

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-14482
(P2017-14482A)

(43) 公開日 平成29年1月19日(2017.1.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 3/14 (2006.01)	C09K 3/14 550D	3C158
H01L 21/304 (2006.01)	H01L 21/304 622D	5F057
B24B 37/00 (2012.01)	B24B 37/00 H	
C09G 1/02 (2006.01)	C09K 3/14 550Z	
	C09G 1/02	

審査請求 有 請求項の数 20 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2016-76890 (P2016-76890)
 (22) 出願日 平成28年4月6日 (2016.4.6)
 (31) 優先権主張番号 10-2015-0093420
 (32) 優先日 平成27年6月30日 (2015.6.30)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 314004772
 ユービーマテリアルズ インコーポレイテッド
 大韓民国 449-823 ギョンギド
 ヨンインシ チョイング ヤンジミョン
 ハクチョンロ 10
 (74) 代理人 110001427
 特許業務法人前田特許事務所
 (72) 発明者 パク ジンヒョン
 大韓民国 キョンギド, ソンナムシ, プン
 ダング, ドンパンギョロ 275, 107
 -503
 Fターム(参考) 3C158 CA01 ED04 ED11 ED15 ED23
 ED26 ED28

最終頁に続く

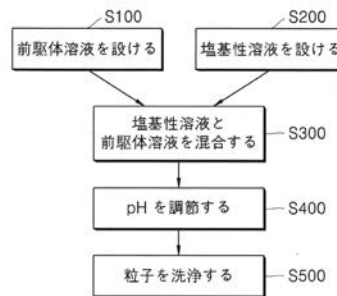
(54) 【発明の名称】 研磨粒子、研磨スラリー及び研磨粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 研磨粒子、研磨スラリー及び研磨粒子の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 第1の前駆体及び第1の前駆体とは異なる第2の前駆体が混合された前駆体溶液を設ける過程と、塩基性溶液を設ける過程と、塩基性溶液と前駆体溶液を混合し、沈殿物を生成する過程と、沈殿により合成された研磨粒子を洗浄する過程とを含む研磨粒子の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

第 1 の前駆体及び前記第 1 の前駆体とは異なる第 2 の前駆体が混合された前駆体溶液を設ける過程と、

塩基性溶液を設ける過程と、

前記塩基性溶液と前記前駆体溶液を混合し、沈殿物を生成する過程と、

沈殿により合成された研磨粒子を洗浄する過程と

を含む研磨粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記第 1 の前駆体は、3 価のセリウムを有する有機塩を含み、前記第 2 の前駆体は、前記 3 価セリウムを有する無機塩を含む請求項 1 に記載の研磨粒子の製造方法。 10

【請求項 3】

前記第 2 の前駆体は、ハロゲン族を含む請求項 2 に記載の研磨粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記前駆体溶液を設ける過程は、

前記第 1 の前駆体と水を混合して第 1 の前駆体溶液を設ける過程と、

前記第 2 の前駆体と水を混合して第 2 の前駆体溶液を設ける過程と、

前記第 1 の前駆体溶液と前記第 2 の前駆体溶液を混合する過程と

を含む請求項 1 に記載の研磨粒子の製造方法。

【請求項 5】

前記第 1 の前駆体溶液は、前記第 2 の前駆体溶液よりも pH が低い溶液である請求項 4 に記載の研磨粒子の製造方法。 20

【請求項 6】

前記前駆体溶液を設ける過程は、

前記第 1 の前駆体溶液と前記第 2 の前駆体溶液を混合する過程の前に、前記第 2 の前駆体溶液に酸性物質を添加する過程を更に含む請求項 4 に記載の研磨粒子の製造方法。

【請求項 7】

前記第 1 の前駆体溶液と前記第 2 の前駆体溶液を混合する過程は、

前記第 1 の前駆体溶液に対する前記第 2 の前駆体溶液の混合比を 1 : 1 ~ 1 : 5 の範囲に調節する過程を含む請求項 4 に記載の研磨粒子の製造方法。 30

【請求項 8】

前記沈殿物を生成する過程においては、pH が 8 ~ 10 に保たれる請求項 1 に記載の研磨粒子の製造方法。

【請求項 9】

前記沈殿物を生成する過程後に、pH を酸性に調節する過程を含む請求項 8 に記載の研磨粒子の製造方法。

【請求項 10】

前記 pH を酸性に調節する過程前に、前記塩基性溶液と前記前駆体溶液の混合液を攪拌する過程を含む請求項 9 に記載の研磨粒子の製造方法。

【請求項 11】

前記第 1 の前駆体は、酢酸セリウム、炭酸セリウム及びシュウ酸セリウムのうちの少なくとも一種を含み、 40

前記第 2 の前駆体は、塩化セリウム、臭化セリウム、ヨウ化セリウム、硫酸セリウム及び硝酸セリウムのうちの少なくとも一種を含む請求項 1 ~ 請求項 10 のうちのいずれか 1 項に記載の研磨粒子の製造方法。

