



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 23 666 T2 2005.11.17**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 056 816 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C09G 1/02**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 23 666.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP99/07166**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 959 933.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/37578**

(86) PCT-Anmeldetag: **21.12.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **29.06.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.12.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **09.02.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.11.2005**

(30) Unionspriorität:

36270798	21.12.1998	JP
33110799	22.11.1999	JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, ES, FR, GB, IE, IT, LI, NL

(73) Patentinhaber:

Showa Denko K.K., Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:

KIDO, Takanori, Shiojiri-shi, Nagano 399-6461, JP;
SANBAYASHI, Masayuki, Shiojiri-shi, Nagano
399-6461, JP; TSUJINO, Fumio, Shiojiri-shi,
Nagano 399-6461, JP; ICHIKAWA, Kagetaka,
Shiojiri-shi, Nagano 399-6461, JP

(74) Vertreter:

Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München

(54) Bezeichnung: **AUFSCHLÄMMUNG VON CERIUMOXID ZUM POLIEREN, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DIESER AUFSCHLÄMMUNG UND VERFAHREN ZUM POLIEREN MIT DIESER AUFSCHLÄMMUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Ceroxidaufschlammung zum Polieren, und insbesondere eine Ceroxidaufschlammung zum Polieren eines Glasgegenstands, wie bspw. einer Fotomaske oder einer Linse, oder eines Isolierfilms während eines Schritts bei der Herstellung einer Halbleitervorrichtung. Die Ceroxidaufschlammung der vorliegenden Erfindung gewährleistet eine hohe Polierate und eine bearbeitete Oberfläche mit sehr wenig Defekten. Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der Ceroxidaufschlammung und ein Verfahren zum Polieren mit der Aufschlammung.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Auf dem Gebiet der Herstellung der Halbleitervorrichtungen ist die Poliertechnik vorgeschlagen und ausgiebig untersucht worden, um eine Vielzahl von Punkten anzusprechen, wie zum Beispiel den Bedarf zur Erreichung einer Tiefenschärfe in einem Fotolithographieschritt, was zusammen mit einer Verbesserung des Integrationsgrads einer Halbleitervorrichtung und einer Erhöhung der Zahl der Schichten in einer Mehrschichtvorrichtung erforderlich ist.

[0003] Die Anwendung eines Polierverfahrens zur Herstellung einer Halbleitervorrichtung ist im Zusammenhang mit einem Planarisierungsschritt eines Isolierfilms/einer Isolierschicht am weitesten entwickelt worden. Bei diesem Polieren wird hauptsächlich eine alkalische Suspension, die durch Dispergieren von Quarzglas in Wasser erhalten wird, als Schleifmittel verwendet.

[0004] Mittlerweile ist ein Ceroxidschleifmittel in der Praxis zum Polieren eines Produkts wie beispielsweise einer Fotomaske oder einer Linse verwendet worden, und die Anwendung des Ceroxidschleifmittels wird zur Planarisierung eines Isolierfilms vorgeschlagen, der aus einem Material auf Siliciumdioxid-Basis hergestellt ist, was im Wesentlichen gleich Glas ist.

[0005] Die ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung (kokai) Nr. 5-326469 offenbart ein Verfahren zum Polieren eines Isolierfilms durch Verwendung einer Schleifmittelzusammensetzung, die Ceroxid enthält. Sie beschreibt auch, dass das Verfahren die Planarisierung von Stufen aufgrund der Konfiguration von Polysilicium oder einer anderen Verdrahtung oder Verbindung ermöglichte, wobei die Maximalgröße von Ceroxidteilchen unter Berücksichtigung der Minimierung der Erzeugung von Fehlern bevorzugt 4 µm oder weniger ist.

[0006] Die ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung (kokai) Nr. 6-216096 offenbart, dass die Verwendung von hochreinem Ceroxid, das ein anderes Spurenelement als Ce und O in einer Menge von 100 ppm oder weniger enthält, zur Vermeidung einer Verunreinigung eines Wafers vorteilhaft ist.

[0007] Das japanische Patent Nr. 2592401 offenbart das Polieren eines Isolierfilms mit Schleifkörnern, die in vorbestimmten Mengen Ceroxid "OPALINE" mit einer Teilchengröße von 300-500 nm, Quarzglas und Kieselhydrogel enthalten, um so eine hervorragende Oberflächenflachheit bereitzustellen.

[0008] Die ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung (Kohyo) Nr. 8-501768 offenbart, dass Submikrometer-Ceroxidteilchen durch ein Verfahren erhalten werden, welches zwei Schritte umfasst:

- (a) Bilden einer wässrigen Lösung, die ein wasserlösliches dreiwertiges Cersalz und ein Oxidationsmittel enthält, und
- (b) Altern der Lösung für vier Stunden oder länger, wobei die Lösung in einem flüssigen Zustand gehalten wird.

[0009] Die ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung (kokai) Nr. 8-153696 offenbart, dass ein organischer oder anorganischer Isolierfilm mit Ceroxidteilchen mit einer Kristallitgröße von 30 nm oder weniger oder 60 nm oder mehr poliert wird, während der pH einer Schleifmittellösung kontrolliert wird.

