

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810129238.9

[51] Int. Cl.

C08J 5/14 (2006.01)
C08L 33/02 (2006.01)
B24B 29/00 (2006.01)
B24B 37/04 (2006.01)
H01L 21/304 (2006.01)

[43] 公开日 2008年11月26日

[11] 公开号 CN 101311205A

[22] 申请日 2005.7.20

[21] 申请号 200810129238.9

分案原申请号 200580023556.1

[30] 优先权

[32] 2004.7.23 [33] JP [31] 2004-216039

[71] 申请人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 深泽正人 小山直之 仓田靖

芳贺浩二 阿久津利明 大槻裕人

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司
代理人 钟 晶

权利要求书 3 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

CMP 研磨剂以及衬底的研磨方法

[57] 摘要

本发明涉及一种 CMP 研磨剂，该 CMP 研磨剂含有氧化铈粒子、分散剂、水溶性高分子以及水，其中，上述水溶性高分子是，使用阳离子性偶氮化合物及其盐中的至少一种作为聚合引发剂，而使含有具有不饱和双键的羧酸及其盐中的至少一种的单体聚合所形成的聚合物。按照本发明，提供一种在对层间绝缘膜、BPSG 膜、浅沟槽隔离用绝缘膜进行平坦化处理的 CMP 技术中，可无研磨损伤、有效、高速、均匀且易于控制研磨操作地进行研磨的研磨剂以及研磨方法。

1. 一种 CMP 研磨剂，其为将含有氧化铈粒子、分散剂以及水的氧化铈浆料与含有水溶性高分子以及水的添加液分开保存的双液型 CMP 研磨剂，其中，上述水溶性高分子为，使用阳离子性偶氮化合物及其盐中至少一种作为聚合引发剂，使含有具有不饱和双键的羧酸及其盐中至少一种的单体聚合形成的聚合物。

2. 如权利要求 1 所述的 CMP 研磨剂，其中，相对于混合上述双液后的 CMP 研磨剂 100 重量份，上述水溶性高分子的配合量为 0.01 重量份以上 5 重量份以下。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的 CMP 研磨剂，其中，上述水溶性高分子的重均分子量为 200 以上 50000 以下。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的 CMP 研磨剂，其中，上述氧化铈粒子平均粒径为 1nm 以上 400nm 以下。

5. 如权利要求第 1 或 2 所述的 CMP 研磨剂，其中，相对于混合上述双液后的 CMP 研磨剂 100 重量份，上述氧化铈粒子的配合量为 0.1 重量份以上 5 重量份以下。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的 CMP 研磨剂，其中，混合上述双液后的 CMP 研磨剂的 pH 值为 4.5 以上 6.0 以下。

7. 一种 CMP 研磨剂用添加液，其为含有水溶性高分子以及水的 CMP 研磨剂用添加液，其中，上述水溶性高分子为，使用阳离子性偶氮化合物及其盐中至少一种作为聚合引发剂，使含有具有不饱和双键的羧酸及其盐中至少一种的单体聚合形成的聚合物。

8. 如权利要求 7 所述的 CMP 研磨剂用添加液，其为与含有氧化铈粒子、分散剂以及水的氧化铈浆料混合使用的 CMP 研磨剂用添加液。

9. 一种衬底的研磨方法，该方法是，将形成有被研磨膜的衬底按压至研磨盘的研磨布上而施加压力，一面将权利要求 1 或 2 所述的 CMP 研磨剂供给至被研磨膜与研磨布之间，一面相对移动衬底与研磨盘对被研磨膜进行研磨。

10. 一种 CMP 研磨剂, 含有氧化铈粒子、分散剂、水溶性高分子以及水, 其中, 上述水溶性高分子为, 使含有具有不饱和双键的羧酸以及其盐中至少一种的单体聚合形成的聚合物, 且为将阳离子性化合物导入至末端的聚合物。

11. 如权利要求 10 所述的 CMP 研磨剂, 其中, 相对于混合上述双液后的 CMP 研磨剂 100 重量份, 上述水溶性高分子的配合量为 0.01 重量份以上 5 重量份以下。

12. 如权利要求 10 或 11 所述的 CMP 研磨剂, 其中, 上述水溶性高分子的重均分子量为 200 以上 50000 以下。

13. 如权利要求 10 或 11 所述的 CMP 研磨剂, 其中, 上述氧化铈粒子平均粒径为 1nm 以上 400nm 以下。

14. 如权利要求第 10 或 11 所述的 CMP 研磨剂, 其中, 相对于混合上述双液后的 CMP 研磨剂 100 重量份, 上述氧化铈粒子的配合量为 0.1 重量份以上 5 重量份以下。

15. 如权利要求 10 或 11 所述的 CMP 研磨剂, 其中, 混合上述双液后的 CMP 研磨剂的 pH 值为 4.5 以上 6.0 以下。

16. 一种 CMP 研磨剂, 其为将含有氧化铈粒子、分散剂以及水的氧化铈浆料与含有水溶性高分子以及水的添加液分开保存的双液型 CMP 研磨剂, 其中, 上述水溶性高分子为, 使含有具有不饱和双键的羧酸以及其盐中至少一种的单体聚合形成的聚合物, 且为将阳离子性化合物导入至末端的聚合物。

17. 如权利要求 16 所述的 CMP 研磨剂, 其中, 相对于混合上述双液后的 CMP 研磨剂 100 重量份, 上述水溶性高分子的配合量为 0.01 重量份以上 5 重量份以下。

