



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I570226 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 11 日

(21) 申請案號：099138787

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 11 日

(51) Int. Cl. : C09K3/14 (2006.01)

H01L21/304 (2006.01)

(30) 優先權：2009/11/11 日本

2009-258444

(71) 申請人：可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：竹越穰 TAKEGOSHI, MINORI (JP)；加藤充 KATO, MITSURU (JP)；岡本知大

OKAMOTO, CHIHIRO (JP)；加藤晉哉 KATO, SHINYA (JP)

(74) 代理人：洪武雄；陳昭誠

(56) 參考文獻：

TW 200938604A

TW 200944583A1

審查人員：葉猷全

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：5 共 41 頁

(54) 名稱

化學機械研磨用漿液及使用該漿液的基板研磨方法

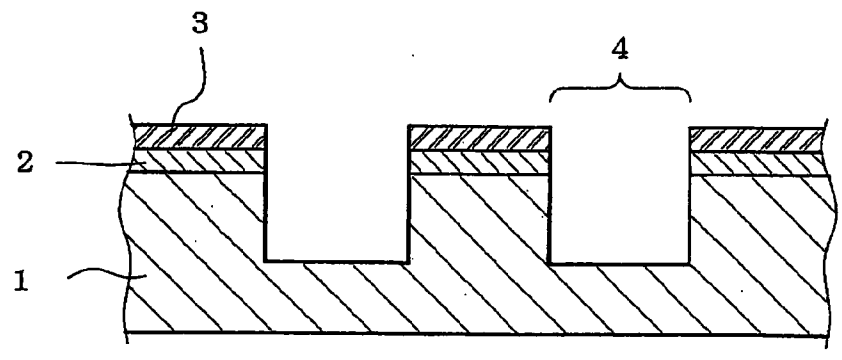
SLURRY FOR CHEMICAL MECHANICAL POLISHING AND METHOD FOR POLISHING  
SUBSTRATE USING THE SAME

(57) 摘要

本發明係提供一種化學機械研磨用漿液及使用該漿液的基板研磨方法，此化學機械研磨用漿液，為含有：水溶性晶籠化合物(a)、具有可為鹽的形態之酸性基作為側鏈之高分子化合物(b)、研磨粒(c)及水(d)之化學機械研磨用漿液；水溶性晶籠化合物(a)的含量，於漿液全量中為 0.001 質量%至 3 質量%，高分子化合物(b)具有 1,000 以上且未達 1,000,000 之重量平均分子量，高分子化合物(b)的含量，於漿液全量中為 0.12 質量%至 3 質量%。

Provided is a slurry for chemical mechanical polishing containing a water-soluble clathrate compound (a), a high-polymer compound (b) having an acid group which may be in the state of salt as side chain, polishing grain (c) and water (d), wherein the content of the water-soluble clathrate compound (a) is 0.001% by mass ~ 3% by mass with respect to the total amount of the slurry, the high-polymer compound (b) has an average molecular weight equal to or larger than 1000 and equal to or less than 1000000, and the content of the high-polymer compound (b) is 0.12% by mass ~ 3% by mass with respect to the total amount of the slurry. Also provided is a method for polishing substrate using the slurry.

指定代表圖：



符號簡單說明：

- 1 . . . 基板
- 2 . . . 氧化絕緣膜  
(氧化矽等)
- 3 . . . 停止膜(氮化  
矽等)
- 4 . . . 溝槽(蝕刻部  
分)

第 1 圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99138787

※申請日：99.11.11

※IPC 分類：G09K 3/14 H2006.01

H01L 21/304 H2006.01

一、發明名稱：(中文/英文)

化學機械研磨用漿液及使用該漿液的基板研磨方法

SLURRY FOR CHEMICAL MECHANICAL POLISHING AND METHOD FOR  
POLISHING SUBSTRATE USING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種化學機械研磨用漿液及使用該漿液的基板研磨方法，此化學機械研磨用漿液，為含有：水溶性晶籠化合物(a)、具有可為鹽的形態之酸性基作為側鏈之高分子化合物(b)、研磨粒(c)及水(d)之化學機械研磨用漿液；水溶性晶籠化合物(a)的含量，於漿液全量中為0.001質量%至3質量%，高分子化合物(b)具有1,000以上且未達1,000,000之重量平均分子量，高分子化合物(b)的含量，於漿液全量中為0.12質量%至3質量%。

## 三、英文發明摘要：

Provided is a slurry for chemical mechanical polishing containing a water-soluble clathrate compound (a), a high-polymer compound (b) having an acid group which may be in the state of salt as side chain, polishing grain (c) and water (d), wherein the content of the water-soluble clathrate compound (a) is 0.001% by mass ~ 3% by mass with respect to the total amount of the slurry, the high-polymer compound (b) has an average molecular weight equal to or larger than 1000 and equal to or less than 1000000, and the content of the high-polymer compound (b) is 0.12% by mass ~ 3% by mass with respect to the total amount of the slurry. Also provided is a method for polishing substrate using the slurry.

#### 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( 1 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- |   |             |
|---|-------------|
| 1 | 基板          |
| 2 | 氧化絕緣膜(氧化矽等) |
| 3 | 停止膜(氮化矽等)   |
| 4 | 溝槽(蝕刻部分)    |

#### 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無化學式。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於適合於半導體用基板的製造之化學機械研磨用漿液，及使用該漿液的基板研磨方法。

### 【先前技術】

半導體電路的高性能化，係藉由構成電路之電晶體、電阻、配線等的精細化所達成之高密度化，以及高速回應化來進行。除此之外，亦可藉由配線的積層化而達到半導體電路之更進一步的高密度化及高積體化。關於可達成此等高密度化及高積體化之半導體製造的技術，可列舉出淺溝槽隔離(Shallow Trench Isolation)、金屬栓塞(plug)、鑲嵌(damascene)法。所謂「淺溝槽隔離」為電晶體元件隔離，所謂「金屬栓塞」為由具有貫通層間絕緣膜之構造的金屬所形成之三維配線，所謂「鑲嵌法」為銅配線的埋入技術。淺溝槽隔離等的各工序中所無法欠缺之技術為化學機械研磨(Chemical Mechanical Polishing)。化學機械研磨(以下有略稱為「CMP」時)，係常用於淺溝槽隔離、鑲嵌法、層間絕緣膜形成、金屬栓塞埋入的各工序中。此等之精細圖案，是藉由將經由光微影技術(photolithography)工序所形成之阻劑遮罩予以轉印而形成，但隨著精細化的進展，微影技術所用之投影透鏡的焦點深度變淺，而必須將基板的凹凸控制在此焦點深度內，故對基板加工面之平坦性的要求亦隨之提高。藉由 CMP 將加工面予以平坦化，可得奈米級、原子水準的平坦面，而能夠達成三維配線，

亦即依據積層化所達成之高性能化。CMP 目前是在進行層間絕緣膜的平坦化、BPSG 膜(摻雜有硼、磷等之氧化矽膜)、淺溝槽隔離區域的形成、栓塞及埋入金屬配線的形成等時被導入。

淺溝槽隔離區域的形成中，為了去除由基板上所成膜之多餘的氧化矽等所形成之絕緣膜而使用 CMP，且為了停止研磨而在前述絕緣膜下方形成有停止膜。停止膜一般是使用氮化矽等，藉由提高前述絕緣膜與停止膜之研磨速度比，可容易地設定研磨結束點。期望消除此等絕緣膜與停止膜之間的階差，而在研磨後獲得平坦的被研磨膜。此外，為了獲得平坦的被研磨膜，期望為即使被過度研磨，亦在停止膜上停止研磨而不進行絕緣膜及停止膜的研磨。

以往，為了達到 CMP 用漿液的研磨粒安定性提升、研磨速度的控制、平坦性提升、階差消除、過度研磨時之階差增加的抑制，為人所知者有將聚丙烯酸或其鹽等之水溶性有機化合物添加於 CMP 用漿液者(參照專利文獻 1 及專利文獻 2)。

此外，為人所知者亦有併用聚丙烯酸或其鹽等之羧酸聚合物，與聚乙烯吡咯啉酮、陽離子化合物、雙性離子化合物之系(參照專利文獻 3)。

另一方面，為人所知者有一種 CMP 用漿液，係由：選自由重量平均分子量 100 萬以上 1,000 萬以下之聚丙烯酸及此等的鹽所組成之群組的至少 1 種之水溶性高分子，及  $\beta$ -環糊精，以及膠體二氧化矽所構成(參照專利文獻 4)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 日本特許第 3672493 號公報

