

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 3/14

C08J 5/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310124746.5

[43] 公开日 2004年8月4日

[11] 公开号 CN 1517424A

[22] 申请日 2003.12.26

[21] 申请号 200310124746.5

[30] 优先权

[32] 2002.12.26 [33] JP [31] 376053/2002

[32] 2003.2.14 [33] JP [31] 36314/2003

[71] 申请人 花王株式会社

地址 日本东京都中央区

[72] 发明人 米田康洋 高阶重昭 萩原敏也

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郇红 庞立志

权利要求书2页 说明书28页 附图10页

[54] 发明名称 研磨液组合物

[57] 摘要

本发明提供在水系介质中含有二氧化硅粒子、聚合物粒子和阳离子型化合物的研磨液组合物，使用该研磨液组合物的精密部件用基片的研磨方法，使用前述的研磨液组合物的精密部件用基片的平整化方法，具有使用前述研磨液组合物(第1研磨液组合物)在研磨负荷50~1000hPa下进行研磨的第1工序，和使用在水系介质中含有二氧化硅粒子的第2研磨液组合物在研磨负荷50~1000hPa下进行研磨的第2工序的精密部件用基片的平整化方法。前述的研磨液组合物，例如在平整形成薄膜的表面上具有凹凸的半导体基片时有用。

ISSN 1008-4274

1. 一种研磨液组合物，它是在水系介质中含有二氧化硅粒子、聚合物粒子和阳离子型化合物的研磨液组合物。
- 5 2. 权利要求 1 记载的研磨液组合物，其中，二氧化硅粒子是胶态二氧化硅粒子。
3. 权利要求 1 记载的研磨液组合物，其中，阳离子型化合物含有从胺化合物、季铵盐化合物、甜菜碱化合物和氨基酸化合物中选出的至少一种化合物。
4. 权利要求 2 记载的研磨液组合物，其中，阳离子型化合物含有从胺化合物、季铵盐化合物、甜菜碱化合物和氨基酸化合物中选出的至少一种化合物。
- 10 5. 权利要求 1 记载的研磨液组合物，其中，聚合物粒子含有由玻璃化转变温度为 200℃ 以下的热塑性树脂形成的粒子。
6. 权利要求 2 记载的研磨液组合物，其中，聚合物粒子含有由玻璃化转变温度为 200℃ 以下的热塑性树脂形成的粒子。
- 15 7. 权利要求 3 记载的研磨液组合物，其中，聚合物粒子含有由玻璃化转变温度为 200℃ 以下的热塑性树脂形成的粒子。
8. 权利要求 4 记载的研磨液组合物，其中，聚合物粒子含有由玻璃化转变温度为 200℃ 以下的热塑性树脂形成的粒子。
9. 一种精密部件用基片的研磨方法，其中具有使用权利要求 1 中记载的研磨液组合物来研磨精密部件用基片的工序。
- 20 10. 一种精密部件用基片的平整化方法，其中具有使用权利要求 1 中记载的研磨液组合物来研磨精密部件用基片的工序。
11. 一种精密部件用基片的平整化方法，其中具有以下第 1 工序和第 2 工序：
 第 1 工序：使用权利要求 1 中记载的第 1 研磨液组合物（第 1 研磨液组合物），在研磨负荷 50~1000hPa 下进行研磨的工序；
 第 2 工序：使用一种在水系介质中含有二氧化硅粒子的第 2 研磨液组合物，在研磨负荷 50~1000hPa 下进行研磨的工序。
- 25 12. 一种精密部件用基片的制造方法，其中具有使用权利要求 1 记载的研磨液组合物研磨精密部件用基片的工序。
- 30 13. 一种精密部件用基片的制造方法，其中具有以下第 1 工序和第 2 工序：

第1工序：使用权利要求1中记载的第1研磨液组合物（第1研磨液组合物），在研磨负荷50~1000hPa下进行研磨的工序；

第2工序：使用一种在水系介质中含有二氧化硅粒子的第2研磨液组合物，在研磨负荷50~1000hPa下进行研磨的工序。

5 14. 权利要求12记载的精密部件用基片的制造方法，其中，基片是在被研磨面上至少形成含有硅的膜的基片。

15. 权利要求13记载的精密部件用基片的制造方法，其中，基片是在被研磨面上至少形成含有硅的膜的基片。

10 16. 一种使用通过权利要求12记载的制造方法得到的精密部件用基片的半导体装置。

17. 一种使用通过权利要求13记载的制造方法得到的精密部件用基片的半导体装置。

研磨液组合物

5 技术领域

本发明涉及研磨液组合物、使用该研磨液组合物的精密部件用基片的研磨方法、平整方法和制造方法和使用上述精密部件用基片的半导体装置。更加详细的是，本发明涉及，例如，在对形成薄膜的表面上具有凹凸的半导体基片进行平整时有用的研磨液组合物，和使用该研磨液组合物来研磨精密部件用基片
10 的研磨方法，使用前述的研磨液组合物的精密部件用基片的平整方法，使用前述的研磨液组合物的精密部件用基片的制造方法，和使用通过该精密部件用基片的制造方法得到的精密部件用基片的半导体装置。

背景技术

对于现在的超大规模集成电路，存在将晶体管和其它的半导体元件的尺寸
15 缩小并提高封装密度的倾向。因此，正在开发各种各样的微细加工技术。这些技术中的一种是化学的机械研磨（Chemical Mechanical Polishing，简称CMP）技术。这些技术，在半导体装置的制造工序中，例如，在进行埋入元件分离（STI）、层间绝缘膜的平整、埋入金属线路的形成、插头的形成、埋入电容的形成等中是非常重要的技术。其中，在对各种的金属、绝缘膜等进行积层时，
20 降低被研磨表面的凹凸部分的高度差的平整化，从半导体装置的微细化、高密度化的观点来说是重要的工序，需要快速地实现平整化。

作为上述的制造工序中使用的 CMP 用研磨液，使研磨粒子分散到水中是广为人知的。作为研磨粒子，二氧化硅由于廉价且纯度高而被广泛使用，研磨速度极大地依赖于被研磨的表面的凹部和凸部的图案，由于图案密度差或尺寸
25 差的大小，使得凸部的研磨速度有很大的不同，另外由于凹部的研磨也在进行，存在不能在晶片面内的全部实现高水平地平整化的问题。

在专利文献1、专利文献2中公开了由氧化铈粒子（二氧化铈）、分散剂和各种添加剂形成的研磨剂，还公开了，如果使用该研磨剂，则由于可以对在被研磨膜中存在凹凸处的凸部选择性地研磨，而且可以抑制对凹面的研磨，因此
30 可以实现对图案依赖性小的整体平整化。但是，氧化铈粒子具有所谓在研磨剂

中的分散稳定性低，容易凝聚，因此容易产生刮痕，并且也存在研磨性能不稳定的问题，因此进行了各种各样的改进，但是至今尚未获得令人满意的研磨剂。

另外，过去，在半导体装置的制造工序中，为了通过等离子体-CVD、高密度等离子体-CVD、减压-CVD、溅射、SOD（绕电介质旋转（Spin-On Dielectrics））、电镀等方法在基片上形成的二氧化硅等的绝缘膜、电容器强电介质膜、配线用金属和金属合金等的平整化和形成埋入层，具有使用煅制二氧化硅、氧化铝类研磨液的 CMP 方法。但是，这样的方法由于局部图案的密度差或尺寸差而使得研磨速度产生很大的不同，因此明显地出现所谓的图案依赖性，虽然可以局部地平整化，但存在所谓不能使基片的全部被研磨面实现平整化（也就是，不能实现高度的平整化）的课题。因此，广泛采用的技术是附加一个预先通过腐蚀来除去凸部的被研磨膜的腐蚀工序，但是该技术存在由于增加工序数而使制造费用增大的问题。

在专利文献 3 中公开了使用无机氧化物磨料作为磨料，在该磨料中加入水溶性有机高分子类、水溶性阴离子型表面活性剂、水溶性非离子型表面活性剂和水溶性胺类进行平整化的研磨方法。然而，使用氧化硅粒子也就是二氧化硅粒子作为磨料，进一步如专利文献 3 中记载的使用水溶性有机高分子类作为添加剂的情况，与使本发明的聚合物粒子分散的情形相比较，由于缺乏使研磨速度增大的效果或由于使研磨速度降低，因此不能快速平整化。另外，专利文献 3 记载的发明主要是以使用二氧化铈作为磨料，并没有涉及具有较少刮痕的二氧化硅粒子的具体的实施记载。

另外，在专利文献 4 中公开了含有聚合物粒子和无机粒子的化学机械研磨用水系分散体和使用该分散体的半导体装置的制造方法，虽然使用该分散体可以提高研磨速度，但是不能实现高度的平整化。

[专利文献 1]

25 日本专利公开 2001-7061 号公报（权利要求 1）

[专利文献 2]

日本专利公开 2001-57350 号公报（权利要求 1）

[专利文献 3]

日本专利公开 2000-195832 号公报

30 [专利文献 4]

日本专利公开 2000-204353 号公报

用于解决课题的方法

也就是，本发明的要点涉及：

5 (1) 在水系介质中含有二氧化硅粒子、聚合物粒子和阳离子型化合物的研磨液组合物；

(2) 精密部件用基片的研磨方法，具有使用前述(1)记载的研磨液组合物研磨精密部件用基片的工序；

(3) 精密部件用基片的平整化方法，具有使用前述(1)记载的研磨液组合物研磨精密部件用基片的工序；

10 (4) 具有以下的第1工序和第2工序的精密部件用基片的平整化方法，
第1工序：使用权利要求1~4中任一项所记载的研磨液组合物(第1研磨液组合物)，在研磨负荷50~1000hPa下进行研磨的工序，

第2工序：在水系介质中，使用含有二氧化硅粒子的第2研磨液组合物，在研磨负荷50~1000hPa下进行研磨的工序，

15 (5) 具有使用前述(1)记载的研磨液组合物研磨精密部件用基片的工序的精密部件用基片的制造方法，和

(6) 具有以下第1工序和第2工序的精密部件用基片的制造方法；

第1工序：使用权利要求1~4中任一项所记载的研磨液组合物(第1研磨液组合物)，在研磨负荷50~1000hPa下进行研磨的工序，

20 第2工序：在水系介质中，使用含有二氧化硅粒子的第2研磨液组合物，在研磨负荷50~1000hPa下进行研磨的工序，

(7) 使用按照前述(5)记载的制造方法得到的精密部件用基片的半导体装置，和

25 (8) 使用通过前述(6)记载的制造方法得到的精密部件用基片的半导体装置。

[发明的实施方式]

本发明的目的涉及具有包括可以对表面具有凹凸的被研磨基片进行有效而且高水平的平整化等几个优点的研磨液组合物。

另外，本发明涉及使用前述的研磨液组合物可以使所希望厚度的基片，更
30 优选为形成薄膜的表面上具有凹凸的基片，高度平整化的精密部件用基片的研

磨方法和该精密部件用基片的平整化方法。

另外，本发明涉及在进行埋入元件分离、层间绝缘膜的平整化、埋入金属配线的形成、插头的形成、埋入电容的形成等 CMP 技术中，能高效地制造高度平整化的精密部件用基片，更优选为具有形成薄膜的表面并且具有所期望的厚度的精密部件用基片的方法，使用由该制造方法得到的精密部件用基片的半导体装置。

