



(21)申請案號：110132571

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 02 日

(51)Int. Cl. : C01F17/235 (2020.01)

C09K3/14 (2006.01)

C09G1/02 (2006.01)

(30)優先權：2020/09/04 日本

2020-148694

(71)申請人：日商 A G C 股份有限公司 (日本) AGC INC. (JP)

日本

(72)發明人：渋谷友洋 SHIBUYA, TOMOHIRO (JP)；岡村有造 OKAMURA, YUZO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：3 共 29 頁

(54)名稱

二氧化鈰及研磨劑

(57)摘要

本發明提供一種可高速研磨氮化矽膜之二氧化鈰及包含該二氧化鈰之研磨劑。本發明係一種二氧化鈰及包含該二氧化鈰及水之研磨劑，上述二氧化鈰根據利用氮氣吸附法所測得之比表面積算出之粒徑即 BET 直徑為 15 nm 以上 100 nm 以下，根據 X 射線粉末繞射法所獲得之微晶直徑即謝樂直徑為 10 nm 以上 50 nm 以下，將上述 BET 直徑除以上述謝樂直徑所獲得之值為 1.4 以上 3.5 以下。

指定代表圖：

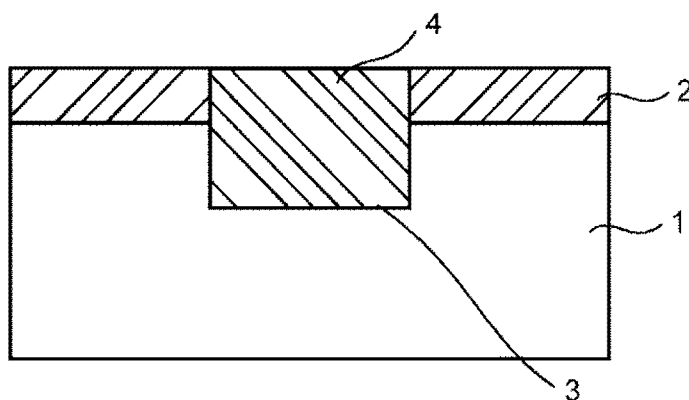
符號簡單說明：

1:矽基板

2:氮化矽膜

3:溝槽

4:氧化鈰膜



【圖1B】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

二氧化鈾及研磨劑

【英文發明名稱】

CERIUM OXIDE, AND POLISHING AGENT

【中文】

本發明提供一種可高速研磨氮化矽膜之二氧化鈾及包含該二氧化鈾之研磨劑。本發明係一種二氧化鈾及包含該二氧化鈾及水之研磨劑，上述二氧化鈾根據利用氮氣吸附法所測得之比表面積算出之粒徑即BET直徑為15 nm以上100 nm以下，根據X射線粉末繞射法所獲得之微晶直徑即謝樂直徑為10 nm以上50 nm以下，將上述BET直徑除以上述謝樂直徑所獲得之值為1.4以上3.5以下。

【指定代表圖】

圖1B

【代表圖之符號簡單說明】

- 1:矽基板
- 2:氮化矽膜
- 3:溝槽
- 4:氧化矽膜

【發明說明書】

【中文發明名稱】

二氧化鈾及研磨劑

【英文發明名稱】

CERIUM OXIDE, AND POLISHING AGENT

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種二氧化鈾及研磨劑。

【先前技術】

【0002】

近年來，隨著半導體積體電路之高積體化及高功能化，正在推進開發一種用於半導體元件之微細化及高密度化之微細加工技術。先前，於半導體積體電路裝置(以下亦稱為半導體裝置)之製造中，為了防止層表面之凹凸(階差)超過微影法之焦深而無法獲得充分之解析度等問題，使用化學機械平坦化法(Chemical Mechanical Polishing：CMP)，使層間絕緣膜或嵌入佈線等平坦化。隨著元件之高精細化及微細化要求越來越嚴格，藉由CMP實現高平坦化之重要性越來越大。

【0003】

又，近年來，於半導體裝置之製造中，為了推進半導體元件更高度微細化，引入了利用元件分離寬度較小之淺溝槽之分離法(Shallow Trench Isolation：STI)。

STI為如下方法：於矽基板上形成溝槽(trench)，於溝槽內嵌入絕緣膜，藉此形成經電性絕緣之元件區域。參照圖1A及圖1B，對STI之一例進

行說明。如圖1A所示，藉由氮化矽膜2等遮蓋矽基板1之元件區域後，於矽基板1上形成溝槽3，以填埋溝槽3之方式堆積二氧化矽膜4等絕緣膜。其次，藉由CMP使作為凹部之溝槽3內之二氧化矽膜4殘留，並且對作為凸部之氮化矽膜2上之二氧化矽膜4進行研磨而去除，藉此獲得如圖1B所示溝槽3內嵌入有二氧化矽膜4之元件分離構造。

【0004】

作為CMP之研磨劑之一，已知有包含二氧化鈰粒子之研磨劑。

例如，專利文獻1中揭示有含有特定水溶性聚合物、二氧化鈰粒子及水，且pH為4~9之研磨劑。根據該專利文獻1之研磨劑，可維持對氧化矽膜之較高之研磨速度，並且可將對氮化矽膜之研磨速度抑制為較低。圖1A及圖1B之例中，藉由使氮化矽膜2成為研磨終止膜，可獲得良好之平坦面。

【0005】

另外，專利文獻2中，作為製備用於處理排氣之觸媒等中使用之熱穩定性優異之摻雜有金屬之鈰組合物的方法，揭示有如下特定方法：於硝酸根離子之存在下，準備包含鈰(III)鹽、鈰(IV)及金屬之鹽之溶液，使該溶液與鹼接觸而形成沈澱物，對該沈澱物進行熱處理。

