



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101802116 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 12

(21) 申请号 200880108217. 7

(22) 申请日 2008. 09. 19

(30) 优先权数据

60/974, 328 2007. 09. 21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 03. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/010897 2008. 09. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/042073 EN 2009. 04. 02

(73) 专利权人 卡伯特微电子有限公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 史蒂文·格鲁姆比恩 李守田

威廉·沃德 潘卡耶·辛格

杰弗里·戴萨德

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

(51) Int. Cl.

C09G 1/02 (2006. 01)

C09K 3/14 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5767016 A, 1998. 07. 16, 摘要, 第 1 栏第 65 行 - 第 5 栏第 44 行.

US 6910952 B2, 2005. 06. 28, 第 7 栏第 36-66 行.

审查员 朱黎黎

权利要求书1页 说明书18页

(54) 发明名称

利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和经化合物处理的研磨剂颗粒。

1. 对基材进行化学-机械抛光的方法,所述方法包括:

(i) 使基材与化学-机械抛光组合物接触,所述抛光组合物包含:

(a) 液体载体,

(b) 悬浮于所述液体载体中的研磨剂,其中所述研磨剂包括具有经选自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-苄乙烯基甲基)-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、磷硅烷化合物和铈硅烷化合物的化合物处理的表面的胶体二氧化硅颗粒,和

(c) 选自膦酸和含硼酸的酸,

(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,其中该基材包括至少一个氧化硅层和至少一个氮化硅层,而且,其中氮化硅层被从所述基材相对于氧化硅层选择性地移除以抛光所述基材。

2. 权利要求1的方法,其中,a) 所述抛光组合物具有1.5至5的pH;和/或b) 所述酸选自氨基三(亚甲基膦酸)和1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸。

3. 权利要求1的方法,其中,所述抛光组合物具有3.5至6的pH。

4. 对基材进行化学-机械抛光的方法,所述方法包括:

(i) 使基材与化学-机械抛光组合物接触,所述抛光组合物包含:

(a) 液体载体,和

(b) 悬浮于所述液体载体中的研磨剂,其中所述研磨剂包括具有经选自季氨基硅烷化合物、二足氨基硅烷化合物及其组合的化合物处理的表面的金属氧化物颗粒或胶体二氧化硅颗粒,

(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,其中该基材包括至少一个氮化硅层,而且,其中氮化硅层被从所述基材移除以抛光所述基材。

5. 权利要求4的方法,其中以下的任何一种或多种适用:a) 所述研磨剂为胶体二氧化硅颗粒;b) 所述抛光组合物具有7至9的pH;c) 所述基材包含至少一个氧化硅层,其中氮化硅层被从所述基材相对于氧化硅层选择性地移除以抛光所述基材。

利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）基材表面的组合物和方法在本领域中是公知的。抛光组合物（也称为抛光浆料、CMP 浆料和 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、二氧化锗、氧化铝、氧化锆和氧化锡。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（CMP）的方法。抛光组合物通常连同抛光垫（例如抛光布或圆盘）一起使用。合适的抛光垫描述于美国专利 6,062,968、6,117,000 和 6,126,532（它们公开了具有开孔型多孔网络的烧结聚氨酯抛光垫的使用）以及美国专利 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形成有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使晶体管以化学和物理方式连接至该基材。所述晶体管和层被主要由某种形式的氧化硅（ SiO_2 ）形成的层间电介质（ILD）隔开。通过使用公知的多级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）、以及它们的各种组合。此外，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，使用化学-机械抛光以使金属层或薄膜的表面平坦化。已知 CMP 组合物中的许多仅适于有限的目的。然而，对于晶片制造中所使用的绝缘材料，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以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以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）的移除速率以满足特定器件的抛光要求的方法和组合物。本发明提供这样的经改善的抛光方法和组合物。本发明的这些和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) 悬浮于该液体载体中的研磨剂，其中该研磨剂包括具有经选自氨基硅烷化合物、磷硅烷化合物和铈硅烷化合物的化合物处理的表面的金属氧化物颗粒，和 (c) 选自磷酸和含硼酸（boron containing acid）的酸；(ii) 使该抛光组合物相对于该基材移动；和 (iii) 磨除该基材的至少一部分以抛光该基材。

[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)液体载体和(b)悬浮于该液体载体中的研磨剂,其中该研磨剂包括具有经选自季(quaternary)氨基硅烷化合物、二足(dipodal)氨基硅烷化合物及其组合的化合物处理的表面的金属氧化物颗粒,(ii)使该抛光组合物相对于该基材移动,和(iii)磨除该基材的至少一部分以抛光该基材。

[0007] 本发明进一步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,其中该研磨剂包括具有经选自氨基硅烷化合物、磷硅烷化合物和铈硅烷化合物的化合物处理的表面的金属氧化物颗粒,和(c)选自磷酸和含硼酸的酸。

