

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 17 年 8 月 11 日 (2005.8.11)

【公表番号】特表 2001-507739(P2001-507739A)

【公表日】平成 13 年 6 月 12 日 (2001.6.12)

【出願番号】特願平 10-530138

【国際特許分類第 7 版】

C 0 9 K 3/14

H 0 1 L 21/304

【F I】

C 0 9 K 3/14 5 5 0 Z

C 0 9 K 3/14 5 5 0 D

H 0 1 L 21/304 6 2 2 D

【手続補正書】

【提出日】平成 16 年 12 月 20 日 (2004.12.20)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】補正の内容のとおり

【補正方法】変更

【補正の内容】

手 続 補 正 書

平成16年12月20日 /

特許庁長官 小 川 洋 殿

1. 事件の表示

平成10年特許願第530138号 /

2. 補正をする者

名称 キャボット マイクロエレクトロニクス / コーポレイション /

3. 代 理 人

住所 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル

青和特許法律事務所 電話 03-5470-1900

氏名 弁理士(7751) 石 田 敬



4. 補正対象書類名

明細書及び請求の範囲



5. 補正対象項目名

明細書及び請求の範囲

6. 補正の内容

- (1) 明細書を別紙の通り補正する。
- (2) 請求の範囲を別紙の通り補正する。

7. 添付書類の目録

- | | |
|-----------|-----|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 請求の範囲 | 1 通 |



明 細 書

酸化物CMPのための組成物

発明の背景

1. 発明の分野

本発明は、半導体の集積回路基板のための化学機械的研磨スラリーに関する。詳しくは、本発明は、二酸化ケイ素の大きい除去速度と窒化ケイ素の小さい除去速度とが同一基板について要求される、化学機械的研磨に特に適当な独特の化学的特性を有するCMPスラリーである。

2. 関係する技術の説明

集積回路（IC）は、シリコン基板の中または上に形成された数百万の能動デバイスから構成されている。能動デバイスは機能的回路および構成部分を形成する。次いで、多重レベルの金属化相互接続およびバイア（v i a）を使用して、これらのデバイスは接続される。相互接続の構造は、通常、第1層の金属化、相互接続プラグ、金属化の第2層、および時にはそれらのそれぞれの相互接続をもつ第3またはそれ以上の金属化層を有する。層間誘電体（ILD）、例えば、ドーブおよびアンドーブの SiO_2 を使用して、異なるレベルの相互接続を電氣的に絶縁する。

浅いトレンチ絶縁（STI）は、IC製造プロセスにおいて所定の層でデバイスを絶縁する技術である。STIプロセスにおいて、熱的に成長させた酸化物上に窒化ケイ素を析出させる。窒化物の析出後、マスクを使用して基板の中に浅いトレンチをエッチングする。次いで酸化物層をトレンチの中に析出させて、トレンチが絶縁された誘電体の区域を形成するようにし、この区域はチップにおいてデバイスを絶縁する作用をし、こうして能動デバイスの間のクロストークを減少させる。次のレベルの金属化のために、過剰の析出された酸化物を研磨除去し、そしてトレンチを平坦化させなくてはならない。窒化ケイ素をシリコンに適用して、マスクされたケイ素酸化物がデバイスから研磨除去されるのを防止する。

典型的な機械的研磨プロセスにおいて、基板を回転する研磨パッドと直接接触させて配置する。キャリアで基板の裏側に圧力を加える。研磨プロセスの間に、パッドおよびテーブルは回転し、その間基板の背面に対して下方の力を維持する。普通に「CMPスラリー」と呼ばれる、研磨および化学的に反応性の溶液を研磨の間にパッド上に適用する。スラリー中の化学物質および研磨粒子は、研磨されるウェハとの相互作用により、研磨プロセスを開始する。スラリーがウェハ／パッドの界面に供給されるとき、基板に関するパッドの回転運動により、研磨プロセスは促進される。必要な量の薄層物質が除去されることによって、最終の所望のフィルム厚さが達成されるまで、この方法において研磨を続ける。

酸化物を研磨するとき、使用するスラリーは、酸化物層に対して大きい除去速度を有し、かつCMPの間に暴露されることがある他の層、例えば、窒化ケイ素に対して小さい除去速度を有することが望ましい。研磨スラリーは、特定の薄層物質に対して選択的な所望の研磨範囲において有効な研磨を提供すると同時に、表面の不完全性、欠陥、エッチング、浸蝕および窒化ケイ素および他の停止層の除去を最小とするように調節されるべきである。

酸化物を研磨するために有用なCMPスラリーは、典型的には、アルカリ性または高いpHにおいて研磨材を含有する。これらのスラリーは、高いpHに効果的に緩衝化するために、水酸化カリウムまたは水酸化アンモニウムに頼る。これらのスラリーはシリカを大きい速度で研磨するが、また、窒化ケイ素を大きい速度で研磨する。典型的には、これらの除去速度の比、すなわち、選択率は、最大、約5／1のケイ素酸化物／窒化ケイ素である。窒化ケイ素の研磨のメカニズムは水性環境中の窒化物の酸化物への酸化的加水分解であると考えられる。アルカリ性pHにおいて、この酸化物および窒化物は同様に大きい速度でエッチングされる。こうして、望ましくないことには、現在のCMPスラリーは窒化ケイ素を許容されないほど大きい速度で研磨する。

米国特許第4,959,113号は、研磨組成物および金属表面を研磨する方法に関する。この研磨組成物は水性であり、金属酸化物および塩のような研磨添加剤を含有している。この組成物および方法は、大きい研磨速度および高品質の表面を提供する。

米国特許第5, 114, 437号は、金属表面のための研磨スラリーを開示しており、この研磨スラリーは、水、アルミ研磨剤および研磨促進剤を含有する。研磨促進剤としては、硝酸クロム（I I I）、硝酸ランタン（I I I）、硝酸アンモニウムセリウム（I I I）、又は硝酸ネオジムを用いることができる。このスラリーの目的は、迅速な研磨および高品質の表面である。

5/1の酸化物/窒化物より大きい選択率を有するCMPスラリーが半導体産業において要求されている。したがって、現在の製造の問題を克服し、処理量を増加しかつCMPプロセスのコストを減少するために、酸化物を大きい速度で選択的に除去すると同時に、窒化ケイ素の停止層を比較的無傷に残す、新規なCMPスラリーが要求されている。なぜなら、小さい選択性のプロセスであるので、製造的環境において使用するとき、ウェハのより薄い部分において一必然的に過度の研磨に悩まされ、そして窒化物の停止層は1またはそれより多い下に横たわる薄層への突破を防止しないであろうからである。

発明の要約

本発明は、二酸化ケイ素層を大きい速度で除去することができる、化学機械的研磨組成物である。

本発明は、また、窒化ケイ素フィルムの研磨を抑制する、化学機械的研磨組成物である。

さらに、本発明は、基板から二酸化ケイ素を選択的に除去すると同時に、基板に関連する窒化ケイ素層を本質的に無傷に残す、化学機械的研磨組成物を使用する方法である。

1つの態様において、本発明は、カルボン酸、塩および可溶性セリウム化合物を含んでなる化学機械的研磨組成物である。この組成物は、約3.0～約11、好ましくは約3.8～約5.5のpHを有し、そして層状基板から二酸化ケイ素を選択的に除去するために有用である。

