



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102559063 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 11

(21) 申请号 201110372479. 8

(22) 申请日 2011. 09. 22

(30) 优先权数据

12/887, 963 2010. 09. 22 US

(73) 专利权人 罗门哈斯电子材料 CMP 控股股份
有限公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 刘振东 郭毅 K-A · K · 雷迪
张广云

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 陈哲锋

(51) Int. Cl.

H01L 21/311 (2006. 01)

C09K 3/14 (2006. 01)

C09G 1/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6436811 B1, 2002. 08. 20,

CN 101255316 A, 2008. 09. 03,

US 6530968 B2, 2003. 03. 11,

US 6436811 B1, 2002. 08. 20,

审查员 童晓晨

权利要求书3页 说明书9页

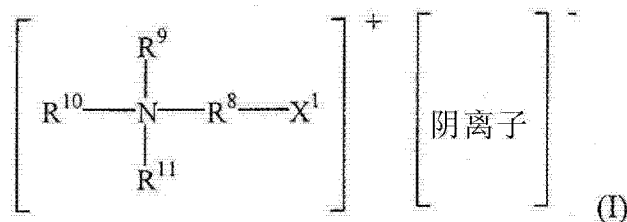
(54) 发明名称

具有可调介电抛光选择性的浆料组合物及抛
光基材的方法

(57) 摘要

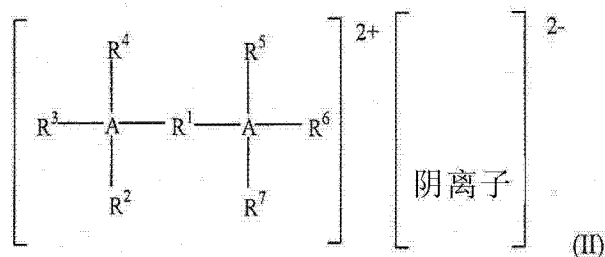
一种化学机械抛光浆料组合物, 包括作为初
始成分的: 水; 研磨剂; 如式 (I) 的卤化季铵化
合物; 以及, 任选地, 如式 (II) 的双季化物质, 其中
每个 A 独立地选自 N 和 P; 其中 R¹ 选自饱和或不
饱和的 C₁-C₁₅ 烷基、C₆-C₁₅ 芳基和 C₆-C₁₅ 芳烷基; 其
中 R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 和 R⁷ 各自选自氢、饱和或不饱和
的 C₁-C₁₅ 烷基、C₆-C₁₅ 芳基、C₆-C₁₅ 芳烷基和 C₆-C₁₅
烷芳基; 并且其中式 (II) 中的阴离子可为平衡式
(II) 中阳离子上的 2+ 电荷的任何阴离子或阴离
子的组合。同时, 提供制备化学机械抛光浆料组
合物的方法和使用化学机械抛光浆料组合物抛光基
材的方法。

1. 一种化学机械抛光浆料组合物,所述组合物由作为初始成分的下述组分组成:
水;
研磨剂,所述研磨剂是胶体二氧化硅研磨剂;
如式(I)的卤化季铵化合物:



其中 R^8 选自 C_{1-10} 烷基和 C_{1-10} 羟烷基;其中 X^1 为选自氯化物、溴化物、碘化物和氟化物的卤化物;其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自饱和或不饱和的 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 卤代烷基、 C_{6-15} 芳基、 C_{6-15} 卤代芳基、 C_{6-15} 芳烷基和 C_{6-15} 卤代芳烷基;并且其中式(I)中的阴离子可为平衡式(I)中阳离子上的+电荷的任何阴离子;以及,

任选地,如式(II)的双季化物质:



其中每个A独立地选自N和P;其中 R^1 选自饱和或不饱和的 C_1-C_{15} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基和 C_6-C_{15} 芳烷基;其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自选自氢、饱和或不饱和的 C_1-C_{15} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基、 C_6-C_{15} 芳烷基和 C_6-C_{15} 烷芳基;并且其中式(II)中的阴离子可为平衡式(II)中阳离子上的2+电荷的任何阴离子或阴离子的组合;以及

任选的,选自磷酸、硝酸、硫酸、盐酸、氢氧化铵和氢氧化钾的pH调节剂;

所述化学机械抛光浆料组合物的pH值为2到小于7。

2. 如权利要求1所述的化学机械抛光浆料组合物,其中所述化学机械抛光浆料组合物由作为初始成分的下述组分组成:

水;

0.1-40wt%的胶体二氧化硅研磨剂;

0.001-1wt%的如式(I)的卤化季铵化合物;

0-1wt%的如式(II)的双季化物质;以及

任选的,选自磷酸、硝酸、硫酸、盐酸、氢氧化铵和氢氧化钾的pH调节剂。

3. 如权利要求1所述的化学机械抛光浆料组合物,其中所述化学机械抛光浆料组合物由作为初始成分的下述组分组成:

水;

0.1-10wt%的胶体二氧化硅研磨剂;

0.002-0.5wt%的如式(I)的卤化季铵化合物,其中 R^8 选自 $-(\text{CH}_2)_2-$ 基, $-\text{CH}_2\text{CHOH}$

基, $-(CH_2)_3-$ 基和 $-(CH_2)_2-CHOH$; 其中 X^1 是选自氯化物和溴化物的卤化物; 其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自 $-CH_3$ 基和 $-CH_2CH_3$ 基; 并且式 (I) 中的阴离子选自氯化物阴离子和溴化物阴离子;

0.002-0.2wt% 的如式 (II) 的双季化物质; 其中每个 A 为 N; 其中 R^1 为 $-(CH_2)_4-$ 基; 其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自为 $-(CH_2)_3CH_3$ 基; 以及

任选的, 选自磷酸、硝酸、硫酸、盐酸、氢氧化铵和氢氧化钾的 pH 调节剂。

4. 如权利要求 1 所述的化学机械抛光浆料组合物, 其中所述化学机械抛光浆料组合物由作为初始成分的下述组分组成:

水;

