



(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 I580768 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：105106774

(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)

B24B37/04 (2012.01)

H01L21/304 (2006.01)

(30)優先權：2015/03/05 美國

62/128,802

2016/02/29 美國

15/056,198

(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)；林 越 LAM, VIET (VN)；賈仁合 JIA, RENHE (CN)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201412908A

CN 101608097A

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

含有氧化鈾粒子之拋光組合物及使用方法

POLISHING COMPOSITION CONTAINING CERIA PARTICLES AND METHOD OF USE

(57)摘要

本發明提供一種包括濕法氧化鈾粒子及水性載劑之化學機械拋光組合物，該等氧化鈾粒子具有約 25nm 至約 150nm 之中值粒度及約 300nm 或大於 300nm 之粒度分佈。本發明亦提供一種用該拋光組合物拋光基板，尤其包含矽層之基板的方法。

The invention provides a chemical-mechanical polishing composition including wet-process ceria particles having a median particle size of about 25 nm to about 150 nm and a particle size distribution of about 300 nm or more, and an aqueous carrier. The invention also provides a method of polishing a substrate, especially a substrate comprising a silicon layer, with the polishing composition.

|     |
|-----|
| 公告本 |
|-----|

## 發明摘要

※ 申請案號：105106174

※ 申請日：105.3.4

C09K3/14(2006.01)

C09G1/02(2006.01)

B24B37/04(2012.01)

※IPC 分類：H01L21/304(2006.01)

## 【發明名稱】

含有氧化鈰粒子之拋光組合物及使用方法

POLISHING COMPOSITION CONTAINING CERIA PARTICLES  
AND METHOD OF USE

## 【中文】

本發明提供一種包括濕法氧化鈰粒子及水性載劑之化學機械拋光組合物，該等氧化鈰粒子具有約25 nm至約150 nm之中值粒度及約300 nm或大於300 nm之粒度分佈。本發明亦提供一種用該拋光組合物拋光基板，尤其包含矽層之基板的方法。

## 【英文】

The invention provides a chemical-mechanical polishing composition including wet-process ceria particles having a median particle size of about 25 nm to about 150 nm and a particle size distribution of about 300 nm or more, and an aqueous carrier. The invention also provides a method of polishing a substrate, especially a substrate comprising a silicon layer, with the polishing composition.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**(無)。

**【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】

含有氧化鈰粒子之拋光組合物及使用方法

POLISHING COMPOSITION CONTAINING CERIA PARTICLES  
AND METHOD OF USE

## 【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得非平面且需要進行平坦化。平坦化表面或「拋光」表面為材料藉以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的經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利用稱為CMP組合物或更簡單地稱為拋光組合物(亦稱作拋光研磨漿)之化學組合物自基板選擇性地移除材料。通常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塗覆至基板。通常藉由拋光組合物之化學活性及/或懸浮於拋光組合物中或併入拋光墊(例如，固定型研磨劑拋光墊)中的研磨劑之機械活性而進一步輔助拋光基板。

伴隨積體電路之尺寸縮減及晶片上之積體電路數目的增加，構

成電路之組件必須更緊密地放置在一起以符合典型晶片上可利用的有限空間。電路之間的有效隔離對於確保最佳半導體效能至關重要。為此，在半導體基板中蝕刻出淺溝槽且用絕緣材料填充以隔離積體電路之活性區域。更特定言之，淺溝槽隔離(STI)為其中在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該等溝槽之製程。歸因於以此方式所形成之溝槽的深度變化，通常需要將過量介電材料沈積於基板頂部上以確保全部溝槽得到完全填充。介電材料(例如，氧化矽)與基板之底層表面構形相符。因此，基板表面之特徵在於溝槽之間上覆氧化物的凸起區域，其稱為圖案氧化物。圖案氧化物之特徵在於位於溝槽外的過量氧化物介電材料之梯級高度。通常藉由CMP製程移除過量介電材料，其額外提供平坦表面以便用於進一步加工。由於圖案氧化物受到磨損且接近表面之平坦度，因此氧化層又稱為毯覆式氧化物。

拋光組合物可根據其拋光速率(亦即，移除速率)及其平坦化效率來表徵。拋光速率係指自基板表面移除材料之速率且通常以每單位時間之長度單位(厚度)(例如，埃(Å)/分鐘)表示。平坦化效率係關於梯級高度降低相對於自基板所移除之材料量。具體言之，例如拋光墊之拋光表面首先接觸表面之「高點」且必須移除材料以形成平坦表面。與需要移除更多材料以達成平坦度的製程相比，移除更少材料而達成平坦表面之製程視為更高效的。

對於STI製程中之介電拋光步驟，氧化矽圖案之移除速率通常可限速，且因此，需要氧化矽圖案之較高移除速率以增加裝置處理量。然而，若毯覆式移除速率過快，則過度拋光曝露的溝槽中之氧化物會導致溝槽消蝕且增加裝置缺陷度。

仍需要用於化學機械拋光矽基板，尤其含氧化矽之基板的組合物及方法來提供適用之移除速率同時亦提供經改良之平坦化效率。本

發明提供此等拋光組合物及方法。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的本發明之描述顯而易知。

### 【發明內容】

本發明提供一種化學機械拋光組合物，其包含(a)具有約25 nm至約150 nm之中值粒度及約300 nm或大於300 nm之粒度分佈的濕法氧化鈰粒子，及(b)水性載劑。

本發明亦提供一種拋光基板之方法，該方法包含(i)提供基板，諸如包含矽層之基板；(ii)提供拋光墊；(iii)提供化學機械拋光組合物，其包含(a)具有約25 nm至約150 nm之中值粒度及約300 nm或大於300 nm之粒度分佈的濕法氧化鈰粒子，及(b)水性載劑；(iv)使基板與拋光墊及化學機械拋光組合物接觸；及(v)使拋光墊及化學機械拋光組合物相對於基板，諸如基板表面上之矽層移動，以研磨基板之至少一部分，從而拋光基板。

### 【圖式簡單說明】

無

### 【實施方式】

本發明提供一種化學機械拋光組合物，其包含、基本上由或由以下兩者組成：(a)具有約25 nm至約150 nm之中值粒度及約300 nm或大於300 nm之粒度分佈的濕法氧化鈰粒子，及(b)水性載劑。

拋光組合物包含濕法氧化鈰粒子。濕法氧化鈰粒子可為任何適合之濕法氧化鈰粒子。舉例而言，濕法氧化鈰粒子可為沈澱氧化鈰粒子或經縮合聚合之氧化鈰粒子，包括膠態氧化鈰粒子。

