

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5403262号
(P5403262)

(45) 発行日 平成26年1月29日 (2014. 1. 29)

(24) 登録日 平成25年11月8日 (2013. 11. 8)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 21/304 (2006. 01)
B 2 4 B 37/00 (2012. 01)
C O 9 K 3/14 (2006. 01)

H O 1 L 21/304 6 2 2 D
H O 1 L 21/304 6 2 2 X
B 2 4 B 37/00 H
C O 9 K 3/14 5 5 O D
C O 9 K 3/14 5 5 O Z

請求項の数 10 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2009-506244 (P2009-506244)
(86) (22) 出願日 平成20年2月20日 (2008. 2. 20)
(86) 国際出願番号 PCT/JP2008/052803
(87) 国際公開番号 W02008/117592
(87) 国際公開日 平成20年10月2日 (2008. 10. 2)
審査請求日 平成22年9月30日 (2010. 9. 30)
(31) 優先権主張番号 特願2007-78748 (P2007-78748)
(32) 優先日 平成19年3月26日 (2007. 3. 26)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000004178
J S R株式会社
東京都港区東新橋一丁目9番2号
(74) 代理人 100090398
弁理士 大淵 美千栄
(74) 代理人 100090387
弁理士 布施 行夫
(72) 発明者 松本 太一
東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
株式会社内
(72) 発明者 植野 富和
東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学機械研磨用水系分散体、および半導体装置の化学機械研磨方法

(57) 【特許請求の範囲】

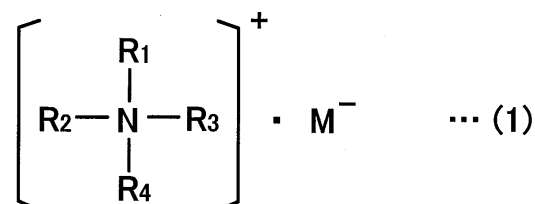
【請求項 1】

(A) B E T法を用いて測定した比表面積から算出される平均粒径が1 0 n m～6 0 n mであるコロイダルシリカと、

(B) 一分子内に二以上のカルボキシル基および一以上のヒドロキシル基を有する有機酸と、

(C) 下記一般式 (1) で示される四級アンモニウム化合物と、
を含み、かつ、p Hは3～5である、シリコン窒化膜を研磨するための化学機械研磨用水系分散体。

【化 4】



((1) 式中、R₁ ないし R₄ は、各々独立して炭化水素基を表す。M⁻ は、アニオンを表す。)

【請求項 2】

請求項 1 において、

前記 (B) 成分は、酒石酸、リンゴ酸およびクエン酸から選択される少なくとも 1 種である、化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 において、

さらに、リン酸またはその誘導体を含む、化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 4】

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項において、

前記 (A) 成分と前記 (B) 成分との質量比 (B) / (A) は、0.02 ~ 10 である、化学機械研磨用水系分散体。

10

【請求項 5】

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項において、

前記 (A) 成分のコロイダルシリカ粒子の長径 (Rmax) と短径 (Rmin) との比率 (Rmax / Rmin) は、1.3 よりも大きい、化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 6】

請求項 4 または請求項 5 において、

シリコン窒化膜とシリコン酸化膜との研磨速度比 (シリコン窒化膜 / シリコン酸化膜) は、10 よりも大きい、化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 7】

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項において、

前記 (A) 成分のコロイダルシリカ粒子の長径 (Rmax) と短径 (Rmin) との比率 (Rmax / Rmin) は、1.0 以上 1.3 以下である、化学機械研磨用水系分散体。

20

【請求項 8】

請求項 7 において、

シリコン窒化膜とシリコン酸化膜との研磨速度比 (シリコン窒化膜 / シリコン酸化膜) は、0.7 以上 1.4 以下である、化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 9】

シリコン酸化膜の上にシリコン窒化膜が形成された半導体装置において、請求項 4 ないし請求項 6 のいずれか 1 項に記載の化学機械研磨用水系分散体を用いて、前記シリコン窒化膜を選択的に研磨し、前記シリコン酸化膜の表面で研磨を停止する、半導体装置の化学機械研磨方法。

30

【請求項 10】

シリコン酸化膜およびシリコン窒化膜を表面に有する半導体装置において、請求項 7 または請求項 8 に記載の化学機械研磨用水系分散体を用いて、前記シリコン酸化膜および前記シリコン窒化膜を同時に研磨する、半導体装置の化学機械研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学機械研磨用水系分散体、およびそれを用いた半導体装置の化学機械研磨方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

従来、シリコン酸化膜やポリシリコン膜等の化学機械研磨 (以下、「CMP」ともいう。) に対しては、実用的な速度で研磨できる化学機械研磨用水系分散体が存在したが、シリコン窒化膜の CMP に対しては実用的な速度で研磨できる化学機械研磨用水系分散体はほとんど存在しなかった。したがって、シリコン窒化膜をストッパーとして、シリコン窒化膜の上に形成されたシリコン酸化膜を CMP により除去する方法が利用されている。そして、最終的にはストッパーであるシリコン窒化膜についても除去する必要がある。

【0003】

50

しかしながら、従来のシリコン窒化膜を熱リン酸で溶解させエッチングする方法は、エッチング処理を時間でコントロールするため、残膜が発生したり、シリコン窒化膜の下層にダメージを与えてしまうことがあった。したがって、シリコン窒化膜についてもCMPにより除去することが望まれる。

【0004】

一方で、シリコン酸化膜をストッパーとしてシリコン窒化膜をCMPにより除去することができれば、埋め込み素子分離、セルフアラインコンタクト形成等への適用が考えられ、性能の良く信頼性の高いデバイス作製が可能になる。

【0005】

CMPによりシリコン窒化膜を選択的に除去するためには、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜の研磨速度比（以下、単に「研磨速度比」ともいう。）を十分に大きくすることが必要となる。

10

【0006】

特開平6-124932号公報、特開平11-176773号公報、および特開2004-214667号公報には、研磨速度比を大きくした化学機械研磨用水系分散体が提案されている。ところが、いずれの化学機械研磨用水系分散体についても研磨速度比が十分に大きなものではなく、実用的とはいえなかった。

【発明の開示】

【0007】

本発明の目的は、シリコン窒化膜に対する研磨速度が十分に大きく、かつ、シリコン酸化膜に対する研磨速度を制御することができる化学機械研磨用水系分散体、およびそれを用いた半導体装置の化学機械研磨方法を提供することにある。

20

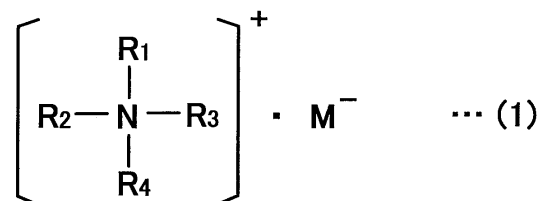
【0008】

本発明に係る化学機械研磨用水系分散体は、（A）BET法を用いて測定した比表面積から算出される平均粒径は、10nm～60nmであるコロイダルシリカと、（B）一分子内に二以上のカルボキシル基および一以上のヒドロキシル基を有する有機酸と、（C）下記一般式（1）で示される四級アンモニウム化合物と、を含み、かつ、pHは3～5である。