[0008] 本发明另外提供用于抛光基材的化学-机械抛光组合物,其包含(a)液体载体和(b)悬浮于该液体载体中的研磨剂,其中该研磨剂包括具有经选自季氨基硅烷化合物、二足氨基硅烷化合物及其组合的氨基硅烷化合物处理的表面的金属氧化物颗粒。

[0009] 本发明还包括用于抛光基材的化学-机械抛光组合物,其包含:液体载体和悬浮于该液体载体中的研磨剂,其中该研磨剂包括具有经选自氨基硅烷化合物、磷硅烷化合物和铈硅烷化合物的化合物处理的表面的金属氧化物颗粒,其中所述经处理的研磨剂颗粒具有2%至50%的可用硅烷醇表面覆盖率(surface coverage of the available silanols)。

具体实施方式

[0010] 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。所述抛光组合物包含(a)液体载体和(b)悬浮于所述液体载体中的研磨剂,其中所述研磨剂包括具有经选自如下的化合物处理的表面的金属氧化物颗粒:氨基硅烷化合物(例如氨基硅烷化合物、二足氨基硅烷化合物)、磷硅烷化合物、铈硅烷化合物、及其组合。所述组合物还可包含选自磷酸和含硼酸的酸。此外,所述组合物可包含经处理的研磨剂颗粒,其中这些颗粒具有2%至50%的可用硅烷醇表面覆盖率。所述方法包括使基材与所述化学-机械抛光组合物接触,使所述抛光组合物相对于所述基材移动,以及磨除所述基材的至少一部分以抛光所述基材。

[0011] 所述抛光方法可进一步包括使所述基材与抛光垫(例如,抛光表面)接触,所述抛光垫相对于该基材移动,其间有所述抛光组合物。所述抛光垫可为任何合适的抛光垫,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。

[0012] 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。

[0013] 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道运动。本领域技术人员会容易地明白许多其它的变型。

[0014] 抛光组合物含有研磨剂,该研磨剂合意地悬浮于液体载体(例如,水)中。该研磨剂通常为颗粒形式。优选地,该研磨剂包括二氧化硅颗粒(尤其是胶体二氧化硅颗粒)、基本上由二氧化硅颗粒(尤其是胶体二氧化硅颗粒)组成、或者由二氧化硅颗粒(尤其是胶体二氧化硅颗粒)组成。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。

[0015] 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 EKA Chemicals 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。

[0016] 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 5nm 或更大(例如,10nm 或更大、15nm 或更大、20nm 或更大、或者 30nm 或更大)的平均粒度。研磨剂颗粒可具有 150nm 或更小(例如,130nm 或更小、80nm 或更小、50nm 或更小、或者 30nm 或更小)的平均粒度。因此,研磨剂颗粒可具有 10nm 至 150nm(例如,20nm 至 130nm、15nm 至 100nm、20nm 至 80nm、或者 20nm 至 60nm)的平均粒度。

[0017] 抛光组合物中可存在任何合适的量的研磨剂。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)的研磨剂。更通常而言,抛光组合物中存在 0.1 重量%或更多(例如,0.2 重量%或更多、0.3 重量%或更多、0.6 重量%或更多、1 重量%或更多、或者 2 重量%或更多)的研磨剂。抛光组合物中研磨剂的量通常为 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,抛光组合物中研磨剂的量为 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 5 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%)。

[0018] 用至少一种硅烷化合物、氨基硅烷化合物、磷硅烷化合物或铈硅烷化合物处理研磨剂。合适的硅烷化合物包括伯氨基硅烷、仲氨基硅烷、叔氨基硅烷、季氨基硅烷和二足氨基硅烷。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、双(2-羟基乙基)-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-苯乙基)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、和双(三烷氧基甲硅烷基丙基) 胺。上面的氨基硅烷化合物中的烷氧基可被其它可水解的基团(例如, 卤化物、胺和羧酸根) 取代。优选地, 该硅烷为二足的或三足的(tripodal)。硅烷化合物的选择部分地取决于正被抛光的基材的类型。

[0019] 优选地, 经处理的研磨剂颗粒具有与未经处理的研磨剂颗粒相同的粒度或比未经处理的研磨剂颗粒稍大的粒度。经处理的研磨剂颗粒的粒度的任何增加优选为未经处理的颗粒的粒度的 2 倍或更小(例如, 未经处理的颗粒的粒度的 1.7 倍或更小、未经处理的颗粒的粒度的 1.4 倍或更小、或未经处理颗粒的粒度的 1.2 倍或更小)。例如, 经处理的研磨剂颗粒的平均粒度为 5nm 或更大(例如, 10nm 或更大、15nm 或更大、20nm 或更大、或者 30nm 或更大)。经处理的研磨剂颗粒的平均粒度可为 150nm 或更小(例如, 130nm 或更小、80nm 或更小、50nm 或更小、或者 30nm 或更小)。因此, 经处理的研磨剂颗粒的平均粒度可为 10nm 至 150nm(例如, 20nm 至 130nm、15nm 至 100nm、20nm 至 80nm、或者 20nm 至 60nm)。