[0010] Die ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung (kokai) Nr. 9-82667 offenbart eine Schleifmittelzusammensetzung, die eine Vielzahl von Ceroxidteilchenkörnern mit durchschnittlichen Kristallitgrößen enthält, die voneinander verschieden sind.

[0011] Die ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung (kokai) Nr. 8-134435 offenbart, dass ein Schleifmittel, das in einem Herstellungsschritt einer Halbleitervorrichtung verwendet wird, ein Ceroxid mit einer durch-

schnittlichen Primärteilchengröße von 0,1 µm oder weniger enthält, gemessen unter einem SEM (Scanning Elektronenmikroskop).

[0012] Das japanische Patent Nr. 2746861 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Ultramikroteilchen aus Ceroxideinkristallen mit einer Teilchengröße von 10-80 nm, wobei Ultramikroteilchen bei der Herstellung einer Halbleitervorrichtung verwendet werden können.

[0013] Die ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung (kokai) Nr. 8-3541 offenbart eine Schleifmittelzusammensetzung zum präzisen Polieren, welche ein alkalisches Ceroxidsol enthält, welches eine organische Säure mit zwei oder mehr Carboxylgruppen aufweist. Die durchschnittliche Teilchengröße, gemessen durch ein dynamisches Lichtstreuungsverfahren, muss in den Bereich von 2 nm bis 200 nm fallen.

[0014] Die ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung (kokai) Nr. 8-81218 offenbart eine wässrige Dispersion von Ceroxidteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße, gemessen durch Verwendung einer Vorrichtung zur Messung der Teilchengrößenverteilung, basierend auf einer Zentrifugalsedimentation, von 0,03-5 µm, sowie ein Verfahren zur Herstellung der Dispersion. Die Dispersion ist auch zur Herstellung einer Halbleitervorrichtung verwendbar.

[0015] Ein Artikel in "Denshi Zairyo (Electronic Material)" 1997, Mai, S. 113, offenbart die grundlegende Poliereigenschaft von Ceroxid mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,5 µm, gemessen durch ein Laserbeugungsverfahren.

[0016] Wie oben beschrieben ist, ist ein Ceroxid enthaltendes Schleifmittel, das eine mögliche Verwendung bei der Planarisierung eines Isolierfilms findet, intensiv untersucht worden. Eine praktische Verwendung hiervon auf diesem Gebiet ist jedoch noch nicht erreicht worden. Dies beruht auf der Schwierigkeit, gleichzeitig eine Minimierung von Defekten auf einer oberflächenbehandelten Oberfläche und eine hohe Polierrate eines Isolierfilms, der typischerweise aus einem Siliciumdioxidfilm gebildet ist, zu erreichen.

[0017] Herstellungsverfahren für Ceroxid enthaltende Schleifmittel zum Polieren eines Isolierfilms in der Herstellung einer Halbleitervorrichtung, die untersucht wurden, werden grob in zwei Typen eingeteilt. Eines ist ein Brennverfahren, umfassend das Brennen einer Cerverbindung wie Cerkarbonat oder Ceroxalat, um Ceroxid zu erzeugen, und typischerweise Zerkleinern des erhaltenen Ceroxids, um die Teilchengröße zur Verwendung als Schleifmittel geeignet zu machen. Das andere ist ein Nasssyntheseverfahren, umfassend das Vermischen einer wässrigen Lösung einer wasserlöslichen Cerverbindung wie Cernitrat und einer wässrigen alkalischen Lösung wie wässriger Ammoniak, um so eine gelartige Aufschlammung zu erhalten, die Cerhydroxid enthält, und typischerweise Altern der erhaltenen Aufschlammung bei 80-300°C.

[0018] Die so hergestellte übliche Ceroxidaufschlammung weist eine Leitfähigkeit im entlüfteten Zustand (in dieser Beschreibung wird die Leitfähigkeit im entlüfteten Zustand einfach als "Leitfähigkeit" bezeichnet) von 400 µS/cm oder mehr auf (der Buchstabe "S" steht für die Einheit "Siemens"), typischerweise 600 µS/cm oder mehr, wenn die Aufschlammung eine Konzentration von 10 Gew.-% aufweist. Da die Korrelation zwischen der Leitfähigkeit einer Aufschlammung und der Polierrate nicht erkannt wurde, ist es schwierig, gleichzeitig eine Minimierung von Defekten auf einer oberflächenbehandelten Oberfläche und eine hohe Polierrate auf einem Isolierfilm zu erreichen, der typischerweise aus einem Siliciumdioxidfilm gebildet ist, wie oben beschrieben wurde.