他の態様において、本発明は、前述の化学機械的研磨組成物と、研磨材とを含んでなる化学機械的研磨スラリーであり。このスラリーは二酸化ケイ素フィルムの研磨に特に有用である。

なお他の態様において、本発明は、約3.0～約11のpHを有する水溶液中のカルボン酸、塩および可溶性セリウム化合物を含んでなる化学機械的研磨組成物を使用して、集積回路および半導体の製造の間に、窒化ケイ素フィルム層より優先的に酸化物のオーバーフィルを選択的に除去する方法である。

図面の簡単な説明

第1図は、pH／PETEOSの除去速度および酸化物の除去速度のプロットである。

現在の態様の説明

本発明は、カルボン酸、塩、および可溶性セリウムを含んでなり、約3～約11のpHを有する、化学機械的研磨組成物に関する。化学機械的組成物は単独で使用するか、あるいは金属酸化物の研磨材と組合わせてスラリーを形成することができる。本発明の組成物およびスラリーは、基板に関連する酸化物層、例えば、二酸化ケイ素層を大きい速度で研磨する。さらに、本発明の組成物は窒化ケイ素の研磨を抑制することが見出された。本発明は、また、本発明の組成物およびスラリーを使用して酸化物層を研磨する新規な方法に関する。

本発明の種々の好ましい態様の詳細を説明する前に、本明細書において使用する用語を定義する。「化学機械的組成物」は、基板の1またはそれより多い層を除去するために研磨パッドと組み合わせて使用することができる、少なくとも1種のカルボン酸、少なくとも1種の塩、および少なくとも1種の可溶性セリウム化合物の組合わせを意味する。用語「スラリー」または「化学機械的研磨スラリー」は、化学機械的研磨組成物と少なくとも1種の研磨材との組合わせを意味する。

本発明のCMPスラリーにおいて有用なカルボン酸は、一官能および二官能のカルボン酸およびそれらの塩を包含する。好ましくは、カルボン酸は、酢酸、アジピン酸、酪酸、カプリン酸、カプロン酸、カプリル酸、クエン酸、グルタル酸、グリコール酸、ギ酸、フマル酸、乳酸、ラウリン酸、リンゴ酸、マレイン酸、マロン酸、ミリスチン酸、シュウ酸、パルミチン酸、フタル酸、プロピオン酸、

ピルビン酸、ステアリン酸、コハク酸、酒石酸、吉草酸、2-（2-メトキシエトキシ）酢酸、2-〔2-（2-メトキシエトキシ）エトキシ〕酢酸、ポリ（エチレングリコール）ビス（カルボキシメチル）エーテル、およびそれらの塩を包含する、誘導体混合物を含む群から選択される。最も好ましいカルボン酸は酢酸である。

本発明の組成物において、カルボン酸はスラリーの10%超を構成することもできる。好ましい態様において、カルボン酸は本発明の組成物の中に約0.05～約10重量%の範囲の量で存在する。しかしながら、より好ましい態様において、カルボン酸は本発明の組成物の中に約0.1～約3重量%の範囲の量で存在する。

本発明の化学機械的組成物は塩を含むことができる。用語「塩」は、有機塩および無機塩、例えば、硝酸塩、リン酸塩、および硫酸塩を包含する、任意の水溶性塩を意味する。また、可溶性塩は、水中に部分的または限界的のみ溶解する塩も意味する。好ましい塩は硝酸塩である。

用語「硝酸塩」は硝酸を包含する。有用な硝酸塩は、下記式を有する組成物を包含する： $(M)_n(NO_3)_m$ 、式中、 n および m の双方は整数である。 $n=m$ であるとき、 M は1価でありそしてアルカリ土類金属、例えば、 Li 、 Na 、 K 、ならびに H 、 NH_4 または NR_4 であり、ここで R は1～10個またはそれ以上の炭素原子を有するアルキル基またはそれらの組み合わせであり、 NMe_4 、 NBu_4 およびその他を包含する。 $n \neq m$ であるとき、 M は多価のカチオンまたは金属または多価のカチオンと一価カチオンとの組み合わせである。1つの既知の好ましい硝酸塩は、硝酸アンモニウムセリウム、 $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ である。

塩は組成物の中に組成物の約0.05～約6重量%の量で存在することができる。塩は組成物の中に約0.1～約4重量%の範囲の量で存在することが最も好ましい。

本発明の化学機械的組成物は、少なくとも1種の可溶性セリウム化合物を含む。用語「可溶性セリウム」は、本発明の目的に対して、可溶性形態で添加されたセリウム、およびコロイド状または粉碎された粒子から溶解したセリウムの双方

を包含する。本発明の組成物において有用な可溶性セリウム化合物の非限定的例は、水酸化セリウム $(\text{Ce}(\text{OH})_4)$ の水和および非水和塩、硫酸アンモニウムセリウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、酢酸セリウム $\text{Ce}(\text{O}_2\text{CH}_3)_3$ 、硫酸セリウム $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、臭素酸セリウム $\text{Ce}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、臭化セリウム CeBr_3 、炭酸セリウム $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$ 、塩化セリウム CeCl_3 、シュウ酸セリウム $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、硝酸セリウム $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および任意の他の既知の可溶性セリウム化合物を包含する。好ましい可溶性セリウム化合物は、硝酸アンモニウムセリウム、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ である。可溶性セリウム化合物は、本発明の組成物の中に約 0.05 重量%～約 10.0 重量%、好ましくは約 0.1～約 4.0 重量%の範囲の量で存在する。

本発明の化学機械的組成物の好ましい態様は、塩および可溶性セリウム化合物の双方として硝酸アンモニウムセリウムを含む。他の可溶性硝酸セリウム塩は、可溶性セリウム化合物および塩の双方として本発明の組成物の中に混入することができる。硝酸アンモニウムセリウムは、本発明の組成物の中に、全体の組成物の約 0.05～約 6 重量%の範囲の量で存在することができる。硝酸アンモニウムセリウムのより好ましい範囲は、約 0.1～約 4.0 重量%である。

商業的に入手可能なセリアは、典型的には、溶解した Ce^{4+} イオンと Ce^{3+} イオンとの混合物を含有する。溶解したセリアは Ce^{4+} イオンの形態であることが好ましい。 Ce^{4+} を Ce^{3+} に酸化することができる酸化剤を本発明の組成物に添加すると、大きい酸化物の選択率および小さい窒化物の選択率を示す生成物を生成する。使用する酸化剤は、 Ce^{3+} より高い酸化電位をもたなくてはならない。好ましい酸化剤は過硫酸アンモニウムである。酸化剤は約 0.05～約 5.0 重量%の範囲の量において有用である。酸化剤は好ましくは約 0.1～約 2.0 重量%の範囲の量で存在する。

本発明の化学機械的組成物は、必要に応じて、少なくとも 1 種のキレート化剤を含むことができる。本発明の化学機械的組成物にキレート化剤を添加すると、本発明の組成物を使用して研磨される基板の浄化可能性が改良されることが見出された。キレート化剤はそうでなければウェハ上に析出するであろう組成物中の

