



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108699396 A

(43)申请公布日 2018. 10. 23

(21)申请号 201680082415.5

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105

(22)申请日 2016.12.29

代理人 宋莉

(30)优先权数据

62/272,572 2015.12.29 US

(51)Int. Cl.

G09G 1/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B24B 37/04(2012.01)

2018.08.22

B24B 37/24(2012.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

G09K 3/14(2006.01)

PCT/US2016/069237 2016.12.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/117404 EN 2017.07.06

(71)申请人 嘉柏微电子材料股份公司

地址 美国伊利诺伊州

(72)发明人 A.W.海恩斯 李常怡

权利要求书2页 说明书23页 附图1页

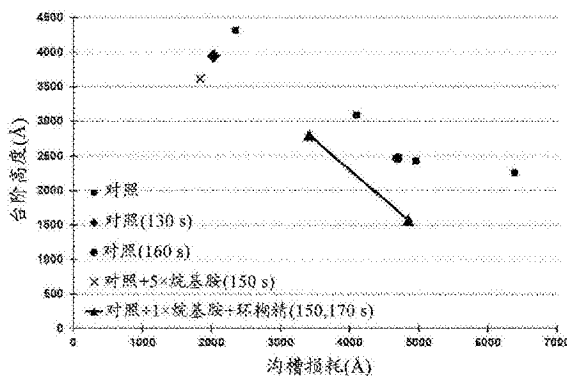
(54)发明名称

包含烷基胺及环糊精的化学机械抛光加工组合物

(57)摘要

描述了适用于化学机械加工基板、尤其是含有介电材料的基板的表面的方法的组合物,其中该组合物含有环糊精及烷基胺。

烷基胺平坦化效率, 200mm  
3D NAND的10nm×3nm特征



1. 化学机械平坦化组合物,其适用于加工介电材料,该组合物包含:  
液体载剂,  
带阳离子电荷的研磨剂颗粒,其分散于该液体载剂中,  
环糊精,其选自 $\alpha$ -环糊精、 $\beta$ -环糊精、 $\gamma$ -环糊精或其组合,及  
烷基胺化合物,其包含与烷基连接的能够与浆料中的该环糊精形成复合物的胺基,其中该组合物的pH低于7且该胺基在该浆料中呈现阳离子电荷。

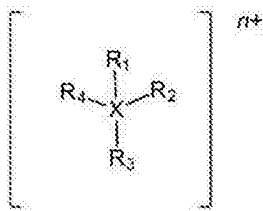
2. 权利要求1的组合物,其中该烷基胺化合物具有低于1,000克/摩尔的分子量。

3. 权利要求1的组合物,其中该烷基具有5至50个碳原子。

4. 权利要求1的组合物,其中该胺基的pKa至少为5。

5. 权利要求1的组合物,其中该烷基胺化合物为单阳离子型的。

6. 权利要求1的组合物,其中该烷基胺具有以下结构:



其中:

n为整数,

X为N<sup>+</sup>,

R<sub>1</sub>为含有5至约75个碳原子的不带电、直链或支化、饱和或不饱和的烷基,

R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及R<sub>4</sub>能够独立地选自:

氢,

芳基或环烷基,其可经取代或未经取代,可任选地包括杂原子,且含有少于12个碳原子,及

直链或支化、饱和或不饱和的烷基,其可经取代或未经取代,可任选地包括杂原子,且含有少于12个碳原子,且

其中R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及R<sub>4</sub>中的两者或三者可形成饱和或不饱和的可经取代或未经取代、可任选地包括杂原子的环结构,该环及任选的取代基含有少于12个碳原子。

7. 权利要求6的组合物,其中

R<sub>1</sub>为含有5至约40个碳原子的不带电、直链或支化、饱和或不饱和的烷基,且

各R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及R<sub>4</sub>独立地为氢或具有1至6个碳原子的烷基。

8. 权利要求6的组合物,其中R<sub>1</sub>为含有5至40个碳原子的未支化、饱和、不带电的烷基。

9. 权利要求1的组合物,其中该烷基胺选自:戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十一烷胺、十二烷胺、N-月桂酰基肌氨酸及其组合。

10. 权利要求1的组合物,其包含基于组合物总重量的约0.001重量%至约0.5重量%的烷基胺。

11. 权利要求1的组合物,其包含基于该组合物的总重量的约0.01重量%至约2重量%的环糊精。

12. 权利要求1的组合物,其包含该环糊精与该烷基胺化合物结合的烷基胺-环糊精复

合物。

13. 权利要求12的组合物,其包含约0.001重量%至约2.5重量%的该烷基胺环糊精复合物。

14. 权利要求1的组合物,其pH在约2至约5的范围内。

15. 权利要求1的组合物,其中所述研磨剂颗粒为带阳离子电荷的氧化铈研磨剂颗粒。

16. 抛光基板的含介电质的表面的方法,该方法包括:

提供基板,该基板包含包括介电材料的表面,

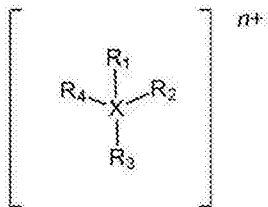
提供抛光垫,

提供化学机械抛光组合物,其包含:水性介质、分散于该水性介质中的研磨剂颗粒、具有胺基及带有至少5个碳原子的烷基的烷基胺,及环糊精,该组合物的pH低于7,且该浆料中的该胺基具有阳离子电荷,

使该基板与该抛光垫及该化学机械抛光组合物接触;及

相对于该基板移动该抛光垫及该化学机械抛光组合物以磨除该基板表面上的介电层的至少一部分,从而抛光该基板。

17. 权利要求16的方法,其中该烷基胺具有以下结构:



其中:

n为整数,

X为N<sup>+</sup>,

R<sub>1</sub>为含有5至约75个碳原子的不带电、直链或支化、饱和或不饱和的烷基,

R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及R<sub>4</sub>能够独立地选自:

氢,

芳基或环烷基,其可经取代或未经取代,可任选地包括杂原子,且含有少于12个碳原子,及

直链或支化、饱和或不饱和的烷基,其可经取代或未经取代,可任选地包括杂原子,且含有少于12个碳原子,且

其中R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及R<sub>4</sub>中的两者或三者可形成饱和或不饱和的可经取代或未经取代、可任选地包括杂原子的环结构,该环及任选的取代基含有少于12个碳原子。

## 包含烷基胺及环糊精的化学机械抛光加工组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及适用于化学机械处理基板(尤其含有介电材料的基板)的表面的方法中的组合物,其中该组合物含有环糊精及烷基胺。

### 背景技术

[0002] 在制造微电子器件的加工过程中,多层的导电、半导体及介电材料以分步的形式沉积至基板的表面上。可移除层的部分,之后,通过选择性添加及移除材料而进一步加工,所有这些均具有大的精度。随着层沉积至基板上或自基板移除(例如,通过蚀刻),基板的最上表面可变为非平坦的。在添加更多材料之前,有时通过“平坦化”加工该非平坦的表面以产生用于后续层及加工的光滑表面。

[0003] 平坦化或抛光非平坦表面为移除非平坦表面的材料以保留高度平坦表面的加工过程。平坦化适用于移除诸如粗糙(不平)表面的非所需表面构形或诸如团聚材料、晶格损坏、刮擦或受污染的层或材料的缺陷。在某些用途中,平坦化移除已经沉积于基板表面上方以填充诸如下面的一层或多层的沟道或洞的特征的过量材料。

[0004] 化学机械平坦化或化学机械抛光(CMP)是在微器件制造中的用于基板平坦化的现有商用技术。CMP使用与CMP垫组合的称为“CMP组成物”或者“CMP浆料”或仅称为“浆料”的液体化学组合物以机械地并化学地自基板表面移除材料。可通过使基板表面与已施加浆料的CMP抛光垫接触来将浆料施加至基板。通常通过浆料中所含有的研磨材料的机械活性与浆料的化学材料的化学活性的组合将材料自基板表面移除。

[0005] 为了继续减小微电子器件的尺寸,构成器件的组件必须更小且必须更紧密地安置在一起。电路之间的电隔离对于确保最高半导体效能是重要的,但随着器件越小,变得越来越困难。为此,各种制造方法涉及将浅沟槽蚀刻至半导体基板中且接着用绝缘(介电)材料填充沟槽,由此隔离集成电路的邻近活性(有源,active)区。这样的加工过程的一个实例被称作浅沟槽隔离(STI)。这是其中在基板上形成半导体层、经由蚀刻或光刻在半导体层中形成浅沟槽并将介电材料沉积于经蚀刻表面上方以填充沟槽的加工过程。

[0006] 为了确保完成沟槽的填充,过量的介电材料沉积于经蚀刻表面之上。所沉积的介电材料(例如,硅氧化物(silicon oxide))符合包括在沟槽处的下伏半导体基板的构形。因此,在已置放介电材料之后,所沉积的介电材料的表面的特征为通过介电材料中的沟槽隔离的介电材料的凸起区域的不均匀(不平,uneven)的组合,所述凸起区域及沟槽对应于下伏表面的凸起区域及沟槽。包括凸起介电材料及沟槽的基板表面的区域被称为基板的“图案化”区域或“活性”区域,例如“图案化材料”、“图案化氧化物”、“图案化介电质”、“活性氧化物”等。此区域表征为“台阶高度”,其为介电材料的凸起区相对于沟槽高度的高度差值。通过CMP加工过程移除构成凸起区域的过量介电材料以产生平坦表面。

[0007] 用于移除图案介电材料的化学机械处理可表征为包括各种移除速率、“沟槽损耗”及“平坦化效率”的效能参数。

[0008] 移除速率为自基板的表面移除材料的速率且通常根据每时间单位的长度(厚度)

单位(例如,埃( $\text{\AA}$ )/分钟)来表示。与基板的不同区域或与移除步骤的不同阶段相关的不同移除速率在评定加工过程效能中可为重要的。“图案化移除速率”(或者“活性”移除速率)为自基板的所需(“活性”或“目标”)区域移除材料的速率,诸如在加工过程的一阶段处自图案化介电质的凸起区域移除介电材料的速率,在该阶段期间基板呈现显著的台阶高度。“毯覆式移除速率”是指在抛光步骤结束时从经平坦化(即,“毯覆式”)的介电材料移除介电材料的速率,此时台阶已经高度显著地(例如,基本完全)减小。

[0009] 除了高的活性移除速率以外,加工介电基板中重要的另一效能因素为平坦化效率(PE),其与“沟槽损耗”有关。在移除凸起区域介电材料期间,还将移除一定量的沟槽材料。该自沟槽的材料移除被称为“沟槽损耗”。在适用CMP加工过程中,自沟槽移除材料的速率远低于自凸起区域移除材料的速率。因此,随着凸起区域的材料经移除(与自沟槽移除材料相比速率更快),图案化介电质变为可被称为经加工基板表面的“毯覆式”区域的平坦化表面,例如,“毯覆式介电质”或“毯覆式氧化物”。沟槽损耗为在通过消除起始台阶高度来达成图案化材料的平坦化中自沟槽移除的材料的量(厚度,例如,以埃( $\text{\AA}$ )为单位)。沟槽损耗经计算为初始沟槽厚度减最终沟槽厚度。平坦化效率是关于在达到平坦表面时所发生的每沟槽损耗量所达成的台阶高度减小的量,即,台阶高度减小量除以沟槽损耗。