18. 如权利要求 16 或 17 所述的 CMP 研磨剂, 其中, 上述水溶性高分子的重均分子量为 200 以上 50000 以下。

19. 如权利要求 16 或 17 所述的 CMP 研磨剂, 其中, 上述氧化铈粒子平均粒径为 1nm 以上 400nm 以下。

20. 如权利要求第 16 或 17 所述的 CMP 研磨剂, 其中, 相对于混合上

述双液后的 CMP 研磨剂 100 重量份, 上述氧化铈粒子的配合量为 0.1 重量份以上 5 重量份以下。

21. 如权利要求 16 或 17 所述的 CMP 研磨剂, 其中, 混合上述双液后的 CMP 研磨剂的 pH 值为 4.5 以上 6.0 以下。

22. 一种 CMP 研磨剂用添加液, 其为含有水溶性高分子以及水的 CMP 研磨剂用添加液, 其中, 上述水溶性高分子为, 使含有具有不饱和双键的羧酸及其盐中至少一种的单体聚合形成的聚合物, 且为将阳离子性化合物导入至末端的聚合物。

23. 如权利要求 22 所述的 CMP 研磨剂用添加液, 其为与含有氧化铈粒子、分散剂以及水的氧化铈浆料混合使用的 CMP 研磨剂用添加液。

24. 一种衬底的研磨方法, 该方法是, 将形成有被研磨膜的衬底按压至研磨盘的研磨布上而施加压力, 一面将权利要求 10、11、16、17 中任一项所述的 CMP 研磨剂供给至被研磨膜与研磨布之间, 一面相对移动衬底与研磨盘对被研磨膜进行研磨。

CMP 研磨剂以及衬底的研磨方法

本申请是申请号 200580023556.1 的发明专利申请的分案申请，原申请的申请日是 2005 年 7 月 20 日，发明名称是“CMP 研磨剂以及衬底的研磨方法”。

技术领域

本发明涉及一种在作为半导体器件制造技术的衬底表面的平坦化工序中，特别是在层间绝缘膜、BPSG（掺杂有硼、磷的二氧化硅膜）膜的平坦化工序、浅沟槽隔离（shall trench isolation）的形成工序等中所使用的 CMP 研磨剂以及使用该 CMP 研磨剂的衬底的研磨方法。

背景技术

在目前的 ULSI 半导体器件制造工序中，正在研究开发用于高密度和微细化的加工技术。作为其中之一的 CMP（Chemical Mechanical Polishing:化学机械研磨）技术，成为在半导体器件的制造工序中，进行层间绝缘膜的平坦化、形成浅沟槽器件隔离、形成插塞以及埋设金属配线等时所必须的技术。

以往，在半导体器件的制造工序中，通过等离子-CVD、低压-CVD 等方法形成氧化硅绝缘膜等无机绝缘膜层。作为用于将该无机绝缘膜层平坦化的化学机械研磨剂，通常正在研究热成型二氧化硅系（formed silica）的研磨剂。热成型二氧化硅系的研磨剂，通过热分解四氯化硅等方法使晶粒生长，并进行 pH 值调整而制造得到。然而，这样的研磨剂，存在研磨速度较低的技术课题。

又，在设计规则为 $0.25\ \mu\text{m}$ 以后的时代，在集成电路内的器件分离中使用浅沟槽隔离。在浅沟槽隔离中，为除去成膜于衬底上的多余的氧化硅膜而使用 CMP，而为使研磨停止，而在氧化硅膜的下形成研磨速度较慢的终止膜。令人期望的是，在终止膜中使用氮化硅等，且氧化硅膜与终止膜的研磨速度比大。以往的胶体二氧化硅系的研磨剂，由于上述氧化硅膜与终止膜的研磨速度为 3 左右故较小，因此作为浅沟槽隔离的用途并不具有耐用的特性。

另一方面，作为光掩模或透镜等玻璃表面研磨剂，一直在使用氧化铈研磨剂。氧化铈粒子与二氧化硅粒子或者氧化铝粒子相比硬度较低，因此，难以磨伤研磨表面，故有利于最后镜面研磨。又，与二氧化硅研磨剂相比，具有研磨速度较快的优点。近年，使用高纯度氧化铈研磨粒的半导体用的 CMP 研磨剂被采用。例如，该技术揭示在日本专利特开平 10-106994 号公报中。

又，已经知道为控制氧化铈研磨液的研磨速度，提高整体上的平坦性，而加入添加剂的方法。例如，该技术揭示在日本专利特开平 8-22970 号公报中。

发明内容

然而，上述的使用氧化铈的研磨剂，存在难以兼顾控制研磨操作与高速研磨的问题。本发明提供一种研磨剂以及研磨方法，在对层间绝缘膜、BPSG 膜、浅沟槽隔离用绝缘膜进行平坦化处理的 CMP 技术中，可以无研磨损伤、高速，且易于控制研磨操作地进行研磨氧化硅膜等。

(1) 本发明涉及一种 CMP 研磨剂，该 CMP 研磨剂含有氧化铈粒子、分散剂、水溶性高分子以及水，其中，上述水溶性高分子是，使用阳离子性偶氮化合物及其盐中的至少一种作为聚合引发剂，使含有具有不饱和双键的羧酸及其盐中的至少一种的单体聚合所形成的聚合物。

