



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103620747 B

(45)授权公告日 2017.07.28

(21)申请号 201280029023.4

(22)申请日 2012.05.31

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 103620747 A

(43)申请公布日 2014.03.05

(30)优先权数据  
2011-132412 2011.06.14 JP  
2011-132413 2011.06.14 JP  
2011-284285 2011.12.26 JP  
2011-284286 2011.12.26 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2013.12.12

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2012/064046 2012.05.31

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/172983 JA 2012.12.20

(73)专利权人 福吉米株式会社  
地址 日本爱知县

(72)发明人 大和泰之 高桥洋平 赤塚朝彦

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.  
H01L 21/3105(2006.01)  
H01L 21/321(2006.01)  
C09K 3/14(2006.01)  
C09G 1/02(2006.01)

审查员 马伟彬

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

研磨用组合物

(57)摘要

本发明的研磨用组合物包含磨料粒和具有亲水性基团的水溶性聚合物。使用本发明的研磨用组合物研磨后的疏水性含硅部分的水接触角,低于使用通过从本发明的研磨用组合物排除水溶性聚合物而获得的另一组合物研磨后的疏水性含硅部分的水接触角,且优选 $57^{\circ}$ 以下。水溶性聚合物的实例包含多糖类和醇化合物。本发明的另一研磨用组合物包含水溶性聚合物和各具有硅烷醇基团的磨料粒。当将该研磨用组合物在 $25^{\circ}\text{C}$ 下静置一天时,所述水溶性聚合物以基于 $1\mu\text{m}^2$ 磨料粒的表面积为5,000个以上的分子而被吸附。水溶性聚合物的实例包含具有聚氧化烯链的非离子性化合物(如聚乙二醇)。

1. 一种研磨用组合物,其用于研磨具有疏水性含硅部分和亲水性含硅部分的研磨对象物,所述研磨用组合物包含具有亲水性基团的水溶性聚合物、和由二氧化硅形成的磨料粒,所述水溶性聚合物为聚甘油、戊醇、聚氧乙烯亚烷基二聚甘油醚、或单油酸聚氧乙烯(6)脱水山梨糖醇酯,所述磨料粒的平均缔合度为1.2~4;

其中所述研磨对象物使用所述研磨用组合物研磨后的所述疏水性含硅部分的水接触角,低于所述研磨对象物用除其中不包含水溶性聚合物外具有与所述研磨用组合物相同组成的另一组合物研磨后的所述疏水性含硅部分的水接触角,

且所述研磨对象物使用所述研磨用组合物研磨后,所述疏水性含硅部分的水接触角为57°以下。

2. 根据权利要求1所述的研磨用组合物,其中所述水溶性聚合物具有基于每分子为三个以上的亲水性基团。

3. 根据权利要求1所述的研磨用组合物,其中所述疏水性含硅部分由多晶硅制成。

4. 根据权利要求1所述的研磨用组合物,其中所述研磨用组合物用于研磨除去所述研磨对象物的疏水性含硅部分和亲水性含硅部分。

5. 一种研磨用组合物,其包含水溶性聚合物和具有硅烷醇基团的磨料粒,其中,所述水溶性聚合物为聚氧乙烯亚烷基二聚甘油醚或聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯,

当所述研磨用组合物在25℃温度下的环境中静置一天时,所述水溶性聚合物以基于1 $\mu$ m<sup>2</sup>所述磨料粒的表面积为5,000个以上的分子在所述磨料粒上吸附。

6. 根据权利要求5所述的研磨用组合物,其中所述研磨用组合物用于研磨具有疏水性含硅部分和亲水性含硅部分的研磨对象物。

7. 根据权利要求6所述的研磨用组合物,其中所述疏水性含硅部分由多晶硅制成。

8. 根据权利要求1至7任一项所述的研磨用组合物,其中所述磨料粒由其上固定有有机酸的二氧化硅形成。

9. 根据权利要求8所述的研磨用组合物,其中所述研磨用组合物的pH值为6以下。

10. 一种研磨方法,其使用根据权利要求1至9任一项所述的研磨用组合物研磨具有疏水性含硅部分和亲水性含硅部分的研磨对象物。

11. 一种基板的制造方法,其包含使用根据权利要求1至9任一项所述的研磨用组合物研磨具有疏水性含硅部分和亲水性含硅部分的研磨对象物。

## 研磨用组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及适合研磨具有疏水性含硅部分和亲水性含硅部分的研磨对象物的研磨用组合物。本发明还涉及使用研磨用组合物的研磨方法和基板的制造方法。

### 背景技术

[0002] 当进行化学-机械研磨以在半导体装置上形成金属(如铜)配线时,研磨后发生的称为齿(或接缝)的缺陷在过去已成为问题。为了防止发生该缺陷,已经开发了研磨用组合物如专利文献1至5中公开的那些。