[專利文獻 2] 日本特許第 3649279 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2007-273973 號公報

[專利文獻 4] 日本特開 2009-158810 號公報

### 【發明內容】

(發明欲解決之課題)

淺溝槽隔離區域，一般係經由下列工序所形成。

第 1 圖至第 5 圖為階段性地顯示半導體裝置的製程中之淺溝槽隔離區域的形成工序之示意剖面圖。第 1 圖至第 5 圖顯示出於基板(晶圓)1 中形成有 1 個半導體裝置的部分者，但實際上係對於 1 片基板製作出複數個具有淺溝槽隔離區域之半導體裝置，並藉由切割來分離成個別的半導體裝置(晶片)。此外，圖中各部的尺寸，係設定為容易理解者，但各部與各部之間的尺寸比，不一定與實際者一致。

首先，於基板 1 表面的氧化絕緣膜 2(氧化矽等)上積層停止膜 3。接著在積層有氧化絕緣膜 2 及停止膜 3 之基板 1 上，藉由光微影技術來積層抗蝕膜(圖中未顯示)，並在進行蝕刻之後，去除抗蝕膜，藉此形成溝槽 4(蝕刻部分)(第 1 圖)。以埋填此溝槽 4 之方式，藉由 CVD 等來積層絕緣膜 5(氧化矽等)(第 2 圖)。積層有該絕緣膜 5 之基板 1 的 CMP，理想的狀況係將停止膜 3 與絕緣膜 5 平坦地研磨，而形成平坦的淺溝槽隔離區域 6(第 3 圖)。

然而，由於在停止膜 3 的部分與溝槽 4 的部分上高度為不同(第 1 圖)，故在進行 CVD 等時，會形成具有初期階差 D1 之絕緣膜 5(第 2 圖)。因此，在之後的 CMP 中，乃具有於停止膜 3 與絕緣膜 5 之間形成階差 D2(第 4 圖)之問題。

再者，由於基板具有起伏，故實際上難以在基板全區上均勻地研磨。因此，當進行研磨至使基板上的全部停止膜 3 完全暴露出時，在較早階段使停止膜 3 暴露出之部分上，會產生使填入於溝槽 4 之絕緣膜 5 更進一步地被研磨之問題(過度研磨)。在此過度研磨的部分上，階差更進一步擴大(第 5 圖)。第 5 圖中的 D3 為過度研磨所導致之階差增加量。

在此，含有專利文獻 1 至 3 所記載之聚丙烯酸或其鹽等之水溶性有機化合物之 CMP 用漿液，或是更進一步併用有聚乙烯吡咯啉酮等之 CMP 用漿液，就降低絕緣膜與停止膜之間的階差而言，並不一定可令人滿意。此外，專利文獻 4 所記載之 CMP 用漿液中，關於降低絕緣膜與停止膜之間的階差者，並無任何揭示，經本發明者們之確認，此等 CMP 用漿液中，無法降低絕緣膜與停止膜之間的階差。

因此，本發明之目的在於提供一種被研磨膜的平坦化性能佳，且不會對被研磨膜造成損傷之 CMP 用漿液，尤其目的在於提供一種在淺溝槽隔離區域的形成工序中，可極力地降低由氧化矽等所形成之絕緣膜與由氮化矽等所形成之停止膜之間的階差之 CMP 用漿液及基板研磨方法。

(解決課題之手段)

本發明者們係為了解決上述課題而進行精心探討，結果發現到，藉由將以特定量含有研磨粒(c)以及水溶性晶籠化合物(clathrate compound)(a)、與具有可為鹽的形態之酸性基作為側鏈且具有特定分子量之高分子化合物(b)之組成物，用作為 CMP 用漿液，可改善被研磨膜的平坦化性能，尤其在淺溝槽隔離區域的形成工序中，可得絕緣膜與停止膜之間的階差極小之被研磨膜。

本發明(亦即本申請案之說明書及申請專利範圍)中，所謂「高分子化合物(b)具有酸性基作為側鏈」，係意味著「高分子化合物(b)具有酸性基作為側基(pendant group)」者。

亦即，本發明係關於下列[1]至[12]。

[1]一種化學機械研磨用漿液，為含有：水溶性晶籠化合物(a)、具有可為鹽的形態之酸性基作為側鏈之高分子化合物(b)、研磨粒(c)及水(d)之化學機械研磨用漿液，

水溶性晶籠化合物(a)的含量，於漿液全量中為 0.001 質量%至 3 質量%，

高分子化合物(b)係具有 1,000 以上且未達 1,000,000 之重量平均分子量，

高分子化合物(b)的含量，於漿液全量中為 0.12 質量%至 3 質量%。

[2]如上述[1]所述之化學機械研磨用漿液，其中水溶性晶籠化合物(a)係具有 200 至 1,000,000 之重量平均分子量。

[3]如上述[1]或[2]所述之化學機械研磨用漿液，其中水溶性晶籠化合物(a)係選自由環狀寡糖及其衍生物所組成之群組的1種或2種以上。

[4]如上述[3]所述之化學機械研磨用漿液，其中環狀寡糖及其衍生物為 $\alpha$ -環糊精、 $\beta$ -環糊精、 $\gamma$ -環糊精、及此等之衍生物。

[5]如上述[1]至[4]中任一項所述之化學機械研磨用漿液，其中高分子化合物(b)具有可為鹽的形態之羧基。

[6]如上述[5]所述之化學機械研磨用漿液，其中高分子化合物(b)係含有：(甲基)丙烯酸及/或其鹽的構成單元量於聚合物中為25質量%以上之聚合物(b-1)。

[7]如上述[6]所述之化學機械研磨用漿液，其中高分子化合物(b)係選自由聚丙烯酸、聚丙烯酸銨鹽、聚丙烯酸胺鹽、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸銨鹽及聚甲基丙烯酸胺鹽所組成之群組的1種或2種以上。

[8]如上述[1]至[7]中任一項所述之化學機械研磨用漿液，其中研磨粒(c)為平均粒徑0.5nm至1,000nm之無機氧化物粒子。

[9]如上述[8]所述之化學機械研磨用漿液，其中無機氧化物粒子為選自由氧化鋁、氧化鈷、燻製二氧化矽(fumed silica)、膠體二氧化矽、氧化鋯、氧化鈦、氧化錫、氧化鍺、氧化鎂及氧化錳所組成之群組的1種或2種以上之粒子。

[10]如上述[1]至[9]中任一項所述之化學機械研磨用

漿液，其中 pH 為 3 至 12.5。

[11]一種基板研磨方法，係一邊將上述[1]至[10]中任一項所述之化學機械研磨用漿液供應至基板與研磨墊之間，一邊使基板與研磨墊相對地移動來研磨基板上的被研磨膜。

[12]如上述[11]所述之方法，其中基板上的被研磨膜為氧化矽膜及/或氮化矽膜。

(發明之效果)

本發明之 CMP 用漿液係，基板上之被研磨膜的平坦化性能佳，尤其在淺溝槽隔離區域的形成中之絕緣膜或層間絕緣膜的研磨中，可得絕緣膜與停止膜之間的階差極小之被研磨膜，而能夠提升基板製造時的良率。

#### 【實施方式】

本發明之 CMP 用漿液，係含有：水溶性晶籠化合物(a)、具有可為鹽的形態之酸性基作為側鏈之高分子化合物(b)、研磨粒(c)及水(d)。本發明之 CMP 用漿液中所含有之成分，分別可單獨使用 1 種或併用 2 種以上。

本發明中，「水溶性晶籠化合物」，較佳為 25°C 中對水之水溶性為 0.01g/L 以上之化合物。當 25°C 中對水之水溶性未達 0.01g/L 時，無法獲得絕緣膜與停止膜之間的階差降低效果以及過度研磨時之階差增加的抑制效果。添加於研磨用漿液並為了良好地降低前述階差與過度研磨時的階差增加，25°C 中對水之水溶性較佳為 0.1g/L 以上，尤佳為 0.5 g/L 以上。

所謂「晶籠化合物」，為具有空洞之分子，且於該分子（主體）中可加入其他分子（客體）之化合物的總稱。主體化合物，較有名者為環糊精或冠狀醚等之筒狀或環狀化合物。此等化合物，為人所知者可藉由空洞的大小來控制所加入之客體分子的大小。晶籠化合物較佳為環狀化合物。