[0019] Die Leitfähigkeit einer Aufschlammung nimmt mit der Konzentration einer in der Aufschlammung enthaltenen ionischen Substanz zu, und somit dient die Leitfähigkeit als Anzeiger für die Konzentration der ionischen Substanz. Eine herkömmliche Ceroxidaufschlammung enthält ionische Verunreinigungen, die von einer Ceroxidquelle stammen, und ionische Verunreinigungen werden während des Nasssyntheseverfahrens als Nebenprodukte erzeugt. Solche Verunreinigungen erhöhen die Leitfähigkeit der Aufschlammung. Weiterhin werden eine Vielzahl ionischer Substanzen, wie beispielsweise ein Dispersionsmittel und ein pH-Einstellmittel typischerweise zu einer Aufschlammung zum Polieren gegeben, und diese Additive erhöhen die Leitfähigkeit der Aufschlammung weiter.

[0020] Im Hinblick auf das Vorangehende ist Ziel der vorliegenden Erfindung, eine Ceroxidaufschlammung zum Polieren bereitzustellen, womit gleichzeitig eine hohe Polierrate und eine Minimierung von Defekten auf einer oberflächenbehandelten Oberfläche nach Polieren bis auf einen Wert, der eine praktische Verwendung erlaubt, erzielt wird.

Offenbarung der Erfindung

[0021] Die vorliegenden Erfinder haben ausgiebige Untersuchungen durchgeführt, um die oben beschriebenen Probleme zu lösen, und haben gefunden, dass die Probleme durch eine Verminderung der Konzentration einer in einer Aufschlämmung enthaltenen ionischen Substanz gelöst werden kann; d.h. durch ein Verminderung der Leitfähigkeit der Aufschlämmung.

[0022] Demgemäss beinhaltet die vorliegende Erfindung folgendes:

- (1) Eine Ceroxidaufschlämmung zum Polieren, welche in Wasser dispergiertes Ceroxid enthält, wobei die Aufschlämmung eine Leitfähigkeit von $30\text{c}\cdot\mu\text{S}/\text{cm}$ oder weniger aufweist, wenn die Konzentration von Ceroxid in der Aufschlämmung c Gew.-% ist.
- (2) Ceroxidaufschlämmung zum Polieren nach (1), wobei die Aufschlämmung eine Leitfähigkeit von $10\text{c}\cdot\mu\text{S}/\text{cm}$ oder weniger aufweist, wenn die Konzentration von Ceroxid in der Aufschlämmung c Gew.-% ist.
- (3) Ceroxidaufschlämmung zum Polieren nach (1) oder (2), wobei das Ceroxid eine Reinheit von 99 Gew.-% oder mehr hat.
- (4) Ceroxidaufschlämmung zum Polieren nach (1)-(3), wobei der spezifische Oberflächenbereich von Ceroxid, gemessen durch das BET-Verfahren, im Bereich von $5\text{ m}^2/\text{g}$ bis $100\text{ m}^2/\text{g}$ ist.
- (5) Ceroxidaufschlämmung zum Polieren nach (1)-(4), wobei die maximale Teilchengröße von Ceroxid $10,0\text{ }\mu\text{m}$ oder weniger beträgt, gemessen mit einem Verfahren zur dynamischen Lichtstreuung.
- (6) Verfahren zum Herstellen einer Ceroxidaufschlämmung zum Polieren, welche in Wasser dispergiertes Ceroxid enthält, wobei das Verfahren Stufen umfasst, in denen Ceroxid mit entionisiertem Wasser gewaschen wird und das auf diese Weise gewaschene Ceroxid in Wasser unter Bildung einer Aufschlämmung dispergiert wird, wobei die Leitfähigkeit der Aufschlämmung auf $30\text{c}\cdot\mu\text{S}/\text{cm}$ oder weniger kontrolliert wird, wenn die Konzentration von Ceroxid in der Aufschlämmung c Gew.-% ist.
- (7) Verfahren zum Herstellen einer Ceroxidaufschlämmung zum Polieren nach (6), wobei die Leitfähigkeit der Aufschlämmung auf $10\text{c}\cdot\mu\text{S}/\text{cm}$ oder weniger kontrolliert wird, wenn die Konzentration von Ceroxid in der Aufschlämmung c Gew.-% ist.
- (8) Verfahren zum Herstellen einer Ceroxidaufschlämmung zum Polieren, wobei die Aufschlämmung in Wasser dispergiertes Ceroxid enthält, wobei das Verfahren Stufen umfasst, in denen Ceroxid mit entionisiertem Wasser gewaschen wird, das gewaschene Produkt mit Wärme getrocknet wird, und das auf diese Weise gewaschene Ceroxid in Wasser unter Bildung einer Aufschlämmung dispergiert wird, wodurch die Leitfähigkeit der Aufschlämmung auf $30\text{c}\cdot\mu\text{S}/\text{cm}$ oder weniger kontrolliert wird, wenn die Konzentration von Ceroxid in der Aufschlämmung c Gew.-% ist.
- (9) Verfahren zum Herstellen einer Ceroxidaufschlämmung zum Polieren nach (8), wobei die Leitfähigkeit der Aufschlämmung auf $10\text{c}\cdot\mu\text{S}/\text{cm}$ oder weniger kontrolliert wird, wenn die Konzentration des Ceroxids in der Aufschlämmung c Gew.-% ist.
- (10) Polierverfahren, welches das Polieren eines zu polierenden Gegenstandes unter Einsatz der Ceroxidaufschlämmung zum Polieren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 umfasst.
- (11) Polierverfahren nach (10), wobei der zu polierende Gegenstand ein Isolierfilm/eine Isolierschicht in einer Halbleitervorrichtung ist.
- (12) Polierverfahren nach (11), wobei die Isolierschicht auf Siliciumoxid basiert und durch Polieren planarisiert wird.