[0003] 半导体装置的插头(接触插头)和垫片(接触垫片)由多晶硅(多晶硅(polycrystalline silicon))通过化学-机械研磨形成。当形成该插头或垫片时,通常需要同时研磨不仅由多晶硅(polysilicon)制成的部分,而且还研磨由氧化硅或氮化硅制成的设置在插头或垫片周围的部分。在这种情况下,如同形成金属配线时的情况,除了发生齿(fangs)之外,称为边缘过度腐蚀(以下称作EOE)的缺陷可在研磨后发生。认为由虽然多晶硅部分是疏水性的,但是氧化硅部分或氮化硅部分是亲水性的的事实引起齿和EOE的发生。此处使用的齿是指在多晶硅部分和氧化硅部分或氮化硅部分之间的边界出现局部腐蚀的现象,特别地,在多晶硅部分比较宽的两边可以看到。此处使用的EOE是指比较窄的多晶硅部分以小空间排列于其间的区域的两边出现的局部腐蚀的现象。除了齿和EOE之外,由通过多晶硅部分的过度研磨和除去而使得多晶硅部分的上表面变低而导致出现凹坑(即,皿状凹陷)的问题。甚至当使用专利文献1至5中公开的研磨用组合物时,难以在由多晶硅制形成插头或垫片期间防止发生缺陷如齿、EOE,和凹坑(dishing)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献1:国际公开W02009/005143

[0006] 专利文献2:日本特开专利公开2010-41029

[0007] 专利文献3:日本特开专利公开2009-256184

[0008] 专利文献4:日本特开专利公开2006-86462

[0009] 专利文献5:国际公开W02008/004579

### 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 因此,本发明的目的是提供可有利地用于研磨具有疏水性含硅部分和亲水性含硅部分的研磨对象物的研磨用组合物,和提供使用所述研磨用组合物的研磨方法和基板的制造方法。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 为了实现上述目的并依照本发明的第一方面,提供一种包含具有亲水性基团的水溶性聚合物、和磨料粒的研磨用组合物。使用研磨用组合物研磨具有疏水性含硅部分和亲水性含硅部分的研磨对象物后的疏水性含硅部分的水接触角,低于用除其中不包含水溶性

聚合物外具有与上述研磨用组合物相同组成的另一组合物研磨相同研磨对象物后的疏水性含硅部分的水接触角,并具有水接触角为优选 $57^{\circ}$ 以下。

[0014] 在根据第一方面的研磨用组合物中,优选水溶性聚合物具有基于每分子为三个以上的亲水性基团。

[0015] 在根据第一方面的研磨用组合物中,优选水溶性聚合物为多糖类或醇化合物,且特别是聚醚。

[0016] 本发明的第二方面提供包含具有硅烷醇基团的磨料粒、和水溶性聚合物的研磨用组合物。当将研磨用组合物在 $25^{\circ}\text{C}$ 温度下的环境中静置一天时,水溶性聚合物以基于 $1\mu\text{m}^2$ 磨料粒的表面积为5,000个以上的分子在磨料粒上吸附。

[0017] 在根据第二方面的研磨用组合物中,优选水溶性聚合物为具有聚氧化烯链的非离子性化合物。

[0018] 在根据第二方面的研磨用组合物中,优选所述具有聚氧化烯链的非离子性化合物为聚乙二醇、聚丙二醇、聚氧乙烯亚烷基二聚甘油醚(polyoxyethylene alkylene diglyceryl ether)、聚氧乙烯烷基醚、或聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯。

[0019] 在根据第一和第二方面的研磨用组合物中,优选磨料粒由其上固定有机酸的二氧化硅形成。

[0020] 在根据第一和第二方面的研磨用组合物中,所述研磨用组合物用于研磨具有疏水性含硅部分和亲水性含硅部分的研磨对象物。所述疏水性含硅部分由例如多晶硅制成。

[0021] 本发明的第三方面提供使用根据第一或第二方面的研磨用组合物研磨具有疏水性含硅部分和亲水性含硅部分的研磨对象物的方法。

[0022] 本发明的第四方面提供通过使用根据第一或第二方面的研磨用组合物研磨具有疏水性含硅部分和亲水性含硅部分的研磨对象物的基板的制造方法。

[0023] 发明的效果

[0024] 根据本发明,可以提供可有利地用于研磨具有疏水性含硅部分和亲水性含硅部分的研磨对象物的研磨用组合物,和使用研磨用组合物的研磨方法和基板的制造方法。

## 具体实施方式

[0025] 第一实施方案

[0026] 根据第一实施方案的研磨用组合物可通过用水混合磨料粒和水溶性聚合物来制备。因此,该研磨用组合物包含磨料粒和水溶性聚合物。

[0027] 该研磨用组合物用于研磨具有疏水性含硅部分和亲水性含硅部分的研磨对象物,并且还用于通过研磨该研磨对象物制造基板。所述疏水性含硅部分由例如多晶硅制成。所述亲水性含硅部分由例如氧化硅或氮化硅制成。在使用第一实施方案的研磨用组合物对研磨对象物研磨的情况下,由研磨用组合物中吸附于疏水性含硅部分表面上的水溶性聚合物导致实现改善疏水性含硅部分的表面的润湿性的效果,其结果可抑制发生齿和EOE以及在某些情况下的凹坑。

[0028] 第一实施方案的研磨用组合物不旨在用于研磨金属,并因此不包含组分如通常包含于金属研磨用组合物中的氧化剂和金属腐蚀抑制剂。

[0029] 包含于第一实施方案的研磨用组合物中的水溶性聚合物具有亲水性基团,如羟

基、羧基、氨基、和醚基。更具体地,水溶性聚合物可为,例如,多糖类、醇化合物、聚醚、聚羧酸,或其盐。可选地,水溶性聚合物可为具有聚氧化烯链的非离子性化合物。

[0030] 水溶性聚合物中亲水性基团的数量基于每分子优选3以上,更优选5以上,且进一步优选10以上。随着水溶性聚合物中亲水性基团的数量增加,待研磨的研磨对象物(特别是疏水性含硅部分)的亲水化效果增加,其结果可进一步抑制发生齿和EOE以及在某些情况下的凹坑。