[0010] 各种化学成分可用于CMP组合物以改善或控制沟槽损耗、平坦化效率及移除速率。已在浆料上使用某些化学化合物(例如)通过控制移除速率以控制沟槽损耗;这些化合物有时被称作“抑制剂”。但这些抑制剂在其它潜在不利效应中亦可具有减小活性移除速率的效应。试图改善平坦化效率,所添加的化学成分仅在其对浆料或CMP加工过程亦不产生不同且压倒性的负面效应(诸如浆料的不稳定性、经加工的基板中的缺陷增加或活性移除速率的显著减小)时有效。

[0011] 在各种介电质抛光步骤中(例如,在STI加工期间或在加工NAND或3D-NAND基板时),图案化介电质的移除速率为整个加工过程的速率限制因素。因此,需要图案化介电质的高移除速率。此外,非常需要高的平坦化效率,但这仅在活性移除速率无显著减小的情况下可实现。

## 发明内容

[0012] 本文描述了CMP组合物(亦称为“浆料”)及用于使用CMP组合物以加工(例如,平坦化、抛光)包括介电材料的区域的基板(即,基板表面的至少一部分具有介电材料(尤其包括凸起区域及沟槽的图案化介电质)的基板)的表面的方法。基板可为包括介电材料区域的任何基板,实例包括经制造成平板显示器、集成电路、储存器或硬盘、层间介电质(ILD)器件、微机电系统(MEMS)、3D NAND器件、通过浅沟槽隔离(STI)加工过程加工的任何器件等的基板。

[0013] 使用CMP加工来加工图案化介电质以自基板表面的“活性”或“图案化”区域移除介电材料的凸起区域。由于经图案化表面的台阶高度在CMP加工期间减小且基本上消除,所以CMP垫的表面处的微凸体(微表面结构)与表面上的沟槽处的介电材料之间的机械相互作用增加。这引起在充分平坦化途中的对沟槽处的介电材料的移除(即,“沟槽损耗”)的增强。期望的是,使沟槽损耗降到最低同时达成最小可能的最终台阶高度,并将其量测为平坦化效

率。

[0014] 在这些方法中亦非常重要是介电材料的活性区域的移除速率。改善平坦化效率仅在可达成该改善而活性区域处的介电材料的移除速率并未显著减小时为有利的。

[0015] 可通过将化学添加剂包括于CMP组合中来改善介电质表面的CMP抛光的平坦化效率,从而达成具有低沟槽损耗的可接受的最终台阶高度。提高平坦化效率的一些过往尝试将各种含有烷基的化合物添加至CMP组合中。这些过往尝试通常导致即使平坦化效率经改善,但活性介电材料的移除速率减小。添加至CMP组合中的诸多含有烷基的化合物已基本上或甚至完全中断移除介电材料的速率,使平坦化效率上的任何增加无实际意义。此外,水性CMP组合中的化学添加剂的长烷基链可在CMP加工期间引起发泡,且也可降低含有烷基的化合物在水中的可溶性,从而限制化合物在水性CMP组合中的潜在适用性。最后,若烷基与CMP浆料的研磨剂颗粒的相互作用过强,则含有烷基的添加剂可引起使研磨剂颗粒在储存或使用期间沉淀或沉降的颗粒聚结。

[0016] 在其它努力中,已将糖添加至CMP组合中以试图改善图案化介电质加工中的平坦化效率。据信,糖分子可通过氢键相互作用与CMP基板的表面的介电材料相结合。在一些情况下,这些氢键相互作用可有效地改善某些特定浆料及加工环境中的平坦化效率。在加工200毫米晶片时可存在的经改善的平坦化效率难以转换至加工300毫米晶片。对300mm晶片的改善效率的失败可能是因为糖分子与介电基板表面之间的氢键相互作用不比库仑相互作用(Coulombic interaction)强,且在加工300毫米晶片时,较大平台的较高径向速度足以克服仅基于氢键的相互作用。

[0017] 已提及三维环糊精及其它“筒状”或环状笼形化合物在与具有酸侧基(或其盐)且分子量介于1,000至1,000,000的范围内的聚合物(诸如聚丙烯酸)组合时,可能适用于某些特定CMP组合。参见美国专利公开2012/0270400。

[0018] 根据本说明书,特定类型的糖化合物(环糊精)与某些类型的含烷基化合物(例如,某些烷基胺化合物)的组合已展示对于改善CMP加工介电基板(例如块状氧化物CMP)的平坦化效率有效,而不存在移除图案化介电材料的速率方面的不可接受的降低。

[0019] 对于用于先进介电质的CMP浆料的研发具有高度竞争性。各种供应商已耗费数年时间研发基于氧化铈(ceria)的浆料用于这些加工过程。如本文所述,在还含有基于氧化铈的研磨剂颗粒的浆料中的烷基胺与环糊精的组合提供高的图案化介电质(例如TEOS)移除速率,以及经改善的平坦化效率。平坦化效率通常为用于块体氧化物移除的组合物的单一最重要特征,因为其与单一度量中的最终台阶高度(平坦化程度)及沟槽损耗量这两者相关。供应提供最佳平坦化效率的CMP组合物的供应商在成功销售组合物方面具有相当大的优势。

[0020] 在块状氧化物CMP加工中能够提供改善的平坦化效率的许多化学添加剂候选物通过减小介电材料的移除速率、牺牲产量而进行。虽然这可适用于可容许较慢移除速率的CMP应用,但经降低的活性移除速率将不适用于加工目前高商业重要性的许多基板,例如,3D NAND基板。

[0021] 与改善平坦化效率的许多先前添加剂不同,本文所描述的烷基胺与环糊精的组合并不依赖于减小移除速率以改善平坦化效率。本发明中的化学体系的该重要特征对无法得到移除速率减小的用户来说将为非常理想的,但仍需要改善的平坦化效率。这对3D NAND应用尤为重要。对于这些应用而言,图案化氧化物特征的初始台阶高度可约为四微米,这意味

着将需要大量介电质移除以平坦化所述特征。大的初始台阶高度意味着使用者更喜欢或需要较高移除速率以使产量最大化,且可能不愿意接纳其中任何比例的移除速率已经减小以支持经增大的平坦化效率的CMP组合物。含有如本文所描述的烷基胺的组合物可展现经改善的平坦化效率,这是由于烷基胺的存在,但另外已发现当环糊精包括于与烷基胺的组合中时保持高的介电质移除速率(在无烷基胺存在的情况下相对于移除速率未基本上降低)。

[0022] 更详细地,适用的烷基胺化合物本身可具有改善平坦化效率的效应。但为达到所需的改善水平,可能需要相对大量的烷基胺(在无环糊精的情况下使用时)。大量烷基胺可具有降低活性介电材料的移除速率、消除平坦化效率改善的不合乎期望的效应。本发明人已发现对于既定的平坦化效率改善,可通过将环糊精与烷基胺一起包括于浆料中来实质地降低实现该改善所需的烷基胺的量,烷基胺能够与环糊精形成复合物。在浆料中的环糊精的存在允许经减少的烷基胺含量有效实现在平坦化效率方面的给定的改善;经减少的烷基胺含量足以产生所需的改善且可足够低以避免介电材料的移除速率的显著减小。举例来说,当环糊精与烷基胺一起存在时,用于影响平坦化效率的期望改善的所必需的烷基胺量可基本上小于环糊精不存在于浆料中的情况下用于有效地实现平坦化效率的相同的所需改善的烷基胺量的(例如)50%、40%、30%或20%。

[0023] 在一个方面中,本发明涉及适用于加工介电材料的化学机械平坦化组合物。该组合物包括:液体载剂;分散于液体载剂中的带阳离子电荷的研磨剂颗粒;选自 $\alpha$ -环糊精、 $\beta$ -环糊精、 $\gamma$ -环糊精或其组合的环糊精;以及烷基胺化合物,该烷基胺化合物包含与烷基连接的能够在浆料中与环糊精形成复合物的胺基,其中,该组合物的pH低于7且该胺基在浆料中呈现阳离子电荷。

[0024] 在另一方面中,本发明涉及基板的含介电质的表面的抛光方法。所述方法包括:提供基板,该基板包含包括介电材料的表面;提供抛光垫;提供化学机械抛光组合物,其包含:水性介质、分散于水性介质中的研磨剂颗粒、具有胺基及带有至少5个碳原子的烷基的烷基胺,及环糊精,该组合物的pH低于7,且该浆料中的胺基具有阳离子电荷;使基板与抛光垫及化学机械抛光组合物接触;且相对于基板移动抛光垫及化学机械抛光组合物以磨除基板表面上的介电层的至少一部分,从而抛光基板。

## 附图说明

[0025] 图1及图2包括了本发明组合物的效能数据。

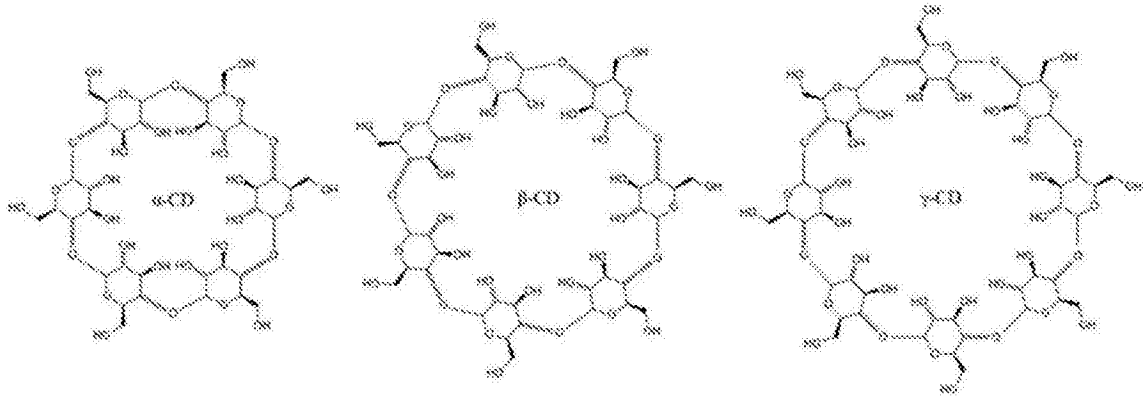
## 具体实施方式

[0026] 以下描述的是“CMP组合物”,亦称为“CMP浆料”、“抛光组合物”及其类似物,其适用于自基板的含介电质的表面移除介电材料。浆料适用于CMP加工含有图案化介电材料的区域的基板的表面,包括通过称作抛光、块体移除及类似者的移除加工过程。优选的浆料可适用于图案化介电材料的块体移除,其具有图案化介电材料的高的移除速率与低的沟槽损耗及高的平坦化效率的组合。

[0027] 如所描述的浆料包括液体载剂、分散于液体载剂中的研磨剂颗粒、环糊精及能够与环糊精形成复合物的烷基胺化合物。浆料可任选地包括其它化学材料、添加剂或次要成分,诸如,表面活性剂、催化剂、氧化剂、抑制剂、pH调节剂等。

[0028] CMP组合物包括环糊精。环糊精为由多个糖分子所组成的一系列公知的化合物且形成为三维筒状或圆环结构,这样的化合物有时被称作环状低聚糖。环糊精由通过单元之间的1-4键(参见下图)连接的 $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖苷分子单元组成。适用于如描述的抛光浆料中的环糊精形式包括: $\alpha$ (alpha)-环糊精,其为6元环; $\beta$ (beta)-环糊精,其为7元环;及 $\gamma$ (gamma)-环糊精,其为8元环:

[0029]



[0030] 环糊精可以使所需量的环糊精-烷基胺复合物在组合物中存在(尤其是,相对于不含有环糊精的其它方面相同的浆料,影响浆料的效能特性(诸如平坦化效率、介电材料的移除速率或这两者))的有效量存在于CMP组合物中。

[0031] 根据本发明,已识别出,当环糊精存在于CMP浆料中以供加工图案化介电质时,该浆料还含有如本文所描述的烷基胺化合物,因为环糊精的存在可改善图案化介电质的移除速率。换言之,烷基胺可适用于改善平坦化效率,但当单独使用(不存在环糊精)时,烷基胺还可显著降低图案化介电质的移除速率。已发现,存在于浆料中的环糊精允许由烷基胺提供的经改善的平坦化效率,同时防止图案化介电质移除速率的显著减小。环糊精可允许烷基胺起作用以改善平坦化效率,而且,可防止烷基胺引起图案化介电质移除速率的显著降低。因此,根据优选的组合物实施方式,环糊精可以这样的量包含在组合物中,当浆料(其还含有烷基胺)用于介电材料的CMP移除步骤时,该加工过程的移除速率相对于使用相同但不含环糊精的浆料的相同加工过程的移除速率有所提高。

[0032] 环糊精在CMP组合物中的特定量可视诸如经加工的特定基板及浆料中的其它成分的类型及量(诸如研磨剂颗粒、烷基胺、催化剂、氧化剂、抑制剂等的类型及量)的因素而定。在某些适用的实施方式中,环糊精可以基于组合物总重量的约0.01重量%至约2重量%环糊精的范围内的量而存在于浆料中,(例如)约0.02重量%至约1.5重量%。这些量为使用CMP组合物的点,且对于CMP浓缩组合物而言将是较高的。

[0033] 烷基胺化合物(或仅简称“烷基胺”)存在于浆料中时可为任何类型,将形成环糊精-烷基胺复合物(参见下文),且将同时产生对于加工基板的含介电质的表面而言有效的CMP组合物。可优选地选择烷基胺以产生含有烷基胺、环糊精及环糊精-烷基胺复合物,且呈现有用或有利的加工特性组合(诸如平坦化效率及所需图案化介电质的高移除速率的所需组合)的浆料。

[0034] 在考虑用于加工含有介电质的基板表面的CMP组合物的成分选择中包括的是,包括某些含有烷基的化合物(例如,含氮的含烷基表面活性剂)的某些类型的化学材料可在



CMP加工期间抑制移除诸如硅氧化物(例如,TEOS)的介电材料。因此,某些类型的烷基胺可包括于如描述的浆料中以改善在加工含有介电质的基板表面中的平坦化效率。但若烷基胺亦造成图案化介电质的移除速率显著减小则不需要将烷基胺包括在浆料中来改善平坦化效率。如所描述,将环糊精与烷基胺包括在浆料中可使烷基胺提供对平坦化效率的所需改善,而烷基胺不引起介电质移除速率的显著减小。举例而言,在亦存在环糊精时,可通过较低量的烷基胺获得平坦化效率的给定改善。

[0035] 优选的烷基胺化合物能够以产生平坦化效率的所需改善的量包括于如本文所描述的亦含有环糊精的浆料中,同时亦不引起图案化介电质的移除速率的不合乎期望的减小。在例示性实施方式中,烷基胺能够以这样的量存在于还含有环糊精的浆料中,所述量使得相对于其它方面相同但并不含有烷基胺与环糊精的组分的浆料的图案化介电质移除速率降低不超过25%、15%、10%或优选5%。

[0036] 烷基胺包括烷基(识别为式I中的 $R_1$ ),该烷基意指在饱和时具有通式 $C_nH_{2n+1}$ 的烃基,除此之外其可任选地包括一些不饱和量,例如,1、2或3个碳-碳双键、取代基或杂原子。烷基包括可为直链或支化的烃链。烷基可为取代或非经取代的;例如烷基可任选地含有一个或多个非氢取代基,诸如卤原子、羟基等,而非经碳键合的氢原子。烷基还可包括杂原子(氧、硫、氮),且该基团可为带电或不带电的。优选的烷基为不带电的,不必含有杂原子或取代基,且可为饱和的或含有不超过低水平的不饱和度,例如,1、2或3个碳-碳双键。

[0037] 烷基胺化合物为相对低分子量的不为“聚合物”或“低聚物”的分子,如这些术语通常在化学领域中被理解的。此外,烷基胺不必且优选地不含酸基。因此,烷基胺化合物不同于美国专利公开2012/0270400中所描述的“聚合组合物”,那些聚合物为至少1,000克/摩尔的分子量且含有侧链酸基或多个侧链酸基。与该专利公开中所描述的聚合组合物相比,当前所描述的烷基胺化合物为被视为非聚合物及非低聚物化合物的相对小分子的类型。烷基胺的分子量可低于1,000克/摩尔,例如小于900、800、700或500克/摩尔。为了处于该分子量范围内,烷基(例如式I中的 $R_1$ )可含有少于75个碳原子,例如不超过50、40、30或20个碳原子。当前所描述的烷基胺亦不需要且可不包括存在如美国专利公开2012/0270400中所描述的酸性基团(例如,羧酸基)(如来自聚合物主链的侧链)。

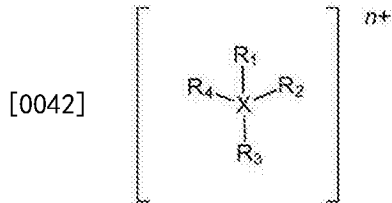
[0038] 烷基具有使基团变得位于环糊精分子的打开的、通常疏水性的内部空间内的化学结构以形成如描述的烷基胺-环糊精复合物,例如,当烷基胺分子与环糊精分子一起存在于浆料中时。为了形成复合物,烷基可优选为相对直链或非高度支化的,从而使得基团为立体的且在热力学上能够位于环状环糊精化合物的疏水性的内部中。当位于环糊精分子的内部空间处时,据信,烷基(亦基本上疏水性的)与环糊精分子的疏水性的内部结合且在两个分子之间不具有共价或离子性的化学键。

[0039] 烷基亦可为使得烷基胺化合物在液体载剂中具有可溶性程度的烷基,从而使得所需量(浓度)的烷基胺化合物溶解于CMP组合物中(作为浓缩物或在使用点处),且在运输、储存及使用期间具有适用的稳定性。较高的长烷基与较低的长烷基相比可较少溶于水性介质(即水性载剂)。

[0040] 烷基胺化合物的胺基可为伯胺、仲胺、叔胺或季胺。胺基可在中性至低的pH下(诸如(若存在的话)在pH低于7的浆料中)带正电。在使用期间,胺基的 $pK_a$ 可高于浆料的pH,以使得胺基在使用期间在浆料中是阳离子性的,例如高于4、高于5,或高于8或9,例如,对于伯

烷基胺化合物而言,处于约9至约11的范围内。

[0041] 能够与浆料中的环糊精形成复合物,且具有如描述的良好效能特性的烷基胺的一些非限制性实例包括具有式I结构的化合物:



[0043] 其中:

[0044] n为整数,诸如1或2,优选为1,

[0045] X为N<sup>+</sup>,

[0046] R<sub>1</sub>为不带电的、直链或支化的、饱和或不饱和(例如,含有1、2或3个碳-碳双键)的含有5个至约75个碳原子的烷基,

[0047] R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及R<sub>4</sub>能够独立地选自:

[0048] 氢,

[0049] 芳基或环烷基,其可经取代或未经取代,可任选地包括杂原子,且含有少于12个碳原子,及

[0050] 直链或支化、饱和或不饱和的烷基,其可经取代或未经取代,可任选地包括杂原子,且含有少于12个碳原子,且

[0051] 其中,R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及R<sub>4</sub>中的两者或三者可形成饱和或不饱和的可经取代或未经取代、可任选地包括杂原子的环结构,该环及任选的取代基含有少于12个碳原子。

[0052] 在式I中,R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及R<sub>4</sub>中的每一者可为这样的烷基,其是经取代、带电、饱和或不饱和的,且其可含有杂原子。在用于CMP加工过程的期间中,由于浆料pH,X原子在浆料中将为带阳离子电荷的,例如X原子在使用期间存在于浆料中时将为N<sup>+</sup>。“经取代”的基团(例如,经取代的烷基)是指其中经碳键合的氢原子被非氢原子(例如,卤原子)或诸如胺、氢氧根等的官能团替换的基团。在某些实施方式中,n为1或2。当n为1时,基于存在作为带阳离子电荷的氮离子(N<sup>+</sup>)的X原子,化合物为单阳离子型的。

[0053] 根据某些实施方式,烷基胺可如式I中所描述,其中:

[0054] X为N<sup>+</sup>,

[0055] R<sub>1</sub>为不带电的、直链或支化的、饱和或不饱和的优选未经取代且优选不含有杂原子,且含有5个至约40个碳原子的烷基,且

[0056] 各R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及R<sub>4</sub>独立地为氢或具有1至6个碳原子的烷基(例如,饱和的烷基,例如饱和的直链烷基)。

[0057] 在其它实施方式中,烷基胺可如式I中一样,其中:X为N<sup>+</sup>;R<sub>1</sub>为含有5至30个碳原子的直链、饱和、不带电的烷基;且R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及R<sub>4</sub>可如描述,例如,独立地选自氢及含有少于12个碳原子(诸如1至6个或1至3个碳原子)的烷基。在尤其这样的实施方式中,R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及R<sub>4</sub>中的每一者可为氢。

[0058] 在某些实施方式中,R<sub>1</sub>为唯一的烷基或为R<sub>1</sub>至R<sub>4</sub>基团中的任何非氢基团中的最大烷基。R<sub>1</sub>可视为与环糊精分子结合以形成环糊精-烷基胺复合物的烷基胺化合物中的烷基。举

例而言,  $R_1$ 可含有5至75个碳原子,例如6至40、50或60个碳原子,或7至15或20个碳原子;  $R_1$ 可任选地包括一个或多个杂原子沿其碳主链或作为经取代的基团代替氢原子附着至碳主链;且  $R_1$ 可为饱和或不饱和的(例如,在主链中可含有1、2或3个碳-碳双键)、直链或支化的。为了促进  $R_1$ 与环糊精分子的疏水性内部结合,  $R_1$ 可优选为饱和或大部分饱和的不带电的直链烷基,例如具有5至20,例如6至18,例如7至18个碳原子的直链烷基。

[0059] 在某些实施方式中,  $R_2$ 、 $R_3$ 及 $R_4$ 中的每一者独立地为氢或含有比  $R_1$ 更少的碳原子,例如不超过8、10、12或20个碳原子,例如1至10个碳原子,1至8个、1至6个或1至4个碳原子的直链或支化的烷基。在一些实施方式中,  $R_2$ 、 $R_3$ 及 $R_4$ 皆为氢。

[0060] 在某些实施方式中,烷基胺可选自:戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十一烷胺、十二烷胺、N-月桂酰基肌氨酸、叔辛胺、N-甲基-N-辛胺、二己胺、N-(仲丁基)-N-丙胺、N,N-二甲基癸胺、在其结构内含有这些官能团的较大分子,及其组合。