前述水溶性晶籠化合物(a)，例如可列舉出環狀寡糖及其衍生物、水溶性卟啉(porphyrin)、水溶性酞菁、冠狀醚、水溶性環芬(cyclophane)、水溶性芳杯(calixarene)等。此外，亦可將以前述環狀寡糖及其衍生物等作為構成單元之聚合物，用作為水溶性晶籠化合物(a)。水溶性晶籠化合物(a)，就工業上取得容易性等觀點來看，較佳為環狀寡糖及其衍生物。

前述環狀寡糖及其衍生物，可選擇此等的 1 種來單獨使用，或是選擇 2 種以上而組合使用。

本發明中，「環狀寡糖及其衍生物」，該單醣類，可列舉出不論鍵結位置為何，為 5 個以上 20 個以下且經環化的化合物及其衍生物。

具有呷喃糖骨架及/或吡喃糖骨架之單醣類，不論為 D-體、L-體之立體異構物，均可使用。單醣類可列舉出阿洛糖、太洛糖、古洛糖、葡萄糖、阿卓糖、甘露糖、半乳糖、艾杜糖、鼠李糖、赤藻糖、異赤藻糖、核糖、來蘇糖、木糖、阿拉伯糖等。

較佳之環狀寡糖及其衍生物的例子，可列舉出環糊精、Cyclomannin、環鼠李寡糖(Cycloawaodorin)異環麥芽

五糖、異環麥芽六糖及此等之衍生物。就工業上取得容易性等觀點來看，較佳為 $\alpha$ -環糊精、 $\beta$ -環糊精、 $\gamma$ -環糊精、及此等之衍生物，就水溶性之觀點來看，尤佳為 $\alpha$ -環糊精及其衍生物、 $\beta$ -環糊精之衍生物、 $\gamma$ -環糊精及其衍生物。

前述環狀寡糖的衍生物，可列舉出：

(a)環狀寡糖所具有之羥基的氫原子，經甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基等之碳數 1 至 20 的直鏈狀或分支鏈狀的烷基所取代之烷氧化衍生物；

(b)環狀寡糖所具有之羥基與羧酸(例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸等之單羧酸；草酸、丙二酸、琥珀酸、富馬酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸等之二羧酸；酒石酸、檸檬酸、異檸檬酸等之羥基羧酸)的羧基進行反應所得之酯化衍生物等。

前述水溶性晶籠化合物(a)，必須含有相對於漿液全量為 0.001 質量%至 3 質量%之範圍。當前述水溶性晶籠化合物(a)的含量相對於漿液全量未達 0.001 質量%時，不僅無法消除絕緣膜與停止膜之間的階差，更會使過度研磨時的階差增加量增大。另一方面，當前述水溶性晶籠化合物(a)的含量相對於漿液全量超過 3 質量%時，CMP 用漿液中的研磨粒(c)容易凝聚。就抑制 CMP 用漿液中的研磨粒(c)的凝聚之觀點來看，水溶性晶籠化合物(a)的含量相對於漿液全

量尤佳為 0.01 質量%至 2.5 質量%之範圍，更佳為 0.05 質量%至 2 質量%之範圍。

前述水溶性晶籠化合物(a)較佳係具有 200 至 1,000,000 之重量平均分子量。當前述分子量未達 200 時，無法降低絕緣膜與停止膜之間的階差，當超過 1,000,000 時，CMP 用漿液的黏度增加，於研磨時 CMP 用漿液的流入性降低，可能使研磨均勻性降低。就絕緣膜與停止膜之間之階差的降低與研磨均勻性之觀點來看，為了獲得良好地產生作為 CMP 用漿液的作用之效果，水溶性晶籠化合物(a)的重量平均分子量尤佳為 500 至 400,000 之範圍，更佳為 700 至 50,000 之範圍。前述重量平均分子量，為將 GPC 管柱(Tosoh 股份有限公司製「GMPWXL」)連接於 GPC 裝置(Waters 公司製「150C」)，使用 200mM 磷酸鹽水溶液作為移動相進行測定，並使用聚乙二醇標準進行換算之值。

前述高分子化合物(b)必須具有 1,000 以上且未達 1,000,000 之重量平均分子量。當前述高分子化合物(b)的重量平均分子量未達 1,000 時，不僅無法消除絕緣膜與停止膜之間的階差，更會使過度研磨時的階差增加量增大。另一方面，當前述高分子化合物(b)的重量平均分子量為 1,000,000 以上時，研磨速度及研磨均勻性會降低。就研磨速度與研磨均勻性之觀點來看，前述高分子化合物(b)的重量平均分子量，尤佳為 2,000 至 700,000，更佳為 3,000 至 400,000。此重量平均分子量，為將 GPC 管柱(Tosoh 股份有限公司製「GMPWXL」)連接於 GPC 裝置(Waters 公司製

「150C」)，使用 200mM 磷酸鹽水溶液作為移動相進行測定，並使用聚乙二醇標準進行換算之值。

前述高分子化合物(b)，必須含有相對於漿液全量為 0.12 質量%至 3 質量%之範圍。當前述高分子化合物(b)的含量相對於漿液全量未達 0.12 質量%時，不僅無法消除絕緣膜與停止膜之間的階差，更會使過度研磨時的階差增加量增大。另一方面，當前述高分子化合物(b)的含量相對於漿液全量超過 3 質量%時，CMP 用漿液中的研磨粒(c)會凝聚。就絕緣膜與停止膜之間之階差的降低及過度研磨時之階差增加的抑制，與抑制 CMP 用漿液中的研磨粒(c)的凝聚之觀點來看，前述高分子化合物(b)的含量相對於漿液全量尤佳為 0.14 質量%至 1 質量%，更佳為 0.16 質量%至 0.8 質量%。

前述高分子化合物(b)的酸性基，例如可列舉出膦醯基(phosphono)( $-P(O)(OH)_2$ ，亦稱為「磷酸基」)、磺基( $-SO_3H$ ，亦稱為「磺酸基」)、羧基( $-COOH$ )等。酸性基可為鹽的形態。就與水溶性晶籠化合物(a)之相互作用佳之觀點來看，前述高分子化合物(b)較佳係具有可為鹽的形態之羧基作為側鏈。

前述高分子化合物(b)所具有之作為側鏈之酸性基的鹽，例如可列舉出鈉鹽、鉀鹽、鋰鹽等之鹼金屬鹽；鎂鹽、鈣鹽等之鹼土金屬鹽；胺鹽、銨鹽等，就抑制半導體製造工序中的金屬污染之觀點來看，較佳為胺鹽及銨鹽、此外，形成前述胺鹽之胺，可使用一級胺、二級胺、三級胺，具

體而言，可列舉出甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、乙基胺、二乙基胺、三乙基胺、正丁基胺、二正丁基胺、三正丁基胺、異丙基胺等。

前述高分子化合物(b)，較佳係含有：(甲基)丙烯酸及/或其鹽(以下有略稱為「(甲基)丙烯酸(鹽)」時)的構成單元量於聚合物中為 25 質量%以上之聚合物(b-1)，前述高分子化合物(b)尤佳為前述聚合物(b-1)。(甲基)丙烯酸(鹽)的構成單元量為 25 質量%以上之聚合物(b-1)，可顯示出與前述水溶性晶籠化合物(a)之良好的相互作用。聚合物(b-1)中之(甲基)丙烯酸(鹽)的構成單元量，較佳為 50 質量%以上，尤佳為 75 質量%以上，更佳為 85 質量%以上，最佳為 100 質量%。高分子化合物(b)，較佳係選自由此等所組成之群組的 1 種或 2 種以上。

前述聚合物(b-1)，於聚合物中可含有 75 質量%以下的量之(甲基)丙烯酸(鹽)以外的構成單元(以下略稱為「其他構成單元」)。其他構成單元，可列舉出源自具有不飽和雙鍵之單體者。前述具有不飽和雙鍵之單體，例如可列舉出乙酸乙烯酯、衣康酸、富馬酸、馬來酸等之羧酸類及此等之鹽類；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯等之丙烯酸酯類；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸庚酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸 2-羥乙酯等之甲基丙烯酸酯類；乙烯磺酸、苯乙烯

磺酸等之磺酸類及此等之鹽類；丙烯腈、乙烯吡咯啉酮等之乙烯化合物；丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二乙基丙烯醯胺等之(甲基)丙烯醯胺類等。

