

(此處由本局於收)

文時黏貼條碼

公告本

發明專利分割說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 94140320

※申請日期：87年12月18日

原申請案號：91133043

※IPC分類：C07K 3/14

專利證書號碼：B24B37/00

H01L 21/304

一、發明名稱：

(中) 研磨劑、基板之研磨法及半導體裝置之製造法
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 日立化成工業股份有限公司
(英)代表人：(中) 1. 內崎功
(英)地 址：(中) 日本國東京都新宿區西新宿二丁目一番一號
(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 7 人)

1. 姓 名：(中) 吉田誠人
(英)國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN2. 姓 名：(中) 芦沢寅之助
(英)國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN3. 姓 名：(中) 寺崎裕樹
(英)國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4. 姓 名：(中) 倉田靖

國 籍：(英)
(中) 日本
(英) JAPAN

5. 姓 名：(中) 松沢純
(英)
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

6. 姓 名：(中) 大槻裕人
(英)
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

7. 姓 名：(中) 丹野清仁
(英)
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

- | | | |
|-------|-------------------------|--|
| 1. 日本 | ； 1998/03/30 ； 10-83042 | ☒ 有主張優先權 |
| 2. 日本 | ； 1998/03/30 ； 10-83043 | ☒ 有主張優先權 |
| 3. 日本 | ； 1997/12/18 ； 9-349240 | ☒ 有主張優先權 |

國 籍：(英)
(中) 日本
(英) JAPAN

5. 姓 名：(中) 松沢純
(英)
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

6. 姓 名：(中) 大槻裕人
(英)
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

7. 姓 名：(中) 丹野清仁
(英)
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

- | | | |
|-------|-------------------------|--|
| 1. 日本 | ； 1998/03/30 ； 10-83042 | ☒ 有主張優先權 |
| 2. 日本 | ； 1998/03/30 ； 10-83043 | ☒ 有主張優先權 |
| 3. 日本 | ； 1997/12/18 ； 9-349240 | ☒ 有主張優先權 |

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關於研磨劑，基板之研磨法以及半導體裝置之製造法。

【先前技術】

以往在半導體裝置之製造過程中，為了使，以等離子CVD（化學蒸著），低壓CVD等方法所形成之 SiO_2 絕緣膜等之無機絕緣膜層平坦化而使用之化學機械研磨劑，而一般係檢討採用膠體氧化矽系之研磨劑。膠體氧化矽系之研磨劑乃採用將四氯化矽酸予以熱分解等方法使氧化矽粒子粒成長，以氨等之不含鹼性金屬之鹼性溶液，實施pH調整而予以製造。惟此種研磨劑即不具有充分之無機絕緣膜之研磨速度，在實用化上，即有“低研磨速度”之技術課題。

另一方面，光遮蔽罩用玻璃表面研磨劑而使用氧化鈾研磨劑。氧化鈾粒子係與氧化矽粒子或氧化鋁粒子相比較時，其硬度低，所以不易傷及被研磨表面，因此適合於精加工鏡面研磨。又氧化鈾乃屬強的氧化劑，具有化學的活性性質，應用此特點很可以適用於絕緣膜用化學機械研磨劑上。

惟將光遮蔽罩用玻璃表面研磨用氧化鈾研磨劑直接地適用於無機絕緣膜研磨時，一次粒子徑太大，因此在絕緣膜表面上會有目視而可觀察之研磨痕。

(2)

【發明內容】

(發明之揭示)

本發明係提供一種，可以高速，無傷痕的研磨 SiO_2 絕緣膜等之研磨劑，基板之研磨法，以及半導體裝置之製造法。

依本發明可提供含有，備有由二個以上之結晶子所構成之結晶粒界之氧化鈾粒子，分散於媒體而成之淤漿之研磨劑。

具有結晶粒界之氧化鈾粒子徑之中央值為 $60 \sim 1500 \text{ nm}$ 為宜。 $100 \sim 1200 \text{ nm}$ 更合宜。 $300 \sim 1000 \text{ nm}$ 最合宜。

結晶子徑之中央值以 $5 \sim 250 \text{ nm}$ 為宜。 $5 \sim 150 \text{ nm}$ 更合宜。

具有結晶粒界之氧化鈾粒子徑之中央值為 $300 \sim 1000 \text{ nm}$ ，結晶子徑之中央值為 $10 \sim 50 \text{ nm}$ 之粒子係最合宜地被使用。

又具有結晶粒界之氧化鈾粒子徑之中央值為 $300 \sim 1000 \text{ nm}$ ，結晶子徑之中央值為 $50 \sim 200 \text{ nm}$ 之粒子乃很合宜地被使用。

具有結晶粒界之氧化鈾粒子徑乃以 3000 nm 以下為宜，結晶子之最大徑乃以 600 nm 以下為宜，結晶子徑以 $10 \sim 600 \text{ nm}$ 為宜。

又依本發明提供，包含將具有氣孔之磨粒分散於淤漿之研磨劑，其磨粒係，以氧化鈾粒子很合宜的使用。

(3)

氣孔乃以使用比重瓶 (pycnometer) 所測定之密度與 X 線輻射帶解析所求之理論密度之比所求之氣孔率為 10 ~ 30 % 為宜。又以 B.J.H. (Barret, Joyner, Halende) 法所測定之細孔容積為 $0.02 \sim 0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之氣孔更為合宜。

又依本發明提供，包含將具有容積密度 6.5 g/cm^3 以下之氧化鈾粒子分散於媒體之淤漿之研磨劑。容積密度以 5.0 g/cm^3 以上， 5.9 g/cm^3 以下為宜。

媒體乃以水為很適合。淤漿中可以含有分散劑。分散劑可以用水溶性有機高分子，水溶性陰離子界面活性劑，水溶性非離子性界面活性劑以及水溶性胺中所選之至少一種為宜，聚丙烯酸胺鹽乃很合宜地被使用。