Beste Ausführungsform der Erfindung

[0023] Es besteht keine besondere Beschränkung bezüglich des in der vorliegenden Erfindung verwendeten Ceroxids, und das Ceroxid kann ein solches sein, das durch ein bekanntes Verfahren hergestellt wird, wie beispielsweise das oben beschriebene Brennverfahren oder Nasssyntheseverfahren.

[0024] Das Ceroxid per se weist bevorzugt eine Reinheit von 99 Gew.-% oder mehr auf. Wenn die Reinheit des Ceroxids niedrig ist, wird eine Verunreinigung einer Halbleitervorrichtung mit einer metallischen Verunreinigung, die aus den restlichen Ceroxid-Schleifmittelteilchen stammt, nicht minimiert, nachdem die Halbleitervorrichtung mit einem Ceroxidschleifmittel poliert und gewaschen wurde.

[0025] Um die Polierrate eines Isolierfilms zu gewährleisten, weisen die Ceroxidteilchen bevorzugt einen spezifischen Oberflächenbereich nach BET von $100\text{ m}^2/\text{g}$ oder weniger, bevorzugter $50\text{ m}^2/\text{g}$ oder weniger auf, während zur sicheren Verhinderung der Bildung von Defekten die Ceroxidteilchen bevorzugt einen spezifischen Oberflächenbereich nach BET von $5\text{ m}^2/\text{g}$ oder mehr, bevorzugter $8\text{ m}^2/\text{g}$ oder mehr, aufweisen.

[0026] Zusätzlich weisen die Ceroxidteilchen bevorzugt eine maximale Teilchengröße, gemessen durch ein

dynamisches Lichtstreuungsverfahren, von 10,0 μm oder weniger, bevorzugter 5,0 μm oder weniger, noch bevorzugter 2,0 μm oder weniger, auf, um eine Defektbildung sicher zu verhindern.

[0027] Die Ceroxidaufschlammung zum Polieren der vorliegenden Erfindung weist eine Leitfähigkeit von $30\text{c}\cdot\mu\text{S}/\text{cm}$ oder weniger, bevorzugt $10\text{c}\cdot\mu\text{S}/\text{cm}$ oder weniger, auf, wenn die Konzentration der Aufschlammung c Gew.-% beträgt.

[0028] Während der Messung der Leitfähigkeit einer Aufschlammung muss die Aufschlammung ausreichend entlüftet sein, um eine Schwankung der Leitfähigkeit aufgrund eines gelösten Gases wie Kohlenstoffdioxid zu verhindern. Eine Entlüftung kann durch Einblasen mit einem Inertgas wie N_2 durchgeführt werden.

[0029] Die Ceroxidaufschlammung zum Polieren der vorliegenden Erfindung kann als solche oder verdünnt mit einer wässrigen Lösung verwendet werden. Wenn eine Aufschlammung beispielsweise eine Ceroxidkonzentration von 10 Gew.-% aufweist, weist die Aufschlammung eine Leitfähigkeit von $300\mu\text{S}/\text{cm}$ oder weniger auf, bevorzugt $200\mu\text{S}/\text{cm}$ oder weniger, bevorzugter $100\mu\text{S}/\text{cm}$ oder weniger.

[0030] Obwohl die Leitfähigkeit einer Aufschlammung als Anzeiger für die Reinheit der Oberfläche von Ceroxidteilchen dient, muss die Konzentration von Ceroxid in der Aufschlammung berücksichtigt werden. Im Allgemeinen ist, wenn eine Aufschlammung mit ionisiertem Wasser verdünnt wird, die Verdünnung der Aufschlammung umgekehrt proportional zur Leitfähigkeit der Aufschlammung. Wenn somit die Konzentration von Ceroxid in der Aufschlammung c Gew.-% beträgt, sollte die Leitfähigkeit $30\text{c}\cdot\mu\text{S}/\text{cm}$ oder weniger betragen, bevorzugt $20\text{c}\cdot\mu\text{S}/\text{cm}$ oder weniger, bevorzugter $10\text{c}\cdot\mu\text{S}/\text{cm}$ oder weniger.

[0031] Wenn die Leitfähigkeit $30\text{c}\cdot\mu\text{S}/\text{cm}$ überschreitet, bedeckt eine als Verunreinigung wirkende ionische Substanz die Oberfläche der Ceroxidteilchen, sodass die Poliereigenschaft der Ceroxidteilchen beeinflusst und die Polierate vermindert wird.