前述高分子化合物(b)，較佳係僅由(甲基)丙烯酸及/或其鹽所構成之聚合物。該聚合物的製造中，能夠以任意的比率將選自(甲基)丙烯酸及/此等的鹽之1種或2種以上進行聚合。

前述高分子化合物(b)，較佳係選自由聚丙烯酸、聚丙烯酸銨鹽、聚丙烯酸胺鹽、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸銨鹽及聚甲基丙烯酸胺鹽所組成之群組的1種或2種以上，尤佳為選自聚丙烯酸銨鹽及聚丙烯酸胺鹽之1種或2種以上。

前述研磨粒(c)較佳為平均粒徑0.5nm至1,000nm之微粒。當前述研磨粒(c)的平均粒徑未達0.5nm時，研磨速度可能會降低，當平均粒徑超過1,000nm時，有產生研磨損傷之傾向。為了防止研磨速度的降低及研磨損傷的產生，前述研磨粒(c)的平均粒徑尤佳為1nm至700nm，更佳為5nm至500nm。

前述研磨粒(c)之平均粒徑的測定，可使用粒徑測定裝置(大塚電子股份有限公司製「動電位( $\zeta$  potential)/粒徑測定系統 ELSZ-2」等)，並藉由動態光散射法來進行。

前述研磨粒(c)，例如可使用有機化合物、高分子化合物、無機化合物、有機-無機複合材料。

前述有機化合物及高分子化合物並無特別限定，例如

可列舉出富勒烯衍生物，以及單獨或組合複數種聚苯乙烯粒子、聚乙烯粒子、聚丙烯酸粒子、聚甲基丙烯酸粒子、聚丙烯醯胺粒子、聚甲基丙烯酸醯胺粒子等之具有不飽和雙鍵之單體並進行聚合之高分子化合物粒子等。

前述無機化合物，可列舉出富勒烯、奈米金剛石、矽、鍺、氧化矽、氧化鍺、金屬、金屬化合物(例如金屬氧化物、金屬硫化物、金屬氯化物、金屬碳酸化物、金屬硫酸化物、金屬硝酸化物、金屬氟化物、金屬溴化物、金屬氮化物、金屬碘化物)、砷化鎵、硒化鋅、碲化鎘等之化合物。前述金屬及金屬化合物的金屬，可列舉出鋰、鈉、鉀、鎂、鈣、鋁、鎵、銦、鋅、鎘、銅、銀、金、鎳、鈮、鈷、銻、鐵、錳、鉻、鉬、鎢、鈇、鈳、鈹、鈦、鈾、釷、釷、鈷、銻、鋳、錫等。此等可單獨使用或組合複數種使用。

前述有機-無機複合材料，可列舉出將有機化合物被覆於無機化合物粒子者、將無機化合物被覆於有機化合物粒子者、使無機化合物粒子分散於有機化合物粒子中者、有機聚矽氧烷化合物等。

就研磨效率之觀點來看，研磨粒(c)較佳係使用前述無機化合物的粒子。此外，前述無機化合物粒子中，就研磨速度高，研磨損傷的降低性能佳之觀點來看，尤佳為氧化鋁、氧化鈾、燻製二氧化矽、膠體二氧化矽、氧化鍺、氧化鈦、氧化錫、氧化鍺、氧化鎂及氧化錳之各粒子，更佳為氧化鈾。

研磨粒(c)的含量，相對於漿液全量較佳為 0.1 質量%

至 30 質量%，尤佳為 0.2 質量%至 25 質量%，特佳為 0.3 質量%至 20 質量%。當前述含量未達 0.1 質量%時，研磨速度有降低之傾向，當超過 30 質量%時，研磨粒有凝聚之傾向，就研磨速度、研磨損傷抑制之觀點來看，前述研磨粒(c)的含量最佳為 0.5 質量%至 15 質量%。

本發明之 CMP 用漿液中，為了提升研磨粒的分散安定性，在不阻礙本發明之效果的範圍內，可含有一般所知的分散劑。

前述分散劑，例如可列舉出水溶性陰離子性分散劑、水溶性非離子性分散劑、水溶性陽離子性分散劑、水溶性雙性分散劑等。前述水溶性陰離子性分散劑，可列舉出與前述高分子化合物(b)不同之聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚苯乙烯磺酸、聚磺酸等，及此等之鹽。前述水溶性非離子性分散劑，可列舉出聚乙烯醇、聚乙烯縮丁醛、聚乙二醇、聚乙烯吡咯啉酮、聚丙烯醯胺、聚甲基丙烯醯胺、N-取代的聚丙烯醯胺、N,N-取代的聚丙烯醯胺等，水溶性陽離子性分散劑，可列舉出聚伸乙亞胺、聚烯丙胺等。前述水溶性雙性分散劑，可列舉出使具有不飽和雙鍵之陽離子性單體及陰離子性單體進行共聚合而成之共聚物、末端分別具有陰離子及陽離子之甜菜鹼等。本發明中，可使用從此等所選出之 1 種或 2 種以上之分散劑。

本發明之 CMP 用漿液中，在不阻礙本發明之效果的範圍內，可含有陰離子性高分子化合物、非離子性高分子化合物、陽離子性高分子化合物、雙性高分子化合物、多醣

類等。前述陰離子性高分子化合物，可列舉出與前述高分子化合物(b)不同之聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚苯乙烯磺酸、聚磺酸等，及此等之鹽類等，前述非離子性高分子化合物，可列舉出聚乙烯醇、聚乙烯縮丁醛、聚乙二醇、聚乙烯吡咯啉酮、聚丙烯醯胺、聚甲基丙烯醯胺、N-取代的聚丙烯醯胺、N,N-取代的聚丙烯醯胺、聚氧伸乙基十二烷基醚、聚氧伸乙基十六烷基醚、聚氧伸乙基十八烷基醚、聚氧伸乙基十八烯基醚等。前述陽離子性高分子化合物，可列舉出聚伸乙亞胺、聚烯丙胺等，前述雙性高分子化合物，可列舉出使具有不飽和雙鍵之陽離子性單體及陰離子性單體進行共聚而成之共聚物等，前述多醣類，例如可列舉出葡聚糖、肝糖、直鏈澱粉、支鏈澱粉、肝素、洋菜糖等。

再者，本發明之 CMP 用漿液中，在不阻礙本發明之效果的範圍內，可含有分子量 10 至 1,000 的低分子化合物。該低分子化合物可列舉出乙基胺、二乙基胺、三乙基胺、吡啶、哌啶、咪唑、丁基胺、二丁基胺、異丙基胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、胺乙基乙醇胺等之胺類；甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、乙二醇等之醇類；甲酸、乙酸、丁酸、丙酸、丙二酸、琥珀酸、富馬酸、馬來酸、鄰苯二甲酸、柳酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等之羧酸類；甘胺酸、丙胺酸、苯基丙胺酸、麩胺酸、天門冬胺酸、組胺酸等之胺基酸類；二噁烷(dioxane)、二甲基醚、二乙基醚、甲基乙基醚等之醚類；丙酮、二乙酮、丁酮等之酮類；

過氧化氫、過硫酸銨等之氧化劑；苯并三唑、噻苯咪唑(thiabendazole)等之錯合物形成劑等。

本發明之 CMP 用漿液中，藉由併用前述水溶性晶籠化合物(a)與前述高分子化合物(b)，而形成此等之複合體。前述複合體對於基板之吸附性高，可有效地將吸附膜形成於基板上。此可認為在研磨時，該吸附膜，與單獨使用高分子化合物(b)時相比，由於凹部中的基板保護作用有所提升，所以能夠有效地僅研磨凸部之故。該結果可認為本發明之 CMP 用漿液能夠達成良好的平坦化性能。與僅使用 1 種或 2 種以上的水溶性高分子化合物(例如聚丙烯酸等)之先前技術相比，若使用含有前述水溶性晶籠化合物(a)與前述高分子化合物(b)兩者之本發明之 CMP 用漿液，則可選擇性地研磨凸部，結果可達成良好的階差降低。

本發明中，水(d)並無特別限制，較佳可使用蒸餾水、去離子水等。水(d)的含量，為從 CMP 用漿液當中扣除必要成分(水溶性晶籠化合物(a)、高分子化合物(b)、及研磨粒(c))及任意成分(例如分散劑)的含量後之殘餘量。