0.1-10wt% 的胶体二氧化硅研磨剂, 其中胶体二氧化硅研磨剂的平均粒径为 20-50nm;

0.01-0.2wt% 的如式 (I) 的卤化季铵化合物, 其中 R^8 选自 $-(CH_2)_2-$ 基、 $-CH_2CHOH$ 基、 $-(CH_2)_3-$ 基和 $-(CH_2)_2-CHOH$; 其中 X^1 是选自氯化物和溴化物的卤化物; 其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自 $-CH_3$ 基和 $-CH_2CH_3$ 基; 并且式 (I) 中的阴离子选自氯化物阴离子和溴化物阴离子;

0.01-0.05wt% 的如式 (II) 的双季化物质; 其中每个 A 为 N; 其中 R^1 为 $-(CH_2)_4-$ 基; 其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自为 $-(CH_2)_3CH_3$ 基; 并且其中式 (II) 中平衡阳离子上的 2+ 电荷的阴离子选自卤化物阴离子和氢氧根阴离子; 以及

任选的, 选自磷酸、硝酸、硫酸、盐酸、氢氧化铵和氢氧化钾的 pH 调节剂。

5. 一种化学机械抛光基材的方法, 所述方法包括:

提供基材, 其中该基材包括二氧化硅和 Si_3N_4 中的至少一种;

提供如权利要求 1 所述的化学机械抛光浆料组合物, 其中选择如式 (I) 的卤化季铵化合物的浓度和任选的如式 (II) 的双季化物质的浓度以调节化学机械研磨浆料组合物显示出的对于二氧化硅和 Si_3N_4 中的至少一种的去除速率;

提供具有抛光面的化学机械抛光垫片;

在化学机械抛光垫片的抛光面和基材之间的界面建立动态接触, 下压力为 0.69-34.5kPa; 并且,

将化学机械抛光浆料组合物分配在化学机械抛光垫片和基材之间的界面处或邻近处的化学机械抛光垫片上;

其中提供的化学机械抛光浆料组合物具有小于 7 的 pH 值;

其中基材被抛光; 并且, 其中二氧化硅和 Si_3N_4 中的至少一种的一部分被从基材去除。

6. 如权利要求 5 所述的方法, 其中所提供的化学机械抛光浆料组合物包括作为初始成分的下述组分:

水;

0.1-10wt% 的研磨剂, 其中研磨剂为具有 20-50nm 平均粒径的胶体二氧化硅研磨剂;

0.01-0.2wt% 的如式 (I) 的卤化季铵化合物, 其中 R^8 选自 $-(CH_2)_2-$ 基、 $-CH_2CHOH$ 基、 $-(CH_2)_3-$ 基; 其中 X^1 是选自氯化物和溴化物的卤化物; 其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自 $-CH_3$ 基和 $-CH_2CH_3$ 基; 并且其中式 (I) 中的阴离子选自氯化物阴离子和溴化物阴离子; 和,

0.01-0.05wt% 的如式 (II) 的双季化物质; 其中每个 A 为 N; R^1 为 $-(CH_2)_4-$ 基; 其中 R^2 、

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自为 $-(CH_2)_3CH_3$ 基 ;并且,

所提供的化学机械抛光浆料组合物具有 2-4 的 pH 值。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其中基材包括二氧化硅并且其中化学机械抛光浆料组合物调节到具有 200 到 3,000 $\text{\AA}/\text{min}$ 的二氧化硅去除速率。

8. 如权利要求 6 所述的方法,其中基材包括 Si_3N_4 并且其中化学机械抛光浆料组合物调节到具有 300 到 2,000 $\text{\AA}/\text{min}$ 的 Si_3N_4 去除速率。

9. 如权利要求 6 所述的方法,其中基材包括二氧化硅和 Si_3N_4 并且其中化学机械抛光浆料组合物调节到显示出 1 :2-10 :1 比的二氧化硅相对于 Si_3N_4 的去除速率选择性。

具有可调介电抛光选择性的浆料组合物及抛光基材的方法

技术领域

[0001] 本发明大体上涉及化学机械抛光领域。特别地,本发明涉及一种化学机械抛光浆料组合物和一种半导体材料的化学机械抛光方法以及,更特别的是涉及一种对如二氧化硅和 Si_3N_4 的介电薄膜具有可调节的去除速率和去除速率选择性的化学机械抛光浆料组合物,该组合物用于在如高-K 金属栅、铜阻隔、夹层介电质 (ILD) 和浅沟槽隔离 (STI) 方法中化学机械抛光半导体结构的介电层。

背景技术

[0002] 在集成电路和其它电子装置的制造中,多层导体、半导体和介电材料沉积在半导体晶片的表面之上或从半导体晶片的表面上去除。导体、半导体和介电材料的薄层可以通过多种沉积技术进行沉积。现代加工中常用的沉积技术包括物理气相沉积 (PVD), 也被称做溅射,化学气相沉积 (CVD), 等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 和电化学电镀 (ECP)。

[0003] 由于材料层相继地沉积和被去除,晶片的最上层表面变得不平坦。由于后续的半导体加工(例如,金属化)需要晶片具有平坦表面,因此晶片需要被平整化。平整化用于去除不期望的表面形貌和表面缺陷,例如粗糙表面、聚结 (agglomerated) 材料、晶格损伤、刮伤和污染层或材料。

[0004] 化学机械平整,或化学机械抛光 (CMP), 是常用的平整如半导体晶片的基材的技术。在常规的 CMP 中,晶片安装在载体组合件上并且置于与 CMP 装置中的抛光垫片接触的位置。载体组合件 (assembly) 对晶片提供可控制的压力,使其压在抛光垫片上。通过外部的驱动力,垫片相对于晶片移动(例如,旋转)。与此同时,抛光组合物(“浆料”)或其它抛光液被提供于晶片和抛光垫片之间。因此,晶片表面通过垫片表面和浆料的化学和机械作用被抛光和使平整。

