醇的阴离子型共聚物(例如2-羟基乙基甲基丙烯酸及甲基丙烯酸的共聚物);非离子型聚合物,其中非离子型聚合物为聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙二醇;硅烷,其中硅烷为氨基硅烷、脲基硅烷或缩水甘油基硅烷;官能化吡啶的N-氧化物(例如吡啶甲酸N-氧化物);淀粉;环糊精(例如 α -环糊精或 β -环糊精)及其组合。

[0069] 当添加剂为非离子型聚合物时且当该非离子型聚合物为聚乙烯基吡咯烷酮时,聚乙烯基吡咯烷酮可具有任何适合的分子量。举例而言,聚乙烯基吡咯烷酮可具有约10,000g/mol至约1,000,000g/mol,例如约20,000g/mol、约30,000g/mol、约40,000g/mol、约50,000g/mol或约60,000g/mol的分子量。当添加剂为非离子型聚合物时且当该非离子型聚合物为聚乙二醇时,聚乙二醇可具有任何适合的分子量。举例而言,聚乙二醇可具有约200g/mol至约200,000g/mol,例如约8000g/mol、约100,000g/mol的分子量。

[0070] 当添加剂为硅烷时,硅烷可为任何适合的氨基硅烷、脲基硅烷或缩水甘油基硅烷。举例而言,硅烷可为3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基硅烷三醇、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷三醇、(N,N-二甲基-3-氨基丙基)三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、脲基丙基三乙氧基硅烷或3-缩水甘油基丙基二甲基乙氧基硅烷。

[0071] 优选地,当抛光组合物包含添加剂时,添加剂选自:2-羟基乙基甲基丙烯酸与甲基丙烯酸的共聚物;聚乙烯基吡咯烷酮;氨基丙基硅烷三醇;吡啶甲酸N-氧化物;淀粉; α -环糊精; β -环糊精;及其组合。

[0072] 添加剂(即,羧酸单体、磺化单体或膦酸化单体与丙烯酸酯、聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙烯醇的阴离子型共聚物;硅烷;官能化吡啶的N-氧化物;淀粉;环糊精;或其组合,总计)可以任何适合的浓度存在于化学机械抛光组合物中。优选地,添加剂以约1ppm至约500ppm,例如约5ppm至约400ppm,约10ppm至约400ppm,约15ppm至约400ppm,约20ppm至约400ppm,约25ppm至约400ppm,约10ppm至约300ppm,约10ppm至约250ppm,约30ppm至约350ppm,约30ppm至约275ppm,约50ppm至约350ppm,或约100ppm至约300ppm的浓度存在于抛光组合物中。更优选地,添加剂以约1ppm至约300ppm,例如约1ppm至约275ppm,约1ppm至约250ppm,约1ppm至约100ppm,约1ppm至约50ppm,约10ppm至约250ppm,约10ppm至约100ppm,或约35ppm至约250ppm的浓度存在于抛光组合物中。

[0073] 抛光组合物任选地进一步包含阳离子型聚合物。阳离子型聚合物选自季胺、阳离子型聚乙烯醇、阳离子型纤维素及其组合。除上文所描述的添加剂中的一者或多者(即,羧酸单体、磺化单体或膦酸化单体与丙烯酸酯、聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙烯醇的阴离子型共聚物;非离子型聚合物;硅烷;官能化吡啶的N-氧化物;淀粉;及环糊精中的一者或多者)以外,抛光组合物任选地还可包含选自季胺、阳离子型聚乙烯醇、阳离子型纤维素及其组合的阳离子型聚合物。可选择地,抛光组合物可包含不具有上文所描述的添加剂中的一者或多者(即,不具有羧酸单体、磺化单体或膦酸化单体与丙烯酸酯、聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙烯

醇的阴离子型共聚物;非离子型聚合物;硅烷;官能化吡啶的N-氧化物;淀粉;及环糊精中的一者或多者)的阳离子型聚合物。

[0074] 阳离子型聚合物可为任何适合的季胺。举例而言,阳离子型聚合物可为选自以下的季胺:聚(乙烯基咪唑鎓);聚(甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵)卤化物,诸如聚(甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵)氯化物(聚MADQUAT);聚(二烯丙基二甲基铵)卤化物,诸如聚(二烯丙基二甲基铵)氯化物(聚DADMAC);及聚季铵盐-2 (polyquaternium-2)。优选地,当阳离子型聚合物为季胺时,阳离子型聚合物为聚(乙烯基咪唑鎓)。

[0075] 阳离子型聚合物可为任何适合的阳离子型聚乙烯醇或阳离子型纤维素。优选地,阳离子型聚合物为阳离子型聚乙烯醇。举例而言,阳离子型聚乙烯醇可为Nippon Gosei GOHSEFIMER K210™聚乙烯醇产品。

[0076] 阳离子型聚合物(即,季胺、阳离子型聚乙烯醇、阳离子型纤维素或其组合,总计)可以任何适合的浓度存在于抛光组合物中。优选地,阳离子型聚合物以约1ppm至约250ppm,例如约1ppm至约100ppm,约1ppm至约50ppm,约1ppm至约40ppm,约1ppm至约25ppm,约5ppm至约225ppm,约5ppm至约100ppm,约5ppm至约50ppm,约10ppm至约215ppm,约10ppm至约100ppm,约15ppm至约200ppm,约25ppm至约175ppm,约25ppm至约100ppm,或约30ppm至约150ppm的浓度存在于抛光组合物中。

[0077] 当阳离子型聚合物为聚(乙烯基咪唑鎓)时,阳离子型聚合物优选以约1ppm至约10ppm,例如约2ppm、约5ppm、约6ppm、约7ppm、约8ppm或约9ppm的浓度存在于抛光组合物中。更优选地,当阳离子型聚合物为聚(乙烯基咪唑鎓)时,阳离子型聚合物优选以约1ppm至约5ppm,例如约2ppm、约3ppm或约4ppm的浓度存在于抛光组合物中。

[0078] 当抛光组合物包含阳离子型聚合物时且当该阳离子型聚合物为季胺时,抛光组合物进一步包含羧酸。当抛光组合物包含阳离子型聚合物时且当该阳离子型聚合物选自阳离子型聚乙烯醇及阳离子型纤维素时,抛光组合物任选地进一步包含羧酸。羧酸的pKa为约1至约6。优选地,羧酸的pKa为约2至约6。更优选地,羧酸的pKa为约3.5至约5。

[0079] 羧酸可为具有约1至约6的pKa的任何适合的羧酸。举例而言,羧酸可选自乙酸、丙酸及丁酸。优选地,羧酸为乙酸。

[0080] 羧酸可以任何适合的浓度存在于抛光组合物中。优选地,羧酸以约10ppm至约1000ppm,例如约10ppm至约500ppm,约10ppm至约250ppm,约25ppm至约750ppm,约25ppm至约500ppm,约25ppm至约250ppm,约30ppm至约250ppm,约35ppm至约350ppm,约50ppm至约425ppm,约55ppm至约400ppm,或约75ppm至约350ppm的浓度存在于抛光组合物中。更优选地,羧酸以约25ppm至约150ppm,例如约40ppm、约50ppm、约60ppm、约75ppm、约100ppm或约125ppm的浓度存在于抛光组合物中。

[0081] 合乎需要地,抛光组合物的pH与羧酸的pKa的偏差不超过约2个单位。举例而言,若抛光组合物的pH为约3.5,则羧酸的pKa优选为约1.5至约5.5。

[0082] 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,包括粘度增强剂及凝聚剂(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)及其类似物。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、其混合物及其类似物。

[0083] 可通过任何适合的技术制备抛光组合物,其中许多技术为本领域技术人员已知的。抛光组合物可以分批或连续方法制备。一般而言,抛光组合物可通过以任何顺序组合本文中的组分来制备。如本文所使用的术语“组分”包括单独的成分(例如第一研磨剂颗粒、经官能化的杂环、pH调节剂等)以及成分(例如第一研磨剂颗粒、经官能化的杂环、pH调节剂等)的任何组合。

[0084] 举例而言,经官能化的杂环可以所需浓度添加至水中。可随后(按需要)调节pH且可以所需浓度将第一研磨剂颗粒添加至混合物中以形成抛光组合物。抛光组合物可在使用之前制备,其中刚好在使用之前(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7天内)将一种或多种组分添加至抛光组合物中。还可通过在抛光操作期间将组分在基板表面处混合来制备抛光组合物。

[0085] 抛光组合物还可作为浓缩物提供,该浓缩物意图在使用之前用适量的水性载剂(尤其是水)稀释。在这样的实施方式中,抛光组合物浓缩物可包含第一研磨剂颗粒、经官能化的杂环、pH调节剂及水,其量使得在用适量的水稀释浓缩物时,抛光组合物的各组分将以上文针对各组分所叙述的适当范围内的量存在于抛光组合物中。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物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。