【請求項 12】

前記沈殿物を生成する過程は常温において行われ、前記沈殿物の生成後に別途の熱処理過程を行わない請求項 1 ~ 請求項 10 のうちのいずれか 1 項に記載の研磨粒子の製造方法。

【請求項 13】

前記合成された研磨粒子は、平均粒径が2 nm ~ 10 nmの範囲である請求項12に記載の研磨粒子の製造方法。

【請求項14】

前記合成された研磨粒子は、セリア粒子を含む請求項13に記載の研磨粒子の製造方法。

【請求項15】

被処理物を研磨する研磨粒子であって、異なる2種以上の前駆体から合成され、結晶質であり、セリウムを含み、平均粒径が2 nm ~ 10 nmの範囲である粒子を含む研磨粒子。

10

【請求項16】

前記粒子は単結晶相であり、丸みを帯びた形状を有する請求項15に記載の研磨粒子。

【請求項17】

前記粒子は、平均粒径が3 nm以上6 nm未満の範囲を有する請求項15に記載の研磨粒子。

【請求項18】

被処理物を研磨する研磨スラリーであって、研磨を行い、異なる2種以上の前駆体から合成され、結晶質であり、セリウムを含み、平均粒径が2 nm ~ 10 nmの範囲である研磨粒子と、前記研磨粒子が分布される超純水とを含む研磨スラリー。

20

【請求項19】

前記研磨粒子は単結晶相であり、丸みを帯びた形状を有する請求項18に記載の研磨スラリー。

【請求項20】

pHを調節するpH調節剤を更に含む請求項18に記載の研磨スラリー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、研磨粒子及び研磨スラリーに係り、特に、半導体の製造工程における化学的・機械的な研磨工程に際して、絶縁膜の平坦化に用いられる研磨粒子、研磨スラリー及び研磨粒子の製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

化学的機械的研磨(Chemical Mechanical Polishing; CMP)工程は、研磨粒子入りスラリーを被処理物の上に投入し、研磨装置に取り付けられた研磨パッドを回転させて行う。このとき、研磨粒子は、研磨装置から圧力を受けて機械的に表面を研磨し、スラリーに含まれている化学的な成分が被処理物の表面において化学的に反応し、被処理物の表面部位を化学的に除去する。研磨粒子としては、シリカ(SiO₂)、セリア(CeO₂)、アルミナ(Al₂O₃)、チタン酸化物(TiO₂)などが挙げられ、研磨の対象に応じて選択的に用いられる。

40

【0003】

一方、微細デザインルール(例えば、19 nm若しくは16 nm)のNANDフラッシュメモリ素子の製造過程には、浅いトレンチ分離(STI: Shallow Trench Isolation)工程及びCMP工程を利用する。このとき、CMP工程は、ポリシリコン膜が露出されるまで絶縁膜、すなわち、シリコン酸化膜を研磨する。また、微細デザインルール(例えば、14 nm)が採用された応用プロセッサ(AP: Application Processor)の製造過程には、シリコン若しくはシリコンゲルマニウム電界効果トランジスタ(FET: Field Effect Transistor)素子が製造され、CMP工程を利用する。このとき、CMP工程は、窒化膜が露出

50

されるまで絶縁膜、すなわち、シリコン酸化膜を研磨する。

【0004】

上述のCMP工程は、ポリシリコン膜や窒化膜を研磨若しくはエッチング停止膜として用いてシリコン酸化膜を研磨するものであり、これに適した研磨粒子を用いる。例えば、研磨粒子としてセリアを用い、セリアは、乾式法若しくは湿式法により製造される。乾式セリア粒子は、製造方式の限界に起因して角ばった結晶粒形状及び広範な粒径分布を有するため、これを上述した素子のCMP工程に適用すると、研磨停止膜におけるマイクロ傷付きの発生が避けられない。これに対し、湿式セリア粒子は乾式セリア粒子に比べて粒子分布が狭く、2次粒径が大きな粒子が生成されない他、多面体構造を有するので、既存の乾式セリア粒子に比べてマイクロ傷付きを改善することができる。しかしながら、湿式セリア粒子は製造し難く、多面体構造の尖った結晶面部分によるマイクロ傷付きが発生するという問題が依然として改善されない。

10

【0005】

また、上述した各種の素子のデザインルールが減少されることに伴い、素子は研磨による傷付き及び損傷などになお一層致命的な影響を受ける。しかしながら、これまでのセリア研磨粒子は数十nmの寸法を有し、多面体状を呈するため多面体の面が尖っている。この理由から、セリア研磨粒子は傷付きを引き起こし、各種の素子の研磨対象面若しくはエッチング停止膜を磨損させたり埋没させたりしてしまうという問題がある。

【0006】

セリア研磨粒子の合成及びこれを用いる基板の研磨方法が提案されている（例えば、下記の特許文献1及び2参照）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

特許文献1：米国特許公報第6,221,118号

特許文献2：米国特許公報第6,343,976号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、研磨粒子、研磨スラリー及び研磨粒子を製造する方法を提供することにある。