又，依本發明可提供，含有由具有二個以上之結晶子所構成之結晶粒界之氧化鈾粒子，粒徑 $1 \mu\text{m}$ 以上之氧化鈾粒子乃佔氧化鈾粒子全量之 0.1 重量 % 以上，具有上述結晶粒界之氧化鈾粒子乃在以研磨之際一面崩塌一面研磨規定之基板為其特徵之研磨劑。

又，依本發明可提供，含有由具有二個以上之結晶子所構成之結晶粒界之氧化鈾粒子。上述具有結晶粒界之氧化鈾粒子乃，在研磨之際一面產生與媒體不接觸之新面，一面研磨規定之基板為其特徵之研磨劑。

再者，依本發明可提供：含有具有由二個以上之結晶子所構成之結晶粒界之氧化鈾粒子之研磨劑且，

(1) 在研磨規定之基板之後，以離子沈降法所測定之研磨後之粒徑 $0.5 \mu\text{m}$ 以上之氧化鈾粒子之含有量之對於

(4)

同樣以離心沈降法所測定之研磨前之粒徑 $0.5\mu\text{m}$ 以上之氧化鈰粒子之含有量之比率為 0.8 以下為其特徵之研磨劑，

(2) 研磨規定之基板之後，以雷射回析法所測定之研磨後之 D99 體積 % 之氧化鈰粒子徑之對於，同樣以雷射回析法所測定之研磨前之 D99 % 之氧化鈰粒子徑之比率為 0.4 以上 0.9 以下為其特徵之研磨劑，以及

(3) 研磨規定之基板之後，以雷射回析法所測定之研磨後之 D90 體積 % 之氧化鈰粒子徑對於同樣以雷射回析法所測定之研磨前之 D90 % 之氧化鈰粒子徑之比率為 0.7 以上 0.95 以下為特徵之研磨劑。

本發明之基板之研磨法係使用上述之研磨劑以資研磨規定之基板者，該規定之基板之強度係大於氧化鈰粒子之粒界破壞強度為宜。規定之基板得為形成了氧化矽膜之半導體晶片。

本發明之半導體裝置之製造法乃具備有，以上述之研磨劑來研磨形成有氧化矽膜之半導體晶片之過程者。

【實施方式】

(實施本發明之最佳之形態)

通常氧化鈰乃，燒成碳酸鹽，硫酸鹽，草酸鹽等之鈰化合物而可獲得。以 TEOS (四乙氧基矽烷) - CVD 法等所形成之 SiO_2 絕緣膜乃以粒子徑大且結晶應邊愈小時。換言之結晶性愈佳愈可能行高速研磨。惟具有容易形成研磨痕之傾向。於是本發明中所用之氧化鈰粒子乃以不太提高其

(5)

結晶性地予以調整而成。又由於使用於半導體晶片之研磨，所以鹼性金屬及鹵素類之含有量應抑制於1ppm以下為宜。

本發明之研磨劑乃屬於高純度者，Na，K，Si，Mg，Ca，Zr，Ti，Ni，Cr，Fe，乃分別1ppm以下，Al係10ppm以下。

在本發明中調整氧化鈾粒子之方法乃可以使用燒成法。但是為了調製研磨痕之粒子起見，以盡量不提高結晶性之低溫燒成法來實施為宜。由於鈾化合物之氧化溫度乃300℃所以燒成溫度以400℃以上900℃以下為宜。將碳酸鈾以400℃以上900℃以下，以5～300分鐘，於氧氣氣體之氧化環境中燒成即很合宜。

所燒成之氧化鈾即以噴流粉機（jet mill），球磨粉機等之乾式粉碎，珠磨粉機（beads mill），球磨粉機等之濕式粉碎來粉碎。

粉碎了燒成氧化鈾之氧化鈾粒子中，含有結晶子尺寸之小單結晶粒子，及未粉碎到結晶子尺寸之粉碎粒子，此粉碎粒子乃與單結晶粒子之再凝集之凝集體有所不同，具有由二個以上之結晶子所構成之結晶粒界。以含有具有該結晶粒界之粉碎粒子之研磨劑來實施研磨時，可以預測能發生由研磨時之應力所破壞之活性面，由而具有沒有傷痕地高速地可以研磨SiO₂絕緣膜等之被研磨面上有所貢獻。

本發明所用之氧化鈾乃由：含有以上述方法所製造之氧化鈾粒子之水溶液，或由此水溶液所回收之氧化鈾粒子

(6)

，水以及視其必要之分散劑所成之組成物而可獲得。視其必要氧化鈾粒子得於過濾器等而予以分級。本例中雖然對於氧化鈾粒子之濃度不做限制，惟以懸濁液（研磨劑）之處理之容易之觀點而言，以0.5～10重量%之範圍為宜。

分散劑來說，以不含有金屬離子類為例可舉出：丙烯酸系聚合體，聚乙烯醇等之水溶性有機高分子類；十二烷基硫酸胺及聚環氧乙烷·十二烷基乙醚硫酸胺等之水溶性陰離子性界面活性劑；聚環氧乙烷十二烷基乙醚，及聚乙二醇單體硬脂酸鹽等之水溶性非離子性界面活性劑；以及單乙醇胺及雙乙醇胺等之水溶性胺類。

丙烯酸聚合體乃可舉例為，例如：丙烯酸聚合體及其胺鹽，異丁烯酸聚合體及其胺鹽，以及丙烯酸胺鹽與丙烯酸烷基（甲基，乙基，丙基）之共聚合體。

這些之中，聚丙烯酸胺鹽，或丙烯酸胺鹽與丙烯酸甲烷之共聚合體很合宜。使用後者時，丙烯酸胺鹽與丙烯酸甲烷之莫耳比乃，丙烯酸胺鹽/丙烯酸甲烷以10/90～90/10為合宜。

又丙烯酸系聚合體之重量平均分子量以1000～20000為宜。重量平均分子量超過20000時很容易發生由再凝集之粒度分佈之歷時性變化。而重量平均分子量在未滿1000時即，有時分散性及防止沈降之效果會有不充分之情形。