[0086] 虽然抛光组合物可在使用之前很久或甚至在使用之前不久制备,但抛光组合物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。

[0087] 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)中的一者或多者。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] 本发明还提供用本文所描述的抛光组合物抛光基板的方法。抛光基板的方法包括 (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) 相对于基板移动抛光垫及化学机械抛光组合物以研磨基板的至少一部分，从而抛光基板。

[0091] 另外，本发明提供抛光基板的方法，其包括 (i) 提供基板，其中该基板包含硅氧化物层；(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) 相对于基板移动抛光垫及化学机械抛光组合物以研磨基板表面上的硅氧化物层的至少一部分，从而抛光基板。

[0092] 更特定而言，本发明提供抛光基板的方法，其包括 (i) 提供基板，其中该基板包含硅氧化物层；(ii) 提供抛光垫；(iii) 提供化学机械抛光组合物，其包含 (a) 第一研磨剂颗粒，其中第一研磨剂颗粒为湿法钨土颗粒，具有约40nm至约100nm的中值粒度，以约0.005重量%至约2重量%的浓度存在于抛光组合物中且具有至少约300nm的粒度分布，(b) 经官能化的杂环，其选自经官能化的含氮杂环、经官能化的含硫杂环、羧甲酸及其组合，其中经官能化的杂环以约100ppm至约1500ppm的浓度存在于抛光组合物中，(c) pH调节剂及 (d) 水性载剂，其中抛光组合物的pH为约1至约6；(iv) 使该基板与抛光垫及化学机械抛光组合物接触；及 (v) 相对于基板移动抛光垫及化学机械抛光组合物以研磨基板表面上的硅氧化物层的至少一部分，从而抛光基板。

[0093] 本发明的抛光组合物适用于抛光任何适合的基板。抛光组合物特别适用于抛光包含硅氧化物层的基板。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 κ 或低 κ 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、钨、钽、铝、镍或其组合。

[0094] 根据本发明，可使用本文所描述的抛光组合物通过任何适合的技术平坦化或抛光基板。本发明的抛光方法尤其适合于与化学机械抛光 (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（例如硅氧化物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。

[0095] 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。

[0096] 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。

[0097] 实施方式

[0098] (1) 在实施方式(1)中呈现了化学机械抛光组合物，其包含：

[0099] (a) 第一研磨剂颗粒，其中所述第一研磨剂颗粒为湿法铈土颗粒，具有约40nm至约100nm的中值粒度，以约0.005重量%至约2重量%的浓度存在于该抛光组合物中且具有至少约300nm的粒度分布，

[0100] (b) 经官能化的杂环，其选自经官能化的含氮杂环、经官能化的含硫杂环、羧甲酸及其组合，其中该经官能化的杂环以约100ppm至约1500ppm的浓度存在于该抛光组合物中，

[0101] (c) pH调节剂，及

[0102] (d) 水性载剂，

[0103] 其中该抛光组合物的pH为约1至约6。

[0104] (2) 在实施方式(2)中呈现了实施方式(1)的化学机械抛光组合物，其中所述第一研磨剂颗粒具有包含三齿羟基的表面，且其中所述第一研磨剂颗粒具有约 $2.0 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 或 $2.0 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 以上的三齿羟基表面覆盖率。

[0105] (3) 在实施方式(3)中呈现了实施方式(1)或(2)的化学机械抛光组合物，其中第一研磨剂颗粒的拉曼光谱包含在约 458cm^{-1} 处的峰及在约 583cm^{-1} 处的峰，且其中在约 458cm^{-1} 处的峰的强度与在约 583cm^{-1} 处的峰的强度的比率为约100或100以下。

[0106] (4) 在实施方式(4)中呈现了实施方式(1)–(3)中任一者的化学机械抛光组合物，其中第一研磨剂颗粒以约0.1重量%至约0.5重量%的浓度存在于抛光组合物中。

[0107] (5) 在实施方式(5)中呈现了实施方式(1)–(4)中任一者的化学机械抛光组合物，其中经官能化的杂环包含选自吡啶甲酸、喹啉酸及其组合的经官能化的含氮杂环。

[0108] (6) 在实施方式(6)中呈现了实施方式(1)–(5)中任一者的化学机械抛光组合物，

其中pH调节剂选自烷基胺、醇胺、季胺氢氧化物、氨及其组合。

[0109] (7) 在实施方式 (7) 中呈现了实施方式 (6) 的化学机械抛光组合物, 其中pH调节剂为三乙醇胺。

[0110] (8) 在实施方式 (8) 中呈现了实施方式 (1) - (7) 中任一者的化学机械抛光组合物, 其中抛光组合物的pH为约3.5至约5。

[0111] (9) 在实施方式 (9) 中呈现了实施方式 (1) - (8) 中任一者的化学机械抛光组合物, 其中抛光组合物进一步包含选自以下的添加剂

[0112] 羧酸单体、磺化单体或膦酸化单体与丙烯酸酯、聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙烯醇的阴离子型共聚物,

[0113] 非离子型聚合物, 其中该非离子型聚合物为聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙二醇,

[0114] 硅烷, 其中该硅烷为氨基硅烷、脲基硅烷或缩水甘油基硅烷,

[0115] 官能化吡啶的N-氧化物,

[0116] 淀粉,

[0117] 环糊精, 及

[0118] 其组合,

[0119] 其中该添加剂以约25ppm至约500ppm的浓度存在于该化学机械抛光组合物中。

[0120] (10) 在实施方式 (10) 中呈现了实施方式 (9) 的化学机械抛光组合物, 其中该添加剂选自2-羟基乙基甲基丙烯酸与甲基丙烯酸的共聚物; 聚乙烯基吡咯烷酮; 氨基丙基硅烷三醇; 吡啶甲酸N-氧化物; 淀粉; α -环糊精; β -环糊精; 及其组合。

[0121] (11) 在实施方式 (11) 中呈现了实施方式 (1) - (10) 中任一者的化学机械抛光组合物, 其中抛光组合物进一步包含:

[0122] 阳离子型聚合物, 其中该阳离子型聚合物为季胺, 且其中该阳离子型聚合物以约1ppm至约250ppm的浓度存在于该抛光组合物中, 及

[0123] 羧酸, 其中该羧酸的pKa为约1至约6, 且其中该羧酸以约25ppm至约500ppm的浓度存在于该抛光组合物中,

[0124] 其中该抛光组合物的pH与该羧酸的pKa的偏差不超过约2个单位。

[0125] (12) 在实施方式 (12) 中呈现了实施方式 (11) 的化学机械抛光组合物, 其中阳离子型聚合物为聚(乙烯基咪唑鎓)。

[0126] (13) 在实施方式 (13) 中呈现了实施方式 (11) 或 (12) 的化学机械抛光组合物, 其中该羧酸的pKa为约3.5至约5。

[0127] (14) 在实施方式 (14) 中呈现了实施方式 (11) - (13) 中任一者的化学机械抛光组合物, 其中该羧酸为乙酸。

[0128] (15) 在实施方式 (15) 中呈现了实施方式 (1) - (10) 中任一者的化学机械抛光组合物, 其中抛光组合物进一步包含选自阳离子型聚乙烯醇及阳离子型纤维素的阳离子型聚合物, 且其中阳离子型聚合物以约1ppm至约250ppm的浓度存在于抛光组合物中。

[0129] (16) 在实施方式 (16) 中呈现了抛光基板的方法, 其包括:

[0130] (i) 提供基板;

[0131] (ii) 提供抛光垫;

