

發明專利分割說明書

分割案

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

95126934

※申請日期：

89.6.16

※IPC 分類：

C09K 3/4

原申請案號：89111804

B24B 37/30

H01L 21/04

一、發明名稱：(中文/英文)

CMP 研磨劑，使用該 CMP 研磨劑之基板之研磨方法，及半導體裝置之製造方法以及 CMP 研磨劑用添加劑

CMP POLISHING AGENT, A METHOD FOR POLISHING A SUBSTRATE AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE SAME, AND AN ADDITIVE FOR CMP POLISHING AGENT

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日立化成工業股份有限公司

HITACHI CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中文/英文) 內之崎功(內ヶ崎功) / UCHIGASAKI, ISAO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都新宿區西新宿二丁目 1 番 1 號

1-1, Nishi-shinjuku 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文) 日本國 / JAPAN

三、發明人：(共 6 人)

姓名：(中文/英文)

1. 小山直之 / KOYAMA, NAOYUKI

2. 芳賀浩二 / HAGA, KOUJI

3. 吉田誠人 / YOSHIDA, MASATO

4. 平井圭三 / HIRAI, KEIZOU

5. 蘆澤寅之助(芦沢寅之助) / ASHIZAWA, TORANOSUKE

6. 町井洋一 / MACHII, YOUTI

國籍：(中文/英文) 1. 至 6. 日本國 / JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國 1999 年 6 月 18 日 特願平 11-172821(主張優先權)
2. 日本國 1999 年 7 月 19 日 特願平 11-204842(主張優先權)
3. 日本國 1999 年 11 月 24 日 特願平 11-332221(主張優先權)

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於半導體元件製造技術中的基板表面平坦化程序，特別是，層間絕緣膜以及 BPSG(硼、磷摻雜之二氧化矽膜)膜之平坦化程序，淺溝槽隔絕之形成程序等之中所使用之 CMP 化學機械拋光，(Chemical Mechanical Polishing)研磨劑，以及使用該研磨劑之基板研磨方法，以及半導體裝置之製造方法，以及 CMP 研磨劑用添加劑。

【先前技術】

目前的超超大規模積體電路有傾向高構裝密度之趨勢，各種微細加工技術也在研究開發當中。至今設計準則最小尺寸已經低到次微米之程度，為要滿足如此嚴苛之微細化要求而開發出的技術之一即是 CMP 技術。該技術由於在半導體裝置之製造程序中，將欲曝光之表層予以完全平坦化，可以減輕曝光技術之負擔，可以使良率穩定化，已經成為例如層間絕緣膜、BPSG 膜之平坦化，以及形成淺溝槽隔絕之際所必備之技術。

傳統上，在半導體之製程中，以電漿-CVD(Chemical Vapor Deposition,化學氣相沉積法)，低壓-CVD 等之方法形成的氧化矽絕緣膜等無機絕緣膜，其平坦化一般係考慮以發煙二氧化矽(Fumed Silica)研磨劑來作為其所使用之 CMP 研磨劑。發煙氣二氧化矽系列之研磨劑係將二氧化矽粒子以四氯化矽熱分解等方法使顆粒成長，再進行 pH 調整製造而成。然而，如此的研磨劑無法獲致對無機絕緣膜

之充分研磨速率，在實用上仍有研磨速率不高之技術課題尚待解決。

傳統上之層間絕緣膜的 CMP 平坦化技術，被研磨膜之圖案對其研磨速率具有高度影響。由於圖案密度之變動或大小之變動，凸部之研磨速率變動大，而凹陷部位也有研磨進行之故，無法實現晶圓面內整體的高度平坦化而成為技術上的課題。

並且，用於層間膜的平坦化之 CMP 技術，必須在層間膜尚未完全磨除之前終止，故一般係以研磨時間來控制研磨量以作為製程管理之方法。然而，不僅圖案之高低落差形狀之變化，研磨墊之狀態等也都會明顯地導致研磨速率的變化之故，也成為製程難以管理之問題。

設計基準最小線寬在 $0.5\mu\text{m}$ 以上之世代，積體電路內之元件分離係用到 LOCOS(局部矽氧化)法。其後在加工尺寸法有更加微細化及元件分離寬度變小之技術要求，於是轉而採用淺溝槽隔絕。淺溝槽隔絕係利用 CMP 技術將基板上成膜後之多餘氧化矽膜去除，為停止研磨，氧化矽膜之下形成有研磨速度緩慢之栓止膜。栓止膜係使用氮化矽等，而氧化矽膜與栓止膜之研磨速率係以相差愈大愈佳。若使用傳統之發煙二氧化矽系列之研磨劑，上述氧化矽膜與栓止膜之研磨速率比低而且約在 3 左右，故其作為淺溝槽隔絕之用時，在實用上有不耐用特性而成為問題點。

另一方面，作為光罩及鏡片等之玻璃表面的研磨劑時，係使用氧化鈾研磨劑。氧化鈾粒子之硬度與二氧化矽

及氧化鋁粒子比較相對較低，因此，較不易導致被研磨表面之損傷，而可以用在最終鏡面研磨。然而，研磨玻璃表面用之氧化鈾研磨劑因為使用到含有鈉鹽之分散劑之故，也就無法直接轉作半導體用之研磨劑。

【發明內容】

本發明之目的係在提供不會傷及氧化矽絕緣膜等被研磨表面，可以在高速下一面進行研磨一面達成高度平坦化，並且具有高度保存安定性之 CMP 研磨劑。

本發明之另一目的係在提供可以在不損傷基板之被研磨表面下，將其於高速下一面進行研磨一面達成高度平坦化，並且製程易於管理之基板研磨方法。

本發明之又另一目的係在提供可以在高生產率及高良率下製造高可靠度之半導體裝置的半導體裝置之製造方法。

本發明之另外目的係在提供可以使 CMP 研磨劑在無損傷、快速下一面進行研磨一面達成高度平坦化，尤其是可以賦予其良好之保存安定性之 CMP 研磨劑用添加劑。

本發明係有關於 CMP 研磨劑，其特徵係由氧化鈾粒子、分散劑、具有可以與存在於被研磨膜表面之羥基形成氫鍵之原子或構造的有機高分子以及水所組成。

本發明並且係有關於其有機高分子係在分子構造中至少含有一個未配對電子之原子的化合物之上述 CMP 研磨劑。

本發明並且係有關於其有機高分子係在分子構造中含

有氮原子以及氧原子之任一或兼具該二者的化合物之上述 CMP 研磨劑。

本發明並且有關於其有機高分子係相對於分散在 pH6 至 8 之水中的比表面積為 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 之氧化矽粒子，其吸附率在 50% 以上之化合物的上述 CMP 研磨劑。

