



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101802125 A

(43) 申请公布日 2010.08.11

(21) 申请号 200880107342.6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008.09.19

*G09K 3/14* (2006.01)

(30) 优先权数据

60/974,340 2007.09.21 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.03.16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/010896 2008.09.19

(87) PCT申请的公布数据

W02009/042072 EN 2009.04.02

(71) 申请人 卡伯特微电子有限公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 杰弗里·戴萨德 斯里拉姆·安朱尔

史蒂文·格鲁姆比恩 丹妮拉·怀特

威廉·沃德

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

权利要求书 2 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

使用经氨基硅烷处理的研磨剂颗粒的抛光组合物和方法

(57) 摘要

本发明方法包括用本发明抛光组合物对基材进行化学-机械抛光,该抛光组合物包含液体载体、阳离子型聚合物、酸和经氨基硅烷化合物处理的研磨剂颗粒。

1. 用于抛光基材的化学 - 机械抛光组合物, 其包含:
  - (a) 液体载体,
  - (b) 悬浮于所述液体载体中的研磨剂, 其中所述研磨剂包括胶体二氧化硅颗粒,
  - (c) 至少一种具有 1 至 4 的 pKa 的酸性组分, 和
  - (d) 阳离子型聚合物;其中所述抛光组合物具有 1 至 3.5 的 pH。
2. 权利要求 1 的抛光组合物, 其中所述胶体二氧化硅颗粒以 0.1 重量%至 4 重量%的量存在于所述抛光组合物中。
3. 权利要求 1 的抛光组合物, 其中所述胶体二氧化硅颗粒具有经氨基硅烷化合物处理的表面。
4. 权利要求 3 的抛光组合物, 其中所述氨基硅烷化合物选自二足硅烷、氨基丙基三烷氧基硅烷、以及双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺。
5. 权利要求 3 的抛光组合物, 其中所述具有经氨基硅烷化合物处理的表面的胶体二氧化硅颗粒具有 5mV 或更高的  $\zeta$  电势。
6. 权利要求 3 的抛光组合物, 其中所述氨基硅烷化合物以 50ppm 至 500ppm 的量存在。
7. 权利要求 1 的抛光组合物, 其中所述至少一种酸性组分以 500ppm 至 3000ppm 的量存在。
8. 权利要求 1 的抛光组合物, 其中所述至少一种酸性组分选自无机酸、羧酸、有机膦酸、酸性杂环化合物、1- 羟基亚乙基 -1, 1- 二膦酸、氨基三(亚甲基膦酸)、其盐、以及其组合。
9. 权利要求 1 的抛光组合物, 其中所述抛光组合物具有 1.5 至 3.5 的 pH。
10. 权利要求 1 的抛光组合物, 其中所述阳离子型聚合物的单体为甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵或二烯丙基二甲基铵。
11. 权利要求 1 的抛光组合物, 其中所述阳离子型聚合物以 10ppm 至 100ppm 的量存在。
12. 对基材进行化学 - 机械抛光的方法, 该方法包括:
  - (i) 使基材与化学 - 机械抛光组合物接触, 该化学 - 机械抛光组合物包含:
    - (a) 液体载体,
    - (b) 悬浮于所述液体载体中的研磨剂, 其中该研磨剂包括胶体二氧化硅,
    - (c) 至少一种具有 1 至 4 的 pKa 的酸性组分, 和
    - (d) 阳离子型聚合物,
  - (ii) 使所述抛光组合物相对于所述基材移动, 和
  - (iii) 磨除所述基材的至少一部分以抛光所述基材。
13. 权利要求 12 的方法, 其中所述胶体二氧化硅颗粒以 0.1 重量%至 4.0 重量%的量存在于所述抛光组合物中。
14. 权利要求 12 的方法, 其中所述胶体二氧化硅颗粒具有经氨基硅烷化合物处理的表面。
15. 权利要求 14 的方法, 其中所述具有经氨基硅烷化合物处理的表面的胶体二氧化硅颗粒具有 5mV 或更高的  $\zeta$  电势。
16. 权利要求 14 的方法, 其中所述氨基硅烷化合物选自二足硅烷、氨基丙基三烷氧基

硅烷、以及双（三甲氧基甲硅烷基丙基）胺。

17. 权利要求 14 的方法,其中所述氨基硅烷化合物以 100ppm 至 500ppm 的量存在。

18. 权利要求 12 的方法,其中所述至少一种酸性组分以 500ppm 至 3000ppm 的量存在。

19. 权利要求 12 的方法,其中所述至少一种酸性组分选自无机酸、羧酸、有机磷酸、酸性杂环化合物、1-羟基亚乙基-1,1-二磷酸、氨基三（亚甲基磷酸）、其盐、以及其组合。

20. 权利要求 12 的方法,其中所述抛光组合物具有 1.5 至 3.5 的 pH。

21. 权利要求 12 的方法,其中所述阳离子型聚合物的单体为甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵或二烯丙基二甲基铵。

22. 权利要求 12 的方法,其中所述阳离子型聚合物以 10ppm 至 100ppm 的量存在。

23. 权利要求 12 的方法,其中所述基材包含至少一个氮化硅层。

24. 权利要求 23 的方法,其中所述基材包含至少一个氧化硅层。

25. 权利要求 24 的方法,其中所述氮化硅以大于所述氧化硅的移除速率的速率从所述基材移除。

## 使用经氨基硅烷处理的研磨剂颗粒的抛光组合物和方法

### 背景技术

[0001] 用于抛光（例如平坦化）基材表面的化学-机械抛光（CMP）组合物及方法在本领域中是公知的。抛光组合物（也称为抛光浆料、CMP 浆料及 CMP 组合物）通常含有在水溶液中的研磨材料并通过使表面与用该抛光组合物饱和的抛光垫接触而施加到该表面上。典型的研磨材料包括金属氧化物颗粒，例如二氧化硅、二氧化铈、氧化铝、氧化锆及氧化锡。例如，美国专利 5, 527, 423 描述了通过使表面与包含在含水介质中的高纯度金属氧化物细颗粒的抛光组合物接触而对金属层进行化学-机械抛光的方法。该抛光组合物通常与抛光垫（例如抛光布或圆盘）结合使用。合适的抛光垫描述于美国专利 6, 062, 968、6, 117, 000 及 6, 126, 532（它们公开了具有开孔型多孔网状结构的烧结聚氨酯抛光垫的使用）及美国专利 5, 489, 233（其公开了具有表面纹理或图案的实心抛光垫的使用）中。

[0002] 半导体晶片通常包括其上已形成多个晶体管的基材诸如硅或砷化镓。通过将基材中的区域及基材上的层图案化而将晶体管以化学和物理方式连接至该基材。晶体管和层被主要包含某一形式的氧化硅（SiO<sub>2</sub>）的层间电介质（ILD）隔开。通过使用公知的多层互联使晶体管互相连接。典型的多层互联由通过以下材料中的一种或多种组成的堆叠薄膜构成：钛（Ti）、氮化钛（TiN）、钽（Ta）、铝-铜（Al-Cu）、铝-硅（Al-Si）、铜（Cu）、钨（W）、经掺杂的多晶硅（多晶 Si）、及它们的各种组合。另外，通常通过使用填充有绝缘材料（例如二氧化硅、氮化硅、和 / 或多晶硅）的沟槽而将晶体管或晶体管组彼此隔离。