[0132] (iii) 提供实施方式 (1) - (15) 中任一者的化学机械抛光组合物,

- [0133] (iv) 使该基板与该抛光垫及该化学机械抛光组合物接触;及
- [0134] (v) 相对于该基板移动该抛光垫及该化学机械抛光组合物以研磨该基板的至少一部分,从而抛光该基板。
- [0135] (17) 在实施方式(17)中呈现了抛光基板的方法,其包括:
- [0136] (i) 提供基板,其中该基板包含硅氧化物层;
- [0137] (ii) 提供抛光垫;
- [0138] (iii) 提供实施方式(1)-(15)中任一者的化学机械抛光组合物,
- [0139] (iv) 使该基板与该抛光垫及该化学机械抛光组合物接触;及
- [0140] (v) 相对于该基板移动该抛光垫及该化学机械抛光组合物以研磨该基板表面上的该硅氧化物层的至少一部分,从而抛光该基板。
- [0141] 实施例
- [0142] 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。
- [0143] 实施例1
- [0144] 该实施例表明包括研磨剂颗粒的抛光组合物的效能,所述研磨剂颗粒为湿法铈土颗粒,具有约40nm至约100nm的中值粒度且具有至少约300nm的粒度分布,即,根据本发明的第一研磨剂颗粒。
- [0145] 四乙氧基硅烷(TEOS)毯覆式晶片用三种抛光组合物(即,抛光组合物1A-1C)抛光。抛光组合物1A-1C中的每一者含有350ppm吡啶甲酸及水且使用三乙醇胺将pH调节至pH 4.0。各抛光组合物还含有0.2重量%的表2中所列出的类型的湿法铈土颗粒。特定而言,对于抛光组合物1A-1C中所包括的研磨剂颗粒中的每一者,表2列出研磨剂颗粒的中值粒度(“MPS”)及粒度分布(“PSD”),如通过盘式离心机,即,通过型号DC24000UHR的CPS盘式离心机所测定。对于包含铈土颗粒混合物的抛光组合物1B,表2反映铈土颗粒的混合物的粒度分布,如通过盘式离心机,即,通过型号DC24000UHR的CPS盘式离心机所测定。
- [0146] 表2还列出存在于抛光组合物1A-1C中所包括的研磨剂颗粒表面上的三齿羟基(“表面三齿羟基”)的表面覆盖率。更特定而言,抛光组合物1A-1C中所包括的研磨剂颗粒根据存在于颗粒表面上的三齿羟基的含量表征。存在于颗粒表面上的三齿羟基的量根据本文所描述的程序测定。特定而言,酸/碱滴定用于估算存在于颗粒表面上的三齿羟基的量。用HClO₄将颗粒调节至pH 2.5且随后用KOH滴定。计算刚好低于pH 6的峰肩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表面覆盖率(mol/m²)。抛光组合物1A中所包括的第一研磨剂颗粒具有约13m²/g的BET表面积;抛光组合物1B中所包括的第一研磨剂颗粒具有约30m²/g的BET表面积;抛光组合物1B中所包括的第二研磨剂颗粒具有约13m²/g的BET表面积;且抛光组合物1C中所包括的第一研磨剂颗粒具有约30.8m²/g的BET表面积。
- [0147] 表2还列出抛光组合物1A-1C中所包括的研磨剂颗粒的拉曼光谱上的在约458cm⁻¹处的峰的强度与在约583cm⁻¹处的峰的强度的比率(“峰比率”)。更特定而言,根据本文所描述的程序测定抛光组合物1A-1C中所包括的颗粒的在约458cm⁻¹处的峰的强度与在约583cm⁻¹处的峰的强度的比率。特定而言,离心颗粒,移除上清液且在60℃下干燥颗粒一夜。在干燥粉末上使用532nm激光收集拉曼光谱。
- [0148] 表2:研磨剂颗粒的粒度及表面特征

[0149]

抛光组合物	第一研磨剂颗粒			第二研磨剂颗粒			PSD (nm)
	MPS (nm)	表面三齿羟基 (mol/m ²)	峰比率	MPS (nm)	表面三齿羟基 (mol/m ²)	峰比率	
1A(对比)	103	0	229.3	--	--	--	约 200
1B(对比)	54	1.76×10^{-6}	71.4	103	0	229.3	约 200
1C(本发明)	73	2.3×10^{-5}	54.8	--	--	--	约 380

[0150] 图1说明抛光组合物1A-1C中所包括的不同类型的湿法铈土颗粒所展现的中值粒度及粒度分布的差异。特定而言,图1说明以下各者的中值粒度及粒度分布:(1)具有约103nm的中值粒度及约200nm的粒度分布的湿法铈土颗粒(即,抛光组合物1A中所包括的对比的铈土颗粒), (2)具有约54nm的中值粒度的湿法铈土颗粒与具有约103nm的中值粒度的湿法铈土颗粒的混合物,其中铈土颗粒混合物具有约200nm的粒度分布(即,抛光组合物1B中所包括的对比的铈土颗粒),及(3)具有约73nm的中值粒度及约380nm的粒度分布的湿法铈土颗粒(即,抛光组合物1C中所包括的根据本发明的第一研磨剂颗粒)。如图1中所示,相比于抛光组合物1A及1B中所包括的对比的铈土颗粒的粒度分布,抛光组合物1C中所包括的根据本发明的第一研磨剂颗粒展现宽得多的粒度分布,尽管抛光组合物1B包括具有两种不同中值粒度的铈土颗粒的混合物。

[0151] 图2说明具有约103nm的中值粒度及约200nm的粒度分布的湿法铈土颗粒(即,抛光组合物1A中所包括的对比的铈土颗粒)的滴定曲线以及具有约73nm的中值粒度且具有约380nm的粒度分布的湿法铈土颗粒(即,抛光组合物1C中所包括的根据本发明的第一研磨剂颗粒)的滴定曲线。特定而言,图2绘制针对根据本发明的第一研磨剂颗粒及对比的铈土颗粒的pH相对于KOH体积(mL)。

[0152] 图3说明图2中所示的滴定曲线的经归一化的一阶导数。更特定而言,图3说明根据本发明的第一研磨剂颗粒及对比的铈土颗粒的滴定曲线的经归一化的一阶导数。如图3中所示,对比的铈土颗粒的滴定曲线的经归一化的一阶导数展示在约pH 7处的仅一个峰,表明所量测的唯一事物为水的去质子化。相比之下,根据本发明的第一研磨剂颗粒的滴定曲线的经归一化的一阶导数展示两个峰:刚好低于pH 6的峰肩及针对在约pH 7下的水的去质子化的主峰。刚好低于pH 6的峰肩对应于存在于根据本发明的第一研磨剂颗粒的表面上的三齿羟基。

[0153] 图4说明具有73nm的中值粒度及380nm的粒度分布的湿法铈土颗粒(即,抛光组合物1C中所包括的根据本发明的第一研磨剂颗粒)的拉曼光谱。如图4中所示,光谱中的大多数主峰在对应于Ce-O振动的约 458cm^{-1} 处存在。图4还说明在约 583cm^{-1} 处的较小峰,其对表面缺陷率敏感且随着颗粒表面上缺陷增加而强度提高。

[0154] 图5说明三个不同批次的具有约73nm的中值粒度且具有约380nm的粒度分布的湿法铈土颗粒(即,三批根据本发明的第一研磨剂颗粒)的拉曼光谱上的约 458cm^{-1} 处的峰的强度与约 583cm^{-1} 处的峰的强度的比率。来自第1批次的第一研磨剂颗粒包括于抛光组合物1C中。图5还说明具有约103nm的中值粒度及约200nm的粒度分布的湿法铈土颗粒(即,抛光组

合物1A中所包括的对比的铈土颗粒)的拉曼光谱上的约 458cm^{-1} 处的峰的强度与约 583cm^{-1} 处的峰的强度的比率。如图5中所示,拉曼光谱上的约 458cm^{-1} 处的峰的强度与约 583cm^{-1} 处的峰的强度的比率如下:

[0155] 表3:通过拉曼光谱法的在颗粒表面上的缺陷的特征化

[0156]

铈土颗粒	在 458cm^{-1} 处的 峰的强度	在 583cm^{-1} 处的 峰的强度	约 458cm^{-1} 处的峰的强度 与约 583cm^{-1} 处的峰的强度 的比率
第一研磨剂颗粒-第 1 批	9482.7	173.1	54.8
第一研磨剂颗粒-第 2 批	19688.2	381.1	51.7
第一研磨剂颗粒-第 3 批	6336.1	116.5	54.4
对比的铈土颗粒	16420.6	71.6	229.3

[0157] 如图5及表3所说明,相比于约 458cm^{-1} 处的峰的强度与约 583cm^{-1} 处的峰的强度的比比较大对比的铈土颗粒,根据本发明的第一研磨剂颗粒的约 458cm^{-1} 处的峰的强度与约 583cm^{-1} 处的峰的强度的比比较小。因此,图5说明根据本发明的第一研磨剂颗粒在颗粒表面上具有更高量的缺陷。

[0158] 在相同抛光条件下,用抛光组合物1A-1C抛光TEOS毯覆式晶片。特定而言,在Mirra™抛光机(Applied Materials)上用IC 1010™垫(Dow Chemical)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。在抛光后,测定毯覆式TEOS的移除速率,以 Å/分钟计。结果概述于表4中。