遊離イオンと結合するので、基板の浄化可能性は増強されと考えられる。

有用なキレート化剤は、本発明の組成物中の遊離イオンに結合する任意のキレート化剤を包含する。有用なキレート化剤の例は、下記のことを包含するが、これらに限定されない：ポリカルボン酸、例えば、クエン酸、EDTA、トリエタノールアミン、およびベンゾニトリル、アジピン酸、マロン酸、シュウ酸、ホスホン酸、リン酸、およびそれらの塩。キレート化剤は、使用する場合、組成物の中に約0.05～約5.0重量%、好ましくは約0.1～約1.5重量%の量で存在すべきである。

本発明の化学機械的組成物は、単独で使用でき、または研磨材と組合せて用いて、化学機械的研磨「スラリー」を生じ得る。本発明の組成物とともに用いて有用な研磨材としては、金属酸化物研磨材が挙げられる。金属酸化物研磨材は、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、シリカ、セリアおよびその混合物を含めた群から選択され得る。さらに、有用な研磨材は、2つまたはそれ以上の金属酸化物の前駆体を混合し、混合金属酸化物研磨材の化学的混和物を生成して得られるものでよい。例えば、アルミナはシリカと同時生成されるかまたはアルミナ／シリカに併合され得る。

有用な金属酸化物研磨材は、高温法、例えばゾルーゲル、熱水またはプラズマ法を含めた当業者に既知のあらゆる技法により、あるいはヒュームドまたは沈降金属酸化物の製造方法により生成され得る。微粉碎または破砕金属酸化物研磨材も本発明のCMPスラリーに有用であり、従来の製造技法を用いるミル粉碎または磨砕、例えばジェットミル粉碎、ボールミル粉碎、ビーズミル粉碎、ならびに当業者に既知のその他のミル粉碎および微粉碎技術および方法により製造され得る。

本発明のCMPスラリーに適した好ましい研磨材は、シリカおよび酸化セリウム（セリア）であり、ヒュームドシリカが最も好ましい。その他の適切なシリカ研磨材は、ゾルーゲル、熱水、プラズマ法、火炎熱分解のような方法により、または金属酸化物を製造するためのその他の方法により作られる。

微粉碎研磨材も方法に適している。あらゆる微粉碎金属酸化物研磨材が、本発明のCMPスラリー用いられる。しかしながら、微粉碎酸化セリウムが好ましい

。酸化セリウム研磨材は、媒質ミル中で磨砕されて微粉碎セリアを生じる。元の酸化セリウム粒子は採掘酸化セリウムまたは沈降および焼成酸化セリウム、あるいはその組合せであり得る。磨砕は、ジェットミル粉碎またはボールミル粉碎によるような、あらゆる種類の磨砕またはミル粉碎装置を用いて、水性媒質中で成し遂げ得る。好ましい磨砕メカニズムは、イットリア正方晶系ジルコニア（Y T Z）またはケイ酸ジルコニウム媒質を用いた媒質ミル粉碎である。磨砕工程は、分散剤または立体安定剤を用い得る。

好ましい微粉碎金属酸化物研磨材は、狭い粒子サイズ分布を有し、中央値粒子サイズは約 $0.5 \mu\text{m}$ 未満である（即ち、集合粒子または単一粒子）。磨砕後、粒子は希釈され、濾過され得る。好ましくは、濾過後、微粉碎金属酸化物研磨材の粒子サイズは約 $40 \sim 1000 \text{ nm}$ 、好ましくは約 $100 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲である。好ましい微粉碎研磨材は、 $0.6 \mu\text{m}$ より大きい中央値粒子サイズを有する約 10 重量%未満の粒子を含有すべきである。

沈降酸化セリウムは、酸化物CMPに適した研磨材である。沈降酸化セリウム粒子は、セリウムの酢酸塩、炭酸塩および水酸化物ならびに硝酸塩を含めた種々の前駆体から作られる。沈降酸化セリウム粒子の中央値粒子サイズは約 10 nm から約 500 nm の範囲で、沈降酸化セリウム粒子の好ましいサイズは約 $30 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲である。

別の好ましい研磨材は、ヒュームドシリカである。ヒュームド金属酸化物の生成は周知の工程で、これは水素および酸素の火炎中での適切な供給原料蒸気（例えば、シリカ研磨材に関しては四塩化ケイ素）の加水分解を包含する。粗球形の溶融粒子は、燃焼工程で生成される。粒子の直径は工程パラメーターによって変わり、典型的には一次粒子と呼ばれるシリカまたは同様の酸化物のこれらの溶融球は、それらの接触点で衝突することにより互いに融合して、分枝化三次元鎖様集合体を形成する。集合体を破壊するのに必要な力は多大で、しばしば不可逆的である。冷却および収集中、集合体は、集合体の形成を引き起こす何らかの機械的もつれを生じ得るさらなる衝突を蒙る。

好ましい金属酸化物は、一般にBETと呼ばれるS. Brunauer, P. H. Emmet および I. Teller (J. Am. Chemical Soc

iet y, Volume 60, p. 309 (1938)) の方法から算出されるような表面積を有し、その値は約 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ ～約 $430 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは約 $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ ～約 $170 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲である。IC産業における厳しい純度要件のために、好ましい金属酸化物は高純度である必要がある。高純度とは、原料不純物および微量加工夾雑物のような供給源からの総不純物含量が典型的には1%未満、好ましくは0.01% (即ち100 ppm) 未満であることを意味する。

好ましい実施態様では、金属酸化物研磨材は、直径が約 1.0μ 未満の約99重量%の粒子を有する金属酸化物集合体から成り、平均集合体直径は約 $0.4 \mu \text{ m}$ 未満で、研磨材集合体自体の間のファンデルワール力に反発し、克服するのに十分な力を有する。このような金属酸化物研磨材は、研磨中の引っ掻き、ピット傷、ディボットおよびその他の表面の欠陥を最小限にするかまたは回避するのに有効であった。本発明の集合体サイズ分布は、透過型電子顕微鏡 (TEM) のような既知の技術を用いて確定され得る。平均集合体直径とは、TEM画像分析を用いた場合の、即ち集合体の横断面積を基礎にした、平均等価球直径のことを言う。金属酸化物粒子の表面ポテンシャルまたは水和力は、粒子間のファンデルワール引力に反発し、克服するのに十分でなければならない。

別の好ましい実施態様では、金属酸化物研磨材は、 $0.5 \mu \text{ m}$ (500 nm) 未満の粒子直径を有し、表面積が約 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ ～約 $250 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲である離散した金属酸化物粒子から成る。

本発明のCMPスラリーは、約2重量%～約25重量%の金属酸化物研磨材を、好ましくは約2重量%～約15重量%の金属酸化物研磨材を含む。

本発明のCMPスラリーに有用な金属酸化物研磨材は、約3%～約55%の固体、好ましくは30%～50%の固体を包含する金属酸化物の濃縮水性分散体として、研磨スラリーの水性媒質中に混入される。金属酸化物の水性分散体は、金属酸化物研磨材を適切な媒質、例えば脱イオン水に徐々に添加するといったような従来の技法を用いて生成されて、コロイド分散体を生じる。分散体は、典型的には、当業者に既知の高剪断混合条件をそれらに施すことにより完成される。