[0003] 在器件制造的各种阶段期间，利用化学-机械抛光使金属层或薄膜的表面平坦化。已知的 CMP 组合物中的许多仅适用于有限的目的。然而，对于晶片制造中所使用的绝缘材料，许多常规的 CMP 组合物倾向于呈现不可接受的抛光速率及选择性水平。另外，许多 CMP 组合物倾向于呈现对于下伏膜的差的膜移除特性或产生有害的膜腐蚀，这导致差的制造良率。

[0004] 随着集成电路器件技术的发展，正在以新的和不同的方式使用传统材料来实现先进集成电路所需的性能水平。特别地，以各种组合使用氮化硅及氧化硅来实现新的和日益复杂的器件配置。通常，结构复杂性及性能特性可随不同的应用而变化。正不断需要容许在 CMP 期间调节或调整各种层（例如氮化硅、氧化硅）的移除速率以满足具体器件的抛光要求的方法及组合物。本发明提供这样的经改善的抛光方法及组合物。本发明的这些及其它优点以及另外的发明特征将从本文所提供的本发明的描述明晰。

### 发明内容

[0005] 本发明提供用于抛光基材的化学-机械抛光组合物，其包含：(a) 液体载体，(b) 悬浮于该液体载体中的研磨剂，其中该研磨剂包括胶体二氧化硅颗粒，(c) 至少一种具有 1 至 4 的 pKa 的酸性组分，及 (d) 阳离子型聚合物；其中该抛光组合物具有 1 至 3.5 的 pH。

[0006] 本发明还提供对基材进行化学-机械抛光的方法，该方法包括：(i) 使基材尤其是包括至少一个氮化硅层的基材与包含下列物质的化学-机械抛光组合物接触：(a) 液体载体，(b) 悬浮于该液体载体中的研磨剂，其中该研磨剂包括胶体二氧化硅颗粒，(c) 至少一

种具有 1 至 4 的 pKa 的酸性组分,及 (d) 阳离子型聚合物;(ii) 使该抛光组合物相对于该基材移动;以及 (iii) 磨除该基材的至少一部分以抛光该基材。

### 具体实施方式

[0007] 本发明提供化学-机械抛光组合物以及对基材进行化学-机械抛光的方法。该抛光组合物包含:(a) 液体载体,(b) 悬浮于该液体载体中的研磨剂,其中该研磨剂包括胶体二氧化硅颗粒,(c) 至少一种具有 1 至 4 的 pKa 的酸性组分,及 (d) 阳离子型聚合物;其中该抛光组合物具有 1 至 3.5 的 pH。该方法包括:(i) 使基材与化学-机械抛光组合物接触,该抛光组合物可具有任何合适的 pH,(ii) 使该抛光组合物相对于该基材移动,及 (iii) 磨除该基材的至少一部分以抛光该基材。

[0008] 该抛光方法可进一步包括使该基材与抛光垫(例如,抛光表面)接触,该抛光垫相对于该基材移动,该抛光垫与该基材之间有该抛光组合物。该抛光垫可为任何合适的的抛光垫,其中的许多是本领域中已知的。合适的抛光垫包括例如织造和非织造抛光垫。此外,合适的抛光垫可包含具有不同密度、硬度、厚度、可压缩性、压缩后的回弹能力及压缩模量的任何合适的聚合物或聚合物的组合。合适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、和其混合物。

[0009] 抛光垫可包括在抛光垫的抛光表面上或内部的固定研磨剂颗粒,或者该抛光垫可不含有或基本上不含有固定研磨剂颗粒。固定研磨剂抛光垫包括具有这样的研磨剂颗粒或研磨剂的垫:通过粘合剂、粘结剂、陶瓷体(ceramer)、树脂等固定至抛光垫的抛光表面的研磨剂颗粒,或已浸渍在抛光垫内以形成抛光垫的不可或缺的部分的研磨剂,例如用含有研磨剂的聚氨酯分散液浸渍过的纤维毡片。

[0010] 抛光垫可具有任何合适的构造。例如,抛光垫可以是圆形的并且在使用时通常具有围绕垂直于由垫表面所限定的平面的轴的旋转运动。抛光垫可以是圆柱形的,其表面起到抛光表面的作用,且在使用时通常具有围绕该圆柱体的中心轴的旋转运动。抛光垫可为环形带的形式,其在使用时通常具有相对于正被抛光的磨蚀边缘的线性运动。抛光垫可具有任何合适的形状,且在使用时,具有沿平面或半圆的往复或轨迹运动。本领域技术人员会容易地明白许多其它的变型。

[0011] 抛光组合物含有研磨剂,该研磨剂包括胶体二氧化硅颗粒且合意地悬浮于液体载体(例如,水)中。胶体二氧化硅颗粒是经由湿法工艺制备的并且通常是非聚集的、单独离散的颗粒,其在形状上通常是球形的或接近球形的,但可具有其它形状(例如,具有通常为椭圆形、正方形或矩形横截面的形状)。这样的颗粒在结构上通常不同于热解(fumed)颗粒,所述热解颗粒是经由热解法或火焰水解法制备的并且为聚集的初级颗粒的链状结构。

[0012] 优选地,胶体二氧化硅为沉淀或缩聚二氧化硅,其可使用本领域技术人员已知的任何方法例如通过溶胶凝胶法或通过硅酸盐离子交换来制备。缩聚二氧化硅颗粒通常通过使  $\text{Si}(\text{OH})_4$  缩合以形成基本上为球形的颗粒来制备。前体  $\text{Si}(\text{OH})_4$  可例如通过高纯度烷氧基硅烷的水解或通过硅酸盐水溶液的酸化来获得。这样的研磨剂颗粒可以根据美国专利 5,230,833 制备或者可以作为各种市售产品中的任何产品而获得,所述各种市售产品例如为得自 EKAChemicals 的 BINDZIL 50/80、30/310 及 40/130 产品,Fuso PL-1、PL-2、PL-3

及 PL-3H 产品, 及 Nalco 1034A、1050、2327 及 2329 产品, 以及其它类似的可得自 DuPont、Bayer、Applied Research、Nissan Chemical (SNOWTEX 产品) 及 Clariant 的产品。

[0013] 颗粒的粒度为包裹该颗粒的最小球的直径。研磨剂颗粒可具有任何合适的粒度。研磨剂颗粒具有 5 纳米或更大 (例如, 10 纳米或更大、15 纳米或更大、20 纳米或更大、或者 30 纳米或更大) 的平均粒度。研磨剂颗粒可具有 150 纳米或更小 (例如, 130 纳米或更小、80 纳米或更小、50 纳米或更小、或者 30 纳米或更小) 的平均粒度。因此, 研磨剂颗粒可具有 10 纳米至 150 纳米 (例如, 20 纳米至 130 纳米、15 纳米至 100 纳米、20 纳米至 80 纳米、或者 20 纳米至 60 纳米) 的平均粒度。