(2) 本发明涉及如上述(1)所记载的 CMP 研磨剂，其中，上述水溶性高分子的配合量，相对于 CMP 研磨剂 100 重量份，为 0.01 重量份以上 5 重量份以下。

(3) 本发明涉及如上述(1)或者(2)所记载的 CMP 研磨剂，其中，上述水溶性高分子的重均分子量为 200 以上 50000 以下。

(4) 本发明涉及如上述(1)~(3)中任一项所记载的 CMP 研磨剂，其中，上述氧化铈粒子的平均粒径为 1nm 以上 400nm 以下。

(5) 本发明涉及如上述(1)~(4)中任一项所记载的 CMP 研磨剂，其中，上述氧化铈粒子的配合量，相对于 CMP 研磨剂 100 重量份，为 0.1 重量份以上 5 重量份以下。

(6) 本发明涉及如上述(1)~(5)中任一项所记载的 CMP 研磨剂，其中，该 CMP 研磨剂的 pH 值为 4.5 以上 6.0 以下。

(7) 本发明涉及一种衬底的研磨方法, 该研磨方法为, 将形成有被研磨膜的衬底按压至研磨盘的研磨布上进行加压, 将上述(1)~(6)中任一项所记载的CMP研磨剂供给至被研磨膜与研磨布之间, 相对移动衬底与研磨盘而研磨被研磨膜。

根据本发明, 可提供一种研磨剂以及研磨方法, 在将层间绝缘膜、BPSG膜、浅沟槽隔离用绝缘膜等平坦化的CMP技术中, 能够无研磨损伤、高速、均匀, 且易于控制研磨操作地进行氧化硅膜等的研磨。

本申请案的公开内容, 与在2004年7月23日提出申请的日本专利申请2004-216039号中所揭示的主题相关, 通过引用将其所揭示的内容用于此处。

具体实施方式

本发明的最佳实施方式

一般而言, 氧化铈可通过将碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、草酸盐的铈化合物氧化而获得。使用于以TEOS-CVD法等形成的氧化硅膜的研磨的氧化铈研磨剂, 若粒子的微晶直径越大, 且结晶变形越少, 即结晶性越好, 则越可高速研磨, 但存在易于产生研磨损伤的倾向。因此, 使用于本发明的氧化铈粒子虽然不是限定其制造方法的氧化铈粒子, 但优选是氧化铈的微晶直径为5nm以上300nm以下。又, 由于使用于有关半导体器件制造的研磨中, 故而优选是碱金属以及卤素类的含量抑制到, 在氧化铈粒子中10ppm以下。

本发明中, 可使用煅烧或者过氧化氢等的氧化法作为制作氧化铈粉末的方法。煅烧温度优选是350℃以上900℃以下。

由于通过上述方法制造的氧化铈粒子会凝集, 故而优选是进行机械性粉碎。作为粉碎方法, 优选是采用喷射研磨机等的干式粉碎方法以及采用行星式珠磨机等的湿式粉碎方法。喷射式研磨机, 例如在《化学工学论文集》第6卷第5号(1980)527-532页中有说明。

作为使这样的氧化铈粒子分散在作为主要的分散介质的水中的方法, 除通过通常的搅拌机所进行的分散处理之外, 也可使用均化器、超声波分散机、湿式球磨机等。

作为将通过上述方法所分散的氧化铈进一步微粒化的方法, 使用通过长时间静置氧化铈分散液使大粒子沉降, 并用泵汲取上清液的沉降分级法。除

此之外，使用通过高压使分散介质中的氧化铈粒子彼此碰撞的高压均化器的方法也得到使用。

这样制作的 CMP 研磨剂中的氧化铈粒子的平均粒径，优选是 1-400nm。更优选是 1-300nm，进一步优选是 1-200nm。若氧化铈粒子的平均粒径未满足 1nm，则存在研磨速度变低的倾向，若超过 400nm，则存在对进行研磨的膜易于产生损伤的倾向。在本发明中，所谓氧化铈粒子的平均粒径，是指由激光衍射式粒度分布仪测定的 D50 的值（体积分布的中位径，累积中间值）。

本发明的 CMP 研磨剂，例如，通过将具有上述特征的氧化铈粒子与分散剂以及水配合而使粒子分散，继而添加水溶性高分子而获得。氧化铈粒子的浓度优选是，每 100 重量份 CMP 研磨剂为 0.1 重量份以上 5 重量份以下的范围，更优选是 0.2 重量份以上 2 重量份以下，进一步优选是 0.5 重量份以上 1.5 重量份以下。其原因在于，浓度若过低则存在研磨速度变低的倾向，而若过高则存在出现凝聚的倾向。

作为分散剂，列举有例如水溶性阴离子性分散剂、水溶性非离子性分散剂、水溶性阳离子性分散剂、水溶性两性分散剂等。又，作为共聚成分，优选是含有丙烯酸铵盐的高分子分散剂。例如，列举有聚丙烯酸铵、丙烯酸酰胺（アクリル酸アミド）与丙烯酸铵的共聚物等。

进而，也可并用 2 种以上的包括有下述物质的分散剂：含有丙烯酸铵盐作为共聚成分的高分子分散剂中的至少一种，以及选自水溶性阴离子性分散剂、水溶性非离子性分散剂、水溶性阳离子性分散剂、水溶性两性分散剂中的至少一种。由于使用在有关半导体器件的研磨中，因此分散剂中的钠离子、钾离子等碱金属以及卤素、硫的含量优选是抑制在 10ppm 以下。