本發明之 CMP 用漿液，較佳係調整為期望的 pH 而用於研磨。pH 調整劑可使用酸或鹼。酸可列舉出鹽酸等。使用鹼時，為了防止半導體研磨中的金屬污染，與鹼金屬類的氫氧化物相比，較佳為使用氨水或有機胺。本發明之 CMP 用漿液的 pH 較佳為 3 至 12.5。當 CMP 用漿液的 pH 未達 3 時，研磨速度會降低，當 CMP 用漿液的 pH 超過 12.5 時，基板上之絕緣膜的平坦性有降低之傾向。就研磨速度、基

板上之絕緣膜的平坦性之觀點來看，本發明之 CMP 用漿液的 pH 尤佳為 3.3 至 12，更佳為 3.5 至 11.7。

本發明中，CMP 用漿液的 pH，例如可使用 pH 計(堀場製作所公司製「pH Meter F22」等)，並依循通常的方法來進行測定。

本發明之 CMP 用漿液，例如可調製成：由水溶性晶籠化合物(a)的水溶液、高分子化合物(b)的水溶液、及研磨粒(c)的漿液所構成之 3 液式的 CMP 用漿液。此外，亦可調製成：由含有研磨粒(c)之漿液或將研磨粒(c)混合於水溶性晶籠化合物(a)的水溶液之漿液、及水溶性晶籠化合物(a)與高分子化合物(b)的混合水溶液所構成之 2 液式的 CMP 用漿液；由混合有研磨粒(c)與水溶性晶籠化合物(a)之漿液、及高分子化合物(b)的水溶液所構成之 2 液式的 CMP 用漿液；或是由混合有研磨粒(c)與高分子化合物(b)之漿液、及水溶性晶籠化合物(a)的水溶液所構成之 2 液式的 CMP 用漿液。再者，亦可調製成：由混合有水溶性晶籠化合物(a)、高分子化合物(b)、及研磨粒(c)之水溶液所構成之 1 液式的 CMP 用漿液。本發明中，當調製成前述 2 液式或 3 液式的漿液時，係在研磨時將此等混合而構成 1 液式的漿液。

前述 2 液式或 3 液式的 CMP 用漿液中，可在使用時任意地改變各成分的調配，故可容易地調整平坦化性能及研磨速度以及階差消除性能。當使用 2 液式的研磨用漿液或 3 液式的研磨用漿液來進行研磨時，例如可採用下列方法，

亦即使用不同配管來輸送含有研磨粒(c)之漿液、及水溶性晶籠化合物(a)與高分子化合物(b)的混合水溶液，並使此等配管會合，在供應配管出口正前方進行混合而供應至研磨墊上之方法；或是在即將研磨前將含有研磨粒(c)之漿液、及水溶性晶籠化合物(a)與高分子化合物(b)的混合水溶液予以混合之方法等。再者，當藉由 2 液式或 3 液式的研磨用漿液來進行研磨時，如前述般，在即將研磨前或是在配管內進行混合時，亦可因應必要將水混合於各漿液來調整研磨特性。

本發明之研磨方法之特徵係將形成有被研磨膜之基板，按壓於使用雙面膠帶或面扣件等黏附於研磨轉盤上之研磨墊並予以加壓，並一邊將本發明之 CMP 用漿液供應至基板與研磨墊之間，一邊使基板與研磨墊相對地移動來研磨被研磨膜。

以下係以形成有作為無機絕緣膜之氧化矽膜之半導體基板的情況為例，說明本發明之基板研磨方法。

本發明之研磨方法中，研磨中所使用之裝置，例如可採用下列一般的研磨裝置等，該研磨裝置係具有：可黏附研磨墊並安裝有可變更轉速之馬達等之研磨轉盤，以及可保持具有被研磨膜之基板之固持器。

研磨條件並無特別限定，為了有效率地進行研磨，研磨轉盤與基板的各轉速，較佳分別為 300rpm 以下的低旋轉，施加於基板之壓力，就研磨後不會產生損傷之方面來看，較佳係設為 150kPa 以下。於研磨之間，較佳係藉由泵

等，連續地供應 CMP 用漿液至研磨墊。該供應量並無特別限制，較佳為研磨墊的表面經常以 CMP 用漿液所覆蓋者。

研磨結束後的半導體基板，在流水中仔細洗淨後，較佳係使用旋轉乾燥機等，將附著於半導體基板上之水滴抖落來進行乾燥。如此，藉由以前述 CMP 用漿液來研磨作為被研磨膜之無機絕緣膜，可去除絕緣膜表面的凹凸，可得半導體基板全面均為平滑之面。如此，在形成經平坦化後的淺溝槽隔離區域後，於無機絕緣膜上形成鋁配線或銅配線，並藉由後述的方法於該配線間及配線上形成無機絕緣膜後，使用 CMP 用漿液並同樣地進行研磨來構成平滑面。藉由重複進行預定次數之該工序，可製造出具有期望層數之半導體基板。

本發明中所能夠使用之研磨墊並無特別限制，例如可列舉出一般的不織布、織布、人工皮革、合成樹脂等。此等當中，較佳可使用合成樹脂。

前述合成樹脂，例如可列舉出熱硬化性聚胺基甲酸酯 (polyurethane) 樹脂、熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂、環氧樹脂、氟樹脂、聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂等之聚烯烴樹脂；聚丁二烯樹脂、聚苯乙烯丁二烯樹脂等之交聯橡膠；聚丙烯酸樹脂、聚甲基丙烯酸樹脂、聚甲基丙烯酸甲酯樹脂等之丙烯酸系樹脂；聚乙烯醇樹脂、聚乙烯縮丁醛樹脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物樹脂等之乙烯系樹脂等。前述合成樹脂可單獨使用或是組合複數種使用，亦更可加入添加劑等來使用。就耐磨耗性之觀點來看，較佳為聚胺基甲酸酯樹

脂。

前述合成樹脂並無特別限定，亦可為多孔質體。多孔質體的製造方法，例如可列舉出使微小中空體分散於合成樹脂內之方法；藉由使單獨或是組合複數種之水溶性高分子化合物分散於合成樹脂內，而在研磨時藉由 CMP 用漿液使前述水溶性高分子化合物溶出來實質地形成多孔質體之方法；使用超臨界發泡成形之方法；將高分子化合物微粒進行燒結來形成連通孔構造之方法等。

前述研磨墊的構造並無特別限制，可為單層構造，或是具有緩衝層之多層構造。此外，前述研磨墊中，較佳係施予附加可貯留 CMP 用漿液之孔構造及/或溝槽構造之加工。溝槽構造並無特別限制，可列舉出方格狀、輻射狀、螺旋狀、同心圓狀等。前述溝槽構造及孔構造，可單獨使用或是組合複數種使用。再者，前述研磨墊可為在研磨墊內包含有研磨粒之構造。將研磨粒包含於研磨墊內之方法，例如可使用：將研磨粒、合成樹脂及溶劑混合，並將混合物注入於成形模具後進行乾燥之方法；以及將研磨粒混合於熔融的合成樹脂中，並將混合物注入於成形模具後進行冷卻之方法。

本發明之研磨方法中，可因應必要，將藉由鎳電沉積等使金剛石粒子固定在載體表面之 CMP 用修整器 (conditioner)，安裝於研磨裝置，並將前述修整器按壓於研磨墊上，而將前述研磨墊的表面修整為適合於作為被研磨膜之絕緣膜的研磨之表面粗糙度。

本發明之 CMP 用漿液，不僅形成於半導體基板之氧化矽膜，亦可適用於各種半導體裝置、MEMS(Micro Electro Mechanical System：微機電系統)等之製程等中。例如在具有預定配線之配線板上所形成之氧化矽膜、玻璃膜、氮化矽膜等之無機絕緣膜；主要含有多晶矽、鋁、銅、鈦、氮化鈦、鎢、鈮、氮化鈮等之膜；光罩、透鏡、稜鏡等之光學玻璃；摻雜有錫之氧化銦(ITO)等之無機導電膜；以玻璃及結晶質材料所構成之光積體電路；光交換元件、光波導路、光纖的端面、閃爍器等之光學用單結晶；固體雷射單結晶；藍色雷射光 LED 用藍寶石基板；碳化矽、磷化鎵、砷化鎵等之半導體單結晶；磁碟用玻璃基板；磁頭等；甲基丙烯酸系樹脂、聚碳酸酯樹脂等之合成樹脂等的研磨中，可使用本發明之 CMP 用漿液。

