

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 974 531

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

12 53892

⑤① Int Cl⁸ : **B 24 D 11/00** (2012.01), **B 24 D 3/00**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 27.04.12.

③③ Priorité : 28.04.11 US 13096707.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.11.12 Bulletin 12/44.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *ROHM AND HAAS ELECTRONIC
MATERIALS CMP HOLDINGS, INC. — US.*

⑦② Inventeur(s) : *LEE JAESEOK, GUO YI, REDDY
KANCHARLA-ARUN KUMAR et ZHANG GUANGYUN.*

⑦③ Titulaire(s) : *ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATE-
RIALS CMP HOLDINGS, INC..*

⑦④ Mandataire(s) : *CABINET BEAU DE LOMENIE.*

⑤④ COMPOSITION DE POLISSAGE CHIMICO-MECANIQUE ET PROCEDE POUR POLIR DES ALLIAGES A
CHANGEMENT DE PHASE.

⑤⑦ Un procédé de polissage chimico-mécanique d'un
substrat comprenant un alliage à changement de phase
chalcogénure en germanium-antimoine-tellure (GST) est
décrit, utilisant une composition de polissage chimico-mé-
canique comprenant, à titre de composants initiaux: de
l'eau; un abrasif; au moins l'un parmi un acide phtalique, un
anhydride phtalique, un composé phtalate et un dérivé
d'acide phtalique; un agent chélatant; un copoly(acide
acrylique/acide maléique); et un agent oxydant; dans lequel
la composition de polissage chimico-mécanique facilite une
vitesse élevée d'élimination du GST avec peu de défauts.

FR 2 974 531 - A1



La présente invention concerne une composition de polissage chimico-mécanique et des procédés pour son utilisation. Plus particulièrement, la présente invention concerne une composition de polissage chimico-mécanique pour polir un substrat ayant un alliage à changement de phase
5 en germanium-antimoine-tellure.

Les dispositifs de mémoire à changement de phase (PRAM) qui utilisent des matériaux à changement de phase qui peuvent subir une transition électrique entre un état isolant généralement amorphe et un état conducteur généralement cristallin sont devenus les candidats principaux
10 pour la nouvelle génération de dispositifs de mémoire. Ces dispositifs PRAM de nouvelle génération peuvent remplacer les dispositifs de mémoire à semi-conducteurs conventionnels tels que les dispositifs de mémoire vive dynamique (DRAM), les dispositifs de mémoire vive statique (SRAM), les dispositifs de mémoire morte reprogrammable (EPROM), et
15 les dispositifs de mémoire morte reprogrammable électriquement (EEPROM), qui emploient des éléments de circuits microélectroniques pour chaque bit de mémoire. Ces dispositifs de mémoire à semi-conducteurs conventionnels consomment beaucoup d'espace sur la puce pour stocker des informations, ce qui limite par conséquent la densité de la puce ; et ils
20 sont aussi relativement lents à programmer.

Des matériaux à changement de phase utiles dans les dispositifs PRAM comprennent les matériaux chalcogénures tels que les alliages à changement de phase en germanium-tellure (Ge-Te) et en germanium-antimoine-tellure (Ge-Sb-Te). La fabrication de dispositifs PRAM comprend
25 des étapes de polissage chimico-mécanique dans lesquelles les matériaux à changement de phase chalcogénures sont sélectivement retirés et la surface du dispositif est rendue plane.

Le tellure tend à être relativement mobile dans les films en alliage à changement de phase chalcogénure. Dans des conditions CMP, le tellure
30 peut tendre à migrer et à s'agglomérer sur la surface de la galette durant

la planarisation. Ceci conduit à des films ayant des compositions non homogènes et des caractéristiques de surface qui varient d'un emplacement à un autre sur la galette.

Une composition de polissage pour polir des substrats ayant un matériau à
5 changement de phase chalcogénure est divulguée dans la demande de brevet US N° 20070178700 de Dysard et al. Dysard et al. divulguent une composition de polissage chimico-mécanique pour polir un substrat contenant un alliage à changement de phase, la composition comprenant :
10 (a) un matériau abrasif particulière en une quantité d'au plus environ 3 % en poids ; et (b) au moins un agent chélatant capable de chélater l'alliage à changement de phase, un composant de celui-ci, ou une substance formée à partir du matériau en alliage à changement de phase durant le polissage chimico-mécanique ; et (c) un véhicule aqueux pour ceux-ci.

On a encore constamment besoin de développer de nouvelles
15 compositions de polissage chimico-mécanique (CMP) capables de retirer sélectivement les matériaux à changement de phase à des vitesses d'élimination élevées, tout en réalisant aussi une réduction des défauts totaux et des défauts dus aux résidus de Te.

La présente invention met à disposition un procédé de polissage chimico-
20 mécanique d'un substrat, comprenant les étapes consistant à : fournir un substrat, lequel substrat comprend un alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure ; fournir une composition de polissage chimico-mécanique, laquelle composition de polissage chimico-mécanique comprend (est constituée essentiellement de), à titre de composants
25 initiaux : de l'eau ; 0,1 à 5 % en poids d'un abrasif ; 0,001 à 5 % en poids d'au moins l'un parmi un acide phtalique, un anhydride phtalique, un composé phtalate et un dérivé d'acide phtalique ; 0,001 à 5 % en poids d'un agent chélatant ; 0,001 à 0,1 % en poids d'un copoly(acide acrylique/acide maléique) ; 0,001 à 3 % en poids d'un agent oxydant ; la
30 composition de polissage chimico-mécanique ayant un pH de 7,1 à 12 ;

fournir un tampon de polissage chimico-mécanique ; créer un contact dynamique à l'interface entre le tampon de polissage chimico-mécanique et le substrat ; et distribuer la composition de polissage chimico-mécanique sur le tampon de polissage chimico-mécanique au niveau ou à
5 proximité de l'interface entre le tampon de polissage chimico-mécanique et le substrat ; dans lequel au moins une partie de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure est retirée du substrat.