【0009】

【化1】

30



【0010】

（（1）式中、 R_1 ないし R_4 は、各々独立して炭化水素基を表す。 M^- は、アニオンを表す。）

40

本発明に係る化学機械研磨用水系分散体において、前記（B）成分は、酒石酸、リンゴ酸およびクエン酸から選択される少なくとも1種であることができる。

【0011】

本発明に係る化学機械研磨用水系分散体において、さらに、リン酸またはその誘導体を含むことができる。

【0012】

本発明の一態様に係る化学機械研磨用水系分散体は、シリコン窒化膜を選択的に研磨するために、さらに以下の態様を有することができる。

【0013】

50

前記 (A) 成分と前記 (B) 成分との質量比 (B) / (A) は、0.02 ~ 10 である。

【0014】

前記 (A) 成分のコロイダルシリカ粒子の長径 (Rmax) と短径 (Rmin) との比率 (Rmax / Rmin) は、1.3 よりも大きい。

【0015】

シリコン窒化膜とシリコン酸化膜との研磨速度比 (シリコン窒化膜 / シリコン酸化膜) は、10 よりも大きい。

【0016】

本発明に係る半導体装置の化学機械研磨方法は、上記化学機械研磨用水系分散体を用いて、シリコン酸化膜の上に形成されたシリコン窒化膜を選択的に研磨し、前記シリコン酸化膜の表面で研磨を停止することを特徴とする。

10

【0017】

本発明の一態様に係る化学機械研磨用水系分散体は、シリコン酸化膜およびシリコン窒化膜を同時に研磨するために、さらに以下の態様を有することができる。

【0018】

前記 (A) 成分のコロイダルシリカ粒子の長径 (Rmax) と短径 (Rmin) との比率 (Rmax / Rmin) は、1.0 以上 1.3 以下である。

【0019】

シリコン窒化膜とシリコン酸化膜との研磨速度比 (シリコン窒化膜 / シリコン酸化膜) は、0.7 以上 1.4 以下である。

20

【0020】

本発明に係る半導体装置の化学機械研磨方法は、シリコン酸化膜およびシリコン窒化膜を表面に有する半導体装置において、上記化学機械研磨用水系分散体を用いて、前記シリコン酸化膜および前記シリコン窒化膜を同時に研磨することを特徴とする。

【0021】

本発明の一態様に係る化学機械研磨用水系分散体によれば、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜の研磨速度比を十分に大きくすることができるため、シリコン窒化膜を選択的に研磨することができる。本発明の一態様に係る化学機械研磨用水系分散体は、シリコン酸化膜をストッパーとし、CMP によりシリコン窒化膜に対してシリコン酸化膜がディッシングしているような半導体装置において、シリコン窒化膜を研磨除去する必要がある場合に、特に効果を発揮する。

30

【0022】

また、本発明の一態様に係る化学機械研磨用水系分散体によれば、シリコン酸化膜およびシリコン窒化膜に対する研磨速度を十分に大きく、かつ、ほぼ同等とすることができるため、シリコン酸化膜とシリコン窒化膜を同時に研磨することができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】コロイダルシリカ粒子の長径および短径を模式的に示した概念図である。

【図2】コロイダルシリカ粒子の長径および短径を模式的に示した概念図である。

40

【図3】コロイダルシリカ粒子の長径および短径を模式的に示した概念図である。

【図4】第1の具体例の化学機械研磨工程に用いる被処理体を模式的に示した断面図である。

【図5】第1の具体例の化学機械研磨工程を模式的に示した断面図である。

【図6】第1の具体例の化学機械研磨工程を模式的に示した断面図である。

【図7】第1の実験例の化学機械研磨用水系分散体に用いる被処理体を模式的に示した断面図である。

【図8】第1の実験例の化学機械研磨工程を模式的に示した断面図である。

【図9】第1の実験例の化学機械研磨工程を模式的に示した断面図である。

【図10】第2の実験例の化学機械研磨用水系分散体に用いる被処理体を模式的に示した

50

断面図である。

【図 1 1】第 2 の実験例の化学機械研磨工程を模式的に示した断面図である。

【図 1 2】第 2 の実験例の化学機械研磨工程を模式的に示した断面図である。

【図 1 3】第 3 の実験例の化学機械研磨工程を模式的に示した断面図である。

【図 1 4】第 3 の実験例の化学機械研磨工程を模式的に示した断面図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、本発明の好適な実施形態について説明する。なお、本発明は下記の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変型例も含む。

10

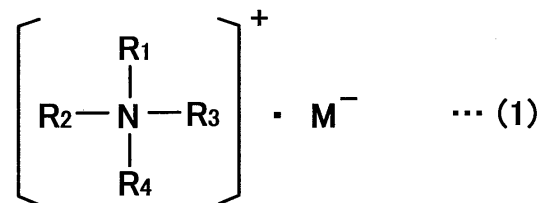
【0025】

1. 化学機械研磨用水系分散体

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、(A) BET法を用いて測定した比表面積から算出される平均粒径は、10nm～60nmであるコロイダルシリカと、(B) 一分子内に二以上のカルボキシル基および一以上のヒドロキシル基を有する有機酸と、(C) 下記一般式(1)で示される四級アンモニウム化合物と、を含み、かつpHは3～5である。

【0026】

【化2】



20

【0027】

((1) 式中、 R_1 ないし R_4 は、各々独立して炭化水素基を表す。 M^- は、アニオンを表す。)

以下、本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体に含まれる各成分について詳述する。

30

【0028】

1. 1 (A) コロイダルシリカ

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、砥粒として、コロイダルシリカを含む。このコロイダルシリカの BET法を用いて測定した比表面積から算出される平均粒径は、好ましくは10nm～60nmであり、より好ましくは12nm～55nmであり、特に好ましくは15nm～40nmである。コロイダルシリカの平均粒径が10nm～60nmの範囲内にあると、化学機械研磨用水系分散体としての保存安定性に優れるため、調製直後における性能(研磨速度など)を保持することができる。コロイダルシリカの平均粒径が10nm未満であると、シリコン窒化膜の研磨速度が小さくなりすぎるため実用的ではない。一方、コロイダルシリカの平均粒径が60nmを超えると、コロイダルシリカがシリコン酸化膜を機械的に研磨するようになり、シリコン酸化膜の研磨速度が大きくなりすぎてしまう。

40

【0029】

コロイダルシリカの平均粒径は、例えば、流動式比表面積自動測定装置「micrometrics FlowSorb II 2300 (株式会社島津製作所製)」により、BET法を用いて測定した比表面積から算出される。

【0030】

以下、コロイダルシリカの比表面積から平均粒径を算出する方法について説明する。

【0031】

コロイダルシリカ粒子の形状を真球状であると仮定し、粒子の直径を d (nm)、比重

50

を ρ (g/cm^3) とする。粒子 n 個の表面積 A は、 $A = n \pi d^2$ となる。粒子 n 個の質量 N は、 $N = \rho n \pi d^3 / 6$ となる。比表面積 S は、粉体の単位質量あたりの全構成粒子の表面積で表される。そうすると、粒子 n 個の比表面積 S は、 $S = A / N = 6 / \rho d$ となる。この式に、コロイダルシリカの比重 $\rho = 2.2$ を代入し、単位を換算すると、下記式 (2) を導き出すことができる。

平均粒径 (nm) = $2727 / S$ (m^2 / g) … (2)

なお、本明細書中におけるコロイダルシリカの平均粒径は、全て (2) 式に基づいて計算している。

【0032】

コロイダルシリカの添加量は、使用時における化学機械研磨用水系分散体の質量に対して、好ましくは 1～5 質量%であり、より好ましくは 1.25～4 質量%であり、特に好ましくは 1.5～3 質量%である。コロイダルシリカの添加量が 1 質量%未満になると十分な研磨速度が得られず実用的ではない。一方、コロイダルシリカの添加量が 5 質量%を超えるとコストが高くなるとともに安定した化学機械研磨用水系分散体を得られないことがある。