1. 研磨液组合物

本发明中，作为前述的二氧化硅粒子，可以列举胶态二氧化硅粒子、煅制二氧化硅粒子、表面改性二氧化硅粒子等。所谓的表面改性的二氧化硅粒子等是指铝、钛、锆等金属及其氧化物直接或通过偶合剂，在二氧化硅粒子的表面吸附和/或粘结的或与硅烷偶合剂或钛偶合剂等结合而成的物质。

而且其中，优选胶态二氧化硅粒子。胶态二氧化硅粒子的形状较接近球形，由于可以以原始粒子的状态长期稳定地分散，难以形成凝聚粒子，所以可以减少对被研磨的表面的刮痕。

胶态二氧化硅粒子可以通过，以硅酸钠等硅酸碱金属盐为原料，在水溶液中发生缩合反应生成二氧化硅粒子的水玻璃（硅酸碱）法，或以四乙氧基硅烷等为原料，在乙醇等水溶性的含水有机溶剂中发生缩合反应生成二氧化硅粒子的烷氧基硅烷法制得。煅制二氧化硅粒子可以通过以四氯化硅等挥发性硅化合物为原料，在氢氧燃烧器所产生的 1000℃ 以上的高温下进行气相水解的方法制得。这样的二氧化硅粒子可以单独或将 2 种以上混合使用。

胶态二氧化硅粒子的平均粒径，从研磨速度的观点，另外，从防止胶态二氧化硅粒子沉降·分离的观点出发，优选为 5~500nm、更优选为 10~300nm、进一步优选为 20~200nm。另外，胶态二氧化硅粒子的平均粒径是通过使用 BET 法测定的比表面积计算出的原始粒子的平均粒径。另外，由 BET 法求粒径可以通过下述公式算出

$$\text{粒径 (nm)} = 2720 / \text{比表面积} \{ \text{比表面积 (m}^2/\text{g)} \}。$$

煅制二氧化硅粒子的平均粒径，从研磨速度的观点，另外，从防止煅制二氧化硅粒子沉降·分离的观点出发，优选 20~2000nm、更优选为 30~1000nm、进一步优选为 40~800nm，最优选为 50~400nm。由于煅制二氧化硅石粒子会

进行二次凝聚，因此煅制二氧化硅粒子的平均粒径可以通过光散射法或光衍射法测定的二次粒子的平均粒径。

研磨液组合物中的二氧化硅粒子的用量，其下限从研磨速度的观点出发，而其上限则从二氧化硅的分散稳定性和成本的观点出发，优选为1~50重量%、
5 更优选为3~40重量%、进一步优选为5~30重量%。

本发明中，作为聚合物粒子，可以列举在水中实质上不溶解，可以作为分散粒子存在的热塑性树脂形成的粒子和热固性树脂形成的粒子。作为热塑性树脂，可以列举聚苯乙烯树脂、(甲基)丙烯酸树脂、聚烯烃树脂、聚氯乙烯树脂、橡胶系树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚缩醛树脂等；作为热固性树脂，
10 可以列举酚醛树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂等。作为该树脂，从研磨速度和平整化特性的观点出发，优选由热塑性树脂形成的粒子，其中优选由聚苯乙烯树脂或(甲基)丙烯酸树脂形成的粒子。

作为聚苯乙烯树脂，可以列举聚苯乙烯和苯乙烯系共聚物等。苯乙烯系共聚物是由苯乙烯和各种乙烯性不饱和单体形成的共聚物，作为可共聚的乙烯性
15 不饱和单体，可以列举丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸等羧酸系单体；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸酯系单体；苯乙烯磺酸钠、丙烯酰胺叔丁基磺酸(arylamide t-butyl sulfonic acid)等磺酸系单体；二甲基氨基甲基
20 丙烯酸乙酯、二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺、乙烯基吡啶等氨基系单体；氯化甲基丙烯酰胺丙基三甲基铵、氯化甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵等季铵盐系单体；甲基丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯等非离子型单体；二
25 乙烯基苯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、亚乙基双丙烯酰胺、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯等交联单体等。

作为(甲基)丙烯酸树脂，可以列举聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)
25 丙烯酸乙酯、聚(甲基)丙烯酸丁酯、聚(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯和丙烯酸系共聚物等。作为丙烯酸系共聚物是由(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸酯系单体的1种以上和各种乙烯性不饱和单体形成的共聚物，作为可共聚的乙烯性不饱和单体，
30 可以列举与乙烯系共聚物的情况相同的单体。

更优选的是，聚合物粒子在由聚苯乙烯树脂或甲基丙烯酸树脂形成的场合，

可以将聚合物粒子交联后使用。交联可以通过将上述的可共聚的交联性单体适宜地共聚来进行。交联的程度用交联度表示，其上限从研磨速度的观点出发，其下限则从提高被研磨面的面内均一性的观点出发，优选 0.5~50，更优选 1~30。此处所谓交联度是指每一聚合物中的可共聚的交联性单体的投料重量%

- 5 构成聚合物粒子的树脂，在研磨速度提高效果方面，其玻璃化转变温度优选为 200℃以下，更优选为 180℃以下，进一步优选为 150℃以下。作为玻璃化转变温度在 200℃以下的树脂，可以列举聚乙烯(-120℃)、聚丙烯(-10℃)、聚苯乙烯(100℃)、聚丙烯酸甲酯(3℃)、聚甲基丙烯酸甲酯(115℃：间规，45℃：等规)、聚甲基丙烯酸丁酯(21℃)、聚氯乙烯(87℃)、聚氯丁二烯(-10
10 50℃)、聚醋酸乙烯基酯(28℃)等热塑性树脂。应说明，玻璃化转变温度的值在“高分子和复合材料的力学性质”(1976年)(株)化学同人的P316~318中有记载。玻璃化转变点按照“高分子测定法-结构和物化性质-上卷”(1973年)(株)培风馆p181中记载的方法测定。

- 15 聚合物粒子可以通过乳化聚合、沉淀聚合或悬浮聚合由乙烯性不饱和单体得到直接粒子的方法，乳化分散聚合物的方法，或粉碎块状树脂的方法得到。此外像这样得到的聚合物粒子可以根据需要分类使用。其中，从容易地得到对本发明有用的粒径的聚合物粒子的观点考虑，优选使用乳化聚合。

- 20 聚合物粒子的平均粒径，从提高研磨速度和平整化特性的观点出发，另外，从防止粒子的沉降·分离的观点出发，优选 10~1000nm，更优选 20~800nm，进一步优选 20~500nm。另外，平均粒径可以通过光散射法或光衍射法测定。

另外，聚合物粒子的平均粒径 D_p (nm)，从提高研磨速度的观点来说，相对于二氧化硅粒子的平均粒径 D_i (nm)，优选满足 $D_p \leq D_i + 50\text{nm}$ 。条件是， D_p 、 D_i 是聚合物粒子、二氧化硅粒子的平均粒径分别用 nm 单位表示的值。

- 25 研磨液组合物中的聚合物粒子的用量，从提高研磨速度和平整化特性的观点来说，优选 0.1~20 重量%，更优选 0.2~15 重量%，进一步优选 0.3~10 重量%。

- 30 本发明中，所谓阳离子型化合物是指在分子内具有阳离子基或氨基的化合物。在这些阳离子型化合物中，从平整化特性的观点来说，优选是从胺化合物、季铵盐化合物、甜菜碱化合物和氨基酸化合物中选出的至少一种。它们可以作为混合物使用。而且，从对时间变化的稳定性的观点来说，优选季铵盐。

阳离子型化合物的分子量，从水溶性的观点来说，优选 30~10000，更优选 30~1000，进一步优选 30~500，最优选 40~200。阳离子型化合物的 1 个分子中所含有的氨基和/或季铵盐的基团数，从水溶性的观点来说，优选 1~20，更优选 1~10，进一步优选 1~5。阳离子型化合物的 1 个分子中所含有的碳原子和氮原子之比 (C/N 比)，从水溶性的观点来说，优选 1~20，更优选 1~15，进一步优选 1~10。

作为胺化合物，可以列举一元胺、多元胺、含有 OH 的胺、含有醚基的胺、含有氮原子的杂环化合物。

作为一元胺，从水溶性的观点来说，优选碳原子数为 1~20 的，更优选 1~10 的，进一步优选 1~6 的，最优选 1~4 的。具体地可以列举甲胺、乙胺、正丙胺、异丙胺、正丁胺、异丁胺、仲丁胺、叔丁胺、戊胺、异戊胺、环己胺、苄胺、烯丙胺等伯胺，二甲胺、乙基甲基胺、二乙胺、甲基丙基胺、异丙基甲基胺、乙基丙基胺、丁基甲基胺、丁基乙基胺、二正丙基胺、二烯丙基胺等仲胺，三甲胺、三乙胺、二甲基乙基胺、二乙基甲基胺、二异丙基乙基胺等叔胺。

作为多元胺，从水溶性的观点来说，优选碳原子数为 1~30 的，更优选 2~20 的，进一步优选 2~15 的，特别优选 2~10 的。具体地可以列举乙二胺、1, 2-丙二胺、亚丙基二胺、亚丁基二胺、戊二胺、己二胺、双(二甲氨基)甲烷、N, N-二甲基乙二胺、N, N'-二甲基乙二胺、N-乙基乙二胺、N-甲基-1, 3-丙二胺、1, 3-二氨基戊烷、N-异丙基乙二胺、N-异丙基-1, 3-丙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基丙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,2-丙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1, 3-丙二胺、N,N,N',N'-四甲基丁二胺、N,N-二甲基-1, 6-二氨基己烷、N,N,N',N'-四甲基-2, 2-二甲基-1, 3-丙二胺、N,N,N',N'-四甲基己二胺等二胺，二亚乙基三胺、双(3-氨基丙基)胺、N-(3-氨基丙基)-1, 3-丙二胺、3, 3'-二氨基-N-甲基二丙基胺、亚精胺、N,N,N',N',N'-五甲基二亚乙基三胺、3, 3'-亚氨基双(N, N-二甲基丙胺)、双(六亚甲基)三胺、三亚乙基三胺、N, N'-双(3-氨基丙基)乙二胺和四亚乙基五胺等在分子内具有 3 个以上氨基的多元胺。

另外，作为含有 OH 基的胺、含有醚基的胺，从水溶性的观点来说，优选碳原子数 1~30 的，更优选 2~20 的，进一步优选 2~15 的，特别优选 2~10 的。具体地可以列举单乙醇胺、1-氨基丙醇、3-氨基丙醇、2-甲基氨基乙醇、2-氨基-1-丁醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、N, N-二乙基羟胺、N,N-二甲基乙醇胺、

2-乙基氨基乙醇、1-(二甲基氨基)-2-丙醇、3-二甲基氨基-1-丙醇、2-(异丙基氨基)乙醇、2-(丁基氨基)乙醇、2-(叔丁基氨基)乙醇、N,N-二乙基乙醇胺、2-二甲基氨基-2-甲基-1-丙醇、2-(二异丙基氨基)乙醇、2-(二丁基氨基)乙醇、6-二甲基氨基-1-己醇、二乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1,2-丙二醇、N-