濕法氧化鈰粒子可藉由任何適合之製程製得。通常，合成根據本發明之濕法氧化鈰粒子的第一步驟為將氧化鈰前驅體溶解於水中。氧化鈰前驅體可為任何適合之氧化鈰前驅體，且可包括具有任何適合之電荷的氧化鈰鹽，例如 $\text{Ce}^{3+}$ 或 $\text{Ce}^{4+}$ 。適合之氧化鈰前驅體包括例

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。

通常提高氧化銻前驅體溶液之pH以形成非晶 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 。溶液之pH可提高至任何適合pH。舉例而言，溶液之pH可提高至約10或大於10之pH，例如約10.5或大於10.5之pH、約11或大於11之pH或約12或大於12之pH。通常，溶液將具有約14或小於14之pH，例如約13.5或小於13.5之pH，或約13或小於13之pH。可使用任何適合之鹼來提高溶液之pH。適合之鹼包括例如，KOH、NaOH、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 及氫氧化四甲銨。諸如乙醇胺及二乙醇胺之有機鹼亦為適合的。隨著pH增加且形成非晶 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ，溶液將變為白色且渾濁。

通常將氧化銻前驅體溶液混合若干小時。舉例而言，可將溶液混合約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。通常將溶液混合約1小時至約24小時，例如約2小時、約8小時或約12小時。當完成混合時，可將溶液轉移至加壓容器中且進行加熱。

氧化銻前驅體溶液可加熱至任何適合之溫度。舉例而言，溶液可加熱至約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225°C以下，或約200°C或200°C以下之溫度。因此，可將溶液加熱至在以前述端點中之任意兩者為界之範圍內的溫度。舉例而言，溶液可加熱至約50°C至約300°C，例如

約50℃至約275℃，約50℃至約250℃，約50℃至約200℃，約75℃至約300℃，約75℃至約250℃，約75℃至約200℃，約100℃至約300℃，約100℃至約250℃，或約100℃至約225℃之溫度。

通常將氧化銻前驅體溶液加熱若干小時。舉例而言，可將溶液加熱約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，可將溶液加熱約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，可歷時以前述端點中之任意兩者為界之時間段加熱溶液。舉例而言，可將溶液加熱約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。

加熱之後，可過濾氧化銻前驅體溶液以分離出沈澱氧化銻粒子。可用過量水沖洗沈澱劑來移除未反應之氧化銻前驅體。可在各沖洗步驟之後過濾沈澱劑與過量水之混合物以移除雜質。充分沖洗後，可乾燥氧化銻粒子以用於額外加工，例如燒結，或可直接將氧化銻粒子再分散。

視情況可在再分散之前乾燥且燒結氧化銻粒子。術語「燒結」及「鍛燒」在本文中可互換使用，其係指在下文所述之條件下加熱氧化銻粒子。燒結氧化銻粒子會影響其所得結晶度。在不希望受任何特定理論束縛的情況下，咸信在高溫下燒結氧化銻粒子且持續較長時間段會減少粒子之晶格結構的缺陷。可使用任何適合之方法來燒結氧化銻粒子。舉例而言，可乾燥氧化銻粒子，且隨後可在高溫下對其進行燒結。乾燥可在室溫或高溫下進行。特定言之，乾燥可在約20℃至約



40°C，例如約25°C、約30°C或約35°C之溫度下進行。或者或另外，乾燥可在約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。乾燥氧化銻粒子之後，其可經研磨而形成粉末。可使用任何適合之研磨材料進行研磨，諸如氧化鋁。

可在任何適合之烘箱中且在任何適合之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銻粒子。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銻粒子。因此，可在以前述端點中之任意兩者為界的溫度下燒結氧化銻粒子。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之溫度下燒結氧化銻粒子。

可燒結氧化銻粒子歷時任何適合之時長。舉例而言，可燒結氧化銻粒子歷時約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，可燒結氧化銻粒子歷時約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，可燒結氧化銻粒子歷時以前述端點中之任意兩者為界之時間段。舉例而言，可燒結氧化銻粒子歷時約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。

亦可在上文所述範圍內之不同溫度下燒結氧化鈾粒子歷時不同時長。舉例而言，可在區域熔爐中燒結氧化鈾粒子，其將氧化鈾粒子曝露於一或多個溫度下歷時不同時長。舉例而言，可在約200℃至約1000℃之溫度下燒結氧化鈾粒子歷時約1小時或1小時以上，且隨後可在約200℃至約1000℃範圍內之不同溫度下燒結約1小時或1小時以上。

通常在適合載劑，例如水性載劑，尤其水中再分散氧化鈾粒子。若對氧化鈾粒子進行燒結，則在完成燒結之後再分散氧化鈾粒子。可使用任何適合之製程再分散氧化鈾粒子。通常，藉由使用適合之酸降低氧化鈾粒子及水之混合物的pH來再分散氧化鈾粒子。伴隨pH降低，氧化鈾粒子之表面產生陽離子動電勢。此陽離子動電勢在氧化鈾粒子之間產生斥力而促成該等粒子之再分散。可使用任何適合之酸來降低混合物之pH。適合之酸包括例如鹽酸及硝酸。高水溶性且具有親水性官能基之有機酸亦為適合的。適合之有機酸包括例如乙酸。諸如 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 及 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 之具有多價陰離子之酸一般並非為較佳的。混合物之pH可降低至任何適合之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。通常，混合物之pH不會降低至約2以下。

通常對經再分散之氧化鈾粒子進行研磨以減小其粒度。較佳地，研磨氧化鈾粒子與再分散同時進行。可使用任何適合之研磨材料進行研磨，諸如氧化鋁。亦可使用音波處理或濕噴程序進行研磨。研磨之後，可過濾氧化鈾粒子以移除任何殘留的大粒子。舉例而言，可使用具有約0.3  $\mu\text{m}$ 或0.3  $\mu\text{m}$ 以上，例如約0.4  $\mu\text{m}$ 或0.4  $\mu\text{m}$ 以上，或約0.5  $\mu\text{m}$ 或0.5  $\mu\text{m}$ 以上之孔徑的過濾器來過濾氧化鈾粒子。