[0020] 可使用任何合适的处理研磨剂的方法, 其中的许多是本领域技术人员已知的。例如, 可在将研磨剂与抛光组合物的其它组分混合之前, 用氨基硅烷化合物对研磨剂进行处理, 或者可将氨基硅烷与研磨剂同时添加至抛光组合物的其它组分中的一些或全部中。

[0021] 优选地, 用其对颗粒进行处理的硅烷不覆盖该颗粒上可用硅烷醇位点中的所有位点。通常, 经处理的研磨剂颗粒具有 2% 或更高(例如, 4% 或更高、8% 或更高) 的可用硅烷醇表面覆盖率。经处理的研磨剂颗粒优选具有 50% 或更低(例如, 30% 或更低、20% 或更低、或者 10% 或更低) 的可用硅烷醇表面覆盖率。优选地, 经处理的研磨剂颗粒具有 2% 至 50% (例如, 2% 至 30%、2% 至 20%、或 4% 至 15%) 的可用硅烷醇表面覆盖率。可使用针对二氧化硅的 5 个 SiOH/nm^2 的典型值及二氧化硅的 BET 表面积来估算表面硅烷醇浓度。

[0022] 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 30ppm 或更多(例如, 50ppm 或更多、100ppm 或更多、200ppm 或更多、300ppm 或更多、400ppm 或更多、或 500ppm 或更多) 的氨基硅烷化合物。抛光组合物优选包含 2000ppm 或更少(例如, 1000ppm 或更少、800ppm 或更少、或 600ppm 或更少) 的氨基硅烷化合物。优选地, 抛光组合物包含 50ppm 至 2000ppm(例如, 100ppm 至 1000ppm、200ppm 至 800ppm、250ppm 至 700ppm、或者 275ppm 至 600ppm) 的氨基硅烷化合物。

[0023] 颗粒的 ζ 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。若研磨剂为二氧化硅, 则在用氨基硅烷化合物对研磨剂进行处理之前, 其在 2 至 3 的 pH 下的 ζ 电势为零。在用氨基硅烷化合物处理后, 经处理的研磨剂颗粒具有正的电荷, 从而具有正的 ζ 电势。通常, 经处理的研磨剂颗粒的 ζ 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)。经处理的研磨剂颗粒的 ζ 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, 经处理的研磨剂颗粒的 ζ 电势为 5mV 至 50mV(例如, 10mV 至 45mV、15mV 至 40mV、或者 20mV 至 40mV)。

[0024] 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(更优选去离子水)、基本上由水(更优选去离子水)组成、或者由水(更优选去离子水)组成。

[0025] 抛光组合物还可含有酸, 该酸可为任何合适的酸。所使用的酸部分地取决于正被抛光的基材的类型。例如, 该酸可为邻苯二甲酸、硝酸、含硼酸(例如, 硼酸)、或含磷酸(例如, 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)、磷酸)、或其组合。该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 10ppm 或更多(例如, 20ppm 或更多、30ppm 或更多、50ppm 或更多、100ppm 或更多、150ppm 或更多、300ppm 或更多、或者 500ppm 或更多)的酸。抛光组合物优选包含 3000ppm 或更少(例如, 2000ppm 或更少、1500ppm 或更少、或者 1000ppm 或更少)的酸。优选地, 抛光组合物包含 10ppm 至 3000ppm(例如, 20ppm 至 2000ppm、30ppm 至 1500ppm、50ppm 至 1000ppm、或者 100ppm 至 1000ppm)的酸。优选的酸部分地取决于抛光组合物的 pH。

[0026] 抛光组合物还可包含氧化剂, 该氧化剂可为用于将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、羟胺盐、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、过氧乙酸、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。

[0027] 抛光组合物(具体而言, 具有任何溶解或悬浮于其中的组分的液体载体)可具有任何合适的 pH。抛光组合物的 pH 可小于 9(例如, 为 8 或更低、7 或更低、6 或更低、5 或更低、4.5 或更低、或者 4 或更低)。抛光组合物的 pH 可为 1 或更高(例如, 1.5 或更高、3 或更高、4 或更高、5 或更高、7 或更高、或者 8 或更高)。该 pH 可为例如 1 至 7(例如, 1.5 至 6、1.5 至 5、或者 2 至 4)。该 pH 可为例如 3 至 8(例如, 3.5 至 6、或者 4.5 至 6.5)。该 pH 可为例如 7 至 9(例如, 7.5 至 8.5)。