[0005] 一种用于隔离 (isolation) 半导体装置的元件的方法,指的是浅沟槽隔离 (STI) 方法,通常涉及使用形成在硅基材上的氮化硅 (Si_3N_4) 层,在氮化硅层中形成浅沟槽并且沉积介电材料(例如,氧化物)以填充沟槽。典型地,在基材的顶部沉积过量的介电材料以保证沟槽的完全填充。之后使用化学机械平整技术去除过量的介电材料以暴露出氮化硅层。

[0006] 过去的装置设计强调了二氧化硅相对于氮化硅的的化学机械平整选择性(即相对于氮化硅的去除速率,具有更高的二氧化硅去除速率)。在这些装置设计中,氮化硅层作为化学机械平整方法中的停蚀层 (stopping layer)。

[0007] 在化学机械平整方法中,某些近来的装置设计需要对于二氧化硅的选择性优于多晶硅的抛光组合物(即相对于多晶硅的去除速率,具有更高的二氧化硅去除速率)。

[0008] 美国专利申请公开 No. 2007/0077865 中 Dysard 等公开了一种用于化学机械平整化方法的抛光配方,所述抛光配方提供了二氧化硅和氮化硅中的至少一种相对于多晶硅的选择性。Dysard 等公开了一种化学机械抛光基材的方法,该方法包括:(i) 将含有多晶硅和选自二氧化硅和氮化硅的材料的基材与化学机械抛光体系接触,该体系包括:(a) 研磨剂, (b) 液态载体, (c) 基于液态载体和任何溶解或悬浮在其中的组分的重量计,约 1ppm 至约

100ppm 的具有约 15 或更小的 HLB 的聚氧化乙烯 / 聚氧化丙烯共聚物 (polyethyleneoxide/polypropylene oxide copolymer), 和 (d) 抛光垫片, (ii) 相对于基材移动抛光垫片, 和 (iii) 研磨至少一部分基材来抛光基材。

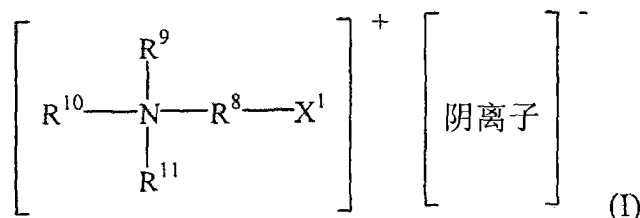
[0009] 在美国专利申请 No. 6, 626, 968 中 Park 等公开了另一种用于化学机械平整化方法的抛光配方, 所述抛光配方提供了二氧化硅和氮化硅中的至少一种相对于多晶硅的选择性。Park 等公开了一种用于同时抛光具有二氧化硅层和多晶硅层的表面, pH 值为 7 至 11 的浆料形式的化学机械抛光组合物, 所述的浆料组合物基本上由以下组分组成: 水, 选自二氧化硅 (SiO_2)、氧化铝 (Al_2O_3)、二氧化铈 (CeO_2)、氧化锰 (Mn_2O_3) 及其混合物的磨粒, 和约 0.001wt% 至约 5wt% 的选自聚乙烯基甲基醚 (PVME)、聚乙二醇 (PEG)、聚氧乙烯 (oxyethylene) 23 月桂基醚 (POLE)、聚丙烯酸 (poly propanoic acid, PPA)、聚丙烯酸 (PAA)、聚醚乙二醇二醚 (poly ether glycol bis ether, PEGBE) 及其混合物的聚合物添加剂组成, 其中聚合物添加剂改善二氧化硅层相对于多晶硅层的去除选择比。

[0010] 尽管如此, 为了维持半导体体系制造中的装置设计的动态场 (dynamic field), 对于能够适应于设计变化需求的具有所期望的抛光性能平衡性的化学机械抛光组合物配方还是存在持续的需要。例如, 仍然需要对如二氧化硅和 Si_3N_4 介电膜表现出可调节的去除速率和去除速率选择性的化学机械抛光浆料组合物。

发明内容

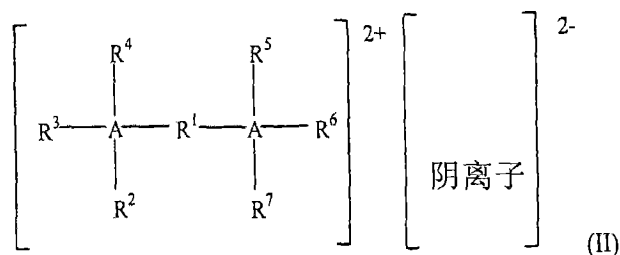
[0011] 本发明提供一种化学机械抛光浆料组合物, 所述组合物包括作为初始成分的下述组分: 水; 研磨剂 (abrasive); 如式 (I) 的卤化季铵化合物:

[0012]



[0013] 其中 R^8 选自 C_{1-10} 烷基和 C_{1-10} 羟烷基; 其中 X^1 为选自氯化物、溴化物、碘化物和氟化物的卤化物; 其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自饱和或不饱和的 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 卤代烷基、 C_{6-15} 芳基、 C_{6-15} 卤代芳基、 C_{6-15} 芳烷基和 C_{6-15} 卤代芳烷基; 并且式 (I) 中的阴离子可为平衡式 (I) 中阳离子上的 + 电荷的任何阴离子; 以及, 任选地, 如式 (II) 的双季化物质 (diquatery substance):

[0014]



[0015] 其中每个 A 独立地选自 N 和 P; 其中 R^1 选自饱和或不饱和的 C_1 - C_{15} 烷基、 C_6 - C_{15} 芳基和 C_6 - C_{15} 芳烷基; 其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地选自氢、饱和或不饱和的 C_1 - C_{15} 烷

基、 C_6-C_{15} 芳基、 C_6-C_{15} 芳烷基和 C_6-C_{15} 烷芳基；和其中式 (II) 中的阴离子可为平衡式 (II) 中阳离子上的 2+ 电荷的任何阴离子或阴离子的组合。