[0032] Die Aufschlammung weist bevorzugt eine Ceroxidkonzentration von 0,1 – 30 Gew.-% während der tatsächlichen Anwendung auf. Wenn die Konzentration weniger als 0,1 Gew.-% beträgt, ist die Polierate bzw. Poliergeschwindigkeit minderwertig, wohingegen wenn die Konzentration 30 Gew.-% überschreitet, ein der Konzentrationszunahme entsprechender Effekt nicht erreicht wird, sodass eine solche Aufschlammung wirtschaftlich nachteilig ist.

[0033] Obwohl die von den vorliegenden Erfindern entdeckte Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Polierate nicht vollständig aufgeklärt wurde, vermuten die Erfinder bezüglich dieser Beziehung folgendes:
Der angenommene Grund, warum Siliciumdioxidmaterial durch Verwendung von Ceroxid wirksam poliert werden kann, liegt darin, dass das Polieren auf einer Wechselwirkung oder chemischen Reaktion zwischen der Oberfläche der Ceroxidteilchen und der zu polierenden Oberfläche beruht, was weithin akzeptiert wird. Wenn daher die Oberfläche von Ceroxidteilchen rein ist, sollte eine hohe Polierate erreicht werden. In einer herkömmlichen Ceroxidaufschlammung ist die Oberfläche von Ceroxidteilchen jedoch mit der oben beschriebenen ionischen Verunreinigung verunreinigt, sodass angenommen wird, dass die von Ceroxid bereitgestellte Polierfähigkeit gehemmt ist. Im Gegensatz dazu wird in der vorliegenden Erfindung die Leitfähigkeit einer Aufschlammung unter einen bestimmten Wert kontrolliert, um so die Verunreinigung der Oberfläche von Ceroxidteilchen auf einen vorbestimmten Wert zu drücken. Somit werden durch die Ceroxidteilchen eine ausreichende Polierfähigkeit und eine höhere Polierate bereitgestellt als durch herkömmliche Ceroxidaufschlammungen bereitgestellt wird.

[0034] Das Verfahren zur Herstellung der Ceroxidaufschlammung zum Polieren wird im Folgenden beschrieben.

[0035] Die Ceroxidaufschlammung der vorliegenden Erfindung weist eine auf den oben beschriebenen Wert kontrollierte oder geringere Leitfähigkeit auf, was durch Entfernen einer ionischen Substanz erreicht wird, d.h. durch ausreichendes Waschen von Ceroxid mit entionisiertem Wasser. Beispielsweise wird das Waschen in den Stufen des Dispergierens von Ceroxidteilchen in entionisiertem Wasser und Lösen einer ionischen Substanz in dem Wasser durchgeführt; Abtrennen von Ceroxid aus dem Wasser durch ein Verfahren wie Ultrafiltration, Filterpressen oder Zentrifugationssedimentation; und Zugabe von entionisiertem Wasser zu dem so abgetrennten Ceroxid, um die ionische Substanz wie oben beschrieben aus dem System zu entfernen. Entionisiertes Wasser wird wahlweise zu dem so abgetrennten Ceroxid gegeben, und der obige Schritt kann wiederholt werden. In den Schritten eingesetztes entionisiertes Wasser weist bevorzugt eine Leitfähigkeit von 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ oder weniger auf.

[0036] Das so gewaschene Ceroxid kann mit Hitze getrocknet werden, und entionisiertes Wasser wird wieder dazugegeben, um eine Aufschlammung zu bilden. Beispiele des Verfahrens zum Trocknen beinhalten das Verdampfen der Aufschlammung nach Waschen bis zur Trockene; weiterhin Erhitzen des oben durch Verdampfen getrockneten Produkts; und Trocknen unter Hitzeinwirkung von Ceroxidteilchen, die durch Filtration etc. im Anschluss an das Waschen abgetrennt wurden. Die Heiztemperatur beträgt ungefähr 100-300°C. Trocknen unter Hitze bewirkt die Entfernung flüchtiger ionischer Substanzen wie beispielsweise organischer Substanzen.

[0037] Nach Entfernen einer ionischen Substanz aus dem System wie oben beschrieben, wird eine Ceroxid-aufschlammung zum Polieren durch Einstellung der Konzentration des Ceroxids hergestellt. Die Aufschlammung kann eine hohe Konzentration eines Ceroxids für eine spätere Verdünnung mit Wasser oder einer wässrigen Lösung vor Verwendung aufweisen, oder kann eine Konzentration für die Verwendung aufweisen.

[0038] Wenn die Aufschlammung unter Verdünnung verwendet wird, ist es am bevorzugtesten, mit entionisiertem Wasser zu verdünnen. Die Aufschlammung kann aber alternativ mit einer wässrigen Lösung verdünnt werden, die eine Vielzahl ionischer oder nichtionischer Substanzen enthalten kann, oder andere feste Schleifmittelteilchen als die Ceroxidteilchen können auch zweckgemäß zugegeben werden, solange die bevorzugten Wirkungen der vorliegenden Erfindung realisiert werden. Wenn die Aufschlammung mit einer wässrigen Lösung verdünnt wird, die eine ionische Substanz enthält, wird die Leitfähigkeit der verdünnten Aufschlammung so eingestellt, dass sie nicht außerhalb des Bereichs gemäß der Erfindung fällt.