[0061] 与描述为适用的或优选的烷基胺化合物相比,某些其它烷基胺化合物未有效提供如描述的(例如能够提供改善的平坦化效率而不显著减小图案化介电质的移除速率)优选的CMP组合物。这些物质的实例包括二氯化N,N,N',N',-五甲基-N-动物脂(牛脂, tallow)-1,3-丙烷二胺,及诸如1,6-二氨基己烷、1,8-二氨基辛烷及1,12-二氨基十二烷的若干二胺。

[0062] 烷基胺可以在加工含有介电质的基板表面时有效提供浆料的所需加工效能特性(诸如改善的平坦化效率)的量而包括于浆料中。举例而言,烷基胺可以相比于并不含有相同类型及量的烷基胺的其它方面相同的浆料而言改善平坦化效率的量而包括于浆料中。当环糊精亦存在于浆料中时,浆料的图案化介电质移除速率亦可为高的,(例如)不因为烷基胺的存在而实质降低。

[0063] 在特定浆料中所使用的烷基胺的量可视诸如经加工(例如,抛光)的特定基板及浆料中的其它成分的因素而定。在某些适用的实施方式中,烷基胺可在使用点(即,在CMP加工期间)以基于组合物总重量的约0.001至约0.5重量%烷基胺的范围内的量(例如,基于组合物总重量的约0.01至约0.5重量%烷基胺)而存在于浆料中。这些量适用于在使用点处的CMP组合物,例如,“使用组合物”意指在用于CMP加工期间的浆料中;较高量的烷基胺将存在于CMP浓缩组合物中。

[0064] 相对于环糊精,烷基胺的量可为使所需量的复合物形成于浆料中的量。烷基胺相对于环糊精的适用量可大致为环糊精与烷基胺的化学计算量(即,这两种化合物的大致相等的摩尔量)的量。举例而言,烷基胺与环糊精的摩尔比可介于0.5至1.5摩尔烷基胺/摩尔环糊精(例如,0.75至1.25摩尔烷基胺/摩尔环糊精,或约0.9至1.1摩尔烷基胺/摩尔环糊精)的范围内。

[0065] 或者,根据其中烷基胺包括两个烷基取代基(例如,式I的 $R_1$ 及 $R_2$ 均为烷基)的某些实施方式,烷基胺与环糊精的摩尔比可不同,例如在约2摩尔环糊精/摩尔烷基胺(具有两个烷基取代基)的范围内,且更通常地,1摩尔环糊精/摩尔烷基胺至3摩尔环糊精/摩尔烷基胺,例如1.5摩尔环糊精/摩尔烷基胺至2.5摩尔环糊精/摩尔烷基胺。

[0066] 在如描述的浆料中,具有至少一个含有5个或多于5个碳原子的取代基(式I的 $R_1$ )的烷基胺可与 $\alpha$ -环糊精、 $\beta$ -环糊精或 $\gamma$ -环糊精形成复合物。在不受理论限制的情况下,烷基胺化合物的烷基可与单一环糊精分子结合以形成“复合物”。烷基可位于环状(筒状、环

形)环糊精分子的疏水性的内部空间,而烷基与环糊精之间未形成化学键(共价或离子型的)。如此定位的烷基胺分子与环糊精分子结合在本文中被称为“环糊精-烷基胺复合物”或简称“复合物”。该复合物将包括含有向远离环糊精分子的方向延伸的胺基的烷基胺的部分。

[0067] 存在于浆料中的复合物的量将视浆料中烷基胺的量、浆料中环糊精的量、浆料中其它成分的量及类型,及烷基胺(尤其烷基)的化学特性及其在浆料的条件下与环糊精化合物结合且形成复合物的倾向(即,烷基胺和环糊精分子与复合物之间的平衡常数)而定。优选地,较高量的烷基胺将与环糊精复合,例如,至少50%、70%、80%、90%或更多的烷基胺将为具有烷基胺的复合物的部分。未复合的烷基胺的存在情况可具有产生不稳定研磨剂颗粒的效应,(诸如)通过在使用或储存期间(以沉降形式)促使研磨剂颗粒的不合乎期望的聚结及粒度增大。如描述的组合物优选在储存及使用期间为稳定的,且因此,优选以复合物形式包括高百分比的烷基胺化合物。视需要且优选地,环糊精的量可为化学计量过量(例如,至少1%、3%或5%过量环糊精每烷基胺化合物(以摩尔计))以避免存在未复合的烷基胺化合物的量。

[0068] 一般而言,在抛光含有介电质的基板表面时,复合物可以有效提供浆料的所需加工效能特性的量存在,此类特性包括所需的平坦化效率及所需的图案化介电质移除速率。可视诸如经加工的特定基板及浆料中的其它成分(诸如研磨剂颗粒)的因素选择特定量的复合物。在某些适用的实施方式中,烷基胺-环糊精复合物可以介于组合物总重量的约0.001重量%至约2.5重量%的复合物(例如,基于组合物总重量的约0.01重量%至约0.5重量%的复合物)的范围内的量存在于浆料中。这些量是指在使用点处在CMP组合物中的复合物的量;相应地,较高浓度的复合物将存在于CMP浓缩物中。

[0069] 如描述的浆料可包括任何适用类型或适用量的研磨剂颗粒。优选的浆料包括可有效地抛光或平坦化基板(诸如图案化介电质)的介电区(例如,基板表面的图案化氧化物区域)的颗粒。优选的研磨剂颗粒的实例包括氧化铈(ceria)(例如,CeO<sub>2</sub>)、氧化锆(zirconia)(例如,ZrO<sub>2</sub>)、氧化硅(silica)(各种形式中的任一者)或这些物质的组合的颗粒,优选地,此类颗粒在存在于如描述的具有酸性pH的浆料中时具有阳离子电荷。

[0070] 因为所述浆料可特别适用于抛光图案化介电质,因此,所述颗粒并不需要包括,且可优选不包括,出于自基板表面移除金属材料(诸如铜、银、钨或其它金属)的目的所包括的任何显著量的研磨剂颗粒。因此,优选的浆料的研磨剂颗粒可由或可基本上由带阳离子电荷的氧化铈颗粒、氧化锆颗粒、氧化硅颗粒或这些物质的组合组成,且可优选地不包括用于抛光或平坦化金属基板表面的任何高于非显著量的任何颗粒,这些颗粒包括已知适用于抛光金属表面的某些类型的金属氧化物,例如氧化铝颗粒。此类浆料可含有基于浆料总重量的不大于0.1重量%的除了基于氧化铈、基于氧化硅或基于氧化锆的颗粒外的研磨剂颗粒,例如,可含有基于浆料总重量的小于0.05重量%或0.01重量%的除了基于氧化铈、基于氧化硅或基于氧化锆的颗粒外的研磨剂颗粒。换言之,此类浆料可含有基于浆料中的研磨剂颗粒总重量的不大于0.5重量%的除了基于氧化铈、基于氧化硅或基于氧化锆的颗粒外的研磨剂颗粒,例如,可含有基于浆料中的研磨剂颗粒总重量的小于0.1重量%、0.05重量%或0.01重量%的除了基于氧化铈、基于氧化硅或基于氧化锆的颗粒外的研磨剂颗粒。这些量在使用点处用于CMP组合物;较高浓度的研磨剂颗粒将存在于CMP浓缩组合物中,其经稀

释以供CMP加工使用。

[0071] 优选的胶体研磨剂颗粒存在于酸性pH的CMP组合物中时具有正电荷或“ $\zeta$ 电位”。在CMP浆料中的颗粒上的电荷通常被称作 $\zeta$ 电位(或动电位)。颗粒的 $\zeta$ 电位是指围绕颗粒的离子的电荷与CMP组合物的本体溶液(例如,液体载剂及溶解于其中的任何其它组分)的电荷之间的电位差。 $\zeta$ 电位通常视水性介质的pH而定。对于给定的CMP组合物,所述颗粒的等电点定义为 $\zeta$ 电位为零时的pH。由于pH自等电点升高或降低,因此,表面电荷(和因此的 $\zeta$ 电位)相对地减少或增加(至负 $\zeta$ 电位值或正 $\zeta$ 电位值)。可使用购自Dispersion Technologies, Inc (Bedford Hills, NY)的DT-1202型声学(Acoustic)及电-声谱仪(Electro-acoustic spectrometer)获得诸如CMP组合物的分散体的 $\zeta$ 电位。

[0072] 根据本发明的某些实施方式,当所述颗粒存在于组合物中时,CMP组合物中的研磨剂颗粒(例如,氧化铈研磨剂颗粒)的 $\zeta$ 电位可为正的,诸如 $\zeta$ 电位为至少20毫伏(mV),优选地, $\zeta$ 电位介于20mV至70mV的范围内。特定 $\zeta$ 电位可受浆料的pH影响,且可在基于使用CMP组合物的CMP加工类型的适用范围内进行选择。在适用范围的下限处的 $\zeta$ 电位(例如,20mV至40mV)对于涉及选择性移除介电质(例如,硅氧化物)的CMP加工过程而言可为优选的。在适用范围的下限处的 $\zeta$ 电位(例如,50mV至70mV)对于涉及移除诸如硅氧化物(例如,TEOS)的块状介电材料的CMP加工过程而言可为优选的。

[0073] 适用于加工介电材料的氧化铈颗粒在CMP技术中为已知的且为可商购的。实例包括被称为湿法氧化铈、煅烧氧化铈及掺杂金属的氧化铈以及其它的类型。同样地,适用于抛光介电材料的氧化锆颗粒在CMP技术中为已知的且为可商购的。实例包括掺杂金属的氧化锆及无金属掺杂的氧化锆以及其它。在掺杂金属的氧化锆中为掺杂铈的氧化锆、掺杂钙的氧化锆、掺杂镁的氧化锆及掺杂钇的氧化锆,且掺杂元素的重量百分比优选地介于0.1重量%至25重量%的范围内。

[0074] 供本说明书的浆料中使用的某些优选的氧化铈颗粒包括描述于申请人于2015年3月申请的共同待审的题为“Polishing Composition Containing Ceria Abrasive”的美国临时专利申请第14/639,564号中的那些颗粒。优选的CMP组合物可含有如该临时申请中所描述的研磨剂颗粒,包括带阳离子电荷的湿法氧化铈颗粒。在其中,基于尺寸、组成、制备方法、粒度分布或其它机械或实体属性,描述浆料可含有单个类型的研磨剂颗粒或多个不同类型的研磨剂颗粒。该描述及本说明书提及含有“第一”研磨剂颗粒的组合物,其意味着组合物至少含有该“第一”类型的研磨剂颗粒,且可任选地含有(但不要求含有)不同于“第一”研磨剂颗粒的额外研磨剂颗粒。

[0075] 可通过各种不同方法制造氧化铈研磨剂颗粒。举例而言,氧化铈研磨剂颗粒可为经沉淀的氧化铈颗粒或经缩合-聚合的氧化铈颗粒,包括胶体氧化铈颗粒。

[0076] 作为再一个特定实例,氧化铈研磨剂颗粒(例如,作为第一研磨剂颗粒)可为根据以下方法制得的湿法氧化铈颗粒。合成湿法氧化铈颗粒的第一步可为将氧化铈前体溶解于水中。氧化铈前体可为任何适合的氧化铈前体,且可包括具有任何适合电荷的铈离子(例如, $Ce^{3+}$ 或 $Ce^{4+}$ )的铈盐。合适的氧化铈前体包括(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,氧化铈前体为硝酸铈III。

[0077] 可增大氧化铈前体溶液的pH以形成无定形 $Ce(OH)_3$ 。可增加溶液的pH至任何合适的pH,例如至约10或更大的pH,例如,约10.5或更大的pH、约11或更大的pH、或约12或更大的

pH。典型地,溶液将具有约14或更小的pH,例如,约13.5或更小的pH、或约13或更小的pH。可使用任何适合的碱来增大溶液的pH。合适的碱包括(例如) KOH、NaOH、NH<sub>4</sub>OH及氢氧化四甲基铵。诸如乙醇胺及二乙醇胺的有机碱亦为合适的。随着pH的增大及无定形Ce(OH)<sub>3</sub>的形成,溶液将变为白色且混浊的。

[0078] 典型地,将氧化铈前体溶液混合若干小时,诸如约1小时或更长时间,例如约2小时或更长时间、约4小时或更长时间、约6小时或更长时间、约8小时或更长时间、约12小时或更长时间、约16小时或更长时间、约20小时或更长时间、约24小时或更长时间。典型地,将溶液混合约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中并加热。

[0079] 可然后将氧化铈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°C或更高,例如约75°C或更高、约100°C或更高、约125°C或更高、约150°C或更高、约175°C或更高或约200°C或更高的温度。可替代地或另外,可将溶液加热至约500°C或更低,例如约450°C或更低、约400°C或更低、约375°C或更低、约350°C或更低、约300°C或更低、约250°C或更低、约225°C或约200°C或更低的温度。因此,可将溶液加热至由前述端点中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°C至约300°C,例如,约50°C至约275°C,约50°C至约250°C,约50°C至约200°C,约75°C至约300°C,约75°C至约250°C,约75°C至约200°C,约100°C至约300°C,约100°C至约250°C,或约100°C至约225°C的温度。

[0080] 氧化铈前体溶液典型地加热若干小时。举例而言,可将溶液加热约1小时或更长时间,例如,约5小时或更长时间、约10小时或更长时间、约25小时或更长时间、约50小时或更长时间、约75小时或更长时间、约100小时或更长时间或约110小时或更长时间。可替代地或另外,可将溶液加热约200小时或更短时间,例如约180小时或更短时间、约165小时或更短时间、约150小时或更短时间、约125小时或更短时间、约115小时或更短时间或约100小时或更短时间。因此,可将溶液加热达由前述端点中的任何两者限定的时间段。举例而言,可将溶液加热约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。

[0081] 在加热之后,可过滤氧化铈前体溶液以分离所沉淀的氧化铈颗粒。可用过量的水冲洗所沉淀的颗粒以移除未反应的氧化铈前体。可在各冲洗步骤之后过滤所沉淀的颗粒与过量水的混合物以移除杂质。在充分冲洗后,可干燥氧化铈颗粒以供额外加工,例如烧结,或可直接地再分散氧化铈颗粒。

[0082] 任选地,可在再分散之前将氧化铈颗粒干燥和烧结。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氧化铈颗粒的加热。烧结氧化铈颗粒影响其所得的结晶度。不希望受任何特定理论束缚,据信,在高温下烧结氧化铈颗粒且持续延长的时间段减少了颗粒的晶格结构中的缺陷。可使用任何适合的方法来烧结氧化铈颗粒。作为实例,氧化铈颗粒可干燥且随后可在高温下烧结。可在室温下或在高温下进行干燥。具体地说,可在约20°C至约40°C,例如约25°C、约30°C或约35°C的温度下进行干燥。可替代地或另外,可在约80°C至约150°C,例如约85°C、约100°C、约115°C、约125°C或约140°C的高温下进行干燥。在氧化铈颗粒已干燥之后,其可经研磨形成粉末。可使用任何适合的研磨材料(诸如氧化锆)进行研磨。

[0083] 可在任何适合的烘箱中且在任何适合的温度下烧结氧化铈颗粒。举例而言,可在

约200℃或更高,例如约215℃或更高、约225℃或更高、约250℃或更高、约275℃或更高、约300℃或更高、约350℃或更高,或约375℃或更高的温度下烧结氧化铈颗粒。可替代地或另外,可在约1000℃或更低,例如约900℃或更低,约750℃或更低,约650℃或更低,约550℃或更低,约500℃或更低,约450℃或更低,或约400℃或更低的温度下烧结氧化铈颗粒。因此,可在由前述端点中的任何两者限定的温度下烧结氧化铈颗粒。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℃的温度下烧结氧化铈颗粒。

[0084] 可将氧化铈颗粒烧结达任何适合的时间长度。举例而言,氧化铈颗粒可烧约1小时或更长时间,例如约2小时或更长时间,约5小时或更长时间,或约8小时或更长时间。可替代地或另外,可将氧化铈颗粒烧约20小时或更短时间,例如约18小时或更短时间、约15小时或更短时间、约12小时或更短时间或约10小时或更短时间。因此,可将氧化铈颗粒烧结达由前述端点的任何两者限定的时间段。举例而言,可将氧化铈颗粒烧约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。

[0085] 亦可在各种温度下烧结氧化铈颗粒且持续上文所描述的范围内的各种时间长度。举例而言,氧化铈颗粒可在区域炉(zone furnace)中烧结,该区域炉使氧化铈颗粒暴露于一种或多种温度、持续各种时间长度。作为实例,可在约200℃至约1000℃的温度下烧结氧化铈颗粒约1小时或更长时间,且接着可在约200℃至约1000℃的范围内的不同温度下烧约1小时或更长时间。

[0086] 在干燥、研磨及任选的烧结等之后,氧化铈颗粒可再分散于适合的液体载剂(例如水性载剂,特别是水)中。若烧结氧化铈颗粒,则在烧结完成之后再分散氧化铈颗粒。可使用任何适合的加工过程来再分散氧化铈颗粒。典型地,通过使用适合的酸降低氧化铈颗粒与水的混合物的pH来再分散氧化铈颗粒。随着pH降低,氧化铈颗粒的表面产生阳离子 $\zeta$ 电位。该阳离子 $\zeta$ 电位在氧化铈颗粒之间产生排斥力,该排斥力促使其再分散。可使用任何适合的酸来降低混合物的pH。合适的酸的实例包括氢氯酸及硝酸。高度水溶性且具有亲水性官能团的有机酸亦为适合的。适合的有机酸包括(例如)乙酸以及其它酸。具有多价阴离子的酸,诸如 $H_3PO_4$ 及 $H_2SO_4$ 一般并非优选的。可将混合物降低至任何合适的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不降低至低于约2。

[0087] 可研磨再分散的氧化铈颗粒以减小其粒径。优选地,可在再分散的同时研磨氧化铈颗粒。可使用任何适合的研磨材料,诸如氧化锆进行研磨。亦可使用超声波处理或湿式喷射程序进行研磨。在研磨之后,可过滤氧化铈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 $\mu m$ 或更大,例如,约0.4 $\mu m$ 或更大、或约0.5 $\mu m$ 或更大的孔径的过滤器来过滤氧化铈颗粒。

[0088] 某些优选的研磨剂颗粒(例如,第一研磨剂颗粒)可具有约40nm至约100nm的中值粒径。颗粒的粒径为围绕颗粒的最小球体的直径。可使用各种已知及合适的技术中的任一者来量测粒径。举例而言,可使用盘式离心机,即通过不同的离心沉降(DCS)来量测粒径。适合的盘式离心机粒径量测仪器为市售的,诸如购自CPS Instruments (Prairieville, LA),

例如,DC24000UHR型的CPS盘式离心机。除非另外规定,否则本文中所报导及主张的中值粒径值是基于盘式离心机量测的。

[0089] 优选的氧化铈研磨剂颗粒(例如,第一研磨剂颗粒)可具有约40nm或更大,例如约45nm或更大、约50nm或更大、约55nm或更大、约60nm或更大、约65nm或更大、约70nm或更大、约75nm或更大或约80nm或更大的中值粒径。可替代地或另外,氧化铈研磨剂颗粒可具有约100nm或更小,例如约95nm或更小、约90nm或更小、约85nm或更小、约80nm或更小、约75nm或更小、约70nm或更小或约65nm或更小的中值粒径。因此,氧化铈研磨剂颗粒可具有由前述端点的任何两者限定的范围内的中值粒径。举例而言,氧化铈研磨剂颗粒(例如,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,或约60nm至约85nm、或约65nm至约75nm的中值粒径。优选的研磨剂颗粒(例如,第一研磨剂颗粒)可具有约60nm至约80nm的中值粒径,例如约65nm的中值粒径、约70nm的中值粒径、或约75nm的中值粒径。

[0090] 研磨剂颗粒(例如,第一研磨剂颗粒)可存在于任何适用的浓度(例如,相对于总重量的浓度)的CMP组合物中。适用的浓度(例如,在使用点处)的例示性范围可为CMP组合物的约0.005重量%至约2重量%。举例而言,第一研磨剂颗粒可以约0.005重量%或更多,例如,约0.0075重量%或更多、约0.01重量%或更多、约0.025重量%或更多、约0.05重量%或更多、约0.075重量%或更多、约0.1重量%或更多或约0.25重量%或更多的浓度存在于CMP组合物中。可替代地或另外,第一研磨剂颗粒可以约2重量%或更低,例如,约1.75重量%或更低、约1.5重量%或更低、约1.25重量%或更低、约1重量%或更低、约0.75重量%或更低、约0.5重量%或更低或约0.25重量%或更低的浓度存在于CMP组合物中。因此,研磨剂颗粒(例如,第一研磨剂颗粒)可以由前述端点中的任何两者限定的范围内的浓度存在于CMP组合物中。举例而言,研磨剂颗粒(例如,第一研磨剂颗粒)可以基于浆料总重量的约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CMP组合物中。这些浓度可为CMP组合物浆料在使用点处的浓度;较高的浓度可包括于CMP浓缩物中。

[0091] 某些优选的浆料类型可含有该范围中的较低端,诸如基于CMP组合物总重量的约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%的第一研磨剂颗粒。更优选地,浆料可含有约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%的浓度的第一研磨剂颗粒。

[0092] 优选的第一研磨剂颗粒可具有至少约300nm的粒径分布。粒径分布是指最大颗粒的粒径与最小颗粒的粒径之间的差值。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的粒径分布。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的粒径



分布。第一研磨剂颗粒亦可优选地具有约不大于500nm,例如约475nm或更小、约450nm或更小、约425nm或更小、或约415nm或更小的粒径分布。因此,研磨剂颗粒(例如,第一研磨剂颗粒)可具有由前述端点中的任何两者限定的范围内的粒径分布。举例而言,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的粒径分布。

[0093] 如所描述的第一研磨剂颗粒可具有任何适合的最大粒径及任何合适的最小粒径,优选的颗粒具有至少约300nm的粒径分布。举例而言,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的最小粒径。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的最小粒径。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的最大粒径。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的最大粒径。

[0094] CMP组合物可任选地含有额外的研磨剂颗粒(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氧化物研磨剂颗粒,诸如氧化钛(titania)(例如,二氧化钛)、氧化锗(germania)(例如,二氧化锗、氧化锗(germanium oxide))、氧化镁(magnesia)(例如,氧化镁(magnesium oxide))、镍氧化物、其共形成产物、或其组合的金属氧化物研磨剂颗粒。额外的研磨剂颗粒亦可为明胶、乳胶、纤维素、聚苯乙烯或聚丙烯酸酯的有机颗粒。可替代地,CMP组合物可含有作为具有约40nm至约100nm的中值粒径及至少约300nm的粒径分布的湿法氧化铈颗粒的第一研磨剂颗粒,其中该CMP组合物不包括任何额外的(第二或第三)研磨剂颗粒。

[0095] 额外的研磨剂颗粒也可为氧化铈(ceria)(例如,氧化铈(cerium oxide))的金属氧化物研磨剂颗粒,其与CMP组合物的第一研磨剂颗粒相比为不同类型的氧化铈,即,不为湿法氧化铈颗粒的氧化铈颗粒,诸如,热解氧化铈颗粒或煅烧氧化铈颗粒。替代地,CMP组合物可含有作为具有约40nm至约100nm的中值粒径及至少约300nm的粒径分布的湿法氧化铈颗粒的第一研磨剂颗粒,其中该CMP组合物不包括任何额外的氧化铈颗粒。

[0096] 当CMP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径。举例而言,CMP组合物可包括第二研磨剂颗粒,所述第二研磨剂颗粒具有约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的中值粒径。可替代地,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的中值粒径。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)可具有约1nm至约35nm的中值粒径或约125nm至约300nm的中值粒径。

[0097] 除第一研磨剂颗粒之外,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,全部地)可以任何合适的量存在于CMP组合物中。在某些浆料实施方式中,额外的研磨剂颗粒可以基于浆料总重量的约0.005重量%至约2重量%的浓度存在。举例而言,额外的研磨剂颗粒可以约0.005重量%或更多,例如,约0.0075重量%或更多、约0.01重量%或更多、约0.025重量%或更多、约0.05重量%或更多、约0.075重量%或更多、约0.1重量%或

更多或约0.25重量%或更多的浓度存在于CMP组合物中。可替代地或另外,额外的研磨剂颗粒可以基于浆料总重量的约2重量%或更低,例如约1.75重量%或更低、约1.5重量%或更低、约1.25重量%或更低、约1重量%或更低、约0.75重量%或更低、约0.5重量%或更低或约0.25重量%或更低的浓度存在于CMP组合物中。因此,额外的研磨剂颗粒可以由前述端点中的任何两者所限定的范围内的浓度而存在于CMP组合物中。举例而言,优选的CMP组合物可包括(除如所描述的第一研磨剂颗粒的量外)基于浆料总重量的约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%的浓度的第二研磨剂颗粒。更优选地,基于浆料的总重量,额外的研磨剂颗粒可以约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。

[0098] CMP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合乎期望地悬浮于CMP组合物中,更具体地说,悬浮于CMP组合物的水性载剂中。当研磨剂颗粒悬浮于CMP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。胶体稳定性是指悬浮液随时间推移的保持性。在本发明的上下文中,若当研磨剂颗粒置于100ml量筒中且允许不搅动地静置2小时的时间段,量筒的底部50ml中的颗粒浓度([B],以g/ml计)与量筒的顶部50ml中的颗粒浓度([T],以g/ml计)之间的差值除以研磨组合物中的颗粒起始浓度([C],以g/ml计)小于或等于0.5(即,  $\frac{[B]-[T]}{[C]} \leq 0.5$ )时,则认为研磨剂颗粒是胶体稳定的。期望地,  $\frac{[B]-[T]}{[C]}$  的值小于或等于0.3且优选地小于或等于0.1。

[0099] CMP组合物可展现低于约7的pH,例如自约1至约6。典型地,CMP组合物具有约2或更大的pH。此外,CMP组合物的pH典型地为约6或更低。举例而言,pH可在约1、2、3或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,或介于由这些pH值中的任两者所定义的范围内的pH。

[0100] CMP组合物可任选地包括pH调节剂,其可为任何合适的pH调节剂。举例而言,pH调节剂可为无机碱、烷基胺、醇胺、季胺氢氧化物、氨或其组合。具体地说,pH调节剂可为氢氧化钾、三乙醇胺、氢氧化四甲基铵(TMAH或TMA-OH)、或氢氧化四乙基铵(TEAH或TEA-OH)。在某些优选的实施方式中,pH调节剂可为三乙醇胺。

[0101] 抛光组合物的pH可通过包括酸性化合物而实现或保持。合适的酸性pH调节剂可包括乙酸、硝酸、高氯酸、硫酸、磷酸、邻苯二甲酸、柠檬酸、己二酸、草酸、丙二酸、顺丁烯二酸等。合适的缓冲剂可包括磷酸盐、硫酸盐、乙酸盐、丙二酸盐、草酸盐、硼酸盐、铵盐及类似者。

[0102] CMP组合物包括含有水(例如,去离子水)的水性载剂且可任选地含有一种或多种可与水混溶的有机溶剂。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-己醇及类似者;醛,诸如乙醛及类似者;酮,诸如丙酮、二丙酮醇、甲基乙基酮及类似者;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、乳酸乙酯及类似者;醚,包括诸如二甲亚砜(DMSO)的亚砜、四氢呋喃、二噁烷、二乙二醇二甲醚及类似者;酰胺,诸如N,N-二甲基甲酰胺、二甲基咪唑烷酮、N-甲基吡咯烷酮及类似者;多元醇及

其衍生物,诸如乙二醇、丙三醇、二甘醇、二甘醇单甲醚及类似者;及含氮的有机化合物,诸如乙腈、戊胺、异丙胺、咪唑、二甲胺及类似者。优选地,水性载剂是不存在有机溶剂的单独的水或仅具有不显著量的有机溶剂(诸如,低于0.1、0.05、0.01或0.005重量%的有机溶剂)的水。

[0103] CMP组合物可包括作为添加剂的额外成分。任选的添加剂的实例包括非离子型聚合物,诸如聚乙烯吡咯烷酮、聚亚乙基二醇(例如,聚乙二醇)或聚乙烯醇(例如,2-羟乙基甲基丙烯酸与甲基丙烯酸的共聚物)、阳离子型化合物、吡啶甲酸、官能化吡啶的N-氧化物(例如,吡啶甲酸N-氧化物);淀粉;或这些物质中的两者或更多者的组合。

[0104] 聚乙烯吡咯烷酮可适用作添加剂,且可具有任何适合的分子量。举例而言,作为添加剂的聚乙烯吡咯烷酮可具有约10,000克/摩尔(g/mol)至约1,000,000g/mol,例如至多或约20,000g/mol、30,000g/mol、40,000g/mol、50,000g/mol或60,000g/mol的分子量。

[0105] 当浆料包括作为添加剂的非离子型聚合物时,且当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。

[0106] 一种或多种添加剂可以任何合适的浓度存在于如所描述的CMP组合物中。优选地,所述添加剂以约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CMP组合物中。更优选地,所述添加剂以约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CMP组合物中。

[0107] 在特定实施方式中,吡啶甲酸可包括于浆料中。吡啶甲酸的量可为任何所需量,诸如在1ppm至1,000ppm,例如100ppm至约800ppm,诸如250ppm至750ppm范围内的量。

[0108] CMP组合物任选地可包括选自季胺、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,以及上文所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的阴离子型共聚物;聚乙烯吡咯烷酮或聚乙烯醇;聚乙二醇;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)。替代地,CMP组合物可包括不具有上文所描述的这些添加剂中的一者或多者的阳离子型聚合物。

[0109] 阳离子型聚合物可为含有季胺基团或由季胺单体组成的聚合物。举例而言,阳离子型聚合物可选自聚(乙烯基咪唑鎓)(poly(vinylimidazolium))、诸如聚(甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵)氯化物(聚MADQUAT)的聚(甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵)卤化物、诸如聚(二烯丙基二甲基铵)氯化物(聚DADMAC)的聚(二烯丙基二甲基铵)卤化物、及聚季铵盐-2(polyquaternium-2)。优选地,当阳离子型聚合物为季胺聚合物时,阳离子型聚合物为聚(乙烯基咪唑鎓)。

[0110] 替代地,阳离子型聚合物可为任何合适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。

[0111] 阳离子型聚合物(例如,季胺聚合物、阳离子型聚乙烯醇、阳离子型纤维素或其组合,全部地)可以任何合适的浓度存在于CMP组合物中,例如约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。

[0112] 当阳离子型聚合物为聚(乙烯基咪唑鎓)时,阳离子型聚合物可优选地以约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CMP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,阳离子型聚合物可优选地以约1ppm至约5ppm,例如约2ppm、约3ppm或约4ppm的浓度存在于CMP组合物中。

[0113] CMP组合物还可任选地包括羧酸。羧酸可为任何合适的羧酸,例如具有约1至约6,例如约2至约6,诸如约3.5至约5的pKa。适用的羧酸的实例包括乙酸、丙酸及丁酸。

[0114] 羧酸可以任何合适的浓度存在于CMP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CMP组合物中。更优选地,羧酸可以约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CMP组合物中。

[0115] 合乎期望地,CMP组合物的pH与羧酸的pKa的偏差可不超过约2个单位。作为实例,若CMP组合物的pH为约3.5,则羧酸的pKa优选地为约1.5至约5.5。

[0116] 当CMP组合物包括阳离子型聚合物时,且当该阳离子型聚合物为季胺聚合物时,CMP组合物优选地还包括羧酸。当CMP组合物包括阳离子型聚合物,且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,CMP组合物任选地进一步包含羧酸。

[0117] CMP组合物可任选地包括诸如表面活性剂或流变控制剂的一种或多种其它添加剂,其包括粘度增强剂及凝结剂(例如,高分子流变控制剂,诸如氨基甲酸酯聚合物)、分散剂、杀生物剂(例如KATHON™LX)或其类似物。表面活性剂的实例包括(例如)烷基胺、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。若其存在不对浆料的效能特性中的一者或多者(诸如图案化介电质的移除速率)产生不合乎期望的负面作用,则这些添加剂或试剂可包括于浆料中。

[0118] 可通过以任何适用方式组合成分来制备CMP组合物,其中的许多实例为本领域技术人员已知的。CMP组合物可以分批法或连续法制备。通常地,可通过以任何顺序组合其组分来制备CMP组合物,通过适当混合以产生所述组分的均匀的混合物(浆料)。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、烷基胺、环糊精、pH调节剂等)以及成分的任何组合。

[0119] 举例而言,可将包括环糊精及烷基胺的成分以所需浓度添加至水中。然后,可调整(根据需要)所得水溶液的pH且可将研磨剂颗粒以所需浓度添加至溶液中。其它成分亦可在一定时间结合至溶液中以允许所述成分的均匀的结合。成分的添加顺序可为任何导致形成有效量的复合物的顺序。虽然成分的添加顺序不受限制,但一系列步骤可在早期步骤中任选地允许烷基胺及环糊精组合而形成复合物,之后其它成分的大部分存在于组合物中。

[0120] CMP组合物可在其用于CMP方法之前不久或即将用于CMP方法前制备,其中一种或多种组分在使用之前不久或马上要使用前(例如,在使用之前约1分钟内、在使用之前约1小时内或在使用之前约7天内)添加至CMP组合物中。此外,可通过在CMP抛光操作期间或在即

将浆料施加至基板之前在基板的表面混合所述组分来制备CMP组合物。

[0121] 在替代实施方式中,可将CMP组合物提供为经设计以运输或商业地储存,然后在使用前不久一次性经稀释以供与适量的水性载剂(尤其水)一起使用的浓缩物(或“CMP浓缩物”或“CMP组合物浓缩物”)。在这些实施方式中,CMP组合物浓缩物可包括第一研磨剂颗粒、移除速率促进剂、pH调节剂及水,所述物质呈在用适量水稀释浓缩物之后,使得CMP组合物的各组分将以CMP组合物在使用点处(即,“使用组合物”)上文所指定的范围内的量存在于经稀释的CMP组合物中的量。此外,浓缩物在使用期间可含有存在于CMP组合物中的水性载剂(例如,水)的部分以确保其它组分至少部分或充分溶解于浓缩物中。