【0033】

また、コロイダルシリカ粒子の形状により、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜の研磨速度比を制御することができる。コロイダルシリカ粒子の長径 (R_{max}) と短径 (R_{min}) との比率 $R_{\text{max}} / R_{\text{min}}$ が 1.3 よりも大きい場合、好ましくは 1.4 以上 3 以下、より好ましくは 1.5 以上 2.5 以下である場合、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜の研磨速度比を十分に大きくすることができる。これにより、シリコン窒化膜を優先的に研磨するような CMP 工程において、シリコン窒化膜のディッシングまたはエロージョンの発生を抑制しながら、シリコン窒化膜を選択的に研磨して平坦化することができる。一方、コロイダルシリカ粒子の長径 (R_{max}) と短径 (R_{min}) との比率 $R_{\text{max}} / R_{\text{min}}$ が 1.0 以上 1.3 以下、好ましくは 1.1 以上 1.3 以下、より好ましくは 1.1 以上 1.2 以下である場合、シリコン酸化膜とシリコン窒化膜の研磨速度をほぼ同じとすることができ、研磨中においてもその研磨速度比を保持することができる。これにより、シリコン酸化膜とシリコン窒化膜を同時に研磨するような CMP 工程において、シリコン酸化膜のディッシングまたはエロージョンの発生を抑制しながら、シリコン酸化膜およびシリコン窒化膜を同時に研磨することができる。

【0034】

ここで、コロイダルシリカ粒子の長径 (R_{max}) とは、透過型電子顕微鏡により撮影された一つの独立したコロイダルシリカ粒子の像について、像の端部と端部を結んだ距離のうち最も長い距離を意味する。コロイダルシリカ粒子の短径 (R_{min}) とは、透過型電子顕微鏡により撮影された一つの独立したコロイダルシリカ粒子の像について、像の端部と端部を結んだ距離のうち最も短い距離を意味する。

【0035】

例えば、図 1 に示すように透過型電子顕微鏡により撮影された一つの独立したコロイダルシリカ粒子 60a の像が楕円形状である場合、楕円形状の長軸 a をコロイダルシリカ粒子の長径 (R_{max}) と判断し、楕円形状の短軸 b をコロイダルシリカ粒子の短径 (R_{min}) と判断する。図 2 に示すように、透過型電子顕微鏡により撮影された一つの独立したコロイダルシリカ粒子 60b の像が 2 つの粒子の凝集体である場合、像の端部と端部を結んだ最も長い距離 c をコロイダルシリカ粒子の長径 (R_{max}) と判断し、像の端部と端部を結んだ最も短い距離 d をコロイダルシリカ粒子の短径 (R_{min}) と判断する。図 3 に示すように、透過型電子顕微鏡により撮影された一つの独立したコロイダルシリカ粒子 60c の像が 3 以上の粒子の凝集体である場合、像の端部と端部を結んだ最も長い距離 e をコロイダルシリカ粒子の長径 (R_{max}) と判断し、像の端部と端部を結んだ最も短い距離 f をコロイダルシリカ粒子の短径 (R_{min}) と判断する。

【0036】

上記のような判断手法により、例えば、50 個のコロイダルシリカ粒子の長径 (R_{ma}

10

20

30

40

50

x)と短径(R_{min})を測定し、長径(R_{max})と短径(R_{min})の平均値を算出したあと、長径と短径との比率(R_{max}/R_{min})を計算して求めることができる。

【0037】

1. 2 (B) 有機酸

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、一分子内に二以上のカルボキシル基および一以上のヒドロキシル基を有する有機酸を含む。この有機酸中のヒドロキシル基は、シリコン窒化膜中に存在する窒素原子と水素結合するため、シリコン窒化膜の表面にこの有機酸が多く存在するようになる。これにより、有機酸中のカルボキシル基は、シリコン窒化膜に対して化学的研磨作用を及ぼし、シリコン窒化膜の研磨速度を大きくすることができる。したがって、分子内にメチル基、ビニル基等の疎水性官能基を有すると、シリコン窒化膜の研磨速度を低下させるため好ましくない。一分子内に二以上のカルボキシル基および一以上のヒドロキシル基を有する有機酸としては、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸等が挙げられる。この中でも、分子内にメチレン基を含まない酒石酸が特に好ましい。これらの有機酸は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

10

【0038】

有機酸の添加量は、使用時における化学機械研磨用水系分散体の質量に対して、好ましくは0.1～5質量%であり、より好ましくは0.2～4質量%であり、特に好ましくは0.5～3質量%である。有機酸の添加量が0.1質量%未満になると、研磨速度が著しく低下するため実用的ではない。一方、有機酸の添加量が5質量%を超えると、これ以上有機酸の添加量を増加してもシリコン窒化膜の研磨速度はほとんど大きくなり、一方でシリコン酸化膜の研磨速度は大きくなってしまいうため好ましくない。

20

【0039】

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体における、(A)コロイダルシリカと(B)有機酸の質量比(B)/(A)は、好ましくは0.02～10であり、より好ましくは、0.05～8であり、特に好ましくは、0.1～5である。質量比がこの範囲内にあると、シリコン酸化膜の研磨速度比を小さくし、シリコン窒化膜の研磨速度を大きくすることができる。これにより、シリコン窒化膜を選択的に研磨できるとともに、シリコン酸化膜のディッシングの発生を抑制することができる。質量比(B)/(A)が0.02未満になると、シリコン窒化膜の研磨速度を十分に大きくすることができない場合がある。一方、質量比(B)/(A)が10を超えると、コロイダルシリカと有機酸との添加量のバランスが悪くなり、シリコン窒化膜を選択的に研磨することが難しくなる。

30

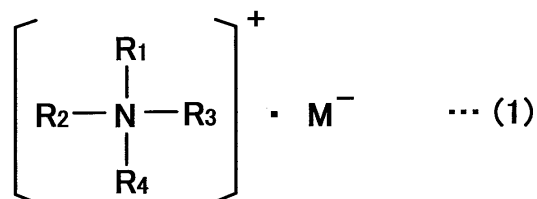
【0040】

1. 3 (C) 四級アンモニウム化合物

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、下記一般式(1)に示される四級アンモニウム化合物を含む。

【0041】

【化3】



40

【0042】

((1)式中、R₁ないしR₄は、各々独立して炭化水素基を示す。M⁻は、アニオンを示す。)

上記の四級アンモニウム化合物は、化学機械研磨用水系分散体のpHの調整、およびシリコン酸化膜に対する研磨速度を抑制する目的で用いられる。

【0043】

50

上記一般式(1)において、 R_1 ないし R_4 で示される炭化水素基としては、脂肪族、芳香族、芳香脂肪族、または脂環族のいずれでもよい。また、脂肪族および芳香脂肪族等の脂肪族としては、飽和でも不飽和でもよいし、直鎖状でも分枝状でもよい。これらの炭化水素基として、例えば、直鎖状、分枝状、環状の飽和または不飽和のアルキル基、アラキル基、アリール基等を挙げることができる。

【0044】

アルキル基としては、通常炭素数が1～6の低級アルキル基のものが好ましく、炭素数1～4の低級アルキル基が特に好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*s*o*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*i*s*o*-ペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*i*s*o*-ヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、*n*-プロペニル基、*i*s*o*-プロペニル基、*n*-ブテニル基、*i*s*o*-ブテニル基、*sec*-ブテニル基、*tert*-ブテニル基等を挙げることができる。