La présente invention met aussi à disposition un procédé de polissage chimico-mécanique d'un substrat, comprenant les étapes consistant à :

- 10 fournir un substrat, lequel substrat comprend un alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure ; fournir une composition de polissage chimico-mécanique, laquelle composition de polissage chimico-mécanique comprend (est constituée essentiellement de), à titre de composants initiaux : de l'eau ; 0,1 à 5 % en poids d'un abrasif ; 0,001 à
15 5 % en poids d'au moins l'un parmi un acide phtalique, un anhydride phtalique, un composé phtalate et un dérivé d'acide phtalique ; 0,001 à 5 % en poids d'un agent chélatant ; 0,001 à 0,1 % en poids d'un copoly(acide acrylique/acide maléique) ; 0,001 à 3 % en poids d'un agent oxydant ; la composition de polissage chimico-mécanique ayant un pH de
20 7,1 à 12 ; fournir un tampon de polissage chimico-mécanique ; créer un contact dynamique à l'interface entre le tampon de polissage chimico-mécanique et le substrat ; et distribuer la composition de polissage chimico-mécanique sur le tampon de polissage chimico-mécanique au niveau ou à proximité de l'interface entre le tampon de polissage chimico-
25 mécanique et le substrat ; dans lequel au moins une partie de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure est retirée du substrat ; dans lequel l'abrasif est un abrasif en silice colloïdale ayant une granulométrie moyenne de 110 à 130 nm ; dans lequel l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène ; dans lequel l'agent chélatant est choisi parmi
30 l'acide éthylènediaminetétraacétique et ses sels ; et dans lequel la

composition de polissage chimico-mécanique présente une vitesse d'élimination de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure $\geq 1000 \text{ \AA/min}$ à une vitesse de plateau de 60 tours par minute, une vitesse de support de 55 tours par minute, un débit de
5 composition de polissage chimico-mécanique de 200 ml/min, et une force descendante nominale de 8,27 kPa (1,2 psi) sur une machine de polissage de 200 mm, le tampon de polissage chimico-mécanique comprenant une couche de polissage en polyuréthane contenant des microparticules de polymère à cœur creux et un sous-tampon non tissé imprégné de
10 polyuréthane.

La présente invention met aussi à disposition un procédé de polissage chimico-mécanique d'un substrat, comprenant les étapes consistant à : fournir un substrat, lequel substrat comprend un alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure ; fournir une composition de
15 polissage chimico-mécanique, laquelle composition de polissage chimico-mécanique comprend (est constituée essentiellement de), à titre de composants initiaux : de l'eau ; 0,1 à 5 % en poids d'un abrasif ; 0,001 à 5 % en poids d'au moins l'un parmi un acide phtalique, un anhydride phtalique, un composé phtalate et un dérivé d'acide phtalique ; 0,001 à
20 5 % en poids d'un agent chélatant ; 0,001 à 0,1 % en poids d'un copoly(acide acrylique/acide maléique) ; 0,001 à 3 % en poids d'un agent oxydant ; la composition de polissage chimico-mécanique ayant un pH de 7,1 à 12 ; fournir un tampon de polissage chimico-mécanique ; créer un contact dynamique à l'interface entre le tampon de polissage chimico-mécanique et le substrat ; et distribuer la composition de polissage
25 chimico-mécanique sur le tampon de polissage chimico-mécanique au niveau ou à proximité de l'interface entre le tampon de polissage chimico-mécanique et le substrat ; dans lequel au moins une partie de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure est retirée du
30 substrat ; dans lequel l'abrasif est un abrasif en silice colloïdale ayant une

granulométrie moyenne de 110 à 130 nm ; dans lequel l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène ; dans lequel l'agent chélatant est choisi parmi l'acide éthylènediaminetétraacétique et ses sels ; dans lequel la composition de polissage chimico-mécanique présente une vitesse d'élimination de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure $\geq 1000 \text{ Å/min}$ à une vitesse de plateau de 60 tours par minute, une vitesse de support de 55 tours par minute, un débit de composition de polissage chimico-mécanique de 200 ml/min, et une force descendante nominale de 8,27 kPa (1,2 psi) sur une machine de polissage de 200 mm, le tampon de polissage chimico-mécanique comprenant une couche de polissage en polyuréthane contenant des microparticules de polymère à cœur creux et un sous-tampon non tissé imprégné de polyuréthane ; et dans lequel la composition de polissage chimico-mécanique facilite une vitesse d'élimination de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure $\geq 1000 \text{ Å/min}$ avec un compte de défauts post-polissage SP1 ($> 0,16 \text{ µm}$) ≤ 200 .