濕法氧化鈾粒子具有約25 nm至約150 nm之中值粒度。粒子之粒度為涵蓋粒子的最小球體之直徑。可使用任何適合之技術量測濕法氧

化銻粒子之粒度。舉例而言，可使用盤式離心機，亦即藉由差速離心沈降(differential centrifugal sedimentation；DCS)量測濕法氧化銻粒子之粒度。可諸如自CPS Instruments (Prairieville, LA)購得適合之盤式離心機粒度量測儀，例如CPS盤式離心機模型DC24000UHR。除非另外規定，否則本文中所報導及所主張之中值粒度值係基於盤式離心機量測結果。

舉例而言，濕法氧化銻粒子可具有約25 nm或大於25 nm，例如約30 nm或大於30 nm，約35 nm或大於35 nm，約40 nm或大於40 nm，約45 nm或大於45 nm，約50 nm或大於50 nm，約55 nm或大於55 nm，約60 nm或大於60 nm，約65 nm或大於65 nm，或約70 nm或大於70 nm之中值粒度。或者或另外，濕法氧化銻粒子可具有約150 nm或小於150 nm，例如約145 nm或小於145 nm，約140 nm或小於140 nm，約135 nm或小於135 nm，約125 nm或小於125 nm，約120 nm或小於120 nm，約115 nm或小於115 nm，約105 nm或小於105 nm，約100 nm或小於100 nm，約90 nm或小於90 nm，約85 nm或小於85 nm，或約75 nm或小於75 nm之中值粒度。因此，濕法氧化銻粒子可具有在以前述端點中之任意兩者為界之範圍內的中值粒度。舉例而言，濕法氧化銻粒子可具有約25 nm至約150 nm，例如約35 nm至約140 nm，約40 nm至約135 nm，約40 nm至約100 nm，約50 nm至約125 nm，約50 nm至約100 nm，約60 nm至約140 nm，約60 nm至約125 nm，約60 nm至約100 nm，約60 nm至約90 nm，或約60 nm至約80 nm之中值粒度。

較佳地，濕法氧化銻粒子具有約40 nm至約100 nm之中值粒度，例如約45 nm之中值粒度，約50 nm之中值粒度，約55 nm之中值粒度，約75 nm之中值粒度，約85 nm之中值粒度，約90 nm之中值粒度，或約95 nm之中值粒度。更佳地，濕法氧化銻粒子具有約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。

濕法氧化銻粒子具有約300 nm或大於300 nm之粒度分佈。粒度分佈係指最大粒子之粒度與最小粒子之粒度之間的差值。舉例而言，濕法氧化銻粒子可具有約300 nm或大於300 nm，例如約315 nm或大於315 nm，約320 nm或大於320 nm，約325 nm或大於325 nm，約335 nm或大於335 nm，約350 nm或大於350 nm，約360 nm或大於360 nm，或約375 nm或大於375 nm之粒度分佈。通常，濕法氧化銻粒子會具有約500 nm或小於500 nm，例如約475 nm或小於475 nm，約450 nm或小於450 nm，約425 nm或小於425 nm，或約415 nm或小於415 nm之粒度分佈。因此，濕法氧化銻粒子可具有在以前述端點中之任意兩者為界之範圍內的粒度分佈。舉例而言，濕法氧化銻粒子可具有約300 nm至約500 nm，例如約315 nm至約475 nm，約315至約415 nm，約325 nm至約475 nm，約350 nm至約475 nm，約350 nm至約415 nm，約375 nm至約475 nm，或約375 nm至約415 nm之粒度分佈。

較佳地，濕法氧化銻粒子具有約350 nm或大於350 nm之粒度分佈，例如約355 nm之粒度分佈，約360 nm之粒度分佈，約365 nm之粒度分佈，或約370 nm之粒度分佈。更佳地，濕法氧化銻粒子具有約375 nm或大於375 nm之粒度分佈，例如約380 nm之粒度分佈，約385 nm之粒度分佈，約390 nm之粒度分佈，或約400 nm之粒度分佈。

濕法氧化銻粒子可具有任何適合之最大粒度及任何適合之最小粒度，只要濕法氧化銻粒子之粒度分佈為約300 nm或大於300 nm即可。

舉例而言，濕法氧化銻粒子可具有約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，

濕法氧化銻粒子具有約10 nm至約30 nm，例如約15 nm、約20 nm或約25 nm之最小粒度。

濕法氧化銻粒子可具有約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，濕法氧化銻粒子具有約350 nm至約450 nm，例如約375 nm、約400 nm或約425 nm之最大粒度。

濕法氧化銻粒子可以任何適合之濃度存在於拋光組合物中。舉例而言，濕法氧化銻粒子可以約0.005 wt%至約2 wt%之濃度存在於拋光組合物中。特定言之，濕法氧化銻粒子可以約0.005 wt%或大於0.005 wt%，例如約0.0075 wt%或大於0.0075 wt%，約0.01 wt%或大於0.01 wt%，約0.025 wt%或大於0.025 wt%，約0.05 wt%或大於0.05 wt%，約0.075 wt%或大於0.075 wt%，約0.1 wt%或大於0.1 wt%，或約0.25wt%或大於0.25 wt%之濃度存在於拋光組合物中。或者或另外，濕法氧化銻粒子可以約2 wt%或小於2 wt%，例如約1.75 wt%或小於1.75 wt%，約1.5 wt%或小於1.5 wt%，約1.25 wt%或小於1.25 wt%，約1 wt%或小於1 wt%，約0.75 wt%或小於0.75 wt%，約0.5 wt%或小於0.5 wt%，或約0.25 wt%或小於0.25 wt%之濃度存在於拋光組合物中。因此，濕法氧化銻粒子可以在以前述端點中之任意兩者為界之範圍內的濃度存在於拋光組合物中。舉例而言，濕法氧化銻粒子可以約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，濕法氧化銻粒子以約0.1 wt%至約1 wt%，例如約0.15

wt%至約0.9 wt%，約0.2 wt%至約0.8 wt%，或約0.25 wt%至約0.75 wt%之濃度存在於拋光組合物中。更佳地，濕法氧化鈰粒子以約0.2 wt%至約0.6 wt%，例如約0.25 wt%、約0.35 wt%、約0.4 wt%、約0.45 wt%、約0.5 wt%或約0.55wt%之濃度存在於拋光組合物中。

氧化鈰粒子在其表面上具有如下三種主要羥基類型：

表1：存在於氧化鈰粒子表面上的羥基之特徵

| 羥基類型 | 縮寫                  | pK <sub>a</sub> |
|------|---------------------|-----------------|
| 單齒   | Ce-OH               | 24              |
| 雙齒   | Ce <sub>2</sub> -OH | 14.8            |
| 三齒   | Ce <sub>3</sub> -OH | 5.5             |