[0016] 本发明提供一种化学机械抛光浆料组合物，所述组合物包括作为初始成分的下述组分：水；0.1 至 40wt% 的研磨剂；0.001 至 1wt% 的如式 (I) 的卤化季铵化合物；其中 R^8 选自 C_{1-10} 烷基和 C_{1-10} 羟烷基；其中 X^1 为选自氯化物、溴化物、碘化物和氟化物的卤化物；其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自饱和或不饱和的 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 卤代烷基、 C_{6-15} 芳基、 C_{6-15} 卤代芳基、 C_{6-15} 芳烷基和 C_{6-15} 卤代芳烷基；和其中式 (I) 中的阴离子可为平衡式 (I) 中阳离子上的 + 电荷的任何阴离子；和，0 至 1wt% 的如式 (II) 的双季化物质；其中每个 A 独立地选自 N 和 P；其中 R^1 选自饱和或不饱和的 C_1-C_{15} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基和 C_6-C_{15} 芳烷基；其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地选自氢、饱和或不饱和的 C_1-C_{15} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基、 C_6-C_{15} 芳烷基和 C_6-C_{15} 烷芳基；并且其中式 (II) 中的阴离子可为平衡式 (II) 中阳离子上的 2+ 电荷的任何阴离子或阴离子的组合。

[0017] 本发明提供一种化学机械抛光浆料组合物，所述组合物包括作为初始成分的下述组分：水；0.1 至 10wt% 的研磨剂；0.002 至 0.5wt% 的如式 (I) 的卤化季铵化合物；其中 R^8 选自 $-(CH_2)_2-$ 基、 $-CH_2CHOH$ 基、 $-(CH_2)_3-$ 基和 $-(CH_2)_2-CHOH$ ；其中 X^1 为选自氯化物和溴化物的卤化物；其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自 $-CH_3$ 基和 $-CH_2CH_3$ 基；和其中式 (I) 的阴离子选自氯离子和溴离子，和，0.002 至 0.2wt% 的如式 (II) 的双季化物质；其中每个 A 为 N； R^1 是 $-(CH_2)_4-$ 基；并且 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自为 $-(CH_2)_3CH_3$ 基。

[0018] 本发明提供一种化学机械抛光浆料组合物，所述组合物包括作为初始成分的下述组分：水；0.1 至 10wt% 的研磨剂，其中研磨剂为具有 20-50nm 平均粒径的胶体二氧化硅研磨剂；0.01 至 0.2wt% 的如式 (I) 的卤化季铵化合物，其中 R^8 选自 $-(CH_2)_2-$ 基、 $-CH_2CHOH$ 基、 $-(CH_2)_3-$ 基和 $-(CH_2)_2-CHOH$ ；其中 X^1 为选自氯化物和溴化物的卤化物；其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自 $-CH_3$ 基和 $-CH_2CH_3$ 基；和其中式 (I) 的阴离子选自氯化物 (chloride) 阴离子和溴化物 (bromide) 阴离子；和，0.01 至 0.05wt% 的如式 (II) 的双季化物质；其中每个 A 为 N； R^1 是 $-(CH_2)_4-$ 基；并且 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自为 $-(CH_2)_3CH_3$ 基；和其中平衡式 (II) 中阳离子上的 2+ 电荷的阴离子选自卤化物 (halide) 阴离子和氢氧根阴离子。

[0019] 本发明提供一种制备化学机械抛光浆料组合物的方法，所述方法包括：提供水；提供研磨剂；提供如式 (I) 的卤化季铵化合物；其中 R^8 选自 C_{1-10} 烷基和 C_{1-10} 羟烷基；其中 X^1 为选自氯化物、溴化物、碘化物和氟化物的卤化物；其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自饱和或不饱和的 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 卤代烷基、 C_{6-15} 芳基、 C_{6-15} 卤代芳基、 C_{6-15} 芳烷基和 C_{6-15} 卤代芳烷基；和其中式 (I) 中的阴离子可为平衡式 (I) 中阳离子上的 + 电荷的任何阴离子；以及，任选地，提供如式 (II) 的双季化物质；其中每个 A 独立地选自 N 和 P；其中 R^1 选自饱和或不饱和的 C_1-C_{15} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基和 C_6-C_{15} 芳烷基；其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地选自氢、饱和或不饱和的 C_1-C_{15} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基、 C_6-C_{15} 芳烷基和 C_6-C_{15} 烷芳基；和其中式 (II) 中的阴离子可为平衡式 (II) 中阳离子上的 2+ 电荷的任何阴离子或阴离子的组合；提供 pH 调节剂；混合水；研磨剂；如式 (I) 的卤化季铵化合物；和任选的如式 (II) 的双季化物质以形成化学机械抛光浆料组合物；并且必要时把 pH 调节剂加入浆料以调节化学机械抛光浆料组合物的 pH 至小于 7。

[0020] 本发明提供一种化学机械抛光基材的方法，所述方法包括：提供基材，其中基材包

括二氧化硅 (silicon oxide) 和 Si_3N_4 中的至少一种 ; 提供如权利要求 1 的化学机械抛光浆料组合物, 其中选择如式 (I) 的卤化季铵化合物的浓度和任选的如式 (II) 的双季化物质的浓度以调节化学机械抛光浆料组合物对二氧化硅和 Si_3N_4 中的至少一种的去除速率 ; 提供具有抛光面的化学机械抛光垫片 ; 在化学机械抛光垫片的抛光面和基材之间的界面建立动态接触, 下压力为 0.69 至 34.5kPa ; 并且, 将化学机械抛光浆料组合物分配到在化学机械抛光垫片和基材之间的界面处或邻近处的化学机械抛光垫片上 ; 其中提供的化学机械抛光浆料组合物具有小于 7 的 pH 值 ; 其中基材被抛光 ; 并且其中二氧化硅和 Si_3N_4 中的至少一种的一部分被从基材去除。

具体实施方式

[0021] 用于本发明化学机械抛光方法中的本发明化学机械抛光浆料组合物的具体配方选择的关键在于提供对于二氧化硅、 Si_3N_4 和多晶硅中的至少一种的目标去除速率 ; 和, 优选提供对于二氧化硅、 Si_3N_4 和多晶硅中的至少两种之间 (更优选二氧化硅和 Si_3N_4 之间) 的目标去除速率选择性。