本発明のCMPスラリーに有用な研磨材は、前記の研磨材の混合物であり得る。

。例えば、沈降酸化セリウム、微粉碎酸化セリウム（セリアとも呼ばれる）およびヒュームドシリカは、本発明のCMPスラリー中に混入され得た。研磨材のその他の組合せも、CMPスラリーに有用である。さらに、研磨材の混合物はある研磨材と別の研磨材とをあらゆる相対的割合で含み得る。例えば、約5～100重量%の前記の微粉碎酸化物研磨材と約0～約95重量%の沈降研磨材との組合せは、STI用途におけるCMPスラリー研磨材として有効であることが判明した。

約1.5のpHで販売されている市販の沈降酸化セリウムは、CMPスラリーとして有効でない。しかしながら、市販のスラリーのpHを有意に増大して約3.5にするとSTI研磨に有用なCMPスラリーとなる、ということを我々は発見した。さらに、意外なことに、前記の組成およびpHを有するCMPスラリーは高酸化物層除去速度および低窒化物層除去速度を示す、ということを我々は発見した。

本発明のCMPスラリーは有効な約3.0～約11.0のpHを有さねばならない。さらに好ましくは、スラリーのpHは約3.5～約6.0、最も好ましくは約3.8～約5.5である。スラリーpHは、組成物に任意の塩基を添加することにより、好ましくはスラリーに水酸化アンモニウムのような非金属塩基を添加することにより調整される。

本発明の化学機械的組成物は、1つ又はそれ以上の緩衝剤を含有し得る。緩衝剤の目的は、所望の範囲内に、最も好ましくは約3.8～約5.5の範囲に組成物のpHを保持するのを助けることである。

所望の範囲に組成物のpHを保持し得るあらゆる緩衝剤が用いられ得る。最も好ましい緩衝剤は、蟻酸アンモニウムまたは蟻酸である。組成物中に用いられる緩衝剤は、典型的には約0.01～約5.0重量%、最も好ましくは約0.05～約0.5重量%の範囲である。

酸化剤の沈殿、凝集および分解に対して本発明の研磨スラリーをさらに安定化するために、種々の付加的な任意の添加剤、例えば界面活性剤、高分子安定剤またはその他の界面活性分散助剤を用い得る。界面活性剤は、陰イオン性、陽イオン性、非イオン性、両性であり得るし、2つまたはそれ以上の界面活性剤の組合

せを用い得る。さらに、界面活性剤の添加はウェハのウェハ内非均一性（WIWNU）を改良し、それによりウェハの表面を改良して、ウェハの欠陥を低減するのに有用である、ということが判明した。

概して、本発明に使用される添加剤、例えば界面活性剤の量は、スラリーの有効な立体安定化を達成するのに十分であるべきで、典型的には選択される特定の界面活性剤および金属酸化物研磨材の表面の性質によって変わる。例えば、十分でない選択された界面活性剤が用いられると、安定化にほとんどまたは全く効果を及ぼさない。他方で、界面活性剤が多すぎると、スラリー中に望ましくない発泡および／または凝集を生じる。その結果、界面活性剤のような添加剤は、一般的に、約0.001重量%～10重量%の範囲で存在すべきである。さらに、添加剤はスラリーに直接添加されるか、または既知の技法を用いて金属酸化物研磨材の表面に処理され得る。いずれの場合も、添加剤の量を調整して研磨スラリー中の所望の濃度を達成する。

本発明の化学機械的研磨組成物およびスラリーは、非常に大きい速度で積層基材から二酸化ケイ素層を選択的に除去し得る。さらに、本発明の組成物およびスラリーは、積層基材から窒化ケイ素の研磨を抑制する。本発明の化学機械的研磨組成物およびスラリーの重要な一用途は、集積回路および半導体の製造にある。このような研磨用途において、本発明の組成物およびスラリーは浅いトレンチのデバイス絶縁のための二酸化ケイ素を有効に除去する。

本発明の組成物およびスラリーは、好ましくは約1200 $\text{\AA}$ /分～約6000 $\text{\AA}$ /分またはそれ以上の酸化物除去速度を示し、酸化物対窒化物除去選択率は約5～約100またはそれ以上、好ましくは約15～約50またはそれ以上である。

本発明の組成物およびスラリーは、必要pHで、少なくとも1つのカルボン酸、可溶性セリウム化合物、塩、任意の研磨材および任意の添加剤の水性組成物を含む単一パッケージ中に入れられ得る。長時間に亘るスラリーの活性の変化を避けるために、一次パッケージが少なくとも1つのカルボン酸、塩および可溶性セリウム化合物を任意のpHで保持し、二次パッケージが任意のpHで任意の研磨材を保持する少なくとも2つのパッケージ系を用いることが選択することが好ま

しい場合がある。これら2つのパッケージは、それらが混合された場合に有用な組成物が必要なpH範囲であるように、工学処理される。あるいは、容器中の成分は乾燥形態であり、一方、他の容器中の成分は水性分散体の形態である。本発明のCMPスラリー成分の他の2つの容器組合せは、当業者の有する知識の範囲内である。

必要なpHでは、本発明の組成物およびスラリーは窒化ケイ素除去速度を有意に増大しない。しかしながら、本発明の組成物およびスラリーは、既知のスラリーと比較して、二酸化ケイ素の除去速度を有意に増大する。本発明の研磨スラリーは、半導体集積回路製造の種々の段階中に用いられて、所望の除去速度での酸化ケイ素層の有効な除去を提供する一方で、表面の傷および欠陥を最小限にする。

実施例1

以下の実施例は、本発明の好ましい実施態様、ならびに本発明の組成物を用いるための好ましい方法を説明する。組成物およびスラリーはすべて、下記に略記するようなSTI研磨プロトコールに用いられた。

Rodel, Inc. 製のIC1000/SUBA IVパッドスタックを用いて、ブランケットPETEOSおよび窒化ケイ素をCMPスラリーで化学的機械的研磨した。9psi (62kPa) の押下力で、140ml/分のスラリー流量で、35rpmの定盤速度で、そして24rpmのキャリアー速度でIPEC/WESTECH 472CPM用具を用いて、研磨を実施した。

実施例2

微粉碎セリア処方物

ブランケット二酸化ケイ素および窒化物ウエハを研磨するその能力を評価するために、微粉碎セリアスラリーを調製した。約2~4μmの粒子サイズを有するRhodite等級400HSセリアをUniversal Photonics, Hicksville, New Yorkから購入して、アジテータービーズミルを用いて150nmの一次中間値粒子サイズに微粉碎した。微粉碎化は、

その結果生じる pH 約 7.5～8.5 のスラリーが微粉碎後に 20～30% の固体を含有するような条件下で成し遂げられた。

次にスラリーを希釈し、pH を調整して、表 1 に列挙したスラリーを生成した。実施例 1 に記載した方法にしたがって、スラリーを用いて基材を研磨した。

表 1

スラリー 番号	pH	固体%	PETEOS 除去速度 (Å/分)	窒化物 除去速度 (Å/分)	選択率
1	8	4.0	925	1050	0.89
2	8	5.0	4337	1137	3.81
3	8	7.5	4800	1130	4.25
4	8	10.0	5145	1153	4.46
5	10	4.0	4342	1101	3.95
6	10	10.0	4344	1015	4.28