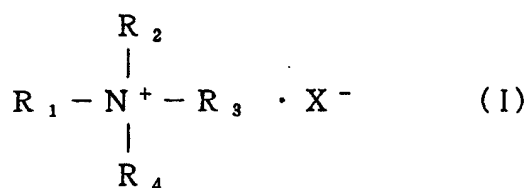
5 甲基二乙醇胺、二异丙醇胺、2-{2-(二甲基氨基)乙氧基}乙醇、N-乙基二乙醇胺、N-丁基二乙醇胺、三异丙醇胺、三乙醇胺、2-(2-氨基乙基氨基)乙醇等含有 OH 基的胺，2-甲氧基乙胺、2-氨基-1-甲氧基丙烷、3-甲氧基丙胺、3-乙氧基丙胺、3-异丙氧基丙胺、双(2-甲氧基乙基)胺、2,2'-(乙二氧基)双(乙胺)、4,7,10-三氧杂-1,13-十三烷基二胺等含有醚基的胺。

10 作为其它的胺，可以列举聚乙烯亚胺、聚乙烯基胺、聚烯丙基胺等高分子胺。

另外，也可以列举哌啶、哌嗪、吡啶、吡嗪、吡咯、三亚乙基二胺、吗啉、2-氨基吡啶、3-氨基-1,2,4-三唑等含有氮原子的杂环化合物。

15 作为季铵盐化合物，从水溶性的观点来说，优选碳原子数 4~20 的，更优选 4~15 的，进一步优选 4~7 的。条件是，在这些碳原子数中不包括配对阴离子中所含有的碳原子数。作为季铵盐化合物，优选由下述式 (I)、(II) 所示的化合物。

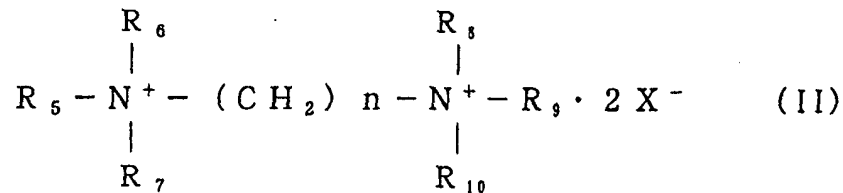
[化学式 I]



20

[式中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地表示碳原子数为 1~8 的脂肪族烷基、苯基、苄基或碳原子数为 1~3 的烷醇基；X 表示一价阴离子。]，和

[化学式2]



- 5 [式中, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 和 R_{10} 各自独立地表示碳原子数为 1~8 的脂肪族烷基、苯基、苄基或碳原子为 1~3 的烷醇基, X 表示一价阴离子, n 表示 1~12 的整数。]

式 (I) 中, R_1, R_2, R_3 和 R_4 各自独立地表示碳原子数为 1~8 的脂肪族烷基、苯基、苄基或碳原子数为 1~3 的烷醇基, 从水溶性的观点来说, 脂肪族烷基的碳原子数优选为 1~6, 更优选 1~4, 进一步优选为 1~2。另外, X 是一价的阴离子, 可以列举 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 $HCOO^-$ 、 CH_3COO^- 、 $CH_3CH(OH)COO^-$ 、 $C_2H_5COO^-$ 等, 在用于半导体基片的研磨时优选 OH^- 、 CH_3COO^- 、 $HCOO^-$ 。作为由式 (I) 表示的季铵盐化合物的具体的例子, 可以列举四甲基铵盐、四乙基铵盐、四丙基铵盐、四丁基铵盐、乙基三甲基铵盐、丙基三甲基铵盐、丁基三甲基铵盐、 N -羟乙基- N, N, N -三甲基铵盐、 N -羟丙基- N, N, N -三甲基铵盐、 N -羟乙基- N -羟丙基- N, N -二甲基铵盐、苯基三甲基铵盐、苄基三甲基铵盐、苄基三乙基铵盐等。另外, 作为这些盐的例子, 可以列举与氢氧化物、氯化物、溴化物、醋酸盐或甲酸盐等形成的盐。

式 (II) 中, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 和 R_{10} 各自独立地表示碳原子数为 1~8 的脂肪族烷基、苯基、苄基或碳原子为 1~3 的烷醇基, 从水溶性的观点来说, 脂肪族烷基的碳原子数优选为 1~6, 更优选 1~4, 进一步优选为 1~2。另外, X 为一价阴离子, 可以列举 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 $HCOO^-$ 、 CH_3COO^- 、 $CH_3CH(OH)COO^-$ 、 $C_2H_5COO^-$ 等, 在用于半导体基片的研磨时优选为 OH^- 、 CH_3COO^- 、 $HCOO^-$, n 是 1~12 的整数, 从水溶性的观点来说, 优选为 1~8, 更优选 1~6。作为由式 (II) 表示的季铵盐系化合物的具体的例子, 可以列举 N, N' -四亚甲基-双(三甲基铵盐)、 N, N' -1, 5-双(三甲

基铵盐)、N, N'-六亚甲基双(三甲基铵盐)等。另外, 作为这些盐的例子可以列举与氢氧化物、氯化物、溴化物、醋酸盐或甲酸盐形成的盐。

作为甜菜碱化合物, 从水溶性观点来说, 优选碳原子数 5~20 的, 更优选为 5~15 的, 进一步优选为 5~10 的, 特别优选为 5~8 的。具体地可以列举
5 例如三甲基甘氨酸、三甲基氨基丙酸甜菜碱等羧基甜菜碱, 2-甲基-N-羧甲基-N-羟基乙基咪唑鎓盐甜菜碱等咪唑鎓盐甜菜碱, 2-羟基-3-磺丙基三甲基甜菜碱等磺基甜菜碱等。

作为氨基酸化合物, 从水溶性的观点来说, 优选碳原子数 1~20 的, 更优选为 1~15 的, 进一步优选为 1~10 的, 最优选为 1~6 的。具体地可以列举
10 例如甘氨酸、丙氨酸、丝氨酸、色氨酸、谷氨酰胺、赖氨酸、精氨酸等 α -氨基酸, β -丙氨酸等 β -氨基酸, γ -氨基丁酸等 γ -氨基酸。

其中, 从水溶性的观点和平整化特性的观点来说, 进一步优选为丙胺、异丙胺、丁胺、己二胺、N,N,N',N'-四甲基己二胺、二亚乙基三胺、双(3-氨基丙基)胺、四甲基铵盐、N-羟丙基-N,N,N-三甲基铵盐、N-羟乙基-N-羟丙基-N,N-
15 二甲基铵盐、N,N'-六亚甲基双(三甲基铵盐)、精氨酸等。

研磨液组合物中的阳离子型化合物的用量, 从平整化特性的观点来说, 优选为 0.01 重量%以上, 更优选为 0.05 重量%以上, 进一步优选为 0.1 重量%以上。另外, 从研磨速度的观点来说, 优选为 20 重量%以下, 更优选为 15 重量%以下, 进一步优选为 10 重量%以下。从两个观点来说, 优选为 0.01~20 重量%, 更优选为 0.05~15 重量%, 进一步优选为 0.1~10 重量%。
20

在本发明中, 作为水系介质, 可以使用水和醇等与水互溶的溶剂形成的混合溶剂, 优选使用离子交换水等的水。最优选的研磨液组合物中的水系介质的含量, 从提高研磨速度的观点和防止二氧化硅粒子沉降·分离的观点来说, 优选为 40~98.85 重量%, 更优选为 60~95 重量%。

25 本发明的研磨液组合物可以通过将二氧化硅粒子、聚合物粒子和阳离子型化合物在水系介质中混合来配制。其中, 从混合时的二氧化硅粒子和聚合物粒子的分散稳定性的观点来说, 优选将含有二氧化硅粒子的水分散体和含有聚合物粒子的水分散体和溶解了阳离子型化合物的水溶液混合搅拌的方法。

含有二氧化硅粒子的水分散体, 例如, 可以按照以下的方法配制。将粉末
30 状的二氧化硅粒子根据需要进一步粉碎, 在水系介质中混合, 再通过用超声波、

搅拌、混炼等机械力强制下进行分散的方法。在水系介质中，使二氧化硅粒子生长的方法。其中，在水系介质中使二氧化硅粒子生长的方法，由于得到的二氧化硅粒子是以原始粒子的状态稳定地分散，而且粒径的控制也容易，因此是优选的。

- 5 含有聚合物粒子的分散体，例如，可以按照以下的方法配制。使用水系介质使单体聚合，或根据需要与其它的单体共聚，直接得到生成的聚合物粒子和含有该聚合物粒子的水系介质的方法；使用有机溶剂使单体聚合，或根据需要与其它的单体共聚，通过蒸馏等对生成的聚合物粒子和含有该聚合物粒子的有机溶剂进行溶剂置换，以使其成为水系介质，从而得到水分散体的方法；以及
- 10 使用水系介质或有机溶剂进行单体聚合，把得到的聚合物干燥和粉碎后，将得到的粉末在水系介质中再分散，得到水分散体的方法。其中，使用水系介质使单体聚合，或根据需要与其它的单体共聚，将生成的聚合物粒子和含有该聚合物粒子的水系介质混合直接作为水分散体的方法较为简单，所得到的聚合物粒子的平均粒径的控制也较为容易，因此是优选的。

- 15 本发明的研磨液组合物的 pH 值，从研磨速度的观点来说，以及，从促进二氧化硅粒子和使被研磨基片带负电的二氧化硅粒子和促进被研磨基片的表面的阳离子型化合物吸附保护膜的形成观点来说，优选为 7~13、更优选为 8~12、进一步优选为 9~12。

- 20 为了将研磨液组合物调整为上述的 pH 值，可以使用 pH 调节剂。作为 pH 调节剂，可以列举氨水、氢氧化钾、氢氧化钠、水溶性有机胺、氢氧化铵等碱性物质，醋酸、草酸、琥珀酸、乙醇酸、苹果酸、柠檬酸、苯甲酸等有机酸和硝酸、盐酸、硫酸、磷酸等无机酸等酸性物质。

本发明的研磨液组合物中可以根据需要混合进各种添加剂。作为添加剂，可以列举分散稳定剂、防腐剂等。

- 25 作为分散稳定剂，可以列举阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂等表面活性剂，或聚丙烯酸或其盐、丙烯酸共聚物、环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物（非离子型表面活性剂类）等高分子分散剂等。

作为防腐剂，可以列举氯化苄烷铵、氯化苄乙氧铵、1, 2-苯并异噻唑啉-3-酮、过氧化氢、次氯酸盐等。

- 30 本发明的研磨液组合物在研磨被研磨的表面上不具有凹凸图案的被研磨物

时，由于在研磨负荷较低的区域，控制研磨速度较低，对于负荷较高的区域，则发挥高的研磨速度，所以研磨速度对研磨负荷的依赖性较大，因此显示出具有转折点（将研磨负荷对研磨速度绘制曲线时，研磨速度急剧变化的点）的研磨特性。另一方面，对于普通的二氧化硅类的研磨液来说，不具有转折点研磨速度，其具有与研磨负荷大致上成比例的研磨特性（参见图1）。