本發明之 CMP 用漿液，尤其可適合於用在淺溝槽隔離區域的形成中之絕緣膜的研磨中。

#### [實施例]

以下藉由實施例來詳細說明本發明，但本發明並不限定於此等實施例。

#### [實施例 1]

將氧化鈾研磨粒漿液(昭和電工股份有限公司製研磨劑「GPL-C1010」，漿液中的氧化鈾研磨粒含量 10 質量%) 50g、 $\alpha$ -環糊精(和光純藥工業股份有限公司製)0.5g、聚丙烯酸(和光純藥工業股份有限公司製，重量平均分子量 5,000)2.5g、以及蒸餾水在 1L 量筒中混合，一邊以磁攪拌

器攪拌，一邊加入 28 質量%的氨水(和光純藥工業股份有限公司製)以將 pH 調整為 5.0 後，加入蒸餾水使全量成為 1,000g，而得研磨粒含量 0.5 質量%、 $\alpha$ -環糊精含量 0.05 質量%、聚丙烯酸含量 0.25 質量%之 CMP 用漿液。

[實施例 2]

使用  $\alpha$ -環糊精(和光純藥工業股份有限公司製) 1.5g，使其含量成為 0.15 質量%，除此之外，其他與實施例 1 相同而調製出 CMP 用漿液。

[實施例 3]

使用  $\alpha$ -環糊精(和光純藥工業股份有限公司製) 3.0g，使其含量成為 0.3 質量%，除此之外，其他與實施例 1 相同而調製出 CMP 用漿液。

[實施例 4]

使用  $\alpha$ -環糊精(和光純藥工業股份有限公司製) 3.0g，使其含量成為 0.3 質量%，並使用聚丙烯酸(和光純藥工業股份有限公司製，重量平均分子量 25,000)2.5g 作為高分子化合物，使其含量成為 0.25 質量%，除此之外，其他與實施例 1 相同而調製出 CMP 用漿液。

[實施例 5]

使用  $\alpha$ -環糊精(和光純藥工業股份有限公司製) 3.0g，使其含量成為 0.3 質量%，並使用聚丙烯酸(和光純藥工業股份有限公司製，重量平均分子量 250,000)2.5g 作為高分子化合物，使其含量成為 0.25 質量%，除此之外，其他與實施例 1 相同而調製出 CMP 用漿液。

## [實施例 6]

使用  $\alpha$ -環糊精(和光純藥工業股份有限公司製) 3.0g, 使其含量成為 0.3 質量%, 並使用聚甲基丙烯酸(polyscience 股份有限公司製, 重量平均分子量 100,000) 2.5g 作為高分子化合物, 使其含量成為 0.25 質量%, 除此之外, 其他與實施例 1 相同而調製出 CMP 用漿液。

## [實施例 7]

使用  $\beta$ -環糊精(和光純藥工業股份有限公司製)3.0g 作為水溶性晶籠化合物, 使其含量成為 0.3 質量%, 除此之外, 其他與實施例 1 相同而調製出 CMP 用漿液。

## [實施例 8]

使用  $\gamma$ -環糊精(和光純藥工業股份有限公司製)3.0g 作為水溶性晶籠化合物, 使其含量成為 0.3 質量%, 除此之外, 其他與實施例 1 相同而調製出 CMP 用漿液。

## [實施例 9]

使用甲基- $\beta$ -環糊精(和光純藥工業股份有限公司製) 4.5g 作為水溶性晶籠化合物, 使其含量成為 0.45 質量%, 除此之外, 其他與實施例 1 相同而調製出 CMP 用漿液。

## [實施例 10]

使用 2-羥乙基- $\beta$ -環糊精(和光純藥工業股份有限公司製)4.5g 作為水溶性晶籠化合物, 使其含量成為 0.45 質量%, 除此之外, 其他與實施例 1 相同而調製出 CMP 用漿液。

## [實施例 11]

使用  $\alpha$ -環糊精(和光純藥工業股份有限公司製)

1.5g，使其含量成為 0.15 質量%，並使用聚丙烯酸(和光純藥工業股份有限公司製，重量平均分子量 5,000)1.5g，使其含量成為 0.15 質量%，使用氧化鈾研磨粒漿液(前述 GPL-C1010)1.5g，使其含量成為 0.15 質量%，除此之外，其他與實施例 1 相同而調製出 CMP 用漿液。

[比較例 1]

除了不添加  $\alpha$ -環糊精(和光純藥工業股份有限公司製)之外，其他與實施例 1 相同而調製出 CMP 用漿液。

[比較例 2]

不添加  $\alpha$ -環糊精(和光純藥工業股份有限公司製)，並使用聚丙烯酸(和光純藥工業股份有限公司製，重量平均分子量 25,000)2.5g 作為高分子化合物，使其含量成為 0.25 質量%，除此之外，其他與實施例 1 相同而調製出 CMP 用漿液。

[比較例 3]

不添加  $\alpha$ -環糊精(和光純藥工業股份有限公司製)，並使用聚丙烯酸(和光純藥工業股份有限公司製，重量平均分子量 250,000)2.5g 作為高分子化合物，使其含量成為 0.25 質量%，除此之外，其他與實施例 1 相同而調製出 CMP 用漿液。

[比較例 4]

使用  $\alpha$ -環糊精(和光純藥工業股份有限公司製)1.0g，使其含量成為 0.1 質量%，並使用聚丙烯酸(和光純藥工業股份有限公司製，重量平均分子量 5,000)1.0g，使

其含量成為 0.1 質量%，除此之外，其他與實施例 1 相同而調製出 CMP 用漿液。

[比較例 5]

使用  $\alpha$ -環糊精(和光純藥工業股份有限公司製) 1.0g，使其含量成為 0.1 質量%，並使用聚丙烯酸(和光純藥工業股份有限公司製，重量平均分子量 250,000)1.0g，使其含量成為 0.1 質量%，除此之外，其他與實施例 1 相同而調製出 CMP 用漿液。

[比較例 6]

使用蔗糖(和光純藥工業股份有限公司製)3.0g 來取代  $\alpha$ -環糊精，使其含量成為 0.3 質量%，除此之外，其他與實施例 1 相同而調製出 CMP 用漿液。

[比較例 7]

使用葡聚糖(和光純藥工業股份有限公司製)3.0g 來取代  $\alpha$ -環糊精，使其含量成為 0.3 質量%，除此之外，其他與實施例 1 相同而調製出 CMP 用漿液。

[比較例 8]

除了不添加聚丙烯酸之外，其他與實施例 3 相同而調製出 CMP 用漿液。

[比較例 9]

使用  $\alpha$ -環糊精(和光純藥工業股份有限公司製) 3.0g，使其含量成為 0.3 質量%，並使用聚丙烯醯胺(和光純藥工業股份有限公司製，重量平均分子量 5,000)2.5g 作為高分子化合物，使其含量成為 0.25 質量%，除此之外，

其他與實施例 1 相同而調製出 CMP 用漿液。

[比較例 10]

使用聚丙烯酸(關東化學股份有限公司製, 重量平均分子量 1,080,000)2.5g 作為高分子化合物, 使其含量成為 0.25 質量%, 除此之外, 其他與實施例 7 相同而調製出 CMP 用漿液。

對於前述實施例及比較例的各 CMP 用漿液中所使用之研磨粒(c), 測定平均粒徑。首先對各 CMP 用漿液測定 pH, 並使用此等漿液進行絕緣膜的研磨, 並測定絕緣膜與停止膜之間之階差。關於研磨粒(c)之平均粒徑的測定方法、CMP 用漿液之 pH 的測定方法、及絕緣膜與停止膜之間之階差的測定方法, 係記載如下。

[研磨粒(c)之平均粒徑的測定]

對於研磨粒(c)(前述 GPL-C1010), 係藉由大塚電子股份有限公司製「動電位/粒徑測定系統 ELSZ-2」, 在 25°C、針孔徑 50  $\mu$ m、溶劑條件; 25°C 時之水的折射率=1.33、黏度=0.89cP、相對介電常數=78.3 之條件下測定 2 次, 並分別藉由累積量解析來求取平均粒徑及粒徑分布, 再將兩個平均粒徑之值進行平均, 藉此求得研磨粒(c)的平均粒徑。該平均粒徑為 197.1nm。

[pH 的測定]

使用堀場製作所公司製「pH Meter F22」, 並使用標準緩衝液(鄰苯二甲酸鹽 pH 緩衝液; pH4.00(25°C), 中性磷酸鹽 pH 緩衝液; pH7.00(25°C), 硼酸鹽 pH 緩衝液; pH9.00