[0014] 抛光组合物中可存在任何合适的量的胶体二氧化硅颗粒。通常, 抛光组合物中存在 0.01 重量%或更多 (例如, 0.05 重量%或更多) 的胶体二氧化硅。更通常而言, 抛光组合物中存在 0.1 重量%或更多 (例如, 1 重量%或更多、5 重量%或更多、7 重量%或更多、10 重量%或更多、或者 12 重量%或更多) 的胶体二氧化硅颗粒。抛光组合物中胶体二氧化硅颗粒的量通常为 30 重量%或更少、更通常为 20 重量%或更少 (例如, 15 重量%或更少、10 重量%或更少、5 重量%或更少、3 重量%或更少、或者 2 重量%或更少)。优选地, 抛光组合物中胶体二氧化硅颗粒的量为 0.01 重量%至 20 重量%、更优选 0.05 重量%至 15 重量% (例如, 0.1 重量%至 10 重量%、0.1 重量%至 4 重量%、0.1 重量%至 3 重量%、0.1 重量%至 2 重量%、或者 0.2 重量%至 2 重量%)。

[0015] 胶体二氧化硅颗粒优选经至少一种氨基硅烷化合物处理。这样的化合物包括伯氨基硅烷、仲氨基硅烷、叔氨基硅烷、季氨基硅烷、以及多足 (multi-podal) (例如, 二足 (dipodal)) 硅烷。该氨基硅烷化合物可为任何合适的氨基硅烷, 例如氨基丙基三烷氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (例如, SILQUEST A1100)、双 (2-羟乙基)-3-氨基丙基三烷氧基硅烷、二乙基氨基甲基三烷氧基硅烷、(N, N-二乙基-3-氨基丙基) 三烷氧基硅烷、3-(N-苄烯基甲基-2-氨基乙基氨基丙基) 三烷氧基硅烷、(2-N-苄基氨基乙基)-3-氨基丙基三烷氧基硅烷、三烷氧基甲硅烷基丙基-N, N, N-三甲基氯化铵、N-(三烷氧基甲硅烷基乙基) 苄基-N, N, N-三甲基氯化铵、(双(甲基二烷氧基甲硅烷基丙基)-N-甲基胺、双(三烷氧基甲硅烷基丙基) 脲、双(3-(三烷氧基甲硅烷基) 丙基)-亚乙基二胺、双(三烷氧基甲硅烷基丙基) 胺、以及双(三甲氧基甲硅烷基丙基) 胺 (例如, SILQUEST A1170)。

[0016] 可使用任何合适的处理胶体二氧化硅颗粒的方法, 其中的许多是本领域技术人员已知的。例如, 可在将胶体二氧化硅颗粒与抛光组合物的其它组分混合之前, 用氨基硅烷化合物对胶体二氧化硅颗粒进行处理, 或者可将氨基硅烷与胶体二氧化硅颗粒同时添加至抛光组合物的其它组分中。

[0017] 氨基硅烷化合物可以任何合适的量存在于抛光组合物中。通常, 抛光组合物包含 10ppm 或更多 (例如, 20ppm 或更多、30ppm 或更多、50ppm 或更多、70ppm 或更多、100ppm 或更多、或者 150ppm 或更多) 的氨基硅烷化合物。抛光组合物优选包括 2000ppm 或更少 (例如, 1000ppm 或更少、800ppm 或更少、600ppm 或更少、500ppm 或更少、400ppm 或更少、或者 300ppm 或更少) 的氨基硅烷化合物。优选地, 抛光组合物包含 10ppm 至 2000ppm (例如, 20ppm 至 1000ppm、30ppm 至 800ppm、100ppm 至 500ppm、或者 150ppm 至 400ppm) 的氨基硅烷化合物。

[0018] 颗粒的  $\zeta$  电势是指围绕该颗粒的离子的电荷与本体溶液 (例如, 液体载体及其它

任何溶解于其中的组分)的电荷之间的差。通常,在用氨基硅烷化合物对胶体二氧化硅颗粒进行处理之前,胶体二氧化硅颗粒的 $\zeta$ 电势为零。在用氨基硅烷化合物处理后,经处理的胶体二氧化硅颗粒具有正电荷,从而具有正的 $\zeta$ 电势。通常,经处理的胶体二氧化硅颗粒的 $\zeta$ 电势为5mV或更高(例如,10mV或更高、15mV或更高、20mV或更高、25mV或更高、或者30mV或更高)。经处理的胶体二氧化硅颗粒的 $\zeta$ 电势优选为50mV或更低(例如,45mV或更低、40mV或更低、或者35mV或更低)。优选地,经处理的胶体二氧化硅颗粒的 $\zeta$ 电势为5mV至50mV(例如,10mV至45mV、15mV至40mV、或者20mV至40mV)。

[0019] 使用液体载体以便利于将研磨剂及任何任选的添加剂施加至将被抛光(例如,平坦化)的合适基材的表面上。液体载体可为任何合适的载体(例如,溶剂),包括低级醇(例如,甲醇、乙醇等)、醚(例如,二噁烷、四氢呋喃等)、水、以及其混合物。优选地,液体载体包含水(更优选为去离子水)、基本上由水(更优选为去离子水)组成、或者由水(更优选为去离子水)组成。

[0020] 抛光组合物还含有至少一种具有1至4的pKa的酸性组分。所述至少一种酸性组分包含如下物质、由该物质组成、或者基本上由该物质组成,所述物质具有至少一个具有对应于1至4的pKa的离解常数的酸性氢。因此,具有单个酸性氢的物质以及具有两个或更多个酸性氢的物质可为该组合物的酸组分。具有两个或更多个酸性氢的物质(例如,硫酸、磷酸、琥珀酸、柠檬酸等)具有对应于各酸性氢的相继离解的多个相继pKa值。例如,磷酸具有三个酸性氢,且三个pKa值(即,2.1、7.2及12.4)分别对应于第一个、第二个及第三个氢的离解。对于具有多个酸性氢的物质而言,仅这些pKa值中的一个必须在1至4的范围内。这样的化合物中的其它任何酸性氢可具有在1至4的范围内的pKa、可具有小于1的pKa、或者可具有大于4的pKa。

[0021] 所述酸可为具有1至4的pKa的任何合适的酸,例如无机酸、羧酸、有机膦酸或酸性杂环化合物。例如,所述酸可为天冬氨酸、丁烷-1,2,3,4-四羧酸、氯乙酸、邻-氯苯甲酸、柠檬酸、甲酸、谷氨酸、甘氨酸、羟基乙酸、马尿酸、衣康酸、乳酸、丙二酸、扁桃酸、1-萘甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、喹啉酸、水杨酸、磺胺酸、 $\alpha$ -酒石酸、内消旋酒石酸、2-甲基苯甲酸、尿酸、亚硝酸、硫酸、亚硫酸、四硼酸、或者含磷的酸(例如,磷酸、亚磷酸、1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸(例如,DEQUEST 2010)、氨基三(亚甲基膦酸)(例如,DEQUEST 2000))、或它们的组合。

[0022] 所述酸可以任何合适的量存在于抛光组合物中。通常,抛光组合物包含50ppm或更多(例如,80ppm或更多、100ppm或更多、200ppm或更多、300ppm或更多、400ppm或更多、500ppm或更多、或者600ppm或更多)的酸。抛光组合物优选包含5000ppm或更少(例如,4000ppm或更少、3000ppm或更少、或者2000ppm或更少)的酸。优选地,抛光组合物包含50ppm至5000ppm(例如,80ppm至3000ppm、100ppm至3000ppm、500ppm至3000ppm、或者800ppm至2000ppm)的酸。