本發明並且係有關於其有機高分子係相對於分散在 pH 6 至 8 之水中的比表面積為 $3.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 之氮化矽粒子，其吸附率在 40% 以上之化合物的上述 CMP 研磨劑。

本發明並且係有關於氧化銻粒子之沉降速率係在 $20 \mu \text{ m/s}$ 以下之上述 CMP 研磨劑。

本發明並且係有關於其有機高分子係聚乙炔吡咯烷酮之上述 CMP 研磨劑。

本發明再者係有關於將形成有被研磨膜之基板按接於研磨轉盤及研磨墊並加壓，一面於被研磨膜與研磨墊之間供給上述 CMP 研磨劑，一面驅動基板及研磨轉盤而進行研磨為其特徵之基板研磨方法。

本發明再者係有關於具備有將形成有被研磨膜之基板按接於研磨轉盤及研磨墊並加壓，一面於被研磨膜與研磨墊之間供給上述 CMP 研磨劑，一面驅動基板及研磨轉盤而進行研磨之程序為其特徵之半導體裝置之製造方法。

本發明再者係有關於由具有可以與存在於被研磨膜之表面的羥基形成氫鍵之原子或構造之有機高分子以及水所組成為其特徵之 CMP 研磨劑用添加劑。

【實施方式】

本發明中之氧化鈾粒子係藉由鈾之碳酸鹽、鈾之硝酸鹽、鈾之硫酸鹽、鈾之草酸鹽等之鈾鹽的氧化而製得。氧化鈾粒子從高速研磨性、低損傷性之觀點，係以其晶體粒徑在 5 至 300nm 者為佳。

本發明中之氧化鈾粒子的製造方法可以利用煅燒或藉由過氧化氫等之氧化法。煅燒溫度係以 350°C 以上，900°C 以下為佳。

藉由上述方法製造之氧化鈾粒子因會凝集之故，宜加以機械式粉碎。粉碎方法者係以噴射研磨機等之乾式粉碎，或以行星式珠磨機等之濕式粉碎為佳。噴射研磨機可見栓，例如，化學工業論文集第 6 卷第 5 號(1980)第 527 至 532 頁之說明。

本發明之 CMP 研磨劑可以經由，例如，首先調配氧化鈾粒子及分散劑及水所組成之氧化鈾粒子分散液(以下或稱「漿料」)，然後添加具有可以與存在於被研磨膜表面之羥基形成氫鍵之原子或構造的有機高分子(以下或簡稱「有機高分子」)製造而成。在此，氧化鈾粒子之濃度並無限制，從分散液之處置觀點來說，宜在 0.5 至 20 重量%之範圍。

作為分散劑者可以列舉水溶性陰離子型分散劑，水溶性非離子型分散劑，水溶性陽離子型分散劑，水溶性兩性型分散劑等。

作為上述水溶性陰離子型分散劑者可以列舉，例如，月桂基硫酸三乙醇胺、月桂基硫酸銨、聚氧化乙烯烷基醚

硫酸三乙醇胺、聚羧酸系高分子(例如，(甲基)丙烯酸，於必要時也使用之(甲基)丙烯酸烷酯以及於必要時亦使用之由乙烯系單體所形成的(共)聚合物之鹼金屬鹽或銨鹽等)等。尚且，本發明中之(甲基)丙烯酸係意指丙烯酸以及其個別相對應之甲基丙烯酸，而(甲基)丙烯酸烷酯係意指丙烯酸烷酯以及其個別相對應之甲基丙烯酸烷酯。

作為上述水溶性非離子型分散劑者可以列舉，例如，聚氧化乙烯月桂醚、聚氧化乙烯鯨蠟醚、聚氧化乙烯硬脂醚、聚氧化乙烯油醚、聚氧化乙烯高級醇醚、聚氧化乙烯辛基苯基醚、聚氧化乙烯壬基苯基醚、聚氧化烯烴烷基醚、聚氧化乙烯衍生物、聚氧化乙烯山梨聚糖單月桂酸酯、聚氧化乙烯山梨聚糖單棕櫚酸酯、聚氧化乙烯山梨聚糖單硬脂酸酯、聚氧化乙烯山梨聚糖三硬脂酸酯、聚氧化乙烯山梨聚糖單油酸酯、聚氧化乙烯山梨聚糖三油酸酯、四油酸聚氧化乙烯雙脫水山梨糖醇、聚乙二醇單月桂酸酯、聚乙二醇單硬脂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、聚乙二醇單油酸酯、聚氧化乙烯烷基胺、聚氧化乙烯硬化蓖麻油、烷基烷醇基鹽胺等。

作為上述水溶性陽離子型分散劑者可以列舉，例如，椰子胺基乙酯、硬脂胺基乙酯等。

作為水溶性兩性型分散劑者可以列舉，例如，月桂基內銨鹽、硬脂基內銨鹽、月桂基二甲基胺氧化物、2-烷基-N-羧基甲基-N-羥基乙基咪唑陽離子內銨鹽等。

此類分散劑之添加量，從漿料中氧化鈣粒子之分散性

提昇、沉降防止、研磨損傷之防止等之觀點來說，相對於 100 重量份之氧化鈾粒子，以在 0.01 重量份以上、2.0 重量份以下之範圍內為佳。當分散劑之重量平均分子量以 (GPC 測定，換算成標準聚苯乙烯計) 較好為 100 至 50,000，更好為 1,000 至 10,000。分散劑之分子量低於 100 時，於研磨氧化矽膜或氮化矽膜之際無法達到充分之研磨速率；當分散劑之分子量超過 50,000 時，黏度變高，CMP 研磨劑之保存安定性會降低。