30

【0009】

また、本発明の他の目的は、研磨中に発生する傷付きを抑制又は防止する研磨粒子、研磨スラリー及び研磨粒子の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記の目的を達成するために、本発明の一実施形態による研磨粒子の製造方法は、第1の前駆体及び前記第1の前駆体とは異なる第2の前駆体が混合された前駆体溶液を設ける過程と、塩基性溶液を設ける過程と、前記塩基性溶液と前記前駆体溶液を混合し、沈殿物を生成させる過程と、沈殿により合成された研磨粒子を洗浄する過程と、を含むことを特徴とする。

40

【0011】

ここで、前記第1の前駆体は、3価のセリウムを有する有機塩を含み、前記第2の前駆体は、前記3価のセリウムを有する無機塩を含み、前記第2の前駆体は、ハロゲン族を含むことが好ましい。

【0012】

前記前駆体溶液を設ける過程は、前記第1の前駆体と水を混合して第1の前駆体溶液を設ける過程と、前記第2の前駆体と水を混合して第2の前駆体溶液を設ける過程と、前記第1の前駆体溶液と前記第2の前駆体溶液を混合する過程とを含むことが好ましい。なお、前記第1の前駆体溶液は、前記第2の前駆体溶液よりもpHが低い溶液であることが好

50

ましい。

【0013】

前記前駆体溶液を設ける過程は、前記第1の前駆体溶液と前記第2の前駆体溶液を混合する過程の前に、前記第2の前駆体溶液に酸性物質を添加する過程を更に含むことが好ましい。前記第1の前駆体溶液と前記第2の前駆体溶液を混合する過程は、前記第1の前駆体溶液に対する前記第2の前駆体溶液の混合比を1:1~1:5の範囲に調節する過程を含むことが好ましい。

【0014】

前記沈殿物を生成する過程においては、pHが8~10に保たれることが好ましい。

【0015】

前記研磨粒子の製造方法は、前記沈殿物を生成する過程後に、pHを酸性に調節する過程を含むことが好ましい。なお、前記pHを酸性に調節する過程前に、前記塩基性溶液と前記前駆体溶液の混合液を攪拌する過程を含むことが好ましい。

【0016】

前記第1の前駆体は、酢酸セリウム、炭酸セリウム及びシュウ酸セリウムのうちの少なくとも一種を含み、前記第2の前駆体は、塩化セリウム、臭化セリウム、ヨウ化セリウム、硫酸セリウム及び硝酸セリウムのうちの少なくとも一種を含むことが好ましい。

【0017】

前記沈殿物を生成する過程は常温において行われ、前記沈殿物の生成後に別途の熱処理過程を行わないことが好ましい。すなわち、沈殿物の合成は、加熱しない非熱処理過程であることが好ましい。

【0018】

前記合成された研磨粒子は、平均粒径が2nm~10nmの範囲であることが好ましく、前記合成された研磨粒子は、セリア粒子を含むことが好ましい。

【0019】

本発明の一実施形態による研磨粒子は、被処理物を研磨する研磨粒子であって、異なる2種以上の前駆体から合成され、結晶質であり、セリウムを含み、平均粒径が2nm~10nmの範囲である粒子を含むことを特徴とする。前記粒子は単結晶相であり、丸みを帯びた形状を有することが好ましい。なお、前記粒子は、平均粒径が3nm以上6nm未満の範囲を有することが好ましい。

【0020】

本発明の他の実施形態によるスラリーは、被処理物を研磨する研磨スラリーであって、研磨を行い、異なる2種以上の前駆体から合成され、結晶質であり、セリウムを含み、平均粒径が2nm~10nmの範囲である研磨粒子と、前記研磨粒子が分布される超純水とを含むことを特徴とする。前記研磨粒子は単結晶相であり、丸みを帯びた形状を有することが好ましい。なお、前記スラリーは、pHを調節するpH調節剤を更に含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0021】

本発明の実施形態によれば、超微細研磨粒子を温度の上昇又は下降過程なしに、簡単な製造工程を用いて容易に製造することができる。また、別途の後続熱処理なしにも結晶性に優れた研磨粒子を製造することができる。また、このような研磨粒子を用いてCMP用のスラリーを製造することができる。

【0022】

本発明の実施形態によれば、湿式沈殿法により製造された超微細研磨粒子を含有するスラリーを用いることにより、研磨に際して傷付きの誘発を抑えることができ、研磨対象面若しくはエッチング停止膜を磨損させたり埋没させたりするという問題を抑制若しくは防止することができる。

【0023】

すなわち、本発明の実施形態によれば、異なる前駆体を用いて丸みを帯びた形状の微細

10

20

30

40

50

研磨粒子を製造することにより、従来の研磨粒子の尖った多面体面により発生する傷付きを大幅に低減させることができる。なお、本発明の実施形態による研磨粒子は、数ナノ級の超微細粒子であり、かつ、結晶性粒子であるので、研磨率を維持しながらも、研磨対象の損傷や埋没を抑えることができる。