[0023] 抛光组合物进一步包含阳离子型聚合物。该阳离子型聚合物可为任何合适的阳离子型聚合物。例如,该阳离子型聚合物可为聚乙烯亚胺、乙氧基化的聚乙烯亚胺、聚卤化二烯丙基二甲基铵、聚(酰氨基胺)、聚氯化(甲基丙烯酰氧乙基二甲基铵)、聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(乙烯基咪唑)、聚(乙烯基吡啶)、聚(乙烯基胺)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵的单体或均聚物(例如,Alco4773)、二烯丙基二甲基铵的单体或均聚物(例如,Nalco

TX13645)、它们与阴离子型单体或中性单体例如丙烯酸类或乙烯基共聚单体（丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酰胺、苯乙烯等）的共聚物、及其组合。

[0024] 该阳离子型聚合物可具有任何合适的分子量。通常，抛光组合物包含具有 5kDa 或更高（例如，10kDa 或更高、20kDa 或更高、30kDa 或更高、40kDa 或更高、50kDa 或更高、或者 60kDa 或更高）的分子量的阳离子型聚合物。抛光组合物优选包含具有 100kDa 或更低（例如，80kDa 或更低、70kDa 或更低、60kDa 或更低、或者 50kDa 或更低）的分子量的阳离子型聚合物。优选地，抛光组合物包含具有 5kDa 至 100kDa（例如，10kDa 至 80kDa、10kDa 至 70kDa、或者 15kDa 至 70kDa）的分子量的阳离子型聚合物。

[0025] 该阳离子型聚合物可以任何合适的量存在于抛光组合物中。通常，抛光组合物包含 5ppm 或更多（例如，10ppm 或更多、20ppm 或更多、30ppm 或更多、40ppm 或更多、50ppm 或更多、或者 60ppm 或更多）的阳离子型聚合物。抛光组合物优选包含 500ppm 或更少（例如，400ppm 或更少、300ppm 或更少、200ppm 或更少、或者 100ppm 或更少）的阳离子型聚合物。优选地，抛光组合物包含 5ppm 至 500ppm（例如，10ppm 至 400ppm、10ppm 至 300ppm、10ppm 至 200ppm、10ppm 至 100ppm、20ppm 至 80ppm、或者 30ppm 至 70ppm）的阳离子型聚合物。

[0026] 尽管不希望受特定理论的束缚，但据信，如果所述聚合物与经处理的胶体二氧化硅颗粒相互作用而不是保持游离于溶液中，则颗粒的电荷被中和，这降低胶体的稳定性，造成经处理的胶体二氧化硅颗粒团聚，并增大颗粒的总尺寸。较大的颗粒可降低基材移除速率并增加基材缺陷。因而，尽可能地保持抛光组合物中的聚合物游离于溶液中是合意的。优选地，抛光组合物具有 5ppm 或更多（例如，10ppm 或更多、15ppm 或更多、20ppm 或更多、30ppm 或更多、或者 40ppm 或更多）的游离于溶液中的聚合物。

[0027] 还期望硅烷处理剂随着时间推移保持与胶体二氧化硅颗粒缔合。尽管不希望受特定理论的束缚，但据信，含有多个甲硅烷基团的多足 (multi-podal) 氨基硅烷处理剂（例如，SILQUEST A1170）不太可能随着时间推移而变得游离于溶液中。优选地，抛光组合物具有 200ppm 或更少（例如，150ppm 或更少、120ppm 或更少、100ppm 或更少、80ppm 或更少、或者 50ppm 或更少）的游离于溶液中的氨基硅烷处理剂。

[0028] 抛光组合物任选地包含氧化剂，该氧化剂可为用于将要用该抛光组合物抛光的基材的一种或多种材料的任何合适的氧化剂。优选地，该氧化剂选自溴酸盐、亚溴酸盐、氯酸盐、亚氯酸盐、过氧化氢、次氯酸盐、碘酸盐、单过氧 (monoperoxy) 硫酸盐、单过氧亚硫酸盐、单过氧磷酸盐、单过氧连二磷酸盐、单过氧焦磷酸盐、有机 - 卤 - 氧 (organo-halo-oxy) 化合物、高碘酸盐、高锰酸盐、过乙酸、以及其混合物。该氧化剂可以任何合适的量存在于抛光组合物中。通常，抛光组合物包含 0.01 重量%或更多（例如，0.02 重量%或更多、0.1 重量%或更多、0.5 重量%或更多、或者 1 重量%或更多）的氧化剂。抛光组合物优选包含 20 重量%或更少（例如，15 重量%或更少、10 重量%或更少、或者 5 重量%或更少）的氧化剂。优选地，抛光组合物包含 0.01 重量%至 20 重量%（例如，0.05 重量%至 15 重量%、0.1 重量%至 10 重量%、0.3 重量%至 6 重量%、或者 0.5 重量%至 4 重量%）的氧化剂。

[0029] 抛光组合物（具体而言，具有溶解或悬浮于其中的任何组分的液体载体）可具有任何合适的 pH 值。抛光组合物可具有小于 7（例如，6 或更低、4 或更低、3.5 或更低、3 或更低、或者 2.5 或更低）的 pH 值。抛光组合物可具有 1 或更高（例如，1.5 或更高、2 或更高、2.5 或更高、3 或更高、或者 3.5 或更高）的 pH。该 pH 可为例如 1 至 7（例如，1 至 5、1 至



3.5、1 至 3、1 至 2.5、或者 1.5 至 3.5)。

[0030] 可通过任何合适的手段来实现和 / 或维持抛光组合物的 pH。更具体而言,抛光组合物可进一步包含 pH 调节剂、pH 缓冲剂、或其组合。pH 调节剂可包含任何合适的 pH- 调节化合物、基本上由任何合适的 pH- 调节化合物组成、或者由任何合适的 pH- 调节化合物组成。例如, pH 调节剂可为抛光组合物的酸。pH 缓冲剂可为任何合适的缓冲剂,例如,磷酸盐、乙酸盐、硼酸盐、磺酸盐、羧酸盐、铵盐等。抛光组合物可包含任何合适的量的 pH 调节剂和 / 或 pH 缓冲剂,只要这样的量足以实现和 / 或维持抛光组合物的所需 pH 值,例如在本文中所述的范围内的 pH 值。

[0031] 抛光组合物可任选地包含腐蚀抑制剂(即,成膜剂)。该腐蚀抑制剂可包含任何合适的腐蚀抑制剂、基本上由任何合适的腐蚀抑制剂组成、或者由任何合适的腐蚀抑制剂组成。优选地,该腐蚀抑制剂为甘氨酸。用在抛光组合物中的腐蚀抑制剂的量以该抛光组合物的总重量计通常为 0.0001 重量%至 3 重量%(优选为 0.001 重量%至 2 重量%)。