La présente invention met aussi à disposition un procédé de polissage chimico-mécanique d'un substrat, comprenant les étapes consistant à : fournir un substrat, lequel substrat comprend un alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure ; fournir une composition de polissage chimico-mécanique, laquelle composition de polissage chimico-mécanique comprend (est constituée essentiellement de), à titre de composants initiaux : de l'eau ; 0,1 à 5 % en poids d'un abrasif ; 0,001 à 5 % en poids d'au moins l'un parmi un acide phtalique, un anhydride phtalique, un composé phtalate et un dérivé d'acide phtalique ; 0,001 à 5 % en poids d'un agent chélatant ; 0,001 à 0,1 % en poids d'un copoly(acide acrylique/acide maléique) ; 0,001 à 3 % en poids d'un agent oxydant ; la composition de polissage chimico-mécanique ayant un pH de 7,1 à 12 ; fournir un tampon de polissage chimico-mécanique ; créer un contact dynamique à l'interface entre le tampon de polissage chimico-

mécanique et le substrat ; et distribuer la composition de polissage chimico-mécanique sur le tampon de polissage chimico-mécanique au niveau ou à proximité de l'interface entre le tampon de polissage chimico-mécanique et le substrat ; dans lequel au moins une partie de l'alliage à

5 changement de phase en germanium-antimoine-tellure est retirée du substrat ; dans lequel l'abrasif est un abrasif en silice colloïdale ayant une granulométrie moyenne de 110 à 130 nm ; dans lequel l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène ; dans lequel l'agent chélatant est choisi parmi l'acide éthylènediaminetétraacétique et ses sels ; dans lequel la

10 composition de polissage chimico-mécanique présente une vitesse d'élimination de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure $\geq 1000 \text{ \AA/min}$ à une vitesse de plateau de 60 tours par minute, une vitesse de support de 55 tours par minute, un débit de composition de polissage chimico-mécanique de 200 ml/min, et une force

15 descendante nominale de 8,27 kPa (1,2 psi) sur une machine de polissage de 200 mm, le tampon de polissage chimico-mécanique comprenant une couche de polissage en polyuréthane contenant des microparticules de polymère à cœur creux et un sous-tampon non tissé imprégné de polyuréthane ; dans lequel la composition de polissage chimico-mécanique

20 facilite une vitesse d'élimination de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure $\geq 1000 \text{ \AA/min}$ avec un compte de défauts post-polissage SP1 ($> 0,16 \text{ }\mu\text{m}$) ≤ 200 ; et dans lequel ≤ 175 des défauts post-polissage SP1 sont des défauts dus à des résidus de tellure.

La présente invention met aussi à disposition un procédé de polissage chimico-mécanique d'un substrat, comprenant les étapes consistant à :

25 fournir un substrat, lequel substrat comprend un alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure ; fournir une composition de polissage chimico-mécanique, laquelle composition de polissage chimico-mécanique comprend (est constituée essentiellement de), à titre de

30 composants initiaux : de l'eau ; 0,1 à 5 % en poids d'un abrasif ; 0,001 à

5 % en poids d'au moins l'un parmi un acide phtalique, un anhydride phtalique, un composé phtalate et un dérivé d'acide phtalique ; 0,001 à 5 % en poids d'un agent chélatant ; 0,001 à 0,1 % en poids d'un copoly(acide acrylique/acide maléique) ; 0,001 à 3 % en poids d'un agent oxydant ; la composition de polissage chimico-mécanique ayant un pH de 7,1 à 12 ; fournir un tampon de polissage chimico-mécanique ; créer un contact dynamique à l'interface entre le tampon de polissage chimico-mécanique et le substrat ; et distribuer la composition de polissage chimico-mécanique sur le tampon de polissage chimico-mécanique au niveau ou à proximité de l'interface entre le tampon de polissage chimico-mécanique et le substrat ; dans lequel au moins une partie de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure est retirée du substrat ; dans lequel l'abrasif est un abrasif en silice colloïdale ayant une granulométrie moyenne de 110 à 130 nm ; dans lequel l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène ; dans lequel l'agent chélatant est choisi parmi l'acide éthylènediaminetétraacétique et ses sels ; dans lequel la composition de polissage chimico-mécanique présente une vitesse d'élimination de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure $\geq 1000 \text{ \AA/min}$ à une vitesse de plateau de 60 tours par minute, une vitesse de support de 55 tours par minute, un débit de composition de polissage chimico-mécanique de 200 ml/min, et une force descendante nominale de 8,27 kPa (1,2 psi) sur une machine de polissage de 200 mm, le tampon de polissage chimico-mécanique comprenant une couche de polissage en polyuréthane contenant des microparticules de polymère à cœur creux et un sous-tampon non tissé imprégné de polyuréthane ; dans lequel la composition de polissage chimico-mécanique facilite une vitesse d'élimination de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure $\geq 1000 \text{ \AA/min}$ avec un compte de défauts post-polissage SP1 ($> 0,16 \text{ \mu m}$) ≤ 200 ; dans lequel ≤ 175 des défauts post-polissage SP1 sont des défauts dus à des résidus de tellure ; dans

lequel le substrat comprend en outre du Si_3N_4 ; dans lequel au moins une partie du Si_3N_4 est retirée du substrat ; et dans lequel la composition de polissage chimico-mécanique présente une sélectivité du taux d'élimination de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure à celui du $\text{Si}_3\text{N}_4 \geq 15/1$.