[0159] TEOS图案晶片也用抛光组合物1B及1C抛光。TEOS图案晶片具有50%密度的 $500\mu\text{m}$ 特征尺寸。在相同抛光条件下,用抛光组合物1A及1B抛光TEOS图案晶片。特定而言,在Reflexion™抛光机(Applied Materials)上用IC 1010™垫(Dow Chemical)抛光晶片。抛光参数如下:12.41kPa (1.8psi) 下压力、126rpm平台速度、125rpm头速度及200mL/分钟抛光流速。在抛光55秒(“55s”),抛光60秒(“60s”),抛光65秒(“65s”)及抛光70秒(“70s”)之后,测定剩余TEOS台阶高度(Å)及沟槽损失(Å)。结果概述于表4中。

[0160] 表4:随研磨剂颗粒变化的毯覆式硅氧化物移除速率、沟槽损失及剩余硅氧化物台阶高度

[0161]

抛光组合物	毯覆式 TEOS 移除速率 (Å/分钟)	沟槽损失(Å)				剩余 TEOS 台阶高度(Å)			
		55s	60s	65s	70s	55s	60s	65s	70s
1A(对比)	3697	--	--	--	--	--	--	--	--
1B(对比)	4881	--	--	493	1028	--	--	1860	784
1C(本发明)	7365	163	278	871	--	2223	1771	759	--

[0162] 这些结果表明,包含根据本发明的第一研磨剂颗粒的抛光组合物在抛光包含硅氧化物层(即,TEOS)的基板方面尤其有效。特定而言,抛光组合物1C展现明显大于由抛光组合物1A及1B提供的毯覆式TEOS移除速率的毯覆式TEOS移除速率,所述抛光组合物1A及1B不含有根据本发明的第一研磨剂颗粒,但含有具有明显小于300nm的粒度分布的湿法铈土颗粒。因此,这些结果表明了由具有宽的粒度分布及最优化的表面化学的湿法铈土颗粒所提供的移除速率的改善。

[0163] 这些结果进一步表明,包含根据本发明的第一研磨剂颗粒的抛光组合物提供改善的平坦化效率。图6及表4说明针对抛光组合物1B及1C的沟槽损失(\AA)与剩余台阶高度(\AA)之间的关系。特定而言,图6说明针对包括具有约73nm的中值粒度及约380nm的粒度分布的湿法铈土颗粒的抛光组合物1C以及针对包括具有约54nm的中值粒度的湿法铈土颗粒与具有约103nm的中值粒度的铈土颗粒的混合物(其中铈土颗粒的混合物具有约200nm的粒度分布)的抛光组合物1B的剩余台阶高度(\AA)相对于沟槽损失(\AA)。如图6中所示,随着抛光进行且随着剩余台阶高度减小,抛光组合物1C展现较低的沟槽损失。因此,这些结果表明,相比于抛光组合物1B,抛光组合物1C提供平坦化效率的改善。

[0164] 实施例2

[0165] 该实施例表明包括根据本发明的第一研磨剂颗粒及添加剂的抛光组合物的效能,该添加剂为羧酸单体、磺化单体或膦酸化单体与丙烯酸酯、聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙烯醇的阴离子型共聚物。

[0166] 四乙氧基硅烷(TEOS)毯覆式晶片用四种抛光组合物(即,抛光组合物2A-2D)抛光。抛光组合物2A-2D中的每一者含有0.285重量%具有约73nm的中值粒度、约380nm的粒度分布、约 $2.3 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 的三齿羟基表面覆盖率及拉曼光谱上的约54.8的约 458cm^{-1} 处的峰的强度与约 583cm^{-1} 处的峰的强度的比率的湿法铈土颗粒。抛光组合物2A-2D中的每一者还含有500ppm吡啶甲酸及水且使用三乙醇胺将pH调节至pH 4.0。抛光组合物2B-2D还含有表5中所列出的类型及量的2-羟基乙基甲基丙烯酸及甲基丙烯酸的共聚物。特定而言,表5报导阴离子型共聚物中所包括的2-羟基乙基甲基丙烯酸与甲基丙烯酸的比率。

[0167] TEOS图案晶片也用抛光组合物2A-2D抛光50秒。TEOS图案晶片具有50%密度的500 μm 特征尺寸。在相同抛光条件下,用抛光组合物2A-2D抛光TEOS毯覆式晶片及TEOS图案晶片。特定而言,在Mirra™抛光机(Applied Materials)上用IC 1010™垫(Dow Chemical)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。在抛光后,测定毯覆式TEOS及图案TEOS的移除速率(\AA /分钟)、沟槽损失(\AA)及剩余TEOS台阶高度(\AA)。结果概述于表5中。

[0168] 表5:随阴离子型共聚物添加剂变化的毯覆式及图案硅氧化物移除速率、沟槽损失及剩余硅氧化物台阶高度

[0169]

抛光组合物	阴离子型共聚物		毯覆式 TEOS	图案 TEOS	沟槽损失	剩余 TEOS
	比率	量(ppm)	移除速率(Å/分钟)	移除速率(Å/分钟)	(Å)	台阶高度(Å)
2A(本发明)	--	0	8022	10158	1754	1318
2B(本发明)	90:10	250	7670	9452	1370	1526
2C(本发明)	80:20	250	8017	9560	1457	1518
2D(本发明)	70:30	250	8114	9367	1078	1300

[0170] 这些结果表明,任选地,当与阴离子型共聚物组合使用时,包含根据本发明的第一研磨剂颗粒的抛光组合物在抛光包含硅氧化物层(即,TEOS)的基板方面尤其有效。特定而言,抛光组合物2A-2D中的每一者展现较高毯覆式及图案TEOS移除速率。因此,这些结果表明根据本发明的第一研磨剂颗粒,即,具有宽的粒度分布及最优化的表面化学的湿法铈土颗粒所提供的所需移除速率。

[0171] 这些结果进一步表明,当与阴离子型共聚物组合使用时,包含根据本发明的第一研磨剂颗粒的抛光组合物提供改善的平坦化效率。特定而言,抛光组合物2D展现仅略微低于抛光组合物2A的图案TEOS移除速率的图案TEOS移除速率,但抛光组合物2D展现在接近700Å的沟槽损失改善的情况下的相当的剩余台阶高度。另外,抛光组合物2B及2C展示相比于抛光组合物2A的沟槽损失的显著改善。

[0172] 实施例3

[0173] 该实施例表明包括根据本发明的第一研磨剂颗粒以及作为非离子型聚合物的添加剂的抛光组合物的效能。

[0174] 四乙氧基硅烷(TEOS)毯覆式晶片用五种抛光组合物(即,抛光组合物3A-3E)抛光60秒。抛光组合物3A-3E中的每一者含有0.285重量%具有约73nm的中值粒度、约380nm的粒度分布、约 $2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 的三齿羟基表面覆盖率及拉曼光谱上的约54.8的约 458 cm^{-1} 处的峰的强度与约 583 cm^{-1} 处的峰的强度的比率的湿法铈土颗粒。另外,抛光组合物3A-3E中的每一者含有500ppm吡啶甲酸及水且使用三乙醇胺将pH调节至pH 4.0。抛光组合物3B-3E还含有呈表6中所列出的量的非离子型聚合物添加剂,即,具有40,000的分子量的聚乙烯基吡咯烷酮。

[0175] TEOS图案晶片也用抛光组合物3A及3D抛光50秒。TEOS图案晶片具有50%密度的 $500 \mu\text{m}$ 特征尺寸。在相同抛光条件下,抛光TEOS毯覆式晶片及TEOS图案晶片。特定而言,在Reflexion™抛光机(Applied Materials)上用IC 1010™垫(Dow Chemical)抛光晶片。抛光参数如下:22.06kPa(3.2psi)下压力、125rpm平台速度、126rpm头速度及200mL/分钟抛光流速。在抛光后,测定毯覆式及图案TEOS的移除速率(Å/分钟)、沟槽损失(Å)及剩余TEOS台阶高度(Å)。结果概述于表6中。

[0176] 表6:随非离子型聚合物添加剂变化的毯覆式及图案硅氧化物移除速率、沟槽损失及剩余硅氧化物台阶高度

[0177]

抛光组合物	非离子型 聚合物的量(ppm)	毯覆式 TEOS 移除速率(Å/分钟)	图案 TEOS 移除速率(Å/分钟)	沟槽损失 (Å)	剩余 TEOS 台阶高度(Å)
3A(本发明)	0	9448	12193	376	533
3B(本发明)	10	9389	--	--	--
3C(本发明)	25	9187	--	--	--
3D(本发明)	75	8354	9084	243	453
3E(本发明)	100	8339	--	--	--

[0178] 这些结果表明,任选地,当与非离子型聚合物组合使用时,包含根据本发明的第一研磨剂颗粒的抛光组合物在抛光包含硅氧化物层(即,TEOS)的基板方面尤其有效。特定而言,抛光组合物3A-3E展现高的毯覆式TEOS移除速率,且抛光组合物3A及3D展现高的图案TEOS移除速率。