[0032] 抛光组合物任选地包含螯合剂或络合剂。该络合剂为提高正被移除的基材层的移除速率或在硅抛光中移除痕量金属污染物的任何合适的化学添加剂。合适的螯合剂或络合剂可包括例如羰基化合物(例如乙酰丙酮化物等),简单的羧酸盐(例如乙酸盐、芳基羧酸盐等),含有一个或多个羟基的羧酸盐(例如乙醇酸盐、乳酸盐、葡糖酸盐、没食子酸及其盐等),二羧酸盐、三羧酸盐、以及多羧酸盐(例如,草酸盐、草酸、邻苯二甲酸盐、柠檬酸盐、琥珀酸盐、酒石酸盐、苹果酸盐、乙二胺四乙酸盐(例如,乙二胺四乙酸(EDTA)二钾)、其混合物等),含有一个或多个磺酸基团和 / 或膦酸基团的羧酸盐等。合适的螯合剂或络合剂还可包括例如二元醇、三元醇或多元醇(例如,乙二醇、邻苯二酚、连苯三酚、丹宁酸等)、以及含胺化合物(例如,氨,氨基酸,氨基醇,二元胺、三元胺及多元胺等)。螯合剂或络合剂的选择取决于正在用抛光组合物移除的基材层的类型。

[0033] 应理解,上述化合物中的许多可以盐(例如,金属盐、铵盐等)、酸的形式存在或者作为部分盐存在。例如,柠檬酸盐包括柠檬酸、及其单盐、二盐及三盐;邻苯二甲酸盐包括邻苯二甲酸、及其单盐(例如,邻苯二甲酸氢钾)和二盐;高氯酸盐包括相应的酸(即,高氯酸)以及其盐。此外,某些化合物或试剂可执行多于一种的功能。例如,一些化合物既可起到螯合剂的作用又可起到氧化剂的作用(例如,某些硝酸铁等)。

[0034] 抛光组合物任选地进一步包含一种或多种其它添加剂。这样的添加剂包括含有一个或多个丙烯酸类亚单元的丙烯酸酯(例如,乙烯基丙烯酸酯及苯乙烯丙烯酸酯),其聚合物、共聚物和寡聚物,以及其盐。

[0035] 抛光组合物可包含表面活性剂和 / 或流变调节剂,包括粘度增强剂及凝结剂(例如,聚合流变调节剂,诸如,氨基甲酸酯聚合物)。合适的表面活性剂可包括例如阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂、其混合物等。优选地,抛光组合物包含非离子表面活性剂。合适的非离子表面活性剂的一个实例为亚乙基二胺聚氧化乙烯表面活性剂。抛光组合物中表面活性剂的量通常为 0.0001 重量%至 1 重量%(优选 0.001 重量%至 0.1 重量%、且更优选 0.005 重量%至 0.05 重量%)。

[0036] 抛光组合物可包含消泡剂。该消泡剂可包含任何合适的消泡剂、基本上由任何合适的消泡剂组成、或者由任何合适的消泡剂组成。合适的消泡剂包括,但不限于,基于硅及基于炔二醇的消泡剂。抛光组合物中消泡剂的量通常为 10ppm 至 140ppm。

[0037] 抛光组合物可包含杀生物剂。该杀生物剂可包含任何合适的杀生物剂、基本上由任何合适的杀生物剂组成、或者由任何合适的杀生物剂组成,所述合适的杀生物剂例如为异噻唑啉酮杀生物剂。抛光组合物中杀生物剂的量通常为 1 至 50ppm、优选 10 至 20ppm。

[0038] 抛光组合物优选是胶体稳定的。术语胶体是指颗粒在液体载体中的悬浮液。胶体稳定性是指该悬浮液随时间的保持性。当将抛光组合物置于 100 毫升量筒内并使其无搅动地静置 2 小时时,若量筒底部 50 毫升中的颗粒浓度 ([B], 以克 / 毫升表示) 与量筒顶部 50 毫升中的颗粒浓度 ([T], 以克 / 毫升表示) 之间的差除以抛光组合物中颗粒的初始浓度 ([C], 以克 / 毫升表示) 小于或等于 0.5 (即,  $\{[B]-[T]\} / [C] \leq 0.5$ ), 则认为该抛光组合物是胶体稳定的。优选地,  $[B]-[T] / [C]$  的值小于或等于 0.3, 更优选小于或等于 0.1, 甚至更优选小于或等于 0.05, 且最优选小于或等于 0.01。

[0039] 抛光组合物可通过任何合适的技术制备, 其中的许多是本领域技术人员已知的。抛光组合物可以间歇或连续方法制备。通常, 抛光组合物可通过将其各组分以任何顺序组合来制备。本文所用术语“组分”包括单独的成分 (例如, 液体载体、研磨剂、酸等) 以及各成分 (例如, 水、经处理的研磨剂、表面活性剂等) 的任何组合。

[0040] 抛光组合物可作为包含液体载体、以及任选的研磨剂和 / 或其它添加剂的单包装体系提供。或者, 一些组分 (例如氧化剂) 可以干燥形式或者作为在液体载体中的溶液或分散液提供在第一容器中, 且剩余组分 (例如, 研磨剂及其它添加剂) 可提供在第二容器或多个其它容器中。抛光组合物的各组分的其它两个容器组合、或者三个或更多个容器组合在本领域技术人员的知识范围内。

[0041] 固体组分 (例如, 研磨剂) 可以干燥形式或作为在液体载体中的溶液置于一个或多个容器中。另外, 合适的是第一、第二或其它容器中的组分具有不同的 pH 值, 或者可选择地, 具有基本上相似或甚至相等的 pH 值。抛光组合物的组分可部分或全部地彼此独立地提供且可例如由最终使用者在使用前不久 (例如, 使用前 1 周或更短时间、使用前 1 天或更短时间、使用前 1 小时或更短时间、使用前 10 分钟或更短时间、或者使用前 1 分钟或更短时间) 组合。

[0042] 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液体载体进行稀释。在这样的实施方式中, 抛光组合物浓缩物可包含液体载体以及任选的其它组分, 其量使得在用适量的液体载体稀释浓缩物后, 各组分将以在上文针对各组分所述的合适范围内的量存在于抛光组合物中。例如, 各组分可以上文针对抛光组合物中各组分所述浓度的 2 倍 (例如, 3 倍、4 倍或 5 倍) 大的量存在于浓缩物中, 使得当用适当体积的液体载体 (例如, 分别以等体积的液体载体、2 倍体积的液体载体、3 倍体积的液体载体或 4 倍体积的液体载体) 稀释浓缩物时, 各组分将以在上文针对各组分所述的范围内的量存在于抛光组合物中。此外, 本领域技术人员应理解, 浓缩物可含有适当分数的存在于最终抛光组合物中的液体载体, 以确保聚醚胺及其它合适的添加剂 (例如, 研磨剂) 至少部分地或全部地溶解或悬浮于该浓缩物中。

[0043] 本发明的抛光基材的方法特别适于与化学 - 机械抛光 (CMP) 装置结合使用。通常, 该装置包括: 压板, 在使用时, 该压板处于运动中并且具有由轨道、线性或圆周运动所产生的速度; 抛光垫, 其与压板接触且在运动时随着压板一起移动; 以及夹持器, 其固持将通过与抛光垫的表面接触并相对于抛光垫的表面移动而抛光的基材。基材的抛光通过如下发

生:将基材放置成与抛光垫及本发明的抛光组合物(其通常置于基材与抛光垫之间)接触,其中使抛光垫相对于基材移动以磨除基材的至少一部分从而抛光基材。

[0044] 合意地,该 CMP 装置进一步包括原位抛光终点检测系统,其中的许多是本领域中已知的。通过分析从工件表面反射的光或其它辐射来检查和监控抛光过程的技术是本领域中已知的。合意地,对于正被抛光的基材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基材的抛光过程。这样的方法描述于例如美国专利 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。