[0039] Beispiele des durch die Ceroxidaufschlammung der vorliegenden Erfindung zu polierenden Materials beinhalten ein Glasprodukt wie eine Fotomaske oder eine Linse und einen Isolierfilm/eine Isolierschicht, der/die in einem Herstellungsschritt einer Halbleitervorrichtung gebildet wird. Insbesondere wenn der Isolierfilm aus Siliciumdioxid oder dergleichen gebildet wird, können hervorragende Polierergergebnisse erzielt werden. Die Isolierschicht kann SiO_x sein, gebildet durch CVD, PVD, spin-on-glas (SOG) etc., die auf dem Gebiet der Halbleitervorrichtungen bekannt sind.

[0040] Das Polieren wird auf übliche Weise durchgeführt. Beispielsweise wird die Aufschlammung zwischen ein zu polierendes Material und ein Polierkissen gebracht, und das Material wird rotiert.

Beispiele

[0041] Die vorliegende Erfindung wird nun ausführlich durch Beispiele beschrieben, was nicht als die Erfindung darauf einschränkend angesehen werden sollte.

Beispiel 1

[0042] Ceroxid mit einer Reinheit von 99,95 Gew.-% wurde in einem Nylontopf durch Verwendung von Nylonkugellchen zerkleinert, um so ein Ceroxidpulver mit einem spezifischen Oberflächenbereich nach BET von 12 m^2/g zu erhalten. Das Pulver wurde in entionisiertem Wasser (Leitfähigkeit: 0,05 $\mu\text{S}/\text{cm}$) dispergiert, um so eine Suspensionsaufschlammung herzustellen. Die Konzentration an Ceroxid in der Aufschlammung betrug 17 Gew.-%. Die Leitfähigkeit der Ceroxidaufschlammung betrug 220 $\mu\text{S}/\text{cm}$, gemessen durch Verwendung eines Leitfähigkeitsmessgerät (Typ ES-12, Produkt von Horiba, Ltd.).

[0043] Die Aufschlammung wurde durch Zentrifugationssedimentation aufgetrennt. Anschließend wurde der Überstand entfernt, und entionisiertes Wasser wurde zu dem Sediment gegeben. Das Verfahren wurde wiederholt, um so eine Aufschlammung mit einer Ceroxidkonzentration von 10 Gew.-% und einer Leitfähigkeit von 45 $\mu\text{S}/\text{cm}$ zu erhalten. Die maximale Teilchengröße, gemessen durch ein dynamisches Lichtströmungsverfahren (Microtrack particle size analyzer UPA 9340) betrug 0,9 μm .

[0044] Die so erhaltenen Aufschlammung wurde mit entionisiertem Wasser bis auf eine 10-fache Verdünnung verdünnt, um so eine Aufschlammung mit einer Ceroxidkonzentration von 1 Gew.-% und einer Leitfähigkeit von 4,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ zu erhalten. Die Poliereigenschaft der Aufschlammung auf einem Siliciumdioxidfilm wurde auf die unten beschriebene Weise bewertet.

(Polierbedingungen)

Zu polierendes Teststück:

[0045] Ein Siliciumdioxidfilm (Dicke etwa 1 μm), gebildet auf einem Silicium-Wafer (6 Inch \varnothing , Dicke 625 μm) mittels thermischer Oxidation.

Kissen: Zweischichtiges Polierkissen für LSI-Vorrichtungen (IC 1000/Suba 400, Produkt von Rodel).

Poliergerät: Einseitiges Poliergerät für LSI-Vorrichtungen (Modell SH-24, Tischplattengröße: 610 mm, hergestellt von Speedfam, Inc.)

Tischrotation: 70 UpM

Arbeitsdruck: 300 gf/cm² (2,94 N/cm²)

Aufschlammungszufuhrgeschwindigkeit: 100 ml/min

Polierdauer: 1 Min.

(Bewertungspunkte und Verfahren)

Poliergeschwindigkeit bzw. Polierrate:

[0046] Filmdickenmessvorrichtung (optisches Interferenzfarbverfahren), berechnet aus der Poliermenge geteilt durch die Polierzeit.

[0047] Defekte: Mikroskopische Beobachtung im Dunkelfeld (Brennweitengröße von $\times 200$), Beobachtung von 3% des Oberflächenbereichs auf dem Wafer, reduziert/bezogen auf die Anzahl der erkannten Defekte pro Oberfläche.

[0048] Die Ergebnisse des obigen Poliertests zeigten, dass die Polierrate bis zu 6130 Ångstrom/Minute betrug, und die Zahl der erkannten Defekte zwei betrug, was hervorragend ist, da dies 67/Oberfläche entspricht.