[0179] 这些结果进一步表明,当与非离子型聚合物组合使用时,包含根据本发明的第一研磨剂颗粒的抛光组合物提供改善的平坦化效率。特定而言,抛光组合物3D展现略微低于抛光组合物3A的图案TEOS移除速率的图案TEOS移除速率,但抛光组合物3D展现相比于抛光组合物3A的在沟槽损失及剩余台阶高度方面的显著改善。

[0180] 实施例4

[0181] 该实施例表明包括根据本发明的第一研磨剂颗粒以及作为硅烷的添加剂的抛光组合物的效能。

[0182] 四乙氧基硅烷(TEOS)毯覆式晶片用三种抛光组合物(即,抛光组合物4A-4C)抛光。抛光组合物4A-4C中的每一者含有0.285重量%具有约73nm的中值粒度、约380nm的粒度分布、约 $2.3 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 的三齿羟基表面覆盖率及拉曼光谱上的约54.8的约 458cm^{-1} 处的峰的强度与约 583cm^{-1} 处的峰的强度的比率的湿法铈土颗粒。另外,抛光组合物4A-4C中的每一者含有500ppm吡啶甲酸及水且使用三乙醇胺将pH调节至pH 4.0。抛光组合物4B及4C还含有呈表7中所列出的量的硅烷添加剂,即,氨基丙基硅烷三醇。

[0183] TEOS图案晶片也用抛光组合物4A-4C抛光50秒。TEOS图案晶片具有50%密度的500 μm 特征尺寸。在相同抛光条件下,用抛光组合物4A-4C抛光TEOS毯覆式晶片及TEOS图案晶片。特定而言,在Mirra™抛光机(Applied Materials)上用IC 1010™垫(Dow Chemical)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。在抛光后,测定毯覆式及图案TEOS的移除速率(Å/分钟)、沟槽损失(Å)及剩余TEOS台阶高度(Å)。结果概述于表7中。

[0184] 表7:随硅烷添加剂变化的毯覆式及图案硅氧化物移除速率、沟槽损失及剩余硅氧化物台阶高度

[0185]

抛光组合物	硅烷的量 (ppm)	毯覆式 TEOS 移除速率(Å/分钟)	图案 TEOS 移除速率(Å/分钟)	沟槽损失 (Å)	剩余 TEOS 台阶高度(Å)
4A(本发明)	0	8092	10475	1418	745
4B(本发明)	10	4641	10314	1249	707
4C(本发明)	50	2946	9763	703	622

[0186] 这些结果表明,任选地,当与硅烷组合使用时,包含根据本发明的第一研磨剂颗粒的抛光组合物在抛光包含硅氧化物层(即,TEOS)的基板方面尤其有效。特定而言,抛光组合物4A-4C展现高的图案TEOS移除速率。另外,这些结果表明抛光组合物4B及4C的“自阻止”特性,所述抛光组合物4B及4C具有与抛光组合物4A的图案TEOS移除速率相当的图案TEOS移除速率,但其也具有相比于抛光组合物4A较低的毯覆式TEOS移除速率。换言之,抛光组合物4B及4C首先以非常高的移除速率抛光图案TEOS且在到达毯覆式TEOS时,展现降低的移除速率,从而防止不合乎期望的沟槽损失。如表7所说明,抛光组合物4B及4C中的每一者展现与抛光组合物4A的沟槽损失相比较低的沟槽损失。

[0187] 这些结果进一步表明,当与硅烷组合使用时,包含根据本发明的第一研磨剂颗粒的抛光组合物提供改善的平坦化效率。特定而言,抛光组合物4B及4C展现与抛光组合物4A的图案TEOS移除速率类似的图案TEOS移除速率,但抛光组合物4B及4C展现相比于抛光组合物4A的在沟槽损失及剩余台阶高度方面的改善。

[0188] 实施例5

[0189] 该实施例表明包括根据本发明的第一研磨剂颗粒以及作为官能化吡啶的N-氧化物的添加剂的抛光组合物的效能。

[0190] 四乙氧基硅烷(TEOS)图案晶片用两种抛光组合物(即,抛光组合物5A及5B)抛光。抛光组合物5A及5B中的每一者含有具有约73nm的中值粒度、约380nm的粒度分布、约 $2.3 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 的三齿羟基表面覆盖率及拉曼光谱上的约54.8的约 458cm^{-1} 处的峰的强度与约 583cm^{-1} 处的峰的强度的比率的湿法铈土颗粒。抛光组合物5A及5B中的每一者还含有吡啶甲酸及水且使用三乙醇胺将pH调节至pH 4.0。特定而言,抛光组合物5A含有0.285重量%湿法铈土颗粒及500ppm吡啶甲酸,而抛光组合物5B含有0.2重量%湿法铈土颗粒及350ppm吡啶甲酸。抛光组合物5B还含有50ppm吡啶甲酸N-氧化物。

[0191] TEOS图案晶片用抛光组合物5A及5D抛光50秒。TEOS图案晶片具有50%密度的 $500 \mu\text{m}$ 特征尺寸。在相同抛光条件下,用抛光组合物5A及5B抛光TEOS图案晶片。特定而言,在Mirra™抛光机(Applied Materials)上用IC 1010™垫(Dow Chemical)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。在抛光后,测定TEOS移除速率(Å/分钟)及剩余TEOS台阶高度(Å)。结果概述于表8中。

[0192] 表8:随吡啶甲酸N-氧化物添加剂变化的图案硅氧化物移除速率及剩余硅氧化物台阶高度

[0193]

抛光组合物	吡啶甲酸 N-氧化物的量 (ppm)	图案 TEOS 移除速率 (Å/分钟)	剩余 TEOS 台阶高度 (Å)
5A(本发明)	0	10532	674
5B(本发明))	50	10536	270

[0194] 这些结果表明,任选地,当与官能化吡啶的N-氧化物组合使用时,包含根据本发明的第一研磨剂颗粒的抛光组合物在抛光包含硅氧化物层(即,TEOS)的基板方面尤其有效。特定而言,抛光组合物5A及5B中的每一者展现高的图案TEOS移除速率。

[0195] 这些结果进一步表明,当与官能化吡啶的N-氧化物组合使用时,包含根据本发明的第一研磨剂颗粒的抛光组合物提供改善的平坦化效率。特定而言,抛光组合物5B展现与抛光组合物5A所提供的图案TEOS移除速率相当的图案TEOS移除速率,但抛光组合物5B展现相比于抛光组合物5A的在剩余台阶高度方面的实质性改善。

[0196] 实施例6

[0197] 该实施例表明包括根据本发明的第一研磨剂颗粒以及作为淀粉的添加剂的抛光组合物的效能。

[0198] 四乙氧基硅烷(TEOS)图案晶片用两种抛光组合物(即,抛光组合物6A及6B)抛光。抛光组合物6A及6B中的每一者含有0.285重量%具有约73nm的中值粒度、约380nm的粒度分布、约 $2.3 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$ 的三齿羟基表面覆盖率及拉曼光谱上的约54.8的约 458cm^{-1} 处的峰的强度与约 583cm^{-1} 处的峰的强度的比率的湿法钨土颗粒。另外,抛光组合物6A及6B中的每一者含有500ppm吡啶甲酸及水且使用三乙醇胺将pH调节至pH 4.0。抛光组合物6B还含有250ppm淀粉。

[0199] TEOS图案晶片用抛光组合物6A抛光50秒且用抛光组合物6B抛光80秒。TEOS图案晶片具有50%密度的500 μm 特征尺寸。在相同抛光条件下,用抛光组合物6A及6B抛光TEOS图案晶片。特定而言,在Mirra™抛光机(Applied Materials)上用IC 1010™垫(Dow Chemical)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。在抛光后,测定TEOS移除速率(Å/分钟)及剩余TEOS台阶高度(Å)。结果概述于表9中。

[0200] 表9:随淀粉添加剂变化的图案硅氧化物移除速率及剩余硅氧化物台阶高度

[0201]

抛光组合物	图案 TEOS 移除速率(Å/分钟)	剩余 TEOS 台阶高度(Å)
6A(本发明)	10532	674
6B(本发明)	9700	64

[0202] 这些结果表明,任选地,当与淀粉组合使用时,包含根据本发明的第一研磨剂颗粒的抛光组合物在抛光包含硅氧化物层(即,TEOS)的基板方面尤其有效。特定而言,抛光组合物6A及6B中的每一者展现高的图案TEOS移除速率。

[0203] 这些结果进一步表明,当与淀粉组合使用时,包含根据本发明的第一研磨剂颗粒

的抛光组合物提供改善的平坦化效率。特定而言,抛光组合物6B展现仅略微低于抛光组合物6A所提供的图案TEOS移除速率的图案TEOS移除速率,但抛光组合物6B展现相比于抛光组合物6A的在剩余台阶高度方面的显著改善。