[0022] 适宜本发明化学机械抛光方法中使用的基材包括其上沉积有二氧化硅、 Si_3N_4 和多晶硅中的至少一种的半导体基材。优选地, 所用的基材包括二氧化硅和 Si_3N_4 中的至少一种。更优选地, 所用的基材具有在 SiC 、 SiCN 、 Si_3N_4 、 SiCO 和多晶硅中的至少一种 (最优选是 Si_3N_4) 之上沉积的二氧化硅。

[0023] 适合用于本发明化学机械抛光浆料组合物中的研磨剂包括例如无机氧化物、无机氢氧化物氧化物、金属硼化物、金属碳化物、金属氮化物、聚合物颗粒和包括至少一种前述物质的混合物。适合的无机氧化物包括例如硅石 (SiO_2)、氧化铝 (Al_2O_3)、二氧化锆 (ZrO_2)、二氧化铈 (CeO_2)、氧化锰 (MnO_2)、二氧化钛 (TiO_2) 或包括至少一种上述氧化物的组合。如果想要的话, 也可以使用这些无机氧化物的改性形式, 例如, 有机聚合物包覆的无机氧化物颗粒和无机涂敷的颗粒。合适的金属碳化物、硼化物和氮化物包括例如碳化硅、氮化硅、碳氮化硅 (SiCN)、碳化硼、碳化钨、碳化锆、硼化铝、碳化钽、碳化钛或包括至少一种前述金属碳化物、硼化物和氮化物的组合物。优选地, 所使用的研磨剂为胶体二氧化硅研磨剂。

[0024] 在本发明的化学机械抛光浆料组合物中所使用的研磨剂优选具有 5-200nm 的平均粒径 ; 更优选 20-100nm ; 进一步更优选 20-60nm ; 最优选 20-50nm。

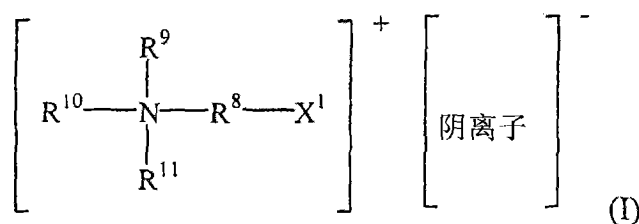
[0025] 本发明的化学机械抛光浆料组合物优选含有 0.1-40wt%, 更优选 0.1-20wt%, 进一步更优选 1-20wt%, 最优选 1-10wt% 的研磨剂。

[0026] 本发明的化学机械抛光浆料组合物优选含有具有 20-100nm 平均粒径的胶体二氧化硅研磨剂。进一步更优选, 本发明的化学机械抛光浆料组合物包括 : 1-10wt% 具有 20-60nm 平均粒径的胶体二氧化硅研磨剂。最优选, 本发明的化学机械抛光浆料组合物包括 1-10wt% 具有 20-50nm 平均粒径的胶体二氧化硅研磨剂。

[0027] 本发明的化学机械抛光浆料组合物中含有的水优选为去离子水或蒸馏水的至少一种以限制附带的杂质。

[0028] 本发明的化学机械抛光浆料组合物, 所述组合物包括作为初始成分的下述组分 : 如式 (I) 的卤化季铵化合物 :

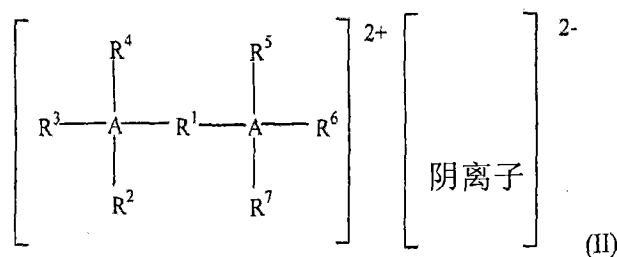
[0029]



[0030] 其中 R^8 选自 C_{1-10} 烷基和 C_{1-10} 羟烷基（优选地其中 R^8 选自 C_{1-5} 烷基和 C_{1-5} 羟烷基；更优选地其中 R^8 选自 C_{1-4} 烷基和 C_{1-4} 羟烷基；最优选地其中 R^8 选自 $-(CH_2)_2-$ 基， $-CH_2CHOH$ 基， $-(CH_2)_3-$ 基和 $-(CH_2)_2-CHOH$ ）；其中 X^1 为选自氯化物、溴化物、碘化物和氟化物的卤化物（优选地 X^1 选自氯化物、溴化物和碘化物；最优选地 X^1 选自氯化物和溴化物）；其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自饱和或不饱和的 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 卤代烷基、 C_{6-15} 芳基、 C_{6-15} 卤代芳基、 C_{6-15} 芳烷基，和 C_{6-15} 卤代芳烷基（优选地其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自 C_{1-5} 烷基和 C_{1-5} 卤代烷基；更优选地其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自 C_{1-4} 烷基；最优选地其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自 $-CH_3$ 基和 $-CH_2CH_3$ 基）；并且其中式 (I) 中的阴离子可为平衡式 (I) 中阳离子上的 + 电荷的任何阴离子（优选地式 (I) 中的阴离子选自卤化物阴离子、氢氧根阴离子和亚硝酸根阴离子；更优选地选自卤化物阴离子和氢氧根阴离子；最优选的是选自氯化物阴离子和溴化物阴离子的卤化物阴离子）。优选地，本发明的化学机械抛光浆料组合物包括作为初始成分的下述组合物：0.001-1wt%（更优选是 0.002-0.5wt%，进一步更优选是 0.005-0.2wt%，最优选是 0.01-0.2wt%）的如式 (I) 的卤化季铵化合物。最优选地，本发明的化学机械抛光浆料组合物包括作为初始成分的 0.01-0.2wt% 如式 (I) 的卤化季铵化合物，其选自 (2-溴乙基) 三甲基铵溴化物；(2-氯乙基) 三甲基铵氯化物；(3-溴丙基) 三甲基铵溴化物；(3-氯乙基) 三甲基铵氯化物；(3-溴丙基) 三乙基铵溴化物和 (3-氯-2-羟丙基) 三甲基铵氯化物。如式 (I) 的卤代季铵化合物的引入，在实施例设置的抛光条件下，提高了多晶硅、二氧化硅和 Si_3N_4 的去除速率；并且对二氧化硅和 Si_3N_4 的去除速率具有可调的选择性。