La présente invention met aussi à disposition un procédé de polissage chimico-mécanique d'un substrat, comprenant les étapes consistant à : fournir un substrat, lequel substrat comprend un alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure ; fournir une composition de polissage chimico-mécanique, laquelle composition de polissage chimico-mécanique comprend (est constituée essentiellement de), à titre de composants initiaux : de l'eau ; 0,1 à 5 % en poids d'un abrasif ; 0,001 à 5 % en poids d'au moins l'un parmi un acide phtalique, un anhydride phtalique, un composé phtalate et un dérivé d'acide phtalique ; 0,001 à 5 % en poids d'un agent chélatant ; 0,001 à 0,1 % en poids d'un copoly(acide acrylique/acide maléique) ; 0,001 à 3 % en poids d'un agent oxydant ; la composition de polissage chimico-mécanique ayant un pH de 7,1 à 12 ; fournir un tampon de polissage chimico-mécanique ; créer un contact dynamique à l'interface entre le tampon de polissage chimico-mécanique et le substrat ; et distribuer la composition de polissage chimico-mécanique sur le tampon de polissage chimico-mécanique au niveau ou à proximité de l'interface entre le tampon de polissage chimico-mécanique et le substrat ; dans lequel au moins une partie de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure est retirée du substrat ; dans lequel l'abrasif est un abrasif en silice colloïdale ayant une granulométrie moyenne de 110 à 130 nm ; dans lequel l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène ; dans lequel l'agent chélatant est choisi parmi l'acide éthylènediaminetétraacétique et ses sels ; dans lequel la composition de polissage chimico-mécanique présente une vitesse d'élimination de l'alliage à changement de phase en germanium-

- antimoine-tellure $\geq 1000 \text{ \AA/min}$ à une vitesse de plateau de 60 tours par minute, une vitesse de support de 55 tours par minute, un débit de composition de polissage chimico-mécanique de 200 ml/min, et une force descendante nominale de 8,27 kPa (1,2 psi) sur une machine de polissage
- 5 de 200 mm, le tampon de polissage chimico-mécanique comprenant une couche de polissage en polyuréthane contenant des microparticules de polymère à cœur creux et un sous-tampon non tissé imprégné de polyuréthane ; dans lequel la composition de polissage chimico-mécanique facilite une vitesse d'élimination de l'alliage à changement de phase en
- 10 germanium-antimoine-tellure $\geq 1000 \text{ \AA/min}$ avec un compte de défauts post-polissage SP1 ($> 0,16 \text{ \mu m}$) ≤ 200 ; dans lequel ≤ 175 des défauts post-polissage SP1 sont des défauts dus à des résidus de tellure ; dans lequel le substrat comprend en outre de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) ; dans lequel au moins une partie du TEOS est retirée du
- 15 substrat ; et dans lequel la composition de polissage chimico-mécanique présente une sélectivité du taux d'élimination de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure à celui du TEOS $\geq 15/1$.

Description Détaillée

- Le procédé de polissage chimico-mécanique de la présente invention est
- 20 utile pour polir un substrat contenant un alliage à changement de phase chalcogénure. La composition de polissage chimico-mécanique utilisée dans le procédé de la présente invention permet une vitesse élevée d'élimination de l'alliage à changement de phase chalcogénure avec une sélectivité favorable vis-à-vis de matériaux additionnels sur le substrat, et
- 25 avec peu de défauts totaux et peu de défauts dus à des résidus de Te.

Les substrats utilisables dans le procédé de la présente invention pour un polissage chimico-mécanique comprennent un alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure (GST).

- Les substrats utilisables dans le procédé de la présente invention pour un
- 30 polissage chimico-mécanique comprennent éventuellement en outre un

matériau additionnel choisi parmi le verre de phosphosilicate (PSG), le verre de borophosphosilicate (BPSG), le verre de silicate non dopé (USG), le verre produit par rotation (SOG), l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS), le TEOS amplifié par plasma (PETEOS), les oxydes liquides (Fox), les oxydes
5 obtenus par dépôt chimique en phase vapeur activé par plasma haute densité (HDP-CVD), et les nitrures de silicium (par exemple Si_3N_4). De préférence, le substrat comprend en outre un matériau additionnel choisi parmi Si_3N_4 et TEOS.

Les abrasifs utilisables dans la composition de polissage chimico-mécanique utilisée dans le procédé de polissage chimico-mécanique de la
10 présente invention comprennent, par exemple, les oxydes inorganiques, les hydroxydes inorganiques, les oxydes d'hydroxydes inorganiques, les borures métalliques, les carbures métalliques, les nitrures métalliques, les particules de polymères et les mélanges comprenant au moins l'un des
15 précédents. Des oxydes inorganiques convenables comprennent, par exemple, la silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3), la zircone (ZrO_2), l'oxyde de cérium (CeO_2), l'oxyde de manganèse (MnO_2), l'oxyde de titane (TiO_2) ou les combinaisons comprenant au moins l'un des oxydes précédents. On peut aussi utiliser, si on le souhaite, des formes modifiées de ces oxydes
20 inorganiques, telles que des particules d'oxyde inorganique revêtues de polymère et des particules revêtues d'un composé inorganique. Des carbures, borures et nitrures métalliques convenables comprennent, par exemple, le carbure de silicium, le nitrure de silicium, le carbonitrure de silicium (SiCN), le carbure de bore, le carbure de tungstène, le carbure de
25 zirconium, le borure d'aluminium, le carbure de tantale, le carbure de titane, ou des combinaisons comprenant au moins l'un des carbures, borures et nitrures métalliques ci-dessus. De préférence, l'abrasif utilisé est un abrasif en silice colloïdale. Mieux encore, l'abrasif utilisé est une silice colloïdale ayant une granulométrie moyenne de 1 à 200 nm (mieux