Beispiel 2

[0049] Eine in Beispiel 1 hergestellte Aufschlammung mit einer Konzentration an Ceroxid von 10 Gew.-% und einer Leitfähigkeit von 45 $\mu\text{S/cm}$ wurde in einem Porzellanmörtel bis zur Trockenheit verdampft. Das getrocknete Produkt wurde bei 200°C weiter getrocknet, um so Wasser und flüchtige Substanzen zu entfernen. Der erhaltene getrocknete Feststoff wurde in einem Achtmörser zerkleinert und in ionisiertem Wasser suspendiert. Die Suspension wurde 30 Minuten einer Ultraschallbehandlung unterzogen, um eine Aufschlammung mit einer Ceroxidkonzentration von 10 Gew.-% herzustellen. Die Aufschlammung wies eine Leitfähigkeit von 22 $\mu\text{S/cm}$ und eine maximale Teilchengröße von 1,7 μm , gemessen durch ein dynamisches Lichtstreuungsverfahren, auf.

[0050] Die so erhaltene Aufschlammung wurde mit entionisiertem Wasser bis auf eine 10-fache Verdünnung verdünnt, um so eine Aufschlammung mit einer Ceroxidkonzentration von 1 Gew.-% und einer Leitfähigkeit von 1,9 $\mu\text{S/cm}$ zu erhalten. Die Poliereigenschaft der Aufschlammung auf einem Siliciumdioxidfilm wurde auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben bewertet. Die Ergebnisse zeigten, dass die Polierrate bis zu 7810 Ångstrom/Min. betrug, und die Anzahl der erkannten Defekte 67/Oberfläche betrug, was hervorragend war.

Beispiel 3

[0051] Eine in Beispiel 1 hergestellte Aufschlammung mit einer Ceroxidkonzentration von 17 Gew.-% und einer Leitfähigkeit von 220 $\mu\text{S/cm}$, wurde mit entionisiertem Wasser verdünnt, um so eine Aufschlammung mit einer Ceroxidkonzentration von 10 Gew.-% zu erhalten. Die Aufschlammung wies eine Leitfähigkeit von 160 $\mu\text{S/cm}$ und eine maximale Teilchengröße von 0,9 μm auf, gemessen durch ein dynamisches Lichtstreuungsverfahren.

[0052] Die so erhaltene Aufschlammung wurde mit entionisiertem Wasser weiter bis auf eine 10-fache Verdünnung verdünnt, um so eine Aufschlammung mit einer Ceroxidkonzentration von 1 Gew.-% und einer Leitfähigkeit von 16 $\mu\text{S/cm}$ zu erhalten. Die Poliereigenschaft der Aufschlammung auf einem Siliciumdioxidfilm wurde auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben bewertet. Die Polierrate betrug 5.100 Ångstrom/Min., die Zahl der detektierten Defekte betrug aber 67/Oberfläche, was zufriedenstellend war.

Vergleichsbeispiel 1

[0053] Auf ähnliche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde Ceroxid mit einer Reinheit von 99,95 Gew.-% in einem Nyloptopf unter Verwendung von Nylonbällchen zerkleinert, um so ein Ceroxidpulver mit einem spezifischen Oberflächenbereich nach BET von 12 m²/g zu erhalten. Das Pulver wurde in entionisiertem Wasser dispergiert, um so eine Ceroxidaufschlammung mit einer Konzentration von 1 Gew.-% herzustellen. Die Aufschlammung wies eine Leitfähigkeit von 40 µS/cm auf, sowie eine maximale Teilchengröße von 0,9 µm, gemessen durch ein dynamisches Lichtstreuungsverfahren. Die Poliereigenschaft der Aufschlammung gegenüber einem Siliciumdioxidfilm wurde auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben bewertet. Die Polierate betrug 4.200 Ångström/Min., was im Vergleich mit derjenigen der Aufschlammung der vorliegenden Erfindung niedrig war. Die Anzahl der detektierten Defekte betrug jedoch 67/Oberfläche, was zufriedenstellend war.

Vergleichsbeispiel 2

[0054] Eine Quarzglasaufschlammung (SC-1, Produkt von Cabot, 30 Gew.-%) wurde mit entionisiertem Wasser verdünnt, um so eine Aufschlammung mit einer Ceroxidkonzentration von 10 Gew.-% und einem pH von 10,3 zu erhalten. Die Aufschlammung wies eine Leitfähigkeit bis zu 900 µS/cm auf, da sie KOH enthielt, welches als pH-Einstellmittel diente. Die Aufschlammung wies eine maximale Teilchengröße von 0,5 µm auf, gemessen durch ein dynamisches Lichtstreuungsverfahren.

[0055] Die Poliereigenschaft der Aufschlammung gegenüber einem Siliciumdioxidfilm wurde auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben bewertet. Die Polierate war so niedrig wie 1.300 Ångström/Min. Die Anzahl der detektierten Defekte betrug jedoch 67/Oberfläche, was zufriedenstellend war.

[0056] Die Ergebnisse der Beispiele 1, 2 und 3 und der Vergleichsbeispiele 1 und 2 sind in Tabelle 1 gezeigt.