10

【0045】

アラキル基としては、通常炭素数7～12のものが好ましい。具体的には、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルヘキシル基、メチルベンジル基、メチルフェネチル基、エチルベンジル基等が挙げられる。

【0046】

アリール基としては、通常炭素数6～14のものが好ましい。具体的には、例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,5-キシリル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げることができる。

20

【0047】

上記のアリール基またはアラキル基の芳香環は、例えば、メチル基、エチル基等の低級アルキル基や、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基等を、置換基として有していてもよい。

【0048】

M^- で示されるアニオンとしては、例えば、水酸化物イオン(OH^-)等を挙げることができる。

30

【0049】

上記の四級アンモニウム化合物の具体例として、例えば、以下のものが挙げられる。水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、水酸化トリメチルー2-ヒドロキシエチルアンモニウム(コリン)、水酸化テトラエチルアンモニウム(TEAH)、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化モノメチルトリエチルアンモニウム、水酸化ジメチルジエチルアンモニウム、水酸化トリメチルモノエチルアンモニウム、水酸化モノメチルトリプロピルアンモニウム、水酸化ジメチルジプロピルアンモニウム、水酸化トリメチルモノプロピルアンモニウム、水酸化モノメチルトリブチルアンモニウム、水酸化ジメチルジブチルアンモニウム、水酸化トリメチルモノブチルアンモニウム、水酸化モノエチルトリプロピルアンモニウム、水酸化ジエチルジプロピルアンモニウム、水酸化トリエチルモノプロピルアンモニウム、水酸化モノエチルトリブチルアンモニウム、水酸化ジエチルジブチルアンモニウム、水酸化トリエチルモノブチルアンモニウム、水酸化モノプロピルトリブチルアンモニウム、水酸化ジプロピルジブチルアンモニウム、水酸化トリプロピルモノブチルアンモニウム、水酸化トリエチルー2-ヒドロキシエチルアンモニウム、水酸化トリプロピルー2-ヒドロキシエチルアンモニウム、水酸化トリメチルー3-ヒドロキシプロピルアンモニウム、水酸化トリエチルー3-ヒドロキシプロピルアンモニウム、水酸化トリプロピルー3-ヒドロキシプロピルアンモニウム、水酸化トリブチルー3-ヒドロキシプロピルアンモニウム、水酸化トリメチルー4-ヒドロキシブチルアンモニウム、水酸化トリエチルー4-ヒドロキシブチルアンモニウム、水酸化トリプロピルー4-ヒドロキシ

40

50

シブチルアンモニウム、水酸化トリブチル-4-ヒドロキシブチルアンモニウム、水酸化トリメチル-3-ヒドロキシブチルアンモニウム、水酸化トリエチル-3-ヒドロキシブチルアンモニウム、水酸化トリプロピル-3-ヒドロキシブチルアンモニウム、水酸化トリブチル-3-ヒドロキシブチルアンモニウム、水酸化ジメチルエチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウム、水酸化メチルジエチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウム、水酸化ジメチルエチル-3-ヒドロキシプロピルアンモニウム、水酸化メチルジエチル-3-ヒドロキシプロピルアンモニウム、水酸化ジメチルエチル-4-ヒドロキシブチルアンモニウム、水酸化メチルジエチル-4-ヒドロキシブチルアンモニウム、水酸化ジメチルエチル-3-ヒドロキシブチルアンモニウム、水酸化メチルジエチル-3-ヒドロキシブチルアンモニウム、水酸化ジメチルジ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、水酸化ジメチルジ(3-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、水酸化ジメチルジ(3-ヒドロキシブチル)アンモニウム、水酸化ジメチルジ(4-ヒドロキシブチル)アンモニウム、水酸化ジエチルジ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、水酸化ジエチルジ(3-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、水酸化ジエチルジ(3-ヒドロキシブチル)アンモニウム、水酸化ジエチルジ(4-ヒドロキシブチル)アンモニウム、水酸化メチルエチルジ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、水酸化メチルエチルジ(3-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、水酸化ジエチルジ(3-ヒドロキシブチル)アンモニウム、水酸化メチルエチルジ(4-ヒドロキシブチル)アンモニウム、水酸化メチルトリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、水酸化エチルトリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、水酸化プロピルトリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、水酸化ブチルトリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、水酸化メチルトリ(3-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、水酸化エチルトリ(3-ヒドロキシブチル)アンモニウム、水酸化メチルトリ(4-ヒドロキシブチル)アンモニウム、水酸化エチルトリ(4-ヒドロキシブチル)アンモニウム、水酸化メチルトリ(3-ヒドロキシブチル)アンモニウム、水酸化エチルトリ(3-ヒドロキシブチル)アンモニウム。これらの中でも、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)等が特に好ましい。これらの四級アンモニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0050】

四級アンモニウム化合物の添加量は、使用時における化学機械研磨用水系分散体の質量に対して、好ましくは0.1~5質量%であり、より好ましくは0.2~4質量%であり、特に好ましくは0.3~3質量%である。四級アンモニウム化合物の添加量が0.1質量%未満になると、シリコン窒化膜に対する研磨速度を抑制できず、研磨速度比を十分に大きくすることができない。一方、四級アンモニウム化合物の添加量が5質量%を超えると、シリコン窒化膜やシリコン酸化膜の表面にダメージを与え、該表面を凹凸形状としてしまうことがあるため好ましくない。

【0051】

1.4 pH

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体のpHは、3以上5以下である。pHがこの範囲内にあると、シリコン窒化膜の研磨速度を大きくすることができる。これにより、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜の研磨速度比を十分に大きくすることができる。また、化学機械研磨用水系分散体としての保存安定性に優れるというメリットもある。より好ましいpHの範囲は、3以上4.5以下である。pHを3未満とすると、シリコン窒化膜の研磨速度を大きくすることができず、本願発明の目的を達成することができない。一方、pHを5よりも大きくすると、シリコン窒化膜の研磨速度が著しく低下するばかりでなく、化学機械研磨用水系分散体としての保存安定性にも優れない。

【0052】

1.5 リン酸またはその誘導体

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、必要に応じて、リン酸またはその誘導体を含むことができる。リン酸またはその誘導体を添加すると、シリコン窒化膜に対する研磨速度を大きくすることができる。これは、リン酸のシリコン窒化膜に対する化学的研

磨作用とコロイダルシリカの機械的研磨作用の相乗効果により達成されるものと推測される。これにより、シリコン窒化膜およびシリコン酸化膜に対する研磨速度を調整することができる。

【0053】

リン酸またはその誘導体の添加量は、使用時における化学機械研磨用水系分散体の質量に対して、好ましくは0.1～3質量%であり、より好ましくは0.2～2質量%であり、特に好ましくは0.3～1質量%である。リン酸またはその誘導体の添加量が3質量%を超えると、シリコン窒化膜だけでなくシリコン酸化膜の研磨速度を大きくしてしまうため、研磨速度比を大きくすることができない場合がある。

【0054】

1.6 その他の添加剤

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、必要に応じて下記の添加剤を添加することができる。

【0055】

1.6.1 界面活性剤

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、必要に応じて、界面活性剤を添加することができる。界面活性剤としては、例えば、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。

【0056】

カチオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪族アミン塩、脂肪族アンモニウム塩等が挙げられる。