作为水溶性阴离子性分散剂，例如，列举有十二烷基硫酸三乙醇胺、十二烷基硫酸铵、聚氧乙烯烷基醚硫酸三乙醇胺、特殊聚羧酸型高分子分散剂等。

作为水溶性非离子性分散剂，例如，列举有聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯高级醇醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧亚烷基烷基醚、聚氧乙烯衍生物、聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单棕榈酸酯、

聚氧乙烯山梨糖醇酐单硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单油酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三油酸酯、四油酸聚氧乙烯山梨糖醇酐、聚乙二醇单月桂酸酯、聚乙二醇单硬脂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、聚乙二醇单油酸酯、聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯硬化蓖麻油、2-羟乙基甲基丙烯酸酯、烷基醇酰胺等。

作为水溶性阳离子性分散剂，例如，列举有聚乙烯吡咯烷酮、椰子胺乙酸酯、十八烷基胺乙酸酯等。

作为水溶性两性分散剂，例如，列举有月桂基甜菜碱、硬脂基甜菜碱、月桂基二甲基胺氧化物、2-烷基-N-羧甲基-N-羟乙基咪唑啉鎓甜菜碱等。

作为分散剂添加量，考虑到泥浆状的研磨剂中的粒子的分散性和防止沉降，以及考虑到研磨损伤与分散剂添加量的关系，相对于氧化铈粒子 100 重量份，优选是 0.01 重量份以上 10 重量份以下的范围。分散剂的分子量，优选是 100-50000，更优选是 1000-10000。其原因在于：在分散剂的分子量为未满足 100 的情形时，将氧化硅膜或者氮化硅膜进行研磨时，将难以获得充分的研磨速度，而在分散剂的分子量超过 50000 的情形时，粘度将会变高，CMP 研磨剂的保存稳定性会降低。

又，本发明中的水溶性高分子，其是使用阳离子性偶氮化合物及其盐中至少一种作为聚合引发剂，使含有具有不饱和双键的羧酸及其盐中至少一种的单体进行自由基聚合而获得的聚合物，该聚合物也可为共聚物。

作为具有不饱和双键的羧酸，例如，列举有丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、乙烯基乙酸、 α -甲基巴豆酸、2-三氟甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、马来酸、柠康酸、甲基富马酸、葡糖酸，这些也可将两种以上加以并用。又，作为这些羧酸的盐，列举有铵盐、钾盐、烷基胺盐等。

又，上述聚合物，也可为上述羧酸和/或其盐与如下的可进行自由基聚合的单体经过共聚而成： C_1 - C_{18} 的丙烯酸酯、 C_1 - C_{18} 的甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、乙烯醇、丙烯腈、乙烯吡咯烷酮、乙烯吡啶等。

作为本发明中的阳离子性偶氮化合物及其盐，列举有，2,2'-偶氮双[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]

硫酸盐水合物、2,2'-偶氮双[2-(3,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)丙烷]盐酸盐、2,2'-偶氮双{2-[1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷}盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-脒基丙烷]盐酸盐、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酰胺脞)等。这些也可将两种以上加以并用。又,也可使用醋酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸等的有机酸盐或者磷酸、氢溴酸、氢碘酸、氢氟酸等的无机酸盐。

作为聚合时的溶剂并无特别限制,优选是水、甲醇、异丙醇、丙醇、丁醇等 C₁ 至 C₄ 的醇等,也可将它们加以并用。

这样获得的上述水溶性高分子的重均分子量,优选是 200 以上 50000 以下的范围,更优选是 300 以上 20000 以下的范围,最优选是 500 以上 10000 以下的范围。其原因在于:在分子量未满 200 的情形时,将难以获得充分的平坦化特性,而在分子量超过 50000 的情形时,将产生氧化铈粒子出现凝集的情形。又,也可使用巯基乙醇等巯基化合物系分子量调节剂。本发明中的水溶性高分子的配合量,相对于 CMP 研磨剂 100 重量份,优选为 0.01 重量份以上 5 重量份以下的范围。更优选是 0.05 重量份以上 3 重量份以下,进一步优选是 0.1 重量份以上 1 重量份以下的范围。若添加量过少则存在难以获得较高的平坦化特性的倾向,若过多则存在引起氧化铈粒子凝集的倾向。

又,本发明的研磨剂也可并用其他水溶性高分子。作为其他水溶性高分子,则并无特别限制,例如列举有海藻酸、果胶酸、羧甲基纤维素、琼脂、凝胶多糖(curdlan)以及支链淀粉(pullulan)等多糖类;聚天冬氨酸、聚谷氨酰胺酸、聚赖氨酸、聚苹果酸、聚酰胺酸、聚酰胺酸铵盐、聚酰胺酸钠盐及聚乙醛酸等聚羧酸及其盐;聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮及聚丙烯醛等乙烯系聚合物等。这些水溶性高分子的重均分子量优选是 500 以上。又,它们的配合量,相对于 CMP 研磨剂 100 重量份,优选是 0.01 重量份以上 5 重量份以下的范围。

本发明的研磨剂,即使以将含有氧化铈粒子、分散剂以及水的氧化铈浆料与含有水溶性高分子以及水的添加液分开的双液型 CMP 研磨剂形式来保存,或者即使以预先含有水溶性高分子的研磨剂形式来保存,也均可获得稳定的特性。在作为将氧化铈浆料与添加液分开的双液型 CMP 研磨剂而保存的情形时,通过任意改变这两种液体的配合可调整平坦化特性与研磨速度。而