[0204] 实施例7

[0205] 该实施例表明包括根据本发明的第一研磨剂颗粒以及作为环糊精的添加剂的抛光组合物的效能。

[0206] 四乙氧基硅烷 (TEOS) 图案晶片用五种抛光组合物 (即, 抛光组合物7A-7E) 抛光50秒。抛光组合物7A-7E中的每一者含有0.285重量%具有约73nm的中值粒度、约380nm的粒度分布、约 $2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 的三齿羟基表面覆盖率及拉曼光谱上的约54.8的约 458 cm^{-1} 处的峰的强度与约 583 cm^{-1} 处的峰的强度的比率的湿法铈土颗粒。抛光组合物7A-7E中的每一者还含有500ppm吡啶甲酸及水且使用三乙醇胺将pH调节至pH 4.0。抛光组合物7B-7E还含有呈表10中所列出的量的 α 或 β 环糊精。

[0207] TEOS图案晶片具有50%密度的500 μm 特征尺寸。在相同抛光条件下,用抛光组合物7A-7E抛光TEOS图案晶片。特定而言,在Mirra™抛光机 (Applied Materials) 上用IC 1010™垫 (Dow Chemical) 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。在抛光后,测定TEOS移除速率($\text{\AA}/\text{分钟}$)及剩余TEOS台阶高度(\AA)。结果概述于表10中。

[0208] 表10:随淀粉添加剂变化的图案硅氧化物移除速率及剩余硅氧化物台阶高度

[0209]

抛光组合物	环糊精的类型	环糊精的量 (ppm)	图案 TEOS 移除速率 ($\text{\AA}/\text{分钟}$)	剩余 TEOS 台阶高度 (\AA)
7A(本发明)	--	--	10532	674
7B(本发明)	α	35	10479	528
7C(本发明)	α	250	10640	653
7D(本发明)	β	35	10484	592
7E(本发明)	β	250	10631	668

[0210] 这些结果表明,任选地,当与环糊精组合使用时,包含根据本发明的第一研磨剂颗粒的抛光组合物在抛光包含硅氧化物层 (即, TEOS) 的基板方面尤其有效。特定而言,抛光组合物7A-7E中的每一者展现高的图案TEOS移除速率。

[0211] 这些结果进一步表明,当与环糊精组合使用时,包含根据本发明的第一研磨剂颗粒的抛光组合物提供改善的平坦化效率。特定而言,抛光组合物7B-7E展现与抛光组合物7A所提供的图案TEOS移除速率相当的图案TEOS移除速率,但抛光组合物7B-7E展现相比于抛光组合物7A的在剩余台阶高度方面的改善。