[0031] 本发明的化学机械抛光浆料组合物任选地包括作为初始成分的下述组分：如式 (II) 的双季物质：

[0032]



[0033] 其中每个 A 各自独立地选自 N 和 P，优选地每个 A 为 N；其中 R^1 选自饱和或不饱和的 C_1-C_{15} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基和 C_6-C_{15} 芳烷基（优选是 C_2-C_{10} 烷基；更优选是 C_2-C_6 烷基；进一步更优选是 $-(CH_2)_6-$ 基和 $-(CH_2)_4-$ 基；最优选是 $-(CH_2)_4-$ 基）；其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自选自氢、饱和或不饱和的 C_1-C_{15} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基、 C_6-C_{15} 芳烷基和 C_6-C_{15} 烷芳基（优选是氢和 C_1-C_6 烷基；更优选是氢和丁基；最优选是丁基）；并且其中式 (II) 中的阴离子可为平衡式 (II) 中阳离子上的 2+ 电荷的任何阴离子或阴离子的组合（优选地式 (II) 中的阴离子选自卤化物阴离子、氢氧根阴离子、亚硝酸根阴离子、硫酸根阴离子和磷酸根阴离子；更

优选是卤化物阴离子和氢氧化物阴离子;最优选是氢氧化物阴离子)。本发明的化学机械抛光浆料组合物任选地包括作为初始成分的下述组分:0-1wt% (优选是0-0.5wt%,更优选是0.001-0.5wt%,进一步更优选是0.002-0.2wt%,进一步更优选是0.005-0.1wt%,最优选是0.01-0.05wt%)的如式(II)的双季化物质。最优选地,本发明的化学机械抛光浆料组合物包括作为初始成分的下述组分:0.01-0.05wt%的如式(II)的双季化物质,其中每个A为N; R^1 是 $-(CH_2)_4-$ 基; R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 和 R^7 各自为 $-(CH_2)_3CH_3$ 基。在本发明的化学机械抛光浆料组合物中引入任选的如式(II)的任选双季化物质,在实施例中设置的抛光条件下,提供了增大的二氧化硅的去除速率、降低的 Si_3N_4 的去除速率以及降低的多晶硅的去除速率。

[0034] 本发明的化学机械抛光浆料组合物任选地进一步包括选自分散剂、表面活性剂、缓冲剂和杀菌剂的额外添加剂。

[0035] 本发明的化学机械抛光浆料组合物在pH值为2-小于7的范围内有效。优选地,所使用的化学机械抛光浆料组合物在pH值为2-5的范围内有效。最优选地,所使用的化学机械抛光浆料组合物在pH值为2-4的范围内有效。适合于调节化学机械抛光浆料组合物pH值的酸包括例如磷酸、硝酸、硫酸和盐酸。适合于调节化学机械抛光浆料组合物pH值的碱包括例如氢氧化铵和氢氧化钾。

[0036] 优选地,本发明的化学机械抛光浆料组合物,在实施例中的抛光条件下测量,具有200到3,000Å/min (优选300到2,100Å/min)的可调节的二氧化硅去除速率。

[0037] 优选地,本发明的化学机械抛光浆料组合物,在实施例中的抛光条件下测量,具有300到2,000Å/min (优选300到1,000Å/min)的可调节的 Si_3N_4 去除速率。

[0038] 优选地,在实施例中的抛光条件下测量,本发明的化学机械抛光浆料组合物具有可调节的在1:2-10:1(更优选1:2-7:1)范围内的二氧化硅相对于 Si_3N_4 的去除速率选择性。

[0039] 优选地,本发明的化学机械抛光浆料组合物包括作为初始成分的下述组分:水;0.1-40wt% (优选0.1-20wt%,进一步更优选1-20wt%,最优选1-10wt%)的具有5-200nm(优选20-100nm,更优选20-60nm,最优选20-50nm)平均粒径的研磨剂;0.001至1wt% (更优选0.002至0.5wt%,进一步更优选0.005至0.2wt%,最优选0.01至0.2wt%)的如式(I)的卤化季铵化合物;其中 R^8 选自 C_{1-10} 烷基和 C_{1-10} 羟烷基(优选其中 R^8 选自 C_{1-5} 烷基和 C_{1-5} 羟烷基;更优选 R^8 选自 C_{1-4} 烷基和 C_{1-4} 羟烷基;最优选 R^8 选自 $-(CH_2)_2-$ 基、 $-CH_2CHOH$ 基、 $-(CH_2)_3-$ 基和 $-(CH_2)_2-CHOH$);其中 X^1 为选自氯化物、溴化物、碘化物和氟化物的卤化物(优选地其中 X^1 选自氯化物、溴化物和碘化物;最优选地其中 X^1 选自氯化物和溴化物);其中 R^9, R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自饱和或不饱和的 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 卤代烷基、 C_{6-15} 芳基、 C_{6-15} 卤代芳基、 C_{6-15} 芳烷基和 C_{6-15} 卤代芳烷基(优选地其中 R^9, R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自 C_{1-5} 烷基和 C_{1-5} 卤代烷基;更优选地其中 R^9, R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自 C_{1-4} 烷基;最优选地其中 R^9, R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自 $-CH_3$ 基和 $-CH_2CH_3$ 基);并且其中式(I)中的阴离子可为平衡式(I)中阳离子上的+电荷的任何阴离子(优选地式(I)中的阴离子选自卤化物阴离子、氢氧根阴离子和亚硝酸根阴离子;更优选地选自卤化物阴离子和氢氧根阴离子;最优选的是选自氯化物阴离子和溴化物阴离子的卤化物阴离子);0-1wt% (优选是0-0.5wt%,更优选是0.001-0.5wt%,进一步更优选是0.002-0.2wt%,进一步更优选是0.005-0.1wt%,最优选