將此類氧化鈾粒子分散於水中之方法，可以藉由一般之攪拌機作分散處理，另外，也可以使用均質機、超音波分散機、濕式球磨機等。

如此製作之漿料中的氧化鈾粒子之平均粒徑，以在 0.01 μm 至 1.0 μm 者為佳。如果氧化鈾粒子之平均粒徑小於 0.01 μm 則研磨速率有減低之傾向，而當超過 1.0 μm 時則有易於造成研磨面損傷之傾向。

具有可以與存在於被研磨膜之表面的羥基形成氫鍵之原子或構造的有機高分子者，只要係含有所規定之特定原子或構造即可，並無特別限制，而可以列舉例如，分子構造中含有至少一個具有未配對電子之原子的化合物，或分子構造中含有氮原子以及氧原子之任一或兼具該二者的化合物。

具體來說，可以列舉：聚乙烯醇縮乙醛，聚乙烯縮甲醛，聚乙烯縮丁醛，聚乙烯吡咯烷酮，聚乙烯吡咯烷酮碘錯合體，聚乙烯(5-甲基-2-吡啶酮)，聚乙烯(2-哌啶酮)，聚

乙烯(3, 3, 5-三甲基-2-吡啶酮)，聚(N-乙烯吡啶)，聚(N-烷基-2-乙烯吡啶)，聚(N-烷基-3-乙烯吡啶)，聚(N-烷基-4-乙烯吡啶)，聚(N-乙烯-3, 6-二溴吡啶)，聚乙烯苯基酮，聚乙烯苯甲酮，聚(4-乙烯吡啶)，聚(4- β -羥基乙基吡啶)，聚(2-乙烯吡啶)，聚(2- β -羥基乙基吡啶)，聚(4-乙烯吡啶陽離子鹽)，聚(α -甲基苯乙烯-共-4-乙烯吡啶陽離子鹽)，聚(1-(3-磺基苯)-2-乙烯吡啶陽離子內銨鹽-共-對苯乙烯磺酸鉀)，聚(N-乙烯咪唑)，聚(4-乙烯咪唑)，聚(5-乙烯咪唑)，聚(1-乙烯-4-甲基噁唑啉酮)，聚乙烯乙醯胺，聚乙烯甲基乙醯胺，聚乙烯乙基乙醯胺，聚乙烯苯基乙醯胺，聚乙烯甲基丙醯胺，聚乙烯乙基丙醯胺，聚乙烯甲基異丁醯胺，聚乙烯甲基苯甲醯胺，聚(甲基)丙烯酸，聚(甲基)丙烯酸衍生物，聚(甲基)丙烯酸銨鹽，聚乙烯醇，聚乙烯醇衍生物，聚丙烯醛，聚丙烯腈，聚醋酸乙烯酯，聚(醋酸乙烯酯-共-甲基丙烯酸甲酯)，聚(醋酸乙烯酯-共-丙烯酸乙酯)，聚(醋酸乙烯酯-共-吡咯烷)，聚(醋酸乙烯酯-共-丙烯腈)，聚(醋酸乙烯酯-共-N,N-二烯丙基氰胺)，聚(醋酸乙烯酯-共-N,N-二烯丙基胺)，聚(醋酸乙烯酯-共-乙烯)等。其中以聚乙烯吡咯烷酮，聚(甲基)丙烯酸衍生物，聚(甲基)丙烯酸銨鹽為佳，而以聚乙烯吡咯烷酮為尤佳。

並且，從淺溝槽隔絕的順利進行研磨之觀點來說，有機高分子相對於分散在 pH6 至 8 之水中的比表面積為 50 m^2/g 之氧化矽粒子，係以其吸附率在 50 % 以上者為佳；並且從同一觀點來說，相對於分散在 pH6 至 8 之水中的比表

面積為 $3.3\text{m}^2/\text{g}$ 之氮化矽粒子，係以其吸附率在 40% 以上者為佳。

此類有機高分子之添加量，從 CMP 研磨劑中氧化鈰粒子之分散性提昇、沉降防止、研磨損傷的防止等之觀點來說，相對於 100 重量份之氧化鈰粒子，以在 0.01 重量份至 100 重量份之範圍內為佳，而以在 0.1 重量份至 50 重量份之範圍內為更佳，並以在 1 重量份至 50 重量份之範圍內為最佳。並且有機高分子之重量平均分子量(以 GPC 測定，換算為標準聚苯乙烯之值)係以 5,000 至 2,000,000 為佳，而以 10,000 至 1,200,000 為更佳。

本發明中，也可以將氧化鈰粒子、分散劑以及水所組成之氧化鈰漿料，與有機高分子以及水所組成之 CMP 研磨劑用添加劑分開，作為二液型 CMP 研磨劑加以保存與利用。

上述之 CMP 研磨劑於研磨基板之際，可以採取把漿料與添加劑分別供給於研磨轉盤上，在研磨轉盤上混合之方法，或於即將研磨之前把漿料與添加劑加以混合，再供給於研磨轉盤上之方法等。

本發明之 CMP 研磨劑可以進而添加 N, N-二甲基乙醇胺，N, N-二乙基乙醇胺，胺基乙基乙醇胺等之添加劑。本發明之 CMP 研磨劑，從操作性之觀點來說，其氧化鈰粒子之沉降速率係以在 $20\mu\text{m/s}$ 以下為佳。

使用本發明之 CMP 研磨劑進行研磨的無機絕緣膜之一，係藉由低壓 CVD 法、電漿 CVD 法等所形成。

藉由低壓 CVD 法形成氧化矽膜，其矽源係使用單矽烷： SiH_4 ，氧源係使用氧氣： O_2 。此一 $\text{SiH}_4\text{-O}_2$ 系之氧化反應可以在 400°C 以下之低溫進行。依據情況之不同，CVD 之後於 1000°C 或以下之溫度作熱處理。藉由高溫平坦化熱處理求表面平坦化而以磷： P 作摻雜時，則以使用 $\text{SiH}_4\text{-O}_2\text{-PH}_3$ 系反應氣體為佳。