這些分散劑之添加量乃以淤漿中之粒子之分散性及防止沈降之性質等觀點等，以對於氧化鈾粒子100重量份而添加0.01重量份到5重量份之範圍為合宜。為为了提高其分

(7)

散效果起見，在分散處理時與粒子同時放入於分散機之中為合宜。對於氧化鈾粒子100重量份而未滿0.01重量份時乃容易沈降，超過5重量份即很容易發生由再凝集之粒度分佈之歷時變化。

將這些氧化鈾粒子分散於水中之方法乃，除了以通常之攪拌機之分散處理之外，可以使用均化器（homogenizer）。超音波分散機，球磨粉機等，為了分散sub- μm 階之氧化鈾粒子起見以使用球磨粉機，振動球磨粉機，衛星球磨粉機，媒體攪拌式磨粉機等之濕式分散機為宜。又欲提高淤漿之鹼性時，即於分散處理時或處理後，添加氨水等之不含金屬離子之鹼性物質。

本發明之氧化鈾研磨劑雖然將上述淤漿直接地可以使用，惟亦可以視其使用形態而適宜地添加：N,N雙乙基乙醇胺，N,N雙甲基乙醇胺，氨基乙基乙醇胺，陰離子性界面活性劑，聚乙烯乙醇，或上述之分散劑等分散劑以做為研磨劑。

本發明之分散於淤漿之具有結晶粒界之氧化鈾粒子徑之中央值以60~1500nm為宜，結晶子徑之中央值以1~250nm為宜。

具有結晶粒界之氧化鈾粒子徑之中央為60nm未滿，或結晶子徑之中央值為1nm未滿時，係有很難高速地研磨SiO₂絕緣膜等之被研磨面之傾向。具有結晶粒界之氧化鈾粒子徑之中央值如超過1500nm時，或結晶子之中央值超過250nm時，在SiO₂絕緣膜之被研磨面上容易發生傷痕。具

(8)

有結晶粒界之氧化鈾粒子徑之最大值超過3000nm時，在SiO₂絕緣膜時之被研磨面容易發生傷痕。

具有結晶粒界之氧化鈾粒子乃以全氧化鈾粒子之5~100體積%為宜。未滿5體積%時，SiO₂絕緣膜等之被研磨面很容易發生傷痕。

上述之氧化鈾粒子即結晶子之最大徑乃以600nm以下為宜。結晶子徑即以10~600nm為宜。結晶子超過600nm即容易發生傷痕。未滿10nm時，研磨速度有變小之傾向。

在本發明中，具有結晶子徑及具有結晶粒界之氧化鈾粒子徑乃以掃描型電子顯微鏡（例如（株）日立製作所製S-900型）之觀察來測定。即粒子之粒子徑係由其粒子之長徑及短徑來求得。詳述之，測定該粒子之長徑及短徑，以長徑與短之積之平方根為粒子徑。又以此所定之粒子徑所求之體積為其粒子之體積。

又中央值乃體積粒子徑分佈之中央值，自粒子徑之細者開始積算該粒子之體積比例，代表到達50%時之粒子徑。詳述之某一區間△之粒子徑之範圍有體積比例V₁%之量之粒子存在時，以區間△之平均粒子徑D₁時設粒子徑D₁之粒子之V₁體積%存在時，由粒子徑D₁之小者逐一積算粒子之存在比例V₁（體積%）而V₁=50%時之D₁乃中央值。

本發明之分散於淤漿之具有氣孔之氧化鈾粒子之氣孔率以10~30%為宜，此氣孔率之求法乃，使用比重瓶所測定（純水，20℃）之密度與X線輻射帶解析所求出理論密度之比來算出。

(9)

具有氣孔之氧化鈾粒子之細孔容積為 $0.02 \sim 0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ 爲宜。

氣孔率未滿 10%，或細孔容積未滿 $0.02 \text{ cm}^3/\text{g}$ 時，雖然可以高速的研磨 SiO_2 絕緣膜之被研磨面，惟容易發生研磨傷。又氣孔率超過 30% 或細孔容積超過 $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ 時， SiO_2 絕緣膜等之被研磨面不會發生研磨傷痕，惟研磨速度有變慢之趨勢。

又本發明中可提供，分散有容積密度 6.58 g/cm^3 以下之氧化鈾粒子之淤漿。氧化鈾之容積密度之超過 6.5 g/cm^3 時， SiO_2 絕緣膜之被研磨面會發生傷痕。氧化鈾之容積密度以 $5.0 \sim 5.9 \text{ g/cm}^3$ 爲宜，未滿此下限值時，研磨速度變小，超過上限值即容易發生傷痕。又本說明書所用之容積密度乃以比重瓶所測定之粉體之密度，測定時注入於比重瓶之液體係使用純水，以 20°C 測定之。

本發明之構成分散於淤漿之氧化鈾之一次粒子之縱橫比爲 $1 \sim 2$ ，中央值爲 1.3 爲宜。

縱橫比 (Aspectratio) 係以掃描型電子顯微鏡 (例如 (株) 日立製作所製 S-900 型) 之觀察來測定。

本發明之淤漿之 pH 乃以 7 以上，10 以下爲宜，8 以上 9 以下爲宜。

又淤漿乃調整 pH 之後放入於聚乙烯等之容器以 $5 \sim 55^\circ\text{C}$ 放置 7 日以上，最後是放置 30 日以上才使用之後傷痕之發生會變小。本發明之淤漿乃分散性優異，沈降速度遲緩，在直徑 10 cm 之高度 1 m 之圓柱容器內之任一高度而放置 2

(10)

小時之濃度之變化為未滿10%。

又本發明乃提供由，含有具有二個以上之結晶子所構成之結晶粒界之氧化鈾粒子者，粒徑 $1\mu\text{m}$ 以上之氧化鈾粒子將佔有氧化鈾粒子全量之0.1重量%以上，具有結晶粒界之氧化鈾粒子乃在研磨規定之基板時，一面崩塌一面研磨之研磨劑。