又，非專利文獻1中揭示有下述氮氣吸附法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本專利特開2019-87660號公報

[專利文獻2]日本專利特開2017-529296號公報

[非專利文獻]

【0007】

[非專利文獻 1] Brunauer, S., Emmett, P. T. and Teller, E.: Adsorption Gases in Multimolecular Layers, J. Amer. Che. Soc., Vol.60, No.2, pp.309-319, 1938

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0008】

參照圖2A及圖2B，對STI之與圖1A及圖1B不同之一例進行說明。如圖2A所示，矽基板1之元件區域上依序積層有氮化鈦膜5及氮化矽膜2，該方面與圖1A不同。圖2A之例中，有時要求將氮化矽膜2與氧化矽膜4一同進行研磨而去除。

與此相對，先前之包含二氧化鈾粒子之研磨劑一般用於對氧化矽膜進行高速研磨，藉由氮化矽膜抑制研磨速度，並不同時對氧化矽膜及氮化矽膜進行高速研磨。

作為一種方法，考慮藉由添加對研磨速度較快之氧化矽膜發揮作用之添加劑，來抑制氧化矽膜之研磨而實現等速化。然而，該方法存在妨礙研磨過程之高速化之問題。

於CMP中，為了維持充分高之研磨速度，並且對氧化矽膜及氮化矽進行等速研磨，追求一種可對氮化矽膜進行高速研磨之研磨劑。

【0009】

本發明係鑒於上述情況而成者，其目的在於提供一種可高速研磨氮化矽膜之二氧化鈾及包含該二氧化鈾之研磨劑。

[解決問題之技術手段]

【0010】

本發明之二氧化鈾之第1實施方式如下：根據利用氮氣吸附法所測得之比表面積算出之粒徑即BET直徑為15 nm以上100 nm以下，根據X射線粉末繞射法所獲得之微晶直徑即謝樂直徑為10 nm以上50 nm以下，將上述BET直徑除以上述謝樂直徑所獲得之值為1.4以上3.5以下。

【0011】

本發明之二氧化鈾之第2實施方式為真密度為5.0～6.8 g/cm³之粒子。

【0012】

上述二氧化鈾可包含選自由鹼土金屬及鑰系元素(鈾除外)所組成之群中之1種以上之金屬。

【0013】

上述二氧化鈾可包含1～20莫耳%之上述金屬。

【0014】

上述二氧化鈾之上述鑰系元素可包含鑰。

【0015】

上述二氧化鈾之上述鹼土金屬可包含選自由鋇及鐳所組成之群中之1種以上。

【0016】

藉由自包含上述金屬之二氧化鈾之晶格常數減去不包含上述金屬之二氧化鈾之晶格常數所獲得的值可為0.003 Å～0.05 Å。

【0017】

本發明提供一種包含上述二氧化鈾及水之研磨劑。

[發明之效果]

【0018】

根據本發明，提供一種可高速研磨氮化矽膜之二氧化鈾及包含該二氧化鈾之研磨劑。

【圖式簡單說明】

【0019】

圖1A係表示STI中藉由CMP進行研磨之半導體基板之研磨前之一例的剖視圖。

圖1B係表示STI中藉由CMP進行研磨之半導體基板之研磨後之一例的剖視圖。

圖2A係表示半導體基板之另一例之剖視圖。

圖2B係表示圖2A之半導體基板之研磨後之一例的剖視圖。

圖3係表示研磨裝置之一例之模式圖。

【實施方式】

【0020】

以下對本發明之實施方式進行說明。本發明並不限定於以下實施方式，只要符合本發明之主旨，則其他實施方式亦可屬於本發明之範疇。

【0021】

再者，於本發明中，「被研磨面」意指研磨對象物被研磨之面，例如表面。於本說明書中，於製造半導體裝置之過程中，半導體基板上出現之中間階段之表面亦包含於「被研磨面」。

於本發明中，「氧化矽」具體而言為二氧化矽，但並不限定於此，亦

包含除二氧化矽以外之矽氧化物。

於本發明中，「選擇比」意指氧化矽膜之研磨速度(R_{SiO_2})相對於氮化矽膜之研磨速度(R_{SiN})之比(R_{SiO_2}/R_{SiN})。

又，表示數值範圍之「 \sim 」包含其前後記載之數值作為下限值及上限值。

【0022】

[BET直徑及謝樂直徑]

首先，對特定出第1實施方式之二氧化鈾之BET直徑及謝樂直徑進行說明。

BET直徑係根據氮氣吸附容積及比表面積，將粒子假定為球體，藉由下述式(1)算出之值，上述氮氣吸附容積係藉由氮氣吸附法而獲得，上述比表面積係根據Brunauer-Emmett-Teller公式(BET公式)算出，且藉由比表面積測定而測得。

$$d_B = 6/\rho s \quad \text{式(1)}$$

此處， d_B 為粒徑(BET直徑)， ρ 為二氧化鈾之密度， s 為比表面積。

【0023】

於本發明中，上述氮氣吸附法參照非專利文獻1，使用BET流動法(單點法)。對於成為測定對象之二氧化鈾，預先於200°C下進行20分鐘處理而將吸附物去除。其次，對該二氧化鈾之氮氣等溫吸附曲線進行測定，根據該等溫吸附曲線，使用BET公式(下式(2))計算比表面積。等溫吸附曲線可使用全自動比表面積測定裝置(Mountech公司製造之(商品名)Macsorb等)進行測定。

【0024】

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{式(2)}$$

此處， V_m 為氮氣之單分子層吸附量(吸附於第1層之氮氣之體積)， V 為吸附之氮氣之體積， P 為樣品內之壓力， P_0 為飽和蒸氣壓， C 為與吸附熱等相關之常數。