電漿 CVD 法具有平常在熱平衡下必須要高溫之化學反應可以於低溫下進行之優點。電漿之產生方法有容量結合型與電導結合型二種。作為反應氣體者，可以使用 SiH_4 為矽源、 N_2O 為氧源之 $\text{SiH}_4\text{-N}_2\text{O}$ 系氣體，及使用四乙氧基矽烷 (TEOS) 為矽源之 TEOS-O_2 系氣體 (TEOS-電漿 CVD 法)。基板溫度則以 250°C 至 400°C ，反應壓力以在 67 至 400Pa 之範圍內為佳。如此，也可以將本發明之氧化矽膜以磷、硼等元素作摻雜。

相同地，藉由低壓 CVD 法形成氧化矽膜，其矽源係使用二氯矽烷： SiH_2Cl_2 ，氮源係使用氨： NH_3 。此一 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{-NH}_3$ 系之氧化反應可以在 900°C 之高溫下進行。

電漿 CVD 法所使用之反應氣體，可以是以 SiH_4 為矽源、 NH_3 為氮源之 $\text{SiH}_4\text{-NH}_3$ 系氣體。基板溫度係以 300°C 至 400°C 為佳。

作為基板者可以使用半導體基板，亦即形成有電路元件及連線圖案之階段的半導體基板，以及於形成有電路元件之階段的半導體基板等之半導體基板上形成有氧化矽膜或氮化矽膜之基板。如此形成於半導體基板上之氧化矽

膜、氮化矽膜等藉由利用 CMP 研磨劑研磨之後，可以消除氧化矽膜表面之凹凸，使半導體基板整體表面成為一平滑面。

而且，也可以使用在淺溝槽隔絕。由於使用淺溝槽隔絕，氧化矽膜研磨速率與氮化矽膜研磨速率之比，以(氧化矽膜研磨速率/氮化矽膜研磨速率)在 10 以上者為佳。如果此一比值低於 10，則於進行淺溝槽隔絕之際，會有難以使研磨在選定之位置停止，在該比值大於 10 之情況下，氮化矽膜之研磨速率更低，可使研磨更易於停止，故適用於淺溝槽隔絕。

並且，為使用於淺溝槽隔絕，以研磨時損傷之發生少者為佳。

在此，研磨裝置者可以使用具有可以使固持半導體基板之夾具與研磨墊按接(安裝有可以變動旋轉速率之馬達等)之轉盤的一般研磨裝置。

研磨墊者可以使用一般的不織布、發泡聚氨酯、多孔性氟化樹脂等，而無特殊限制。並且，研磨墊以能積存 CMP 研磨劑而進行溝槽加工者為佳。

研磨條件雖無限制，但轉盤之轉速以不致使半導體基板飛出之 200min^{-1} 以下之低轉速為佳，施加於半導體基板之壓力以在研磨後不致有損傷發生之 10^5Pa 以下為佳。

研磨進行中，以泵浦等連續供應漿料於研磨墊。此一供給量雖無限制，但以能經常保持研磨墊之表面有漿料覆蓋者為佳。

研磨終止後之半導體基板在水流中充分清洗之後，宜用旋轉乾燥機等將半導體基板上所附著之水滴甩落而乾燥。

於形成如此地平坦化之淺溝槽隔絕之後，在氧化矽膜層上形成鋁連線，於該連線間以及連線上再次以上述之方法形成氧化矽膜後，藉由使用上述 CMP 研磨劑加以研磨，去除絕緣膜表面之凹凸，使半導體基板整體表面成為一平滑面。藉由經選定之次數重複該步驟，可以製造所欲層數之半導體。

本發明之 CMP 研磨劑，不僅是形成於半導體基板之氧化矽膜，也可以用於研磨具有選定配線之形成於電路板之氧化矽膜、玻璃、氮化矽膜等之無機絕緣膜，含有以多晶矽、Al、Cu、Ti、TiN、W、Ta、TaN 等為主之膜，光罩、鏡片、稜鏡等之光學玻璃，ITO 等之無機導電膜，玻璃以及結晶性材料所構成之光積體電路、光開關元件、光導波路、光纖之端面、閃爍器等之光學用單結晶，固態雷射單結晶，藍色雷射 LED 用藍寶石基板，SiC、GaP、GaAs 等之半導體單結晶，磁碟用玻璃基板，磁頭等。

實施例

以下揭示實施例以對本發明作更詳細之說明，惟本發明並非僅限於此等實施例。

[實施例 1]

(氧化鈰粒子之製作)

取 2kg 之碳酸鈰水合物置入氧化鋁製容器中，於 800

℃ 在空氣中煅燒 2 小時，得約 1kg 之黃白色粉末。該粉末以 X 線繞射法進行鑑定確認係氧化鈾。煅燒粉末粒徑為 30 至 100 μm 。以掃描式電子顯微鏡觀察煅燒粉末粒子之表面時，可以觀察到氧化鈾之粒界。測定圍繞於粒界之氧化鈾一次粒子之粒徑時，得體積分布之中間值為 190nm，而最大值為 500nm。

取 1kg 之氧化鈾粉末，利用噴射研磨機作乾式粉碎。以掃描式電子顯微鏡觀察粉碎粒子時，除與一次粒子同樣大小之粒子外，也混有 1 至 3 μm 之粗粉碎殘餘粒子及 0.5 至 1 μm 的粉碎殘餘粒子。

(有機高分子在氧化矽粒子之吸附量的測定)

取 100g 的濃度 500ppm 之重量平均分子量為 25,000 之聚乙烯吡咯烷酮試驗水溶液，將其 pH 調整為 7.0；稱取 50g，加入比表面積 50 m^2/g 之氧化矽粒子 0.5g，往返振動 10 分鐘。然後，以 15,000 min^{-1} 離心 5 分鐘，得上澄液。以島津製作所之全有機碳元素計 TOC-5000 測定該上澄液 (A 液) 以及未與氧化矽粒子混合之剩餘試驗水溶液 (B 液) 之全有機體碳元素量 (TOC)。TOC 之測定係由全碳元素量 (TC) 減去無機碳元素量 (IC) 而得。