【0057】

アニオン性界面活性剤としては、例えば、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩等が挙げられる。カルボン酸塩としては、脂肪酸せっけん、アルキルエーテルカルボン酸塩等が挙げられる。スルホン酸塩としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩等が挙げられる。硫酸エステル塩としては、例えば、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキル硫酸エステル塩等が挙げられる。リン酸エステルとしては、例えば、アルキルリン酸エステル等が挙げられる。

【0058】

非イオン性界面活性剤としては、例えば、エーテル型界面活性剤、エーテルエステル型界面活性剤、エステル型界面活性剤、アセチレン系界面活性剤等が挙げられる。エーテルエステル型界面活性剤としては、例えば、グリセリンエステルのポリオキシエチレンエーテル等が挙げられる。エステル型界面活性剤としては、例えば、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、グリセリンエステル、ソルビタンエステル等が挙げられる。アセチレン系界面活性剤としては、例えば、アセチレンアルコール、アセチレングリコール、アセチレンジオールのエチレンオキサイド付加物等が挙げられる。

【0059】

両性界面活性剤としては、例えば、ベタイン系界面活性剤等が挙げられる。

【0060】

これらの界面活性剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0061】

これらの界面活性剤の中では、アニオン性界面活性剤が好ましく、特にスルホン酸塩が好ましい。また、スルホン酸塩の中ではアルキルベンゼンスルホン酸塩が好ましく、特にドデシルベンゼンスルホン酸塩が好ましい。

【0062】

界面活性剤の添加量は、使用時における化学機械研磨用水系分散体の質量に対して、好ましくは1質量%以下であり、より好ましくは0.001～0.1質量%である。界面活性剤の添加量が上記の範囲内にあると、シリコン窒化膜を研磨除去した後に、平滑な被研

10

20

30

40

50

磨面を得ることができる。

【0063】

1. 6. 2 酸または塩基

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、必要に応じて、酸または塩基を添加することができる。本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体のpHは、上記のとおり3以上5以下とする必要がある。酸および塩基は、化学機械研磨用水系分散体のpHを調整する目的で使用するすることができる。

【0064】

前記酸としては、例えば、有機酸（一分子内に二以上のカルボキシル基および一以上のヒドロキシル基を有する有機酸を除く。）または無機酸が挙げられる。

10

【0065】

有機酸としては、例えば、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、イソプレンスルホン酸、グルコン酸、乳酸、グリコール酸、マロン酸、ギ酸、シユウ酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸等が挙げられる。

【0066】

無機酸としては、例えば、硝酸、硫酸等が挙げられる。

【0067】

前記塩基としては、有機塩基または無機塩基が挙げられる

有機塩基としては、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）、水酸化テトラエチルアンモニウム（TEAH）等が挙げられる。

20

【0068】

無機塩基としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物等が挙げられる。具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等を挙げることができる。

【0069】

1. 6. 3 水溶性高分子

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、必要に応じて、水溶性高分子を添加することができる。水溶性高分子は、被研磨面の表面に吸着し研磨摩擦を低減させる機能を有する。これにより、水溶性高分子を添加すると、ディッシングやコロージョンの発生を抑制することができる。

30

【0070】

水溶性高分子としては、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース等を挙げることができる。

【0071】

水溶性高分子の添加量は、化学機械研磨用水系分散体の粘度が2mPa・s未満となるように調整することができる。本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体の粘度は、水溶性高分子の重量平均分子量および添加量によってほぼ決定されるので、それらのバランスを考慮しながら調整することができる。化学機械研磨用水系分散体の粘度が2mPa・sを超えると研磨速度が低下することがあり、また粘度が高くなりすぎて研磨布上に安定して化学機械研磨用水系分散体を供給できないことがある。その結果、研磨布の温度上昇や研磨むら（面内均一性の劣化）等が生じて、研磨速度やディッシングのばらつきが発生することがある。

40

【0072】

1. 6. 4 防食剤

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体に用いられる防食剤としては、例えば、ベンゾトリアゾールおよびその誘導体が挙げられる。ここで、ベンゾトリアゾール誘導体とは、ベンゾトリアゾールの有する1個または2個以上の水素原子を、例えば、カルボキシル基、メチル基、アミノ基、ヒドロキシル基等で置換したものをいう。ベンゾトリアゾール誘導体としては、4-カルボキシルベンゾトリアゾールおよびその塩、7-カルボキシルベンゾトリアゾールおよびその塩、ベンゾトリアゾールブチルエステル、1-ヒドロキシ

50

メチルベンゾトリアゾールまたは1-ヒドロキシベンゾトリアゾール等が挙げられる。

【0073】

防食剤の添加量は、使用時における化学機械研磨用水系分散体の質量に対して、好ましくは1質量%以下であり、より好ましくは0.001~0.1質量%である。

【0074】

1.7 化学機械研磨用水系分散体の調製方法

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、水等の溶媒に前記各成分を溶解または分散させることにより調製することができる。溶解または分散方法は特に限定されるものではなく、均一に溶解、分散できればどんな方法を適用してもよい。また、各成分の混合順序や混合方法についても特に限定されない。

10

【0075】

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、濃縮タイプの原液として調製し、使用時に水等の溶媒で希釈して使用することもできる。

【0076】

2. 化学機械研磨方法

本実施形態に係る化学機械研磨方法を、図面を用いて詳細に説明する。

【0077】

2.1 被処理体

図4に、第1の具体例の化学機械研磨方法に係る被処理体100の一例を示す。まず、シリコン基板10の上に、CVD法または熱酸化法を用いて、ストッパーとしての第1のシリコン酸化膜20を形成する。さらに、第1のシリコン酸化膜20の上に、CVD法を用いてシリコン窒化膜30を形成する。

20

【0078】

次いで、シリコン窒化膜30をパターニングする。それをマスクとして、シリコン基板10ないしシリコン窒化膜30をフォトリソグラフィー法またはエッチング法を適用して連通するトレンチ50を形成する。

【0079】

最後に、トレンチ50を充填するように、酸化シリコンを堆積させると、被処理体100が得られる。

30

【0080】

2.2 化学機械研磨方法

(1) まず、被処理体100のシリコン窒化膜30上に堆積した第2のシリコン酸化膜40を除去するために、シリコン窒化膜に対するシリコン酸化膜の研磨速度が大きい化学機械研磨用水系分散体を用いて化学機械研磨を行う。そうすると、シリコン窒化膜30はストッパーとなり、シリコン窒化膜30の表面で研磨を停止することができる。

【0081】

このとき、酸化シリコンが充填されたトレンチ50では、ディッシングが発生する。一方、シリコン窒化膜30は、図5に示すように残存する。

【0082】

(2) シリコン窒化膜30を除去するために、本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体を用いて、化学機械研磨することができる。本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜の研磨速度比が十分に大きいため、シリコン窒化膜30を選択的に研磨することができる。そうすると、第1のシリコン酸化膜20はストッパーとなり、第1のシリコン酸化膜20の表面で研磨を停止することができる。

40

【0083】

(3) こうして、図6に示すようなトレンチ50に酸化シリコンが埋め込まれた半導体装置を得ることができる。第1の具体例の化学機械研磨方法は、例えば、トレンチ分離(STI)等に適用することができる。