对本发明的研磨液组合物显示出这样的研磨特性的原因还不明确，但可以认为是由于二氧化硅粒子、聚合物粒子和阳离子型化合物共存的缘故。首先，低负荷的区域即弱剪切力下，由于聚合物粒子保持稳定的分散状态，从而使得磨料之间几乎不发生相互作用。另一方面，本发明的研磨液组合物中含有的阳离子型化合物可以在带负电的二氧化硅粒子表面和被研磨表面形成吸附保护膜，这也会阻碍二氧化硅粒子对被研磨表面的研磨作用。因此，阳离子型化合物的吸附保护膜作用成为使研磨速度降低的主要原因。

但是在高负荷的区域，由于聚合物粒子受到较强的剪切力，导致二氧化硅粒子一边卷入一边凝聚，从而生成研磨力强的凝聚复合物粒子。另一方面，阳离子型化合物形成与剪切力强弱无关的吸附保护膜，由于该凝聚复合物粒子以较强的研磨力工作，所以可以撕裂吸附保护膜而使研磨速度增加。因此结果可以推断出研磨速度显示出与研磨负荷有较大依赖性的研磨特性。

其中，当使用本发明的研磨液组合物研磨具有凹凸的被研磨面时，研磨负荷 P_1 ，例如，如图1中记载，设定为在本发明的研磨液组合物研磨特征曲线的斜率（相对于研磨负荷研磨速度的大小）发生最大变化的附近，与仅有二氧化硅粒子的普通的二氧化硅系研磨液相比，由于凸部在局部以相当于 P_1 以上的研磨负荷的高研磨速度下研磨，相反地凹部在局部以相对于 P_1 以下的研磨负荷的低研磨速度下研磨，所以选择性研磨凸部而有效地减低凹凸部的高度差。而且随着进行研磨，凹凸部的高度差逐渐减少，用于凸部和凹部的局部研磨负荷接近研磨负荷 P_1 ，所以其可以显示出凹凸部共同的研磨速度降低，显示出凹凸部的高度差消除后研磨几乎不进行的特征的研磨特性。当使用普通的二氧化硅系研磨液研磨在被研磨面上混合有凹凸密度或凹凸尺寸不同的图案的基片时，同时进行凸部和凹凸研磨，而且由于在凹凸的高度差消除后也进行研磨，因此容易发生所谓的被称为对图案的依赖性的缺点。由于本发明的研磨液组合物在凹凸高度差消除后就几乎不进行研磨，结果发现可以按少的研磨量快速实

现，从而可以获得对图案依赖性少的高度的平整化的优异效果。

如上所述，使用本发明的研磨液组合物在精密部件用基片的研磨中，可以使所期望厚度的基片，特别是在形成薄膜的表面上有凹凸部的基片高度地平整化。也就是说，本发明涉及使用前述的研磨液组合物的精密部件用基片的研磨
5 方法，使用前述的研磨液组合物的平整化方法和制造方法。

另外，作为本发明对象的，以精密部件用基片为代表的被研磨物的材质，可以列举，例如，硅、铝、镍、钨、铜、钼、钛等金属或半金属，和以这些金属作为主要成分的合金、玻璃、玻璃状碳、无定形碳等玻璃状物质，氧化铝、
10 二氧化硅、氮化硅、氮化钼、氮化钛、多晶硅等陶瓷材料，聚酰亚胺树脂等的树脂等。特别是在玻璃、热氧化膜、TEOS 膜、BPSG 膜、氮化硅膜或多晶硅膜等被研磨面中形成含有硅的膜的精密部件用基片，其中，研磨含有玻璃或 TEOS 膜等二氧化硅的基片（例如半导体基片）时，使用本发明的研磨液组合物的场合，可以有效地实现基片的平整化。

2. 精密部件用基片的研磨方法

15 作为使用本发明的研磨液组合物的精密部件用基片的研磨方法没有特殊的限制，可以使用一般的方法。其中优选的是，使用装备有用于保持以精密部件用基片为代表的被研磨的被研磨物的夹具和研磨布的研磨装置。作为研磨布，可以列举有机高分子系的发泡材料、非发泡材料、在这些发泡材料中填充聚合物粒子等的，无纺布的研磨布。作为研磨方法，可以列举，在铺贴有这些研磨
20 布等的研磨盘上，压住用于保持上述被研磨物的夹具，或者在铺贴有研磨布的研磨盘上，夹住上述被研磨物，向被研磨物的表面供应本发明的研磨液组合物，在施加一定的压力的同时移动研磨盘和被研磨物以研磨被研磨物表面的方法。

作为研磨液组合物的供应方法，优选是将该研磨液组合物的组分以充分混合的状态供应到研磨布上的方法。具体地可以将该研磨液组合物的组分预先混
25 合以配制为规定浓度后，用泵等供应到研磨布上，另外，可以是配制该组分的水分散体或水溶液分别地，或部分混合的预混合液，分别用泵等将其供应到供给配管内使之混合后，向研磨布上供应规定浓度的研磨液的方法。在供给管内混合时，为了可以充分的混合，优选在供应管中设置促进搅拌的混合装置。

3. 精密部件用基片的制造方法和平整化方法

30 本发明的精密部件用基片的制造方法，首先作为第 1 工序，在水系介质中，

使用含有二氧化硅粒子、聚合物粒子和阳离子型化合物的本发明的研磨液组合物（以下称为第1研磨液组合物），然后对该基片的被研磨面在研磨负荷为50~1000hPa（P1）下进行研磨。

其次，在第1工序结束后继续或根据需要实施其它工序后，作为第2工序，
5 在水系介质中使用含有二氧化硅粒子的第2研磨液组合物，然后对该基片的被研磨面在研磨负荷为50~1000hPa（P2）下进行研磨，把在第1工序结束时所降低的研磨速度再次提高，可以研磨到目标深度方向的研磨位置，另外，由于在第1工序中一般都可以达到对图案的依赖性较小的平整化，所以发现其具有可以容易地对基片的被研磨面的全部表面均衡地研磨到目标研磨位置的效果。

10 因此，在本发明中，将第1工序和第2工序联合进行研磨处理时，例如，在进行埋入元件的分离，层间绝缘膜的平整化、埋入的金属配线的形成、插头的形成或埋入电容的形成等CMP技术中，由于可以使基片的被研磨面的全部表面的研磨均衡地进行直到封闭膜（stopper film）等所期望的深度方向的位置，因此可以有效地得到高度平整化的基片，其中可以发挥具有已形成了薄膜的表面且具有所期望的厚度的精密部件用基片的优异效果。

第1工序的研磨负荷P1和第2工序的研磨负荷P2，上限从减少刮痕的观点出发，下限从研磨速度的观点出发，分别是50~1000hPa，优选为70~600hPa，更优选为100~500hPa。

另外，作为前述的其它工序，可以列举冲洗工序、修整工序、抛光工序或
20 洗净工序等。

在本发明中使用的第1研磨液组合物是本发明的研磨液组合物，其组成可以与前述的相同。

另外，第2研磨液组合物的二氧化硅粒子的种类和含量可以和前述的第1研磨液组合物相同。

25 作为可以在第2研磨液组合物中使用的水系介质，可以与前述的第1研磨液组合物相同。另外，第2研磨液组合物中的水系介质的含量，下限从防止二氧化硅粒子的沉降·分离的观点考虑，上限从提高研磨速度的观点考虑，优选为50~99重量%的，更优选为60~97重量%。

第2研磨液组合物可以通过将二氧化硅粒子配合到水系介质中来配制。通
30 过将粉末状的二氧化硅粒子，根据需要进一步粉碎，配合到水系介质中，然后

用超声波、搅拌、混炼等机械力来强制地将其分散的方法，或在水系介质中使用二氧化硅粒子成长的方法均可采用。

在第2研磨液组合物中，可以根据需要配合进聚合物粒子和/或阳离子型化合物。此时，第2研磨液组合物中的聚合物粒子的含量，从避免研磨速度过度地增大、研磨结束时容易控制的观点来说，优选为1重量%以下、更优选0.5重量%以下、进一步优选为不足0.1重量%、最优选0.05重量%以下。另外，第2研磨液组合物中的阳离子型化合物的含量，从为了确保使晶片研磨到作为目标深度方向的研磨位置而必要的研磨速度的观点来说，优选0.1重量%以下、更优选0.05重量%以下、进一步优选不到0.01重量%、最优选0.005重量%以下。此外，从高效地得到高度平整化的晶片的关系来说，阳离子型化合物的含量优选是第1研磨液组合物>第2研磨液组合物。第2研磨液组合物的配制方法，其中联合使用上述2成分时，可以与前述的第1研磨液组合物相同。

另外，第2研磨液组合物的pH值，从基于碱的腐蚀作用来提高研磨速度的观点来说，与前述的第1研磨液组合物相同，为了将第2研磨液组合物调节为上述的pH值，可以使用pH调节剂。作为pH调节剂，可以与上述的第1研磨液组合物中的相同。

第2研磨液组合物中可以根据需要配合进各种添加剂。这些添加剂可以与前述的第1研磨液组合物中的相同。

另外，第1工序中的第1研磨液组合物的供给量和第2工序中的第2研磨液组合物的种类和供给量可以根据精密部件用基片的种类、所期望的厚度等适宜地决定。

本发明的精密部件用基片的制造方法可以在研磨一种作为精密部件用基片之一的半导体基片的被研磨面使之平整化的工序中使用，例如硅片（裸晶）的抛光工序、埋入元件的分离膜形成工序、层间绝缘膜平整化工序、埋入的金属配线的形成工序、埋入电容的形成工序等。本发明，特别适合于埋入元件的分离膜形成工序、层间绝缘膜平整化工序、埋入电容的形成工序，优选用于存储IC、逻辑IC或系统LSI等半导体装置的制造。因此本发明涉及使用通过该制造方法得到的精密部件用基片的半导体装置。

这些被研磨物的形状没有特殊的限制，例如选取，圆盘状、片状、厚块状、棱柱状等具有平面部分的形状和透镜等具有曲面部分的形状作为使用本发明的

研磨液组合物研磨的对象。其中，适合圆盘状的被研磨物的研磨，形成薄膜的表面具有凹凸的精密部件用基片，其中更适宜于为了把半导体基片平整化到所期望的厚度而进行的研磨。特别是具有 10~2000nm 的高度差值的，优选为具有 50nm~2000nm 高度差值的，进一步优选为用于把具有 100~1500nm 高度差值的半导体基片平整化而进行的研磨。这里，凹凸高度差可以通过外形测定装置（例如 KLA-Tencor 社制，商品名 HRP-100）求得。因此，本发明可以适用于精密部件用基片等被研磨基片的平整化方法。

本发明的精密部件用基片的平整化方法是具有使用本发明的研磨液组合物对精密部件用基片进行研磨的工序的方法，例如，可以列举与前述的制造方法同样具有第 1 工序和第 2 工序的方法。

在本发明中，联合使用第 1 工序和第 2 工序进行研磨处理，例如，进行埋入元件的分离、层间绝缘膜的平整化、埋入金属配线的形成、插头的形成或埋入电容的形成等 CMP 技术中，可以将基片的被研磨面的全部表面均衡地研磨到抑制膜（stopper film）等所期望的深度方向的位置，发挥所谓的可以使基片表面平整的效果。