encore de 100 à 150 nm, tout spécialement de 110 à 130 nm), telle que déterminée par des techniques bien connues de diffusion de lumière laser. La composition de polissage chimico-mécanique utilisée dans le procédé de polissage chimico-mécanique de la présente invention comprend de préférence, à titre de composant initial, 0,1 à 5 % en poids, mieux encore 0,5 à 3 % en poids, plus particulièrement 1 à 3 % en poids, encore plus particulièrement 1,5 à 2,5 % en poids d'abrasif. De préférence, l'abrasif est un abrasif en silice colloïdale. Tout spécialement, la composition de polissage chimico-mécanique de la présente invention comprend, à titre de composant initial, 1,5 à 2,5 % en poids d'un abrasif en silice colloïdale ayant une granulométrie moyenne de 110 à 130 nm.

De préférence, la composition de polissage chimico-mécanique utilisée dans le procédé de polissage chimico-mécanique de la présente invention comprend, à titre de composant initial, 0,001 à 5 % en poids (mieux encore 0,05 à 5 % en poids, plus particulièrement 0,1 à 4 % en poids, tout spécialement 0,2 à 0,4 % en poids) d'au moins l'un parmi un acide phtalique, un anhydride phtalique, un composé phtalate et un dérivé d'acide phtalique. De préférence, l'acide phtalique est incorporé dans la composition de polissage chimico-mécanique utilisée, par addition d'un composé phtalate tel que, par exemple, l'hydrogénophtalate de potassium ; ou par addition d'un dérivé d'acide phtalique tel que, par exemple, l'hydrogénophtalate d'ammonium. De façon tout spécialement préférable, la composition de polissage chimico-mécanique utilisée dans le procédé de polissage chimico-mécanique de la présente invention comprend, à titre de composant initial, 0,2 à 0,4 % en poids d'hydrogénophtalate d'ammonium.

De préférence, la composition de polissage chimico-mécanique utilisée dans le procédé de polissage chimico-mécanique de la présente invention comprend, à titre de composant initial, 0,001 à 5 % en poids (mieux encore 0,01 à 5 % en poids, plus particulièrement 0,15 à 0,25 % en

poids) d'un agent chélatant. De préférence, l'agent chélatant est choisi parmi l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) et ses analogues et sels. Des analogues d'EDTA préférés comprennent l'acide nitrilotriacétique (NTA) ; l'acide éthylèneglycoltétraacétique (EGTA) ; l'acide 1,2-cyclo-
5 hexanediaminetétraacétique (CyDTA) ; l'acide hexaméthylènediamine-tétraacétique (HDTA) ; l'acide 1,2-diaminopropane-N,N,N',N'-tétraacétique (méthyl-EDTA) ; l'acide 1,3-diamino-2-propanol-N,N,N',N'-tétraacétique (DPTA-OH) ; l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) ; l'acide N-(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine-N,N,N',N'-triacétique (HEDTA) ; l'acide
10 triéthylènetétramine-N,N,N',N'',N''',N'''-hexaacétique (TTHA) ; et leurs sels. Mieux encore, l'agent chélatant est choisi parmi l'acide éthylènediaminetétraacétique et ses sels. Tout spécialement, la composition de polissage chimico-mécanique utilisée comprend, à titre de composant initial, 0,15 à 0,25 % d'un agent chélatant, l'agent chélatant
15 étant choisi parmi l'acide éthylènediaminetétraacétique et ses sels (par exemple le sel dipotassique d'acide éthylènediaminetétraacétique dihydraté).

De préférence, la composition de polissage chimico-mécanique utilisée dans le procédé de polissage chimico-mécanique de la présente invention
20 comprend, à titre de composant initial, 0,001 à 0,1 % en poids (mieux encore 0,01 à 0,1 % en poids, plus particulièrement 0,04 à 0,06 % en poids) d'un copoly(acide acrylique/acide maléique). Mieux encore, la composition de polissage chimico-mécanique utilisée dans le procédé de polissage chimico-mécanique de la présente invention comprend, à titre
25 de composant initial, 0,001 à 0,1 % en poids (plus particulièrement 0,01 à 0,1 % en poids, tout spécialement 0,04 à 0,06 % en poids) d'un copoly(acide acrylique/acide maléique), le copoly(acide acrylique/acide maléique) ayant une masse moléculaire moyenne en masse de 2 500 à 10 000 (de préférence de 2 500 à 5 000 ; tout spécialement de 2 500 à
30 3 500).

De préférence, la composition de polissage chimico-mécanique utilisée dans le procédé de polissage chimico-mécanique de la présente invention comprend, à titre de composant initial, 0,001 à 3 % en poids (mieux encore 0,01 à 3 % en poids, plus particulièrement 0,05 à 0,15 % en poids) d'un agent oxydant. De préférence, l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène. Tout spécialement, la composition de polissage chimico-mécanique utilisée dans le procédé de polissage chimico-mécanique de la présente invention comprend, à titre de composant initial, 0,05 à 0,15 % en poids de peroxyde d'hydrogène.

De préférence, l'eau utilisée dans la composition de polissage chimico-mécanique utilisée dans le procédé de polissage chimico-mécanique de la présente invention est au moins l'une parmi l'eau désionisée et l'eau distillée pour limiter les impuretés accidentelles.