选是 0.01-0.05wt%) 的如式 (II) 的双季化物质, 其中每个 A 独立地选自 N 和 P, 优选地每个 A 为 N; 其中 R^1 选自饱和或不饱和的 C_1-C_{15} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基和 C_6-C_{15} 芳烷基 (优选地是 C_2-C_{10} 烷基; 更优选地是 C_2-C_6 烷基; 进一步更优选地是 $-(CH_2)_6-$ 基和 $-(CH_2)_4-$ 基; 最优选地是 $-(CH_2)_4-$ 基); 其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自选自氢、饱和或不饱和的 C_1-C_{15} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基、 C_6-C_{15} 芳烷基和 C_6-C_{15} 烷芳基 (优选地是氢和 C_1-C_6 烷基; 更优选地是氢和丁基; 最优选地是丁基); 并且其中式 (II) 中的阴离子可为平衡式 (II) 中阳离子上的 2+ 电荷的任何阴离子或阴离子的组合 (优选地式 (II) 中的阴离子选自卤化物阴离子、氢氧根阴离子、亚硝酸根阴离子、硫酸根阴离子和磷酸根阴离子; 更优选地是卤化物阴离子和氢氧根阴离子; 最优选地是氢氧根阴离子)。

[0040] 本发明的化学机械抛光方法包括: 提供基材, 其中该基材包括二氧化硅和 Si_3N_4 中的至少一种; 提供如本发明的化学机械抛光浆料组合物, 其中化学机械抛光浆料组合物包括作为初始成分的下述组分: 水; 0.1-40wt% (优选 0.1-20wt%, 最优选 1-10wt%) 的具有 5-200nm (优选 20-60nm, 最优选 20-50nm) 平均粒径的研磨剂; 0.001 至 1wt% (更优选 0.002 至 0.5wt%, 进一步更优选 0.005 至 0.2wt%, 最优选 0.01 至 0.2wt%) 的如式 (I) 的卤化季铵化合物; 其中 R^8 选自 C_{1-10} 烷基和 C_{1-10} 羟烷基 (优选其中 R^8 选自 C_{1-5} 烷基和 C_{1-5} 羟烷基; 更优选 R^8 选自 C_{1-4} 烷基和 C_{1-4} 羟烷基; 最优选 R^8 选自 $-(CH_2)_2-$ 基、 $-CH_2CHOH$ 基、 $-(CH_2)_3-$ 基和 $-(CH_2)_2-CHOH$); 其中 X^1 为选自氯化物、溴化物、碘化物和氟化物的卤化物 (优选地其中 X^1 选自氯化物、溴化物和碘化物; 最优选地其中 X^1 选自氯化物和溴化物); 其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自饱和或不饱和的 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 卤代烷基、 C_{6-15} 芳基、 C_{6-15} 卤代芳基、 C_{6-15} 芳烷基和 C_{6-15} 卤代芳烷基 (优选地其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自 C_{1-5} 烷基和 C_{1-5} 卤代烷基; 更优选地其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自 C_{1-4} 烷基; 最优选地其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自 $-CH_3$ 基和 $-CH_2CH_3$ 基); 并且式 (I) 中的阴离子可为平衡式 (I) 中阳离子上的 + 电荷的任何阴离子 (优选地式 (I) 中的阴离子选自卤素阴离子、氢氧根阴离子和亚硝酸根阴离子; 更优选地选自卤化物阴离子和氢氧根阴离子; 最优选的是选自氯化物阴离子和溴化物阴离子的卤化物阴离子); 0-1wt% (优选地 0-0.5wt%, 更优选地 0.001-0.5wt%, 进一步更优选地 0.002-0.2wt%, 进一步更优选地 0.005-0.1wt%, 最优选地 0.01-0.05wt%) 的如式 (II) 的双季化物质, 其中每个 A 独立地选自 N 和 P, 优选地每个 A 为 N; 其中 R^1 选自饱和或不饱和的 C_1-C_{15} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基和 C_6-C_{15} 芳烷基 (优选是 C_2-C_{10} 烷基; 更优选是 C_2-C_6 烷基; 进一步更优选是 $-(CH_2)_6-$ 基和 $-(CH_2)_4-$ 基; 最优选是 $-(CH_2)_4-$ 基); 其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自选自氢、饱和或不饱和的 C_1-C_{15} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基、 C_6-C_{15} 芳烷基和 C_6-C_{15} 烷芳基 (优选是氢和 C_1-C_6 烷基; 更优选是氢和丁基; 最优选是丁基); 并且其中式 (II) 中的阴离子可为平衡式 (II) 中阳离子上的 2+ 电荷的任何阴离子或阴离子的组合 (优选地式 (II) 中的阴离子选自卤化物阴离子、氢氧根阴离子、亚硝酸根阴离子、硫酸根阴离子和磷酸根阴离子; 更优选地是卤化物阴离子和氢氧根阴离子; 最优选的是氢氧根阴离子); 选择如式 (I) 的卤化季铵化合物的浓度和任选的如式 (II) 的双季化物质的浓度以调节化学机械研磨浆料组合物显示出的对于二氧化硅和 Si_3N_4 中的至少一种的去除速率; 提供具有抛光面的化学机械抛光垫片; 在化学机械抛光垫片的抛光面和基材之间的界面建立动态接触, 下压力为 0.69-34.5kPa (0.1-5psi), 优选为 0.69-20.7kPa (0.1-3psi); 并且, 将化学机械抛光浆料组合物分配在化学机械抛光垫片和

基材之间的界面处或邻近处的化学机械抛光垫片上；其中提供的化学机械抛光浆料组合物具有小于 7 (优选 2 至 < 7；更优选 2-5；最优选 2-4) 的 pH 值；其中基材被抛光；其中二氧化硅和 Si_3N_4 中的至少一种的一部分被从基材去除。