在以双液型研磨剂进行研磨时，添加液采用如下方法：通过与氧化铈浆料分开的配管进行输送，使这些配管合流而在即将供给配管出口之前加以混合从而供给至研磨盘上的方法；或者在即将研磨之前与氧化铈浆料进行混合的方法。

本发明中的 CMP 研磨剂调整为所期望的 pH 值而用于研磨。pH 值调整剂并无限制，但在用于半导体研磨的情形时，比碱金属类，氨水、酸成分更适合使用。pH 值的调整可使用预先以氨进行部分中和的上述水溶性高分子的铵盐。CMP 研磨剂的 pH 值优选是 pH 值 4.5 以上 pH 值 6.0 以下，更优选是 pH 值 4.8 以上，pH 值 5.6 以下。若 pH 值过低则存在研磨速度降低的倾向，而若过高则存在平坦性低下的倾向。

在本发明中，CMP 研磨剂的 pH 值，用 pH 计（例如，横河电机株式会社制造的 Model pH81）进行测定。测定方法是，在使用标准缓冲液（苯二甲酸盐 pH 缓冲液 pH 值：4.21（25℃），中性磷酸盐 pH 缓冲液 pH 值：6.86（25℃）），进行两点校正后，将电极放入 CMP 研磨剂中，在经过 2 分钟以上后测定稳定后的值。

本发明的研磨方法，其特征为，将形成有被研磨膜的衬底按压至研磨盘的研磨布上进行加压，将上述本发明的 CMP 研磨剂供给至被研磨膜与研磨布之间，并且相对移动衬底与研磨盘，由此对被研磨膜进行研磨。

作为衬底，列举有与半导体器件制造相关的衬底，例如，在形成有电路器件与布线图案的阶段的半导体衬底，在形成有电路器件的阶段的半导体衬底等在半导体衬底上形成有无机绝缘层的衬底。而且，被研磨膜，列举有，上述无机绝缘层，例如氧化硅膜层或者氮化硅膜层和氧化硅膜层等。以上述 CMP 研磨剂研磨如上所述的形成于半导体衬底上的氧化硅膜层或者氮化硅膜层，由此可消除氧化硅膜层表面的凹凸，使半导体衬底的整个表面成为平滑面。又，也可用于浅沟槽隔离。为用于浅沟槽隔离，优选是氧化硅膜研磨速度与氮化硅膜研磨速度之比即氧化硅膜研磨速度/氮化硅膜研磨速度为 10 以上。其原因在于，若该比值未满 10，则氧化硅膜研磨速度与氮化硅膜研磨速度的差较小，故进行浅沟槽隔离时，将难以在规定位置停止研磨。该比值为 10 以上的情形时，氮化硅膜的研磨速度进而变小，研磨将变得易于停止，

用于浅沟槽隔离是适合的。又，为用于浅沟槽隔离，优选在研磨时磨伤的产生较少。

以下，以形成有无机绝缘层的半导体衬底的情形为例说明研磨方法。

在本发明的研磨方法中，作为进行研磨的装置，可使用具备支持衬底的夹持器以及研磨盘的一般研磨装置，所述衬底具有半导体衬底等的被研磨膜，所述研磨盘可粘贴研磨布（垫）且安装有旋转数可变更的马达等。例如，可使用株式会社荏原制作所制造的研磨装置：型号 EPO-111 等。作为研磨布，可使用一般的无纺布、发泡聚氨酯、多孔质氟树脂等，无特别限制。又，优选是，实施在研磨布上堆积 CMP 研磨剂这样的沟加工。在研磨条件上并无限制，优选是盘的旋转速度为 200rpm 以下的低速旋转以使半导体衬底不致飞出，优选是施加于半导体衬底上的压力（加工负荷）为 100kPa 以下以使研磨后不致产生损伤。在进行研磨期间，通过泵等将 CMP 研磨剂连续供给至研磨布。其供给量并无限制，优选是 CMP 研磨剂一直覆盖研磨布的表面。

研磨结束后的半导体衬底，优选是，在流水中充分洗净后，使用旋转干燥机等将附着在半导体衬底上的水滴甩落而使之干燥。通过如此般以上述研磨剂研磨作为被研磨膜的无机绝缘层，消除表面的凹凸，半导体衬底整个表面获得平滑的面。如此般形成平坦化的浅沟槽后，在氧化硅绝缘膜层上，形成铝配线，并在该配线间以及配线上再次通过上述方法形成氧化硅绝缘膜后，使用上述 CMP 研磨剂同样进行研磨而制成平滑面。通过以规定次数重复该工序，可制造具有所期望的层数的半导体衬底。

欲达成存在有凹凸的被研磨膜（氧化硅膜）的整体性平坦化，则必须选择研磨凸部。若使用本发明的含有水溶性高分子的研磨剂，则在氧化铈粒子以及被研磨膜的表面将会形成保护膜。即，虽然实效研磨负荷较小的凹部被研磨膜层得到保护，但实效研磨负荷较大的凸部被研磨膜，通过排除由水溶性高分子所产生的保护膜而受到选择性研磨。由此，可实现图案依赖性较少的整体性平坦化。本发明中的水溶性高分子，通过将作为聚合引发剂的阳离子性偶氮化物导入至末端，在弱酸性-中性范围中对带有负电的氧化硅膜进行静电吸附。其结果为，均匀且高效地在被研磨膜的表面形成保护膜，可均匀地研磨晶片平面。