【0024】

また、本発明の実施形態によるスラリーを用いることにより、絶縁膜、例えば、シリコン酸化膜を傷付けたり各種の損傷を与えたりすることなく精度よく研磨することができる。

【0025】

これにより、微細デザインルールが適用される各種の素子の製造において、このようなスラリーを適用して、その後に製造される半導体素子の動作特性及び信頼性を向上させることができ、全体の素子の生産性をも向上させることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明の実施形態による研磨粒子を製造するための工程手順図である。

【図2】図1の製造過程の概要を示す概念図である。

【図3】図1の工程手順図のうち一部の工程の詳細手順図である。

【図4】本発明の実施形態による研磨粒子の製造方法により製造された研磨粒子の電子顕微鏡写真である。

【図5】本発明の実施形態による研磨粒子及び従来の研磨粒子が用いられた絶縁膜の研磨結果を示す表である。

20

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、添付図面に基づき、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は以下に開示される実施形態に何ら限定されるものではなく、異なる様々な形態として実現され、これらの実施形態は、単に、本発明の開示を完全たるものにし、通常の知識を有する者に発明の範囲を完全に知らせるために提供されるものである。一方、本発明の実施形態を説明するために図面は誇張されており、図中、同じ符号は同じ構成要素を示す。

【0028】

図1は、本発明の実施形態による研磨粒子を製造するための工程手順図であり、図2は、図1の製造過程の概要を示す概念図であり、図3は、図1の工程手順図のうち一部の工程の詳細手順図である。

30

【0029】

本発明の実施形態による研磨粒子の製造方法は、第1の前駆体及び第1の前駆体とは異なる第2の前駆体が混合された前駆体溶液を設ける過程(S100)と、塩基性溶液を設ける過程(S200)と、塩基性溶液と前駆体溶液を混合し、沈殿物を生成する過程(S300)と、沈殿により合成された研磨粒子を洗浄する過程(S500)とを含む。ここで、前駆体溶液を設ける過程(S100)及び塩基性溶液を設ける過程(S200)は順序が定められておらず、両溶液を混合する前に準備すればよい。

【0030】

まず、前駆体溶液を設ける過程(S100)は、異なる物質の前駆体を2種以上含む溶液を準備する過程である。この際、異なる物質の前駆体は、研磨粒子の主材料となるものであり、それぞれ研磨粒子の成分を含むが、全体の成分及び物性が異なる物質である。例えば、セリア(CeO_2)粒子を製造する場合、前駆体はいずれもセリウム(Ce)を含むが、互いに物性が異なる塩である。すなわち、第1の前駆体は、3価のセリウムを有する有機塩を含み、第2の前駆体は、3価のセリウムを有する無機塩を含む。また、第1の前駆体は、第2の前駆体に比べて酸性性質が強く、第2の前駆体は、ハロゲン族を含む。ハロゲン族としては、周期律表の17族に属する元素であり、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。これらの元素は、アルカリ金属と化合して水に溶解易く、塩と略同じ形状を有する典型的な塩を作製する。ハロゲン元素は各周期において非金属性が最も大きく

40

50

、かつ、反応性が高いため、主として他の元素と化合物の状態が存在する。セリア (CeO_2) 粒子を製造する場合、前駆体の具体例は、下記の通りである。第1の前駆体は、酢酸セリウム (Cerium (III) Acetate、 $Ce(CH_3CO_2)_3$)、炭酸セリウム (Cerium Carbonate、 $Ce_2(CO_3)_3$)、及びシュウ酸セリウム (Cerium Oxalate、 $Ce_2(C_2O_4)_3$) のうちの少なくともいずれか一種を含む。第2の前駆体は、塩化セリウム (Cerium (III) Chloride、 $CeCl_3$)、臭化セリウム (Cerium Bromide、 $CeBr_3$)、ヨウ化セリウム (Cerium Iodide、 CeI_3)、硫酸セリウム (Cerium sulfate、 $Ce_2(SO_4)_3$)、及び硝酸セリウム (Cerium Nitrate、 $Ce(NO_3)_3$) のうちの少なくともいずれか一種を含む。前駆体溶液を準備するとき、上述した第1及び第2の前駆体のうちの少なくとも一方以上を選択して水に溶解させて溶液として製造する。これにより、前駆体を種々に組み合わせて前駆体溶液を製造することができる。

10

20

30

40

50

【0031】

以下、前駆体溶液を設ける過程について詳細に説明する。図3に示すように、前駆体溶液を設ける過程 (S100) は、第1の前駆体と水を混合して第1の前駆体溶液を設ける過程 (S101) と、第2の前駆体と水を混合して第2の前駆体溶液を設ける過程 (S102) と、第1の前駆体溶液と第2の前駆体溶液を混合する過程 (S104) とを含む。例えば、第1の前駆体として酢酸セリウムを超純水に溶解させて第1の前駆体溶液を作製し、第2の前駆体として塩化セリウムを超純水に溶解させて第2の前駆体溶液を作製する。この際、酢酸セリウム及び超純水間の混合比は、所定の範囲に制御される。重量比を基準として、酢酸セリウムに対する超純水の混合比を1:1以上1:30未満の範囲に調節する。また、超純水に酢酸セリウムを投入した後、5~10分間、200~400rpmにて溶液を回転させて、前駆体を超純水に混合する。第2の前駆体溶液においては、重量比を基準として、塩化セリウムに対する超純水の混合比を1:5以上1:50未満に調節する。なお、超純水に塩化セリウムを投入した後、5~10分間、200~400rpmにて溶液を回転させて混合する。