【0084】

50

3. 実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこの実施例により何ら限定されるものではない。

【0085】

3. 1 無機砥粒を含む水分散体の調製

3. 1. 1 コロイダルシリカを含む水分散体の調製

容量 2000 cm^3 のフラスコに、25質量%濃度のアンモニア水70 g、イオン交換水40 g、エタノール175 gおよびテトラエトキシシラン21 gを投入し、180 rpmで攪拌しながら60℃に昇温した。60℃のまま1時間攪拌した後冷却し、コロイダルシリカ／アルコール分散体を得た。次いで、エバポレータにより、80℃でこの分散体にイオン交換水を添加しながらアルコール分を除去する操作を数回繰り返すことにより分散体中のアルコールを除き、コロイダルシリカを12～20質量%含む水分散体を調製した。この水分散体を、イオン交換水にて0.01質量%に希釈し、メッシュサイズが150マイクロメートルのCuグリットを有するコロジオン膜に1滴のせ、室温にて乾燥した。こうして、Cuグリット上に粒子形状を崩さないように観察用のサンプルを調製した後、透過型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ社製、「H-7650」）を用いて撮影倍率20000倍にて粒子の画像を撮影し、上述した方法により、合成された50個のコロイダルシリカ粒子を測定し、長径の平均値、短径の平均値を算出し、長径と短径の比率を算出した。上述したBET法を用いて測定した比表面積から算出した平均粒径は、15 nmであった。なお、算出に用いたBET法によるコロイダルシリカ粒子の表面積測定は、水分散体から溶液を取り除き、800℃にて加熱処理した後、測定した値を用いた。他の粒径のコロイダルシリカは、上記方法と同様の作製方法で、適時テトラエトキシシランの添加量、攪拌時間を調整して作製した。

【0086】

また、扶桑化学工業社製のコロイダルシリカ（品番：PL-1、PL-1H、PL-2L、PL-3L、PL-5、EXP-201）を、超音波分散機を用いてそれぞれイオン交換水に分散させた。その後、孔径5 μmのフィルターを用いてろ過し、所定量のコロイダルシリカ粒子を含む水分散体を得た。

【0087】

3. 1. 2 ヒュームドシリカを含む水分散体の調製

商品名「アエロジル#90」（日本アエロジル株式会社製）2 kgを、超音波分散機を用いてイオン交換水6.7 kg中に分散させた。その後、孔径5 μmのフィルターを用いてろ過し、ヒュームドシリカ粒子を23質量%含む水分散体を得た。なお、上述したBET法を用いて測定した比表面積から算出した平均粒径は、30 nmであった。

【0088】

3. 1. 3 ヒュームドセリアを含む水分散体の調製

水酸化セリウムを900℃で、2時間焼成することにより、酸化セリウムの粉末を得た。得られた酸化セリウムの粉末を、ビーズミルを用いてイオン交換水中に分散させて、酸化セリウムを10質量%含む水分散体を得た。なお、上述したBET法を用いて測定した比表面積から算出した平均粒径は、45 nmであった。

【0089】

3. 2 化学機械研磨用水系分散体の調製

上記のようにして調製した水分散体の所定量を容量 1000 cm^3 のポリエチレン製の瓶に投入し、これに表1ないし表3に記載の化合物を表に記載の含有量となるようにそれぞれ添加し、十分に攪拌した。さらにイオン交換水を加えた後、水系分散体のpHを確認しながら、四級アンモニウム化合物を0.1～5質量%の範囲内で水系分散体へ徐々に添加し、水系分散体が所定のpHとなるように添加量を調整した。その後、孔径5 μmのフィルターでろ過し、実施例1～19および比較例1～12の化学機械研磨用水系分散体を得た。

【0090】

3. 3 化学機械研磨試験

「3. 2 化学機械研磨用水系分散体の調製」において調製した化学機械研磨用水系分散体を用いて、直径 8 インチのシリコン窒化膜またはシリコン酸化膜付きシリコン基板を被研磨体として、下記の＜研磨条件 1＞で化学機械研磨を行った。

＜研磨条件 1＞

- ・ 研磨装置：（株）荏原製作所製、型式「E P O - 1 1 2」
- ・ 研磨パッド：ロデール・ニッタ（株）製、「I C 1 0 0 0 / K - G r o o v e」
- ・ 化学機械研磨用水系分散体供給速度：2 0 0 m L / 分
- ・ 定盤回転数：9 0 r p m
- ・ 研磨ヘッド回転数：9 0 r p m
- ・ 研磨ヘッド押し付け圧：2 8 0 h P a

10

3. 3. 1 研磨速度の算出

被研磨体である直径 8 インチのシリコン窒化膜またはシリコン酸化膜付き基板のそれぞれについて、研磨前の膜厚を光干渉式膜厚計「N a n o S p e c 6 1 0 0」（ナノメトリクス・ジャパン（株）製）によってあらかじめ測定しておき、上記の条件で 1 分間研磨を行った。研磨後の被研磨体の膜厚を、同様に光干渉式膜厚計を用いて測定し、研磨前と研磨後の膜厚の差、すなわち化学機械研磨により減少した膜厚を求めた。そして、化学機械研磨により減少した膜厚および研磨時間から研磨速度を算出した。この結果を表 1 ないし表 3 に示す。

【0 0 9 1】

20

【表 1】

		実 施 例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(A)コロイダルシリカ	平均粒径 (nm)	15	12	15	35	45	15	15	15	15	15	15
	長径／短径	1.66	1.55	1.66	1.39	1.8	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66
	配合量(質量%)	3	2	1	1.5	1	2	5	3	5	2	2.5
(B)有機酸	酒石酸(質量%)	1.0	0.5	3.0	5.0	4.0	3.0			0.1	0.5	0.5
	リンゴ酸(質量%)							3.0				
	クエン酸(質量%)								3.0			
(C)四級アンモニウム化合物	種類	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH	TEAH	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH
添加剤	種類								リン酸	リン酸	コータミン 24P	エマルゲン 108
	配合量(質量%)								0.5	0.5	0.5	0.5
(B)／(A)比		0.333	0.25	3	3.333	4	1.5	0.6	1	0.02	0.25	0.2
pH		4.0	4.5	4.5	4.5	4.0	3.0	5.0	4.5	4.0	4.5	4.0
研磨速度 (nm／min)	シリコン窒化膜	105	60	120	110	150	80	90	95	120	80	90
	シリコン酸化膜	5	2	5	8	10	3	5	5	6	2	3
研磨速度比		21	30	24	13.8	15	26.7	18	19	20	40	30

TMAH:水酸化テトラメチルアンモニウム

TEAH:水酸化テトラエチルアンモニウム

コータミン24P;ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド

エマルゲン108;ポリオキシエチレンラウリルエーテル

【表 2】

		実 施 例									
		12	13	14	15	16	17	18	19		
(A)コロイダルシリカ	商品名	PL-1H	PL-1	PL-1	PL-5	PL-2L	EXP-201	EXP-201	EXP-201	EXP-201	EXP-201
	平均粒径 (nm)	13	15	15	52	17	52	52	52	52	52
	長径/短径	1.5	1.7	1.7	1.0	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	配合量(質量%)	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.0	2.0	2.0
(B)有機酸	酒石酸(質量%)	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6
	リンゴ酸(質量%)										
	クエン酸(質量%)										
(C)四級アンモニウム化合物	種類	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH
	種類	リン酸	リン酸		リン酸	リン酸	リン酸	リン酸	リン酸	リン酸	リン酸
	配合量(質量%)	0.6	0.6		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
(B)/(A)比		0.21	0.21	0.42	0.21	0.21	0.21	0.25	0.30		
pH		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
研磨速度 (nm/min)	シリコン窒化膜	87	92	95	45	57	80	65	60		
	シリコン酸化膜	3.6	5	3	55	45	85	60	55		
研磨速度比		24	18	32	0.8	1.3	0.9	1.1	1.1	1.1	1.1