若橫軸取 P/P_0 ，縱軸取 $P/V(P_0 - P)$ 進行繪圖，則獲得直線(BET圖)。根據該直線之截距及斜率求出 V_m ，根據下式(3)計算BET比表面積 s 。

$$s = V_m \times N \times A_m$$

此處， N 為亞佛加厥數， A_m 為1分子氮氣所占之面積(0.162 nm)， s 及 V_m 如上所述。

【0025】

謝樂直徑係根據粉末X射線繞射峰之線寬等，藉由謝樂公式(下式(4))算出之值。

$$d_s = K\lambda/\beta\cos\theta \quad \text{式(4)}$$

此處， d_s 為微晶直徑(謝樂直徑)， K 為謝樂常數， λ 為X射線之波長， θ 為布拉格角， β 為半峰全幅值。

於本發明中，根據作為二氧化鈾之主峰之 28.5° 附近之111面繞射峰之半值寬，求出謝樂直徑。

【0026】

第1實施方式之二氧化鈾根據利用氮氣吸附法所測得之比表面積算出之粒徑即BET直徑為14 nm以上210 nm以下，根據X射線粉末繞射法所獲得之微晶直徑即謝樂直徑為10 nm以上60 nm以下，將上述BET直徑 d_B 除

以上述謝樂直徑 d_s 所獲得之值(d_B/d_s)為1.4以上3.5以下。

使用上述本二氧化鈾作為研磨粒之研磨劑對氮化矽膜之研磨速度較高，例如，能夠維持充分高之研磨速度，並且對氧化矽膜及氮化矽進行等速研磨。

【0027】

關於上述二氧化鈾對氮化矽膜之研磨性優異之作用，雖然亦存在不明確之部分，但推測如下。

本二氧化鈾粒子於研磨劑中作為凝聚粒子(二次粒子)存在。預測此種凝聚粒子相對於未凝聚之二氧化鈾粒子，BET直徑之測定值較小。即，推測 d_B/d_s 成為反映二氧化鈾粒子之凝聚狀態之值。

推測 d_B/d_s 為1.4以上3.5以下之二氧化鈾粒子在與氮化矽發生化學相互作用之表面之比率與粒徑之平衡性優異，結果抑制於氮化矽膜或氧化矽膜上產生研磨損傷，並且提昇氮化矽膜之研磨速度。

d_B/d_s 之下限值較佳為1.5以上，更佳為1.6以上，進而較佳為1.7以上，尤佳為2.0以上。 d_B/d_s 之上限值較佳為3.5以下，進而較佳為3.0以下。

【0028】

[真密度]

其次，對特定出第2實施方式之二氧化鈾之真密度進行說明。

密度有真密度、視密度、鬆密度等。真密度被定義為僅將物質本身所占之體積設為密度計算用體積所得之密度。作為真密度之測定法，已知有液體置換法、氣體置換法。視密度被定義為將物質本身及內部空隙所占之體積設為密度計算用體積所得之密度，但實際上，除此以外，未被液體

潤濕之粒子表面之凹凸部之空間之體積亦包含於密度計算用體積。作為視密度之測定法，已知有Le Chatelier比重瓶法、液中稱量法、阿基米德法、壓汞法等。鬆密度被定義為將物質本身、內部空隙及細孔所占之體積設為密度計算用體積所得之密度，但實際上，除此以外，粒子表面之凹凸部之空間之體積、粒子與粒子之間隙之體積、粒子與容器之間隙之體積亦包含於密度計算用體積。作為鬆密度之測定法，已知有容器法、漏斗法等。

於第2實施方式之二氧化鈾中，將密度規定為真密度。於本發明中，真密度係藉由氣體置換法所測得者。氣相置換法由於以氣體為探測器，故與以液體為探測器之液相置換法相比，粒子間或粒子表面之細孔之非常微細之空間、例如封閉之空位亦容易反映在密度測定用體積中，因此可謂為最適合測定數十nm左右之粒子之集合體之密度的方法。

關於第2實施方式之二氧化鈾之密度，藉由以He為探測器之氣相置換法所測得之密度即真密度較佳為 5.0 g/cm^3 以上 6.8 g/cm^3 以下。其中，真密度較佳為 5.5 g/cm^3 以上 6.7 g/cm^3 以下，更佳為 6.0 g/cm^3 以上 6.6 g/cm^3 以下。若真密度為 6.8 g/cm^3 以下，則即便於以高速對氮化矽膜等硬質膜進行研磨之情形時，亦可抑制氮化矽膜上等產生損傷。藉由真密度為 5.0 g/cm^3 以上，可於維持所需之氧化矽膜之研磨速率之狀態下，抑制氧化矽膜上等產生損傷。

第2實施方式之二氧化鈾之真密度之值遠低於二氧化鈾之密度之文獻值即 7.215 g/cm^3 。作為本二氧化鈾之真密度大幅降低之主要因素，可列舉以下2個因素：(1)晶格缺陷即氧缺陷、(2)由於與鈾不同之金屬元素之置換所導致之原子量之差量，但由於本二氧化鈾之真密度與考慮到上述(1)

及(2)之理論值相比更低，故推測亦存在除此以外之因素。

【0029】

[晶格常數]

其次，對特定出二氧化鈾之晶格常數(a)進行說明。

於本發明中，晶格常數係根據藉由X射線繞射所獲得之圖案及歸屬之Miller指數(hkl)求出。藉由自包含金屬之二氧化鈾之晶格常數(a1)減去不包含金屬之二氧化鈾之晶格常數(a0)所獲得的值($\Delta a = a1 - a0$)，可進行以下判斷。即，可知若 Δa 之值為正，則具有大於鈾離子之離子半徑的半徑之離子被引入至二氧化鈾之晶格內，晶格延伸。另一方面，可知若 Δa 之值為負，則具有小於鈾離子之離子半徑的半徑之離子被引入至二氧化鈾之晶格內，晶格收縮。又， Δa 之絕對值越大，則意指具有與鈾離子之離子半徑相差較大的半徑之離子越會被引入至晶格內，或者被引入至晶格內之離子之量越多。如此，藉由 Δa 可判斷異種元素如何被引入至晶格內。