粒徑 $1\mu\text{m}$ 以上之氧化鈾粒子之含有量乃以0.1~50為宜，0.1~30重量%乃更合宜。

粒徑 $1\mu\text{m}$ 以上之氧化鈾粒子之含有量之測定係使用液中粒子計量機（Particle-counter）。而測定以粒子所遮蔽之透過強度來實施。測定裝置即例如使用Particle Sizing System Inc製之Model 770. Accusizer（商品名）。

又，本發明可提供研磨規定之基板時，以具有結晶粒界之氧化鈾粒子之生成與媒面不接觸之新面一面研磨之研磨劑。

又，本發明中可以提供，當研磨基板之後以離心沈降法所測定之研磨後之 $0.5\mu\text{m}$ 以上之氧化鈾粒子含有量之對於研磨前之含有量之比率為0.001以上之研磨劑。又離心沈降法乃，以透過光之強度而測定以離心力使之沈降之粒子之氧化鈾粒子含有量者。測定裝置即例如可使用島津製作所SA-CP4L（商品名）。

又本發明可提供，在研磨了基板後，以雷射回析法來做測定。之研磨後之D99體積%之氧化鈾粒子徑對於研磨前之D99%之氧化鈾粒子徑之比率為0.4以上0.9以下之研

(11)

磨劑。

又本發明之研磨劑時，研磨規定之基板之後，以雷射回析法所測定之研磨後之D90體積%之氧化鈾粒子徑與研磨前之D90%之氧化鈾粒子徑之比為0.7以上0.95以下。

再者所謂「研磨規定之基板之後」一詞乃指，對於用於保持研磨對象之基板之黏貼了基板安裝用吸著墊之保持器上，設定了規定之基板，而以被研磨面朝下狀在貼合了多孔質烏拉丹質樹脂製之研磨墊之平板上，載置保持器，又以加工負載為 $300\text{g}/\text{cm}^2$ 地載置配重，在平板上以 $50\text{ml}/\text{分鐘}$ 之速度一面滴下上述之研磨劑，一面以 30rpm 旋轉一小時，以資研磨被研磨面。此時之研磨後之研磨劑係使之循環再使用，研磨劑之總量為 750ml 。

雷射回析法之測定係例如使用MARUBAN儀錶公司製之Master sizer microplus，屈析率：1.9285，光源：He-Ne雷射吸收0來實施。

再者，所謂「D99%」，「D90%」乃指：於體積粒子徑分佈中，從粒子徑細者開始積算該粒子之體積比例，分別達到99%，90%時之粒子徑。

本發明之氧化鈾研磨劑之被使用之無機絕緣膜可舉例為，以 SiH_4 或TEOS為Si源，以氧氣或臭氧做為氧氣源之CVD法所形成之 SiO_2 膜。

規定之基板可使用於，已形成了電路元件及鋁配線之階段之半導體基板，形成了電路元件之階段之半導體基板等之半導體基板上形成了 SiO_2 絕緣膜層之基板。又以半導

(12)

體分離（淺溝分離）之目的之含有絕緣膜之基板亦可使用。以上述研磨劑來研磨形成於這些半導體基板上之 SiO_2 絕緣膜層由而可以消除 SiO_2 絕緣膜層表面之凹凸。以資半導體基板全面地做成平滑面。

本案中之研磨裝置即可使用：黏貼了用於保持半導體基板之保持器，及研磨布（墊），具有安裝了旋轉數變更可能之馬達等之平板之一般的研磨裝置。

研磨布可使用一般之不織布，發泡聚氨酯，多孔質氟樹脂等等，沒有特別限定。在研磨布上施予溝加工防止淤漿之滯留為宜。

研磨條件雖不限定，惟平板之旋轉速度乃以半導體之不會飛出之100rpm以下之低旋轉較合宜。施加於半導體基板之壓力即，以研磨後不會有磨痕之 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下為宜。

研磨中，以泵等對於研磨布上連續的供給淤漿。供給量不限制，惟研磨布之表面經常地以淤漿來覆蓋為宜。

研磨完成後之半導體基板係在流水中充分洗淨後，使用旋轉乾燥器等而除去附著於半導體基板上之水滴，後烘乾為宜。對於如上述被平坦化之 SiO_2 絕緣膜層上，形成第2層之鋁配線，在該配線間及配線上，再度以上述方法形成 SiO_2 絕緣膜之後，使用上述氧化鈾研磨劑實施研磨，由而消除絕緣膜表面之凹凸，使半導體基板之全面做成平滑之面。反覆此過程規定次數以資製造規定之層數之半導體。

本發明之氧化鈾研磨劑乃不只是使用於形成於半導體

(13)

基板之 SiO_2 絕緣膜，亦可使用於形成具有規定之配線板上之 SiO_2 絕緣膜，玻璃，氮化矽等之無機絕緣膜，光遮蔽罩，透鏡，稜鏡等之光學玻璃，ITO (Indium Tin Oxide) 等之無機導電膜，以玻璃及結晶質材料所構成之光積體電路，光開關元件，光波導路，光纖的端面，閃爍器等之光學用單結晶，固體雷射單結晶，藍色雷射用LEO藍石基板，SiC，GaP，GaAs，等半導體單結晶，磁性碟片用玻璃基板，磁頭等之研磨之用。

如上所述，本發明中所謂之規定之基板乃包含：形成了 SiO_2 絕緣膜之半導體基板。形成了 SiO_2 絕緣膜之配線板，玻璃，氮化矽等之無機絕緣膜，光遮蔽罩，透鏡，稜鏡等之光學玻璃，ITO等之無機導電膜，玻璃及結晶質材料所構成之光積體電路，光開關元件，光波導路，光纖維之端面，閃爍器等之光學用單結晶，固體雷射單結晶，藍色雷射用LEO藍石基板，SiC，GaP，GaAs，等之半導體單結晶，磁性碟片用玻璃基板，磁頭等等。