[0122] 虽然可在使用之前或甚至之前不久很好地制备CMP组合物,但亦可通过在使用点或接近使用点处混合CMP组合物的组分来制备CMP组合物。如本文所使用,术语“使用点”是指将CMP组合物施加于基板表面(例如,抛光垫或基板表面本身)的位置。当通过使用点混合来制备CMP组合物时,则CMP组合物的组分分别地储存于两个或更多个储存装置中。

[0123] 为将包含于储存装置中的组分混合以在使用点或接近使用点处产生CMP组合物,所述储存装置通常具备自各储存装置引导至CMP组合物的使用点(例如,平台、抛光垫或基板表面)的一个或多个流动管线。术语“流动管线”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。该一个或多个流动管线可各自直接引导至使用点,或者,在使用超过一个流动管线的情况下,两个或更多个流动管线可在任何位置处合并成引导至使用点的单一流动管线。此外,在到达所述组分的使用点之前,一个或多个流动管线中的任一者(例如,单独的流动管线或合并的流动管线)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。

[0124] CMP组合物的组分可独立地递送至使用点(例如,组分递送至基板表面,之后在抛光程序期间混合),或所述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,优选地在到达使用点之前小于5秒,更优选地在到达使用点之前小于1秒,或甚至与组分递送至使用点同时组合(例如,所述组分在使用点处的分配器(诸如基板或抛光垫)处组合),则组分“在即将递送至使用点之前”组合。若组分在使用点5米内,诸如在使用点1米内,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。

[0125] 在CMP组合物的两种或更多种组分在到达使用点之前组合时,则所述组分可在流动管线中组合且在不使用混合装置的情况下递送至使用点。替代地,流动管线中的一者或多者可引导至混合装置中以促进组分中的两者或更多者的组合。可使用任何适合的混合装置。举例而言,混合装置可为所述组分中的一者或多者流动穿过的喷嘴或喷口(例如,高压喷嘴或喷口),替代地,混合装置可为容器型混合装置,其包括:一个或多个入口,通过所述入口将CMP组合物中的两种或更多种组分引导至容器型混合装置中;及至少一个出口,经由该出口使混合的组分离开以直接或经由装置的其它部件(例如,经由一个或多个流动管线)递送至使用点。混合装置可包括单个腔室或多于一个腔室,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更多种组分。若使用容器型混合装置,则混合装置优选地包括混合机构以均匀地搅拌及组合所述组分,优选地不产生过度发泡体或滞留空气。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、桨式隔板、气体鼓泡器系统、振动器等。

[0126] 如所描述的CMP组合物可适用于抛光任何合适的基板,且可特别适用于抛光包括含介电(例如,含硅氧化物)表面的基板,尤其具有包括通过介电材料的沟槽区域分离的凸起介电区的图案化介电质区域的一个基板。例示性的基板包括待加工用作平板显示器、集成电路、储存器或硬盘、层间介电质(ILD)器件、微机电系统(MEMS)、3D NAND器件或类似者或经历浅沟槽隔离(STI)步骤的任何基板的组件的那些。基板可为通常CMP及半导体技术中的晶片尺寸,如200毫米晶片、300毫米晶片或诸如450毫米晶片的更大晶片。

[0127] 对于任何类型的基板,基板表面包括置放于亦包括表面结构或构形的下层上的介电材料的连续但结构化(不平坦、不光滑的)层。此介电层表面的结构化、非平面区域被称为“图案化介电质”。其由置放于下层的不均匀结构上的介电材料产生以填充存在于下层的槽或洞。为确保完成所有槽或洞等的填充且完全覆盖于含有槽或洞等的下层的表面上,以过量的量沉积介电材料。介电材料将符合下层的不均匀构形,产生表征为通过沟槽分离的凸起区域的经沉积的连续性介电表面。凸起区域将为活性抛光及材料移除的位置,意味着自该位置移除大部分介电材料。图案化介电材料亦表征为被称为“台阶高度”,其为相对于在邻近沟槽处的介电材料的高度的凸起部位的介电材料的高度。

[0128] CMP组合物特别地良好适合用于平坦化或抛光已进行浅沟槽隔离(STI)或类似方法的基板,由此将介电质涂布于结构化下层上以产生图案化介电材料的区域。对于已进行浅沟槽隔离的基板,通常台阶高度可在1,000埃至7,000埃的范围内。

[0129] 所描述的CMP组合物亦适用于平坦化或抛光作为工序内的3D NAND闪存器件的基板。在这样的基板中,下层由包括沟槽、洞或具有较高纵横比(诸如至少10:1、30:1、60:1或80:1的纵横比)的其它结构的半导体材料制成。当通过介电材料涂布具有这样的高纵横比的结构表面时,所得图案化介电质将展现高的台阶高度,诸如基本上大于7,000埃,例如大于10,000埃、20,000埃、30,000埃或40,000埃,或更高的台阶高度。

[0130] 基板的介电层可包含任何合适的介电材料、基本上由任何合适的介电材料组成或由任何合适的介电材料组成,其中的许多为已知的,包括各种形式的硅氧化物及基于硅氧化物的介电材料。举例而言,包括硅氧化物的介电层或基于硅氧化物的介电层可包含,由以下各者构成或基本上由以下各者中的任一者或多者组成:四乙氧基硅烷(TEOS)、高密度等离子体(HDP)氧化物、磷硅酸盐玻璃(PSG)、硼磷硅玻璃(BPSG)、高纵横比制程(HARP)氧化物、旋涂式介电(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(USG)。

[0131] 在过去,已制备需要图案化介电的平坦化的基板的一些实例以在图案化介电材料的活性抛光区域下的位置处包括硅氮化物层(例如,“硅氮化物帽”或“垫”),例如,在结构化半导体层的接点表面上的“帽”。硅氮化物经设计以在到达硅氮化物层后使抛光及在活性区域下的介电材料的移除停止。硅氮化物层用于以意欲减小沟槽损耗及最终构形中的凹陷的方式来停止抛光步骤中的材料的移除。然而,该步骤为加工程序增加显著的成本且仍可不完全地预防凹陷。

[0132] 根据本说明书的方法,基板可包括位于介电抛光及移除步骤的预期终点的部位处的硅氮化物垫。在其它实施方式中,基板不需要且可任选地及优选地不包括安置于自活性区域移除介电质的步骤的终点的部位处的硅氮化物“垫”或“帽”。

[0133] 根据可通过如所描述的方法使用浆料加工的基板的这些及其它实施方式,基板亦

可包括例如在介电层上方的硅氮化物层。当加工具有凸起及更低(例如,沟槽)特征的介电基板时,硅氮化物层可置放于凸起及更低介电材料上以保护沟槽区域且改善CMP加工期间的平坦化效率。

[0134] 可通过任何适合的技术用本文所描述的CMP组合物平坦化或抛光基板,尤其使用化学机械抛光(CMP)设备的CMP加工。通常,CMP装置包括:平台,其在使用时处于运动中且具有由轨道、线性及/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,其固持待通过接触且相对于抛光垫表面移动而抛光的基板。抛光通过将基板放置与如所描述的CMP组合物及通常抛光垫接触,然后移除基板表面的至少部分(例如,图案化介电材料)来进行。

[0135] 可用化学机械CMP组合物与任何适合的抛光垫(例如,抛光表面)平坦化或抛光基板。适合的抛光垫包括(例如)编织及非编织抛光垫。此外,合适的抛光垫可包括具有不同密度、硬度、厚度、可压缩性、压缩回弹能力及压缩模量的任何适合的聚合物。适合的聚合物包括(例如)聚氯乙烯、聚氟乙烯、尼龙、碳氟化合物、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、其共形成产物及其混合物。

[0136] 根据优选的方法,平坦化及抛光图案化介电质以减小在凸起区域(具有 $h_0$ 的初始高度)与沟槽(具有 $t_0$ 的初始沟槽厚度)之间的台阶高度。为有效地及有效率地实现此平坦化,该加工过程应包括图案化介电材料的凸起区域的较高移除速率,以及沟槽的介电材料的基本上较低移除速率。优选地,该加工过程亦导致高平坦化效率,任选地,伴随低的沟槽损耗及良好的自动停止行为。

[0137] 在CMP抛光或平坦化期间,自凸起区域及自沟槽以较小量移除介电材料。在抛光期间,将凸起区域的高度减小至最终与沟槽的高度基本地水平。举例而言,这可意味着台阶高度经减小至小于1,000埃,例如小于900埃、500埃、300埃或250埃。降低凸起区域的高度移除沟槽之间的凸起区域的图案,有效地移除图案且将图案转换至平坦化介电质的区域,即,“毯覆式”介电质或“毯覆式氧化物”意指介电材料的基本上平坦化区域。

[0138] 取决于经加工的基板,在开始CMP加工的步骤之前量测,初始台阶高度可为至少1,000埃、2,000埃或5,000埃,且可基本上更大,诸如大于7,000埃,或至少10,000埃、20,000埃、30,000埃或40,000埃。

[0139] 根据本文所描述的基板的CMP平坦化的优选的加工过程,图案化介电质可经加工以通过图案化介电质的CMP加工来平坦化表面少于5分钟,例如少于3分钟、2分钟或1分钟的时间。这可针对具有包括至少7,000埃或10,000埃,例如20,000埃、30,000埃或40,000埃的初始台阶高度的图案化介电质的基板来完成。在达成小于1,000埃,例如小于900埃、500埃、300埃或250埃的经减小(通过抛光)的台阶高度(即,“剩余”台阶高度)后,该表面被视为有效地平坦化。

[0140] 根据某些加工过程及如所描述的浆料,使用含有烷基胺(单独或具有环糊精)的浆料的加工过程的平坦化效率可相对于其它不含有烷基胺的相同浆料发生改善;烷基胺(单独或与环糊精组合)可改善平坦化效率。根据某些加工过程及浆料,可相对于不含有烷基胺的浆料增大平坦化效率(归因于烷基胺的存在),而介电材料的移除速率相对于不含有烷基胺的浆料可基本上不减小。当烷基胺在浆料中存在时,例如在足够高含量时,将造成图案化介电质移除速率的减小,环糊精的存在(及环糊精与烷基胺的复合)使得使用较低量的烷基

胺以达成平坦化效率的所需改善,或另外防止移除速率的减小。在烷基胺与环糊精复合且对移除速率呈现降低的有害作用时,可考虑以不同方式包括较大的烷基胺以改善平坦化效率。可在移除速率与平坦化效率之间的某处得到平衡点,且在复合烷基胺时平坦化效率的增益较大且移除速率的减小极小。在一些点处,烷基胺的量可达到最大,然而即使通过复合,由于复合需要的大量环糊精可负面影响移除速率。

[0141] 在CMP浆料及CMP程序中,期望高活性移除速率及良好平坦化效率这两者,以加工含介电质的基板。每一者分别为合乎需要的,但若可获得平坦化效率的改善而基本上不降低图案化介电材料的移除速率则平坦化效率的改善尤其为合乎需要的。