Δa 較佳為0.003 Å~0.05 Å，更佳為0.004 Å~0.03 Å。若 Δa 處於該範圍內，則可獲得較高之氮化矽膜之研磨速度。

【0030】

本發明之二氧化鈾可滿足上述第1實施方式及第2實施方式兩者之規定。即，本二氧化鈾較佳為BET直徑 d_B 為14 nm以上210 nm以下，謝樂直徑 d_S 為10 nm以上60 nm以下， d_B/d_S 為1.4以上3.5以下，且真密度為5.0~6.8 g/cm³之粒子。

以下，對二氧化鈾之較佳形態及製造方法進行說明，只要無特別說明，則第1實施方式之二氧化鈾及第2實施方式之二氧化鈾共通。

【0031】

[二氧化鈾之製造方法]

本二氧化鈾之製造方法可自如下方法中選擇任意方法：獲得BET直徑 d_B 為14 nm以上210 nm以下，謝樂直徑 d_S 為10 nm以上60 nm以下， d_B/d_S 為1.4以上3.5以下之二氧化鈾的方法；及獲得真密度為5.0~6.8 g/cm³之二氧化鈾的方法。作為此種製造方法之一例，可列舉包括下述步驟1~步驟3之製造方法(以下亦稱為本製造方法)。

本製造方法之特徵在於包括下述步驟1~3。

步驟1：向分散有包含難溶性鈾之化合物之漿料中添加包含摻雜劑之水溶液的步驟，上述摻雜劑含有選自由鹼土金屬及鑷系元素(鈾除外)所組成之群中之1種以上之金屬。

步驟2：使上述漿料乾燥，使摻雜劑附著於包含鈾之化合物表面之步驟。

步驟3：對附著有上述摻雜劑之包含鈾之化合物進行焙燒之步驟。

【0035】

根據本製造方法，可適宜地合成上述二氧化鈾。以下對各步驟進行說明。

【0036】

於本製造方法中，首先，分別製備分散有包含難溶性鈾之化合物的漿料、及含有包含選自由鹼土金屬及鑷系元素所組成之群中之1種以上之金屬之摻雜劑的水溶液。

作為難溶性鈾，例如可列舉：二氧化鈾、碳酸鈾、氫氧化鈾、硫酸鈾、磷酸鈾、草酸鈾、氫氧化碳酸鈾等。難溶性鈾之分散介質通常為水。

上述水溶液為溶解有上述特定金屬之水溶液。作為包含該金屬之水

溶性化合物，例如可列舉：硝酸鹽、碳酸鹽、乙酸鹽、硫酸鹽、草酸鹽、氯化物、氫氧化物、鹵化物等。該水溶液可調整pH等。例如，即便為氧化物等難溶於水之化合物，但只要藉由調整pH等而能夠溶解，則亦可使用。其等中，就製造步驟而言，較佳為於水中之溶解度較高者，就研磨特性、尤其是研磨速率之穩定性之方面而言，較佳為金屬元素之相對陰離子於低溫下分解或揮發者。作為滿足此種特性之化合物，可列舉：草酸鹽、乙酸鹽等。又，例如，溶解有碳酸鹽及有機酸之水溶液、或溶解有氫氧化物及有機酸之水溶液亦較佳。

準備上述漿料及上述水溶液後，向漿料中添加水溶液。添加水溶液時，可為室溫，亦可加溫。

【0037】

其次，使漿料乾燥。乾燥方法可自水分蒸發之方法中選擇任意方法。例如，可藉由加熱器或爐等進行加熱，亦可藉由溫浴進行加溫，還可吹送乾燥空氣。就使摻雜劑均勻地附著於包含鈾之化合物表面之方面而言，較佳為於乾燥步驟中進行攪拌。藉由本乾燥步驟使漿料乾燥。

【0038】

附著有經乾燥之摻雜劑之包含鈾之化合物視需要進行粉碎，進行加熱焙燒。就結晶性之方面而言，加熱溫度較佳為500°C以上，更佳為600°C以上，更佳為700°C以上。另一方面，加熱溫度之上限並無特別限定，通常為1000°C以下，就抑制粗大粒子增大之方面而言，較佳為950°C以下，更佳為900°C以下。

【0039】

再者，於使用大量Sr或Ba作為鹼土金屬之情形時，有時所獲得之二

氧化鈾中以雜質之形式混合存在碳酸鋇或碳酸鋇。於該情形時，視需要用鹽酸或硝酸水溶液等將pH調整至2左右之酸水溶液進行洗淨，藉此可將上述碳酸鹽去除。

【0040】

根據上述製造方法，可獲得如下二氧化鈾粒子：根據利用氮氣吸附法所測得之比表面積算出之粒徑即BET直徑為14 nm以上210 nm以下，根據X射線粉末繞射法所獲得之微晶直徑即謝樂直徑為10 nm以上60 nm以下，將上述BET直徑除以上述謝樂直徑所獲得之值為1.4以上3.5以下，真密度為5.0~6.8 g/cm³，藉由自包含金屬之二氧化鈾之晶格常數減去不包含金屬之二氧化鈾之晶格常數所獲得的值(Δa)為0.003 Å~0.05 Å。

【0041】

<二氧化鈾之用途>

本二氧化鈾例如可適宜地用作CMP尤其是STI中之研磨劑之研磨粒。由於本二氧化鈾使氮化矽面之研磨速度提昇，故尤其於包含氧化矽面及氮化矽面之被研磨面之CMP中，可抑制研磨速度降低，並進行等速研磨。