本发明的精密部件用基片的制造方法和平整方法中，第 1 工序和第 2 工序可以在同一研磨布上连续进行，另外，在完成第 1 工序后进行冲洗工序、修整工序、抛光工序或洗涤工序等后，也可以进行第 2 工序。此外，可以在第 1 工序完成后，根据需要实施冲洗工序、抛光工序或洗涤工序等后，再使基片在不同的研磨布上移动以实施第 2 工序。

作为研磨液组合物的供给方法，优选是将该研磨液组合物的组分以充分混合的状态供应到研磨布上的方法。具体的可以是将该研磨液组合物的组分预先混合后配制为规定浓度的混合物，然后使用泵等将其供应到研磨布上，另外，可以分别配制成该组分的水分散体或水溶液或将其配制成部分混合的预混合液，然后分别使用泵等供应到供应管内进行混合，给研磨布供应规定浓度的研磨液组合物的方法。在供应配管内混合时，为了能够充分地混合，优选在供给管中设置促进搅拌的混合装置。

实施例

以下的实施例中的“重量%”是相对于聚合物粒子的水分散体的总量或研磨液组合物的总量而言的。“份”表示重量份。

合成例 1~3 表示由聚苯乙烯（玻璃化转变温度 100℃）形成的聚合物粒子的合成例。

合成例 1(聚合物粒子 (a) 的合成)

5 将 27 份苯乙烯、3 份 55 重量%的二乙烯基苯、1.5 份脂肪酸钾（花王（株）制、商品名：KS ソープ）、68.5 份离子交换水 加入到一个 2L 的可装拆烧瓶中，使用氮气对烧瓶内进行置换，升温到 65℃。向烧瓶中加入 0.06 份过硫酸钾，聚合 3 小时，得到聚合物粒子的水分散液。使用光散射法（大塚电子（株）制、商品名：レーザーゼータ电位计 ELS8000）测得的平均粒径为 71nm。

合成例 2(聚合物粒子 (b) 的合成)

10 将 30 份苯乙烯、1.5 份脂肪酸钾（花王（株）制、商品名：KS ソープ）、68.5 份离子交换水 加入到一个 2L 可装拆烧瓶中，使用氮气对烧瓶内进行置换，升温到 65℃。向烧瓶中加入 0.06 份过硫酸钾，聚合 3 小时，得到聚合物粒子的水分散液。按照与合成例 1 同样的光衍射法测得的平均粒径为 80nm。

合成例 3（聚合物粒子 (c) 的合成)

15 将 27 份苯乙烯、3 份 55 重量%的二乙烯基苯、1.5 份磺基琥珀酸型表面活性剂（花王（株）制、商品名：ラテムル S-180）、68.5 份离子交换水 加入到一个 2L 的可装饰烧瓶中，使用氮气对烧瓶内进行置换，升温到 65℃。向烧瓶中加入 0.06 份过硫酸钾，聚合 3 小时，得到聚合物粒子的水分散液。按照与合成例 1 同样的光散射法测得的平均粒径为 81nm。

20 实施例 1

在 2.3 份 N-羟丙基-N,N,N-三甲基铵甲酸盐（花王（株）制、商品名：カオーライザー No.430）中加入 51 份离子交换水，搅拌使之溶解。在搅拌下，另外加入 6.7 份由合成例 1 得到的聚合物粒子 (a) 的水分散液（聚合物粒子 2 份）和 40 份胶态二氧化硅的水分散液（デュポン制，商品名：Syton OX-K50，
25 有效成分 50%，平均粒径 40nm），得到研磨液组合物。根据需要，将研磨液组合物的 pH 值用氢氧化钾水溶液调节成 10.5~11.5。

使用如此配制的研磨液组合物，按以下条件进行研磨试验，并进行评价。

<研磨条件>

研磨试验机：ラップマスター SFT 制、商品名：LP-541（转盘直径 540mm）

30 研磨底垫：ロデール・ニツタ制，商品名：IC-1000/Suba400

转盘旋转速度: 60r/min

载体旋转速度: 58r/min

研磨液供应量:200(g/min)

研磨负荷: 200~500 (g/cm²) [1g/cm²=0.98hPa]

5 <研磨速度测定/评价方法>

1. 带覆膜的晶片 (blanket wafer)

作为被研磨材料,使用在8英寸(200mm)的硅基片上形成2 μm的PE-TEOS膜的物质(带覆膜的晶片),在上述设定的条件下,分别使用各种研磨液组合物研磨2分钟,可以通过研磨前后残存薄膜的厚度差求得研磨速度(nm/min)。

10 另外,残存膜厚的测定可以使用光干涉式膜厚计(大日本スクリーン制造(株)制,商品名:ラムダエース VM-1000)。通过绘制研磨速度对研磨负荷图,评价研磨特性。

2. 带图案的晶片

为了评价平整化特性,作为被研磨材料,使用CMP特性评价用市售晶片
15 (带图案的晶片,商品名:SKW7-2、SKW アソシエーツ社(SKW Associates, Inc)制:凹凸高度差800nm),测定通过研磨预先形成的晶片的凹凸高度差来达到平整化的过程并进行评价。具体地,首先在研磨开始前,测定晶片上的逐变D10、D50、D90图案(D10:凸部宽度10 μm/凹部宽度90 μm的线和空间图案、D50:凸部宽度50 μm/凹部宽度50 μm的线和空间图案、D90:凸部
20 宽度90 μm/凹部宽度10 μm的线和空间图案)在图2中所示的初期表面高度差5(测定方法按照前述),初期的凸部膜厚3和初期凹部膜厚4(测定方法按照前述),算出晶片高度差2(晶片高度差2=初期表面高度差5+初期凹部膜厚4-初期凸部膜厚3)。然后在上述设定的条件下每1分钟测定晶片上的逐变D10、D50、D90图案(D10:凸部宽度10 μm/凹部宽度90 μm的线和空间图案、D50:
25 凸部宽度50 μm/凹部宽度50 μm的线和空间图案、D90:凸部宽度90 μm/凹部宽度10 μm的线和空间图案)的凸部和凹部的残存膜厚(测定方法如前述),相当于由此得到的图2中所示的凸部、凹部的基准面1的高度(凸部残存膜厚8+晶片高度差2)和凹部残存膜厚9的值相对于研磨时间绘图,评价平整化特性和图案依赖性。

30 <带覆膜的晶片的研磨结果>

在使用实施例 1 的研磨液组合物对带覆膜的晶片进行研磨时，研磨负荷和研磨速度的关系如图 3 所示。为了比较图 3，合并记录了使用未配合进聚合物粒子和阳离子型化合物的比较例 1 的研磨液组合物进行的结果。通过图 3,发现低负荷 ($200\text{g}/\text{cm}^2$) 的研磨速度受到抑制，高负荷 ($500\text{g}/\text{cm}^2$) 下发挥高的研磨速度，在绘制研磨负荷-研磨速度关系时得到转折点。

<带图案的晶片的研磨结果>

使用实施例 1 的研磨液组合物，在设定的研磨负荷 $300\text{g}/\text{cm}^2$ 下对带图案的晶片进行研磨时，从各研磨时间的凹部凸部的基准面的高度，也就是说研磨进行的经时变化如图 12 中所示。如果与未配合进聚合物粒子和阳离子型化合物的比较例 1 的研磨液组合物的研磨结果 (图 20) 比较，①在研磨时间由 1 分钟到 2 分钟的研磨初期凸部的高度 (膜厚) 快速地降低，②当对凸部的研磨进行到与凹部几乎没有高度差 (高度差) 的时间点，对凸部和凹部进行的研磨皆降低，因此可以认为图案间 (D10, D50, D90) 的高度差被抑制为较小。像这样，实施例 1 的研磨液组合物由于提高了初期的凸部研磨速度而使平整化效率提高，而且，进行平整化后，由于降低了对凸部和凹部进行的研磨，因此可以实现与凹凸图案几乎没有依赖关系的高度平整化。[0092]

实施例 2~8，比较例 1~3

通过将表 1 中所示的二氧化硅粒子，表 2 中所示的阳离子型化合物和聚合物粒子按照表 3 中所示的配合量，与实施例 1 同样地混合来配制研磨液组合物。使用得到的研磨液组合物，与实施例 1 同样地，研磨带覆膜的晶片和带图案的晶片并进行评价。

[表 1]

	种类	商品名	制造者	有效成分
①	胶态二氧化硅	Syton OX-K50 平均粒径 40nm	デュボン	50%
②	煅制二氧化硅	Semi Sperse25 平均粒径 140nm	キヤボット・マイ クロエレクトロニ クス・コーポレー ション	25%

[表2]

	化合物名	商品名	製造者	有効成分
1	N-羟丙基-N,N,N-三甲基铵 甲酸盐	カオーライザー No.430	花王(株)	50%
2	N-羟乙基-N-羟丙基-N,N- 二甲基铵醋酸盐	カオーライザー No.410	花王(株)	100%
3	氯化四甲铵	试剂	和光纯药(株)	100%
4	氢氧化四甲铵	TMAH	セイケム昭和(株)	20%
5	双(3-氨基丙基)胺	试剂	和光纯药(株)	100%
6	精氨酸	试剂	和光纯药(株)	100%

表3

		二氧化硅粒子		聚合物粒子		阳离子型化合物		带覆膜的 晶片评价 结果	带图案的晶 片评价结果
		种类	配合量 (有效成份)	种类	配合量 (有效成份)	种类	配合量 (有效成份)		
实 施 例 序 号	1	①	20%	(a)	2%	i	2.3%	有转折点 (图3)	300g/cm ² (图12)
	2	①	20%	(a)	2%	ii	2.8%	有转折点 (图4)	300g/cm ² (图13)
	3	①	20%	(a)	2%	ii	2.0%	有转折点 (图5)	200g/cm ² (图14)
	4	①	20%	(a)	2%	iii	2.4%	有转折点 (图6)	300g/cm ² (图15)
	5	①	20%	(a)	2%	iv	1.1%	有转折点 (图7)	300g/cm ² (图16)
	6	①	20%	(c)	2%	v	0.7%	有转折点 (图8)	250g/cm ² (图17)
	7	①	20%	(a)	2%	vi	6.0%	有转折点 (图9)	250g/cm ² (图18)
	8	②	13%	(b)	1%	i	0.5%	有转折点 (图10)	300g/cm ² (图19)
比 较 例 序 号	1	①	20%	-	-	-	-	无转折点	300g/cm ² (图20)
	2	①	20%	(a)	2%	-	-	无转折点 (图11)	300g/cm ² (图21)
	3	②	13%	-	-	-	-	无转折点	300g/cm ² (图22)

<带覆膜的晶片的研磨结果>

在使用表3的各实施例和各比较例的研磨液组合物对带覆膜的晶片进行的研磨中，研磨负荷和研磨速度的关系如图4~11所示。图4~图9，图11为了比较，合并记录了用比较例1中的研磨液组合物进行的结果，图10中用比较