TMAH:水酸化テトラメチルアンモニウム

【0093】

10

20

30

40

【表 3】

	比較例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(A)コロイダルシリカ	商品名				PL-1	PL-1	PL-1	PL-1			PL-3L	PL-5
	平均粒径 (nm)				15	15	15	6	60	80	35	52
	長径/短径					1.7	1.7	3.0	—	3.0	1.0	1.0
	配合量(質量%)				2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	2.0	2.5	5.0
ヒュームドシリカ	平均粒径 (nm)		30									
	配合量(質量%)		2.0	5.0								
ヒュームドセリア	平均粒径 (nm)			45								
	配合量(質量%)			2.0								
(B)有機酸	酒石酸(質量%)	0.6		0.5				1.0		1.0	0.6	1.0
	リンゴ酸(質量%)											
	クエン酸(質量%)							0.5				
(C)四級アンモニウム化合物	種類	TMAH		TMAH	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH			TMAH	TMAH
添加剤	種類		KOH								KOH	
	配合量(質量%)		pH調整量								0.5	
	種類		コハク酸		酢酸	コハク酸	メタノール					
	配合量(質量%)		1.0		0.5	0.5	0.5					
(B)/(A)比	—	—	0.1	1.5	—	—	—	0.5	0.167	0.5	0.01	0.01
pH	2.1	3.5	4.0	5.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	5.5	2.3
研磨速度	3	5	60	10	5	10	10	30	50	評価	40	53
研磨速度比	2	10	30	50	5	5	20	20	80	不可	85	100
研磨速度比	1.5	0.5	2.0	0.2	1.0	2.0	0.5	1.5	0.6	—	0.5	0.5

TMAH;水酸化テトラメチルアンモニウム

【0094】

3. 4 実施例1～19、比較例1～12

実施例1～19、比較例1～12は、表1ないし表3に記載のとおり、化学機械研磨用

10

20

30

40

50

水系分散体の成分または濃度を一部変更したものである。表 1 ないし表 3 には、試験結果についても併せて示している。

【0095】

実施例 1～14 の化学機械研磨用水系分散体は、長径／短径の比率がいずれも 1.3 よりも大きいコロイダルシリカ粒子を含有している。実施例 1～14 の化学機械研磨用水系分散体のシリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜の研磨速度比は、いずれも 1.0 よりも大きく十分に高いといえる。よって、実施例 1～14 の化学機械研磨用水系分散体を用いて化学機械研磨を行うと、シリコン窒化膜を選択的に研磨することができる。

【0096】

一方、実施例 15～19 の化学機械研磨用水系分散体は、長径／短径の比率がいずれも 1.0 以上 1.3 以下のコロイダルシリカ粒子を含有している。実施例 15～19 の化学機械研磨用水系分散体のシリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜の研磨速度比は、いずれも 0.9～1.2 である。よって、実施例 15～19 の化学機械研磨用水系分散体を用いて化学機械研磨を行うと、シリコン窒化膜およびシリコン酸化膜を同時に研磨することができる。

10

【0097】

比較例 1 は、砥粒を用いずに、酒石酸と水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) を用いた例である。砥粒レスの場合、研磨速度が不十分であり適用できない。

【0098】

比較例 2 は、砥粒としてヒュームドシリカと、二つのカルボキシル基とエチル基を有するコハク酸、pH 調製剤として水酸化カリウムを用いた例である。これについても研磨速度が不十分であり適用できない。

20

【0099】

比較例 3 は、砥粒にヒュームドシリカを用いた例である。十分に大きな研磨速度比が得られず適用できない。

【0100】

比較例 4 は、砥粒としてヒュームドセリアを用いた例である。シリコン酸化膜に対する研磨速度比が大きくなってしまったため適用できない。

【0101】

比較例 5、6、7 は、コロイダルシリカを使用して、所定の有機酸を使用せず、それぞれ酢酸、コハク酸、メタノールを用いた例である。いずれの場合も、シリコン酸化膜およびシリコン窒化膜の研磨速度が不十分であり適用できない。

30

【0102】

比較例 8 は、コロイダルシリカの平均粒径が 6 nm のものを使用した例である。研磨速度が不十分であり適用できない。

【0103】

比較例 9 は、四級アンモニウム化合物を添加しない例である。シリコン酸化膜に対する研磨速度比が大きくなってしまったため適用できない。

【0104】

比較例 10 は、コロイダルシリカの平均粒径が 80 nm のものを使用した例である。研磨傷が多数発生してしまい、評価することができなかった。

40

【0105】

比較例 11 は、pH が 5.5 の例である。シリコン酸化膜に対する研磨速度比が大きくなってしまったため適用できない。

【0106】

比較例 12 は、pH が 2.3 の例である。シリコン酸化膜に対する研磨速度比が大きくなってしまったため適用できない。

【0107】

以上のように、比較例 1 ないし 12 の化学機械研磨用水系分散体では、本願発明の目的を達成することができない。

50

【0108】

3.5 実験例

3.5.1 第1の実験例

あらかじめシリコン窒化膜が埋め込まれたテスト用ウエハを用いて、化学機械研磨を行った。具体的には、被処理体200として864CMP（アドバンスマテリアルズテクノロジー社製のテスト用ウエハであり、図7に示すような断面構造を有するもので、ポリシリコン膜12の底部からシリコン窒化膜32の上部までの厚さが約500nm、第1のシリコン酸化膜22の厚さが約10nm、シリコン窒化膜32の厚さが約150nmのもの）を用いた。

【0109】

前記テスト用ウエハは、あらかじめJSR社製CMS4301および4302を使用して、下記の＜研磨条件2＞で150秒間、化学機械研磨を行った。

＜研磨条件2＞

- ・研磨装置：（株）荏原製作所製、型式「EPO-112」
- ・研磨パッド：ロデール・ニッタ（株）製、「IC1000/K-Groove」
- ・化学機械研磨用水系分散体供給速度：200mL/分
- ・定盤回転数：100rpm
- ・研磨ヘッド回転数：107rpm
- ・研磨ヘッド押し付け圧：350hPa

化学機械研磨後の被研磨面は、図8に示すように、シリコン窒化膜32の上にあった第2のシリコン酸化膜42が完全に除去されていた。光干渉式膜厚計「NanoSpec 6100」よりパターン密度50%の100μmピッチ内におけるシリコン窒化膜32の厚さを測定したところ、シリコン窒化膜32の厚さは約140nmであった。

【0110】

また、シリコン窒化膜32に対するシリコン酸化膜42のディッシングの深さを触針式段差測定装置「HRP240」にて測定したところ、ディッシングの深さは約140nmであった。

【0111】

最後に、実施例1の化学機械研磨用水系分散体を使用して、＜研磨条件1＞で150秒間研磨を行った。

【0112】

化学機械研磨後、図9に示すように、被研磨面内のシリコン窒化膜32の厚さは、ほぼ0nmあった。パターン密度50%の100μmピッチ内におけるディッシングの深さも、ほぼ0nmであった。

【0113】

このことから、実施例1の化学機械研磨用水系分散体は、シリコン窒化膜のシリコン酸化膜に対する研磨速度比が十分に大きいため、シリコン窒化膜を選択的に研磨できることがわかる。