微粉碎セリアスラリーは研磨のために用いた。データは、微粉碎セリアスラリーが非常に大きい PETEOS (酸化ケイ素層) 除去速度を生じることを示す。

実施例 3

沈降セリア窒化物処方物

沈降セリア粒子、硝酸、酢酸を含有する硝酸塩安定化セリアスラリー (pH = 1.8 および固体 20%) は、Nyacol Products (Ashland, MA) から購入した。水酸化アンモニウムを添加することにより、スラリーの pH を約 4.2～6.8 に調整した。実施例 1 に記載した方法にしたがって、スラリーを用いて基材を研磨した。研磨結果を表 2 に報告する。

表 2

スラリー 番号	pH	固体%	添加剤	PETEOS 除去速度 (Å/分)	窒化物 除去速度 (Å/分)	選択率
7	4.2	20		406	14.5	28
8	5.8	20		281	208	1.35
9	6.1	20		241	281	0.86
10	6.2	20		163	354	0.46

研磨データは、最低pH（4.2）では、選択率は大きいが全体的酸化物除去速度は小さいことを示す。

実施例4

沈降セリア酢酸塩処方物

可溶性 Ce^{3+} および Ce^{4+} および酢酸を含むコロイド酢酸セリウムスラリー（pH=1.8および固体20%）は、Nyacol Products（Ashland, MA）から購入した。スラリーのpHを約4.58に調整し、固体含量を15%にした。実施例1に記載した方法にしたがって、スラリーを基材に適用した。結果は、11.1の酸化物対窒化物選択率に関して、酸化物層除去速度117 Å/分および窒化物層除去速度10.5 Å/分であることを示した。

実施例5

破碎／沈降セリア処方物

実施例2に記載したように製造した種々の重量%量の微粉碎セリアと、Nyacol Products（Ashland, MA）から購入した沈降セリアから成るセリアスラリーを、表3に示したように処方した。実施例1に記載した方法にしたがって、スラリーを用いて基材を研磨した。研磨結果を下記の表3に記載する。

表3

スラリー番号	pH	総固体%	スラリー中の微粉碎セリア%	PETEOS 除去速度 (Å/分)	窒化物 除去速度 (Å/分)	選択率
11	4	8	20	1595	108.4	14.71
12	4	8	40	2168	183.4	11.82
13	4	8	60	3356	826.5	4.06
14	4	8	80	4785	209.1	22.88

結果は、80%微粉碎セリアおよび20%沈降セリアを含むCMPスラリーが大きいPETEOS除去速度、小さい窒化物除去速度および高選択率という最も

望ましい特性を生じたことを示す。

実施例 6

微粉碎セリアを用いた化学的処方物

Cabot Corporationにより製造され、CAB-O-SILの商品名で販売されているヒュームドシリカ粒子L-90、硝酸セリウムアンモニウム、種々のパーセンテージの酢酸および脱イオン水から成るスラリーを、表4に示したように処方した。添加剤の含入後、全スラリーをpH=4に調整した。実施例1に記載した方法にしたがって、スラリーを基材に適用した。

表 4

スラリー	シリカ重量%	硝酸セリウムアンモニウム重量%	酢酸重量%	窒化物除去速度 (Å/分)	PETEOS除去速度 (Å/分)	選択率
20	4	0.1	0.1	58	280	4.83
21	4	0.1	1	52	253	4.87
22	4	0.65	0.5	59	619	10.49
23	4	1	0.1	44	1535	34.89
24	4	1	1	312	1524	4.88
25	4	1	0	104.62	1337.9	12.79
26	4	2	0.05	57.51	1103	19.18
27	4	3	0.1	89.99	835.8	9.29
28	4	1	0.5	71.5	803.1	11.23
29	4	2	0.1	24.1	346.6	14.38
30	4	2	0.5	71.1	768.0	10.8

大きい硝酸塩含量（1%硝酸塩）および小さい酢酸含量（0.1%）で、大きいPETEOS除去速度および小さい窒化物除去速度が得られた。

実施例 7

シリカを用いる化学処方物－pH試験

4重量%のCAB-O-SIL（商標）L-90ヒュームドシリカ、1.8重

量%の硝酸セリウムアンモニウムおよび0.6重量%の種々のパーセンテージの酢酸から成るスラリーを、表5に示したように処方した。スラリーのpHは、4.0～5.0の間であつた。実施例1に記載した方法にしたがって、スラリーを基材に適用した。

表5

スラリー	シリカ重量%	pH	酢酸重量%	窒化物除去速度	PETEOS除去速度	選択率
3 1	4	4.0	0.6	1 1 4	1713.7	15.03
3 2	4	4.3	0.6	1 4 1	1988.9	14.11
3 3	4	4.7	0.6	1 9 9	2810.5	14.12
3 4	4	5.0	0.6	2 1 9	2355	10.75

各スラリーに関して、大きい P E T E O S 除去速度が得られ、選択率は非常に良好であつた。結果は、スラリー pH が P E T E O S 除去速度に強い影響を及ぼし、窒化物の最適除去速度は約 pH 4.7 で達成されることを示す (図1)。

実施例 8

1. 8重量%の硝酸セリウムアンモニウム、0.8重量%の酢酸および脱イオン水から成る組成物を用いて、実施例1の方法にしたがって、P E T E O S および窒化ケイ素 ウエハ を研磨した。スラリーの pH は 4.5 に調整した。組成物は 690 Å/分 で P E T E O S を、23 Å/分 で 窒化ケイ素 を研磨し、P E T E O S 選択率は 30 であつた。

実施例 9

適量の (1) Nyacol Products (Ashland, MA) 製で、実施例4に記載した20重量%のコロイドセリウム溶液；(2) Cabot Corp. 製で、CAB-O-SILの商品名で販売されているL-90ヒュームドシリカ；および(3)脱イオン水を組み合わせることにより、4.0重量%のセリウムおよび4.0重量%のシリカから成る pH 4.5 の CMP スラリーを調製した。水酸化アンモニウムを用いてスラリーの pH を 4.5 に調整した。スラリーは 0.15 重量%の過硫酸アンモニウムを含有していた。

試験の前に、種々の量のEDTAまたはクエン酸キレート化剤をスラリーに添加した。次に、実施例1の方法にしたがって、スラリーを試験した。試験結果を下記の表6に報告する。

表6

キレート 化剤	キレート 化剤 (重量%)	酸化物 除去速度	窒化物 除去速度	CMP 後 清浄性 (LPD)
EDTA-K	0	3 8 7 0	1 9	>20,000
EDTA-K	0. 1	2 7 3 1	1 1	977
EDTA-K	0. 2	1 8 0 6	1 2	169
EDTA-K	0. 3	1 3 8 1	1 1	45
クエン酸	0	4 2 4 1	2 0	3772
クエン酸	0. 1 0 %	2 0 9 5	3 4	516
クエン酸	0. 2 0 %	1 6 2 5	6 8	28

スラリー中の二カリウムEDTAの量を増大すると、酸化物除去速度が低減する。しかしながら、二カリウムEDTA濃度が増大すると、CMP 後清浄性のウェハ上の粒子数である光点欠陥 (LPD) は有意に低減する。