例 3 的研磨液组合物进行的结果。各研磨液组合物，均抑制了低负荷的研磨速度，在高负荷下发挥高的研磨速度，在绘制研磨负荷与研磨速度的关系时得到转折点。另一方面，对于二氧化硅粒子和聚合物粒子形成的比较例 2 的研磨液组合物不能得到转折点。

5 <带图案的晶片的研磨结果>

在使用表 3 的实施例 2~8,比较例 1~3 的各研磨液组合物，按照表 3 所设定的研磨负荷对带图案的晶片进行的研磨中，从凹部和凸部的基准面的高度，也就是研磨进行的经时变化如图 13~22 所示。如果与未配合进聚合粒子和阳离子型化合物的比较例 1 或 3 的研磨液组合物的研磨结果（图 20、22）比较，实施
10 例 2~8 的研磨液组合物的研磨结果①在研磨时间由 1 分钟到 2 分钟的研磨初期凸部的高度快速地降低，②当对凸部所研磨进行到与凹部几乎没有高度差（高度差）的时间点，对凸部和凹部进行的研磨同时降低，图案间的高度差被抑制为较小，与实施例 1 相同，由于提高了初期凸部的研磨速度，因此平整化的效率高，而且进行平整化后，由于对凸部和凹部进行的研磨皆降低，因此可以实
15 现与凹凸图案几乎没有依赖关系的高度的平整化。另一方面可以看到，对于由二氧化硅粒子和聚合物粒子形成的比较例 2 的研磨液组合物，虽然凸部的高度快速地减少，但是在凹部凸部的高度差（高度差）消失后，由于研磨还在进行，因此导致图案与基准面的高度有很大的不同，发生了依赖于图案的高度差。

20 实施例 9 和比较例 4

20 作为研磨液 A，使用实施例 1 得到的研磨液组合物。

然后，在 60 份离子交换水中，加入 40 份胶态二氧化硅的水分散液（デュポン制，商品名：Syton OX-K50，有效成分 50%，平均粒径 40nm）搅拌，而且根据需要，将研磨液组合物的 pH 用氢氧化钾水溶液调节成 10.5~11.5，得到实施例 9 中使用的研磨液 B。

25 最后，在 48 份离子交换水中，加入 52 份市售的煅制二氧化硅研磨液（キヤボット・マイクロエレクトロニクス・コーポレーション制，商品名 SEMI-SPERSE25，平均粒径 140nm）并搅拌，得到用于比较例 4 的研磨液。

使用这样调制的研磨液，在以下的条件下进行研磨试验，并评价。另外，评价按照与实施例 1 同样的方法进行。

30 <研磨条件>

研磨试验机: ラップマスター SFT 制 LP-541 (转盘直径 540mm)

研磨底垫: ロデール・ニッタ制 IC-1000/Suba400

转盘旋转速度: 60r/min

载体旋转速度: 61r/min

5 研磨液供应量: 200(g/min)

研磨负荷: 196~490 (hPa) [$1\text{g/cm}^2=0.98\text{hPa}$]

<带图案的晶片的研磨结果>

10 实施例 9 在对带图案的晶片进行研磨时, 使用研磨液 A 的第 1 工序进行 3 分钟, 继续使用研磨液 B 的第 2 工序进行 1 分钟, 合计进行 4 分钟。另一方面, 比较例 4 对带图案的晶片进行 4 分钟的研磨。任一种的研磨负荷都为 294hPa。

随着研磨的进行, 凸部和凹部相对于基准面的高度和高度差皆发生变化, 直到平整化的过程如图 23 到 26 中所示。实施例 9、实施例 4 中直到研磨 1 分钟后 (图 23) 仍几乎同样地进行, 与到研磨 2 分钟后 (图 24) 比较例 4 中的图案间, 特别是 D10 和 D90 之间高度的不均匀开始明显, 可以看到重新开始
15 产生图案间的高度差。另一方面, 实施例 9 图案间高度的不均匀较少。

而且在研磨 3 分钟后 (图 25), 比较例 4 除图案间的高度的不均匀外, 由于研磨继续进行, 可以看出过剩的研磨, 特别是 D10 的高度在明显地减少。另一方面, 实施例 9 在高度差降低的同时, 研磨不再进行, 因此过剩的研磨受到抑制, 另外, 图案间的高度的不均匀也维持在较少的状态。实施例 9, 在此时替
20 换成研磨液 B 并转入第 2 工序。

最后, 实施例 9 的第 2 工序进行 1 分钟后 (图 26) (比较例 4 进行 4 分钟后), 比较例 4 的各图案中虽完成了平整化, 但图案间的高度大大的不同, 可以看出图案间残留的新的
高度差的高度平整化是不完全的。

25 另一方面, 实施例 9, 通过与比较例 4 同样进行总计 4 分钟的研磨, 不管是图案内还是图案间皆是平整化的, 可以看出实现了高度的平整化。另外, 实施例 9 中, 由于没有过剩的研磨, 可以保留足够厚度的被研磨层, 因此可以认为, 在以后的工序的处理中, 可以研磨成各种厚度的图案。

[发明的效果]

30 本发明的研磨液组合物可以对具有凹凸的被研磨面实现高效并且高度地平整化, 通过使用该研磨液组合物, 可以提供一种使用该研磨液组合物的研磨方

法和具有使用它们研磨半导体基片的工序的半导体装置的制造方法。

[附图说明]

图 1 是表示使用本发明的研磨液组合物和普通的二氧化硅系研磨液来研磨不具有凹凸图案的被研磨物时, 研磨速度相对于研磨负荷的变化的示意图。

5 图 2 是表示在对按照实施例进行的带图案的晶片的研磨结果进行评价时测定的带图案的晶片的各部位的示意图。

图 3 是表示使用在实施例 1 和比较例 1 中得到的研磨液组合研磨带覆膜的晶片时, 研磨速度相对于研磨负荷的变化的示意图。图中, “●”表示实施例 1, “◇”表示比较例 1。

10 图 4 是表示使用在实施例 2 和比较例 1 中得到的研磨液组合研磨带覆膜的晶片时, 研磨速度相对于研磨负荷的变化的示意图。图中, “●”表示实施例 2, “◇”表示比较例 1。

图 5 是表示使用在实施例 3 和比较例 1 中得到的研磨液组合研磨带覆膜的晶片时, 研磨速度相对于研磨负荷的变化的示意图。图中, “●”表示实施
15 例 3, “◇”表示比较例 1。

图 6 是表示使用在实施例 4 和比较例 1 中得到的研磨液组合研磨带覆膜的晶片时, 研磨速度相对于研磨负荷的变化的示意图。图中, “●”表示实施例 4, “◇”表示比较例 1。

图 7 是表示在使用实施例 5 和比较例 1 中得到的研磨液组合研磨带覆膜的晶片时, 研磨速度相对于研磨负荷的变化的示意图。图中, “●”表示实施
20 例 5, “◇”表示比较例 1。

图 8 是表示在使用实施例 6 和比较例 1 中得到的研磨液组合研磨带覆膜的晶片时, 研磨速度相对于研磨负荷的变化的示意图。图中, “●”表示实施例 6, “◇”表示比较例 1。

25 图 9 是表示使用在实施例 7 和比较例 1 中得到的研磨液组合研磨带覆膜的晶片时, 研磨速度相对于研磨负荷的变化的示意图。图中, “●”表示实施例 7, “◇”表示比较例 1。

图 10 是表示使用在实施例 8 和比较例 3 中得到的研磨液组合研磨带覆膜的晶片时, 研磨速度相对于研磨负荷的变化的示意图。图中, “●”表示实施
30 例 8, “◇”表示比较例 3。

图 11 是表示使用在比较例 1 和比较例 2 中得到的研磨液组合物研磨带覆膜的晶片时，研磨速度相对于研磨负荷的变化的示意图。图中，“◇”表示比较例 1，“○”表示比较例 2。

图 12 是表示使用在实施例 1 得到的研磨液组合物研磨带图案的晶片时，从基准面的高度随研磨时间发生的变化的示意图。图中，“○”表示凸部的 D10，“●”表示凹部的 D10，“□”表示凸部的 D50，“■”表示凹部的 D50，“△”表示凸部的 D90，“▲”表示凹部的 D90。

图 13 是表示使用在实施例 2 中得到的研磨液组合物研磨带图案的晶片时，从基准面的高度随研磨时间发生的变化的示意图。图中，“○”表示凸部的 D10，“●”表示凹部的 D10，“□”表示凸部的 D50，“■”表示凹部的 D50，“△”表示凸部的 D90，“▲”表示凹部的 D90。

图 14 是表示使用在实施例 3 得到的研磨液组合物研磨带图案的晶片时，从基准面的高度随研磨时间发生的变化的示意图。图中，“○”表示凸部的 D10，“●”表示凹部的 D10，“□”表示凸部的 D50，“■”表示凹部的 D50，“△”表示凸部的 D90，“▲”表示凹部的 D90。

图 15 是表示使用在实施例 4 中得到的研磨液组合物研磨带图案的晶片时，从基准面的高度随研磨时间发生的变化的示意图。图中，“○”表示凸部的 D10，“●”表示凹部的 D10，“□”表示凸部的 D50，“■”表示凹部的 D50，“△”表示凸部的 D90，“▲”表示凹部的 D90。

图 16 是表示使用在实施例 5 中得到的研磨液组合物研磨带图案的晶片时，从基准面的高度随研磨时间发生的变化的示意图。图中，“○”表示凸部的 D10，“●”表示凹部的 D10，“□”表示凸部的 D50，“■”表示凹部的 D50，“△”表示凸部的 D90，“▲”表示凹部的 D90。

图 17 是表示使用在实施例 6 中得到的研磨液组合物研磨带图案的晶片时，从基准面的高度随研磨时间发生的变化的示意图。图中，“○”表示凸部的 D10，“●”表示凹部的 D10，“□”表示凸部的 D50，“■”表示凹部的 D50，“△”表示凸部的 D90，“▲”表示凹部的 D90。

图 18 是表示使用在实施例 7 中得到的研磨液组合物研磨带图案的晶片时，从基准面的高度随研磨时间发生的变化的示意图。图中，“○”表示凸部的 D10，“●”表示凹部的 D10，“□”表示凸部的 D50，“■”表示凹部的 D50，

“△”表示凸部的D90，“▲”表示凹部的D90。

图 19 是表示使用在实施例 8 中得到的研磨液组合物研磨带图案的晶片时，从基准面的高度随研磨时间发生的变化示意图。图中，“○”表示凸部的 D10，“●”表示凹部的 D10，“□”表示凸部的 D50，“■”表示凹部的 D50，
5 “△”表示凸部的 D90，“▲”表示凹部的 D90。

图 20 是表示使用在比较例 1 中得到的研磨液组合物研磨带图案的晶片时，从基准面的高度随研磨时间发生的变化示意图。图中，“○”表示凸部的 D10，“●”表示凹部的 D10，“□”表示凸部的 D50，“■”表示凹部的 D50，“△”表示凸部的 D90，“▲”表示凹部的 D90。