【0032】

このようにして準備された第1の前駆体溶液は、第2の前駆体溶液よりも低い水素イオン濃度指数 (pH) を示す。この場合、前駆体溶液を設ける過程 (S100) は、第1の前駆体溶液と第2の前駆体溶液を混合する過程 (S104) 前に、第2の前駆体溶液に酸性物質を添加する過程 (S103) を更に含む。すなわち、塩化セリウムが溶解された塩化セリウム溶液に塩酸、酢酸、硫酸、硝酸などの酸性物質を投入してpHを調節する。例えば、塩酸に対する塩化セリウム溶液の混合比を1:1~1:10の範囲に調節し、調節された混合比の溶液を約5分間、回転させて混合する。塩化セリウムは3価のセリウムを有するが、pHが適切な酸性範囲内になれば、3価セリウムが4価のセリウムに転移若しくは酸化されるおそれがある。このため、第2の前駆体溶液内においてセリウムが3価に安定的に保たれるようにpHを調節する。また、酸性物質を投入すると、第2の前駆体溶液における塩化セリウムの溶解度が高くなる。このとき、第2の前駆体溶液のpHは、第1の前駆体溶液のpHに略等しくなるように調節する。溶液のpHは、1~4の範囲に調節される。pHが5以上に高くなると、3価のセリウム塩が保持されず、4価のセリウム塩に酸化される可能性が高くなり、合成に際してこの3価から4価に転移される量を一定に制御し難いため、十分な3価のセリウム塩が溶液内に供給されないおそれがある。3価の塩化セリウムが4価のセリウム塩に転移されるとき、4価のセリウム塩もまた粒子成長の開始点になるため、最終的なセリアの大きさ分布を制御し難く、2~10nm若しくは3~6nmの範囲の均一なセリア粒子が得られ難い。

【0033】

第1の前駆体溶液と第2の前駆体溶液を混合する過程 (S104) においては、混合方式は特に限定されず、例えば、各溶液を大型の容器に投入し、均一に混合する。この際、第1及び第2の前駆体溶液の混合比を適正な割合に調節する。すなわち、第1の前駆体溶

液に対する第2の前駆体溶液の混合比を1:1~1:5の範囲に調節する。多量のセリア粒子を合成するために、塩化セリウムの量を増やせば増やすほど、これに比例して、塩化セリウム溶液に混入される塩酸の量も増える。しかしながら、塩酸の量が増えると、塩化セリウム溶液のpHが2以下に低下するおそれがある。このように低過ぎるpHの塩化セリウム溶液は、その後沈殿のために混合される塩基性溶液のpH(例えば、pH=12)を急激に低下させ、沈殿時に保たれるべきpHの範囲を逸脱してしまう。このため、塩化セリウム溶液に酢酸セリウム溶液を混合し、前駆体溶液の混合比を前記範囲に調節するため、合成される研磨粒子が十分に得られ、塩化セリウム溶液(第2の前駆体溶液)に用いられる酸性物質の量も減る。

【0034】

塩基性溶液を設ける過程(S200)は、アンモニア等の塩基性物質と超純水を混合する過程を含む。例えば、反応器内に容器を設け、反応器の内部にN₂を吹き込んで不活性雰囲気にし、容器に重量比を基準として超純水に対するアンモニアの混合比が1:1~1:10になるように添加する。なお、このような溶液を1時間以下の時間をかけて混合して塩基性溶液を製造する。このとき、塩基性溶液のpHは、約12に調節する。

【0035】

図2に示すように、前駆体溶液(A)と塩基性溶液(B)が設けられると、これらを混合する(S300)。混合方式は特に限定されず、例えば、塩基性溶液(B)に前駆体溶液(A)を徐々に投入する。塩基性溶液に前駆体溶液が投入されながら沈殿物が生成され始める。セリウムイオンを含む混合溶液(A+B)内に存在する各種の反応基若しくはラジカルが反応して研磨粒子沈殿物(セリア)が生成される。このとき、容器内の溶液(A+B)のpHが所定の範囲に保たれるように前駆体溶液(A)を塩基性溶液(B)に十分に且つ徐々に添加する。すなわち、溶液(A+B)のpHを8~10の範囲に保ち、1~4時間をかけて徐々に前駆体溶液(A)を投入する。合成されるセリア研磨粒子の成長を制御する要素は、温度及びpHの調節であると認められる。従来数十ナノメートルのセリア粒子の場合、温度を上昇させて(例えば、85℃)セリア粒子を成長させた。しかしながら、本発明の実施形態の超微細セリア粒子の場合、合成温度を上昇させずに常温において合成する。このとき、常温において長時間温度を制御せず、セリウム溶液を混合しておく、約10nmまで成長し、この場合、セリア粒子の大きさ分布が所望の範囲を逸脱するおそれがある。このため、温度を上昇させないながらも、均一な粒度範囲の超微細セリア粒子(例えば、3~6nm)を得るためには、粒子の成長を制御しなければならず、このために、pHを所定の範囲に調節する。すなわち、粒子の合成に際して、pHを8~10に調節して粒子の分布が乱れたり、10nmを超える粒子に成長することを抑制又は防止する。前駆体溶液の投入が終わると、混合溶液(A+B)を均質に混合する。例えば、不活性雰囲気下において、500~800rpmの回転速度にて、5分以上1時間以下の時間をかけて攪拌する。