[0142] 根据使用如所描述的浆料的某些加工过程,可相对于其它不含有烷基胺的相同浆料减小沟槽损耗且可改善平坦化效率。根据优选的加工过程及浆料,沟槽损耗的量将出现在抛光至平坦化期间(例如通过小于1,000埃,例如小于900埃、500埃、300埃或250埃的“剩余”台阶高度所定义),或对于给定量的加工时间,可通过烷基胺在如所描述的浆料中的存在来减小;即,使用含有烷基胺化合物的浆料,如所描述的加工过程的沟槽损耗将基本上小于(例如,至少10%小于)使用相同加工过程通过类似但不含有烷基胺的浆料加工相同基板将另外出现的沟槽损耗的量。

[0143] 较低的沟槽损耗还将以经改善的平坦化效率反映,其是指台阶高度减小(埃)除以加工过程的沟槽损耗(埃)。根据本说明书的优选的加工过程,可通过如所描述的烷基胺化合物的存在改善平坦化效率,即,当加工类似基板且使用相同加工过程条件及设备时,使用含有烷基胺的如所描述的浆料,如所描述的加工过程的平坦化效率将基本上大于(例如至少比其大10%)使用类似加工过程及其它方面相同但不含有烷基胺的浆料将出现的平坦化效率。如所描述的加工的所需程度的平坦化效率(台阶高度减小除以沟槽损耗)可为至少2.0,优选地至少3.0,诸如至少约3.5。替代地,平坦化效率可计算为 $1 - (\text{经移除的沟槽材料的量}) / (\text{经移除的活性材料的量})$ 的值。作为优选的加工过程的单一实例,可在基于通过5000Å输入台阶高度对STI介电图案进行50秒抛光的CMP加工过程中获得至少0.7,例如至少0.80、0.85或0.87的平坦化效率。

[0144] 在这些相同加工过程中,图案化介电质的移除速率相对于使用其它方面相同但不含有烷基胺(或不含有烷基胺或环糊精)的浆料的相同加工程序可基本上不减小。烷基胺化合物可以在平坦化效率上产生所需改善,同时亦不造成图案化介电质的移除速率的显著不合乎期望的减小的量(例如以图案化介电质的移除速率相对于其它方面相同但不含有烷基胺及环糊精的相同浆料减少小于25%、15%、10%或5%的量)包括于浆料(具有环糊精)中。

[0145] 实施例:

[0146] 包括含有环糊精-烷基胺复合物的基于氧化铈的浆料的如所描述的方法及组合物可适用于CMP加工经图案化的块状硅氧化物材料。实例浆料及加工过程的优势符合3D NAND行业的需求,这是由于环糊精-烷基胺复合物在用作组合物添加剂时保持非常高的图案氧化物移除速率,同时增强了平坦化效率。另外,含有复合物及研磨剂颗粒(例如,基于氧化铈的颗粒)的浆料还可适用或有利地作为其它加工应用的用于PE增强的添加剂,在需要块体(例如,硅氧化物)抛光的情况下,甚至可容许略微较低的移除速率,因为来自该复合物的PE增强可为显著的,且优于替代的PE增强剂。

[0147] 本公开内容是基于这样的发现:环糊精-烷基胺复合物可被包括于CMP组合物中,



从而,在图案化介电材料的块体移除中提供改善的平坦化效率以及可接受的低水平的移除速率降低。在实例加工过程中,环糊精-烷基胺复合物用于保护经图案化的TEOS表面的沟槽材料,从而在使用基于氧化铈的浆料的CMP期间增强PE。在不受理论限制的情况下,在垫的微凸体不易于达到沟槽时,阳离子烷基胺化合物的库仑吸引力、以及环糊精的氢键在CMP加工的初始阶段期间有效地积累且遮蔽沟槽。这导致形成减缓沟槽中的下伏硅氧化物的侵蚀的保护层,由此增强平坦化效率。实验结果展示:相比于使用无复合物的相同浆料的加工过程,在IC1010(来自Dow)及R200-01(可购自Cabot Microelectronics)抛光垫两者上的在200mm及300mm抛光平台两者处保持增强的PE。

#### [0148] 实施例1

[0149] 在实施例1中,抛光“对照浆料”是如申请人的共同待审专利申请14/639,564中所描述的基于氧化铈的浆料。相信,该(含有氧化铈颗粒及吡啶甲酸的)浆料不是先前已知、可商购或描述在任何公布的专利申请中的。“对照浆料”(包括如“对照浆料历史”曲线中所示——在图1中以正方形表示)包括氧化铈颗粒(0.3%)、吡啶甲酸(500ppm)且具有约4.0的pH。对照浆料的氧化铈颗粒具有100纳米的平均粒径。

[0150] 所使用的抛光工具为Mirra;下压力为每平方英寸3磅;浆料流动速率为每分钟150毫升。图案化晶片包括2微米的初始台阶高度且由TEOS(“图案化晶片”)组成。在图1的图例中指示了对图案化晶片的抛光时间(以秒计)。

[0151] 台阶高度为在定时抛光之后最终量测的台阶高度。原始台阶高度为20,000Å。

[0152] 如图1所示,在添加烷基胺(单独)或添加环糊精-烷基胺复合物的相同浆料旁边绘制使用无副垫(subpad)的硬垫(200mm)的对照浆料的PE以说明使用烷基胺或使用复合物的平坦化效率的增强。在约5000Å沟槽损耗时,具有复合物的浆料具有约1000Å的较低台阶高度剩余。尽管在该实施例中存在及不存在与环糊精的复合下的改善程度是类似的,但使用复合物的浆料中所需的烷基胺的量是仅含有烷基胺的浆料的20%。由于烷基胺还可在较高水平下降低移除速率,因此,该复合物是用于保持移除速率并同时最小化所需烷基胺量的较佳选择。

[0153] 不存在与添加环糊精-烷基胺复合物至浆料相关的显著速率降低。

[0154] 经由HRP自沟槽的中心到距离凸起特征边缘300微米的位于凸起特征上的距离量测台阶高度。通过F5x光学量测自特征的边缘附近的位置至特征的中心的台阶高度(由于在非常大的10毫米特征的特征倒角而产生非零值),且将这些值(F5x特征倒角及HRP台阶高度)加在一起以得到自沟槽的中心至台阶的中心的特征的最终绘制台阶高度。

#### [0155] 实施例2

[0156] 在实施例2中,抛光“对照浆料”为如实施例1中所描述的。对照2浆料为可购自Cabot Microelectronics的D7295浆料。对照3浆料为可购自Cabot Microelectronics的D6720浆料。含有氧化铈及吡啶甲酸的对照2及3浆料类似于对照浆料,但不含环糊精-烷基胺复合物。本发明浆料(由方形数据点表示)是对照浆料加上本文所描述的复合物。

[0157] 所使用的抛光工具为Mirra;下压力为每平方英寸3磅;浆料流动速率为每分钟150毫升。图案化晶片包括0.5微米的初始台阶高度且由TEOS(“图案化晶片”)组成。

[0158] 如图2所示,在含有氧化铈颗粒且无复合物的三种浆料旁边绘制使用IC1010垫及IC1000X,Y穿孔垫这两者的含有复合物的本发明浆料的PE。结果表明,使用含有复合物的本

发明浆料,平坦化效率得到改善。

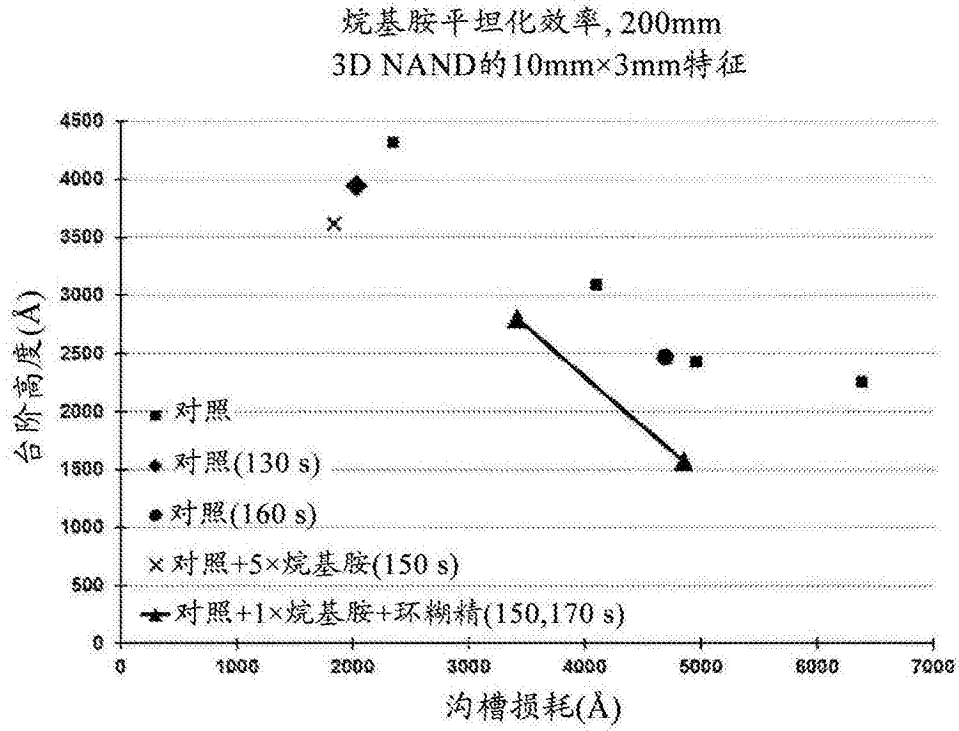


图1

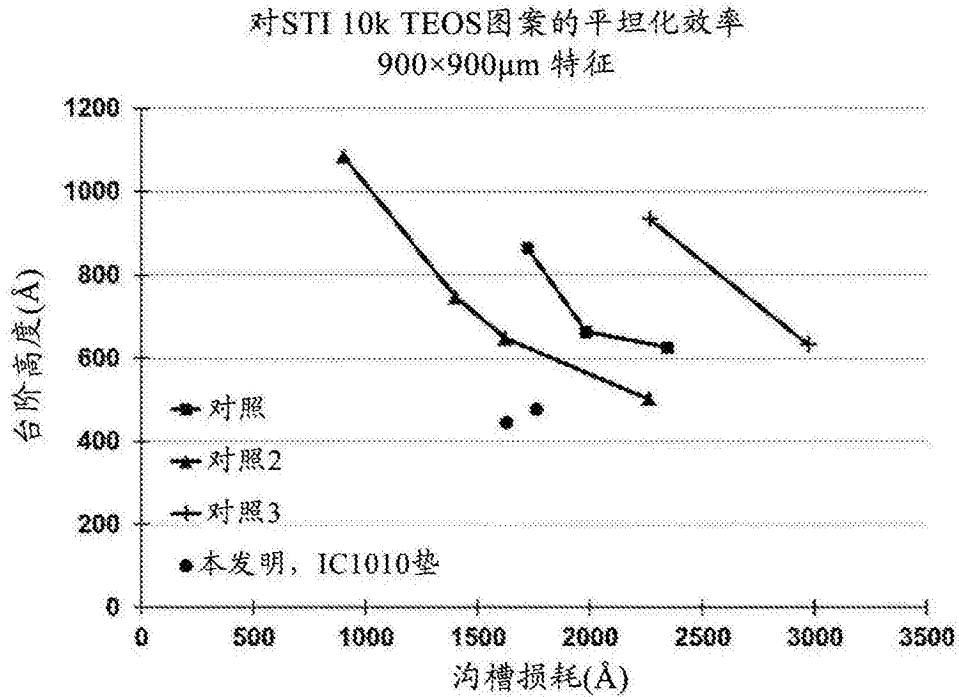


图2