(25°C))，進行 3 點校正後，將電極放入於 CMP 用漿液中，並測定經過 2 分鐘以上達到安定後之值。

#### [絕緣膜的研磨]

使用 SKW 公司製的圖案晶圓「SKW3-2」作為試驗基板。前述晶圓，如第 2 圖所示，為形成有氧化絕緣膜 2(氧化矽)、停止膜 3(氮化矽)、溝槽 4、絕緣膜 5(氧化矽)之晶圓(氧化絕緣膜 2 的厚度：10nm、停止膜 3 的厚度：150nm、停止膜 3 的寬度：100  $\mu$ m、溝槽 4 的深度(從停止膜 3 的表面至溝槽 4 的底部為止之距離)：500nm、溝槽 4 的寬度：100  $\mu$ m、絕緣膜 5 的平均厚度：600nm)。將前述晶圓固定在研磨裝置(MAT 公司製「BC-15」)的基板固持部。另一方面，以雙面膠帶將 380mm $\Phi$  的研磨墊(Rohm & Haas 公司製「IC1400」同心圓溝槽)黏附於研磨轉盤。使用修整器(Allied Material 股份有限公司製，直徑 19.0cm)，在壓力=3.48kPa、轉盤轉速=100rpm、修整器轉速=140rpm 下，朝同方向旋轉，使用定量輸送泵(東京理科器械股份有限公司製「RP-1000」)，一邊以每分鐘 150mL 的流量供應純水，並進行 60 分鐘之研磨墊的修整。

接著在前述研磨墊上，一邊以每分鐘 120mL 的流量供應實施例及比較例的各 CMP 用漿液，一邊使研磨轉盤及前述晶圓分別以 100rpm 及 99rpm 朝同方向旋轉，並以荷重 23.4kPa 將前述晶圓按壓於前述研磨墊上，藉此進行前述晶圓的研磨。將停止膜 3(氮化矽)上的絕緣膜 5(氧化矽)消失而使停止膜 3 暴露出之時點設為「適當研磨」，並結束

研磨，以蒸餾水洗淨晶圓並進行乾燥。使用光干涉式膜厚測定裝置(Nanometrics 公司製「Nano spec AFT Model 5100」)，並進行停止膜 3 及絕緣膜 5 的膜厚測定。停止膜 3 及絕緣膜 5 之間的階差 D2(第 4 圖)，係使用表面粗糙度測定機(Mitutoyo 股份有限公司製小形表面粗糙度測定機「SJ-400」)，在標準尖針、測定範圍=80  $\mu$ m、JIS2001、GAUSS 濾波器、截止值  $\lambda_c=2.5$ mm、截止值  $\lambda_s=8.0$ mm 的設定下測定，從剖面曲線中計算出階差 D2。

此外，將經適當研磨後的晶圓，如第 5 圖所示般更進一步進行過度研磨，並測定階差增加量 D3。詳細而言，係將經適當研磨後的晶圓，更進一步進行相當於從研磨開始至適當研磨為止之研磨時間的 15%之時間之過度研磨，並與上述相同地測定膜厚及階差。

關於實施例及比較例的各 CMP 用漿液之 pH、適當研磨時的階差 D2、及過度研磨時的階差增加量 D3 之測定結果，係如表 1 至表 4 所示。

[表 1]

		實施例					
		1	2	3	4	5	6
水溶性包 接化合物 (a)	成分	$\alpha$ -環糊精					
	含量 (質量%)	0.05	0.15	0.3	0.3	0.3	0.3
高分子化 合物(b)	成分	聚丙烯酸					聚甲基 丙烯酸
	重量平均 分子量	5000	5000	5000	25000	250000	100000
	含量 (質量%)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
研磨粒(c)	成分	氧化鈣					
	含量 (質量%)	0.5					
pH		5.0	5.0	4.9	5.0	5.0	5.0
研磨時間(秒)		213	199	205	218	231	225
適當研磨	階差 D2 (mm)	25	25	20	30	40	30
超過 15% 之研磨	階差(mm)	39	31	23	36	46	40
	階差增加 量 D3(mm)	14	6	3	6	6	10

[表 2]

		實施例				
		7	8	9	10	11
水溶性包 接化合物 (a)	成分	$\beta$ -環糊精	$\gamma$ -環糊精	甲基- $\beta$ - 環糊精	2-羥乙基 - $\beta$ -環糊精	$\alpha$ -環糊精
	含量 (質量%)	0.3	0.3	0.45	0.45	0.15
高分子化 合物(b)	成分	聚丙烯酸				
	重量平均 分子量	5000				
	含量 (質量%)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.15
研磨粒(c)	成分	氧化鋁				
	含量 (質量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.15
pH		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
研磨時間(秒)		249	176	238	195	260
適當研磨	階差 D2(mm)	35	20	40	30	35
超過 15% 之研磨	階差(mm)	43	23	45	34	46
	階差增加量 D3(mm)	8	3	5	4	11

[表 3]

		比較例				
		1	2	3	4	5
水溶性包接 化合物(a)	成分	—	—	—	$\alpha$ -環糊精	
	含量(質量%)	—	—	—	0.1	
高分子化合物 (b)	成分	聚丙烯酸				
	重量平均分子量	5000	25000	250000	5000	250000
	含量(質量%)	0.25	0.25	0.25	0.1	0.1
研磨粒(c)	成分	氧化鋅				
	含量(質量%)	0.5				
pH		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
研磨時間(秒)		158	162	163	178	172
適當研磨	階差 D2(mm)	65	60	65	65	70
超過 15%之研磨	階差(mm)	130	123	138	150	145
	階差增加量 D3 (mm)	65	63	73	85	75

[表 4]

		比較例				
		6	7	8	9	10
水溶性(包接) 化合物	成分	蔗糖	葡聚糖	$\alpha$ -環糊精	$\alpha$ -環糊精	$\beta$ -環糊精
	含量(質量%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
高分子化合物 (b)	成分	聚丙烯酸		—	聚丙烯 醯胺	聚丙烯酸
	重量平均分子量	5000	5000	—	5000	1080000
	含量(質量%)	0.25	0.25	—	0.25	0.25
研磨粒(c)	成分	氧化鋅				
	含量(質量%)	0.5				
pH		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
研磨時間(秒)		158	199	210	229	307
適當研磨	階差 D2(mm)	45	60	80	80	75
超過 15%之研磨	階差(mm)	97	107	129	146	143
	階差增加量 D3 (mm)	52	47	49	66	68

從表 1 及表 2 中可得知，當使用實施例的 CMP 用漿液時，可降低適當研磨時的階差 D2，且過度研磨時的階差增加量 D3 亦僅為些許。另一方面，從表 3 及表 4 中可得知，當使用不含水溶性晶籠化合物之比較例 1 至 3、高分子化合物(b)的含量低之比較例 4 及 5、含有非晶籠化合物之水溶性化合物之比較例 6 及 7、不含高分子化合物(b)之比較例 8、含有不具酸性基之高分子化合物來取代高分子化合物(b)之比較例 9、含有重量平均分子量超過 1,000,000 之高分子化合物之比較例 10 的各漿液時，均無法降低適當研磨時的階差 D2，且過度研磨時的階差增加量 D3 亦大。

[產業上之可利用性]

如以上所詳述般，本發明係提供一種可適用於以半導體基板上所形成之氧化矽膜為首之各種半導體裝置的製程之 CMP 用漿液及基板研磨方法。本發明之 CMP 用漿液，尤其適合於淺溝槽隔離區域的形成中之絕緣膜或層間絕緣膜的研磨，前述工序中，可得絕緣膜與停止膜之間的階差極小之被研磨膜，而能夠提升基板製造時的良率。

本申請案係以在日本所申請之特願 2009-258444 為基礎，其內容係全部包含於本說明書中。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為藉由蝕刻來形成溝槽之基板的示意剖面圖。

第 2 圖為藉由 CVD 來積層絕緣層之基板的示意剖面圖。

第 3 圖為理想的藉由 CMP 來研磨絕緣膜之基板的示意剖面圖。

第 4 圖為實際上藉由 CMP 來研磨絕緣膜之基板的示意剖面圖。

第 5 圖為經過度研磨之基板的示意剖面圖。

【主要元件符號說明】

1	基板	2	氧化絕緣膜(氧化矽等)
3	停止膜(氮化矽等)	4	溝槽(蝕刻部分)
5	絕緣膜(氧化矽等)	6	淺溝槽隔離區域
D1	初期階差	D2	階差
D3	階差增加量		