[Tabelle 1]

	Schleifmittel	Konzentration an Schleif- mittel (Gew.-%)	Leitfähig- keit (µS/cm)	Max. Teilchen- größe (µm)	Polierate (Å/min)	Defekte (/Ober- fläche)
Bsp. 1	Ceroxid	1	4,3	0,9	6130	67
Bsp. 2	Ceroxid	1	1,9	1,7	7810	67
Bsp. 3	Ceroxid	1	16	0,9	5100	67
Vergl.- bsp. 1	Ceroxid	1	40	0,9	4200	67
Vergl.- bsp. 2	Silicium- dioxid	10	900	0,5	1300	67

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0057] Die Ceroxidaufschlammung zum Polieren der vorliegenden Erfindung ist in der Industrie verwendbar, einschließlich insbesondere in der Halbleitervorrichtungsherstellung, da sie eine oberflächenbehandelte Oberfläche mit sehr wenig Defekten gewährleistet, selbst wenn beim Polieren eines Glasgegenstands wie einer Fotomaske oder einer Linse sowie beim Polieren eines Isolierfilms während eines Herstellungsschritts von Halbleitervorrichtungen ein Polieren bei hoher Polierate durchgeführt wird.

Patentansprüche

1. Ceroxidaufschlammung zum Polieren, welche in Wasser dispergiertes Ceroxid enthält, wobei die Aufschlammung eine Leitfähigkeit von 30c-µS/cm oder weniger hat, wenn die Konzentration von Ceroxid in der Aufschlammung c Gew.-% ist.

2. Ceroxidaufschlammung zum Polieren nach Anspruch 1, wobei die Aufschlammung eine Leitfähigkeit von $10\text{c}\cdot\mu\text{S}/\text{cm}$ oder weniger hat, wenn die Konzentration von Ceroxid in der Aufschlammung c Gew.-% ist.
3. Ceroxidaufschlammung zum Polieren nach Anspruch 1, wobei Ceroxid eine Reinheit von 99 Gew.-% oder mehr hat.
4. Ceroxidaufschlammung zum Polieren nach Anspruch 1, wobei die spezifische Oberfläche von Ceroxid, gemessen durch das BET-Verfahren, im Bereich von $5\text{ m}^2/\text{g}$ bis $100\text{ m}^2/\text{g}$ ist.
5. Ceroxidaufschlammung zum Polieren nach Anspruch 1, wobei die maximale Teilchengröße von Ceroxid $10,0\text{ }\mu\text{m}$ oder weniger, gemessen mit einem Verfahren zur dynamischen Lichtstreuung, ist.
6. Verfahren zum Herstellen einer Ceroxidaufschlammung zum Polieren, welche in Wasser dispergiertes Ceroxid enthält, wobei das Verfahren die Stufen umfaßt, in denen Ceroxid mit entionisiertem Wasser gewaschen wird und das auf diese Weise gewaschene Ceroxid in Wasser unter Bildung einer Aufschlammung dispergiert wird, wobei die Leitfähigkeit der Aufschlammung auf $30\text{c}\cdot\mu\text{S}/\text{cm}$ oder weniger kontrolliert wird, wenn die Konzentration von Ceroxid in der Aufschlammung c Gew.-% ist.
7. Verfahren zum Herstellen einer Ceroxidaufschlammung zum Polieren nach Anspruch 6, wobei die Leitfähigkeit der Aufschlammung auf $10\text{c}\cdot\mu\text{S}/\text{cm}$ oder weniger kontrolliert wird, wenn die Konzentration von Ceroxid in der Aufschlammung c Gew.-% ist.
8. Verfahren zum Herstellen einer Ceroxidaufschlammung zum Polieren, welche in Wasser dispergiertes Ceroxid enthält, wobei das Verfahren die Stufen umfaßt, in denen Ceroxid mit entionisiertem Wasser gewaschen wird, das gewaschene Produkt durch Erwärmen getrocknet wird und das auf diese Weise gewaschene Ceroxid in Wasser unter Bildung einer Aufschlammung dispergiert wird, wodurch die Leitfähigkeit der Aufschlammung auf $30\text{c}\cdot\mu\text{S}/\text{cm}$ oder weniger kontrolliert wird, wenn die Konzentration von Ceroxid in der Aufschlammung c Gew.-% ist.
9. Verfahren zum Herstellen einer Ceroxidaufschlammung zum Polieren nach Anspruch 8, wobei die Leitfähigkeit der Aufschlammung auf $10\text{c}\cdot\mu\text{S}/\text{cm}$ oder weniger kontrolliert wird, wenn die Konzentration des Ceroxids in der Aufschlammung c Gew.-% ist.
10. Polierverfahren, welches das Polieren eines zu polierenden Gegenstandes unter Einsatz der Ceroxidaufschlammung zum Polieren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 umfaßt.
11. Polierverfahren nach Anspruch 10, wobei der zu polierende Gegenstand ein Isolierfilm in einer Halbleitervorrichtung ist.
12. Polierverfahren nach Anspruch 11, wobei die Isolierschicht auf Siliciumoxid basiert und durch das Polieren ebenflächig gemacht wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen