

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组合物，更具体地说，在氧化铈抛光液中添加季铵化合物，能够有效提升 SiN 的抛光速率，同时不影响 TEOS 的抛光速率。

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比较高的去除速率。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，进而期望所使用的化学机械抛光液对氮化硅也具有较高的抛光速率，这与传统的 STI 选择性要求不同。通过调节氮化硅与二氧化硅选择比，以减少基板表面氧化物线路的缺陷。为实现上述目标，已经有一些研究（如 CN102046743B, US200690047870A1）提出在氧化铈抛光液中添加一些聚合物/共聚物以提升 SiN 的抛光速率，但是这类聚合物添加剂对 TEOS 的抛光速率有明显的抑制作用。本发明在氧化铈抛光液中添加季铵化合物，可以有效提升 SiN 的抛光速率，同时对 TEOS 的抛光速率几乎不产生影响。

发明内容

本发明公开了一种化学机械抛光组合物，其包括：水；氧化铈研磨颗粒；季铵化合物。

进一步，所述季铵化合物选自四丁基氢氧化铵，苄基三乙基氯化铵，甜菜碱的一种或多种。

进一步地，所述季铵化合物的浓度范围为 200ppm-1000ppm。

进一步地，所述氧化铈研磨颗粒的质量百分比含量范围为：0.1 wt%-0.5 wt%。

进一步地，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。

进一步地，所述抛光组合物的 pH 值范围为：4.0-6.0。

本发明在氧化铈抛光液中添加季铵化合物（包括但不限于四丁基氢氧化铵、苄基三乙基氯化铵和甜菜碱），能够将 SiN 的抛光速率提升至 1.5 倍以上，同时几乎不影响 TEOS 的抛光速率。以四丁基氢氧化铵和苄基三乙基氯化铵为例，其含量从 200-1000 ppm，抛光液 pH 在 4.0-6.0 范围内，均能实现提高抛光液对 SiN 的抛光速率。

具体实施例

为了更好理解本发明的技术方案，下面的实施例将对本发明所提供的的方法予以进一步的说明，但本发明不限于所列出的实施例，还应包括在本发明的权利要求范围内其他任何公知的改变。

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 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 1A-1C 与实施例 1D-1F 抛光液的组分及含量

抛光液	氧化铈含量(质量百分比)	金属离子盐	
		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%	聚季铵盐-37	200
实施例 1D	0.1%	四丁基氢氧化铵	500
实施例 1E	0.1%	苄基三乙基氯化铵	500
实施例 1F	0.2%	甜菜碱	500

为了进一步测量表 1 中实施例 1D-1F 及对比例 1A-1C 抛光液的抛光性能，分别测量了表 1 中的各抛光液对 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 Mirra，抛光垫为 IC1000，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 150 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 对比例 1A-1C 与实施例 1D-1F 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	334	2090	462	2662	712	3466
对比例 1B	198	840	338	1079	586	1424
对比例 1C	8	18	774	17	1072	18
实施例 1D	530	2051	760	2620	1011	3555
实施例 1E	456	1938	722	2420	1224	3428
实施例 1F	398	787	532	1001	756	1549

从对比例 1A 和 1C 的抛光结果可以看到,添加聚季铵盐虽然可以在一定抛光压力下(2.0 psi 和 3.0 psi)提升 SiN 的抛光速率,但会明显抑制 TEOS 的抛光速率。对比例 1A 和实施例 1D、1E 的抛光结果表明,四丁基氢氧化铵和苄基三乙基氯化铵均能有效提升 SiN 的抛光速率,可以将其速率提升至约 1.5 倍以上,同时对 TEOS 的抛光速率影响较小。

对比例 1B 和实施例 1F 的抛光结果表明,甜菜碱作为一个含季铵阳离子的两性离子化合物,也能有效提升氮化硅的抛光速率,同时几乎不影响 TEOS 的抛光速率。这说明甜菜碱虽然是一个两性离子,但其起主要作用的是季铵阳离子,另一端的羧基负离子并不会吸附在 SiN 表面抑制其抛光速率。

综上所述,在氧化锶抛光液中添加季铵化合物,可以有效提升 SiN 的抛光速率,并且对 TEOS 的抛光速率不会产生抑制作用。

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-2C 及实施例 2D-2Q 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 3。

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，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 3 添加不同含量的季铵化合物对抛光效果的影响

抛光液	氧化铈含量（质量百分比含量）	季铵化合物		2.0 psi	
		具体物质	含量（ppm）	SiN RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)
对比例 2A	0.1%	/	/	462	2662
对比例 2B	0.2%	/	/	338	1079
对比例 2C	0.5%	/	/	1044	3376
实施例 2D	0.1%	四丁基氢氧化铵	100	468	2829
实施例 2E	0.1%	四丁基氢氧化铵	200	798	2796
实施例 2F	0.1%	四丁基氢氧化铵	500	760	2620
实施例 2G	0.5%	四丁基氢氧化铵	500	1070	3001
实施例 2H	0.1%	四丁基氢氧化铵	800	694	2770
实施例 2I	0.1%	四丁基氢氧化铵	1000	800	2662
实施例 2J	0.1%	苕基三乙基氯化铵	200	606	2525
实施例 2K	0.1%	苕基三乙基氯化铵	500	722	2420
实施例 2L	0.1%	苕基三乙基氯化铵	1000	1304	2441
对比例 2M	0.1%	苕基三乙基氯化铵	1500	580	2415
实施例 2N	0.1%	甜菜碱	500	672	2802
实施例 2O	0.1%	甜菜碱	1000	640	2791
实施例 2P	0.2%	甜菜碱	500	532	1001

表 3 为添加不同含量的季铵化合物对氧化铈抛光液抛光效果的影响。可以看到，当添加的四丁基氢氧化铵的含量为 100 ppm 时，SiN 的抛光速率提升并不明显。当添加的四丁基氢氧化铵含量高于 200 ppm 时，SiN 的抛光速率有较为明显的提升。此外，SiN 的抛光速率不会随着四丁基氢氧化铵添加量的增加而逐渐增大，在 200-1000 ppm 的含量范

围内，其抛光速率始终保持在 700-800 Å/min，这说明添加一定量的四丁基氢氧化铵（200 ppm）就能对 SiN 的抛光速率起到良好的提升效果。同时，即使添加量增大到 1000 ppm，TEOS 的抛光速率也几乎不受影响。同样地，当添加苄基三乙基氯化铵时，相比较对比例 2A，其含量在 200-1000ppm 范围内也能有效提升 SiN 的抛光速率，同时不会明显抑制 TEOS 的抛光速率。但当其含量进一步增加至 1500ppm 时，SiN 的抛光速率会受到抑制。当添加甜菜碱(500 或 1000ppm)时，也能得到 SiN 速率得到提升同时 TEOS 速率不受明显影响的结果。综上说明，与聚季铵化合物不同，添加季铵化合物在提升 SiN 的抛光速率的同时不会明显抑制 TEOS 的抛光速率。

实施例三

根据表 4 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 至不同值，得到相应的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。

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，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 不同 pH 条件下添加季铵化合物对抛光效果的影响

抛光液	氧化铈含量 (质量百分比含量)	季铵化合物		pH	2.0 psi	
		具体物质	含 量 (ppm)		SiN RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)
对比例 3A	0.1%			3.5	28	864
对比例 3B	0.1%	四丁基氢氧化铵	200	3.5	24	994
对比例 3C	0.1%	苄基三乙基氯化铵	1000	3.5	12	68
对比例 3D	0.1%			4.0	392	3085
实施例 3E	0.1%	四丁基氢氧化铵	200	4.0	628	2846
实施例 3F	0.1%	苄基三乙基氯化铵	1000	4.0	574	3059
对比例 3G	0.1%			4.5	458	2691
实施例 3H	0.1%	四丁基氢氧化铵	200	4.5	798	2796
实施例 3I	0.1%	苄基三乙基氯化铵	1000	4.5	1304	2441
对比例 3J	0.1%			6.0	566	2513
实施例 3K	0.1%	四丁基氢氧化铵	200	6.0	682	2707

实施例 3L	0.1%	苜基三乙基氯化铵	1000	6.0	646	2740
--------	------	----------	------	-----	-----	------

表 4 为不同 pH 条件下添加四丁基氢氧化铵或苜基三乙基氯化铵对氧化铈抛光液抛光效果的影响。对比例 3A-3C 的抛光结果表明，在 pH 为 3.5 时，SiN 的抛光速率会被抑制。当 pH 调整至 4.0 或 4.5 时，添加四丁基氢氧化铵或苜基三乙基氯化铵能有效提升 SiN 的抛光速率。随着 pH 逐渐增大至 6.0，四丁基氢氧化铵或苜基三乙基氯化铵对 SiN 抛光速率的提升效果会逐渐减弱。综上，以四丁基氢氧化铵和苜基三乙基氯化铵为例，其在 pH 值为 4.0-6.0 范围内可以提升 SiN 的抛光速率。

综上所述，本发明在氧化铈抛光液中添加季铵化合物，实现提高抛光液对 SiN 的抛光速率，同时对 TEOS 的抛光速率几乎不产生影响，克服了聚季铵盐会抑制 TEOS 抛光速率的问题。

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；季铵化合物。
2. 如权利要求1所述的化学机械抛光组合物，其特征在于，所述季铵化合物选自四丁基氢氧化铵，苄基三乙基氯化铵，甜菜碱的一种或多种。
3. 如权利要求1所述的化学机械抛光组合物，其特征在于，所述季铵化合物的浓度范围为200ppm-1000ppm。
4. 如权利要求1所述的化学机械抛光组合物，其特征在于，所述氧化铈研磨颗粒的质量百分比含量范围为：0.1wt%-0.5wt%。
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。
6. 如权利要求5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。
7. 如权利要求1所述的化学机械抛光组合物，其特征在于，所述抛光组合物的pH值范围为：4.0-6.0。