[0045] 抛光是指移除表面的至少一部分以抛光该表面。可通过移除擦伤(gouge)、凹坑、凹痕等进行抛光以提供具有降低的表面粗糙度的表面,但还可进行抛光以引入或恢复以平面部分的交叉为特征的表面几何形状。

[0046] 将使用本发明的方法抛光的基材可为任何合适的基材。合适的基材包括,但不限于,平板显示器、集成电路、内存或硬盘、金属、层间电介质(ILD)器件、半导体、微机电系统、铁电体及磁头。该基材可进一步包括至少一个其它层,例如绝缘层。该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、或其它任何合适的高- $\kappa$  或低- $\kappa$  绝缘层。该绝缘层可包含氧化硅、氮化硅或其组合,由氧化硅、氮化硅或其组合组成,或基本上由氧化硅、氮化硅或其组合组成。该氧化硅可为任何合适的氧化硅,其中的许多是本领域中已知的。合适类型的氧化硅包括,但不限于,硼磷硅玻璃(BPSG)、等离子体增强的原硅酸四乙酯(PETEOS)、热氧化物(thermaloxide)、未掺杂的硅酸盐玻璃、以及高密度等离子体(HDP)氧化物。该基材可进一步包括至少一个额外的绝缘层。所述至少一个额外的绝缘层可包含氧化硅、氮化硅或其组合,由氧化硅、氮化硅或其组合组成,或者基本上由氧化硅、氮化硅或其组合组成。该基材可进一步包括金属层。该金属层可包括任何合适的金属、基本上由任何合适的金属组成、或者由任何合适的金属组成,所述金属中的许多是本领域中已知的,例如钨。

[0047] 本发明的方法尤其可用于抛光包括至少一个氮化硅层的基材。该氮化硅层可以 50 埃/分钟或更大(例如,100 埃/分钟或更大、200 埃/分钟或更大、300 埃/分钟或更大、400 埃/分钟或更大、或者 500 埃/分钟或更大)的速率移除。该氮化硅层可以 5000 埃/分钟或更小(例如,3000 埃/分钟或更小、2000 埃/分钟或更小、1000 埃/分钟或更小、800 埃/分钟或更小、或者 500 埃/分钟或更小)的速率移除。因此,该氮化硅层可以 50 埃/分钟至 5000 埃/分钟(例如,100 埃/分钟至 2000 埃/分钟、200 埃/分钟至 1500 埃/分钟、300 埃/分钟至 1500 埃/分钟、400 埃/分钟至 1200 埃/分钟、500 埃/分钟至 1200 埃/分钟、或者 500 埃/分钟至 5000 埃/分钟)的速率从基材移除。

[0048] 本发明的方法还尤其适用于抛光包括至少一个氧化硅层的基材。该氧化硅层可以 1 埃/分钟或更大(例如,50 埃/分钟或更大、80 埃/分钟或更大、100 埃/分钟或更大、200 埃/分钟或更大、或者 300 埃/分钟或更大)的速率移除。该氧化硅层可以 5000 埃/分钟或更小(例如,3000 埃/分钟或更小、1000 埃/分钟或更小、500 埃/分钟或更小、300 埃/分钟或更小、200 埃/分钟或更小、100 埃/分钟或更小、或者 50 埃/分钟或更小)的速率移除。因此,该氧化硅层可以 1 埃/分钟至 500 埃/分钟(例如,1 埃/分钟至 400 埃/分

钟、1 埃 / 分钟至 300 埃 / 分钟、1 埃 / 分钟至 250 埃 / 分钟、1 埃 / 分钟至 200 埃 / 分钟、或者 1 埃 / 分钟至 150 埃 / 分钟) 的速率从基材移除。

[0049] 基材可包括至少一个氮化硅层及至少一个氧化硅层, 其中相对于氧化硅层选择性地移除氮化硅层。例如, 氮化硅可以大于氧化硅从基材的移除速率的速率从基材移除。

[0050] 以下实施例进一步说明本发明, 但当然不应解释为是在以任何方式限制其范围。

[0051] 实施例 1

[0052] 该实施例表明含有经至少一种氨基硅烷化合物处理的胶体二氧化硅颗粒的抛光组合物的聚合物浓度对氧化硅及氮化硅的移除速率的影响。

[0053] 用 6 种不同的抛光组合物抛光 TEOS 晶片及氮化硅晶片。各抛光组合物含有 1 重量% 的经下列物质处理的胶体二氧化硅: 300ppm 双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺 (SILQUEST A1170) (组合物 1A-1D)、300ppm  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (SILQUEST A1100) (组合物 1E)、或 210ppm  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷及 80ppm 双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺 (组合物 1F)。所述抛光组合物各自还含有 1000ppm 1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸 (DEQUEST 2010) 并具有 2.3 的 pH。各抛光组合物中的聚合物(氯化甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵的均聚物 (Alco 4773)) 的浓度示于表 1 中。使用设定为如下条件的 Logitech II 抛光机对基材进行 1 分钟的抛光: 28 千帕 (4psi) 的下压力、90rpm 的压板速度、84rpm 的夹持器速度、以及 80 毫升 / 分钟的组合物流速。

[0054] 对各抛光组合物测定氧化硅移除速率(埃 / 分钟)及氮化硅移除速率(埃 / 分钟), 且结果示于表 1 中。

[0055] 表 1

[0056]

抛光组合物	聚合物浓度 (ppm)	氧化硅移除速率 (埃 / 分钟)	氮化硅移除速率 (埃 / 分钟)
1A	10	589	945
1B	20	13	883
1C	30	0	787
1D	0	920	899
1E	40	0	863
1F	40	4	651

[0057] 由表 1 中所示数据明显看出, 氧化硅移除速率随着聚合物的量的增加而显著降低, 而氮化硅移除速率随着聚合物的量的增加而适度增大。因而, 可调节聚合物浓度以改变氧化硅和氮化硅二者的抛光速率。

[0058] 实施例 2

[0059] 该实施例表明含有经氨基硅烷化合物处理的胶体二氧化硅颗粒的抛光组合物中聚合物的分子量对氧化硅及氮化硅的移除速率的影响。

[0060] 用 9 种不同的抛光组合物抛光 TEOS 晶片及氮化硅晶片。抛光组合物 2A-2D 及 2F-2I 含有氯化甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵的均聚物 (Alco 4773), 且抛光组合物 2E 含有氯化甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵的均聚物 (NaIco)。所述组合物各自所含的聚合物的分子量及浓度示于表 2 中。所述抛光组合物各自含有 1 重量%的经 320ppm  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (SILQUEST A1100) 处理的胶体二氧化硅, 且含有 1500ppm 1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸 (DEQUEST2010)。各抛光组合物具有 2.2 的 pH。使用设定为如下条件的 Logitech II 抛光机将基材抛光 1 分钟 (TEOS) 或 30 秒 (氮化硅): 48-55 千帕 (7-8psi) 的下压力、90rpm 的压板速度、84rpm 的夹持器速度、以及 80 毫升 / 分钟的组合物流速。

[0061] 对各抛光组合物测定氧化硅移除速率 (埃 / 分钟) 及氮化硅移除速率 (埃 / 分钟), 且结果示于表 2 中。

[0062] 表 2

[0063]