【0042】

於使用本二氧化鈾作為研磨劑之情形時，較佳為使本二氧化鈾之粒子分散於分散介質中而使用。作為分散介質，只要自本二氧化鈾不溶或難溶之液體中適當選擇即可。於CMP用途中，其中，作為分散介質，較佳為水。又，含有本二氧化鈾之研磨劑可視需要適當含有公知之添加劑。

該添加劑並無特別限定，可列舉：調整氧化矽膜或氮化矽膜之研磨速率之聚合物、pH調整劑、螯合劑等。

【0043】

作為上述pH調整劑，可自公知之無機酸、有機酸、鹼性化合物或胺基酸等兩性化合物及該等之鹽中適當選擇而使用。

作為無機酸，例如可列舉：硝酸、硫酸、鹽酸、磷酸等，亦可使用該等之銨鹽、鈉鹽、鉀鹽等。

作為有機酸，例如可列舉：吡啶甲酸等羧酸類、有機磺酸類、有機磷酸類等，亦可使用該等之銨鹽、鈉鹽、鉀鹽等。關於有機鹼化合物，例如，作為鹼性化合物，可列舉：氨、氫氧化鉀、氫氧化四甲基銨、乙二胺等含氮之化合物。

又，作為兩性化合物，可列舉：甘胺酸、丙胺酸、苯基丙胺酸等。

【0044】

作為上述螯合劑，可自研磨劑用途中使用之公知之螯合劑中適當選擇，例如可列舉：二羧酸系螯合劑、三羧酸系螯合劑、葡萄糖酸系螯合劑、氨基三乙酸系螯合劑、亞胺基琥珀酸系螯合劑等。

【0045】

作為使用含有本二氧化銻之研磨劑之研磨方法，例如可列舉如下方法：供給該研磨劑並且使研磨對象物之被研磨面與研磨墊接觸，藉由兩者之相對運動而進行研磨。此處，進行研磨之被研磨面例如可列舉半導體基板之表面上以圖案狀配置有氧化矽膜及氮化矽之面等。

於使用含有本二氧化銻之研磨劑對氮化矽膜進行研磨之情形時，較佳為具有氮化鈦膜、多晶矽膜等作為基底膜。本二氧化銻由於該基底膜之研磨速率較低，故形成該基底膜露出於表面之平坦化面。

【0046】

作為STI用基板中之二氧化矽膜，可列舉所謂PE-TEOS(plasma

enhanced tetraethyl orthosilicate，電漿增強四乙氧基矽烷)膜，其係以四乙氧基矽烷(TEOS)為原料，藉由電漿CVD(chemical vapor deposition，化學氣相沈積)法形成。又，作為二氧化矽膜，可列舉藉由高密度電漿CVD法形成之所謂HDP(High density polyethylene，高密度聚乙烯)膜。又，亦可使用藉由其他CVD法形成之HARP(high aspect ratio process，高深寬比工藝)膜或FCVD(Flowable chemical vapor deposition，流動式化學氣相沈積)膜、藉由旋轉塗佈製成之SOD(spin on deposition，旋塗沈積)膜。作為氮化矽膜，可列舉將矽烷或二氯矽烷及氮作為原料，藉由低壓CVD法或電漿CVD法成膜者；或藉由ALD(atomic layer deposition，原子層沈積)法成膜者。

【0047】

於本發明之實施方式之研磨方法中，可使用公知之研磨裝置。圖3為表示研磨裝置之一例之模式圖。圖3之例所示之研磨裝置20具備：保持STI基板之類的半導體基板21之研磨頭22、研磨壓盤23、貼附於研磨壓盤23之表面之研磨墊24、及向研磨墊24供給研磨劑25之研磨劑供給配管26。其構成如下：自研磨劑供給配管26供給研磨劑25，並且使保持於研磨頭22之半導體基板21之被研磨面與研磨墊24接觸，使研磨頭22與研磨壓盤23相對旋轉運動而進行研磨。

【0048】

研磨頭22不僅可進行旋轉運動，還可進行直線運動。又，研磨壓盤23及研磨墊24可為與半導體基板21相同之大小或其以下之大小。於該情形時，較佳為藉由使研磨頭22與研磨壓盤23相對移動，可對半導體基板21之被研磨面之整面進行研磨。進而，研磨壓盤23及研磨墊24可不進行

旋轉運動，例如可以帶式沿一方向移動。

【0049】

此種研磨裝置20之研磨條件並無特別限制，藉由對研磨頭22施加負荷使其壓抵於研磨墊24，可進一步提高研磨壓力，提昇研磨速度。研磨壓力較佳為0.5～50 kPa左右，就研磨速度下之半導體基板21之被研磨面內之均勻性、平坦性、防止刮痕等研磨缺陷之觀點而言，更佳為3～40 kPa左右。研磨壓盤23及研磨頭22之轉速較佳為50～500 rpm左右。又，對於研磨劑25之供給量，可藉由研磨劑之組成或上述各研磨條件等適當調整。

【0050】

作為研磨墊24，可使用包含不織布、發泡聚胺基甲酸酯、多孔質樹脂、非多孔質樹脂等者。為了促進向研磨墊24供給研磨劑25，或使研磨墊24中蓄積一定量之研磨劑25，可對研磨墊24之表面實施格子狀、同心圓狀、螺旋狀等之槽加工。又，亦可視需要使墊調整器與研磨墊24之表面接觸，調整研磨墊24之表面並進行研磨。

[實施例]

【0051】

以下，藉由實施例及比較例對本發明更具體地進行說明，但本發明並不限定於該等實施例。於以下例中，「%」只要無特別說明，則意指質量%。又，特性值係藉由下述方法進行測定並評價。例1～4為本發明之二氧化銻及其製造方法之實施例，例5～7為比較例。