実施例 10

本実施例は、酸化剤を用いない場合と用いた場合とで、本発明の組成物の研磨効力を評価した。Ce⁴⁺ イオンを含有する4. 0重量%のコロイドセリアおよび4. 0重量%のシリカから成り、pHが4. 5であるスラリーを、実施例9に記載した方法にしたがって処方した。0. 15重量%の過硫酸アンモニウムを添加した場合と添加しなかった場合とで、実施例2の方法にしたがってスラリーを試験した。試験結果を下記の表7に報告する。

表 7

組	酸化剤なし			酸化剤使用		
	酸化物 除去速度 (Å/分)	窒化物 除去速度 (Å/分)	選択率	酸化物 除去速度 (Å/分)	窒化物 除去速度 (Å/分)	選択率
1	2822	472	5.98	3255	28.9	112.6
2	3394	373	9.10	3513	22.8	154.1
3	3640	319	11.42	3428	25.8	132.9
4	2929	473	6.19	3711	36.1	102.8
5	1734	856	2.02	3880	46.5	83.4

表 7 に記載した結果は、過硫酸アンモニウム酸化剤を用いない場合、各組のセリアは異なる研磨率と、許容可能であるが小さい選択率を示すことを表示する。

0.15 重量%の過硫酸アンモニウムを添加後の同一組の成績はより一貫しており、スラリーは大きい選択率を示す。

ここまでで本発明の特定の態様を説明してきたが、本発明はこれらの態様に限定されるものではなく、例えば下記の態様を挙げることができる：

(1) 下記の成分：

塩及び／又は硝酸；

可溶性セリウム；および

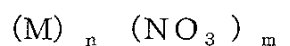
カルボン酸又はその塩；

を含んでなり、約 3 ～ 約 11 の pH を有する、水性化学機械的研磨組成物。

(2) pH が約 3.8 ～ 約 5.5 である、前記 (1) 項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(3) 前記塩が硝酸塩である、前記 (1) 項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(4) 前記硝酸塩が下記式を有する化合物である、前記 (3) 項に記載の水性化学機械的研磨組成物：



式中、n および m の双方は整数であり、 $n = m$ であるとき、M はアルカリ土類金属、H、 NH_4 または NR_4 であり、ここで R は 1 ～ 10 個の炭素原子を有する

アルキル基であり、そして $n \neq m$ であるとき、Mは多価のカチオンもしくは金属または多価のカチオンと一価のカチオンとの組合わせである。

(5) 約0.05～約6.0重量%の硝酸塩を含む、前記(3)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(6) 前記硝酸塩が硝酸アンモニウムセリウムである、前記(3)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(7) 前記カルボン酸が一官能酸、二官能酸およびそれらの塩から選択される、前記(1)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(8) カルボン酸が、酢酸、アジピン酸、酪酸、カプリン酸、カプロン酸、カプリル酸、クエン酸、グルカル酸、グリコール酸、ギ酸、フマル酸、乳酸、ラウリン酸、リンゴ酸、マレイン酸、マロン酸、ミリスチン酸、シュウ酸、パルミチン酸、フタル酸、プロピオン酸、ピルビン酸、ステアリン酸、コハク酸、酒石酸、吉草酸、2-(2-メトキシエトキシ)酢酸、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]酢酸およびポリ(エチレングリコール)ビス(カルボキシメチル)エーテルおよびそれらの混合物を含む群から選択される少なくとも1種の化合物である、前記(1)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(9) 前記カルボン酸が酢酸である、前記(1)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(10) 約0.05～約10.0重量%のカルボン酸を含む、前記(1)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(11) 約0.1～約3.0重量%のカルボン酸を含む、前記(10)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(12) 約0.05～約10.0重量%の可溶性セリウムを含む、前記(1)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(13) 前記可溶性セリウムが、硫酸アンモニウムセリウム、酢酸セリウム、硫酸セリウム水和物、水酸化セリウム、臭素酸セリウム、臭化セリウム、塩化セリウム、シュウ酸セリウム、硝酸セリウム、炭酸セリウムおよびそれらの混合物から選択される少なくとも1種の化合物である、前記(1)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(14) 前記塩および可溶性セリウムが硝酸アンモニウムセリウムである、前記(1)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(15) 約0.1～約4.0重量%の硝酸アンモニウムセリウムを含む、前記(14)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(16) 下記の成分：

塩及び／又は硝酸；

可溶性セリウム；

カルボン酸又はその塩；および

研磨材；

を含んでなり、約3～約11のpHを有する、化学機械的研磨スラリー。

(17) 約1～約25重量%の研磨材を含む、前記(16)項に記載の化学機械的研磨スラリー。

(18) 前記研磨材が金属酸化物である、前記(16)項に記載の化学機械的研磨スラリー。

(19) 前記金属酸化物の研磨材が、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、シリカ、セリアまたはそれらの混合物および化学的混合物から選択される少なくとも1種の化合物である、前記(18)項に記載の化学機械的研磨スラリー。

(20) 前記研磨材が、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、シリカ、セリアから選択される少なくとも2つの構成要素の酸化物の物理的混合物である、前記(19)項に記載の化学機械的研磨スラリー。

(21) 前記研磨材が微粉碎または粉碎されている、前記(16)項に記載の化学機械的研磨スラリー。

(22) 約2～約15重量%の金属酸化物の研磨材を含む、前記(17)項に記載の化学機械的研磨スラリー。

(23) 約0.5～10重量%の硝酸塩、約0.5～約10重量%のカルボン酸および約0.5～約10重量%の可溶性セリウムを含む、前記(17)項に記載の水性化学機械的研磨スラリー。

(24) 約0.1～約3.0重量%の酢酸、および約0.1～約4.0重量%

の硝酸アンモニウムセリウムを含み、約3.8～約5.5のpHを有する、前記(17)項に記載の水性化学機械的研磨スラリー。

(25) 約2～約15重量%の金属酸化物の研磨材、約0.5～約10重量%の硝酸塩及び／又は硝酸、約0.5～約10重量%のカルボン酸又はその塩、および約0.5～約10重量%の可溶性セリウムを含有する、前記(18)項に記載の化学機械的研磨スラリー。

(26) 約0.1～約3.0重量%の酢酸、約0.1～約4.0重量%の硝酸アンモニウムセリウム、および約1.0～約15重量%のヒュームドシリカを含み、約3.8～約5.5のpHを有する、前記(25)項に記載の水性化学機械的研磨スラリー。

(27) 約0.1～約3.0重量%の酢酸、約0.1～約4.0重量%の硝酸アンモニウムセリウム、および約1.0～約15重量%の微粉碎または粉碎されたセリアを含み、約3.8～約5.5のpHを有する、前記(25)項に記載の水性化学機械的研磨スラリー。

(28) 塩及び／又は硝酸、可溶性セリウム化合物、カルボン酸又はその塩、および脱イオン水を混合して、約3.0～約11.0のpHを有する化学機械的研磨組成物を形成し；

前記化学機械的研磨組成物を基材に適用し；そして

パッドを前記基材と接触させ、そして前記パッドを前記基材に関して動かすことによって、ケイ素酸化物層の少なくとも一部分を前記基材から除去すること、を含む、二酸化ケイ素層の少なくとも一部分を基材から除去する方法。