[0212] 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。

[0213] 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。

[0214] 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。

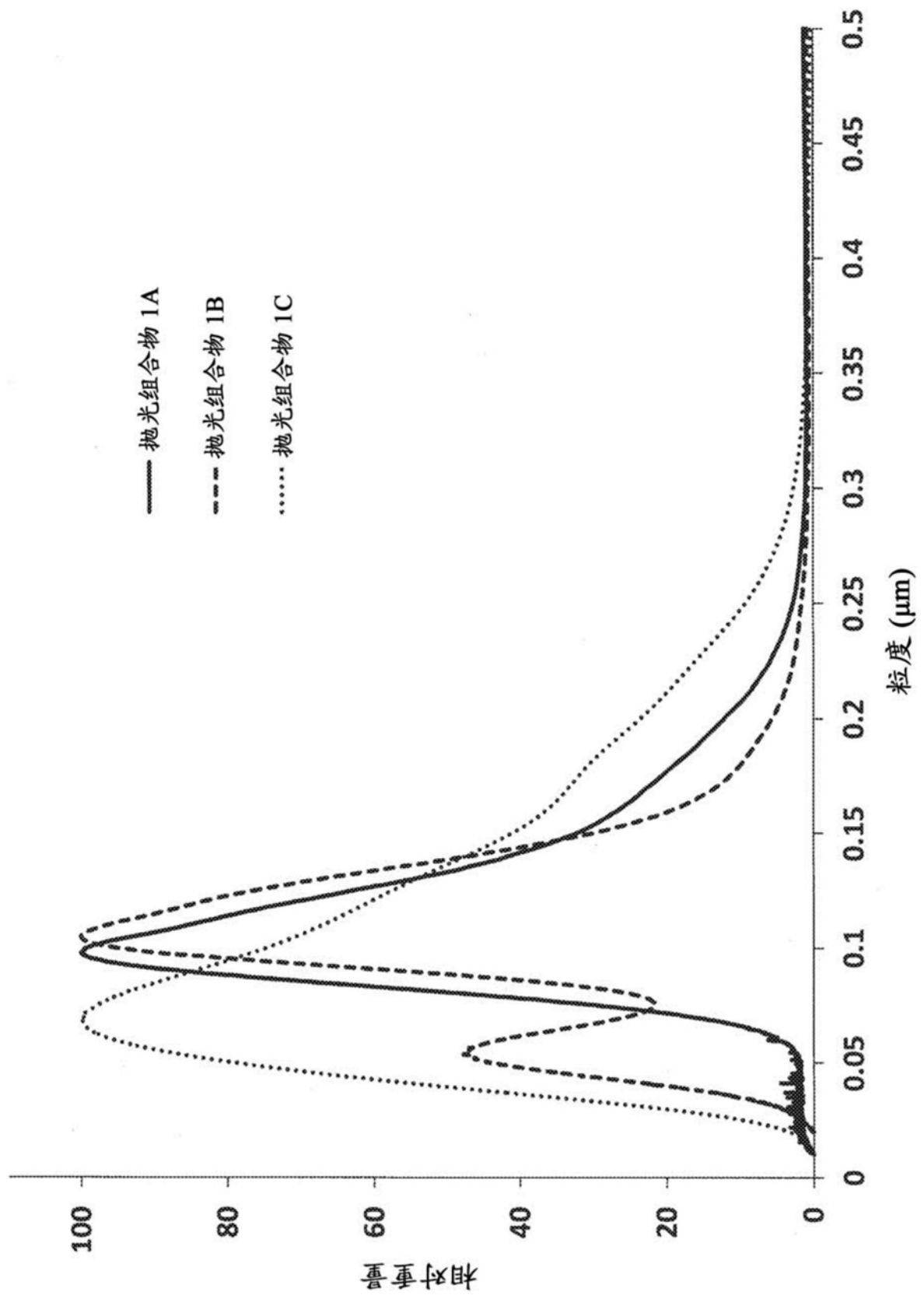


图1

