

一种化学机械抛光组合物

技术领域

本发明涉及一种氧化铈化学机械抛光液，更具体地说，本发明涉及以三价过渡金属离子为添加剂从而有效地实现不同抛光速率 SiN/TEOS 选择比的化学机械抛光组合物。

背景技术

在半导体器件的制造过程中，化学机械抛光（CMP）已经成为最有效、最成熟的平坦化技术。在基于不同磨粒的化学机械抛光液中，氧化铈颗粒在更低的含量时仍能提供较高的抛光速率，同时能够获得更高的选择比，在 CMP 中有着重要的应用价值。通常，大多数的化学机械抛光液都是力求降低氮化硅的去除速率，而得到其他材料相对较高的去除速率。比如在广泛关注的浅沟槽隔离（STI）工艺中，氮化硅（SiN）作为终止层，使用的化学机械抛光液则需要较高的二氧化硅（TEOS）去除速率。

然而，随着半导体蚀刻技术的进步，氧化物线宽逐渐变小，进而期望所利用的化学机械抛光液具有对氮化硅的抛光优先于对氧化物的抛光，即与传统的 STI 具有相反的选择性要求，这可以使得形成于基板表面上的氧化物线路中的缺陷减至最少。因此，寻求一种可以提高氮化硅抛光速率的抛光液是需要解决的问题。本发明通过在氧化铈抛光液中添加三价过渡金属离子，能够有效提升 SiN 的抛光速率。同时通过调节优选三价过渡金属离子的含量，可以实现不同的 SiN/TEOS 选择比。

发明内容

本发明公开了一种化学机械抛光组合物，包括：水；氧化铈研磨颗粒；三价过渡金属离子化合物。

进一步，所述的化学机械抛光组合物中，所述三价过渡金属离子为铁(III)、镧(III)或铈(III)。

进一步，所述三价过渡金属离子化合物为九水合硝酸铁(III)、六水合硝酸镧(III)或六

水合硝酸铈(III)。

进一步，所述三价过渡金属离子化合物的浓度范围为 1-100ppm。

进一步，所述氧化铈研磨颗粒的质量百分比含量范围为：0.02%-0.4%。

进一步，所述抛光组合物的 pH 值范围为：4.0-9.0。

进一步，所述抛光组合物还包括 pH 调节剂，所述 pH 调节剂选自无机酸或无机碱，优选 HNO₃ 或 KOH。

本发明在氧化铈抛光液中添加优选三价过渡金属离子化合物九水合硝酸铁(III)，在不同压力(1.5 psi, 2.0 psi 和 3.0 psi)、浓度范围(1-100ppm)和 pH 范围(4.0-9.0)下均能有效提高 SiN 的抛光速率，具有较宽的操作窗口。同时通过调节九水合硝酸铁(III)的添加量，可以实现不同的 SiN/TEOS 选择比。此外，在 3.0 psi 压力下，六水合硝酸铜(III)和六水合硝酸铈(III)在浓度范围(20-100ppm)和 pH 范围(4.0-9.0)内也能有效提高 SiN 的抛光速率。

具体实施例

实施例一

本实施例中所选用原料皆市售可得。根据表 1 中各组分的配比，将各组分溶解在去离子水中，用去离子水补足质量百分比至 100%，用 pH 调节剂（HNO₃ 或 KOH）调节 pH 至 4.5，得到本发明对比例 1A-1C 及实施例 1D-1F 的抛光液。

表 1 对比例与实施例抛光液的组分及含量

抛光液	氧化铈含量（质量百分比）	三价过渡金属离子化合物	
		具体物质	含量(ppm)
对比例 1A	0.1%	/	/
对比例 1B	0.2%	/	/
对比例 1C	0.1%	九水合硝酸铝(III)	100
实施例 1D	0.1%	六水合硝酸铜(III)	100
实施例 1E	0.1%	九水合硝酸铁(III)	50
实施例 1F	0.2%	六水合硝酸铈(III)	80

为了进一步测量各实施例及对比例中抛光液的抛光性能，分别在不同的抛光压力 1.5 psi、2.0 psi 或 3.0 psi 下，测量了抛光液对 TEOS 晶圆和 SiN 晶圆的抛光速率，结果见表 2。

抛光条件：抛光机台为 Ebara F-REX-300X，抛光垫为 IK4350，Platen 和 Head 转速分别为 93 rpm 和 87 rpm，抛光压力为 1.5 psi、2.0 psi 或 3.0 psi，抛光液流速为 300 mL/min，抛光时间为 60 s。

抛光步骤：分别使用上述制得的抛光液对 TEOS 和 SiN 空白晶圆采用上述抛光仪器和抛光条件，进行抛光处理。膜厚测量仪器为 NanoSpec 膜厚测量系统(NanoSpec6100-300, Shanghai Nanospec Technology Corporation)。其原理为从晶圆边缘 3 mm 开始，在直径线上以同等间距测 49 个点，分别测试其抛光速率，每种抛光液的抛光速率是 49 个点上的抛光速率的平均值。

表 2 不同抛光压力下对比例与实施例抛光液的抛光速率

抛光压力	1.5 psi		2.0 psi		3.0 psi	
	SiN RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)	SiN RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)	SiN RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)
对比例 1A	313	928	482	1041	794	1764
对比例 1B	219	894	338	1023	534	1308
对比例 1C	-2	502	9	455	-2	426
实施例 1D	176	485	251	608	1000	1557
实施例 1E	627	633	1072	906	1983	1285
实施例 1F	10	676	7	820	1212	1200

从对比例 1A 和 1C 的抛光结果可以看到，添加九水合硝酸铝(III)会明显抑制 SiN 的抛光速率。而对比例 1A 和实施例 1D、1E 的抛光结果表明，在 3.0 psi 的抛光压力下，添加六水合硝酸镧(III)或九水合硝酸铁(III)均能提高 SiN 的抛光速率。但是在低抛光压力(1.5 psi 或 2.0 psi)条件下，六水合硝酸镧(III)的加入会降低 SiN 的抛光速率，而添加九水合硝酸铁(III)仍能明显提升 SiN 的抛光速率，可以将其速率提升至两倍以上。

从对比例 1B 和实施例 1F 的抛光结果可以看出，在 3.0 psi 的抛光压力下，六水合硝酸铈(III)也能将 SiN 的抛光速率提升两倍多，但是在低压力(1.5 psi 或 2.0 psi)下，六水合硝酸铈(III)对 SiN 的抛光速率有明显的抑制作用。综上可见，在氧化铈抛光液中，添加三价过渡金属离子可以在一定压力下提升 SiN 的抛光速率。优选的，相比于镧(III)或铈(III)，实施例中九水合硝酸铁(III)具有更宽的抛光压力操作窗口，在 1.5 psi、2.0 psi 和 3.0 psi 下均能明显促进 SiN 抛光速率的提高。

实施例二

根据表 3 中各组分的配比，将各组分溶解在去离子水中，用去离子水补足质量百分比至 100%，用 HNO₃ 或 KOH 调节 pH 至 4.5，得到对比例 2A 及实施例 2B-2H 的抛光液。并将上述配制的对比例 2A 及实施例 2B-2H 的抛光液分别进行 TEOS 和 SiN 空白晶圆的化学机械抛光，并将抛光效果进行对比，结果见表 3。

上述抛光条件为：抛光机台为 Ebara F-REX-300X，抛光垫为 IK4350，Platen 和 Head 转速分别为 93 rpm 和 87 rpm，抛光压力为 2.0 psi，抛光液流速为 300 mL/min，抛光时间为 60 s。膜厚测量仪器为 NanoSpec 膜厚测量系统。

表 3 添加不同含量的九水合硝酸铁(III)对抛光效果的影响

抛光液	氧化铈含量 (质量百分比)	三价过渡金属离子化合物		2.0 psi		
		具体物质	含量 (ppm)	SiN RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)	SiN/TEOS 选择比
对比例 2A	0.1%	/	/	482	1041	0.5
实施例 2B	0.1%	九水合硝酸铁(III)	1	588	967	0.6
实施例 2C	0.1%	九水合硝酸铁(III)	5	704	952	0.7
实施例 2D	0.1%	九水合硝酸铁(III)	10	796	939	0.8
实施例 2E	0.1%	九水合硝酸铁(III)	30	1002	933	1.1
实施例 2F	0.1%	九水合硝酸铁(III)	50	1072	906	1.2
实施例 2G	0.1%	九水合硝酸铁(III)	60	1006	753	1.3
实施例 2H	0.1%	九水合硝酸铁(III)	100	720	190	3.8

表 3 为添加不同含量的九水合硝酸铁(III)对氧化铈抛光液抛光效果的影响。可以看到，即使仅添加微量(1 ppm, 5 ppm)的九水合硝酸铁(III)也能提高 SiN 的抛光速率。随着九水合硝酸铁(III)含量的增加，SiN 速率逐渐提升，最佳浓度为 50 ppm。当九水合硝酸铁(III)浓度增加至 100 ppm 时，实施例 2H 的 SiN 抛光速率仍明显高于对比例 2A，表明九水合硝酸铁(III)具有较宽的浓度范围。相比于对比例 2A，实施例 2H 的 TEOS 抛光速率

受到了明显的抑制，因此 SiN/TEOS 的选择比显著提高。通过调节九水合硝酸铁(III)的添加量，可以实现不同的 SiN/TEOS 选择比。

表 4 为添加不同含量的六水合硝酸铈(III)或六水合硝酸铜(III)，对氧化铈抛光液抛光效果的影响。根据各组分的配比，将各组分溶解在去离子水中，用去离子水补足质量百分比至 100%，用 HNO₃ 或 KOH 调节 pH 至 4.5，得到对比例和实施例的抛光液。将上述配制的抛光液分别进行 TEOS 和 SiN 空白晶圆的化学机械抛光，并将抛光效果进行对比，结果见表 4。

上述抛光条件为：抛光机台为 Mirra，抛光垫为 IC1000，Platen 和 Head 转速分别为 93 rpm 和 87 rpm，抛光压力为 3.0 psi，抛光液流速为 150 mL/min，抛光时间为 60 s。膜厚测量仪器为 NanoSpec 膜厚测量系统。

表 4 添加不同含量的六水合硝酸铈(III)或六水合硝酸铜(III)对抛光效果的影响

抛光液	氧化铈含量 (质量百分比)	三价过渡金属离子化合物		3.0 psi		
		具体物质	含 量 (ppm)	SiN RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)	SiN/TEOS 选 择比
对比例 3A	0.2%	/	/	534	1308	0.4
实施例 3B	0.2%	六水合硝酸铈 (III)	20	722	1276	0.6
实施例 3C	0.2%	六水合硝酸铈 (III)	40	933	1357	0.7
实施例 3D	0.2%	六水合硝酸铈 (III)	80	1212	1200	1.0
实施例 3E	0.2%	六水合硝酸铈 (III)	100	824	871	0.9
对比例 3F	0.2%	六水合硝酸铈 (III)	300	440	751	0.6
对比例 3G	0.1%	/	/	568	1571	0.4
实施例 3H	0.1%	六水合硝酸铜 (III)	20	762	1119	0.7
实施例 3I	0.1%	六水合硝酸铜 (III)	100	958	1232	0.8
对比例 3J	0.1%	六水合硝酸铜 (III)	200	120	878	0.1

从表 4 可以看到，当六水合硝酸铈(III)含量从 20ppm 逐渐增加至 80ppm 时，SiN 的抛光速率逐渐提升。当六水合硝酸铈(III)浓度增加至 100 ppm 时，实施例 3E 的 SiN 抛光

速率相比于实施例 3D 有所下降，但仍高于对比例 3A。当含量进一步增加至 300ppm 时，实施例 3F 的 SiN 的抛光速率相比于对比例 3A 明显下降。当添加六水合硝酸钕(III)时，随着其含量从 20ppm 增加至 100ppm，SiN 抛光速率逐渐提升。当其含量进一步增加至 200ppm 时，SiN 的抛光速率相比对比例 3G 明显下降。这说明在 3.0psi 的抛光压力下，六水合硝酸钕(III)和六水合硝酸镧(III)在浓度范围 20-100ppm 范围内能有效提高 SiN 的抛光速率。

实施例三

根据表 5 和表 6 中各组分的配比，将各组分溶解在去离子水中，用去离子水补足质量百分比至 100%，用 HNO₃ 或 KOH 调节不同 pH 值，得到对比例及实施例的抛光液。将上述配制的抛光液分别进行 TEOS 和 SiN 空白晶圆的化学机械抛光，并将抛光效果进行对比，结果见表 4。

上述抛光条件为：抛光机台为 Mirra，抛光垫为 IC1000，Platen 和 Head 转速分别为 93 rpm 和 87 rpm，抛光压力为 2.0 psi 或 3.0psi，抛光液流速为 150 mL/min，抛光时间为 60 s。膜厚测量仪器为 NanoSpec 膜厚测量系统。

表 5 不同 pH 条件下添加九水合硝酸铁(III)对抛光效果的影响

抛光液	氧化 钕 含 量（质量百 分比）	三价过渡金属离子化合物		pH	2.0 psi	
		具体物质	含 量 (ppm)		SiN RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)
对比例 4A	0.1%			3.5	8	441
对比例 4B	0.1%	九水合硝酸铁(III)	50	3.5	14	36
对比例 4C	0.1%			4.0	580	1031
实施例 4D	0.1%	九水合硝酸铁(III)	50	4.0	780	215
对比例 4E	0.1%			4.5	556	1131
实施例 4F	0.1%	九水合硝酸铁(III)	50	4.5	716	351
对比例 4G	0.1%			6.5	636	1393
实施例 4H	0.1%	九水合硝酸铁(III)	50	6.5	802	238
对比例 4I	0.1%			9.0	532	2343
实施例 4J	0.1%	九水合硝酸铁(III)	50	9.0	876	2241

表 5 为不同 pH 条件下添加 50 ppm 九水合硝酸铁(III)对氧化钕抛光液抛光效果的影

响。可以看到，在抛光液 pH 为 4.0-9.0 范围内添加九水合硝酸铁(III)都能有效提高 SiN 的抛光速率。对比例 4A 和 4B 的抛光结果表明，在 pH=3.5 时，无论是否添加九水合硝酸铁(III)，SiN 的抛光速率都会被抑制。当 pH 调整至 4.0-6.5 时，添加九水合硝酸铁(III)除了能提高 SiN 的抛光速率，还能明显降低 TEOS 的抛光速率。当 pH 进一步调整至碱性（9.0）时，添加九水合硝酸铁(III)仍能显著提升 SiN 的抛光速率，但对 TEOS 的抛光速率影响较小。

表 6 不同 pH 条件下添加六水合硝酸铈(III)或六水合硝酸镧(III)对抛光效果的影响

抛光液	氧化铈含量 (质量百分比)	三价过渡金属离子化合物		pH	3.0 psi		
		具体物质	含 量 (ppm)		SiN (Å/min)	RR	TEOS RR (Å/min)
对比例 5A	0.2%	六水合硝酸铈(III)	50	3.5		8	1018
对比例 5B	0.4%			4.0	418		765
实施例 5C	0.4%	六水合硝酸铈(III)	40	4.0	780		820
对比例 5D	0.2%			4.5	562		933
实施例 5E	0.2%	六水合硝酸铈(III)	40	4.5	684		831
对比例 5F	0.02%			4.5	452		1964
实施例 5G	0.02%	六水合硝酸铈(III)	50	4.5	652		2079
对比例 5H	0.2%			5.5	128		3293
实施例 5I	0.2%	六水合硝酸铈(III)	50	5.5	256		2481
对比例 5J	0.1%			9.0	616		2687
实施例 5K	0.1%	六水合硝酸铈(III)	50	9.0	732		2965
对比例 5L	0.1%			4.0	856		1198
实施例 5M	0.1%	六水合硝酸镧(III)	100	4.0	942		565
对比例 5N	0.1%			4.5	762		1119
实施例 5O	0.1%	六水合硝酸镧(III)	100	4.5	958		1232
对比例 5P	0.1%			9.0	616		2687
实施例 5Q	0.1%	六水合硝酸镧(III)	100	9.0	1042		836

表 6 为不同 pH 条件下添加六水合硝酸铈(III)或六水合硝酸镧(III)对氧化铈抛光液抛光效果的影响。同样地，在 pH=3.5 时，SiN 的抛光速率会被抑制。而在抛光液 pH 为 4.0-9.0 范围内添加六水合硝酸铈(III)或六水合硝酸镧(III)都能在一定程度上提高 SiN 的抛光速率。

综上所述,本发明在氧化铈抛光液中添加九水合硝酸铁(III),在不同压力(1.5 psi, 2.0 psi 和 3.0 psi)、浓度范围(1-100ppm)和 pH 范围(4.0-9.0)内均能有效提高 SiN 的抛光速率,具有较宽的操作窗口。同时通过调节九水合硝酸铁(III)的添加量,可以实现不同的 SiN/TEOS 选择比。此外,在 3.0 psi 压力下,六水合硝酸铜(III)和六水合硝酸铈(III)在浓度范围(20-100ppm)和 pH 范围(4.0-9.0)内也能有效提高 SiN 的抛光速率。

应当注意的是,本发明的实施例有较佳的实施性,且并非对本发明作任何形式的限制,任何熟悉该领域的技术人员可能利用上述揭示的技术内容变更或修饰为等同的有效实施例,但凡未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何修改或等同变化及修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。

权利要求书

1. 一种化学机械抛光组合物，其包括：水；氧化铈研磨颗粒；三价过渡金属离子化合物。
2. 如权利要求1所述的化学机械抛光组合物，其特征在于，所述三价过渡金属离子为铁(III)、镧(III)或铈(III)。
3. 如权利要求1所述的化学机械抛光组合物，其特征在于，所述三价过渡金属离子化合物为九水合硝酸铁(III)、六水合硝酸镧(III)或六水合硝酸铈(III)。
4. 如权利要求1所述的化学机械抛光组合物，其特征在于，所述三价过渡金属离子化合物的浓度范围为1-100ppm。
5. 如权利要求1所述的化学机械抛光组合物，其特征在于，所述氧化铈研磨颗粒的质量百分比含量范围为：0.02%-0.4%。
6. 如权利要求1所述的化学机械抛光组合物，其特征在于，所述抛光组合物的pH值范围为：4.0-9.0。
7. 如权利要求1所述的化学机械抛光组合物，其特征在于，所述抛光组合物包括pH调节剂，所述pH调节剂选自无机酸或无机碱。
8. 如权利要求7所述的化学机械抛光组合物，其特征在于，所述pH调节剂为HNO₃或KOH。