作为使用本发明的 CMP 研磨剂的无机绝缘膜的制作方法，列举有低压 CVD 法、等离子 CVD 法等。低压 CVD 法的氧化硅膜的形成，作为 Si 源使用单硅烷： SiH_4 ，作为氧源使用氧： O_2 。通过于 400°C 以下的低温下进行该 $\text{SiH}_4\text{-O}_2$ 系氧化反应而获得氧化硅膜。根据情况，在 CVD 后以 1000°C 或者其以下的温度进行热处理。为实现通过高温回流以得到表面平坦化而掺杂磷：P 时，优选使用 $\text{SiH}_4\text{-O}_2\text{-pH}_3$ 系反应气体。等离子 CVD 法具有使通常的热平衡下必须高温的化学反应可以在低温进行的优点。等离子产生法中列举有电容偶合型与电感偶合型 2 种。作为反应气体，列举有使用 SiH_4 作为 Si 源、并使用 N_2O 作为氧源的 $\text{SiH}_4\text{-N}_2\text{O}$ 系气体与 Si 源使用四乙氧基硅烷的 TEOS-O 系气体（TEOS-等离子 CVD 法）。而优选是衬底温度为 $250^\circ\text{C}\text{-}400^\circ\text{C}$ 、反应压力为 $67\text{-}400\text{Pa}$ 的范围。如上所述，本发明的氧化硅膜中也可掺杂磷、硼等元素。同样地，利用低压 CVD 法的氮化硅膜形成，其是使用二氯硅烷： SiH_4Cl_2 作为 Si 源，使用氨气： NH_3 作为氮源。通过以 900°C 的高温进行该 $\text{SiH}_4\text{Cl}_2\text{-NH}_3$ 系氧化反应而获得氮化硅膜。等离子 CVD 法中作为反应气体，列举有，使用作为 Si 源的 SiH_4 以及作为氮源的 NH_3 的 $\text{SiH}_4\text{-NH}_3$ 系气体。衬底温度优选是 $300^\circ\text{C}\text{-}400^\circ\text{C}$ 。

本发明的 CMP 研磨剂以及研磨方法，不仅适用于形成在半导体衬底上的氧化硅膜，而且也可适用于半导体装置的制造工序等。例如，可对如下物体进行研磨：形成在具有规定配线的配线板上的氧化硅膜、玻璃、氮化硅等无机绝缘膜，主要含有多晶硅、Al、Cu、Ti、TiN、W、Ta、TaN 等的膜，光掩模·透镜·棱镜·等的光学玻璃，ITO 等无机导电膜，以玻璃以及结晶材料而构成的光集成回路·光开关器件·光波导、光纤的端面、闪烁器等的光学用单晶，固体激光单晶，蓝色激光 LED 用蓝宝石衬底，SiC、GaP、GaAs 等半导体单晶、磁碟用玻璃衬底、磁头等。

实施例 1

（水溶性高分子的合成）

将离子去水 960g 投入至 3 升的合成用烧瓶中，在氮气气氛环境下一面搅拌一面升温至 90°C 后，将使丙烯酸 497g 与 2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]53g 溶解于甲醇 500g 所形成的溶液以 2 小时注入烧瓶中。其后在 90°C 下

保温 3 小时后, 进行冷却并取出, 从而得到水溶性高分子溶液。测定其不挥发性成分, 其为 25 重量%。进而, 将 GPC 色谱柱 (日立化成工业株式会社制造, 型号 W550) 连接于具有示差折射仪 (株式会社日立制作所制造, 型号 L3300) 的 HPLC 泵 (株式会社日立制作所制造, 型号 L-7100) 上, 并使用 0.3MNaCl 作为流动相, 进行于上述所获得的聚丙烯酸的分子量测定, 其重均分子量为 5000 (聚乙二醇换算值)。

(氧化铈粒子的制作以及 CMP 研磨剂的制作)

将碳酸铈水合物 40Kg 投入至氧化铝制容器中, 在 830℃下在空气中经 2 小时煅烧, 由此获得约 20Kg 的黄白色粉末。以 X 射线衍射法对该粉末进行相鉴定, 确认其为氧化铈。煅烧粉末粒径为 30-100 μ m。使用喷射式研磨机对 15Kg 氧化铈粒子粉末进行干燥式粉碎。并通过 BET 测定干式粉碎后的多晶的比表面积, 结果为 9m²/g。

混合 10Kg 该氧化铈粉末与 39.875Kg 去离子水, 并添加 125g 市售的聚丙烯酸铵水溶液 (重均分子量 8000) (40 重量%), 一面搅拌一面进行超声波分散。超声波频率为 400kHz, 并以分散时间 20 分钟进行超声波分散。其后, 在 10 升容器中加入 5 Kg 的氧化铈分散液并使其静置, 进行沉降分级。在分级时间 200 小时后, 以泵汲取距离容器底高为 110mm 以上的上清液。继而按使固体成分含量浓度为 5 重量%的方式, 将所得到的上清液的氧化铈分散液通过去离子水加以稀释, 从而获得氧化铈浆料。为测定氧化铈浆料中的平均粒径而将其稀释至适当的浓度, 并使用激光衍射式粒度分布仪 Master Sizer Microplus (Malvern 公司制造的商品名), 设为折射率为 1.93, 吸收为 0, 进行测定, 则 D50 的值为 170nm。又, 使用原子吸光光度计 AA-670G (株式会社岛津制作所制造的型号) 而测定的杂质离子 (Na、K、Fe、Al、Zr、Cu、Si、Ti) 为 1ppm 以下。