La composition de polissage chimico-mécanique utilisée dans le procédé de polissage chimico-mécanique de la présente invention comprend en outre éventuellement des additifs supplémentaires choisis parmi les agents d'ajustement du pH, les dispersants, les tensioactifs, les tampons et les biocides.

La composition de polissage chimico-mécanique utilisée dans le procédé de polissage chimico-mécanique de la présente invention a de préférence un pH de 7,1 à 12 (de préférence de 7,5 à 10, mieux encore de 7,5 à 9, tout spécialement de 7,5 à 8,5). Des acides convenant pour ajuster le pH de la composition de polissage chimico-mécanique comprennent, par exemple, l'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique. Des bases convenant pour ajuster le pH de la composition de polissage chimico-mécanique comprennent, par exemple, l'hydroxyde d'ammonium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de tétraméthylammonium et les bicarbonates ; de préférence l'hydroxyde de tétraméthylammonium.

Eventuellement, dans le procédé de polissage chimico-mécanique de la présente invention, le substrat comprend en outre du Si_3N_4 ; au moins une

partie du Si_3N_4 est retirée du substrat ; et la composition de polissage chimico-mécanique utilisée présente une sélectivité du taux d'élimination de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure à celui du $\text{Si}_3\text{N}_4 \geq 10/1$ (mieux encore $15/1$; tout spécialement $\geq 18/1$).

- 5 Eventuellement, dans le procédé de polissage chimico-mécanique de la présente invention, le substrat comprend en outre de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) ; au moins une partie du TEOS est retirée du substrat ; et la composition de polissage chimico-mécanique utilisée présente une sélectivité du taux d'élimination de l'alliage à changement de phase en
10 germanium-antimoine-tellure à celui du $\text{TEOS} \geq 10/1$ (de préférence $15/1$; mieux encore $\geq 16/1$).

- De préférence, le procédé de polissage chimico-mécanique de la présente invention comprend les opérations consistant à : fournir un substrat, lequel substrat comprend un alliage à changement de phase en
15 germanium-antimoine-tellure ; fournir une composition de polissage chimico-mécanique, laquelle composition de polissage chimico-mécanique comprend (est constituée essentiellement de), à titre de composants initiaux : de l'eau ; 0,1 à 5 % en poids (de préférence 0,5 à 3 % en poids, mieux encore 1 à 3 % en poids, tout spécialement 1,5 à 2,5 % en poids)
20 d'un abrasif (l'abrasif étant de préférence un abrasif en silice colloïdale, mieux encore un abrasif en silice colloïdale ayant une granulométrie moyenne de 1 à 200 nm, plus particulièrement de 100 à 150 nm, tout spécialement de 110 à 130 nm) ; 0,001 à 5 % en poids (de préférence 0,05 à 5 % en poids, mieux encore 0,1 à 4 % en poids, tout spécialement
25 0,2 à 0,4 % en poids) d'au moins l'un parmi un acide phtalique, un anhydride phtalique, un composé phtalate et un dérivé d'acide phtalique (de préférence l'hydrogénéphtalate d'ammonium) ; 0,001 à 5 % en poids (de préférence 0,01 à 5 % en poids, mieux encore 0,15 à 0,25 % en poids) d'un agent chélatant (l'agent chélatant étant de préférence choisi
30 parmi l'acide éthylènediaminetétraacétique et ses sels) ; 0,001 à 0,1 % en

poids (de préférence 0,01 à 0,1 % en poids, mieux encore 0,04 à 0,06 %
 en poids) d'un copoly(acide acrylique/acide maléique) ; 0,001 à 3 % en
 poids (de préférence 0,01 à 3 % en poids, mieux encore 0,05 à 0,15 % en
 poids) d'un agent oxydant (l'agent oxydant étant de préférence le
 5 peroxyde d'hydrogène) ; la composition de polissage chimico-mécanique
 ayant un pH de 7,1 à 12 (de préférence de 7,5 à 10, mieux encore de 7,5
 à 9, tout spécialement de 7,5 à 8,5) ; fournir un tampon de polissage
 chimico-mécanique ; créer un contact dynamique à l'interface entre le
 tampon de polissage chimico-mécanique et le substrat ; et distribuer la
 10 composition de polissage chimico-mécanique sur le tampon de polissage
 chimico-mécanique au niveau ou à proximité de l'interface entre le tampon
 de polissage chimico-mécanique et le substrat ; dans lequel au moins une
 partie de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure
 est retirée du substrat ; dans lequel la composition de polissage chimico-
 15 mécanique présente une vitesse d'élimination de l'alliage à changement de
 phase en germanium-antimoine-tellure $\geq 1000 \text{ \AA/min}$ à une vitesse de
 plateau de 60 tours par minute, une vitesse de support de 55 tours par
 minute, un débit de composition de polissage chimico-mécanique de 200
 ml/min, et une force descendante nominale de 8,27 kPa (1,2 psi) sur une
 20 machine de polissage de 200 mm, le tampon de polissage chimico-
 mécanique comprenant une couche de polissage en polyuréthane
 contenant des microparticules de polymère à cœur creux et un sous-
 tampon non tissé imprégné de polyuréthane ; dans lequel la composition
 de polissage chimico-mécanique facilite une vitesse d'élimination de
 25 l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure $\geq$
 $1000 \text{ \AA/min}$ avec un compte de défauts post-polissage SP1 ($> 0,16 \text{ \mu m}$) $\leq$
 200 (de préférence de 0 à 200 ; tout spécialement de 0 à 190) ; dans
 lequel ≤ 175 (mieux encore 0 à 170 ; tout spécialement 0 à 165) des
 défauts post-polissage SP1 sont des défauts dus à des résidus de tellure ;
 30 éventuellement dans lequel le substrat comprend en outre du Si_3N_4 , au

moins une partie du Si_3N_4 étant retirée du substrat et la composition de polissage chimico-mécanique présentant une sélectivité du taux d'élimination de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure à celui du $\text{Si}_3\text{N}_4 \geq 15/1$ (de préférence $\geq 18/1$) ; et