10 图 21 是表示使用在比较例 2 中得到的研磨液组合物研磨带图案的晶片时，从基准面的高度随研磨时间发生的变化示意图。图中，“○”表示凸部的 D10，“●”表示凹部的 D10，“□”表示凸部的 D50，“■”表示凹部的 D50，“△”表示凸部的 D90，“▲”表示凹部的 D90。

图 22 是表示使用在比较例 3 得到的研磨液组合物研磨带图案的晶片时，从
15 基准面的高度随研磨时间发生的变化示意图。图中，“○”表示凸部的 D10，“●”表示凹部的 D10，“□”表示凸部的 D50，“■”表示凹部的 D50，“△”表示凸部的 D90，“▲”表示凹部的 D90。

图 23 是表示在实施例 9 和比较例 4 中进行的研磨 1 分钟后，凸部和凹部相对于基准面的高度和高度差变化的示意图。另外，在实施例 9 中示出的是第 1
20 研磨工序 1 分钟后的变化。图中，凹部用 D10、D50、D90 的值表示，凸部用 D10、D50、D90 的值表示。

图 24 是表示在实施例 9 和比较例 4 中进行的研磨 2 分钟后，凸部和凹部相对于基准面的高度和高度差变化的示意图。另外，在实施例 9 中示出的是第 1
25 研磨工序 2 分钟后的变化。图中，凹部用 D10、D50、D90 的值表示，凸部用 D10、D50、D90 的值表示。

图 25 是表示在实施例 9 和比较例 4 中进行的研磨 3 分钟后，凸部和凹部相对于基准面的高度和高度差变化的示意图。另外，在实施例 9 中示出的是第 1
研磨工序 3 分钟后的变化。图中，凹部用 D10、D50、D90 的值表示，凸部用 D10、D50、D90 的值表示。

30 图 26 是表示在实施例 9 和比较例 4 中进行的研磨 4 分钟后，凸部和凹部相

对于基准面的高度和高度差变化的示意图。另外，在实施例 9 中示出的是第 2 研磨工序 1 分钟后的变化。图中，凹部用 D10、D50、D90 的值表示，凸部用 D10、D50、D90 的值表示。

[符号说明]

1. 基准面
2. 基片高度差
3. 初期凸部膜厚
- 5 4. 初期凹部膜厚
5. 初期表面高度差
6. 硅基片
7. TEOS 膜
8. 凸部残存膜厚
- 10 9. 凹部残存膜厚

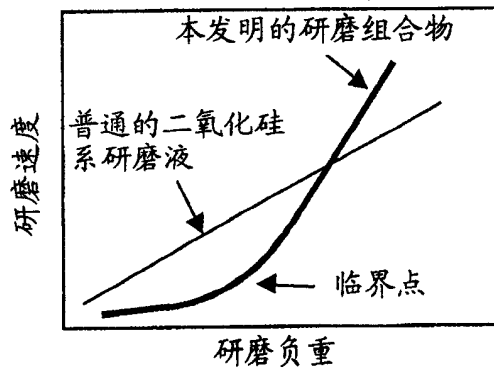


图 1

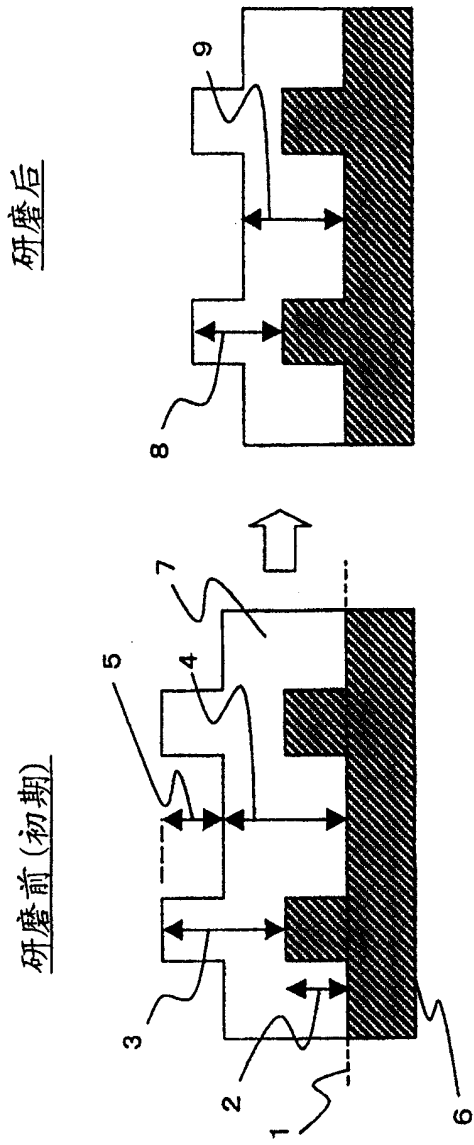


图 2

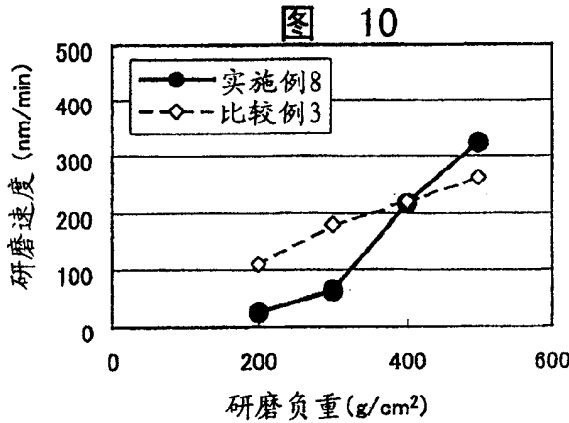
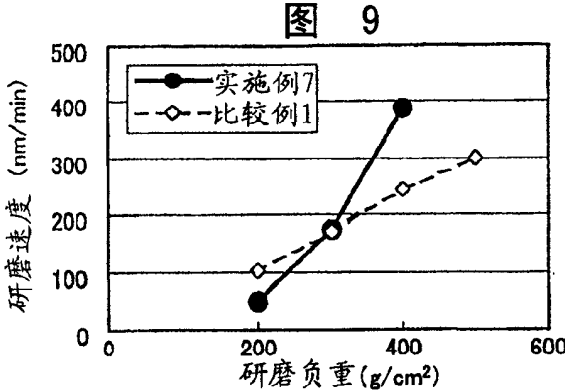
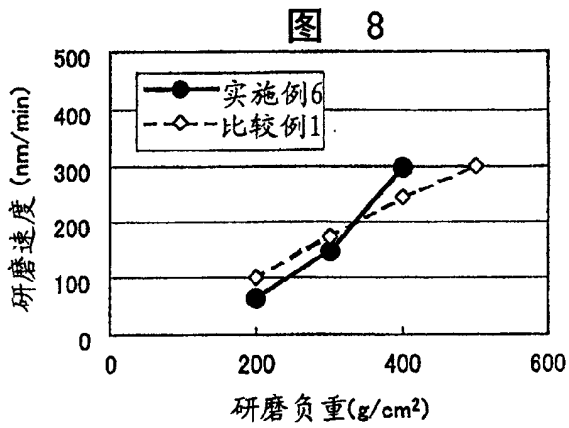
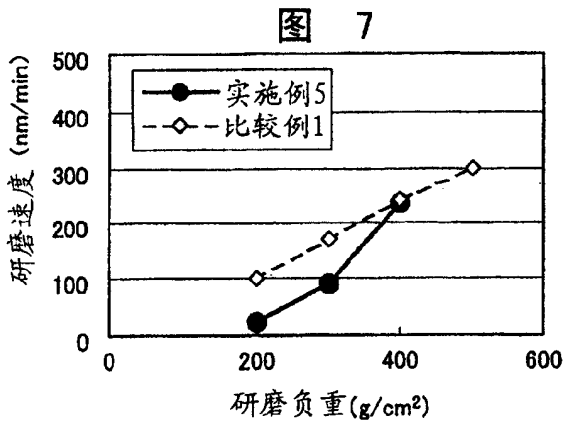
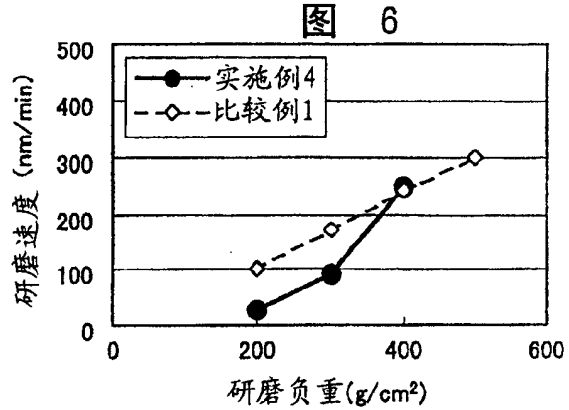
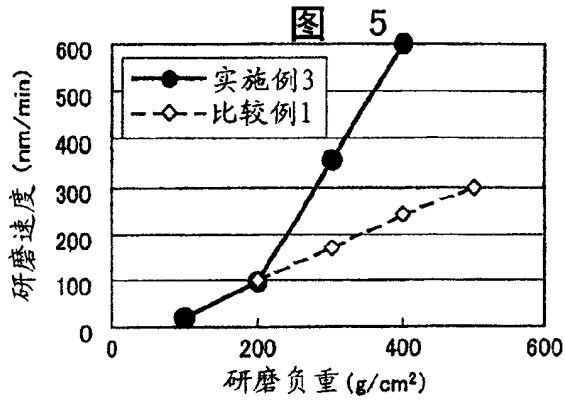
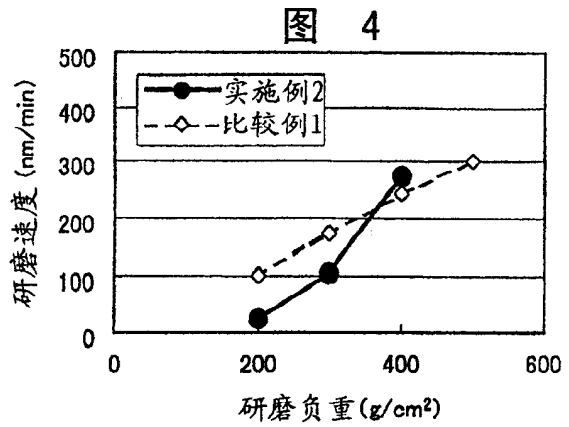
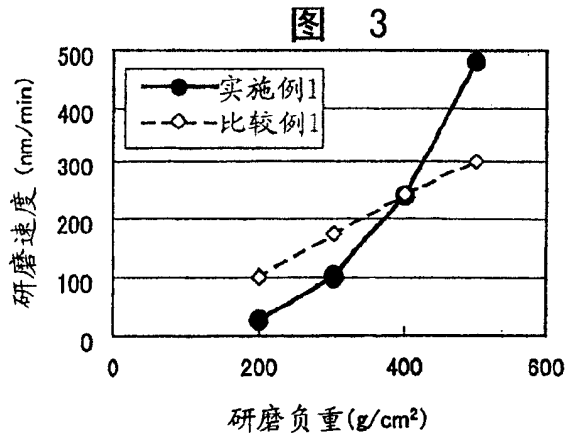