如表1中所示，氧化鈰粒子表面上之羥基具有不同pK<sub>a</sub>值。歸因於其不同pK<sub>a</sub>值，羥基具有不同反應性。在不希望受任何特定理論束縛的情況下，咸信氧化鈰粒子在其表面上主要含有雙齒羥基，但含有經增加之三齒含量的氧化鈰粒子會在化學機械拋光組合物中提供更高移除速率。因此，咸信對氧化鈰粒子表面上之三齒羥基量進行最佳化可改良拋光效能。

歸因於三齒羥基之較低pK<sub>a</sub>值，可使用酸/鹼滴定法估計存在於氧化鈰粒子表面上之三齒羥基的量。特定言之，可用適合之酸將氧化鈰粒子調整為酸性pH，且隨後用適合之鹼滴定。舉例而言，可用適合之酸，例如HClO<sub>4</sub>、HCl或HNO<sub>3</sub>將氧化鈰粒子調整為小於約4之pH，例如約3.5之pH、約3之pH、約2.5之pH或約2之pH，且隨後用適合之鹼，例如KOH、NaOH或NH<sub>4</sub>OH滴定。若氧化鈰粒子在粒子表面上包括三齒羥基，則滴定曲線之正規化第一導數將包括兩個峰：略低於pH 6之肩峰及針對水之去質子化的位於大約pH 7處之主峰。略低於pH 6之肩峰對應於存在於氧化鈰粒子表面上之三齒羥基。可計算出肩峰面積且用於測定與粒子反應的例如KOH、NaOH或NH<sub>4</sub>OH之鹼的量。可藉由假定與氧化鈰粒子反應之鹼的量與存在於氧化鈰粒子表面

上之三齒羥基的量之間的1:1對應關係來計算出三齒羥基之量。三齒羥基量除以氧化鈾粒子之BET表面積可計算出存在於氧化鈾粒子表面上之三齒羥基的表面覆蓋率。

較佳地，濕法氧化鈾粒子具有包含三齒羥基之表面。舉例而言，濕法氧化鈾粒子可具有約 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或大於 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，例如 $2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或大於 $2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ， $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或大於 $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ， $2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或大於 $2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ， $2.4 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或大於 $2.4 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ， $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或大於 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ， $2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或大於 $2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ， $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或大於 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，或 $3.25 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或大於 $3.25 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 之三齒羥基表面覆蓋率。或者或另外，濕法氧化鈾粒子可具有約 $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或小於 $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，例如約 $5.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或小於 $5.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，約 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或小於 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，約 $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或小於 $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，約 $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或小於 $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，約 $3.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或小於 $3.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，約 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或小於 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，約 $2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或小於 $2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，或約 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或小於 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 之三齒羥基表面覆蓋率。因此，濕法氧化鈾粒子可具有在以前述端點中之任意兩者為界之範圍內的三齒羥基表面覆蓋率。舉例而言，濕法氧化鈾粒子可具有約 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 與約 $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 之間，例如約 $2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 至約 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，約 $2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 至約 $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ，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 $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 之三齒羥基表面覆蓋率。

較佳地，濕法氧化鈾粒子具有約 $2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或大於 $2.3 \times 10^{-5}$

$\text{mol/m}^2$ 之三齒羥基表面覆蓋率，例如約 $2.35 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 、約 $2.4 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 、約 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或約 $2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 之三齒羥基表面覆蓋率。

濕法氧化鈰粒子亦較佳在粒子表面上具有缺陷。在不希望受任何特定理論束縛的情況下，咸信研磨氧化鈰粒子會在氧化鈰粒子表面上產生缺陷，該等缺陷亦會影響氧化鈰粒子在化學機械拋光組合物中之效能。特定言之，當對氧化鈰粒子進行研磨時，其會發生破裂，該破裂可曝露出不太有利之表面狀態。稱為弛豫(relaxation)之此製程在氧化鈰粒子表面附近產生具有重組且恢復至更有利狀態之有限能力的原子，其使得在粒子表面上形成缺陷。

可使用拉曼光譜法對存在於粒子表面上之缺陷進行定量測量。特定言之，可對氧化鈰粒子進行離心，可移除上澄液，且可在 $60^\circ\text{C}$ 下使氧化鈰粒子乾燥隔夜。使用適合之雷射在乾粉上收集拉曼光譜。舉例而言，可使用 $532 \text{ nm}$ 雷射在乾粉上收集拉曼光譜。拉曼光譜上之最主要峰將存在於約 $458 \text{ cm}^{-1}$ 處，其對應於Ce-O振動。位於約 $458 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰之後的一系列小得多的峰(例如，位於 $583 \text{ cm}^{-1}$ 、 $660 \text{ cm}^{-1}$ 及 $1159 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰)對表面缺陷度敏感，且其強度將隨氧化鈰粒子表面上之缺陷增加而提高。可藉由位於約 $583 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰的強度除以位於約 $458 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰的強度來估計表面缺陷度之量。當表面缺陷之量增加時，位於約 $458 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰的強度與位於約 $583 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰的強度之間的比率將變得更小。除非另外規定，否則使用 $532 \text{ nm}$ 雷射生成拉曼光譜，其用於計算本文中所報導及所主張之位於約 $458 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰的強度與位於約 $583 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰的強度之比。

較佳地，濕法氧化鈰粒子之拉曼光譜包含位於約 $458 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰及位於約 $583 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰，其中位於約 $458 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰的強度與位於約 $583 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰的強度之比為約100或小於100，例如約90或小於



90，約80或小於80，約75或小於75，約65或小於65，或約55或小於55。更佳地，位於約458  $\text{cm}^{-1}$ 處之峰的強度與位於約583  $\text{cm}^{-1}$ 處之峰的強度之比為約65或小於65，例如約63或小於63，約60或小於60，約58或小於58，約55或小於55，或約50或小於50。或者或另外，位於約458  $\text{cm}^{-1}$ 處之峰的強度與位於約583  $\text{cm}^{-1}$ 處之峰的強度之比可為約2或大於2，例如約5或大於5，約7或大於7，約10或大於10，約12或大於12，約15或大於15，約20或大於20，約25或大於25，或約30或大於30。因此，位於約458  $\text{cm}^{-1}$ 處之峰的強度與位於約583  $\text{cm}^{-1}$ 處之峰的強度之比可為在以前述端點中之任意兩者為界之範圍內的任何數值。舉例而言，位於約458  $\text{cm}^{-1}$ 處之峰的強度與位於約583  $\text{cm}^{-1}$ 處之峰的強度之比可為約2至約100，例如約2至約65，約4至約90，約4至約65，約6至約80，約10至約65，約25至約65，約30至約65，或約30至約55。

可根據上文所述之方法篩選根據本文所述之方法而製得之濕法氧化鈾粒子，以鑑別出具有本文所述之較佳表面化學特性的濕法氧化鈾粒子，例如具有約25 nm至約150 nm之中值粒度及約300 nm或大於300 nm之粒度分佈的濕法氧化鈾粒子，其中該等濕法氧化鈾粒子具有包含三齒羥基之表面，且其中該等濕法氧化鈾粒子具有約 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或大於 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 之三齒羥基表面覆蓋率，及/或濕法氧化鈾粒子具有約25 nm至約150 nm之中值粒度及約300 nm或大於300 nm之粒度分佈，其中該等濕法氧化鈾粒子之拉曼光譜包含位於約458  $\text{cm}^{-1}$ 處之峰及位於約583  $\text{cm}^{-1}$ 處之峰，且其中位於約458  $\text{cm}^{-1}$ 處之峰的強度與位於約583  $\text{cm}^{-1}$ 處之峰的強度之比為約100或小於100。本文所述之拋光組合物較佳包含根據本文所述之方法而製得且具有本文所述之較佳表面化學特性的濕法氧化鈾粒子。

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。可使用的有機溶劑之實例包括醇，諸如丙烯醇、異丙醇、乙醇、1-丙醇、甲醇、1-己醇及其類似者；醛，諸如乙醛及其類似者；酮，諸如丙酮、二丙酮醇、甲基乙基酮及其類似者；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、乳酸乙酯及其類似者；醚，包括諸如二甲亞砜(DMSO)之亞砜、四氫呋喃、二噁烷、二乙二醇二甲醚及其類似者；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者；多元醇及其衍生物，諸如乙二醇、甘油、二甘醇、二甘醇單甲醚及其類似者；及含氮有機化合物，諸如乙腈、戊胺、異丙胺、咪唑、二甲胺及其類似者。較佳地，在不存在有機溶劑之情況下，水性載劑僅為水。

拋光組合物視情況進一步包含pH調節劑。pH調節劑可為任何適合之pH調節劑。舉例而言，pH調節劑可為烷基胺、醇胺、氫氧化四級胺、氨或其組合。特定言之，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)。pH調節劑較佳為三乙醇胺。

拋光組合物之pH較佳為約1至約6，例如約3至約5.5，約3至約5，約4至約6，約4.5至約5.5，或約5至約6。拋光組合物之pH更佳為約3.5至約5，例如約4或約4.5。

pH調節劑可以任何適合之濃度存在於拋光組合物中。合乎需要地，pH調節劑以使拋光組合物之pH達成及/或維持在本文所闡述之pH範圍內的足夠濃度存在於拋光組合物中，例如在約1至約6範圍內或在約3.5至約5範圍內。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，其包括增黏劑及凝結劑(例如聚合性流變控制劑，諸如胺基甲酸酯聚合物)、分散劑、殺生物劑(例如，KATHON™ LX)及其類似者。適合之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、其混合物及其類似者。

拋光組合物視情況進一步包含其他研磨粒子，亦即除具有約25 nm至約150 nm之中值粒度及約300 nm或大於300 nm之粒度分佈的濕法氧化鈾粒子以外的粒子。

其他研磨粒子可例如為除濕法氧化鈾粒子以外的不同金屬之金屬氧化物研磨粒子，諸如鋯土(例如，氧化鋯)、氧化鈦(例如，二氧化鈦)、氧化鋇(例如，二氧化鋇、一氧化鋇)、苦土(例如，氧化鎂)、氧化鎳、其共形成產物或其組合之金屬氧化物研磨粒子。其他研磨粒子亦可為明膠、乳膠、纖維素、聚苯乙烯或聚丙烯酸酯之有機粒子。或者，拋光組合物可包含具有約25 nm至約150 nm之中值粒度及約300 nm或大於300 nm之粒度分佈的濕法氧化鈾粒子，其中該拋光組合物不包括任何其他研磨粒子。

其他研磨粒子亦可為除濕法氧化鈾粒子以外的氧化鈾(例如，二氧化鈾)之金屬氧化物研磨粒子，該氧化鈾為不同類型之氧化鈾，亦即，該等研磨粒子為並非濕法氧化鈾粒子之氧化鈾粒子，諸如煙霧狀氧化鈾粒子。或者，拋光組合物可包含具有約25 nm至約150 nm之中值粒度及約300 nm或大於300 nm之粒度分佈的濕法氧化鈾粒子，其中該拋光組合物不包括任何其他氧化鈾粒子。

拋光組合物視情況包含不同類型之濕法氧化鈾粒子的混合物，例如，具有本文所述之較佳表面化學特性的濕法氧化鈾粒子與不具有本文所述之較佳表面化學特性的濕法氧化鈾粒子的組合，該等不具有本文所述之較佳表面化學特性的濕法氧化鈾粒子例如為，具有不包含

三齒羥基之表面的濕法氧化銻粒子；具有包含三齒羥基之表面的濕法氧化銻粒子，其中該等濕法氧化銻粒子具有小於約 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 之三齒羥基表面覆蓋率；濕法氧化銻粒子，其中該等濕法氧化銻粒子之拉曼光譜不包含位於約 $583 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰；或濕法氧化銻粒子，其中該等濕法氧化銻粒子之拉曼光譜包含位於約 $458 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰及位於約 $583 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰，且其中位於約 $458 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰的強度與位於約 $583 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰的強度之比大於約100。

或者，拋光組合物可包含具有約25 nm至約150 nm之中值粒度及約300 nm或大於300 nm之粒度分佈，且具有本文所述之較佳表面化學特性的濕法氧化銻粒子，其中該拋光組合物不包括任何其他濕法氧化銻粒子。舉例而言，拋光組合物可包含具有約25 nm至約150 nm之中值粒度及約300 nm或大於300 nm之粒度分佈的濕法氧化銻粒子，其中該等濕法氧化銻粒子具有包含三齒羥基之表面，其中該等濕法氧化銻粒子具有約 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或大於 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 之三齒羥基表面覆蓋率，且其中該拋光組合物不包括任何其他濕法氧化銻粒子。拋光組合物亦可包含具有約25 nm至約150 nm之中值粒度及約300 nm或大於300 nm之粒度分佈的濕法氧化銻粒子，其中該等濕法氧化銻粒子之拉曼光譜包含位於約 $458 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰及位於約 $583 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰，其中位於約 $458 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰的強度與位於約 $583 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰的強度之比為約100或小於100，且其中該拋光組合物不包括任何其他濕法氧化銻粒子。

合乎需要地，拋光組合物可包含具有約25 nm至約150 nm之中值粒度及約300 nm或大於300 nm之粒度分佈的濕法氧化銻粒子，其中該拋光組合物不包括任何其他濕法氧化銻粒子。

拋光組合物可藉由任何適合技術製備，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製程製備。一般而言，可

藉由以任何次序組合本文中之組分來製備拋光組合物。如本文所用，術語「組分」包括個別成分(例如，濕法氧化鈰粒子、水性載劑等)以及成分(例如，濕法氧化鈰粒子、水性載劑等)之任意組合。

舉例而言，pH調節劑(若包括於拋光組合物中)可以所需濃度添加至水中，且濕法氧化鈰粒子可以所需濃度添加至混合物中以形成拋光組合物。可在使用前製備拋光組合物，其中恰好在使用前(例如，使用前約1分鐘內，或使用前約1小時內，或使用前約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混合於基板表面處來製備拋光組合物。

拋光組合物亦可以濃縮物形式提供，其意欲在使用前用適量之水性載劑，尤其水加以稀釋。在此實施例中，拋光組合物濃縮物可包含一定量之濕法氧化鈰粒子、pH調節劑(若包括於拋光組合物中)及水，其使得在用適量水稀釋濃縮物後，拋光組合物之各組分將以在上文針對各組分所列舉之合適範圍內之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部分之水以便確保其他組分至少部分或充分溶解於濃縮物中。

雖然可在使用前乃至使用前不久充分製備拋光組合物，但亦可在使用點或接近使用點處藉由混合拋光組合物之組分來產生拋光組合物。如本文所用，術語「使用點」係指拋光組合物塗覆至基板表面之點(例如，拋光墊或基板表面本身)。若利用使用點混合來產生拋光組合物，則將拋光組合物之組分分別儲存在兩個或兩個以上儲存裝置中。

為了在使用點或接近使用點處混合儲存裝置中所含之組分來產生拋光組合物，該等儲存裝置通常配備有一或多個自各儲存裝置通向拋光組合物之使用點的流線(例如，壓板、拋光墊或基板表面)。術語「流線」意謂自個別儲存容器流動至儲存於其中之組分的使用點之路

徑。一或多個流線可各自直接通向使用點，或在使用一個以上流線之情況下，兩個或兩個以上流線可在任何點處合併成通向使用點之單一流線。此外，一或多個流線中之任一者(例如，個別流線或經合併之流線)可在到達組分之使用點之前首先通向一或多個其他裝置(例如，抽汲裝置、量測裝置、混合裝置等)。

拋光組合物之組分可獨立地遞送至使用點(例如，將組分遞送至基板表面，接著在拋光製程期間混合組分)，或可在遞送至使用點之前立即合併組分。若在到達使用點前不到10秒，較佳到達使用點前不到5秒，更佳到達使用點前不到1秒，乃至在將組分遞送至使用點的同時合併組分(例如，在施配器中合併組分)，則組分係「在遞送至使用點之前立即」合併。若在使用點之5 m內，諸如在使用點之1 m內乃至在使用點之10 cm內(例如，在使用點之1 cm內)合併組分，則組分亦「在遞送至使用點之前立即」合併。

若在到達使用點之前合併拋光組合物之組分中之兩者或兩者以上，則可在流線中合併組分且將其遞送至使用點而不使用混合裝置。或者，可使流線中之一或多者通向混合裝置中以促進兩種或兩種以上組分之合併。可使用任何適合之混合裝置。舉例而言，混合裝置可為兩種或兩種以上組分所流經之噴嘴或噴口(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，拋光組合物之兩種或兩種以上組分藉由該一或多個入口引入至混合器中，及至少一個出口，已混合組分經由該至少一個出口離開混合器，直接地或經由設備之其他元件(例如，經由一或多個流線)遞送至使用點。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，其中在各腔室中合併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構以進一步促進組分合併。混合機構一般為此項技術中已知且包括攪拌器、摻合器、攪動器、漿

板、噴氣系統、振動器等。

本發明亦提供一種拋光基板之方法，該方法包含(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)使拋光墊及化學機械拋光組合物相對於基板移動以研磨基板之至少一部分，從而拋光基板。

此外，本發明提供一種拋光基板之方法，該方法包含(i)提供基板，其中該基板包含矽層；(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)使拋光墊及化學機械拋光組合物相對於基板移動以研磨基板表面上之矽層的至少一部分，從而拋光基板。

更特定言之，本發明提供一種拋光基板之方法，該方法包含(i)提供基板，其中該基板包含矽層；(ii)提供拋光墊；(iii)提供化學機械拋光組合物，其包含(a)具有約25 nm至約150 nm之中值粒度及約300 nm或大於300 nm之粒度分佈的濕法氧化鈾粒子，及(b)水性載劑；(iv)使基板與拋光墊及化學機械拋光組合物接觸；及(v)使拋光墊及化學機械拋光組合物相對於基板移動以研磨基板表面上之矽層的至少一部分，從而拋光基板。

本發明拋光組合物適用於拋光任何適合之基板。拋光組合物尤其適用於拋光包含矽層之基板。舉例而言，矽層可選自氧化矽層、氮化矽層、多晶矽層及其組合。本發明拋光組合物尤其適用於拋光包含氧化矽層之基板，其中該氧化矽層為四乙氧基矽烷(TEOS)層。

適合之基板包括(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。拋光組合物尤其很好地適用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、多孔性金屬氧化物、玻璃、有機

聚合物、氟化有機聚合物或任何其他適合之高 $\kappa$ 或低 $\kappa$ 絕緣層。絕緣層可包含氧化矽、氮化矽或其組合、基本上由或由氧化矽、氮化矽或其組合組成。氧化矽層可包含任何適合之氧化矽、基本上由或由任何適合之氧化矽組成，其中多種氧化矽為此項技術中已知。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、硼磷矽酸鹽玻璃(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、電漿增強原矽酸四乙酯(plasma-enhanced tetraethyl ortho silicate; PETEOS)、熱氧化物，或未經摻雜之矽酸鹽玻璃。基板可進一步包含金屬層。金屬可包含任何適合之金屬、基本上由或由任何適合之金屬組成，其中多種金屬為此項技術中已知，諸如銅、鈹、鎢、鈦、鉑、鈮、鋇、鋁、鎳或其組合。

根據本發明，可藉由任何適合之技術使用本文中所述之拋光組合物平坦化或拋光基板。本發明之拋光方法尤其適合與化學機械拋光(CMP)設備結合使用。該CMP設備通常包含：壓板，其在使用時處於運動中且具有由軌道運動、線性運動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，其支撐待藉由接觸拋光墊之表面且相對於拋光墊之表面移動而經拋光之基板。基板之拋光藉由以下步驟來進行：將基板置放成與本發明拋光組合物及典型拋光墊接觸，且隨後用拋光組合物及典型拋光墊來研磨基板表面之至少一部分，例如矽層，或本文所述之基板材料中之一或多者來拋光基板。根據本發明，可使用任何適合之拋光條件來拋光基板。

可經化學機械拋光組合物以及任何適合之拋光墊(例如，拋光表面)平面化或拋光基板。適合拋光墊包括例如編織及非編織拋光墊。此外，適合拋光墊可包含任何具有不同密度、硬度、厚度、可壓縮性、壓縮回彈能力及壓縮模數的適合聚合物。適合聚合物包括例如聚氯乙烯、聚氟乙烯、耐綸(nylon)、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、其共形成產物及其混合物。

CMP設備宜進一步包含原位拋光終點偵測系統，其中許多為此項技術中已知。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。該等方法描述於例如美國專利 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。合乎需要地，檢驗或監測關於正拋光工件之拋光製程之進展使得能夠測定出拋光終點，亦即測定出何時終止關於特定工件之拋光製程。

以下實例進一步說明本發明，但當然不應解釋為以任何方式限制其範疇。

#### 實例1

此實例說明拋光組合物之有效性，該拋光組合物包括具有約25 nm至約150 nm之中值粒度及約300 nm或大於300 nm之粒度分佈的濕法氧化鈾粒子。

經兩種拋光組合物(亦即，拋光組合物A及B)拋光四乙氧基矽烷(TEOS)毯覆式晶圓。拋光組合物A及B中之每一者含有0.4 wt%表2中所列類型之濕法氧化鈾粒子，且使用三乙醇胺將pH調整為pH 4.0。特定言之，表2列舉如藉由盤式離心機，亦即CPS盤式離心機模型DC24000UHR所測定的濕法氧化鈾粒子之中值粒度(「MPS」)及粒度分佈(「PSD」)。

表2亦列舉出拋光組合物A及B中所包括的濕法氧化鈾粒子(「表面三齒羥基」)之表面上所存在的三齒羥基表面覆蓋率。更特定言之，根據存在於粒子表面上之三齒羥基含量表徵拋光組合物A及B中

所包括之研磨粒子。根據本文所述之程序測定存在於粒子表面上之三齒羥基的量。特定言之，使用酸/鹼滴定法來估計存在於粒子表面上之三齒羥基的量。用 $\text{HClO}_4$ 將粒子之pH調整為2.5，且隨後用KOH滴定。計算出略低於pH 6之肩峰的面積且用於測定存在於粒子表面上之三齒羥基的量。存在於粒子表面上之三齒羥基的量除以粒子之BET表面積，確定三齒羥基之表面覆蓋率( $\text{mol/m}^2$ )。拋光組合物A中所包括之濕法氧化鈾粒子具有約 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 之BET表面積，且拋光組合物B中所包括之濕法氧化鈾粒子具有約 $30.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 之BET表面積。

表2亦列舉出拋光組合物A及B中所包括的濕法氧化鈾粒子之拉曼光譜上位於約 $458 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰的強度與位於約 $583 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰的強度之比(「峰比」)。更特定言之，根據本文所述之程序測定拋光組合物1A及1B中所包括的粒子在位於約 $458 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰的強度與位於約 $583 \text{ cm}^{-1}$ 處之峰的強度之比。特定言之，對粒子進行離心，移除上澄液，且在 $60^\circ\text{C}$ 下使粒子乾燥隔夜。使用 $532 \text{ nm}$ 雷射在乾粉上收集拉曼光譜。

在相同拋光條件下用拋光組合物A及B拋光TEOS毯覆式晶圓。特定言之，在Mirra™拋光器(Applied Materials)上經IC 1010™墊(Dow Chemical)拋光晶圓。拋光參數如下： $20.68 \text{ kPa}$  ( $3 \text{ psi}$ )下壓力、 $100 \text{ rpm}$ 壓板速度、 $85 \text{ rpm}$ 頭速度及 $150 \text{ mL/min}$ 拋光流速。拋光之後，以 $\text{\AA}/\text{min}$ 為單位測定毯覆式TEOS之移除速率。結果彙總於表2中。

表2：隨濕法氧化鈾粒子之粒度及表面化學特性而變化之毯覆式氧化矽移除速率

| 拋光組合物      | 濕法氧化鈾粒子     |                                |      |             | 毯覆式TEOS移除速率<br>( $\text{\AA}/\text{min}$ ) |
|------------|-------------|--------------------------------|------|-------------|--------------------------------------------|
|            | MPS<br>(nm) | 表面三齒羥基<br>( $\text{mol/m}^2$ ) | 峰比   | PSD<br>(nm) |                                            |
| A<br>(比較)  | 54          | $1.76 \times 10^{-6}$          | 71.4 | 約200        | 282                                        |
| B<br>(本發明) | 73          | $2.3 \times 10^{-5}$           | 54.8 | 約380        | 1055                                       |

此等結果表明根據本發明之包含濕法氧化鈾粒子的拋光組合物對拋光包含矽層，諸如氧化矽層，亦即TEOS之基板尤其有效。特定言之，拋光組合物B展現出比拋光組合物A所提供之毯覆式TEOS移除速率高三倍之毯覆式TEOS移除速率，該拋光組合物A不含根據本發明之濕法氧化鈾粒子，但含有具有明顯小於300 nm之粒度分佈的濕法氧化鈾粒子。因此，此等結果表明具有寬粒度分佈及最佳化表面化學特性之濕法氧化鈾粒子對移除速率提供改良。