[0041] 优选地，本发明的化学机械抛光方法包括：提供基材，其中该基材包括二氧化硅和 Si_3N_4 中的至少一种；提供水；提供化学机械抛光浆料组合物，所述组合物包括作为初始成分的下述组分：0.1-10wt% 的研磨剂，其中研磨剂为具有 20-50nm 平均粒径的胶体二氧化硅研磨剂；0.01 至 0.2wt% 的如式 (I) 的卤化季铵化合物，其中 R^8 选自 $-(\text{CH}_2)_2-$ 基、 $-\text{CH}_2\text{CHOH}$ 基、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 基和 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOH}$ ；其中 X^1 是选自氯化物和溴化物的卤化物；其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地选自 $-\text{CH}_3$ 基和 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 基；并且式 (I) 中的阴离子选自氯化物阴离子和溴化物阴离子；和 0-0.05wt% 的如式 (II) 的双季物质；其中每个 A 为 N；其中 R^1 为 $-(\text{CH}_2)_4-$ 基；其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自为 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 基；提供具有抛光面的化学机械抛光垫片；在化学机械抛光垫片的抛光面和基材之间的界面建立动态接触，下压力为 0.69-34.5kPa (0.1-5psi)，优选 0.69-20.7kPa (0.1-3psi)；并且，将化学机械抛光浆料组合物分配在化学机械抛光垫片和基材之间的界面处或附近的化学机械抛光垫片上；其中提供的化学机械抛光浆料组合物具有小于 7 (优选 2 至 < 7；更优选 2-5；最优选 2-4) 的 pH 值；其中基材被抛光；其中二氧化硅和 Si_3N_4 中的至少一种的一部分被从基材去除。

[0042] 本发明的一些具体实施方式将在下面的实施例中详细描述。

[0043] 对比例 C1 和实施例 A1-A6

[0044] 化学机械抛光浆料组合物的制备

[0045] 对比抛光实施例 PC1 和抛光实施例 PA1-PA6 中使用的化学机械抛光组合物 (分别称为化学机械抛光组合物 C1 和 A1-A6) 是通过表 1 中所列含量的组分与余量的去离子水混合并使用硝酸调节组合物的 pH 值至表 1 中所列的最终 pH 值而制备得到的。

[0046] 表 1

[0047]

Ex#	研磨剂 I ^a (wt%)	研磨剂 II ^b (wt%)	化合物式(I) (wt%) [¥]	化合物式(II) (wt%) [£]	pH
C1	5	1	—	—	3.0
A1	5	1	0.02	—	3.0
A2	5	1	0.05	—	3.0
A3	5	1	0.08	—	3.0
A4	5	1	0.12	—	3.0
A5	5	1	0.15	—	3.0
A6	5	1	0.08	0.03	3.0

[0048] ^a 研磨剂 I—由 AZ Electronic Materials 生产的可从 The Dow Chemical Company 得到的 Klebosol™ II 1598-B25 浆料。

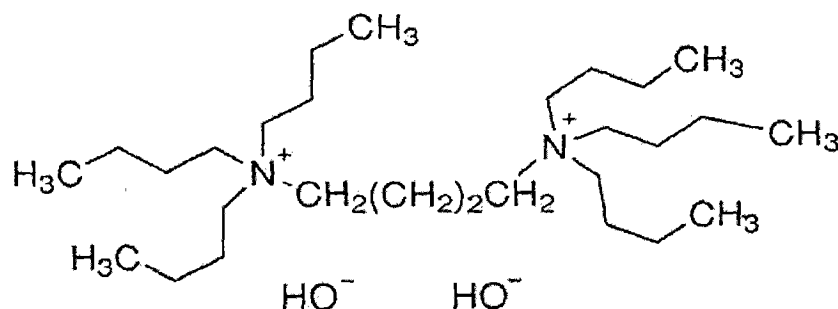
[0049] [£] 研磨剂 II—由 AZ Electronic Materials 生产的可从 The Dow Chemical Company 得到的 Klebosol™ II 30H50i 浆料。

[0050] [¥] 可从 Sigma-Aldrich, Inc. 得到的 (3-氯-2-羟丙基) 三甲基铵氯化物。

[0051] [£] HBBAH; Sachem, Inc. 的 N,N,N,N',N',N'-六丁基-1,4-丁烷二铵二氢氧化

物：

[0052]



[0053] 对比例 C1 和实施例 A1-A6

[0054] 化学机械抛光去除速率实验

[0055] 使用如对比例 C1 和实施例 A1-A6 制备的化学机械抛光浆料组合物进行二氧化硅、 Si_3N_4 和多晶硅去除速率的抛光测试。具体地, 每种化学机械抛光浆料组合物 C1 和 A1-A6 的二氧化硅、 Si_3N_4 和多晶硅的去除速率确定在表 1 中。抛光去除速率实验是在 8 英寸的覆盖层的晶片上进行的。实施例 PC1 使用 Strasbaugh nSpire™ CMP 系统模型 6EC 旋转式抛光平台以及实施例 PA1-PA6 使用 Applied Materials Mirra® 抛光机。所有的抛光实验使用 IC1010™ 聚氨酯抛光垫片 (商业上可从罗门哈斯电子材料 CMP 股份有限公司得到), 其具有 20.7kPa (3psi) 的下压力、200ml/min 的化学机械抛光浆料组合物的流动率、93rpm 的平台转速和 87rpm 的载体转速。通过使用 KLA-Tencor FX200 测量仪器测量在抛光前和抛光后的膜厚度确定去除速率。表 2 给出了去除速率实验的结果。

[0056] 表 2

[0057]

Ex#	浆料组合物	SiO_2 去除速率 (Å/min)	Si_3N_4 去除速率 (Å/min)	多晶硅去除速率 (Å/min)
PC1	C1	233	621	810
P1	A1	340	688	1248
P2	A2	540	768	1397
P3	A3	865	807	1362
P4	A4	1143	845	1303
P5	A5	1244	832	1268
P6	A6	2068	323	1088