(29) 前記基材が二酸化ケイ素の少なくとも1つの層および窒化ケイ素の少なくとも1つの層を含む層状基材である、前記(28)項に記載の方法。

(30) 窒化ケイ素の除去速度よりも少なくとも5倍大きい速度で、前記ケイ素酸化物が除去される、前記(29)項に記載の方法。

(31) カルボン酸が酢酸である、前記(28)項に記載の方法。

(32) 前記塩および可溶性セリウム化合物が硝酸アンモニウムセリウムである、前記(28)項に記載の方法。

(33) アルミナ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、シリカ、セリアおよ

びそれらの混合物を含む群から選択される少なくとも1種の金属酸化物の研磨材を含む、前記(28)項に記載の方法。

(34) 前記金属酸化物の研磨材がシリカである、前記(33)項に記載の方法。

(35) 下記の工程：

約2～約15重量%のシリカ、約0.1～約4.0重量%の硝酸アンモニウムセリウム、約0.1～約3.0重量%の酢酸および脱イオン水を混合して、約3.8～約5.5のpHを有する化学機械的研磨スラリーを形成し；

前記化学機械的研磨スラリーをパッドに適用し；

前記パッドを回転させ；そして

回転する前記パッドをウェハと接触させ、そして前記ウェハを前記回転するパッドに関して回転させることによって、二酸化ケイ素層の少なくとも一部分を除去する；

ことを含む、窒化ケイ素層を含むシリコンウェハ上に成長した二酸化ケイ素層の少なくとも一部分を除去する方法。

(36) 塩及び／又は硝酸、カルボン酸又はその塩、および可溶性セリウム化合物を含んでなる化学機械的研磨組成物を入れているパッケージ。

(37) 下記の構成成分：

水溶液、硝酸塩及び／又は硝酸、可溶性セリウム化合物、およびカルボン酸又はその塩を保持する第1容器；および

分散した金属酸化物の研磨材を保持する第2容器；

を含む、化学機械的研磨スラリーを製造するために有用なマルチパッケージ系。

(38) 下記の成分：

Ce^{4+} イオンを含む可溶性セリウム；および

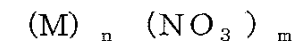
Ce^{3+} より大きい酸化電位を有する酸化剤；

を含んでなる水性化学機械的研磨組成物。

(39) pHが約3.8～約5.5である、前記(38)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(40) 硝酸塩を含む、前記(38)項に記載の水性化学機械的組成物。

(41) 前記硝酸塩が下記式を有する化合物である、前記(40)項に記載の水性化学機械的研磨組成物：



式中、nおよびmの双方は整数であり、n=mであるとき、Mはアルカリ土類金属、H、NH₄またはNR₄であり、ここでRは1～10個の炭素原子を有するアルキル基であり、そしてn≠mであるとき、Mは多価のカチオンもしくは金属または多価のカチオンと一価のカチオンとの組合わせである。

(42) 約0.05～約6.0重量%の硝酸塩を含む、前記(40)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(43) 前記硝酸塩が硝酸アンモニウムセリウムである、前記(40)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(44) 約0.05～約10.0重量%の少なくとも1種のカルボン酸またはその塩を含む、前記(38)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(45) カルボン酸またはその塩が一官能酸、二官能酸およびそれらの塩から選択される、前記(44)項に記載の水性化学機械的研磨スラリー。

(46) カルボン酸が酢酸である、前記(45)項に記載の水性化学機械的研磨スラリー。

(47) 酸化剤が過硫酸アンモニウムである、前記(38)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(48) 約0.05～約5.0重量%の過硫酸アンモニウムを含む、前記(47)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(49) 約0.05～約10重量%のコロイド状セリウムを含む、前記(38)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(50) 可溶性セリウムが、硫酸アンモニウムセリウム、酢酸セリウム、硫酸セリウム水和物、水酸化セリウム、臭素酸セリウム、臭化セリウム、塩化セリウム、シュウ酸セリウム、硝酸セリウム、炭酸セリウムおよびそれらの混合物から選択される少なくとも1種の化合物である、前記(38)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(51) 前記可溶性セリウムが硝酸アンモニウムセリウムである、前記(38)

) 項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(52) 約0.5～約10重量%の硝酸アンモニウムセリウムを含む、前記(38)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(53) 少なくとも1種のキレート化剤を含む、前記(38)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(54) 約0.05～約5.0重量%のキレート化剤を含む、前記(53)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(55) EDTA塩、クエン酸、およびそれらの混合物から選択されるキレート化剤を含む、前記(38)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(56) 少なくとも1種の緩衝剤を含む、前記(38)項に記載の水性化学機械的研磨組成物。

(57) 下記の成分：

Ce^{4+} イオンを含む可溶性セリウム；

Ce^{3+} より大きい酸化電位を有する酸化剤；

少なくとも1種のキレート化剤；および

少なくとも1種の研磨材；

を含んでなり、約3～約11のpHを有する、化学機械的研磨スラリー。

(58) 約1～約25重量%の研磨材を含む、前記(57)項に記載の化学機械的研磨スラリー。

(59) 前記研磨材が少なくとも1種の金属酸化物である、前記(58)項に記載の化学機械的研磨スラリー。

(60) 前記金属酸化物の研磨材が、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、シリカ、セリアまたはそれらの混合物および化学的混合物から選択される少なくとも1種の化合物である、前記(59)項に記載の化学機械的研磨スラリー。

(61) 前記研磨材が、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、シリカ、セリアから選択される少なくとも2つの構成要素の酸化物の物理的混合物である、前記(59)項に記載の化学機械的研磨スラリー。

(62) 約2～約15重量%の金属酸化物の研磨材を含む、前記(59)項に

記載の化学機械的研磨スラリー。

(63) 約0.05～5.0重量%の過硫酸アンモニウム、約0.05～約5.0重量%の少なくとも1種のキレート化剤、および約0.5～約10重量%の可溶性セリウムを含む、前記(57)項に記載の水性化学機械的研磨スラリー。

(64) 約0.05～約10重量%の硝酸アンモニウムセリウム、約2.0～約15.0重量%のヒュームドシリカ、約0.05～約5.0重量%の少なくとも1種のキレート化剤、および約0.05～約5.0重量%の過硫酸アンモニウムを含み、約3.8～約5.5のpHを有する、前記(57)項に記載の水性化学機械的研磨スラリー。

(65) 前記キレート化剤がEDTA塩、クエン酸、およびそれらの混合物から選択される、前記(64)項に記載の水性化学機械的研磨スラリー。

(66) 緩衝剤を含む、前記(57)項に記載の水性化学機械的研磨スラリー。

(67) 下記の工程：

塩及び／又は硝酸、 Ce^{4+} イオンを含む可溶性セリウム化合物、 Ce^{3+} より大きい酸化電位を有する酸化剤、および脱イオン水を混合して、約3.0～約11.0のpHを有する化学機械的研磨組成物を形成し；

前記化学機械的研磨組成物を基材に適用し；そして

パッドを前記基板と接触させ、そして前記パッドを前記基材に関して動かすことによって、ケイ素酸化物層の少なくとも一部分を前記基材から除去する；ことを含む、二酸化ケイ素層の少なくとも一部分を基材から除去する方法。