< 實施例 1 >

(1) 氧化鈾粒子之調整

a. 氧化鈾粒子A之調整

將碳酸鈾水和物2kg放入於白金製容器，在 800°C 2小時於空氣中燒成獲得黃白色之粉末約1kg，以x線回析法施此粉末之相同定，確認是氧化鈾。

所獲得之燒成粉末之粉子徑為 $30 \sim 100\mu\text{m}$ 。

(14)

以掃描型電子顯微鏡觀察燒成粉末粒子之表面之結果觀察了氧化鈾之粒界。測定了由粒界所圍繞之氧化鈾結晶粒子徑之結果，其分佈之中央值為 190nm ，最大值為 500nm 。

接著使用噴流磨粉機乾式粉碎了所獲得之燒成粉末 1kg 對於粉碎後之粒子使用掃描型電子顯微鏡來觀之結果，查出除了與結晶子徑同等尺寸之小單結晶粒子之外，混在有，自 $1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 之大的多結晶粒子及自 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 之多結晶粒子，該多結晶粒子並非單結晶粒子之凝集體。由粉碎所獲得之氧化鈾粒子在下面稱之氧化鈾粒子A。

b. 氧化鈾粒子B之調製

將碳酸鈾水和物 2kg 放入白金製容器。以 750°C 2小時在空氣中燒成，由而獲得黃白色之粉末約 1kg ，以x線回析法實施此粉末之相同定，確認了是氧化鈾，燒成粉末之粒子徑為 $30\sim 100\mu\text{m}$ 。

以掃描型電子顯微鏡觀察了所獲得之燒成粉末之粒子表面，即可以觀察出氧化鈾之粒界，測定由粒界所圍繞之氧化鈾結晶子徑，即其分佈之中央值為 141nm ，最大值為 400nm 。

接著使用噴流磨粉機實施所獲得之燒成粉末 1kg 之乾式粉碎，使用掃描型電子顯微鏡觀察了粉碎後之粒子，即除了與結晶子徑之同等尺寸之小的單結晶粒子之外，混在有自 $1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 之大的多結晶粒子，及 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 之多結晶

(15)

粒子。多結晶粒子乃並不是單結晶粒子之凝集體。下面將此粉碎所獲得之氧化鈾粒子呼稱謂氧化鈾粒子B。

(2) 研磨劑之調製

a. 研磨劑A，B之調製

上述(1)所獲得之氧化鈾粒子A或B 1kg，及聚丙烯酸胺鹽水溶液(40重量%) 23g，及脫離子水8977g予以混合，一面攪拌一面照射超音波10分鐘，使氧化鈾分散獲得淤漿。

將獲得之淤漿以 $1\mu\text{m}$ 過濾器而過濾，再加脫離子水而獲得固形份3重量%之研磨劑。

由氧化鈾粒子A或B所獲得之研磨劑下面分別稱之謂：研磨劑A或B，所獲得之研磨劑A，B之pH分別為8.3，8.3。

爲了以掃描型電子顯微鏡來觀察研磨劑中之粒子起見，將各研磨劑分別稀釋於適當濃度，後使之乾燥，測定了含於其中之多結晶粒子徑，即使用氧化鈾粒子A之研磨劑A乃中央值為825nm，最大值為1230nm。又使用氧化鈾粒子B之研磨劑B乃中央值為768nm，最大值為1200nm。

乾燥了研磨劑A，使用比重瓶測定所獲得之粒子之密度(容積密度)，即為5.78g/ml。又以X線輻射帶解析之理論密度為7.201g/ml。由這些值算出氣孔率即19.8%。使用B.J.H.法來測定乾燥了淤漿所得之粒子之細孔容積即0.033ml/g。

(16)

接著爲了測定研磨劑中之分散性及分散粒子之電荷起見調查了研磨劑 A，B 之 Z 電位，即在對向之側面兩側安裝有白金製電極之測定電池中放入氧化鈾淤漿。對於兩電極施加 10 伏特之電位。由於施加了電壓而被賦予電荷之分散粒子乃移動於具有與該電荷相反之極之電極側，求出此移動速度來求出粒子之 Z 電位。測定了 Z 電位之結果，研磨劑 A，B 均，分散粒子分別帶電於負，確認了絕對值很大之 -50mV，-63mV，分散性優良之結果。

B. 研磨劑 A'，B' 之調製

氧化鈾粒子 A 或 B 1kg，及聚丙烯酸胺鹽水溶液（40 重量 %）23g，及脫離子水 8977g 予以混合，一面攪拌一面照射超音波 10 分鐘，使氧化鈾分散獲得淤漿。

將獲得之淤漿以 0.8 μm 過濾器而過濾，再加脫離子水而獲得固形份 3 重量 % 之研磨劑。

由氧化鈾粒子 A 或 B 所獲得之研磨劑下面分別稱之謂：研磨劑 A' 或 B'，所獲得之研磨劑 A'，B' 之 pH 分別爲 8.3，8.3。

爲了以掃描型電子顯微鏡來觀察研磨劑中之粒子起見，將各研磨劑 A'，B' 分別稀釋於適當濃度，後使之乾燥，測定了含於其中之多結晶粒子徑，即使用氧化鈾粒子 A 調製之研磨劑 A' 乃中央值爲 450nm，最大值爲 980nm。又使用氧化鈾粒子 B 調製之研磨劑 B' 乃中央值爲 462nm，最大值爲 1000nm。

(17)