## 實例2

此實例說明本發明拋光組合物在阻止多晶矽(Stop-on-Poly; SoP)應用中之有效性。

製備出用於抑制多晶矽移除速率的具有高分子量聚乙二醇聚合物之兩種相同拋光組合物。漿料2A具有研磨氧化鈾粒子，該粒子具有約25 nm至約150 nm之中值粒度及約300 nm或大於300 nm之粒度分佈，具有包含三齒羥基之表面且具有約 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 或大於 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 之三齒羥基表面覆蓋率。漿料2B具有市售濕法氧化鈾粒子(Solvay, Houston, TX)，該粒子具有60 nm之主要平均粒度。漿料2B設計為SoP漿料組合物，其具有針對氧化矽之良好拋光速率及針對多晶矽之低拋光速率。使用該等兩種漿料組合物拋光毯覆式氧化矽晶圓、毯覆式多晶矽晶圓及 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  POP(下部含多晶矽膜之氧化物頂膜)圖案化晶圓。使用300 mm Reflexion®(Applied Materials公司，Santa Clara, CA)拋光工具，及IC1010®墊(Dow Chemical, Midland, MI)及Saesol C7調節器(Saesol Diamond工業公司，韓國)，使用如下參數：93 rpm壓板速度、87 rpm頭速度、250 ml/min漿料流速完成拋光實驗。表3中所示結果表明，當與組合物2B相比時，組合物2A具有高得多的氧化矽移除速率，同時對經抑制之多晶矽拋光速率或凹陷不會有任何不良影響。

表3. SoP應用之拋光結果

|                           | 2A (本發明) | 2B (比較) |
|---------------------------|----------|---------|
| TEOS移除速率 (Å/min)          | 4654     | 2187    |
| 毯覆式多晶矽移除速率 (Å/min)        | 10       | 11      |
| 100 μm × 100 μm 多晶矽損耗 (Å) | 6        | 8       |
| 100 μm × 100 μm 凹陷(Å)     | 325      | 262     |

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，該引用程度如同個別及特定地指示各參考文獻以引用之方式併入且全文闡述於本文中一般。

除非本文中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「至少一個/種/者(at least one)」及類似指示物應解釋為涵蓋單數及複數兩者。除非本文中另外指示或與上下文明顯矛盾，否則在一或多個項目之清單後使用術語「至少一者」(例如「A及B中之至少一者」)應解釋為意謂選自所列舉項目之一個項目(A或B)或所列舉項目中之兩者或兩者以上的任何組合(A及B)。除非另外說明，否則術語「包含」、「具有」、「包括」及「含有」應解釋為開放式術語(亦即，意謂「包括(但不限於)」)。除非本文中另外指示，否則本文中數值範圍之列舉僅意欲充當個別提及屬於該範圍內之各獨立值之簡寫方法，且各獨立值併入本說明書中，如同在本文中個別敘述一般。除非本文中另外指示或與上下文明顯矛盾，否則本文所述之所有方法可以任何適合次序進行。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」)之使用僅意欲更好地闡明本發明且並不對本發明之範疇形成限制。本說明書中之語言不應解釋為指示任何未主張之要素對於實踐本發明而言必不可少。

本發明之較佳實施例描述於本文中，包括本發明人已知的實施本發明之最佳模式。在閱讀前文描述之後，彼等較佳實施例之變化對

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該等變化，且本發明人意欲以不同於本文中特定描述之方式來實踐本發明。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，除非本文中另外指示或與上下文明顯矛盾，否則本發明涵蓋上述要素以其所有可能之變化形式的任何組合。

**【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)濕法氧化銻粒子，其具有約25 nm至約150 nm之中值粒度及約300 nm至約500 nm之粒度分佈，其中該等濕法氧化銻粒子具有包含三齒羥基之表面且具有約 $2.0 \times 10^{-5}$  mol/m<sup>2</sup>與約 $6.0 \times 10^{-5}$  mol/m<sup>2</sup>之間之三齒羥基表面覆蓋率，及
  - (b)水性載劑。
2. 如請求項1之化學機械拋光組合物，其中該等濕法氧化銻粒子具有約40 nm至約100 nm之中值粒度。
3. 如請求項1之化學機械拋光組合物，其中該等濕法氧化銻粒子具有約60 nm至約80 nm之中值粒度。
4. 如請求項1之化學機械拋光組合物，其中該等濕法氧化銻粒子具有約350 nm至約500 nm之粒度分佈。
5. 如請求項4之化學機械拋光組合物，其中該等濕法氧化銻粒子具有約375 nm至約500 nm之粒度分佈。
6. 如請求項1之化學機械拋光組合物，其中該等濕法氧化銻粒子具有約 $2.3 \times 10^{-5}$  mol/m<sup>2</sup>與約 $6.0 \times 10^{-5}$  mol/m<sup>2</sup>之間之三齒羥基表面覆蓋率。
7. 如請求項1之化學機械拋光組合物，其中該等濕法氧化銻粒子之拉曼光譜包含位於約458 cm<sup>-1</sup>處之峰及位於約583 cm<sup>-1</sup>處之峰，且其中該位於約458 cm<sup>-1</sup>處之峰的強度與該位於約583 cm<sup>-1</sup>處之峰的強度之比為約100或小於100。
8. 如請求項7之化學機械拋光組合物，其中該位於約458 cm<sup>-1</sup>處之峰的強度與該位於約583 cm<sup>-1</sup>處之峰的強度之比為約65或小於65。

9. 如請求項1之化學機械拋光組合物，其中該等濕法氧化銻粒子以約0.1 wt%至約1 wt%之濃度存在於該拋光組合物中。
10. 如請求項9之化學機械拋光組合物，其中該等濕法氧化銻粒子以約0.2 wt%至約0.6 wt%之濃度存在於該拋光組合物中。
11. 如請求項1之化學機械拋光組合物，其進一步包含pH調節劑。
12. 如請求項11之化學機械拋光組合物，其中該pH調節劑選自烷基胺、醇胺、氫氧化四級胺、氨及其組合。
13. 如請求項11之化學機械拋光組合物，其中該pH調節劑為三乙醇胺。
14. 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1至約6。
15. 如請求項14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。
16. 一種拋光基板之方法，該方法包含：
  - (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)使該拋光墊及該化學機械拋光組合物相對於該基板移動以研磨該基板之至少一部分，從而拋光該基板。
17. 一種拋光基板之方法，該方法包含：
  - (i)提供基板，其中該基板包含矽層；
  - (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)使該拋光墊及該化學機械拋光組合物相對於該基板移動以

研磨該基板表面上之該矽層的至少一部分，從而拋光該基板。

18. 如請求項17之方法，其中該矽層選自氧化矽層、氮化矽層、多晶矽層及其組合。
19. 如請求項17之方法，其中該矽層為四乙氧基矽烷(TEOS)層。