## 七、申請專利範圍：

1. 一種化學機械研磨用漿液，為含有：水溶性晶籠化合物(a)、於側鏈具有可為鹽的形態之酸性基之高分子化合物(b)、研磨粒(c)及水(d)之化學機械研磨用漿液，其特徵為：

前述水溶性晶籠化合物(a)相對於漿液全量係含有 0.001 質量%至 3 質量%；

前述高分子化合物(b)係具有 1,000 以上且未達 1,000,000 之重量平均分子量，且相對於漿液全量含有 0.12 質量%至 3 質量%；

研磨粒(c)為氧化鈽；

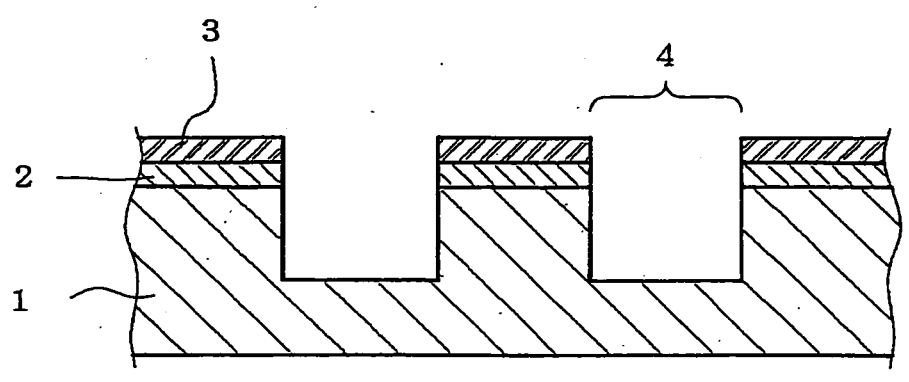
水溶性晶籠化合物(a)係選自由  $\alpha$ -環糊精、 $\beta$ -環糊精、 $\gamma$ -環糊精及此等之衍生物所組成之群組的 1 種或 2 種以上。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨用漿液，其中水溶性晶籠化合物(a)係具有 200 至 1,000,000 之重量平均分子量。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之化學機械研磨用漿液，其中高分子化合物(b)係具有可為鹽的形態之羧基。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之化學機械研磨用漿液，其中高分子化合物(b)係含有：(甲基)丙烯酸及/或其鹽的構成單元量於聚合物中為 25 質量%以上之聚合物(b-1)。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述之化學機械研磨用漿液，其

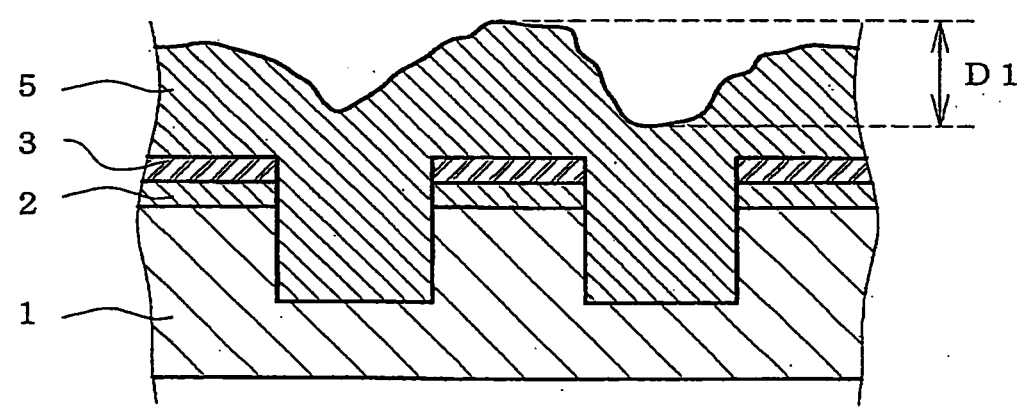
- 中高分子化合物(b)係選自由聚丙烯酸、聚丙烯酸銨鹽、聚丙烯酸胺鹽、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸銨鹽及聚甲基丙烯酸胺鹽所組成之群組的 1 種或 2 種以上。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之化學機械研磨用漿液，其中研磨粒(c)之平均粒徑為 0.5nm 至 1,000nm。
  7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之化學機械研磨用漿液，其中 pH 為 3 至 12.5。
  8. 一種基板研磨方法，係一邊將申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項所述之化學機械研磨用漿液供應至基板與研磨墊之間，一邊使基板與研磨墊相對地移動來研磨基板上的被研磨膜。
  9. 如申請專利範圍第 8 項所述之方法，其中基板上的被研磨膜為氧化矽膜及/或氮化矽膜。

八、圖式：

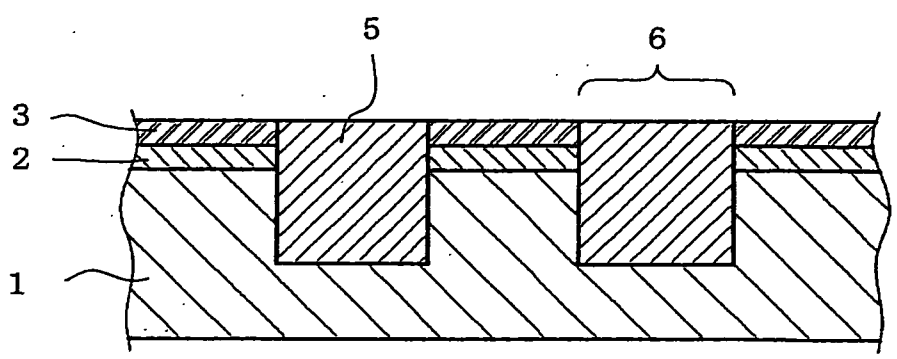
公告本



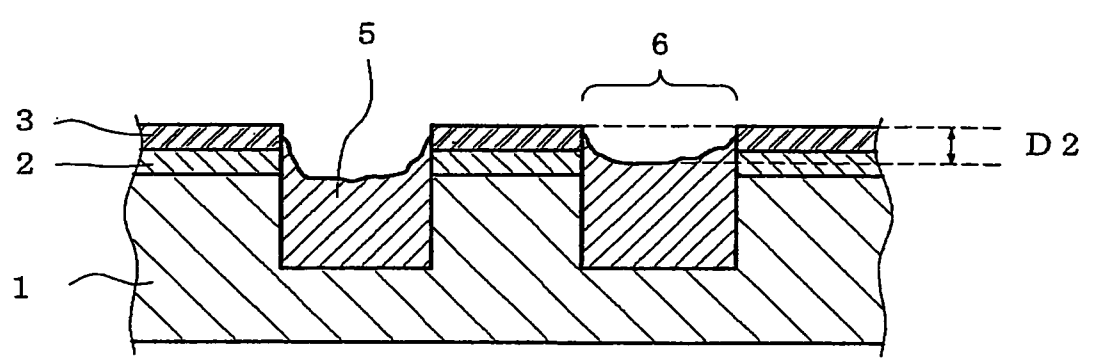
第 1 圖



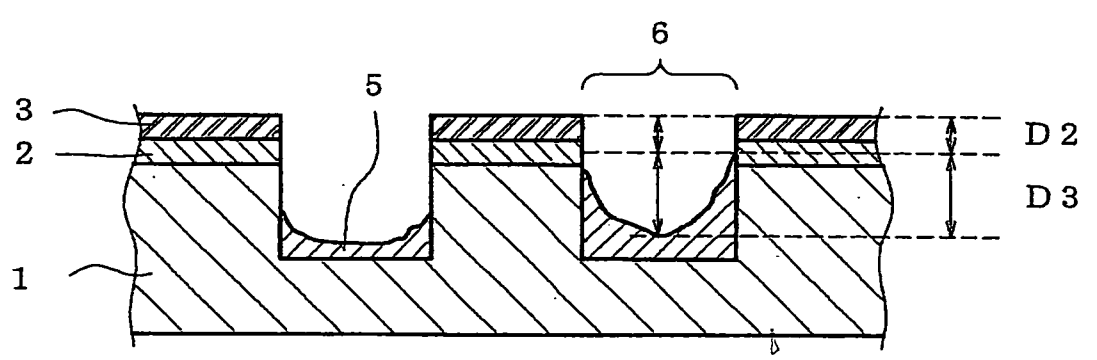
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