[0028] 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、氨基酸等。缓冲剂的能力取决于例如其 pKa(酸离解常数的负对数)和浓度的因素。为了最佳缓冲, 优选缓冲剂具有在抛光组合物的 pH 的 1 个单位内的 pKa。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, 例如在本文中所描述的范围内的 pH 值。

[0029] 优选抛光组合物具有低的电导率。电导率是物质的描述其转移电荷的能力的性质。在电解溶液中, 由溶液(例如酸、碱和盐)中的离子携带电流。抛光组合物中的电导率优选为 1500 μ S/cm 或更低(例如, 900 μ S/cm 或更低、600 μ S/cm 或更低、或者 300 μ S/cm 或

更低)。抛光组合物中的电导率优选为 $30\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 或更高(例如, $60\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 或更高、 $100\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 或更高)。优选地,抛光组合物中的电导率优选为 $30\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 至 $1500\ \mu\text{S}/\text{cm}$ (例如, $30\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 至 $900\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 、 $60\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 至 $600\ \mu\text{S}/\text{cm}$)。

[0030] 抛光组合物任选地包含腐蚀抑制剂(即,成膜剂)。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,腐蚀抑制剂为唑(azole)化合物。抛光组合物中所用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 0.001 重量%至 2 重量%)。

[0031] 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被移除的基材层的类型。

[0032] 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、以及其单盐、二盐及三盐;邻苯二甲酸盐包括邻苯二甲酸、以及其单盐(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)。

[0033] 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,乙烯基丙烯酸酯和苯乙烯丙烯酸酯),其聚合物、共聚物和寡聚物,以及其盐。

[0034] 抛光组合物可包含表面活性剂和/或流变调节剂,包括粘度增强剂和凝结剂(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。优选的非离子表面活性剂含有聚醚部分。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%)。

[0035] 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,基于硅的消泡剂和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。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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。本文中所用术语“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。

[0039] 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的两个容器组合、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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 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。该基材可包括多个层,例如绝缘层、导电层。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、氟化有机聚合物或任何其它合适的高- κ 或低- κ 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,或者基本上由氧化硅、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 (thermal oxide)、未掺杂的硅酸盐玻璃、碳掺杂氧化硅 (CDO)、氟掺杂氧化硅 (FSG)、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。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、钽、钛、钇、铜、铝。

[0046] 本发明的方法尤其可用于抛光包括至少一个氧化硅层的基材。该氧化硅层可以 100 Å/分钟或更高 (例如,300 Å/分钟或更高、400 Å/分钟或更高、500 Å/分钟或更高、600 Å/分钟或更高、或者 800 Å/分钟或更高) 的速率被移除。该氧化硅层可以 5000 Å/分钟或更低 (例如,3000 Å/分钟或更低、2000 Å/分钟或更低、1000 Å/分钟或更低、800 Å/分钟或更低、或者 500 Å/分钟或更低) 的速率被移除。因此,该氧化硅层可以 200 Å/分钟至 5000 Å/分钟 (例如,300 Å/分钟至 2000 Å/分钟、600 Å/分钟至 5000 Å/分钟、400 Å/分钟至 1500 Å/分钟、500 Å/分钟至 1000 Å/分钟、或者 500 Å/分钟至 800 Å/分钟) 的速率从基材移除。

[0047] 本发明的方法还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 100 Å/分钟或更高 (例如,300 Å/分钟或更高、400 Å/分钟或更高、500 Å/分钟或更高、600 Å/分钟或更高、或者 800 Å/分钟或更高) 的速率被移除。该氮化硅层可以 3000 Å/分钟或更低 (例如,2000 Å/分钟或更低、1500 Å/分钟或更低、1000 Å/分钟或更低、800 Å/分钟或更低、或者 500 Å/分钟或更低) 的速率被移除。因此,该氮化硅层可以 100 Å/分钟至 3000 Å/分钟 (例如,100 Å/分钟至 2000 Å/分钟、100 Å/分钟至 1500 Å/分钟、200 Å/分钟至 1500 Å/分钟、300 Å/分钟至 1000 Å/分钟、或者 500 Å/分钟至 800 Å/分钟) 的速率从基材移除。

[0048] 该基材可包括至少一个氮化硅层和至少一个氧化硅层,其中相对于氮化硅层选择性移除氧化硅层,其中相对于氧化硅层选择性地移除氮化硅层,或者其中相对于氧化硅

层以类似速率移除氮化硅层。

[0049] 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。以下实施例中所有数据均是在 Logitech 抛光机上使用 IC 1000 垫和 1.6 英寸晶片在 28kPa(4psi) 的抛光下压力下产生的。

[0050] 实施例 1

[0051] 该实施例展示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 pH 对氧化硅和氮化硅的移除速率的影响。