接著爲了測定研磨劑中之分散性及分散粒子之電荷起見，與上述研磨劑A，B同樣地調查了研磨劑A'，B'之Z電位。結果兩者之研磨劑之分散粒子均帶電於負。

分別爲-53mV，-63mV，確認了其絕對值很大，且分散性良好之結果。

(3) 絕緣膜層之研磨

在貼合於保持器之基板安裝用吸著墊上，吸著了以TEOS—等離子CVD法而形成SiO₂絕緣膜之Si晶片而予以固定。將此保持器以保持矽晶片之狀態下，使絕緣膜朝下載置於貼合了多孔質聚氨酯樹脂製之研磨墊之平板上，又以加工負載之能爲300g/cm²地載置了配重。

接著對於平板上以一面以50ml/分鐘之速度滴下本實施例所調整之研磨劑A，B，A'或B'（固形分：3重量%），將平板以30rpm旋轉二分鐘。以資研磨了Si晶片表面之絕緣膜。

研磨後，由保持器拆下晶片，以流水來充分地洗淨之後，再以超音波洗淨機再洗淨20分鐘，洗淨後以旋轉乾燥機除去晶片之水滴，以120℃之乾燥機乾燥了10分鐘。

對於乾燥後之晶片即使用光干涉式膜厚測定裝置而測定研磨前後之SiO₂絕緣膜之膜厚之變化之結果。

使用研磨劑A時爲600nm（研磨速度：300nm/分鐘）

使用研磨劑B時爲580nm（研磨速度：290nm/分鐘）

(18)

使用研磨劑 A 時為 590nm (研磨速度 : 295nm/分鐘)

使用研磨劑 B 時為 560nm (研磨速度 : 280nm/分鐘)

地分別削除了絕緣膜，使用任一種研磨劑均是晶片全面地成為均一之厚度。又使用光學顯微鏡觀察了絕緣膜全面，結果任一者均看不到明顯之傷痕。

又使用研磨劑 A 與上述時同樣地研磨矽晶片表面之 SiO_2 絕緣膜，以離心沈降式粒度分佈計來測定研磨後之研磨劑 A 之粒徑，即 0.5 μm 以上之粒子含有量 (體積 %) 之對於研磨前之值之比率為 0.385。但研磨時之使平板旋轉之時間定為 1 小時，依序更換研磨了 15 張之矽晶片。

研磨後之研磨劑即使之循環再使用，研磨劑之總量為 750ml。

以雷射散亂式粒度分佈計測定研磨後之研磨劑 A 之粒徑，即 D99% 及 D90% 之粒徑乃對於研磨前之值而分別 0.491，0.804，由這些值可推測，研磨劑 A 係具有一面崩塌一面研磨之性質以及一面產生與媒面不接觸之新面之下一面實施研磨之性質者。

< 實施例 2 >

(1) 氧化鈾粒子之調整

a. 氧化鈾粒子 C 之調整

將碳酸鈾水和物 2kg 放入於白金製容器，在 700℃ 2

(19)

小時於空氣中燒成獲得黃白色之粉末約1kg，以x線回析法施此粉末之相同定，確認是氧化鈾。

所獲得之燒成粉末之粉子徑為30~100 μm 。

以掃描型電子顯微鏡觀察燒成粉末粒子之表面之結果觀察了氧化鈾之粒界。測定了由粒界所圍繞之氧化鈾結晶粒子徑之結果，其分佈之中央值為50nm，最大值為100nm。

接著使用噴流磨粉機乾式粉碎了所獲得之燒成粉末1kg對於粉碎後之粒子使用掃描型電子顯微鏡來觀之結果，查出除了與結晶子徑同等尺寸之小單結晶粒子之外，混在有，自2 μm ~4 μm 之大的多結晶粒子及自0.5~1.2 μm 之多結晶粒子，該多結晶粒子並非單結晶粒子之凝集體。由粉碎所獲得之氧化鈾粒子在下面稱之氧化鈾粒子C。

B. 氧化鈾粒子D之調製

將碳酸水和物3kg放入白金製容器。以700℃ 2小時在空氣中燒成，由而獲得黃白色之粉末約1.5kg，以x線回析法實施此粉末之相同定，確認了是氧化鈾，燒成粉末之粒子徑為30~100 μm 。

以掃描型電子顯微鏡觀察了所獲得之燒成粉末之粒子表面，即可以觀察出氧化鈾之粒界，測定由粒界所圍繞之氧化鈾結晶子徑，即其分佈之中央值為30nm，最大值為80nm。

接著使用噴流磨粉機實施所獲得之燒成粉末1kg之乾

(20)

式粉碎，使用掃描型電子顯微鏡觀察了粉碎後之粒子，即除了與結晶子徑之同等尺寸之小的單結晶粒子之外，混在有自 $1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ 之大的多結晶粒子，及 $0.5 \sim 1\mu\text{m}$ 之多結晶粒子。多結晶粒子乃並不是單結晶粒子之凝集體。下面將此粉碎所獲得之氧化鈾粒子呼稱謂氧化鈾粒子D。

C. 氧化鈾粒子E之調整

將碳酸鈾水和物2kg放入於白金製容器，在 650°C 2小時於空氣中燒成獲得黃白色之粉末約1kg，以x線回析法施此粉末之相同定，確認是氧化鈾。

所獲得之燒成粉末之粉子徑為 $30 \sim 100\mu\text{m}$ 。

以掃描型電子顯微鏡觀察燒成粉末粒子之表面之結果觀察了氧化鈾之粒界。測定了由粒界所圍繞之氧化鈾結晶粒子徑之結果，其分佈之中央值為 15nm ，最大值為 60nm 。

接著使用噴流磨粉機乾式粉碎了所獲得之燒成粉末1kg對於粉碎後之粒子使用掃描型電子顯微鏡來觀之結果，查出除了與結晶子徑同等尺寸之小單結晶粒子之外，混在有，自 $1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ 之大的多結晶粒子及自 $0.5 \sim 1\mu\text{m}$ 之多結晶粒子，該多結晶粒子並非單結晶粒子之凝集體。由粉碎所獲得之氧化鈾粒子在下面稱之氧化鈾粒子E。

D. 氧化鈾粒子F之調製

將碳酸鈾水和物2kg放入白金製容器。以 600°C 2小

(21)