5 éventuellement dans lequel le substrat comprend en outre de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS), au moins une partie du TEOS étant retirée du substrat et la composition de polissage chimico-mécanique présentant une sélectivité du taux d'élimination de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure à celui du TEOS $\geq 15/1$ (de

10 préférence $\geq 16/1$).

Certains modes de réalisation de la présente invention vont maintenant être décrits en détail dans les exemples qui suivent.

Exemples

Compositions de polissage chimico-mécanique

15 Les compositions de polissage chimico-mécanique (CMPC) testées sont décrites dans le Tableau 1. Les compositions de polissage chimico-mécanique A à D sont des formulations comparatives, qui ne rentrent pas dans le cadre de l'invention revendiquée.

Tableau 1

CMPC	AHP* (% pds)	EDTA [£] (% pds)	Copoly(acide acrylique/maléique) [§] (% pds)	Abrasif ^{tt} (% pds)	H ₂ O ₂ (% pds)	HClO ₄ (% pds)	pH ^q
1	0,3	0,2	0,05	2	0,1	--	8
A	--	--	--	3,5	--	--	8
B	0,3	0,2	--	2	0,1	--	8
C	--	0,2	0,05	2	0,1	--	8
D	0,3	--	--	2,5	--	0,2	8

20 * Hydrogénophosphate d'ammonium

£ Sel dipotassique d'acide éthylènediaminetétraacétique dihydraté

^s Solution aqueuse à 50 % en poids d'un copoly(acide acrylique/acide maléique) ayant une masse moléculaire moyenne en masse de 3 000, d'Aldrich Chemicals

^{tt} Silice colloïdale Klebosol® K1630 ayant une granulométrie moyenne de 120 nm, fabriquée par AZ Electronic Materials et disponible dans le commerce chez Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.

^o Ajusté par l'addition d'hydroxyde de tétraméthylammonium

Tests de polissage

10 On a effectué des expériences de polissage sur des galettes de couverture en germanium-antimoine-tellure (GST) (Si / oxyde thermique 1 kÅ / TiN 200 Å / film de GST 1500 Å) provenant de SKW Associates Inc. en utilisant les compositions de polissage chimico-mécanique décrites dans le Tableau 1. On a effectué les expériences de polissage en utilisant une machine de

15 polissage Applied Materials, Inc. Mirra® de 200 mm équipée d'un système détecteur ISRM utilisant un tampon de polissage en polyuréthane IC1010™ (disponible dans le commerce chez Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.) sous une force descendante de 8,27 kPa (1,2 psi), avec un débit de la composition de polissage chimico-mécanique de

20 200 ml/min, une vitesse de plateau de 60 t/min et une vitesse de support de 55 t/min. Pour conditionner le tampon de polissage, on a utilisé un conditionneur de tampon diamanté Diagrid® AD3BG-150855 (disponible dans le commerce chez Kinik Company). On a rodé le tampon de polissage avec le conditionneur en utilisant une force descendante de 6,35 kg

25 (14,0 lbs) pendant 20 minutes puis une force descendante de 4,08 kg (9,0 lbs) pendant 10 minutes avant le polissage.

On a en outre conditionné le tampon de polissage *in situ* durant le polissage de la galette en utilisant une force descendante de 4,08 kg (9,0 lbs). On a déterminé les données de vitesse d'élimination du GST, rapportées dans le Tableau 2, en utilisant un outil de métrologie Jordan

30

Valley J VX-5200T. On a également poli, dans les conditions indiquées, des gallettes de couverture en Si_3N_4 et TEOS, provenant respectivement de SVTC et Advantiv. On a déterminé les vitesses d'élimination du Si_3N_4 et du TEOS, rapportées dans le Tableau 2, en mesurant l'épaisseur de film avant et après polissage en utilisant un outil de métrologie KLA-Tencor FX200. On a effectué l'analyse du compte de défauts pour les défauts $> 0,16 \mu\text{m}$ en utilisant l'outil de métrologie SP1 de KLA-Tencor. On a réexaminé un nombre indiqué (noté dans le Tableau 2) de défauts sélectionnés au hasard, en utilisant l'outil de métrologie MEB EDR5200 de KLA-Tencor, pour identifier les défauts dus à des résidus de Te. On a ensuite extrapolé ces découvertes pour le reste des défauts afin d'estimer le nombre total de défauts dus à des résidus de Te. Les résultats des tests de polissage sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2

CMPC	Vitesse d'élimination du GST ($\text{\AA}/\text{min}$)	Vitesse d'élimination du TEOS ($\text{\AA}/\text{min}$)	Vitesse d'élimination du Si_3N_4 ($\text{\AA}/\text{min}$)	Défauts totaux [†]	Défauts examinés au MEB	Défauts dus au Te résiduel
1	1045	65	57	188	50	165
A	204	85	58	806	100	467
B	938	74	55	312	50	218
C	149	40	36	1412	50	0
D	856	79	88	939	100	667