图 11

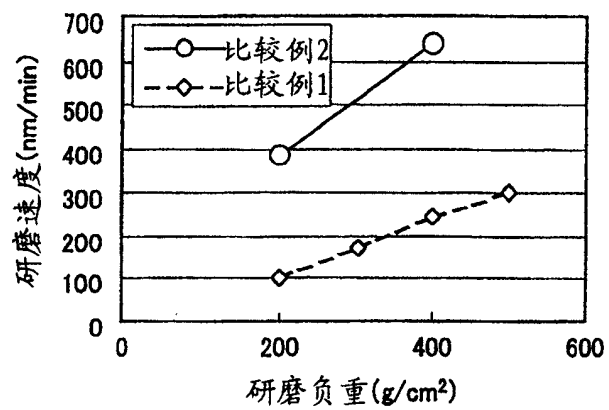


图 18

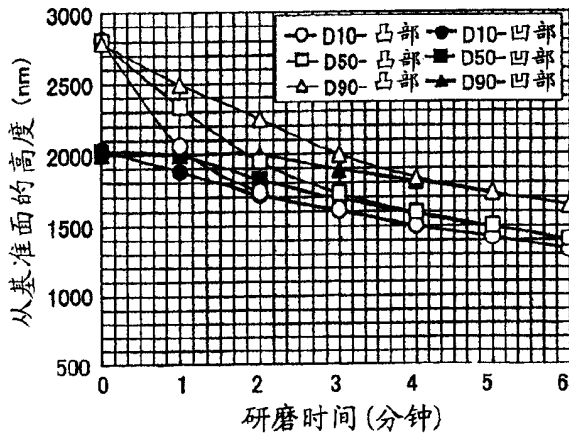


图 19

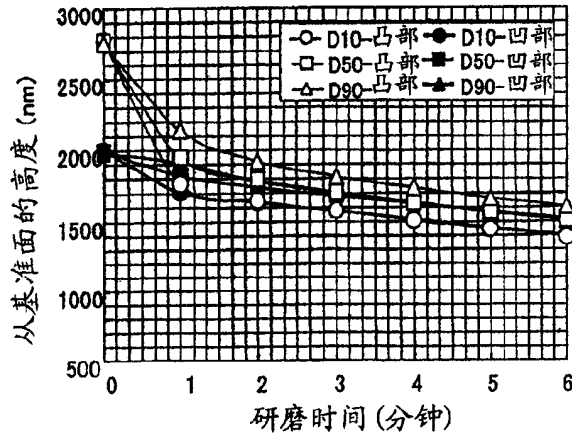


图 20

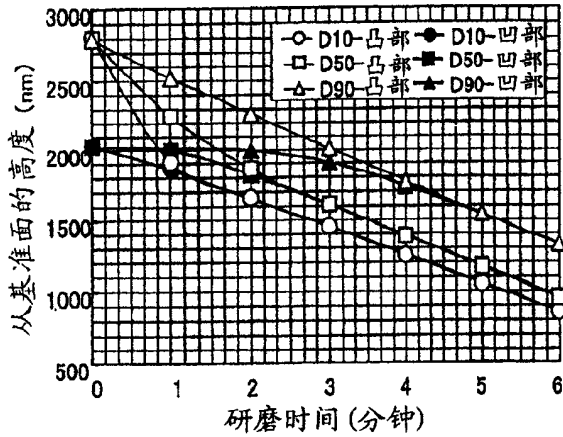


图 21

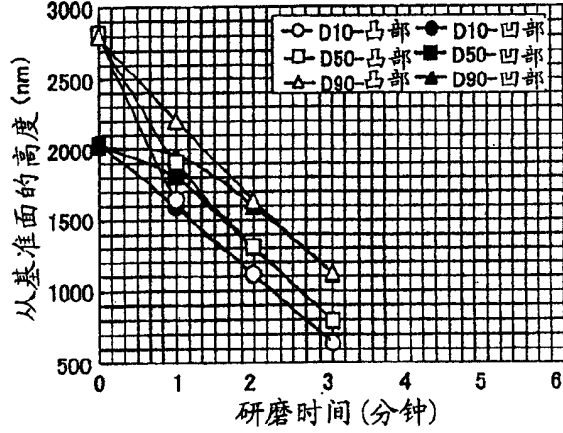
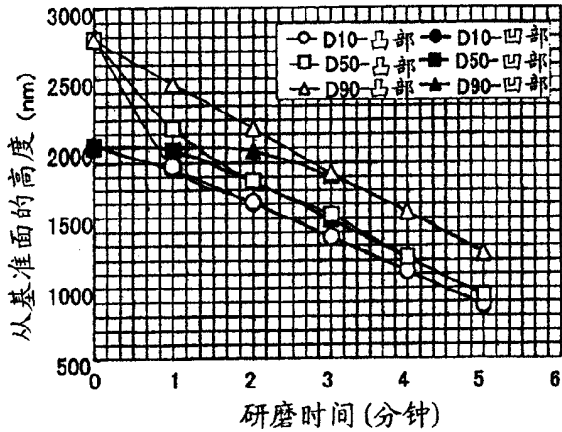


图 22



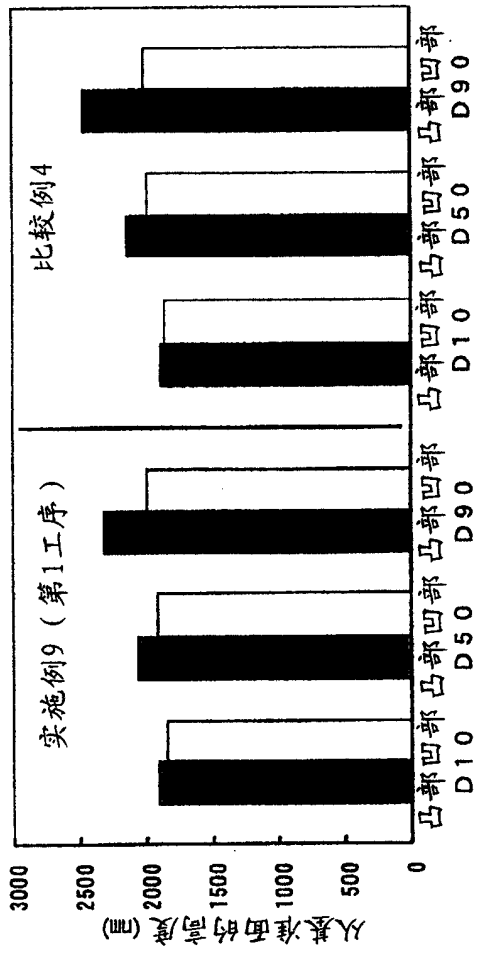


图 23

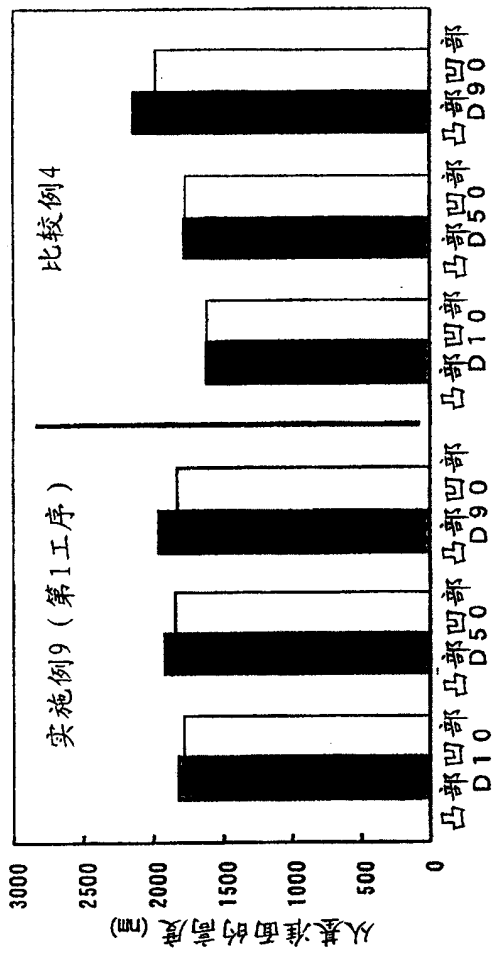


图 24

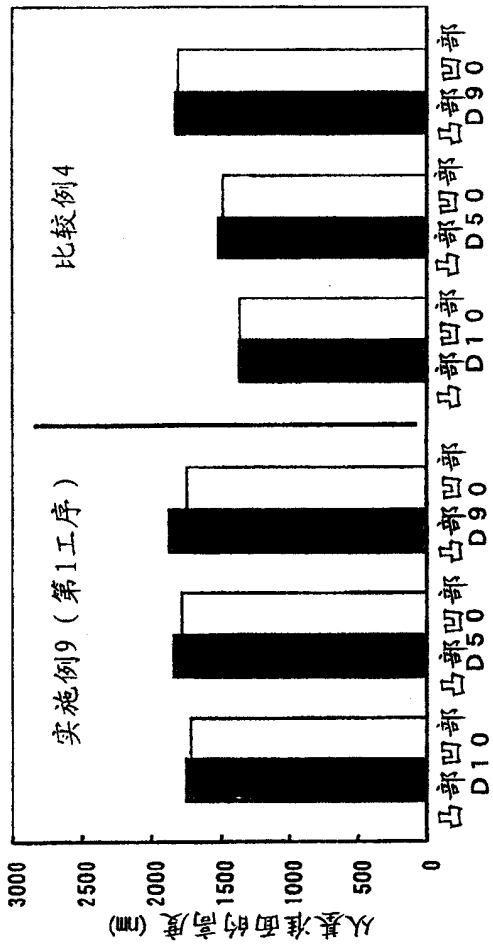


图 25

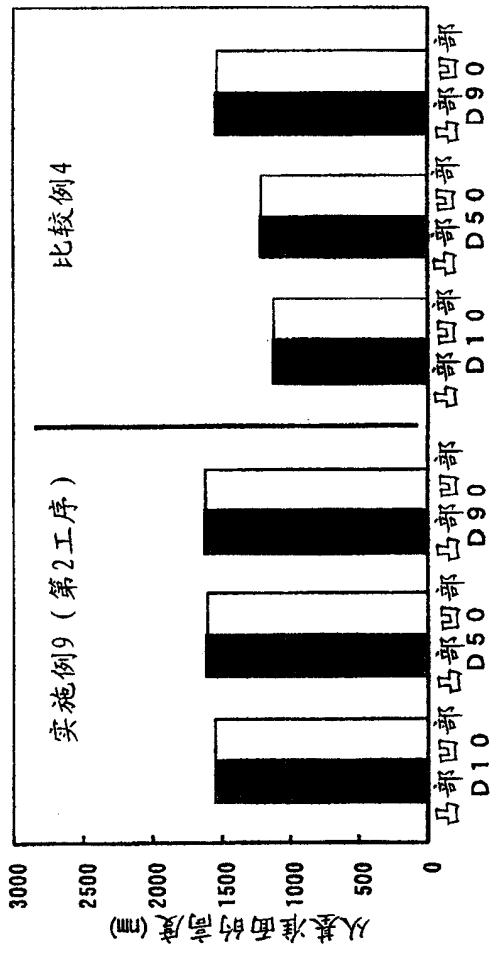


图 26