【0052】

[二氧化銻之合成]

(例1)

將42.4 g無水碳酸鈾投入焙燒爐中，於800°C下吹入空氣並焙燒1小時。取包含31.7 g以該方式獲得之二氧化鈾之粉末之漿料放至蒸發皿中。其次，取8.834 g硝酸鏽六水合物，使其溶解於40 mL純水中。將放有漿料之蒸發皿放置於加熱攪拌器上，將設定溫度設為200°C，用攪拌子進行攪拌。確認自蒸發皿開始出來蒸氣後，歷時3分鐘左右一點點添加硝酸鏽之水溶液，進行攪拌並使其完全乾燥。用瑪瑙乳鉢將成塊之前驅物粉碎成粉末狀後，用電爐進行焙燒。焙燒溫度設為800°C，時間設為8小時，歷時2小時升溫至800°C，焙燒後之降溫設為自然冷卻。將所獲得之粉末用瑪瑙乳鉢粉碎後，用300 mL純水洗淨。使用0.1 μm之薄膜過濾器及抽氣過濾器，用純水洗淨直至濾液之pH成為中性附近，回收粒子。將所回收之粒子於80°C之恆溫槽中乾燥12小時，將水分完全去除。將所獲得之粉體再次用瑪瑙乳鉢粉碎，獲得例1之二氧化鈾。

【0053】

(例2)

使用4.317 g硝酸鋇代替例1中之硝酸鏽六水合物，除此以外，以與例1相同之方式獲得例2之二氧化鈾。

【0054】

(例3)

使用2.665 g硝酸鋇代替例1中之硝酸鏽六水合物，除此以外，以與例1相同之方式獲得例3之二氧化鈾。

【0055】

(例4)

使用5.331 g硝酸鋇代替例1中之硝酸鏽六水合物，除此以外，以與例

1相同之方式獲得例4之二氧化鈾。

【0056】

(例5)

將42.4 g無水碳酸鈾投入焙燒爐中，於800℃下吹入空氣並焙燒1小時。取包含31.7 g以該方式獲得之二氧化鈾之粉末之漿料放至蒸發皿中。將放有漿料之蒸發皿放置於加熱攪拌器上，將設定溫度設為200℃，用攪拌子進行攪拌並使其完全乾燥。用瑪瑙乳鉢將成塊之前驅物粉碎成粉末狀後，用電爐進行焙燒。焙燒溫度設為800℃，時間設為8小時，歷時2小時升溫至800℃，焙燒後之降溫設為自然冷卻。將所獲得之粉末用瑪瑙乳鉢粉碎後，用300 mL純水洗淨。使用0.1 μm之薄膜過濾器及抽氣過濾器，用純水洗淨直至濾液之pH成為中性附近，回收粒子。將所回收之粒子於80℃之恆溫槽中乾燥12小時，將水分完全去除。將所獲得之粉體再次用瑪瑙乳鉢粉碎，獲得例5之二氧化鈾。

【0057】

(例6)

使用4.35 g硝酸鋁代替例1中之硝酸鏷六水合物，除此以外，以與例1相同之方式獲得例6之二氧化鈾。

【0058】

(例7)

使用0.188 g硝酸鉀代替例1中之硝酸鏷六水合物，除此以外，以與例1相同之方式獲得例7之二氧化鈾。

【0059】

[BET直徑及謝樂直徑]

藉由上述式(1)~式(4)算出例1~7中獲得之二氧化銻之BET直徑及謝樂直徑。

使用Mountech公司製造之Macisorb測定比表面積，藉由作為物理吸附法之一之BET流動法(單點法)進行評價。作為樣品之預處理，於200度下進行20分鐘處理，預先將吸附於樣品表面之吸附物去除。氣體使用純氮氣。

使用RIGAKU公司製造之高速型X射線繞射裝置SmartLab測定X射線繞射(X-ray Diffraction：XRD)並進行評價。測定條件設定如下：X射線管：Cu，電壓：40 kV，電流：200 mA，掃描模式：步進掃描，測定角度範圍：10°~150°，取樣間隔：0.01°，每個步驟之掃描時間：2 s。又，將所獲得之XRD(X ray diffraction，X射線繞射)曲線與資料庫(JCPDS No.：34-0394)進行對照，確認獲得作為目標物之立方晶螢石結構之二氧化銻。

【0060】

[真密度]

使用島津製作所公司製造之AccuPycII1340測定例1~7中獲得之二氧化銻之真密度並進行評價。使用He氣作為探測器，將循環恆溫槽之設定溫度設為25°C。作為樣品之預處理，進行30次He氣沖洗，然後反覆測定10次，將10次測定之平均值設為真密度。於He氣在測定單元內之沖洗填充壓力及測定填充壓力成為135 kPa，壓力變化成為0.05 kPa/min時結束沖洗。

【0061】

將各約30 g之例1~7中獲得之二氧化銻分別放入包含270 mL純水之

容器中，用超音波均質機照射5分鐘，實施壓碎、分散處理。其次，放入5 mm ϕ 之氧化鋯球，使其體積與純水相同，進行30分鐘球磨機粉碎，實施壓碎、分散處理。其次，反覆進行5次噴射碰撞處理，實施壓碎、分散處理，獲得例1~8之分散有二氧化鈾之漿料。

再者，於各種壓碎、分散處理時，適當追加硝酸作為pH調整劑，使pH成為3~5。均質機使用NIHONSEIKI KAISHA公司製造之US-600TCVP(裝置名)，濕式噴射磨機使用Sugino Machine公司製造之Star Burst Mini(裝置名)。

【0062】

[研磨速度評價]