【0036】

各溶液が混合され、沈殿物が生成された後、pH調節剤を用いて酸性領域にpHを調節する(S400)。混合溶液のpHを酸性領域に調節すると、混合溶液に存在する浮遊化学物質若しくは残留化学物質による副反応が抑えられる。すなわち、pHの調節により、研磨粒子を生成して溶液内に残った化学物質若しくは研磨粒子の生成反応に寄与せずに残った化学物質が各種の反応を引き起こして、不要な不純物が生成されることを抑制又は防止する。このとき、溶液のpHは4以下に調節される。もちろん、副反応を抑えるためのpHの調節は省略可能である。

【0037】

全ての反応が終わると、混合液をろ過して研磨粒子を抽出し、抽出された研磨粒子を洗浄する(S500)。例えば、研磨粒子沈殿物入り溶液を1~7kDa(Kilodalton)の気孔径のメンブレインフィルタを用いてろ過した後、超純水を用いて数回洗浄する。もちろん、次に、研磨粒子を、超純水を用いて再分散させてもよい。すなわち、所定量の研磨粒子が含有されている超純水溶液が得られる。

10

20

30

40

50

【0038】

一方、研磨粒子沈殿物を生成する過程をはじめとして、上述した研磨粒子を製造する過程は、常温若しくは室温下において行われ、研磨粒子が生成された後に別途の熱処理過程を行わない。この際、常温は、特に温度を調節しない状態の室内の温度を意味し、例えば、10～30 若しくは18～25 の範囲である。本発明の実施形態によれば、加熱やか焼など別途の熱処理過程を行わなくても、結晶性に優れた研磨粒子が得られる。

【0039】

上述した研磨粒子の製造方法は、様々な物質に適用される。すなわち、セリアに加えて、様々な酸化物研磨粒子を製造するのに活用される。

【0040】

以下、本発明の実施形態による研磨粒子について説明する。図4は、本発明の実施形態による研磨粒子の製造方法により製造された研磨粒子の透過電子顕微鏡(TEM)写真である。

10

【0041】

上述したように、研磨粒子は異なる2種以上の前駆体から合成され、合成された粒子は結晶質であり、平均粒径が2nm～10nmの範囲である。すなわち、研磨粒子は平均粒径が10nm未満であり、従来の数十nmの寸法とは異なり、数nmの寸法の超微細粒子である。また、研磨粒子は、平均粒径が3nm以上6nm未満の範囲である。研磨粒子は、セリウムが酸化されたセリア粒子である。図4を参照すると、研磨粒子は10nmよりも小さな粒径を有し、単結晶相である他、丸みを帯びた形状であることが分かる。

20

【0042】

研磨粒子の粒径が大きくなれば大きくなるほど、化学的・機械的な研磨に際して機械的な、すなわち、物理的な研磨が研磨率、傷付きなどに多大な影響を及ぼす。すなわち、粒子の粒径が大きくなれば大きくなるほど、研磨率は上がるが、傷付きもまたネズミ算式に増えて素子の歩留まり率に多大な影響を及ぼす。これに対し、研磨粒子の粒径が10nm未満に小さくなると、物理的な研磨よりも化学的な研磨に依存することになる。このため、スラリーを作製するとき、10nm未満の超微細粒子を用いると、研磨目標に合わせて研磨率が高くなり、研磨停止膜と研磨対象膜との間の選択比が高くなる。また、研磨後に傷付きを低減させるため、素子の歩留まり率の増加につながる。

【0043】

一般に、従来、製造されてきたセリア粒子は、いかなる製造方式にせよ、結晶成長の方向において成長速度に違いが出る。例えば{100}、{110}、{111}など各面方向に成長速度に違いが出るため、このような違いにより尖った面を有する多面体形状を有する。これに対し、2種類の異なる前駆体を用いて製造する本発明の実施形態によるセリア研磨粒子は、各結晶面の方向への結晶成長速度を略等速度に制御することができて、すなわち、等方成長を達成することができる。このため、単結晶の結晶構造を有しながらも、略球状の丸みを帯びた形状の研磨粒子が得られる。なお、高い核生成速度を有するため、沈殿法を用いて微細な粒子を速やかに合成することができる。