[†] Défauts totaux ayant une taille $> 0,16 \mu\text{m}$.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de polissage chimico-mécanique d'un substrat, comprenant les étapes consistant à :
 - 5 fournir un substrat, lequel substrat comprend un alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure ;
fournir une composition de polissage chimico-mécanique, laquelle composition de polissage chimico-mécanique comprend, à titre de composants initiaux :
 - 10 de l'eau ;
0,1 à 5 % en poids d'un abrasif ;
0,001 à 5 % en poids d'au moins l'un parmi un acide phtalique, un anhydride phtalique, un composé phtalate et un dérivé d'acide phtalique ;
0,001 à 5 % en poids d'un agent chélatant ;
 - 15 0,001 à 0,1 % en poids d'un copoly(acide acrylique/acide maléique) ;
0,001 à 3 % en poids d'un agent oxydant ;
la composition de polissage chimico-mécanique ayant un pH de 7,1 à 12 ;
fournir un tampon de polissage chimico-mécanique ;
créer un contact dynamique à l'interface entre le tampon de polissage
 - 20 chimico-mécanique et le substrat ; et
distribuer la composition de polissage chimico-mécanique sur le tampon de polissage chimico-mécanique au niveau ou à proximité de l'interface entre le tampon de polissage chimico-mécanique et le substrat ;
dans lequel au moins une partie de l'alliage à changement de phase en
 - 25 germanium-antimoine-tellure est retirée du substrat.
 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'abrasif est un abrasif en silice colloïdale ayant une granulométrie moyenne de 110 à 130 nm ; dans lequel l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène ; dans lequel l'agent chélatant est choisi parmi l'acide éthylènediaminetétraacétique et
 - 30 ses sels ; dans lequel le substrat comprend en outre du Si_3N_4 ; dans lequel

au moins une partie du Si_3N_4 est retirée du substrat ; et dans lequel la composition de polissage chimico-mécanique présente une sélectivité du taux d'élimination de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure à celui du $\text{Si}_3\text{N}_4 \geq 10/1$.

- 5 3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'abrasif est un abrasif en silice colloïdale ayant une granulométrie moyenne de 110 à 130 nm ; dans lequel l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène ; dans lequel l'agent chélatant est choisi parmi l'acide éthylènediaminetétraacétique et ses sels ; dans lequel le substrat comprend en outre de l'orthosilicate de
- 10 tétraéthyle (TEOS) ; dans lequel au moins une partie du TEOS est retirée du substrat ; et dans lequel la composition de polissage chimico-mécanique présente une sélectivité du taux d'élimination de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure à celui du TEOS $\geq 10/1$.
- 15 4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'abrasif est un abrasif en silice colloïdale ayant une granulométrie moyenne de 110 à 130 nm ; dans lequel l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène ; dans lequel l'agent chélatant est choisi parmi l'acide éthylènediaminetétraacétique et ses sels ; et dans lequel la composition de polissage chimico-mécanique
- 20 présente une vitesse d'élimination de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure $\geq 1000 \text{ Å/min}$ à une vitesse de plateau de 60 tours par minute, une vitesse de support de 55 tours par minute, un débit de composition de polissage chimico-mécanique de 200 ml/min, et une force descendante nominale de 8,27 kPa (1,2 psi) sur une machine de
- 25 polissage de 200 mm, le tampon de polissage chimico-mécanique comprenant une couche de polissage en polyuréthane contenant des microparticules de polymère à cœur creux et un sous-tampon non tissé imprégné de polyuréthane.
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le substrat comprend
- 30 en outre du Si_3N_4 ; dans lequel au moins une partie du Si_3N_4 est retirée du

substrat ; et dans lequel la composition de polissage chimico-mécanique présente une sélectivité du taux d'élimination de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure à celui du $\text{Si}_3\text{N}_4 \geq 15/1$.

6. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le substrat comprend
5 en outre de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) ; dans lequel au moins une partie du TEOS est retirée du substrat ; et dans lequel la composition de polissage chimico-mécanique présente une sélectivité du taux d'élimination de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure à celui du TEOS $\geq 15/1$.
- 10 7. Procédé selon la revendication 4, dans lequel la composition de polissage chimico-mécanique facilite une vitesse d'élimination de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure $\geq 1000 \text{ Å/min}$ avec un compte de défauts post-polissage SP1 ($> 0,16 \text{ µm}$) ≤ 200 .
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel ≤ 175 des défauts
15 post-polissage SP1 sont des défauts dus à des résidus de tellure.
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le substrat comprend en outre du Si_3N_4 ; dans lequel au moins une partie du Si_3N_4 est retirée du substrat ; et dans lequel la composition de polissage chimico-mécanique présente une sélectivité du taux d'élimination de l'alliage à changement de
20 phase en germanium-antimoine-tellure à celui du $\text{Si}_3\text{N}_4 \geq 15/1$.
10. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le substrat comprend en outre de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) ; dans lequel au moins une partie du TEOS est retirée du substrat ; et dans lequel la composition de polissage chimico-mécanique présente une sélectivité du taux
25 d'élimination de l'alliage à changement de phase en germanium-antimoine-tellure à celui du TEOS $\geq 15/1$.