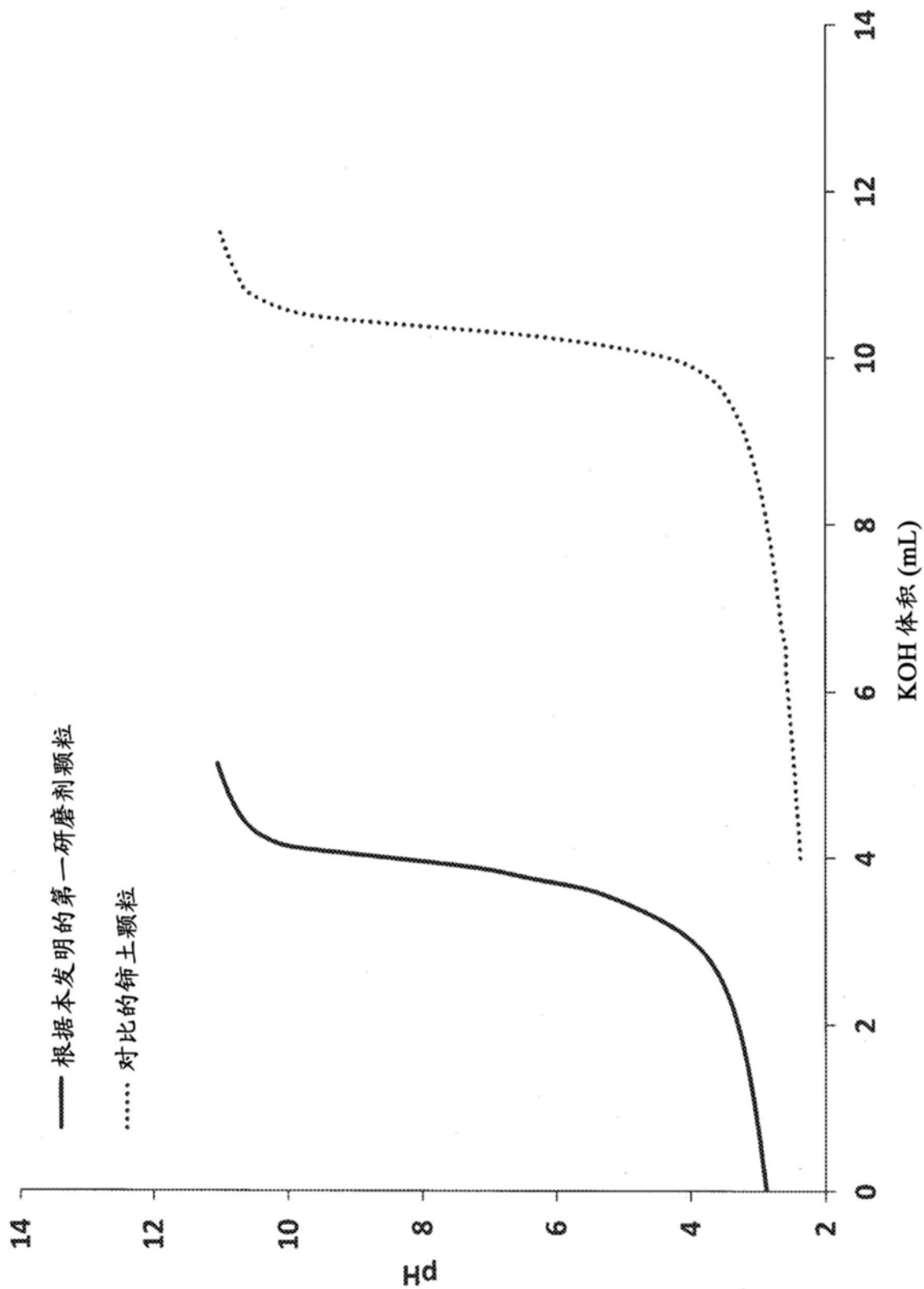


图2

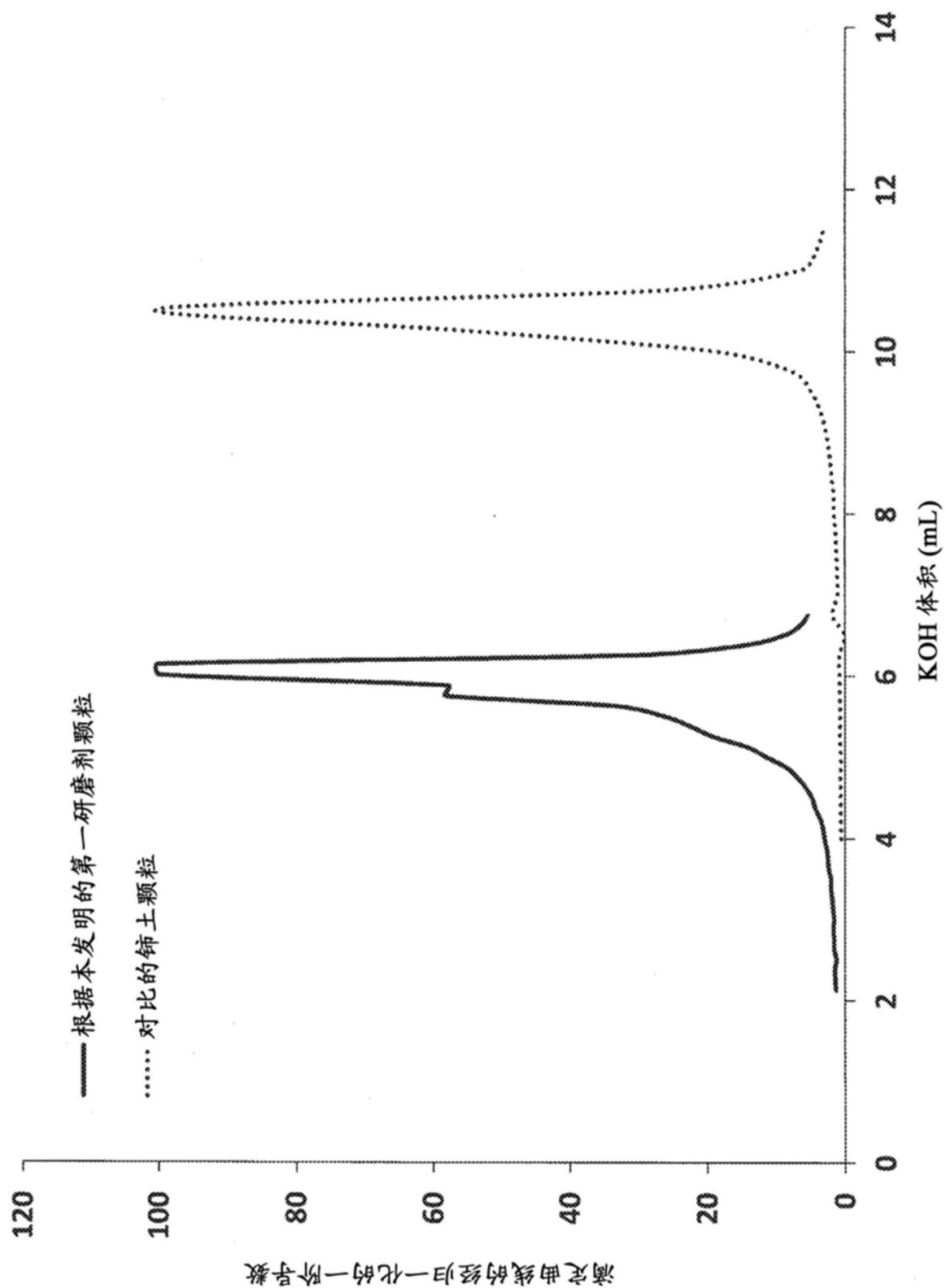


图3

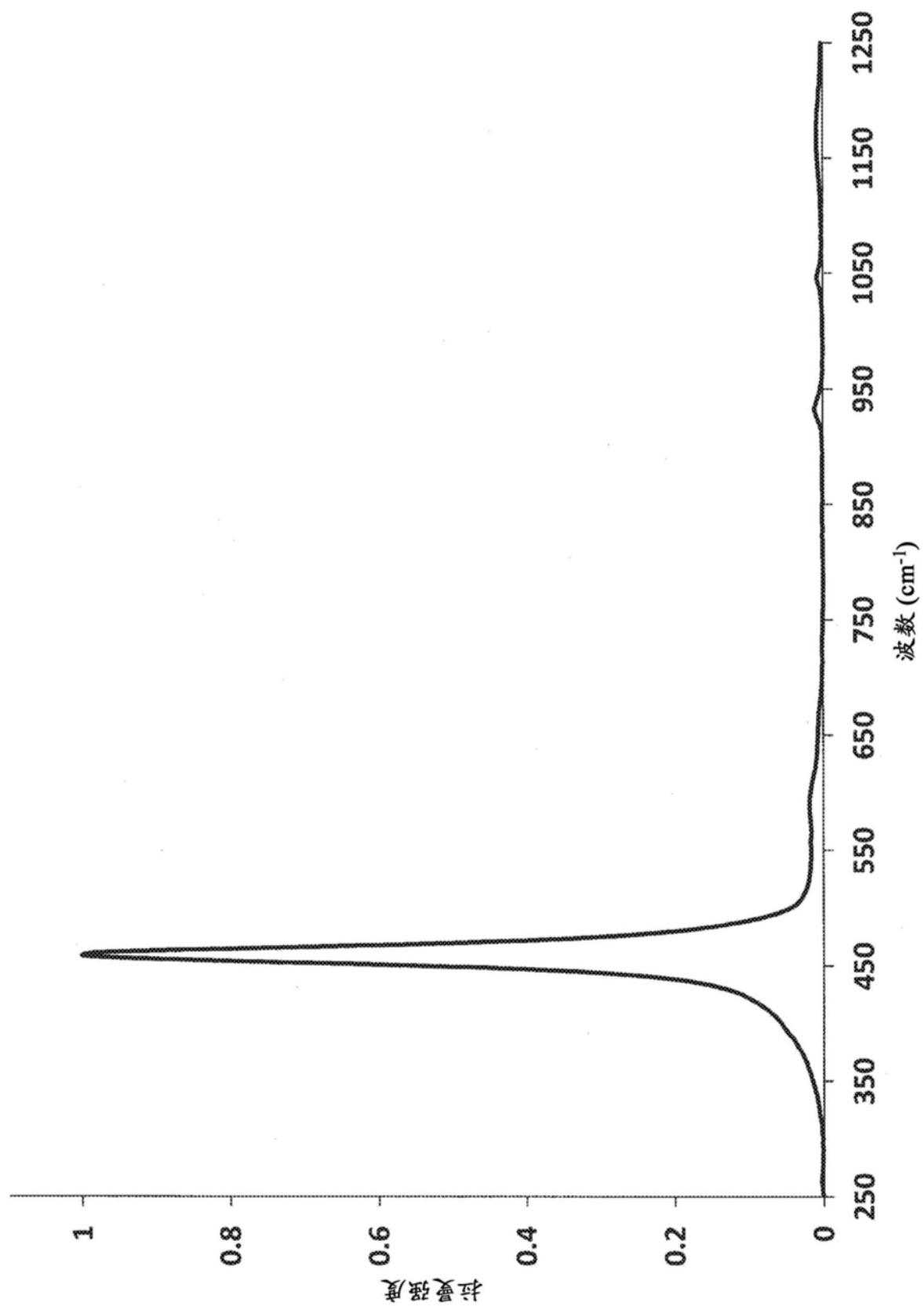


图4

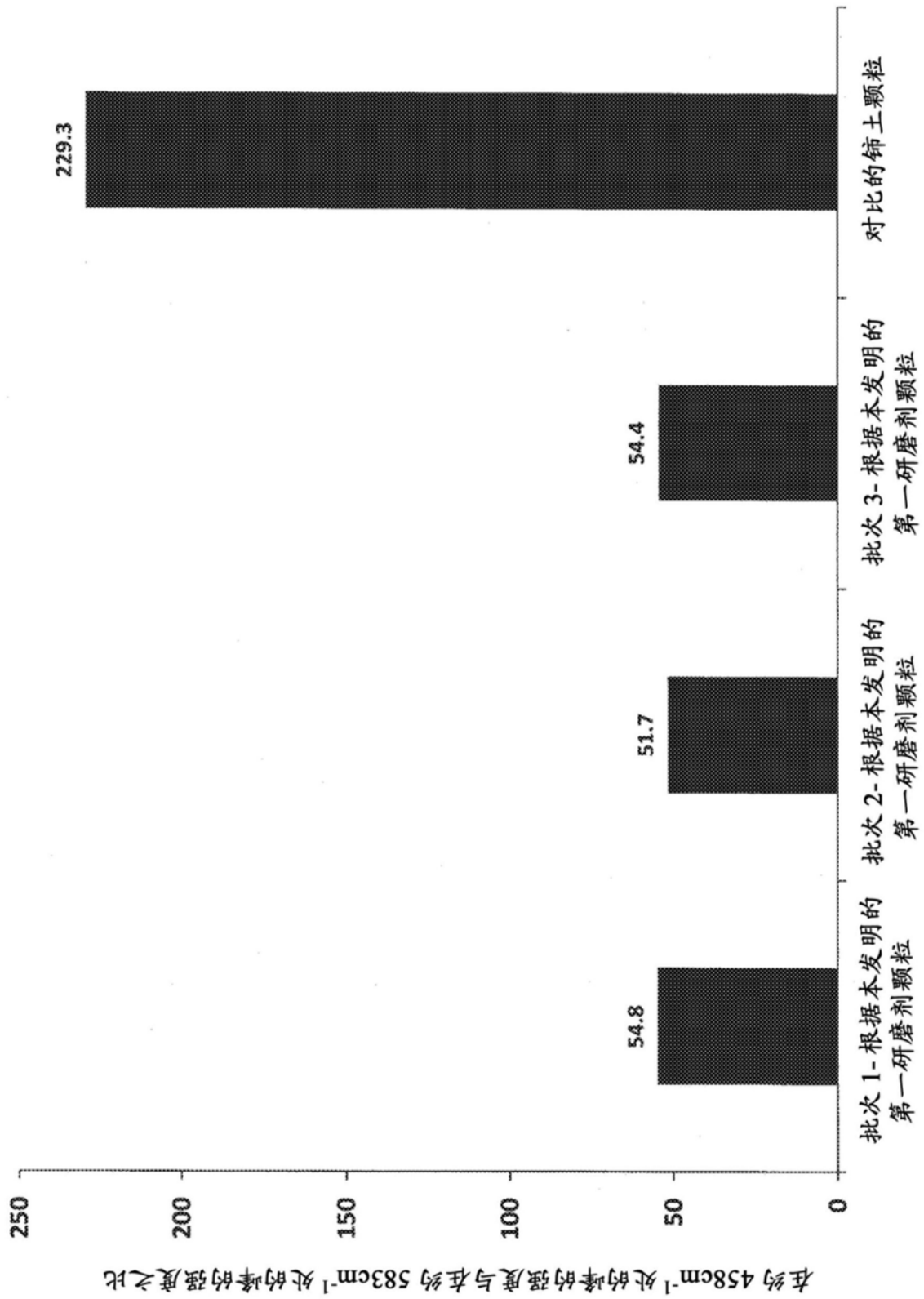


图5

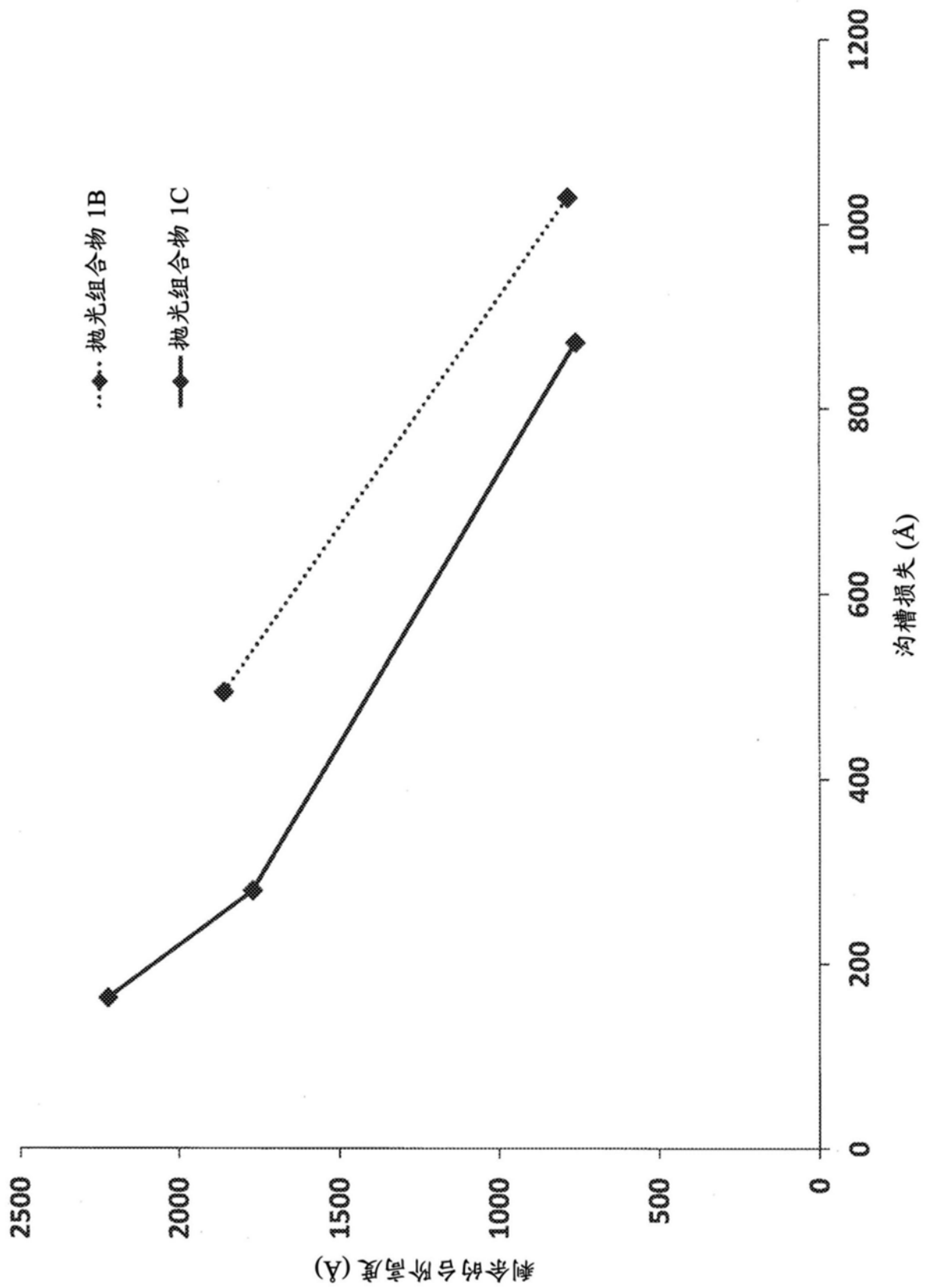


图6