並且，對於純水也同樣與二氧化矽粒子混合、振動、離心分離後，以其上澄液之 TOC 值為空白參考值。各以 A 液、B 液之 TOC 值為 TOCA、TOCB，藉由 $(\text{TOCB}-\text{TOCA})/\text{TOCB}$ 計算出吸附量。其結果，聚乙烯吡咯烷酮在氧化矽粒子之吸附量係為 78%。

(有機高分子在氮化矽粒子之吸附量的測定)

取 100g 的濃度 50ppm 之重量平均分子量為 25,000 之聚乙炔吡咯烷酮試驗水溶液，將其 pH 調整為 7.0；稱取 50g，加入比表面積 $3.3\text{m}^2/\text{g}$ 之氮化矽粒子 4g，往返振動 10 分鐘。然後，以 $15,000\text{min}^{-1}$ 離心 5 分鐘，得上澄液。以島津製作所之全有機碳元素計 TOC-5000 測定該上澄液 (C 液) 以及未與氮化矽粒子混合之剩餘試驗水溶液 (D 液) 之全有機體碳元素量 (TOC)。TOC 之測定係由全碳元素量 (TC) 減去無機碳元素量 (IC) 而得。

並且，對於純水也同樣與氮化矽粒子混合、振動、離心分離後，以其上澄液之 TOC 值為空白參考值。各以 C 液、D 液之 TOC 值為 TOCC、TOCD，藉由 $(\text{TOCD}-\text{TOCC})/\text{TOCD}$ 計算出吸附量。其結果，聚乙炔吡咯烷酮在氮化矽粒子之吸附量係為 53%。

(氧化鈾粒子漿料之製作)

取如上述製作之氧化鈾粒子 1kg 與 23g 之聚丙烯酸銨鹽水溶液 (40 量%) 及 8,977g 之去離子水混合，一面攪拌一面以超音波分散 10 分鐘。所得之漿料經 $1\mu\text{m}$ 之濾材過濾，再添加以去離子水，得漿料 (固型份：5 重量%)。該漿料之 pH 為 8.3。為對漿料之粒子以雷射散射式粒徑分布計作測定，稀釋成適當濃度後測試之結果，得粒徑之中間值為 190nm。

將 600g 之上述氧化鈾漿料 (固型份：5 重量%)，與 3g 之作為添加劑之重量平均分子量為 25,000 之聚乙炔吡咯

烷酮及 2,397g 之去離子水混合，製作 CMP 研磨劑(固型份：1 重量%)。該 CMP 研磨劑之 pH 為 8.0。而且，為對 CMP 研磨劑之粒子以雷射散射式粒徑分布計作測定，稀釋成適當濃度後測試之結果，得粒徑之中間值為 190nm。
(沉降速率之測定)

將上述「氧化鈾粒子漿料之製作」中所製得之氧化鈾漿料 500g 注入安德列亞森管靜置。之後隨即從漿料表面下 20cm 之位置開始抽取 10ml 之漿料，測定其濃度。

同樣之操作也於 3 小時、6 小時、24 小時、2 日、5 日、8 日、13 日、20 日、30 日、70 日、120 日後行之。

其結果，得氧化鈾之漿料之平均沉降速率 0.11m/s。

平均沉降速率者，係以如上述測得之濃度從原來之 5 重量%降低到一半之 2.5 重量%所需之時間，除以 20cm 所得之值。

測得之此一所需時間為 21 日。而且，6 日後所測得之濃度仍為 5 重量%並無變化之故，該氧化鈾漿料之平均沉降速率係在 $9\mu\text{m/s}$ 以下，亦即，該氧化鈾漿料所含有之全體氧化鈾粒子之沉降速率係在 $9\mu\text{m/s}$ 以下。

(絕緣膜層之研磨)

於直徑 200mm 之矽基板上形成連線/間隔(Line/Space)寬度 0.05 至 5 mm 且高度 1,000 nm 之鋁連線的連線部分之後，於其上以 TEOS-電漿 CVD 法形成 2,000nm 之氧化矽膜，製作成圖案化之晶圓。

將上述已圖案化之晶圓安置於黏貼有用於固定所容納

之基板的吸盤之固定架上，於貼附有多孔性聚氨酯樹脂製成之研磨墊之直徑 600mm 之轉盤上，使絕緣膜向下裝上固定架，並將加工負荷設定為 30kPa。

一面於轉盤上將上述氧化鈾研磨劑(固型份：1 重量%)以 200ml/min 之速率滴下，一面使轉盤以及晶圓以 50min^{-1} 轉動 2 分鐘，將絕緣膜加以研磨。

將研磨後之晶圓以純水充分清洗後加以乾燥。同樣地，也以 3 分鐘、4 分鐘、5 分鐘、6 分鐘進行上述已圖案化晶圓之研磨。

利用光干涉式膜厚測定裝置測定研磨前後之膜厚，計算研磨速率。

以連線/間隔寬度 1mm 之連線部分之研磨速率為 R_1 ，以連線/間隔寬度 3mm 之連線部分之研磨速率為 R_3 ，並以連線/間隔寬度 5mm 之連線部分之研磨速率為 R_5 ，則研磨速率比 R_5/R_1 以及 R_3/R_1 ，於研磨時間在 2 至 4 分鐘之間時，其值隨時間而增大，而於研磨時間為 4 至 6 分鐘時其值大致保持固定。

研磨速率之圖案寬度之依賴性成為固定所需之研磨時間為 4 分鐘之情況下，連線/間隔寬度 1mm 之連線部分之研磨速率 R_1 係為 344nm/分鐘(研磨量 1,377nm)，連線/間隔寬度 3mm 之連線部分之研磨速率 R_3 係為 335nm/分鐘(研磨量 1,338nm)，連線/間隔寬度 5mm 之連線部分之研磨速率 R_5 係為 315nm/分鐘(研磨量 1,259nm)，研磨速率比 R_5/R_1 以及 R_3/R_1 則係各為 0.91 以及 0.97。

並且，得知在研磨時間為 5 分鐘、6 分鐘之情況下，各連線/間隔寬度之連線部分之研磨量係與 4 分鐘之情況大致相同，而在 4 分鐘以下則幾乎沒有進行研磨。

實施例 2

(氧化銻粒子之製作)

取 2kg 之碳酸銻水和物置入白金製之容器，於 800℃ 在空氣中煅燒 2 小時，得約 1kg 之黃白色粉末。該粉末以 X 線繞射法進行鑑定確認係氧化銻。煅燒粉末粒徑在 30 至 100 μm 之間。以掃描式電子顯微鏡觀察煅燒粉末粒子之表面時，可以觀察到氧化銻之粒界。將圍繞於粒界之氧化銻一次粒子之粒徑予以測定時，得體積分布之中間值為 190nm，而最大值為 500nm。

取 1kg 之氧化銻粉末，利用噴射研磨機作乾式粉碎。以掃描式電子顯微鏡觀察粉碎粒子時，除與一次粒子同樣大小之粒子外，也混有 1 至 3 μm 之粗粉碎殘餘粒子及 0.5 至 1 μm 的粉碎殘餘粒子。

(氧化銻粒子漿料之製作)

取如上述製作之氧化銻粒子 1kg，與 23g 之聚丙烯酸銨鹽水溶液(40 重量%)及 8,977g 之去離子水混合，一面攪拌一面以超音波分散 10 分鐘。所得之漿料經 1 μm 之濾材過濾，再添加去離子水得漿料(固型份：5 重量%)。該漿料之 pH 為 8.3。為了以雷射散射式粒徑分布計測定漿料之粒子，稀釋成適當濃度後測試之結果，得粒徑之中間值為 190nm。

將 600g 之上述氧化鈾漿料(固型份：5 重量%)，與 3 g 之作為添加劑之聚乙炔吡咯烷酮及 2,397g 之去離子水混合，製作 CMP 研磨劑(固型份：1 重量%)。該 CMP 研磨劑之 pH 為 8.0。而且，為了以雷射散射式粒徑分布計測定 CMP 研磨劑之粒子，稀釋成適當濃度後測試之結果，得粒徑之中間值為 190nm。

(淺溝槽隔絕層之研磨)

於直徑 200mm 之矽基板上形成每邊長 350nm 至 0.1mm 之四方形凸部，及深度 400nm 之凹部，製作成凸部密度各為 2 至 40 %之圖案化晶圓。

於凸部形成 100nm 之氧化氮膜，於其上以 TEOS-電漿 CVD 法形成 500nm 之氧化矽膜。

將上述已圖案化之晶圓安置於黏貼有用於固定所容納之基板的吸盤之固定架上，於貼有多孔性聚氨酯樹脂製成之研磨墊之直徑 600mm 之轉盤上，使絕緣膜向下裝上固定架，並將加工負荷設定為 30kPa。

一面於轉盤上將上述研磨劑(固型份：1 重量%)以 200 ml/min 之速率滴下，一面使轉盤以及晶圓以 50min^{-1} 轉動 4 分鐘，將絕緣膜加以研磨。將研磨後之晶圓以純水充分清洗後乾燥。同樣地，也以 5 分鐘、6 分鐘進行上述已圖案化晶圓之研磨。

利用光干涉式膜厚測定裝置測定研磨前後之膜厚。研磨時間為 4 分鐘時凸部上之氧化矽膜全被研磨，而於氧化氮膜外露時停止。測定研磨前後之膜厚以計算研磨速率。

以每邊為 0.1mm，密度為 40 % 以及 2 % 之凸部之研磨速率各為 $R_{0.1-40}$ 、 $R_{0.1-2}$ ，每邊為 350nm，密度為 40 % 以及 2 % 之凸部之研磨速率各為 R_{350-40} 、 R_{350-2} 。當研磨時間為 4 分鐘時， $R_{0.1-40}$ 、 $R_{0.1-2}$ 、 R_{350-40} 、 R_{350-2} 各為 126nm/分鐘、135nm/分鐘、133nm/分鐘、137 nm/分鐘，並且，

$R_{0.1-40}/R_{350-40}$ 、 $R_{0.1-2}/R_{350-2}$ 係各為 0.95、0.99，對於圖案寬度並無依賴性。而且得知，在研磨時間為 5 分鐘、6 分鐘之情況下，各圖案寬度的凸部之研磨量係與 4 分鐘之情況大致相同，而 4 分鐘以下則幾乎沒有研磨之進行。

比較例 1

(氧化鈾粒子之製作)

取 2kg 之碳酸鈾水和物置入白金製之容器，於 800°C 在空氣中鍛燒 2 小時，得約 1kg 之黃白色粉末。該粉末以 X 線繞射法進行鑑定確認係氧化鈾。煅燒粉末粒徑在 30 至 100 μm 之間。以掃描式電子顯微鏡觀察煅燒粉末粒子之表面時，可以觀察到氧化鈾之粒界。將圍繞於粒界之氧化鈾一次粒子之粒徑予以測定時，得體積分布之中間值為 190nm，而最大值為 500nm。

取 1kg 之氧化鈾粉末，利用噴射研磨機作乾式粉碎。以掃描式電子顯微鏡觀察粉碎粒子時，除與一次粒子同樣大小之粒子外，也混有 1 至 3 μm 之粗粉碎殘餘粒子及 0.5 至 1 μm 的粉碎殘餘粒子。

(氧化鈾粒子漿料之製作)

取如上述製作之氧化鈾粒子 1kg 與 23g 之聚丙烯酸銨鹽

水溶液(40 重量%)及 8,977g 之去離子水混合，一面攪拌一面以超音波分散 10 分鐘。所得之漿料經 $1\mu\text{m}$ 之濾材過濾，再添去離子水得漿料(固型份：5 重量%)。該氧化鈾漿料之 pH 為 8.3。

取 600g 之上述氧化鈾漿料(固型份：5 重量%)與 2,400g 之去離子水混合，製作研磨劑(固型份：1 重量%)。該研磨劑之 pH 為 7.4；而且，為對該研磨劑中之粒子以雷射散射式粒徑分布計作測定，稀釋成適當濃度後測試之結果，得粒徑之中間值為 190nm。

(絕緣膜層之研磨)

於直徑 200mm 之矽基板上形成連線/間隔寬度 0.05 至 5mm 且高度為 1,000nm 之鋁連線的連線部分之後，於其上以 TEOS-等離子體 CVD 法形成 2,000nm 之氧化矽膜，製作成圖案化之晶圓。

將上述已圖案化之晶圓安置於黏貼有用於固定所容納之基板的吸盤之固定架上，於貼有多孔性聚氨酯樹脂製成之研磨墊之直徑 600mm 之轉盤上，使絕緣膜向下裝上固定架，並將加工負荷設定為 30kPa。

一面於轉盤上將上述氧化鈾研磨劑(固型份：1 重量%)以 200ml/min 之速率滴下，一面使轉盤以及晶圓以 50min^{-1} 轉動 1 分鐘，將絕緣膜加以研磨。將研磨後之晶圓以純水充分清洗後加以乾燥。同樣地，也以 1.5 分鐘、2 分鐘進行上述已圖案化晶圓之研磨。

以連線/間隔寬度 1mm 之連線部分之研磨速率為 R_1 ，以

連線/間隔寬度 3mm 之連線部分之研磨速率為 R_3 ，並以連線/間隔寬度 5mm 之連線部分之研磨速率為 R_5 ，則研磨速率比 R_5/R_1 以及 R_3/R_1 ，於研磨時間為 1 至 2 分鐘時，其值大致保持固定。

在研磨速率之圖案寬度之依賴性成為固定所需之研磨時間為 1.5 分鐘之情況下，連線/間隔寬度 1mm 之連線部分之研磨速率 R_1 係為 811nm/分鐘(研磨量 1,216nm)，連線/間隔寬度 3mm 之連線部分之研磨速率 R_3 係為 616nm/分鐘(研磨量 924nm)，連線/間隔寬度 5mm 之連線部分之研磨速率 R_5 係為 497nm/分鐘(研磨量 746nm)，研磨速率比 R_5/R_1 以及 R_3/R_1 係各為 0.61 以及 0.76。研磨時間為 2 分鐘時，於連線/間隔寬度 0.05 至 1mm 之連線部分，研磨已經及於氧化矽膜底下之鋁連線。

比較例 2

(絕緣膜層之研磨)

於直徑 200mm 之矽基板上形成連線/間隔寬度為 0.05 至 5mm 且高度為 1,000nm 之鋁連線的連線部分之後，於其上以 TEOS-電漿 CVD 法形成 2,000 nm 之氧化矽膜，製作成圖案化之晶圓。

利用市售二氧化矽漿料與實施例同樣進行 2 分鐘之研磨。該市售漿料之 pH 為 10.3，並含有 12.5 重量%之 SiO_2 粒子。研磨條件係與實施例 1 相同，如同實施例 1，以研磨時間 3 分鐘、4 分鐘、5 分鐘、6 分鐘進行上述已圖案化晶圓之研磨。

利用光干涉式膜厚測定裝置測定研磨前後之膜厚，以計算研磨速率。以連線/間隔寬度 1 mm 之連線部分之研磨速率為 R_1 ，以連線/間隔寬度 3 mm 之連線部分之研磨速率為 R_3 ，並以連線/間隔寬度 5 mm 之連線部分之研磨速率為 R_5 ，則研磨速率比 R_5 / R_1 以及 R_3 / R_1 ，於研磨時間在 2 至 5 分鐘之間時，其值隨時間而增大，而於研磨時間在 5 至 6 分鐘時大致保持固定。

在研磨速率之圖案寬度依賴性成為固定所需之研磨時間為 5 分鐘之情況下，連線/間隔寬度 1 mm 之連線部分之研磨速率 R_1 係為 283 nm/分鐘（研磨量 1,416 nm），連線/間隔寬度 3 mm 之連線部分之研磨速率 R_3 係為 218 nm/分鐘（研磨量 1,092 nm），連線/間隔寬度 5 mm 之連線部分之研磨速率 R_5 係為 169 nm/分鐘（研磨量 846 nm），研磨速率比 R_5 / R_1 以及 R_3 / R_1 係各為 0.60 以及 0.77。並且，得知在研磨時間為 6 分鐘之情況下，各連線/間隔寬度之連線部分之研磨量係與 5 分鐘之情況下大致相同，而當研磨速率之圖案寬度依賴性成為固定之後，研磨仍以相同之速率在進行。

[產業利用之可能性]

本發明之 CMP 研磨劑係對於氧化矽等絕緣膜等之被研磨面不會造成損傷，可以在高速下一面研磨一面達成高度平坦化，並具有高度之保存安定性之研磨劑。

本發明之基板研磨方法係對於基板之被研磨面不會造成損傷，可以在高速下一面研磨一面達成高度平坦化之方

法。

本發明之半導體裝置之製造方法係可以於高生產效率下以及高良率下製造高度可靠性半導體裝置之製造方法。本發明之 CMP 研磨劑用添加劑係可以使 CMP 研磨劑於不造成損傷下、在高速率下一面研磨一面達成高度平坦化，尤其係可以賦予 CMP 研磨劑良好之保存安定性。

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種 CMP 研磨劑，其特徵係包括由氧化鈰粒子，分散劑、含有可與存在於被研磨膜表面之羥基形成氫鍵之原子或構造之有機高分子以及水所組成者；一種基板研磨方法，其特徵包括使形成有被研磨膜之基板與研磨轉盤及研磨墊按接加壓，並一面於被研磨膜與研磨墊之間供給上述 CMP 研磨劑，一面驅動基板與研磨轉盤進行研磨，一種半導體裝置之製造方法；其特徵係包括具備有上述研磨方法之程序；以及 CMP 研磨劑用添加劑，其特徵係包括由含有可以與存在於被研磨膜之表面的羥基形成氫鍵之原子或構造之有機高分子及水所組成。

六、英文發明摘要：

The present invention discloses a CMP polishing agent comprising cerium oxide particles, a dispersant, an organic polymer having an atom or a structure capable of forming a hydrogen bond with a hydroxyl group present on a surface of a film to be polished and water, a method for polishing a substrate comprising polishing a film to be polished by moving a substrate on which the film to be polished is formed and a polishing platen while pressing the substrate against the polishing platen and a polishing cloth and supplying the CMP polishing agent between the film to be polished and the polishing cloth, a method for manufacturing a semiconductor device comprising the steps of the above-mentioned polishing method, and an additive for a CMP polishing agent comprising an organic polymer having an atom or a structure capable of forming a hydrogen bond with a hydroxyl group present on a surface of a film to be polished, and water.