抛光组合物	聚合物浓度 (ppm)	聚合物分子量 (kDa)	氧化硅移除速率 (埃 / 分钟)	氮化硅移除速率 (埃 / 分钟)
2A	50	66	888	1266
2B	50	12	4	1294
2C	50	26	708	1360
2D	50	15	1	1332
2E	50	5	5	778
2F	70	66	718	1174
2G	70	12	3	1168
2H	70	26	257	1226
2I	50	15	4	1074

[0064] 由表 2 中所示数据明显看出, 随着聚合物的分子量降低, 氧化硅移除速率减小, 而氮化硅移除速率则相对稳定。

[0065] 实施例 3

[0066] 该实施例表明抛光组合物的聚合物浓度对氧化硅及氮化硅的移除速率的影响, 该抛光组合物含有经不同浓度的氨基硅烷化合物处理的各种浓度的胶体二氧化硅颗粒。

[0067] 用 12 种不同的抛光组合物抛光 TEOS 晶片及氮化硅晶片。所述抛光组合物各自含有经  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (SILQUEST A1100) 处理的胶体二氧化硅及氯化甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵的均聚物 (Alco 4773), 其浓度示于表 3 中。所述抛光组合物各自还含有 1500ppm 1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸 (DEQUEST 2010) 且具有 2.2 的 pH。使用设定为如下条件的 Logitech II 抛光机将基材抛光 1 分钟: 28 千帕 (4psi) 的下压力、90rpm 的压板速

度、84rpm 的夹持器速度、以及 80 毫升 / 分钟的组物流速。

[0068] 对各抛光组合物测定氧化硅去除速率 (埃 / 分钟) 及氮化硅去除速率 (埃 / 分钟), 且结果示于表 3 中。

[0069] 表 3

[0070]

抛光组合物	二氧化硅 (重量%)	SILQUEST A1100 浓度 (ppm)	聚合物浓度 (ppm)	氧化硅去除速率 (埃 / 分钟)	氮化硅去除速率 (埃 / 分钟)
3A	0.5	130	20	552	692
3B	0.5	130	35	366	660
3C	0.5	130	50	9	561
3D	1	280	30	681	687
3E	1	280	60	17	639
3F	1	280	90	11	570
3G	0.5	150	20	450	564
3H	0.5	150	35	235	573
3I	0.5	150	50	9	577
3J	1	320	30	524	577
3K	1	320	60	7	588
3L	1	320	90	5	473

[0071] 由表 3 中所示数据明显看出, 随着聚合物的量增加, 尤其是在较高的氨基硅烷浓度下, 氧化硅去除速率减小。随着聚合物及氨基硅烷的量的变化, 氮化硅去除速率保持相对稳定。

[0072] 实施例 4

[0073] 该实施例表明含有经氨基硅烷化合物处理的胶体二氧化硅颗粒的抛光组合物的聚合物浓度及 pH 对氧化硅及氮化硅的去除速率的影响。

[0074] 用 8 种不同的抛光组合物抛光 TEOS 晶片及氮化硅晶片。所述抛光组合物各自含有 1000ppm 1- 羟基亚乙基 -1,1- 二膦酸 (DEQUEST 2010) 及 1 重量% 的经 300ppm  $\gamma$ - 氨基丙基三乙氧基硅烷 (SILQUEST A1100) 处理的胶体二氧化硅。各抛光组合物的 pH、聚合物浓度 (氯化甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵的均聚物 (Aleo 4773)) 及用于调节各组合物的 pH 的额外的酸的类型示于表 4 中。使用设定为如下条件的 Logitech II 抛光机将基材抛光 1

分钟 :28 千帕 (4psi) 的下压力、90rpm 的压板速度、84rpm 的夹持器速度、以及 80 毫升 / 分钟的组合物流速。

[0075] 对各抛光组合物测定氧化硅去除速率 (埃 / 分钟) 及氮化硅去除速率 (埃 / 分钟), 且结果示于表 4 中。

[0076] 表 4

[0077]

抛光组合物	pH	聚合物浓度 (ppm)	额外的酸	氧化硅去除速率 (埃 / 分钟)	氮化硅去除速率 (埃 / 分钟)
4A	2.4	50	-	2	730
4B	2.4	50	HNO <sub>3</sub>	2	716
4C	2.35	50	HNO <sub>3</sub>	10	657
4D	2.3	50	HNO <sub>3</sub>	0	512
4E	2.3	30	HNO <sub>3</sub>	14	651
4F	2.3	10	HNO <sub>3</sub>	755	801
4G	2.4	50	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	12	672
4H	2.4	50	乙酸	8	702

[0078] 由表 4 中所示数据明显看出, 随着聚合物的量增加, 氧化硅去除速率减小, 而氮化硅去除速率则保持相对稳定。升高 pH 使氮化硅去除速率稍有提高。

[0079] 实施例 5

[0080] 该实施例表明抛光组合物的聚合物浓度对氧化硅及氮化硅的去除速率的影响, 该抛光组合物含有经不同浓度的氨基硅烷化合物处理的各种浓度的胶体二氧化硅颗粒。

[0081] 用 15 种不同的抛光组合物抛光 TEOS 晶片及氮化硅晶片。所述抛光组合物各自含有 1500ppm 1- 羟基亚乙基 -1, 1- 二膦酸 (DEQUEST 2010) 及经  $\gamma$ - 氨基丙基三乙氧基硅烷 (SILQUEST A1100) 处理的胶体二氧化硅, 其浓度示于表 5 中。此外, 组合物 5A-5L 含有氯化甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵的均聚物 (Alco 4773), 且组合物 5M-5O 含有氯化二烯丙基二甲基铵 (Nalco TX13645), 其浓度示于表 5 中。使用设定为如下条件的 Logitech II 抛光机将基材抛光 1.5 分钟 :28 千帕 (4psi) 的下压力、90rpm 的压板速度、84rpm 的夹持器速度、以及 80 毫升 / 分钟的组合物流速。

[0082] 对各抛光组合物测定氧化硅去除速率 (埃 / 分钟) 及氮化硅去除速率 (埃 / 分钟), 且结果示于表 5 中。

[0083] 表 5

[0084]

抛光组合物	二氧化硅 (重量%)	SILQUEST A1100 浓度 (ppm)	聚合物浓度 (ppm)	氧化硅去除速率 (埃/分钟)	氮化硅去除速率 (埃/分钟)
5A	0.2	50	10	62	582
5B	0.2	50	20	16	536
5C	0.2	50	30	7	493
5D	0.2	20	15	227	468
5E	0.2	50	15	202	522
5F	0.2	80	15	308	619
5G	0.2	20	30	147	430
5H	0.2	50	30	12	466
5I	0.2	80	30	39	529
5J	0.5	20	30	353	675
5K	0.5	50	30	530	704
5L	0.5	80	30	378	723
5M	0.5	20	50	378	586
5N	0.5	50	50	13	587
5O	0.5	80	50	15	631