[0031] 此外,水溶性聚合物选自化合物的组,从而使用第一实施方案的研磨用组合物研磨具有疏水性含硅部分和亲水性含硅部分的研磨对象物后的疏水性含硅部分的水接触角,低于用除其中不包含水溶性聚合物外具有与该研磨用组合物相同组成的另一组合物研磨相同的研磨对象物后的疏水性含硅部分的水接触角,并选自该化合物的组从而水接触角为优选 $57^{\circ}$ 以下,更优选 $50^{\circ}$ 以下,且进一步优选 $45^{\circ}$ 以下。随着使用第一实施方案的研磨用组合物研磨后的疏水性含硅部分的水接触角减少,可进一步抑制发生齿和EOE以及在某些情况下的凹坑。

[0032] 水溶性聚合物的具体实例包含多糖类,如海藻酸、果胶酯酸、羟甲基纤维素、淀粉、琼脂、凝胶多糖,和普鲁兰;醇化合物,如聚乙二醇、聚甘油、戊醇、聚丙二醇,和聚乙烯醇(其中,聚乙二醇、聚甘油,和聚丙二醇为醇化合物和聚醚两类);具有聚氧化烯链的非离子性化合物,如聚氧乙烯(以下称作POE)亚烷基二聚甘油醚、POE烷基醚,和单油酸POE(6)脱水山梨糖醇酯;和聚羧酸及其盐,如聚天冬氨酸、聚谷氨酸、聚赖氨酸、聚苹果酸、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸铵、聚甲基丙烯酸钠、聚马来酸、聚衣康酸、聚富马酸、聚对苯乙烯羧酸、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、氨基聚丙烯酰胺、甲基聚丙烯酸酯、乙基聚丙烯酸酯、聚丙烯酸铵、聚丙烯酸钠、聚酰胺酸、聚酰胺酸的铵盐、聚酰胺酸的钠盐、聚乙醛酸、聚羧酰胺、聚羧酸酯,和聚羧酸盐。

[0033] 在第一实施方案的研磨用组合物中水溶性聚合物的含量优选10质量ppm以上,更优选50质量ppm以上,且进一步优选100质量ppm以上。随着水溶性聚合物的含量增加,使用研磨用组合物研磨后的疏水性含硅部分的水接触角减少,其结果可进一步抑制发生齿和EOE以及在某些情况下的凹坑。

[0034] 在第一实施方案的研磨用组合物中水溶性聚合物的含量还优选100,000质量ppm以下,更优选50,000质量ppm以下,且进一步优选10,000质量ppm以下。随着水溶性聚合物的含量减少,研磨用组合物中磨料粒的聚集较不易发生,其结果改善了研磨用组合物的储存稳定性。

[0035] 水溶性聚合物的分子量优选100以上,且更优选300以上。随着水溶性聚合物的分子量增加,水溶性聚合物可有效地吸附于疏水性含硅部分的表面上,其结果使用研磨用组合物研磨后的疏水性含硅部分的水接触角进一步减小。

[0036] 水溶性聚合物的分子量优选500,000以下,且更优选300,000以下。随着水溶性聚合物的分子量减少,研磨用组合物中磨料粒的聚集较不易发生,其结果改善研磨用组合物的储存稳定性。

[0037] 包含于第一实施方案的研磨用组合物中的磨料粒可为无机颗粒、有机颗粒,或有机-无机复合颗粒。无机颗粒的具体实例包含由金属氧化物,如二氧化硅、氧化铝、二氧化铈,和二氧化钛制成的颗粒;氮化硅颗粒;碳化硅颗粒;和氮化硼颗粒。有机颗粒的具体实例

包含聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 颗粒。其中, 优选二氧化硅颗粒, 且特别优选胶体二氧化硅。

[0038] 磨料粒可为表面修饰的。普通的胶体二氧化硅的 $\zeta$ 电位值在酸性条件下接近0, 其结果该二氧化硅颗粒在酸性条件下没有经受相互电斥力且易于聚集。然而, 甚至在酸性条件下具有相当大的负 $\zeta$ 电位的表面修饰的磨料粒在酸性条件下由于经受强的相互斥力而良好地分散, 并因此改善研磨用组合物的储存稳定性。该表面修饰的磨料粒可通过, 例如用金属(如铝、钛, 和锆, 或其氧化物) 混合磨料粒来获得以掺杂磨料粒的表面。

[0039] 可选地, 研磨用组合物中表面修饰的磨料粒可为有机酸固定于其上的二氧化硅。特别地, 可优选使用有机酸固定于其上的胶体二氧化硅。在胶体二氧化硅上有机酸的固定可通过将有机酸的官能团化学地结合至胶体二氧化硅的表面来进行。胶体二氧化硅上有机酸的固定不能仅通过使胶体二氧化硅和有机酸共存来实现。胶体二氧化硅上磺酸(有机酸的一种) 的固定可通过例如在“通过硫醇基的定量氧化的磺酸-官能化二氧化硅 (Sulfonic acid-functionalized silica through quantitative oxidation of thiol groups)”, Chem. Commun. 246-247 (2003) 中描述的方法来进行。具体地, 将磺酸固定于其表面的胶体二氧化硅可通过将具有硫醇基的硅烷偶联剂(如3-巯基丙基三甲氧基硅烷) 偶联至胶体二氧化硅, 随后通过用过氧化氢氧化硫醇基来获得。胶体二氧化硅上羧酸的固定可通过例如在“用于硅胶表面上引入羧基的包含光不稳定的2-硝基苄基酯的新型硅烷偶联剂 (Novel Silane Coupling Agents Containing a Photolabile 2-Nitrobenzyl Ester for Introduction of a Carboxy Group on the Surface of Silica Gel)”, Chemistry Letters, 3, 228-229 (2000) 中描述的方法来进行。具体地, 将羧酸固定于其表面上的胶体二氧化硅可通过将包含光反应性2-硝基苄基酯的硅烷偶联剂偶联至胶体二氧化硅, 随后进行光照射来获得。

[0040] 在第一实施方案的研磨用组合物中磨料粒的含量优选0.1质量%以上, 更优选0.5质量%以上, 且进一步优选1质量%以上。随着磨料粒的含量增加, 通过研磨用组合物的疏水性含硅部分和亲水性含硅部分的二次粒径增加。

[0041] 在第一实施方案的研磨用组合物中磨料粒的含量还优选20质量%以下, 更优选15质量%以下, 且进一步优选10质量%以下。随着磨料粒的含量减少, 可抑制研磨用组合物的材料成本且磨料粒的聚集较不易发生。此外, 通过使用研磨用组合物对研磨对象物研磨, 易于获得具有很少划痕的研磨表面。

[0042] 磨料粒的平均一次粒径优选5nm以上, 更优选7nm以上, 且进一步优选10nm以上。随着磨料粒的平均一次粒径增加, 通过研磨用组合物的疏水性含硅部分和亲水性含硅部分的二次粒径增加。磨料粒的平均一次粒径可由通过例如BET法测量的磨料粒的比表面积来计算。

[0043] 磨料粒的平均一次粒径还优选100nm以下, 更优选90nm以下, 且进一步优选80nm以下。随着磨料粒的平均一次粒径减少, 易于通过使用研磨用组合物对研磨对象物研磨来获得具有很少划痕的研磨表面。

[0044] 磨料粒的平均二次粒径优选150nm以下, 更优选120nm以下, 且进一步优选100nm以下。磨料粒的平均二次粒径可通过例如激光散射法测量。

[0045] 通过用平均一次粒径除平均二次粒径计算的磨料粒的平均缔合度 (average degree of association) 优选1.2以上, 且更优选1.5以上。随着磨料粒的平均缔合度增加,

通过研磨用组合物的疏水性含硅部分和亲水性含硅部分的二次粒径增加。

[0046] 磨料粒的平均缔合度优选4以下,更优选3以下,且进一步优选2以下。随着磨料粒的平均缔合度减少,易于通过使用研磨用组合物对研磨对象物研磨获得具有很少划痕的研磨表面。

[0047] 第二实施方案

[0048] 根据第二实施方案的研磨用组合物通过以与第一实施方案的研磨用组合物相同的方式用水混合磨料粒和水溶性聚合物来制备。因此,第二实施方案的研磨用组合物还包含磨料粒和水溶性聚合物。

[0049] 第二实施方案的研磨用组合物用于例如研磨具有疏水性含硅部分和亲水性含硅部分的研磨对象物,且还用于通过研磨所述研磨对象物来制造基板。所述疏水性含硅部分由例如多晶硅制成。所述亲水性含硅部分由例如氧化硅或氮化硅制成。在使用第二实施方案的研磨用组合物对研磨对象物研磨的情况下,由吸附于磨料粒的表面上的规定量以上的水溶性聚合物导致磨料粒的性能改变,其结果可抑制发生齿、EOE、和凹坑。

[0050] 第二实施方案的研磨用组合物不旨在用于研磨金属,并因此,如同第一实施方案的研磨用组合物,不包含组分如通常包含于金属研磨用组合物中的氧化剂和金属腐蚀抑制剂。

[0051] 包含于第二实施方案的研磨用组合物中的磨料粒具有硅烷醇基团。具有硅烷醇基团的磨料粒的典型实例包含二氧化硅颗粒,优选胶体二氧化硅。可使用通过向经由进行表面修饰的二氧化硅颗粒之外的磨料粒加入硅烷醇基团而获得的磨料粒。

[0052] 涉及第二实施方案的研磨用组合物中的磨料粒的其它细节与用于已经说明的第一实施方案的研磨用组合物的磨料粒的相同,为避免重复这里省略这些细节。

[0053] 包含于第二实施方案的研磨用组合物中的水溶性聚合物选自水溶性聚合物的组从而当将研磨用组合物在25℃温度环境中静置一天时,水溶性聚合物以基于 $1\mu\text{m}^2$ 磨料粒的表面积为5,000个以上的分子在磨料粒上吸附。优选使用具有聚氧化烯链的非离子性化合物,这是因为聚氧化烯链中的氧原子经过氢结合至磨料粒中的硅烷醇基团。具有聚氧化烯链的非离子性化合物的具体实例包含聚乙二醇、聚丙二醇、POE亚烷基二聚甘油醚、POE烷基醚、POE脱水山梨糖醇脂肪酸酯、POE烷基苯基醚、POE二醇脂肪酸酯、POE己糖醇酐脂肪酸酯、POE聚丙烯烷基醚,和聚氧丙烯/聚氧乙烯嵌段/无规聚合物。

[0054] 第二实施方案的研磨用组合物中的水溶性聚合物的含量优选10质量ppm以上,更优选50质量ppm以上,且进一步优选100质量ppm以上。随着水溶性聚合物的含量增加,可使水溶性聚合物有效地吸附于磨料粒的表面,其结果可进一步抑制发生齿、EOE,和凹坑。

[0055] 第二实施方案的研磨用组合物中的水溶性聚合物的含量还优选100,000质量ppm以下,更优选50,000质量ppm以下,且进一步优选10,000质量ppm以下。随着水溶性聚合物的含量减少,研磨用组合物中的磨料粒的聚集较不易发生,其结果改善研磨用组合物的储存稳定性。

[0056] 第一和第二实施方案的研磨用组合物的pH优选12以下,更优选11以下,且进一步优选10以下。随着研磨用组合物的pH减少,通过研磨用组合物疏水性含硅部分的蚀刻较不易发生,其结果可进一步抑制发生凹坑。

[0057] 为了调节第一和第二实施方案的研磨用组合物的pH至期望的pH值如有必要所使

用的pH调节剂可为酸或碱,并可为无机或有机化合物。

[0058] 以下操作和效果可通过第一和第二实施方案来实现。

[0059] -由于包含于第一实施方案中的研磨用组合物的水溶性聚合物具有亲水性基团,所以疏水性含硅部分表面的润湿性可通过水溶性聚合物吸附至该表面来改善。这被认为是为什么在用第一实施方案的研磨用组合物研磨具有疏水性含硅部分和亲水性含硅部分的研磨对象物的情况下,可抑制发生齿和EOE以及在某些情况下发生凹坑的原因。因此,第一实施方案的研磨用组合物可有利地用于对该研磨对象物研磨。

[0060] -第二实施方案的研磨用组合物包含可在具体条件下以规定的量以上吸附于具有硅烷醇基团的磨料粒的表面上的水溶性聚合物。由吸附于磨料粒的表面上的规定量以上的水溶性聚合物导致磨料粒的性能改变。这被认为是为什么在用第二实施方案的研磨用组合物研磨具有疏水性含硅部分和亲水性含硅部分的研磨对象物情况下,可抑制发生齿、EOE、和凹坑的原因。因此,第二实施方案的研磨用组合物可有利地用于对该研磨对象物研磨。

[0061] -在第一和第二实施方案的研磨用组合物的pH为酸性的(例如,6以下的pH)且有机酸固定于其上的胶体二氧化硅用作包含于研磨用组合物中的磨料粒的情况下,可进一步抑制发生齿、EOE、和凹坑。这样的原因是:虽然有机酸固定于其上的胶体二氧化硅的负 $\zeta$ 电位在酸性pH区域内,但是研磨对象物中由例如多晶硅制成的疏水性含硅部分的负 $\zeta$ 电位也在酸性pH区域内。换言之,研磨用组合物中的磨料粒在酸性pH区域内电排斥研磨对象物的疏水性含硅部分,其结果是几乎不发生由磨料粒过度研磨疏水性含硅部分导致的齿、EOE、和凹坑。

[0062] -在第一和第二实施方案的研磨用组合物的pH为酸性(例如,6以下的pH)且有机酸固定于其上的胶体二氧化硅用作包含于研磨用组合物中的磨料粒的情况下,通过使用研磨用组合物可增加研磨对象物中的亲水性含硅部分的研磨速度。这样的原因是虽然有机酸固定于其上的胶体二氧化硅的负 $\zeta$ 电位在酸性pH区域内,但是研磨对象物中由例如氧化硅或氮化硅制成的亲水性含硅部分的正 $\zeta$ 电位在酸性pH区域内。换言之,研磨用组合物中的磨料粒不会在酸性pH区域内电排斥研磨对象物的亲水性含硅部分,其结果是促进用磨料粒的亲水性含硅部分的机械研磨。

[0063] -在有机酸固定于其上的胶体二氧化硅用作包含于第一和第二实施方案的研磨用组合物中的磨料粒的情况中,可获得具有很长一段时间的优良储存稳定性的研磨用组合物。这样的原因是有机酸固定于其上的胶体二氧化硅在研磨用组合物中趋于具有比有机酸没有固定于其上的普通的胶体二氧化硅更高的 $\zeta$ 电位的绝对值。随着研磨用组合物中的 $\zeta$ 电位的绝对值增加,二氧化硅颗粒之间的电斥力增加,其结果是由于范德华力(Van der Waals forces)引起的吸引导致胶体二氧化硅的聚集较不易发生。例如,有机酸固定于其上的胶体二氧化硅的 $\zeta$ 电位在酸性pH区域内通常为-15mV以下,然而在酸性pH区域内普通的胶体二氧化硅的 $\zeta$ 电位接近于0。

[0064] 将第一和第二实施方案改变如下。

[0065] -第一实施方案的研磨用组合物可含两种以上水溶性聚合物。在该情况下,所有的水溶性聚合物不必都具有亲水性基团,且所有的水溶性聚合物不必显示疏水性含硅部分的水接触角的减少效果。