七、指定代表圖：本案無代表圖

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無化學式

公告本

96 年 11 月 19 日 修正

年 月 日

十、申請專利範圍：

1. 一種用於研磨表面具有凹凸之無機絕緣膜之 CMP 研磨劑，係包含有：漿料中的氧化銻粒子之平均粒徑為 $0.01\mu\text{m}$ 至 $1.0\mu\text{m}$ ；分散劑之平均分子量為 100 至 50,000；具有可以與存在於要研磨之膜之表面的羥基形成氫鍵之原子或構造且在分子構造中含有至少一個具有未配對電子之原子的有機高分子；以及水。
2. 如申請專利範圍第 1 項之用於研磨表面具有凹凸之無機絕緣膜之 CMP 研磨劑，其中，有機高分子係於分子構造中含有氮原子及氧原子之一方或雙方的化合物。
3. 如申請專利範圍第 1 項之用於研磨表面具有凹凸之無機絕緣膜之 CMP 研磨劑，其中，該有機高分子係對於分散在 pH6 至 8 之水中之比表面積為 $50\text{m}^2/\text{g}$ 之氧化矽粒子具有 50% 以上之吸附率的化合物。
4. 如申請專利範圍第 1 項之用於研磨表面具有凹凸之無機絕緣膜之 CMP 研磨劑，其中，該有機高分子係對於分散在 pH6 至 8 之水中之比表面積為 $3.3\text{m}^2/\text{g}$ 之氮化矽粒子具有 40% 以上之吸附率的化合物。
5. 如申請專利範圍第 1 項之用於研磨表面具有凹凸之無機絕緣膜之 CMP 研磨劑，其中，該氧化銻粒子之沉降速率係在 $20\mu\text{m/s}$ 以下。
6. 如申請專利範圍第 1 項之用於研磨表面具有凹凸之無機絕緣膜之 CMP 研磨劑，其中，該有機高分子係聚乙烯吡咯烷酮。

7. 如申請專利範圍第 6 項之用於研磨表面具有凹凸之無機絕緣膜之 CMP 研磨劑，其中，該聚乙烯吡咯烷酮係具有 5,000 至 1,200,000 之重量平均分子量。
8. 如申請專利範圍第 1 項之用於研磨表面具有凹凸之無機絕緣膜之 CMP 研磨劑，係由相對於 100 重量份之氧化鈾粒子，0.01 至 2.0 重量份之分散劑，0.001 至 1,000 重量份之有機高分子以及其餘之水所組成；而研磨劑中之氧化鈾粒子之濃度係在 0.5 至 20 重量%。
9. 一種基板研磨方法，其特徵包括將形成有要研磨之無機絕緣膜之基板按接於研磨轉盤及研磨墊並加壓，一面將如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之用於研磨表面具有凹凸之無機絕緣膜之 CMP 研磨劑供給於要研磨之無機絕緣膜與研磨墊之間，一面驅動基板及研磨轉盤而進行研磨。
10. 一種半導體裝置之製造方法，其特徵係具備有將形成有要研磨之無機絕緣膜之基板按接於研磨轉盤及研磨墊並加壓，一面將如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之用於研磨表面具有凹凸之無機絕緣膜之 CMP 研磨劑供給於要研磨之無機絕緣膜與研磨墊之間，一面驅動基板及研磨轉盤而進行研磨之步驟。
11. 一種用於研磨表面具有凹凸之無機絕緣膜之 CMP 研磨劑用添加劑，其特徵係由具有可以與存在於要研磨之膜之表面的羥基形成氫鍵之原子或構造且在分子構造中含有至少一個具有未配對電子之原子的有機高分子以及水所組成。

12. 如申請專利範圍第 11 項之用於研磨表面具有凹凸之無機絕緣膜之 CMP 研磨劑用添加劑，其中，該有機高分子係於分子構造中含有氮原子及氧原子之一方或雙方的化合物。
13. 如申請專利範圍第 11 項之用於研磨表面具有凹凸之無機絕緣膜之 CMP 研磨劑用添加劑，其中，該有機高分子係對於分散在 pH 6 至 8 之水中的比表面積為 $50\text{m}^2/\text{g}$ 之氧化矽粒子具有 50 % 以上之吸附率的化合物。
14. 如申請專利範圍第 11 項之用於研磨表面具有凹凸之無機絕緣膜之 CMP 研磨劑用添加劑，其中，該有機高分子係對於分散在 pH 6 至 8 之水中的比表面積為 $3.3\text{m}^2/\text{g}$ 之氮化矽粒子具有 40 % 以上之吸附率的化合物。
15. 如申請專利範圍第 11 項之用於研磨表面具有凹凸之無機絕緣膜之 CMP 研磨劑用添加劑，其中，該氧化鉍粒子之沉降速率係在 $20\text{ }\mu\text{m/s}$ 以下。
16. 如申請專利範圍第 11 項之用於研磨表面具有凹凸之無機絕緣膜之 CMP 研磨劑用添加劑，其中，該有機高分子係聚乙烯吡咯烷酮。
17. 如申請專利範圍第 16 項之用於研磨表面具有凹凸之無機絕緣膜之 CMP 研磨劑用添加劑，其中，該聚乙烯吡咯烷酮係具有 5,000 至 1,200,000 之重量平均分子量。