[0052] 用 10 种不同的抛光组合物抛光 TEOS 晶片、BPSG 晶片和氮化硅晶片。各抛光组合物均含有 1 重量%的经 300ppm 氨基丙基三乙氧基硅烷处理的胶体二氧化硅。对于抛光组合物 1A-1J,使氨基丙基三乙氧基硅烷与水混合 30 分钟,随后添加二氧化硅,并将所得分散液搅拌 2 小时。对于抛光组合物 1G-1J,在添加所述硅烷之前用硝酸将 pH 调节至 4。随后,除了不含有任何额外的硝酸的抛光组合物 1A 和 1G 之外,用硝酸将各抛光组合物的 pH 调节至目标 pH。各抛光组合物的 pH 示于表 1 中。

[0053] 针对各抛光组合物测定氮化硅移除速率($\text{\AA}/\text{分钟}$)和 TEOS 和 BPSG 晶片二者的氧化硅移除速率($\text{\AA}/\text{分钟}$),且结果示于表 1 中。

[0054] 表 1

[0055]

抛光组合物	pH	氧化硅移除速率 ($\text{\AA}/\text{分钟}$) (TEOS)	氧化硅移除速率($\text{\AA}/\text{分钟}$) (BPSG)	氮化硅移除速率($\text{\AA}/\text{分钟}$)
1A	8.33	1826	4048	40
1B	6.06	2282	4010	42
1C	4.91	2233	4259	16
1D	4.4	14	3759	11
1E	3.52	14	3743	7
1F	4.02	77	-	10
1G	5.73	1890	-	104
1H	4.24	1343	-	20
1I	5.1	2217	-	41
1J	3.76	441	-	22

[0056] 由表 1 中所示的数据明显看出,可调节抛光组合物的 pH 以改变氧化硅和氮化硅两者的抛光速率。

[0057] 实施例 2

[0058] 该实施例展示含有酸和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 pH 对氧化硅和氮化硅的移除速率的影响。

[0059] 用 22 种不同的抛光组合物抛光 TEOS 晶片和氮化硅晶片。抛光组合物 2A-2M 含有 1 重量%的经 300ppm 氨基丙基三乙氧基硅烷处理的胶体二氧化硅 (50nm)。抛光组合物 2N-2Q 含有 1 重量%的未经处理的胶体二氧化硅。抛光组合物 2R-2V 含有 1 重量%的经 250ppm 双(三烷氧基甲硅烷基丙基)胺处理的胶体二氧化硅 (35nm)、1% 过氧化氢和硝酸, 该硝酸用来将 pH 调节至下文表 2 中所示的 pH。各抛光组合物的 pH 和添加至各组合物中的酸的类型和量示于表 2 中。

[0060] 针对各抛光组合物测定氧化硅移除速率 ($\text{\AA}/\text{分钟}$) 和氮化硅移除速率 ($\text{\AA}/\text{分钟}$), 且结果示于表 2 中。

[0061] 表 2

[0062]

抛光组合物	pH	酸浓度	氧化硅移除速率 ($\text{\AA}/\text{分钟}$)	氮化硅移除速率 ($\text{\AA}/\text{分钟}$)
2A	8.1	40 ppm Dequest 2010	1152	55
2B	8.1	10 ppm 磷酸	1215	63
2C	5	118 ppm 磷酸	1977	41
2D	3.5	183 ppm 磷酸	26	25
2E	2.33	750 ppm 磷酸	23	47
2F	7.91	50 ppm Dequest 2000	1322	77
2G	4.96	270 ppm Dequest 2000	326	314
2H	3.92	250 ppm Dequest 2000	258	486
2I	2.35	1000 ppm Dequest 2000	545	726
2J	7.95	38 ppm 邻苯二甲酸	1152	56
2K	3.85	291 ppm 邻苯二甲酸	75	16
2L	2.92	790 ppm 邻苯二甲酸	4	9
2M	2.9	946 ppm 邻苯二甲酸	29	10
2N	7.5	15 ppm 硝酸	8	0

[0063]

2O	5	20 ppm 硝酸	31	1
2P	3.5	60 ppm 硝酸	84	368
2Q	2.5	220 ppm 硝酸	380	62
2R	6.0	300 ppm 硼酸	1645	-
2S	5.0	300 ppm 硼酸	1198	-
2T	4.0	300 ppm 硼酸	1174	-
2U	3.0	300 ppm 硼酸	677	-
2V	2.2	300 ppm 硼酸	381	-

[0064] 由表 2 中所示数据明显看出,可使用若干种不同的酸来调节抛光组合物的 pH 以选择性地移除氧化硅或氮化硅。

[0065] 实施例 3

[0066] 该实施例展示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 pH 和酸浓度对氧化硅和氮化硅的移除速率的影响。

[0067] 用 15 种不同的抛光组合物抛光 TEOS 晶片和氮化硅晶片。所述抛光组合物中的每一种均含有 1 重量%的经 300ppm 氨基丙基三乙氧基硅烷处理的胶体二氧化硅。在添加所述硅烷之前将抛光组合物 3A-3D 的 pH 调节至 9,且在添加所述硅烷之前抛光组合物 3E-3O 的 pH 为 7.5。各抛光组合物的最终 pH 和添加至各组合物中的 1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸(DEQUEST 2010)的量示于表 3 中。

[0068] 针对各抛光组合物测定氧化硅移除速率($\text{\AA}/\text{分钟}$)和氮化硅移除速率($\text{\AA}/\text{分钟}$),且结果示于表 3 中。

[0069] 表 3

[0070]

抛光组合物	pH	DEQUEST 2010 浓度 (ppm)	氧化硅移除速率($\text{\AA}/\text{分钟}$)	氮化硅移除速率($\text{\AA}/\text{分钟}$)	ζ 电势 (mV)
3A	9.14	0	91	0	-27
3B	8.06	50	735	11	3
3C	7.21	100	998	72	15
3D	6.64	150	1237	148	18
3E	8.43	0	331	39	35

[0071]

3F	8.15	23	1008	24	35
3G	7.43	49	859	48	35
3H	6.73	106	1104	109	36
3I	6.16	163	1378	167	34
3J	5.13	196	1180	268	39
3K	4.09	223	1130	461	23
3L	3.05	272	800	575	31
3M	2.81	372	1050	675	-
3N	2.5	820	652	759	-
3O	2.27	1578	543	809	-

[0072] 由表3中所示数据明显看出,本发明的抛光组合物的pH可使用不同浓度的酸进行调节以选择性地移除氧化硅或氮化硅。

[0073] 实施例4

[0074] 该实施例展示含有经氨基硅烷化合物处理的胶体二氧化硅颗粒和含磷酸的抛光组合物对氧化硅和氮化硅的移除速率的影响。

[0075] 用4种不同的抛光组合物抛光TEOS晶片和氮化硅晶片。所述抛光组合物中的每一种均含有3重量%的经800ppm氨基烷基硅氧烷处理的胶体二氧化硅。将硝酸添加至抛光组合物4A和4C中以将pH调节至2.2。各抛光组合物的pH和添加至各组合物中的酸的类型和量示于表4中。

[0076] 针对各抛光组合物测定氧化硅移除速率($\text{\AA}/\text{分钟}$)和氮化硅移除速率($\text{\AA}/\text{分钟}$),且结果示于表4中。

[0077] 表4

[0078]

抛光组合物	pH	酸浓度	氧化硅移除速率($\text{\AA}/\text{分钟}$)	氮化硅移除速率($\text{\AA}/\text{分钟}$)
4A	2.2	7.28 mM DEQUEST 2000	605	970
4B	3.2	7.28 mM DEQUEST 2000	1170	964
4C	2.2	7.28 mM DEQUEST 2010	539	1023

[0079]

4D	3.2	7.28 mM DEQUEST 2010	1620	989
----	-----	-------------------------	------	-----

[0080] 由表 4 中所示数据明显看出,可调节抛光组合物中所使用的 pH 和酸的类型以选择性地移除氧化硅或氮化硅。

[0081] 实施例 5

[0082] 该实施例展示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对氧化硅和氮化硅的移除速率的影响。

[0083] 用 12 种不同的抛光组合物抛光 TEOS 晶片和氮化硅晶片。所述抛光组合物中的每一种均含有经氨基丙基三乙氧基硅烷处理的胶体二氧化硅和 1000ppm 1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸 (DEQUEST 2010)。添加至各组合物中的氨基丙基三乙氧基硅烷和胶体二氧化硅的量以及各组合物的 pH 示于表 5 中。

[0084] 针对各抛光组合物测定氧化硅移除速率 ($\text{\AA}/\text{分钟}$) 和氮化硅移除速率 ($\text{\AA}/\text{分钟}$),且结果示于表 5 中。

[0085] 表 5

[0086]

抛光组合物	pH	二氧化硅(重量 %)	氨基丙基三乙氧基硅烷 (ppm)	氧化硅移除速率($\text{\AA}/\text{分钟}$)	氮化硅移除速率($\text{\AA}/\text{分钟}$)	ζ 电势 (mV)
5A	2.36	1	150	397	771	29.4
5B	2.35	1	240	653	787	29.3
5C	2.37	1	300	821	822	28.6
5D	2.35	1	360	869	782	31.3
5E	2.43	1	420	929	829	30.9
5F	2.47	1	500	776	798	30.2
5G	2.32	0.5	120	420	694	22.8
5H	2.34	0.5	150	637	728	31.9
5I	2.31	0.5	180	676	753	30.5
5J	2.55	3	720	1451	954	29.1
5K	2.64	3	900	1586	927	29.5
5L	2.73	3	1080	1505	912	36.6

[0087] 由表 5 中所示数据明显看出,氧化硅移除速率随着氨基丙基三乙氧基硅烷的量的增加(直至至少为 500ppm 的浓度)而增大。氨基丙基三乙氧基硅烷的浓度对氮化硅移除速率的影响相对较小。氧化硅移除速率和氮化硅移除速率二者均随抛光组合物中胶体二氧

化硅浓度的增加而增大。

[0088] 实施例 6

[0089] 该实施例展示含有经氨基硅烷化合物处理的二氧化硅颗粒的抛光组合物对氧化硅和氮化硅的移除速率的影响。

[0090] 用 18 种不同的抛光组合物抛光 TEOS 晶片和氮化硅晶片。所述抛光组合物中的每一种均含有 3 重量%的经氨基丙基三乙氧基硅烷处理的二氧化硅和 1500ppm 1- 羟基亚乙基-1,1- 二膦酸 (DEQUEST 2010)。二氧化硅颗粒的类型和添加至各组合物中的氨基丙基三乙氧基硅烷的量以及所述颗粒的 ζ 电势示于表 6 中。

[0091] 针对各抛光组合物测定氧化硅移除速率 ($\text{\AA}/\text{分钟}$) 和氮化硅移除速率 ($\text{\AA}/\text{分钟}$)，且结果示于表 6 中。

[0092] 表 6

[0093]

抛光组合物	二氧化硅类型	氨基丙基三乙氧基硅烷 (ppm)	氧化硅移除速率($\text{\AA}/\text{分钟}$)	氮化硅移除速率($\text{\AA}/\text{分钟}$)	ζ 电势 (mV)
6A	46nm 胶态溶胶凝胶	300	761		-
6B	46nm 胶态溶胶凝胶	600	905	1147	36
6C	46nm 胶态溶胶凝胶	0	629		-
6D	50nm 胶态硅酸盐离子交换	300	508		-
6E	50nm 胶态硅酸盐离子交换	600	1309	816	32
6F	50nm 胶态硅酸盐离子交换	0	297		-
6G	80nm 胶态硅酸	300	612		-

[0094]

	盐离子交换				
6H	80nm 胶态硅酸 盐离子交换	600	1022	969	40
6I	80nm 胶态硅酸 盐离子交换	0	542		-
6J	150nm 热解	300	207		-
6K	150nm 热解	600	279	132	34
6L	150nm 热解	0	179		-
6M	47nm 胶态硅酸 盐离子交换	300	398		-
6N	47nm 胶态硅酸 盐离子交换	600	633	805	30
6O	47nm 胶态硅酸 盐离子交换	0	209		-
6P	32nm 胶态硅酸 盐离子交换	300	813		-
6Q	32nm 胶态硅酸 盐离子交换	600	1458	597	30
6R	32nm 硅酸盐离 子交换	0	887		-

[0095] 由表 6 中所示数据明显看出,对使用溶胶凝胶方法合成的胶体二氧化硅颗粒和使用硅酸盐离子交换合成的 46nm、50nm 和 80nm 胶体二氧化硅颗粒的处理在抛光氧化硅基材方面是有效的,而热解二氧化硅颗粒在抛光氧化硅基材方面并非如此有效。当使用足够浓度的氨基硅烷处理 32nm 胶体二氧化硅颗粒时,该颗粒在抛光氧化硅基材方面是有效的。

[0096] 实施例 7

[0097] 该实施例展示含有经氨基硅烷化合物处理的二氧化硅颗粒的抛光组合物对氧化硅的移除速率的影响。

[0098] 用 7 种不同的抛光组合物抛光 TEOS 晶片。所述抛光组合物中的每一种均用硝酸调节至 5.1 的 pH 且含有经氨基丙基三乙氧基硅烷处理的胶体二氧化硅。添加至各组合物中的胶体二氧化硅的量示于表 7 中。

[0099] 针对各抛光组合物测定氧化硅移除速率 ($\text{\AA}/\text{分钟}$),且结果示于表 7 中。

[0100] 表 7

[0101]

抛光组合物	二氧化硅 (重量%)	氧化硅移除速率 (Å/分钟)	ζ 电势(mV)
7A	10	2677	34
7B	6	2457	36
7C	4	2530	37
7D	2	2656	32
7E	1	2525	-
7F	0.5	2445	-
7G	0.2	1741	-

[0102] 由表 7 中所示数据明显看出,氧化硅移除速率随胶体二氧化硅的量增加(直至 2 重量%胶体二氧化硅)而增大。

[0103] 实施例 8

[0104] 该实施例展示含有经各种量的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经处理的颗粒的平均粒度和经处理的颗粒上可用硅烷醇的表面覆盖率。

[0105] 所述抛光组合物中的每一种均如实施例 5 中所述那样制备。添加至各组合物中的氨基丙基三乙氧基硅烷和胶体二氧化硅的量和各组合物的 pH 示于表 8 中。经处理的颗粒的尺寸在 5 天后使用 Malvern HS 3000 测量。留在溶液中的硅烷在 5 天后通过如下测量:将浆料离心和通过用氨基甲酸 6-氨基喹啉基-N-羟基琥珀酰亚氨基酯(由 Waters 制造的 AccQ Tag)使氨基硅烷上的伯胺进行衍生并使用反相 HPLC 进行定量来分析浓缩物。所述经处理的颗粒上硅烷的量计算为添加至抛光组合物中的硅烷的量减去处理后残留在溶液中的硅烷的量之间的差。表面覆盖率为经处理的颗粒表面上硅烷的量除以颗粒表面上硅烷醇的量且表示为百分数。通过测量二氧化硅的 BET 表面积 ($117\text{m}^2/\text{g}$) 并使用针对胶体二氧化硅的 5 个硅烷醇/ nm^2 的典型硅烷醇密度来确定颗粒表面上的硅烷醇的数量。

[0106] 针对各抛光组合物测定颗粒的平均粒度、颗粒上硅烷的量和颗粒的表面覆盖率,且结果示于表 8 中。

[0107] 表 8

[0108]

抛光组合物	pH	二氧化硅(重量%)	氨基丙基三乙氧基硅烷(ppm)	平均粒度(nm)	颗粒上的硅烷(ppm)	表面覆盖率(%)
8A	2.36	1	150	50	116	5%
8B	2.35	1	240	49	175	8%
8C	2.37	1	300	50	212	10%

8D	2.35	1	360	54	239	11%
8E	2.43	1	420	64	309	14%
8F	2.47	1	500	129	309	14%
8G	2.32	0.5	120	50	86	8%
8H	2.34	0.5	150	50	95	9%
8I	2.31	0.5	180	51	119	11%
8J	2.55	3	720	53	570	9%
8K	2.64	3	900	57	687	11%
8L	2.73	3	1080	110	809	13%

[0109] 由表 8 中所示数据明显看出,当氨基丙基三乙氧基硅烷的量相对于二氧化硅的量增加时,颗粒上的表面覆盖百分率增大。粒度在较低的硅烷浓度下保持相对稳定,但随着硅烷水平相对于二氧化硅的量的提高而增大。

[0110] 实施例 9

[0111] 该实施例展示经处理的粒度和含有经不同量的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所添加的硅烷除以颗粒表面上硅烷醇的数量的值对氧化硅移除速率的影响。

[0112] 所述抛光组合物中的每一种均含有 0.3% 的经双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺处理的胶体二氧化硅(45nm)、100ppm 硼酸并用硝酸调节至 3.5 的 pH。添加至各组合物中的双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺的量示于表 9 中。使用 Malvern HS 3000 测量经处理的颗粒的 ζ 电势和尺寸。2 个月后通过对组合物进行离心并使用 LC- 质谱法以正离子模式分析浓缩物来测量留在溶液中的硅烷的量。经处理的颗粒上硅烷的量计算为添加至抛光组合物中的硅烷的量减去处理之后残留在溶液中的硅烷的量之间的差。表面覆盖率为经处理的颗粒表面上硅烷的量除以颗粒表面上硅烷醇的量且表示为百分数。通过测量二氧化硅的 BET 表面积 ($87\text{m}^2/\text{g}$) 并使用针对胶体二氧化硅的 5 个硅烷醇 $/\text{nm}^2$ 的典型硅烷醇密度来确定颗粒表面上硅烷醇的数量。

[0113] 针对各抛光组合物测定 ζ 电势、平均粒度、表面覆盖率和氧化硅移除速率,且结果示于表 9 中。

[0114] 表 9

[0115]

抛光 组合物	氨基丙基三乙氧 基硅烷(ppm)	ζ 电势 (mV)	平均粒度 (nm)	表面覆盖 率(%)	氧化硅移除 速率($\text{\AA}$ /分钟)
9A	0	-19	49	0	32
9B	10	4	50	3	761
9C	20	18	58	5	1173
9D	30	21	63	8	1123
9E	120	18	52	27	1153
9F	150	-	52	32	1017
9G	190	-	69	38	864
9H	230	39	53	46	696
9I	300	-	141	59	44
9J	400	41	483	81	20

[0116] 由表 9 中所示数据明显看出,随着颗粒上的表面覆盖百分率增加至 5%,氧化硅移除速率快速增加,且随后当表面覆盖百分率由 5%增加至 32%时氧化硅移除速率在相对高的水平下保持基本上不变,随后随着颗粒上的表面覆盖百分率继续增大,氧化硅移除速率开始降低。平均粒度在 200ppm 或更低的硅烷浓度(例如,45%的表面覆盖百分率)下保持相对稳定,但在更高的硅烷浓度下开始增大。