【0114】

3.5.2 第2の実験例

あらかじめシリコン窒化膜が埋め込まれたテスト用ウエハを用いて、化学機械研磨を行った。具体的には、被処理体300として864CMP（アドバンスマテリアルズテクノロジー社製のテスト用ウエハであり、図10に示すような断面構造を有するもので、シリコン膜14の底部からシリコン窒化膜32の上部までの厚さが約500nm、シリコン酸化膜22の厚さが約10nm、シリコン窒化膜32の厚さが約150nmのもの。）を用いた。

【0115】

前記テスト用ウエハは、あらかじめJSR社製CMS4301および4302を使用して、上記の＜研磨条件2＞で100秒間化学機械研磨を行った。

【0116】

化学機械研磨後の被研磨面は、図 1 1 に示すように、シリコン窒化膜 3 2 上のシリコン酸化膜 4 2 の大部分が除去されていた。光干渉式膜厚計「N a n o S p e c 6 1 0 0」よりパターン密度 5 0 % の 1 0 0 μ m ピッチ内におけるシリコン窒化膜 3 2 上のシリコン酸化膜 4 2 の厚さを測定したところ、シリコン酸化膜 4 2 の厚さは約 1 0 0 n m であった。

【 0 1 1 7 】

また、シリコン窒化膜 3 2 の段差量を測定するために、触針式段差測定装置「H R P 2 4 0」にて測定したところ、段差は確認されなかった。

【 0 1 1 8 】

次に、実施例 1 5 の化学機械研磨用水系分散体を用いて、上記の＜研磨条件 1＞で 1 8 0 秒間研磨を行った。

【 0 1 1 9 】

その結果、図 1 2 に示すような半導体装置が得られた。研磨後の被研磨面におけるシリコン窒化膜 3 2 の厚さは、ほぼ 0 n m であった。パターン密度 5 0 % の 1 0 0 μ m ピッチ内における第 2 のシリコン酸化膜 4 2 のディッシング量もほぼ 0 n m であった。

【 0 1 2 0 】

このことから、実施例 1 5 の化学機械研磨用水系分散体を用いると、シリコン窒化膜とシリコン酸化膜の研磨速度をほぼ同じとすることができるため、シリコン酸化膜のディッシングの発生を抑制することができ、シリコン窒化膜を除去する上で有効であることがわかる。

【 0 1 2 1 】

3. 5. 3 第 3 の実験例

被処理体 3 0 0 (図 1 0 参照) について、実験例 1 と同様の方法により化学機械研磨を行った。

【 0 1 2 2 】

化学機械研磨後の被研磨面は、図 1 3 に示すように、シリコン窒化膜 3 2 の上にあった第 2 のシリコン酸化膜 4 2 が完全に除去されていた。光干渉式膜厚計「N a n o S p e c 6 1 0 0」よりパターン密度 5 0 % の 1 0 0 μ m ピッチ内におけるシリコン窒化膜 3 2 の厚さを測定したところ、シリコン窒化膜 3 2 の厚さは約 1 4 0 n m であった。

【 0 1 2 3 】

また、シリコン窒化膜 3 2 に対するシリコン酸化膜 4 2 のディッシングの深さを触針式段差測定装置「H R P 2 4 0」にて測定したところ、ディッシングの深さは約 1 4 0 n m であった。

【 0 1 2 4 】

最後に、実施例 1 の化学機械研磨用水系分散体を使用して、＜研磨条件 1＞で 1 5 0 秒間研磨を行った。

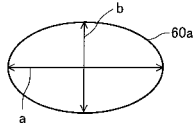
【 0 1 2 5 】

化学機械研磨後、図 1 4 に示すように、被研磨面内のシリコン窒化膜 3 2 の厚さは、ほぼ 0 n m あった。パターン密度 5 0 % の 1 0 0 μ m ピッチ内におけるディッシングの深さも、ほぼ 0 n m であった。

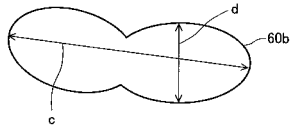
【 0 1 2 6 】

このことから、実施例 1 の化学機械研磨用水系分散体は、シリコン窒化膜のシリコン酸化膜に対する研磨速度比が十分に大きいため、シリコン窒化膜を選択的に研磨できることがわかる。

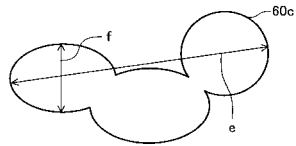
【図 1】



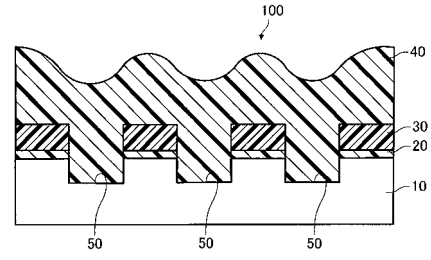
【図 2】



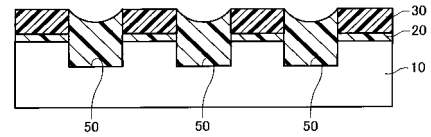
【図 3】



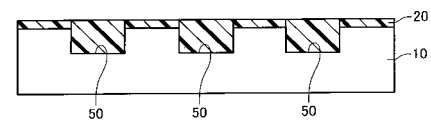
【図 4】



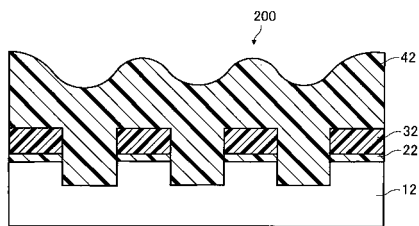
【図 5】



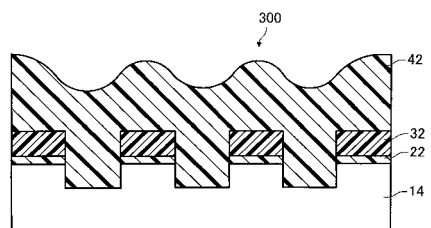
【図 6】



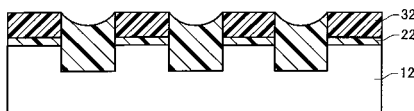
【図 7】



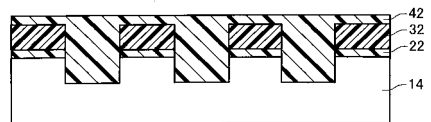
【図 10】



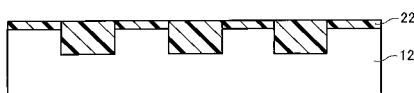
【図 8】



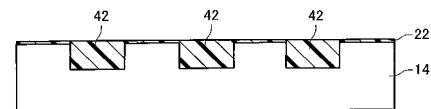
【図 11】



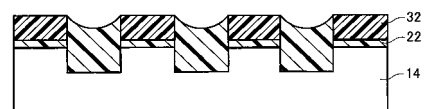
【図 9】



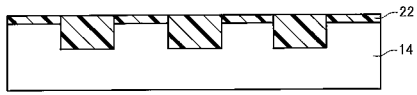
【図 12】



【図 13】



【图 14】



フロントページの続き

(72)発明者 安藤 民智明
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 八木 敬太

(56)参考文献 特開平06-124932 (JP, A)
特開2004-269577 (JP, A)
特開2006-120728 (JP, A)
特開平11-176773 (JP, A)
特開2004-214667 (JP, A)
特開2005-082649 (JP, A)
特開2004-311652 (JP, A)
特開2002-313758 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21/304
B24B 37/00
C09K 3/14