時在空氣中燒成，由而獲得黃白色之粉末約1kg，以x線回析法實施此粉末之相同定，確認了是氧化鈾，燒成粉末之粒子徑為 $30 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

以掃描型電子顯微鏡觀察了所獲得之燒成粉末之粒子表面，即可以觀察出氧化鈾之粒界，測定由粒界所圍繞之氧化鈾結晶子徑，即其分佈之中央值為 10nm ，最大值為 45nm 。

接著使用噴流磨粉機實施所獲得之燒成粉末1kg之乾式粉碎，使用掃描型電子顯微鏡觀察了粉碎後之粒子，即除了與結晶子徑之同等尺寸之小的單結晶粒子之外，混在有自 $1 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ 之大的多結晶粒子，及 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 之多結晶粒子。多結晶粒子乃並不是單結晶粒子之凝集體。下面將此粉碎所獲得之氧化鈾粒子呼稱謂氧化鈾粒子F。

(2) 研磨劑之調製

a. 研磨劑C，D，E，F之調製

上述(1)所獲得之氧化鈾粒子C，D，E或F 1kg，及聚丙烯酸胺鹽水溶液(40重量%) 23g，及脫離子水8977g予以混合，一面攪拌一面照射超音波10分鐘，使氧化鈾分散獲得淤漿。

將獲得之淤漿以 $2 \mu\text{m}$ 過濾器而過濾，再加脫離子水而獲得固形份3重量%之研磨劑。

由氧化鈾粒子C，D，E或F所獲得之研磨劑下面分別稱之謂：研磨劑C，D，E或F，所獲得之研磨劑C，D，E，

(22)

F之 pH分別為 8.0，8.1，8.4，8.4。

爲了以掃描型電子顯微鏡來觀察研磨劑中之粒子起見，將各研磨劑分別稀釋於適當濃度，後使之乾燥，測定了含於其中之多結晶粒子徑，即使用氧化鈾粒子 C 之研磨劑 C 乃中央值為 822nm，最大值為 1264nm。又使用氧化鈾粒子 D 之研磨劑 D 乃中央值為 800nm，最大值為 1440nm。

使用氧化鈾粒子 E 之研磨劑 E 即中央值為 381nm，最大值為 1500nm。使用氧化鈾粒子 F 之研磨劑 F 時，中央值為 840nm，最大值為 1468nm。

接著爲了調查研磨劑之分散性及分散粒子之電荷起見，將研磨劑 C，D，E 或 F 之 Z 電位，與實施例 1 同樣之方法來調查，結果任一個研磨劑中之粒子均帶電爲負，分別為 -64mV，-35mV，-38mV，-41mV，均絕對值大確認了其分散性良好。

B. 研磨劑 C'，D'，E'，F' 之調製

上述氧化鈾粒子 C，D，E 或 F 1kg，及聚丙烯酸胺鹽水溶液（40重量%）23g，及脫離子水 8977g 予以混合，一面攪拌一面照射超音波 10 分鐘，使氧化鈾分散獲得淤漿。

將獲得之淤漿以 0.8 μ m 過濾器而過濾，再加脫離子水而獲得固形份 3 重量%之研磨劑。

由氧化鈾粒子 C，D，E 或 F 所獲得之研磨劑下面分別稱之謂：研磨劑 C'，D'，E' 或 F'，所獲得之研磨劑 C'，D'，E'，F' 之 pH 分別為 8.0，8.1，8.4，8.4。

(23)

爲了以掃描型電子顯微鏡來觀察研磨劑中之粒子起見，將各研磨劑 C'，D'，E'，F' 分別稀釋於適當濃度，後使之乾燥，測定了含於其中之多結晶粒子徑，即使用氧化鈾粒子 C 之研磨劑 C' 乃中央值爲 398nm，最大值爲 890nm。又使用氧化鈾粒子 D 之研磨劑 D' 乃中央值爲 405nm，最大值爲 920nm。

使用氧化鈾粒子 E 之研磨劑 E' 乃中央值爲 415nm，最大值爲 990nm。使用氧化鈾粒子 F 之研磨劑 F' 乃中央值爲 450nm，最大值爲 1080nm。

接著爲了調查研磨劑之分散性及分散粒子之電荷，與實施例 1 同樣之方法調查了各研磨劑之 Z 電位，結果任何研磨劑之分散粒子均帶電爲負，分別爲 -58mV，-55mV，-44mV，-40mV，其絕對值大，確認了分散性良好。

(3) 絕緣膜層之研磨

除了研磨劑係使用本實施例所調製之研磨劑 C，D，E，F，C'，D'，E'，F' 之外均與實施例 1 一般地研磨了矽晶片表面之 SiO₂ 絕緣膜，經洗淨乾燥，測定 SiO₂ 之絕緣膜之膜厚變化結果：

使用研磨劑 C 爲 740nm (研磨速度：370nm/分鐘)

使用研磨劑 D 爲 730nm (研磨速度：365nm/分鐘)

使用研磨劑 E 爲 750nm (研磨速度：375nm/分鐘)

使用研磨劑 F 爲 720nm (研磨速度：360nm/分鐘)

使用研磨劑 C' 爲 700nm (研磨速度：350nm/分鐘)

(24)

使用研磨劑 D' 爲 690nm (研磨速度 : 345nm/分鐘)

使用研磨劑 E' 爲 710nm (研磨速度 : 355nm/分鐘)

使用研磨劑 F' 爲 710nm (研磨速度 : 355nm/分鐘)