30

【0044】

従来、数十nm寸法の多面体状のセリア粒子を用いて製造したスラリーを用いて各種の絶縁膜を研磨する場合、研磨に際して尖った面に起因して多数の傷付きが発生し、研磨される膜が損傷又は埋没されていた。これに対し、本発明の実施形態による研磨粒子は、尖った面がなく、粒径が微細であるため、傷付きがほとんど発生せず、研磨される膜の損傷や埋没なしに円滑に研磨される。なお、たとえまれに研磨に際して傷付きが発生するとしても、その大きさが非常に小さいため、続けて製造される素子に及ぼされる悪影響が極力抑えられる。

40

【0045】

以下、上記の研磨粒子を用いて製造するスラリーについて説明する。本発明の実施形態によるスラリーは、被処理物を研磨する研磨スラリーであり、異なる2種以上の前駆体から合成される研磨粒子、及び前記研磨粒子が分布される超純水を含む。研磨粒子について

50

は十分に上述したため、重複する説明は省略する。研磨粒子としてセリア (CeO_2) を用いるスラリーは、主として絶縁膜、例えば、シリコン酸化膜を研磨するときに用いる。

【0046】

研磨粒子は、スラリーの総重量に対して0.1~10重量%(wt%)で含有される。あるいは、スラリーの総重量に対して0.5~5wt%で含有される。研磨粒子の含有量が0.1wt%未満と低過ぎると、絶縁膜の研磨が十分に行われず、研磨粒子の含量が10wt%を超えて多すぎると、研磨率が高過ぎるため絶縁膜若しくは研磨停止膜が過剰に研磨されるおそれがある。

【0047】

超純水は、研磨に際して必要なセリア粒子の含有量、すなわち、固形成分の含有量を合わせるためのものである。例えば、合成直後に、セリア粒子が10wt%で含有されている溶液が得られ、研磨に際して必要なセリア粒子の含有量が5wt%であるとき、10wt%を5wt%の含有量を有するように希釈させるために超純水を更に添加する。

【0048】

研磨用のスラリーには、pHを調節するpH調節剤が添加される。例えば、酸性(硝酸など)若しくは塩基性物質を用いてpHを3~14の範囲に調節する。また、スラリーのpHを4~8の範囲に調節してもよい。スラリーのpHが4よりも低い場合、スラリーの分散安定性が悪くなり、pHが8よりも大きい場合、強塩基性により研磨停止膜、例えば、ポリシリコン膜の研磨率が急増するおそれがある。なお、研磨用スラリーには、上記の物質に加えて、所望の特性若しくは必要に応じて各種の化学物質が更に添加される。

【実施例】

【0049】

以下、前記実施形態の研磨粒子及びスラリーを製造し、半導体基板に適用して研磨特性を評価した結果について説明する。

【0050】

(実験例及び比較例)

実験例の研磨粒子は、全体的には上記の製造方法に従い製造されるため、以下、これについて簡略に説明する。まず、セリウム(III-1)塩33.4gを超純水100gに混合してセリウム(III-1)水溶液を製造した。セリウム(III-2)塩8.99gを超純水100gに混合してセリウム(III-2)水溶液を製造した。セリウム(III-1)塩として酢酸セリウムを、且つ、セリウム(III-2)塩として塩化セリウムを用いた。セリウム(III-2)水溶液に36.67gの塩酸を添加してセリウム(III-2)水溶液のpHを調節した。次いで、セリウム(III-1)塩水溶液とセリウム(III-2)塩混合液を常温において混合してセリウム混合液、すなわち、前駆体溶液を製造した。一方、アンモニア40.550mlに超純水15gを不活性雰囲気下において容器に搬入した後、700rpmにて攪拌して塩基性溶液を製造した。容器内の塩基性溶液のpHが9以下に落ちないようにしながら、製造したセリウム混合液(前駆体溶液)を30分以内に徐々に滴下した。塩基性溶液にセリウム混合液を全て投入した後、不活性雰囲気下において700rpmにて10分間混合した。次いで、容器内の混合液をpH4以下の酸性に調節して反応を終えた。反応が終わった混合液を3KDa(Kilo Dalton)の気孔径のメンブレインフィルタを用いてろ過し、超純水を用いて数回洗浄して再分散させて、セリア研磨粒子を得た。この際、得られたセリア粒子の平均粒径は、約5nmであった。

【0051】

実験例のスラリーの製造過程は、通常のスラリーの製造過程と大差がないため、これについては簡略に説明する。まず、スラリーを製造する容器を準備し、容器に所望の量の超純水(DI Water)を投入し、このようにして製造されたセリア粒子を研磨粒子(研磨剤)として所定量、測定して投入し、均一に混合した。また、硝酸をpH調節剤として容器に投入してpHを調節した。これらの各物質の投入及び混合の順序は、特に限定されない。この実験例においては、セリア粒子がスラリーの総重量に対して1重量%含有されるように投入し、かつ、pHを6に調節した。前記成分に加えて、残余には、不可避的