将通过上述合成方式所获得的聚丙烯酸水溶液 (25 重量%) 36g 与去离子水 2364g 加以混合, 并通过氨水 (25 重量%) 将 pH 值调整为 4.8。进而添加上述氧化铈浆料 (固体成分含量: 5 重量%) 600g 而制作出氧化铈系 CMP 研磨剂 (固体成分含量: 1.0 重量%)。该研磨剂的 pH 值为 5.0。又, 为了以激光衍射式粒度分布仪测定研磨剂中的粒子的平均粒径, 将其稀释至适当的

浓度加以测定。其结果为，D50 的值为 170nm。

（绝缘膜层的研磨）

使用 SEMATECH 制造的 864 晶片（ ϕ 200mm）（SiN 膜厚 150nm，SiO₂ 膜厚凸部 610nm、凹部 610nm），作为器件浅沟槽隔离（STI）绝缘膜 CMP 评价用实验晶片。在研磨装置（Applied Materials 公司制造，商品名 Mirra）的粘贴有所支持的衬底安装用的吸附垫的夹持器上，安放上述实验晶片，另一方面，在 ϕ 480mm 的研磨盘上粘贴 RODEL 公司制造的多孔型聚氨酯树脂制成的研磨垫，其型号 IC-1000（K 沟）。在该垫上使绝缘膜面朝下而放置上述夹持器，进而作为加工负荷，将膜、晶片研磨定位环、内管压力分别设定为 3.0psi、3.5psi、3.0psi（20.6Pa、24.0 Pa、20.6 Pa）。一面以 200 毫升/分的速度将上述所调制的 CMP 研磨剂滴下至盘上，一面分别以 98rpm、78rpm 使盘与晶片转动，由此研磨 STI 绝缘膜 CMP 评价用实验晶片。通过监视研磨盘转矩电流值，而进行研磨的终点检测。将研磨后的晶片以纯水加以充分洗净后，进行干燥。其后，使用光干涉式膜厚装置（nanometrics 公司制造，商品名，Nanospec AFT-5100），测定凹部的绝缘膜的残余膜厚、凸部的绝缘膜的残余膜厚、或者 SiN 膜的残余膜厚。进而使用 Veeco 公司制造的段差仪 Dektak，型号 V200-Si，测定研磨后的凸部与凹部的残余段差，在表 1 中示出所获得的个测定结果。

实施例 2

（水溶性高分子的合成）

将离子去水 960g 投入至 3 升的合成用烧瓶中，在氮气气氛环境下一面搅拌一面升温至 90℃后，将在去离子水 500g 中溶解丙烯酸 497g 与 2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二硫酸盐二水合物 103g 所得的溶液，用 2 小时注入烧瓶中。其后在 90℃下保温 3 小时后，进行冷却并取出获得到水溶性高分子溶液。测定其不挥发性成分，其为 25 重量%。与实施例 1 相同，将所获得的水溶性高分子的分子量加以测定，其重均分子量为 3200（聚乙二醇换算值）。

（研磨剂的制作）

将通过上述方式所获得的聚丙烯酸水溶液（25 重量%）48g 与去离子水 2352g 加以混合，并通过氨水（25 重量%）将 pH 值调整为 5.3。进而添加上

述氧化铈浆料（固体成分含量：5 重量%）600g，制作出氧化铈系 CMP 研磨剂（固体成分含量：1.0 重量%）。该研磨剂的 pH 值为 5.5。又，为了以激光衍射式粒度分布仪测定研磨剂中的粒子，将其稀释至适当的浓度并加以测定。其结果，粒径的平均值为 170nm。

（绝缘膜层的研磨）

除使用上述所制作的研磨剂以外，以与实施例 1 相同的方式对器件浅沟槽隔离（STI）绝缘膜 CMP 评价用实验晶片进行研磨，获得表 1 所示的结果。

实施例 3

（水溶性高分子的合成）

将离子去水 960g 投入至 3 升的合成用烧瓶中，在氮气气氛环境下一面搅拌一面升温至 90℃后，将在甲醇 500g 中溶解甲基丙烯酸 256g、丙烯酸 255g 以及 2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]46g 所得的溶液以 2 小时注入烧瓶中。其后在 90℃下保温 3 小时后，冷却并取出，从而获得水溶性高分子溶液。测定其不挥发性成分，其结果为 25 重量%。以与实施例 1 相同的方式，将所获得的水溶性高分子的分子量加以测定，结果其重均分子量为 4200（聚乙二醇换算值）。

（研磨剂的制作）

将通过上述方式所获得的聚丙烯酸-甲基丙烯酸共聚物水溶液（25 重量%）36g 与去离子水 2364g 加以混合，并通过氨水（25 重量%）将 pH 值调整为 4.9。进而添加上述氧化铈浆料（固体成分含量：5 重量%）600g，制作出氧化铈系 CMP 研磨剂（固体成分含量：1.0 重量%）。该研磨剂的 pH 值为 5.5。又，为了以激光衍射式粒度分布仪测定研磨剂中的粒子，将其稀释至适当的浓度并加以测定。其结果，粒径的平均值为 170nm。