[0066] -第二实施方案的研磨用组合物可包含两种以上水溶性聚合物。在该情况下,所有

的水溶性聚合物不必都显示磨料粒的表面吸附性能。

[0067] -第一和第二实施方案的研磨用组合物可(如有必要)进一步包含已知添加剂,如腐蚀抑制剂。

[0068] -第一或第二实施方案的研磨用组合物可为单组份组合物或多组份组合物,如双组份组合物。

[0069] -第一或第二实施方案的研磨用组合物可通过用水稀释研磨用组合物的原液来制备。

[0070] 然后,将描述本发明的实施例和比较例。

[0071] 实施例1至12和比较例1至3

[0072] 比较例1的研磨用组合物通过用水稀释二氧化硅溶胶并加入有机酸作为pH调节剂以调节组合物的pH值至3来制备。实施例1至12和比较例2和3的研磨用组合物可通过用水稀释二氧化硅溶胶,向其中加入水溶性聚合物,并加入有机酸以调节组合物的pH值至3来制备。用于研磨用组合物的水溶性聚合物的细节示于表1。

[0073] 尽管表1中未显示,实施例1至12和比较例1至3的研磨用组合物全部包含磺酸固定于其上的5质量%的胶体二氧化硅(平均一次粒径:35nm,平均二次粒径:70nm,平均缔合度:2)。

[0074] 表1

[0075]

|        | 水溶性聚合物           |         |                   |                               |                            |                |
|--------|------------------|---------|-------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------|
|        | 种类               | 分子量     | 含量<br>[质量<br>ppm] | 亲水性<br>基团                     | 亲水性基<br>团的基于<br>每分子的<br>数量 | 聚氧化烯链<br>(Y/N) |
| 比较例 1  | -                | -       | -                 | -                             | -                          | -              |
| 实施例 1  | 普鲁兰              | 200,000 | 5,000             | -OH                           | 2,500                      | N              |
| 实施例 2  | 聚乙二醇             | 400     | 5,000             | -OH<br>-O-                    | 10                         | Y              |
| 实施例 3  | 聚乙二醇             | 1,000   | 5,000             | -OH<br>-O-                    | 25                         | Y              |
| 实施例 4  | 聚甘油              | 310     | 5,000             | -OH<br>-O-                    | 7                          | N              |
| 实施例 5  | 聚甘油              | 750     | 5,000             | -OH<br>-O-                    | 17                         | N              |
| 实施例 6  | 戊醇               | 88      | 5,000             | -OH<br>-O-                    | 1                          | N              |
| 实施例 7  | 聚丙二醇             | 400     | 5,000             | -OH<br>-O-                    | 7                          | Y              |
| 实施例 8  | 聚丙二醇             | 1,000   | 5,000             | -OH<br>-O-                    | 15                         | Y              |
| 实施例 9  | POE 亚烷基二聚甘油醚     | 400     | 200               | -OH<br>-O-                    | 8                          | Y              |
| 实施例 10 | POE 烷基醚          | 350     | 200               | -O-                           | 3                          | Y              |
| 实施例 11 | 单油酸 POE(6)脱水山梨糖醇 | 500     | 200               | -O-                           | 6                          | Y              |
| 实施例 12 | 聚乙烯醇             | 22,000  | 5,000             | -OH                           | 500                        | N              |
| 比较例 2  | 月桂基硫酸铵           | 290     | 200               | -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 1                          | N              |
| 比较例 3  | POE 月桂基醚硫酸三乙醇胺   | 400     | 200               | -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 1                          | Y              |

[0076] 实施例1至12和比较例1至3的研磨用组合物依照分散稳定性进行评价,并将结果示于表2中“分散稳定性”栏。在该栏中,“1”表示制备后立即在研磨用组合物中观察到凝胶化,“2”表示制备后没有立即观察到凝胶化但60℃高温加速条件下储存该研磨用组合物1周后观察到凝胶化,“3”表示甚至在60℃高温加速条件下储存该研磨用组合物1周后未能观察到凝胶化。

[0077] 使用实施例1至12和比较例1至3的各研磨用组合物,图案化的poly-Si/HDP晶片在示于表3的条件下研磨,该图案化的poly-Si/HDP晶片具有200mm直径且包含由多晶硅制成的部分和由用高密度等离子体CVD沉淀的氧化硅制成的部分。进行图案化的晶片的研磨直到暴露多晶硅部分的上表面,其后继续进一步研磨15秒然后停止。

[0078] 将研磨的图案化的晶片用纯水冲洗并通过吹入干燥空气干燥,然后多晶硅部分的水接触角可通过使用可商购的水接触角评价装置的 $\theta/2$ 法来测量。结果示于表2中“水接触角”栏。

[0079] 使用原子力显微镜,将齿的进行量和凹坑的进行量在各研磨的图案化的晶片的区域中测量,在该区域中具有100 $\mu\text{m}$ 宽度的多晶硅部分以100 $\mu\text{m}$ 的间隔形成。结果示于表2中“100 $\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ 区域”栏的“齿的进行量”和“凹坑的进行量”栏。

[0080] 使用原子力显微镜,EOE的进行量和凹坑的进行量在各研磨的图案化的晶片的区域中测量,在该区域中具有0.25 $\mu$ m宽度的多晶硅部分以0.25 $\mu$ m的间隔形成。结果示于表2中“0.25 $\mu$ m/0.25 $\mu$ m区域”栏的“EOE的进行量”和“凹坑的进行量”栏。

[0081] 表2

[0082]

|        | 储存稳定性 | 水接触角(°) | 100 $\mu$ m/100 $\mu$ m 区域 |               | 0.25 $\mu$ m/0.25 $\mu$ m 区域 |               |
|--------|-------|---------|----------------------------|---------------|------------------------------|---------------|
|        |       |         | 齿的进行量<br>(Å)               | 凹坑的进行量<br>(Å) | EOE 的进行量<br>(Å)              | 凹坑的进行量<br>(Å) |
| 比较例 1  | 3     | 59.6    | 167                        | 52            | 211                          | 178           |
| 实施例 1  | 3     | 20.0    | 0                          | 35            | 0                            | 80            |
| 实施例 2  | 3     | 54.9    | 137                        | 39            | 147                          | 104           |
| 实施例 3  | 3     | 53.0    | 82                         | 30            | 106                          | 106           |
| 实施例 4  | 3     | 46.1    | 97                         | 59            | 144                          | 136           |
| 实施例 5  | 3     | 43.5    | 121                        | 62            | 136                          | 119           |
| 实施例 6  | 3     | 56.0    | 127                        | 22            | 92                           | 111           |
| 实施例 7  | 3     | 52.4    | 125                        | 39            | 100                          | 56            |
| 实施例 8  | 3     | 52.8    | 31                         | -20           | 0                            | 0             |
| 实施例 9  | 3     | 53.5    | 61                         | 21            | 59                           | 101           |
| 实施例 10 | 3     | 55.7    | 79                         | 23            | 130                          | 54            |
| 实施例 11 | 3     | 56.5    | 114                        | 13            | 112                          | 78            |
| 实施例 12 | 3     | 32.6    | 31                         | -80           | 0                            | 78            |
| 比较例 2  | 3     | 62.4    | 39                         | 95            | 215                          | 85            |
| 比较例 3  | 3     | 61.1    | 93                         | 172           | 278                          | 75            |

[0083] 表3

[0084]

研磨机：单边CMP研磨机  
 研磨垫片：聚氨酯研磨垫片  
 研磨压力：2psi( $\cong$ 28kPa)  
 表面台板(surface platen)的转速：100rpm  
 研磨用组合物：不循环地持续加入  
 载体的转速：100rpm

[0085] 如表2所示,在使用实施例1至12的研磨用组合物的情况下,研磨后的多晶硅部分的水接触角低于在使用比较例1的不包含水溶性聚合物的研磨用组合物的情况下的水接触角,并发现在这些情况下,齿的进行量和EOE的进行量低于在使用比较例1的研磨用组合物的情况下的进行量。其中,在使用实施例1至3和6至12的研磨用组合物的情况下,除了齿的进行量和EOE的进行量之外,发现凹坑的进行量低于在使用比较例1的研磨用组合物的情况

下的凹坑的进行量。相反地,在使用比较例2和3的研磨用组合物的情况下,研磨后的多晶硅部分的水接触角高于在使用比较例1的研磨用组合物的情况下的水接触角,且在这些情况下,甚至没发现EOE的进行量低于在使用比较例1的研磨用组合物情况下的进行量。

[0086] 实施例13至18和比较例4至8

[0087] 比较例4的研磨用组合物可通过用水稀释二氧化硅溶胶并加入有机酸作为pH调节剂以调节组合物的pH值至3来制备。实施例13至18和比较例4至8的研磨用组合物可通过用水稀释二氧化硅溶胶,向其中加入水溶性聚合物,并加入有机酸以调节组合物的pH值至3来制备。用于研磨用组合物的水溶性聚合物的细节示于表4。

[0088] 虽然未示于表4,实施例13至18和比较例4至8的研磨用组合物全部包含磺酸固定于其上的5质量%的胶体二氧化硅(平均一次粒径:35nm,平均二次粒径:70nm,平均缔合度:2)。

[0089] 表4

[0090]

|        | 水溶性聚合物           |       |                |                |
|--------|------------------|-------|----------------|----------------|
|        | 种类               | 分子量   | 含量<br>(质量 ppm) | 聚氧化烯链<br>(Y/N) |
| 比较例 4  | -                | -     | -              | -              |
| 实施例 13 | 聚乙二醇             | 1,000 | 5,000          | Y              |
| 实施例 14 | 聚丙二醇             | 400   | 5,000          | Y              |
| 实施例 15 | 聚丙二醇             | 1,000 | 5,000          | Y              |
| 实施例 16 | POE 亚烷基二聚甘油醚     | 400   | 200            | Y              |
| 实施例 17 | POE 烷基醚          | 350   | 200            | Y              |
| 实施例 18 | 单油酸 POE(6)脱水山梨糖醇 | 500   | 200            | Y              |
| 比较例 5  | 聚甘油              | 310   | 5,000          | N              |
| 比较例 6  | 聚甘油              | 750   | 5,000          | N              |
| 比较例 7  | 月桂基硫酸铵           | 290   | 200            | N              |
| 比较例 8  | POE 月桂基醚硫酸三乙醇胺   | 400   | 200            | Y              |

[0091] 实施例13至18和比较例4至8的研磨用组合物依照分散稳定性进行评价,且结果示于表5中“分散稳定性”栏。该栏中,“1”表示制备后立即在研磨用组合物中观察到凝胶化,“2”表示制备后未能立即观察到凝胶化但是在60℃高温加速条件下储存研磨用组合物1周后观察到凝胶化,“3”表示甚至在60℃高温加速条件下储存研磨用组合物1周后未能观察到凝胶化。

[0092] 实施例13至18和比较例4至8的研磨用组合物依照每单位面积的胶体二氧化硅吸附水溶性聚合物的分子数来测量如下。即,将研磨用组合物在25℃温度下的环境中静置一天并以20,000rpm进行离心分离2小时,然后回收上清液。使用燃烧催化氧化型有机碳测量仪来测量回收的上清液中有有机碳的总量。分别地,制备除其中不包含胶体二氧化硅外具有与研磨用组合物相同组成的组合物并在25℃温度下的环境中静置一天,以上述同样方法,

使用燃烧催化氧化型有机碳测量仪来测量组合物中有机碳的总量。然后,通过从该值中减去对应的研磨用组合物的回收的上清液中有机碳的总量,来计算吸附于研磨用组合物的胶体二氧化硅上的水溶性聚合物的总量。通过考虑到胶体二氧化硅的表面积和水溶性聚合物的分子量来从该计算的吸附量计算吸附于每单位面积的胶体二氧化硅上的水溶性聚合物的分子数。结果示于表5中的“ $1\mu\text{m}^2$ 的胶体二氧化硅的吸附分子数”。

[0093] 使用实施例13至18和比较例4至8的各研磨用组合物,图案化的poly-Si/HDP晶片在示于表6的条件下研磨,该图案化的poly-Si/HDP晶片具有直径为200mm且包含由多晶硅制成的部分和由用高密度等离子体CVD沉淀的氧化硅制成的部分。进行图案化的晶片的研磨直到暴露多晶硅部分的上表面,其后继续进一步研磨15秒然后停止。

[0094] 使用原子力显微镜,在各研磨的图案化的晶片的区域中测量齿的进行量和凹坑的进行量,在该区域中以 $100\mu\text{m}$ 的间隔形成具有宽度为 $100\mu\text{m}$ 的多晶硅部分。结果示于表5中“ $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ 区域”栏的“齿的进行量”和“凹坑的进行量”栏。

[0095] 使用原子力显微镜,在各研磨的图案化的晶片的区域中测量EOE的进行量和凹坑的进行量,在该区域中以 $0.25\mu\text{m}$ 的间隔形成具有宽度为 $0.25\mu\text{m}$ 的多晶硅部分。结果示于表5中“ $0.25\mu\text{m}/0.25\mu\text{m}$ 区域”栏的“EOE的进行量”和“凹坑的进行量”栏。

[0096] 表5

[0097]

|        | 储存稳定性 | $1\mu\text{m}^2$ 胶体二氧化硅的吸附的分子数 | 100 $\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ 区域 |           | 0.25 $\mu\text{m}/0.25\mu\text{m}$ 区域 |           |
|--------|-------|--------------------------------|-------------------------------------|-----------|---------------------------------------|-----------|
|        |       |                                | 齿的进行量(Å)                            | 凹坑的进行量(Å) | EOE 的进行量(Å)                           | 凹坑的进行量(Å) |
| 比较例 4  | 3     | -                              | 167                                 | 52        | 211                                   | 178       |
| 实施例 13 | 3     | 7,025                          | 82                                  | 30        | 106                                   | 106       |
| 实施例 14 | 3     | 7,477                          | 125                                 | 39        | 100                                   | 56        |
| 实施例 15 | 3     | 15,926                         | 31                                  | -20       | 0                                     | 0         |
| 实施例 16 | 3     | 65,756                         | 61                                  | 21        | 59                                    | 101       |
| 实施例 17 | 3     | 27,368                         | 79                                  | 23        | 130                                   | 54        |
| 实施例 18 | 3     | 48,426                         | 114                                 | 13        | 112                                   | 78        |
| 比较例 5  | 3     | 0                              | 97                                  | 59        | 144                                   | 136       |
| 比较例 6  | 3     | 0                              | 121                                 | 62        | 136                                   | 119       |
| 比较例 7  | 3     | 4,558                          | 39                                  | 95        | 215                                   | 85        |
| 比较例 8  | 3     | 1,669                          | 93                                  | 172       | 278                                   | 75        |

[0098] 表6

[0099]

研磨机：单边 CMP 研磨机  
研磨垫片：聚氨酯研磨垫片  
研磨压力：2psi( $\cong$ 28kPa)  
台板(platen)的转速：100rpm  
研磨用组合物：不循环地持续加入  
载体的转速：100rpm

[0100] 如表5所示,发现在使用其中以基于 $1\mu\text{m}^2$ 胶体二氧化硅的表面积吸附5,000个以上水溶性聚合物的分子的实施例13至18的研磨用组合物的情况下,齿的进行量、EOE的进行量,和凹坑的进行量低于在使用不包含水溶性聚合物的比较例4的研磨用组合物的情况下的进行量。相反地,没发现在使用其中以基于 $1\mu\text{m}^2$ 胶体二氧化硅的表面积吸附少于5,000个水溶性聚合物的分子的比较例5至8的研磨用组合物的情况下,齿的进行量、EOE的进行量,或凹坑的进行量低于在使用比较例4的研磨用组合物的情况下的进行量。