に混入された不純物が含まれる。

【0052】

比較例の研磨粒子としては、従来の湿式法により製造された数十nmの粒径のセリア粒子を用いた。すなわち、比較例の研磨粒子としては、セリウム前駆体を用い、約85において熱処理して得た。この際、前駆体溶液の投入回数及び熱処理時間を調節して粒子径を調節した。それぞれ製造された平均粒径20nm(比較例1)、40nm(比較例2)、70nm(比較例3)のセリア粒子を用いてスラリーを製造した。各スラリーは、実験例の方法と同様にして製造し、各セリア粒子が各スラリーの総重量に対して1重量%含有されるようにし、かつ、pHを6に調節した。

【0053】

また、実験例及び比較例のスラリーを用いて絶縁膜を研磨し、傷付きの発生を観察した。まず、研磨を行う複数のウェーハを準備した。すなわち、シリコンウェーハの上にポリシリコン膜(poly-Si)とシリコン酸化膜(SiO₂)をそれぞれ3000及び5500の厚さに蒸着したウェーハを複数枚準備した。研磨装置としては、G&Pテック社製のpoli-300装置を用い、研磨パッドとしては、ローム・アンド・ハース社製のCMPパッドを用いた。また、下記の研磨条件下においてシリコン酸化膜ウェーハをそれぞれ60秒ずつ研磨した。ヘッドの圧力は193g/cm³であり、テーブル(スピンドルテーブル)及びキャリアの速度はそれぞれ93rpm及び87rpmであり、ポンピング速度(スラリーの流速)は100ml/分であった。

【0054】

図5は、実験例及び比較例のスラリーを用いて絶縁膜を研磨した結果を示す表である。同表に示すように、研磨条件を同様にし、シリコン酸化膜の研磨量を同量に調節したとき、比較例のスラリーは大きな傷付きを大量に発生させることが分かる。また、比較例において、研磨粒子の粒径を減少させると、傷付きの大きさ及び数が減少するが、十分に減らず、依然として大型の傷付きを多数含んでいた。これに対し、実験例のスラリーを用いて研磨した場合には傷付きの数が格段に減少し、発生した傷付きの大きさも比較例に比べて非常に小さかった。これにより、実験例のスラリーが微細デザインルールの半導体素子の製造に活用される場合、素子の動作特性及び信頼性が向上し、かつ、素子製造の生産性も向上する。

【0055】

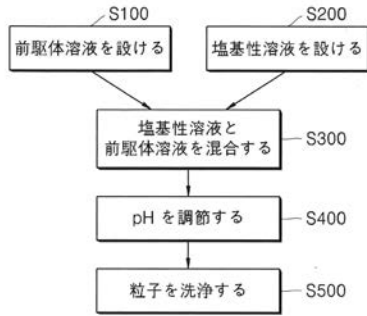
以上、本発明の技術的思想について前記実施形態に基づいて具体的に述べたが、前記技術的思想は本発明の説明のためのものであり、本発明の制限のためのものではないことに留意すべきである。なお、本発明の技術分野における当業者であれば、本発明の技術思想の範囲内において種々の実施形態に具体化可能であるということが理解できるはずである。

10

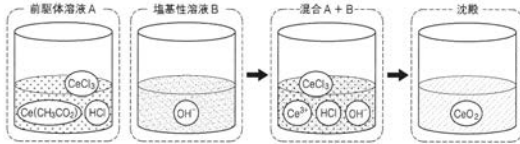
20

30

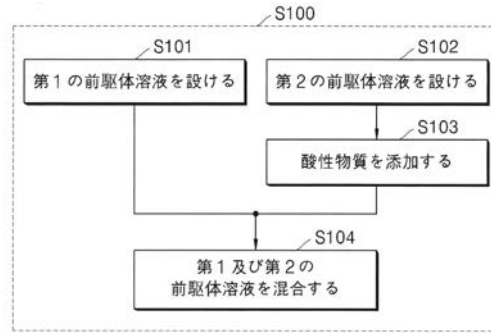
【 図 1 】



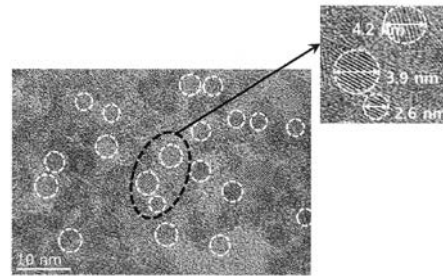
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】

	研磨粒子		pH	SiO ₂ 研磨量 [A]	傷付き			
	平均粒径	含量 [wt%]			最小の大きさ [μm]	最大の大きさ [μm]	平均的な大きさ [μm]	数 [ea/cm ²]
実験例	5 nm	1	6	797.3	7.88	552.12	243.03	52
比較例 1	20 nm				30.91	1531.51	340.23	149
比較例 2	40 nm				26.36	1716.36	627.27	280
比較例 3	70 nm				55.76	2046.67	673.13	507

フロントページの続き

Fターム(参考) 5F057 AA04 AA28 BA18 BA24 BB16 BB19 CA12 DA03 EA01 EA09
EA16 EA26 EA32