（绝缘膜层的研磨）

除使用上述所制作的研磨剂以外，以与实施例 1 相同的方式对器件浅沟槽隔离（STI）绝缘膜 CMP 评价用实验晶片进行研磨，获得表 1 所示的结果。

实施例 4

（水溶性高分子的合成）

将离子去水 960g 投入至 3 升的合成用烧瓶中，在氮气气氛环境下一面搅

拌一面升温至 90℃后，将在去离子水 500g 中溶解甲基丙烯酸 256g、丙烯酸 255g 以及 2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二硫酸盐二水合物 89g 所得的溶液以 2 小时注入烧瓶中。其后在 90℃下保温 3 小时后，冷却并取出从而获得水溶性高分子溶液。测定其不挥发性成分，其结果为 25 重量%。以与实施例 1 相同的方式，将所获得的水溶性高分子的分子量加以测定，结果其重均分子量为 7500（聚乙二醇换算值）。

（研磨剂的制作）

将上述所获得的聚丙烯酸-甲基丙烯酸共聚物水溶液（25 重量%）30g 与去离子水 2370g 加以混合，并通过氨水（25 重量%）将 pH 值调整为 4.6。进而添加上述氧化铈浆料（固体成分含量：5 重量%）600g，制作出氧化铈系 CMP 研磨剂（固体成分含量：1.0 重量%）。该研磨剂的 pH 值为 4.8。又，为了以激光衍射式粒度分布仪测定研磨剂中的粒子，将其稀释至适当的浓度并加以测定。其结果，粒径的平均值为 170nm。

（绝缘膜层的研磨）

除使用上述所制作的研磨剂以外，以与实施例 1 相同的方式对器件浅沟槽隔离（STI）绝缘膜 CMP 评价用实验晶片进行研磨，获得表 1 所示的结果。

以上述方式使用实施例 1-4 中所调制的各 CMP 研磨剂，研磨评价用晶片，其结果，凸部如表 1 所示，在研磨时间 200 秒以内将绝缘膜削除，露出 SiN 膜，又，高密度部（凸部 100%）与低密度部（凹部 10%）的残余膜厚的差为 14nm 以内，故可均匀进行研磨。进而，研磨后的段差为 2-10nm，因此实现了高平坦化。

又，使用光学显微镜观察研磨后的绝缘膜表面，在任一实施例中均未观察到明显的研磨损伤。

比较例

（水溶性高分子的合成）

将异丙醇 480g、去离子水 480g 投入至 3 升的合成用烧瓶中，在氮气气氛环境下一面搅拌一面升温至 75℃后，将在异丙醇 500g 中溶解丙烯酸 560g 以及 2,2'-偶氮双异丁腈 40g 所得的溶液，以 2 小时注入烧瓶中。其后在 75℃下保温 3 小时后，以冷却并取出从而获得水溶性高分子溶液。测定其不挥发

性成分，其结果为 25 重量%。以与实施例 1 相同的方式，将所获得的水溶性高分子的分子量加以测定，结果其重均分子量为 25000（聚乙二醇换算值）。

（研磨剂的制作）

将上述聚丙烯酸水溶液（25 重量%）30g 与去离子水 2370g 加以混合，并通过氨水（25 重量%）将 pH 值调整为 6.9。进而添加上述氧化铈浆料（固体成分含量：5 重量%）600g，制作出氧化铈系研磨剂（固体成分含量：1.0 重量%）。该研磨剂的 pH 值为 7.0。又，为了以激光衍射式粒度分布仪测定研磨剂中的粒子，将其稀释至适当的浓度并加以测定。其结果，粒径的平均值为 170nm。

（绝缘膜层的研磨）

除使用上述所制作的研磨剂以外，以与实施例 1 相同的方式对器件浅沟槽隔离（STI）绝缘膜 CMP 评价用实验晶片进行研磨。其结果高密度部（凸部 100%）SiN 膜露出需要 300 秒，故研磨速度较低。另一方面，低密度部（凹部 10%）SiN 膜也发生了削除，由于图案密度而使得研磨进行不均匀。

表 1

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例
氧化铪 (重量%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
水溶性高分子	聚丙烯酸 0.3% Mw=5000	聚丙烯酸 0.4% Mw=3200	聚丙烯酸-甲基丙烯 酸共聚物 0.3% Mw=4200	聚丙烯酸-甲基丙烯 酸共聚物 0.25% Mw=7500	聚丙烯酸 0.25% Mw=25000
聚合引发剂	2,2'-偶氮双[2-(2-咪 唑啉-2-基)丙烷]	2,2'-偶氮双[2-(2-咪 唑啉-2-基)丙烷]二硫酸盐二水合物	2,2'-偶氮双[2-(2-咪 唑啉-2-基)丙烷]	2,2'-偶氮双[2-(2-咪 唑啉-2-基)丙烷]二硫酸盐二水合物	2,2'-偶氮双 异丁腈
研磨剂 pH 值	5.0	5.5	5.1	4.8	7.0
研磨时间 (秒)	180	165	180	200	300
凸部 SiN 残余膜厚 (nm)	148	136	140	150	140
凸部 10%	138	122	128	138	0
凹部 SiO ₂ 残余膜厚 (nm)	452	440	430	460	170
段差 (nm)	4	10	7	2	155

产业上的可利用性

根据本发明，可提供一种研磨剂以及研磨方法，在将层间绝缘膜、BPSG膜、浅沟槽隔离用绝缘膜等进行平坦化处理的CMP技术中，可无研磨损伤、高速、均匀，且易于控制研磨操作地进行氧化硅膜等的研磨。