[0085] 由表 5 中所示数据明显看出,可调节聚合物类型、聚合物浓度、二氧化硅浓度及氨基硅烷浓度以改变氧化硅和氮化硅二者的抛光速率。

[0086] 实施例 6

[0087] 该实施例表明抛光组合物的聚合物浓度对氧化硅及氮化硅的去除速率的影响,该抛光组合物含有经氨基硅烷化合物处理的二氧化硅颗粒。

[0088] 用 8 种不同的抛光组合物抛光 TEOS 晶片及氮化硅晶片。所述抛光组合物各自含有经  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (SILQUEST A1100) 处理的胶体二氧化硅及氯化甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵的均聚物 (Alco 4773),其浓度示于表 6 中。另外,组合物 6A-6D 含有 1500ppm 1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸 (DEQUEST2010),且组合物 6E-6H 含有氨基三(亚甲基膦酸) (DEQUEST 2000)。使用设定为 28 千帕 (4psi) 下压力、90rpm 的压板速度、84rpm 的夹持器速度、以及 80 毫升/分钟的组物流速的 Logitech II 抛光机将基材抛光 1 分钟。

[0089] 对各抛光组合物测定氧化硅去除速率(埃/分钟)及氮化硅去除速率(埃/分钟),且结果示于表 6 中。



[0090] 表 6

[0091]

抛光组合物	聚合物浓度 (ppm)	SILQUEST A1100 浓度 (ppm)	二氧化硅 (重量 %)	氧化硅移除速率 (埃 / 分钟)	氮化硅移除速率 (埃 / 分钟)
6A	40	150	0.5	144	542
6B	60	150	0.5	8	474
6C	50	320	1	25	734
6D	70	320	1	17	656
6E	55	280	1	16	892
6F	58	280	1	0	557
6G	55	360	1	8	715
6H	85	360	1	4	457

[0092] 由表 6 中所示数据明显看出,可调节聚合物、二氧化硅及氨基硅烷的浓度以改变氧化硅与氮化硅二者的抛光速率。

[0093] 实施例 7

[0094] 该实施例表明抛光组合物对氧化硅及氮化硅的移除速率的影响,该抛光组合物含有经氨基硅烷化合物处理的二氧化硅颗粒。

[0095] 用 10 种不同的抛光组合物抛光 TEOS 晶片及氮化硅晶片。所述抛光组合物各自含有 1 重量%的用表 7 中所示的量的双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺(SILQUEST A1170)(组合物 7A-7H)或  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷(SILQUESTA1100)(组合物 7I 及 7J)处理的胶体二氧化硅。每种组合物还含有 1000ppm 1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸(DEQUEST 2010)且具有 2.3 的 pH。此外,除组合物 7I 外所有组合物皆含有 40ppm 氯化甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵的均聚物(Alco 4773)。使用设定为 28 千帕(4psi)下压力、90rpm 的压板速度、84rpm 的夹持器速度、以及 80 毫升/分钟的组物流速的 Logitech II 抛光机将基材抛光 1 分钟。

[0096] 对各抛光组合物测定氧化硅移除速率(埃/分钟)及氮化硅移除速率(埃/分钟),且结果示于表 7 中。

[0097] 表 7

[0098]

抛光组合物	硅烷浓度 (ppm)	氧化硅移除速率 (埃 / 分钟)	氮化硅移除速率 (埃 / 分钟)	氧化硅 / 氮化硅选择性
7A	50	431	626	0.69
7B	75	207	734	0.28

抛光组合物	硅烷浓度 (ppm)	氧化硅去除速率 (埃 / 分钟)	氮化硅去除速率 (埃 / 分钟)	氧化硅 / 氮化硅选择性
7C	100	0	766	0.00
7D	150	2	714	0.00
7E	250	9	641	0.01
7F	350	10	581	0.17
7G	350	7	401	0.17
7H	450	0	5	0.00
7I	300	1	594	0.00
7J	300	856	938	0.91

[0099] 由表 7 中所示数据明显看出,增大硅烷处理剂的浓度改善了氮化硅相对于氧化硅的选择性。

[0100] 实施例 8

[0101] 该实施例表明含有聚合物及经氨基硅烷化合物处理的二氧化硅颗粒的抛光组合物随时间的稳定性。

[0102] 所述抛光组合物各自含有 1 重量%的用表 8 中所示的量的双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺(SILQUEST A1170)(组合物 8A-8F)或  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷(SILQUEST A1100)(组合物 8G 及 8H)处理过的胶体二氧化硅。各组合物还含有 1000ppm 1-羟基亚乙基-1,1-二磷酸(DEQUEST 2010)且具有 2.3 的 pH。另外,除组合物 8H 以外的所有组合物皆含有 40ppm 氯化甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵的均聚物(Alco 4773)。

[0103] 使抛光组合物在 45°C 下陈化(age)2 周。随后测量平均粒度、 $\zeta$  电势、溶液中的游离聚合物、以及溶液中的游离硅烷,且结果示于表 8 中。

[0104] 表 8

[0105]

抛光组合物	硅烷浓度 (ppm)	平均粒度 (纳米)	$\zeta$ 电势 (mV)	游离聚合物浓度 (ppm)	游离硅烷浓度 (ppm)
8A	150	380	35	9	未检测到
8B	250	314	35	8	未检测到
8C	350	71	34	34	26
8D	350	-	-	53	未检测到

抛光组合物	硅烷浓度 (ppm)	平均粒度 (纳米)	$\zeta$ 电势 (mV)	游离聚合物浓度 (ppm)	游离硅烷浓度 (ppm)
8E	350	56	42	44	11
8F	450	123	37	67	82
8G	300	217	39.4	6	199
8H	300	51	42	0	150

[0106] 由表 8 中所示数据明显看出, 当与每个分子仅含有一个甲硅烷基团的硅烷 (SILQUEST A1100) 相比时, 随着时间的推移, 二足硅烷 (SILQUEST A1170) 的使用导致更多的聚合物保持游离于溶液中且容许更多的氨基硅烷保持与胶体二氧化硅颗粒缔合。

[0107] 实施例 9

[0108] 该实施例表明含有未经处理的二氧化硅颗粒及阳离子型聚合物的抛光组合物对氧化硅及氮化硅的移除速率的影响。

[0109] 用 5 种不同的抛光组合物抛光 TEOS 晶片及氮化硅晶片。所述抛光组合物各自含有 1 重量%胶体二氧化硅、1000ppm 1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸 (DEQUEST 2010) 且具有 2.3 的 pH。另外, 除组合物 9A 以外的所有组合物均含有表 9 中所示的量的氯化甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵与丙烯酰胺 (25% / 75%) 的共聚物即聚(氯化甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵-共-丙烯酰胺)。使用设定为如下条件的 Mirra 抛光机将基材抛光 1 分钟 (TEOS) 或 30 秒 (氮化硅): 28 千帕 (4psi) 的下压力、93rpm 的压板速度、84rpm 的夹持器速度、以及 150 毫升 / 分钟的组合物流速。

[0110] 对各抛光组合物测定氧化硅移除速率 (埃 / 分钟) 及氮化硅移除速率 (埃 / 分钟), 且结果示于表 9 中。

[0111] 表 9

[0112]

抛光组合物	聚合物浓度 (ppm)	氧化硅移除速率 (埃 / 分钟)	氮化硅移除速率 (埃 / 分钟)	氮化硅 / 氧化硅选择性
9A	0	121	428	3.53
9B	25	26	552	21.2
9C	50	20	600	30.0
9D	75	15	592	39.5
9E	100	12	439	36.6

[0113] 由表 9 中所示数据明显看出, 在含有胶体二氧化硅和酸的浆料中使用阳离子型聚合物在提高氮化硅与二氧化硅之间的选择性方面是有效的。