地削去了各絕緣膜，用任何一者研磨劑，均獲得晶片上全面均之一厚度。又使用光學顯微鏡觀察該絕緣膜表面，均看不出顯著之傷痕。

< 比較例 >

使用不具有氣孔之氧化矽所分散而成之淤漿做為研磨劑而與實施例 1，2 同樣地對於矽晶片表面上以 TEOS - CVD 法所形成之 SiO_2 絕緣膜實施了研磨。

該淤漿之 pH 爲 10.3，含有 SiO_2 粒子 12.5 重量 % 者。又研磨條件即與實施例 1，2 相同。

觀察了研磨後之絕緣膜，即看不出研磨所致之傷痕，又可實施均一之研磨，惟經二分鐘之研磨只削除了 150nm 之絕緣膜層 (研磨速度 : 75nm/分鐘)。

產業上之利用可能性

如上所述，依本發明時，得以高速，且無傷痕地研磨， SiO_2 絕緣膜等之被研磨面也。

五、中文發明摘要

發明之名稱：研磨劑，基板之研磨法及半導體裝置之製造法

本發明乃爲了不會有傷痕地高速地研磨 SiO_2 絕緣膜等之被研磨面起見，提供，含有備有由二個以上之結晶子所構成之結晶粒界，或容積密度 6.5 g/cm^3 以下之氧化鈾粒子及氣孔之磨粒之其中之一種，分散於媒體之淤漿之研磨劑，使用此研磨劑之基板之研磨方法，以及半導體裝置之製造方法。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

十、申請專利範圍

1. 一種研磨劑，其特徵係具有結晶粒場之氧化鈾之最大徑為3000nm以下，

前述氧化鈾粒子係具有氣孔，

以使用比重瓶測定之真密度和x射線輻射帶解析所求得之理論密度之比所求得之前述氧化鈾粒子之氣孔率為10～30%。

2. 一種研磨劑，其特徵係具有結晶粒場之氧化鈾之最大徑為600nm以下，

前述氧化鈾粒子係具有氣孔，

以使用比重瓶測定之真密度和x射線輻射帶解析所求得之理論密度之比所求得之前述氧化鈾粒子之氣孔率為10～30%。

3. 一種研磨劑，其特徵係具有結晶粒場之氧化鈾之最大徑為3000nm以下，

前述氧化鈾粒子係具有氣孔，

經由B.J.H.法測定之前述氧化鈾粒子之細孔容積為0.02～0.05cm³/g。者。

4. 一種研磨劑，其特徵係具有結晶粒場之氧化鈾之最大徑為600nm以下，

前述氧化鈾粒子係具有氣孔，

經由B.J.H.法測定之前述氧化鈾粒子之細孔容積為0.02～0.05cm³/g。者。

5. 如申請專利範圍第1項或第3項之研磨劑，其中，

(2)

上述氧化鈾粒子之結晶子之最大徑為600nm以下者。

6. 如申請專利範圍第1項或第2項之研磨劑，其中，經由B.J.H.法測定之前述氧化鈾粒子之細孔容積為 $0.02 \sim 0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ 者。

7. 如申請專利範圍第1～4項之任一項之研磨劑，其中，前述氧化鈾粒子係容量密度為 6.5 g/cm^3 者。

8. 如申請專利範圍第1～4項之任一項之研磨劑，其中，前述媒體為水。

9. 如申請專利範圍第1～4項之任一項之研磨劑，其中，前述淤漿包含分散劑。

10. 如申請專利範圍第1～4項之任一項之研磨劑，其中，前述分散液為至少一種選自水溶液有機高分子、水溶液陰離子界面活性劑、水溶液非離子界面活性劑及水溶液胺類者。

11. 如申請專利範圍第1～4項之任一項之研磨劑，其中，前述分散劑為聚丙烯酸系聚合物。

12. 如申請專利範圍第1～4項之任一項之研磨劑，其中，粒徑 $1 \mu\text{m}$ 以上之氧化鈾粒子占有氧化鈾粒子全量之0.1重量%者。

13. 如申請專利範圍第1～4項之任一項之研磨劑，其中，具有前述結晶粒場之氧化鈾粒子係具有崩解研磨之性質。

14. 如申請專利範圍第1～4項之任一項之研磨劑，其中，具有前述結晶粒場之氧化鈾粒子係具備生成不與媒體

(3)

接觸之新面地加以研磨之性質。

15. 如申請專利範圍第1~4項之任一項之研磨劑，其中，研磨所定之基板後之經由離心沈降法測定之粒徑 $0.5\mu\text{m}$ 以上之氧化鈾粒子之含量之研磨前對於該含有量之比率為0.8以上者。

16. 如申請專利範圍第1~4項之任一項之研磨劑，其中，研磨所定之基板後之經由雷射撓射法測定之d90體積%之氧化鈾粒子之對於研磨前該粒子徑之比率為0.4以上0.9以下者。

17. 一種基板之研磨法，其特徵係使用申請專利範圍第1項之研磨劑，研磨所定之基板者。

18. 一種基板之研磨法，其特徵係使用申請專利範圍第2項之研磨劑，研磨所定之基板者。

19. 一種基板之研磨法，其特徵係使用申請專利範圍第3項之研磨劑，研磨所定之基板者。

20. 一種基板之研磨法，其特徵係使用申請專利範圍第4項之研磨劑，研磨所定之基板者。

21. 如申請專利範圍第17~20項之任一項之基板之研磨法，其中，前述所定之基板之強度較氧化鈾粒子之粒場破壞強度為大者。

22. 如申請專利範圍第17~20項之任一項之基板之研磨法，其中，前述所定之基板為形成矽膜之半導體晶片者。

23. 一種半導體裝置之製造法，其特徵係將形成矽膜

(4)

之半導體晶片，以如申請專利範圍第1項之研磨劑加以研磨的工程。

24. 一種半導體裝置之製造法，其特徵係將形成矽膜之半導體晶片，以如申請專利範圍第2項之研磨劑加以研磨的工程。

25. 一種半導體裝置之製造法，其特徵係將形成矽膜之半導體晶片，以如申請專利範圍第3項之研磨劑加以研磨的工程。

26. 一種半導體裝置之製造法，其特徵係將形成矽膜之半導體晶片，以如申請專利範圍第4項之研磨劑加以研磨的工程。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無