(68) 前記基材が二酸化ケイ素の少なくとも1つの層および窒化ケイ素の少なくとも1つの層を含む層状基材である、前記(67)項に記載の方法。

(69) 窒化ケイ素の除去速度よりも少なくとも5倍大きい速度で、前記ケイ素酸化物が前記基材から除去される、前記(67)項に記載の方法。

(70) 酸化剤が過硫酸アンモニウムである、前記(67)項に記載の方法。

(71) 前記塩および可溶性セリウム化合物が硝酸アンモニウムセリウムである、前記(67)項に記載の方法。

(72) アルミナ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、シリカ、セリアおよ

びそれらの混合物を含む群から選択される少なくとも1種の金属酸化物の研磨材を含む、前記(67)項に記載の方法。

(73) 前記金属酸化物の研磨材がシリカである、前記(67)項に記載の方法。

(74) 下記の工程：

約2～約15重量%のシリカ、約0.05～約10重量%の硝酸アンモニウムセリウム、約0.05～約5.0重量%の過硫酸アンモニウム、少なくとも1種のキレート化剤および脱イオン水を混合して、約3.8～約5.5のpHを有する化学機械的研磨スラリーを形成し；

前記化学機械的研磨スラリーをパッドに適用し；

前記パッドを回転させ；そして

回転する前記パッドをウェハと接触させ、そして前記ウェハを前記回転するパッドに関して回転させることによって、二酸化ケイ素層の少なくとも一部分を除去する；

ことを含む、窒化ケイ素層を含むシリコンウェハ上に成長した二酸化ケイ素層の少なくとも一部分を除去する方法。

請求の範囲

1. 塩及び／又は硝酸；

可溶性セリウム；及び

カルボン酸又はその塩；

を含んでなり、3～11のpHを有する、化学機械的研磨組成物。

2. Ce⁴⁺イオンを含む可溶性セリウム；

Ce³⁺より大きい酸化電位を有する酸化剤；及び

硝酸塩；

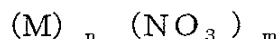
を含んでなる、化学機械的研磨組成物。

3. 溶液、硝酸塩及び／又は硝酸、可溶性セリウム化合物、及びカルボン酸又はその塩を保持する第1容器；および

分散している金属酸化物研磨材を保持する第2容器；

を含む、化学機械的研磨スラリーを製造するために有用なマルチパッケージ系。

4. 前記塩が下記式を有する硝酸塩である、請求項1及び2のいずれかに記載の化学機械的研磨組成物：



(n及びmの双方は整数であり、n=mであるとき、Mはアルカリ土類金属、H、NH₄またはNR₄ (Rは1～10個の炭素原子を有するアルキル基)であり、そしてn≠mであるとき、Mは多価のカチオンもしくは金属、又は多価のカチオンと一価のカチオンとの組合わせである)。

5. 前記可溶性セリウムが、硫酸アンモニウムセリウム、酢酸セリウム、硫酸セリウム水和物、水酸化セリウム、臭素酸セリウム、臭化セリウム、塩化セリウム、シュウ酸セリウム、硝酸セリウム、炭酸セリウム及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の化合物である、請求項1、2及び4のいずれかに記載の化学機械的研磨組成物。

6. 前記カルボン酸が、酢酸、アジピン酸、酪酸、カプリン酸、カプロン酸、カプリル酸、クエン酸、グルカル酸、グリコール酸、ギ酸、フマル酸、乳酸、ラウリン酸、リンゴ酸、マレイン酸、マロン酸、ミリスチン酸、シュウ酸、パルミチン酸、フタル酸、プロピオン酸、ピルビン酸、ステアリン酸、コハク酸、酒石

酸、吉草酸、2-(2-メトキシエトキシ)酢酸、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]酢酸及びポリ(エチレングリコール)ビス(カルボキシメチル)エーテル、並びにそれらの混合物を含む群から選択される少なくとも1種の化合物である、請求項1～5のいずれかに記載の化学機械的研磨組成物。

7. 塩及び／又は硝酸、可溶性セリウム化合物、カルボン酸又はその塩、及び脱イオン水を混合して、3～11のpHを有する化学機械的研磨組成物を形成すること；

前記化学機械的研磨組成物を基材に適用すること；及び

パッドを前記基材と接触させ、そして前記パッドを前記基材に関して動かすことによって、ケイ素酸化物層の少なくとも一部分を前記基材から除去すること、を含む、二酸化ケイ素層の少なくとも一部分を基材から除去する方法。

8. 2～15重量%のシリカ、0.1～4.0重量%の硝酸アンモニウムセリウム、0.1～3.0重量%の酢酸、及び脱イオン水を混合して、3.8～5.5のpHを有する化学機械的研磨組成物を形成すること；

前記化学機械的研磨組成物をパッドに適用すること；

前記パッドを回転させること；及び

回転する前記パッドをウェハと接触させ、そして前記ウェハを前記回転するパッドに関して回転させることによって、二酸化ケイ素層の少なくとも一部分を除去すること；

を含む、窒化ケイ素層を含むシリコンウェハ上に成長した二酸化ケイ素層の少なくとも一部分を除去する方法。

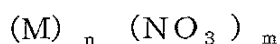
9. 塩及び／又は硝酸、 Ce^{4+} イオンを含む可溶性セリウム化合物、 Ce^{3+} より大きい酸化電位を有する酸化剤、及び脱イオン水を混合して、3.0～11.0のpHを有する化学機械的研磨組成物を形成すること；

前記化学機械的研磨組成物を基材に適用すること；及び

パッドを前記基板と接触させ、そして前記パッドを前記基材に関して動かすことによって、ケイ素酸化物層の少なくとも一部分を前記基材から除去すること；を含む、二酸化ケイ素層の少なくとも一部分を基材から除去する方法。

10. 前記塩が下記式を有する硝酸塩である、請求項7～9のいずれかに記載

の方法：



(n及びmの双方は整数であり、 $n=m$ であるとき、Mはアルカリ土類金属、H，NH₄ 又はNR₄ (Rは1～10個の炭素原子を有するアルキル基)であり、そして $n \neq m$ であるとき、Mは多価のカチオンもしくは金属、又は多価のカチオンと一価のカチオンとの組合わせである)。

11. 前記可溶性セリウムが、硫酸アンモニウムセリウム、酢酸セリウム、硫酸セリウム水和物、水酸化セリウム、臭素酸セリウム、臭化セリウム、塩化セリウム、シュウ酸セリウム、硝酸セリウム、炭酸セリウム及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種の化合物である、請求項7～10のいずれかに記載の方法。

12. 前記カルボン酸が、酢酸、アジピン酸、酪酸、カプリン酸、カプロン酸、カプリル酸、クエン酸、グルカル酸、グリコール酸、ギ酸、フマル酸、乳酸、ラウリン酸、リンゴ酸、マレイン酸、マロン酸、ミリスチン酸、シュウ酸、パルミチン酸、フタル酸、プロピオン酸、ピルビン酸、ステアリン酸、コハク酸、酒石酸、吉草酸、2-(2-メトキシエトキシ)酢酸、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]酢酸及びポリ(エチレングリコール)ビス(カルボキシメチル)エーテル並びにそれらの混合物を含む群から選択される少なくとも1種の化合物である、請求項7～11のいずれかに記載の方法。