使用以上獲得之例1~例7之漿料，對氮化矽之研磨速度進行測定。使用全自動CMP裝置(Applied Materials公司製造，裝置名：Mirra)作為研磨機。使用雙層墊(DuPont公司製造，商品名：IC-1000 K-groove)作為研磨墊，使用金剛石圓盤(3M公司製造，商品名：A165)進行調整。然後，將作為研磨劑之上述漿料之供給速度設為200 cm³/分鐘，將研磨壓盤之轉速設為77 rpm，將研磨壓力設為3 psi，將氮化矽研磨1分鐘。

研磨速度係使用光學式膜厚計(KLA-Tencor公司製造，裝置名：UV-1280SE)進行測定。將每分鐘之膜厚去除量作為研磨速率(RR)進行評價。又，以例5之研磨速率作為基準(100)，將各例之研磨速率進行比較。將結果示於表1中。

【0063】

[表1]

表1

	添加金屬	添加量 (莫耳 %)	BET直 徑 d_B (nm)	BET比表 面積 (m^2/g)	謝樂直徑 d_S (nm)	d_B/d_S	研磨速度評價		密度 (g/cm^3)
							SiN RR ($\text{\AA}/min$)	SiN RR提 昇率(%) (將例5設為 100)	
例1	La	10	36.2	23.0	25.6	1.41	885	134	6.76
例2	Sr	5	43.9	19.0	30.4	1.44	961	146	6.51
例3	Sr	10	45.2	18.4	25.9	1.75	1130	171	6.41
例4	Ba	10	57.7	14.4	24.4	2.36	1373	208	6.58
例5	無	-	38.8	21.4	30.1	1.29	660	100	6.99
例6	Al	10	20.2	41.1	15	1.35	704	107	6.81
例7	K	1	106.0	7.9	69.5	1.53	663	100	7.21

【0064】

如表1所示，顯示BET直徑為15 nm以上100 nm以下，謝樂直徑為10 nm以上50 nm以下，將上述BET直徑除以上述謝樂直徑所獲得之值為1.4以上3.5以下的例1～例4之二氧化鈣對氮化矽膜之研磨速度較高。

【0065】

[晶格常數評價]

對於以上獲得之例1～7之二氧化鈣，根據藉由上述X射線繞射所獲得之圖案及歸屬之Miller指數(hkl)分別求出晶格常數(a)。其次，算出藉由自包含金屬之二氧化鈣(例1～4、6、7)之晶格常數減去不包含金屬之二氧化鈣(例5)之晶格常數所獲得的值(Δa)。將該等結果示於表2中。

根據表1及2之結果，例1～4之二氧化鈣藉由將具有大於鈣離子之離子半徑之金屬離子充分引入至晶格內，BET直徑成為15 nm以上100 nm以下，謝樂直徑成為10 nm以上50 nm以下，且 d_B/d_S 成為1.4以上3.5以下，可獲得較高之氮化矽膜之研磨速度。另一方面，未添加金屬離子之例5、

將具有小於鈾離子之離子半徑之金屬離子引入至晶格內之例6、及幾乎未引入金屬離子之例7的二氧化鈾由於BET直徑、謝樂直徑及 d_B/d_S 不處於上述範圍內，故無法獲得較高之氮化矽膜之研磨速度。

【0066】

[表2]

表2

	a (Å)	Δa (Å)
例1	5.43705	0.02391
例2	5.41843	0.00529
例3	5.42177	0.00863
例4	5.41812	0.00498
例5	5.41314	0
例6	5.40983	-0.00310
例7	5.41398	0.00084

[產業上之可利用性]

【0067】

本發明之二氧化鈾不僅對氧化矽膜之研磨速度較高，而且對氮化矽膜之研磨速度亦較高，故例如於以圖案狀配置有氧化矽及氮化矽之被研磨面之CMP中，可維持充分高之研磨速度，並且對氧化矽膜及氮化矽進行等速研磨，或調整至所需選擇比而進行研磨。因此，本發明之二氧化鈾適合半導體裝置製造中之STI用絕緣膜之平坦化。

【0068】

該申請案主張以2020年9月4日提出申請之日本申請特願2020-148694為基礎之優先權，將其揭示之全部內容併入本文中。

【符號說明】

【0069】

1:矽基板

- 2:氮化矽膜
- 3:溝槽
- 4:氧化矽膜
- 5:氮化鈦膜
- 20:研磨裝置
- 21:半導體基板
- 22:研磨頭
- 23:研磨壓盤
- 24:研磨墊
- 25:研磨劑
- 26:研磨劑供給配管

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種二氧化鈾，其根據利用氮氣吸附法所測得之比表面積算出之粒徑即BET直徑為14 nm以上210 nm以下，根據X射線粉末繞射法所獲得之微晶直徑即謝樂直徑為10 nm以上60 nm以下，將上述BET直徑除以上述謝樂直徑所獲得之值為1.4以上3.5以下。

【請求項2】

一種二氧化鈾，其係真密度為5.0~6.8 g/cm³之粒子。

【請求項3】

如請求項1或2之二氧化鈾，其包含選自由鹼土金屬及鑷系元素(鈾除外)所組成之群中之1種以上之金屬。

【請求項4】

如請求項3之二氧化鈾，其包含1~20莫耳%之上述金屬。

【請求項5】

如請求項3或4之二氧化鈾，其中上述鑷系元素包含鑷。

【請求項6】

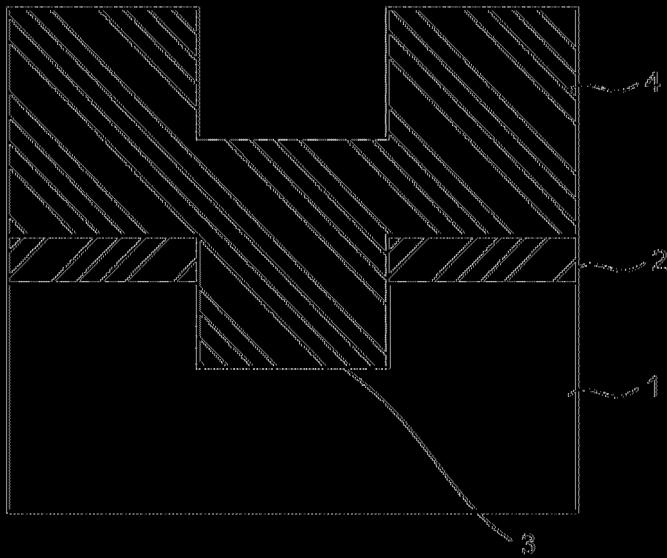
如請求項3至5中任一項之二氧化鈾，其中上述鹼土金屬包含選自由鋇及鐳所組成之群中之1種以上。

【請求項7】

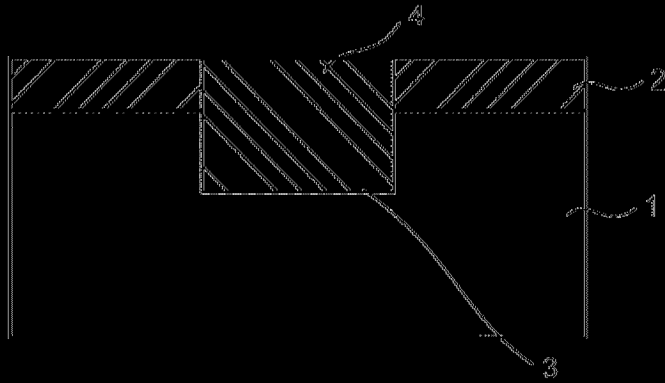
如請求項3至6中任一項之二氧化鈾，其中藉由自包含上述金屬之二氧化鈾之晶格常數減去不包含上述金屬之二氧化鈾之晶格常數所獲得的值為0.003 Å~0.05 Å。

【請求項8】

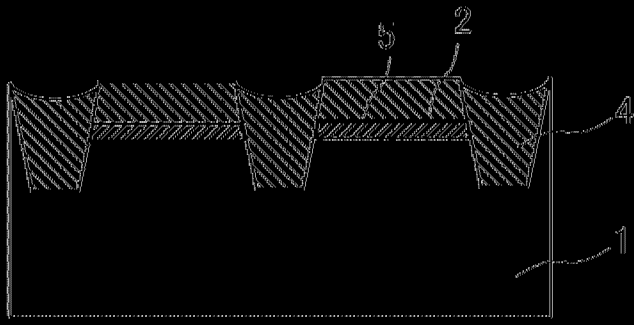
一種研磨劑，其係包含二氧化鈾及水者，且上述二氧化鈾根據利用氮氣吸附法所測得之比表面積算出之粒徑即BET直徑為14 nm以上210 nm以下，根據X射線粉末繞射法所獲得之微晶直徑即謝樂直徑為10 nm以上60 nm以下，將上述BET直徑除以上述謝樂直徑所獲得之值為1.4以上3.5以下。



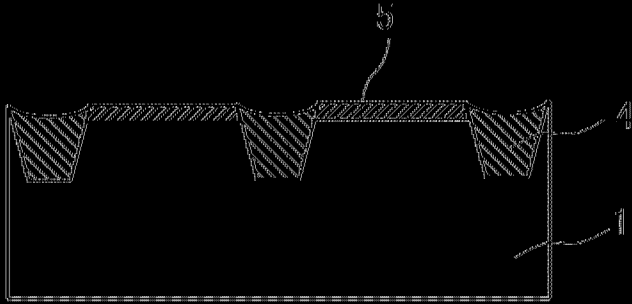
(圖1A)



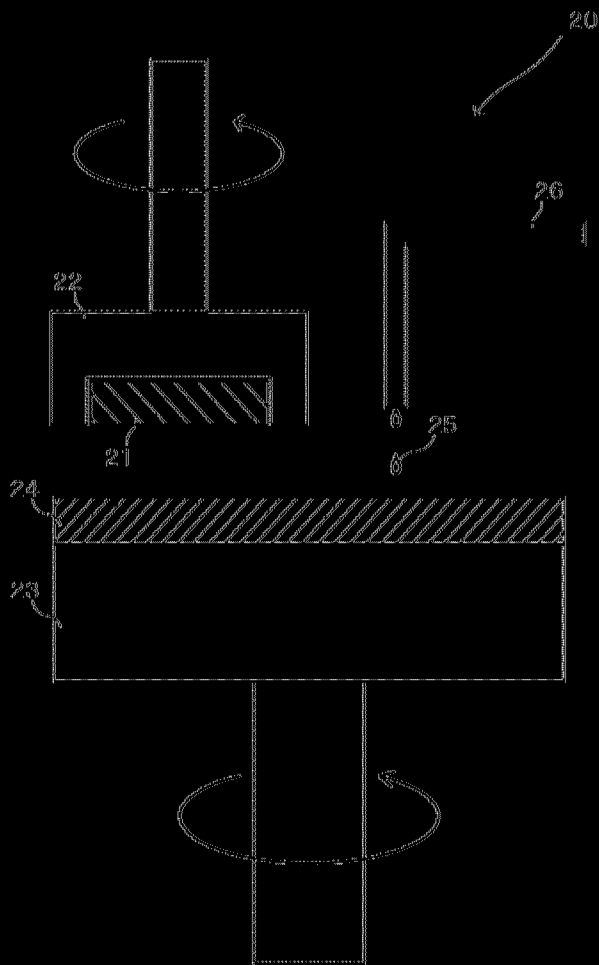
(圖1B)



[(圖)2A]



[(圖)2B]



[(圖)3]