



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101147242 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 17

(21) 申请号 200680009433. 7

(22) 申请日 2006. 02. 27

(30) 优先权数据

092608/2005 2005. 03. 28 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 09. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/303648 2006. 02. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02006/103858 JA 2006. 10. 05

(73) 专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

专利权人 AGC 清美化学股份有限公司

(72) 发明人 吉田伊織 金喜則

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公  
司 31100

代理人 沙永生

(51) Int. Cl.

H01L 21/304 (2006. 01)

B24B 37/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2001 - 185514 A, 2001. 07. 06, 说明书第 0005-0032 段.

US 2003/0232159 A1, 2003. 12. 18, 说明书第 0009-0012 段.

审查员 章放

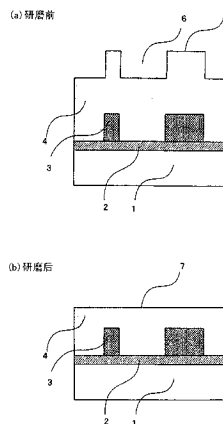
权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 4 页

(54) 发明名称

半导体集成电路装置用研磨剂、研磨方法及  
半导体集成电路装置的制造方法

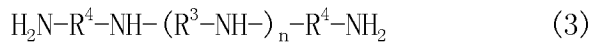
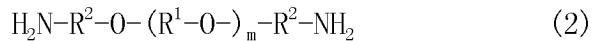
(57) 摘要

本发明提供在半导体集成电路装置的制造中  
研磨二氧化硅类材料层的被研磨面时的研磨速度  
的图案依赖性小,可在抑制凹部的研磨的同时优  
先地研磨凸部,能够以极少的研磨量实现将被研  
磨面高度平坦化的技术。在半导体集成电路装置  
的制造中,被研磨面为二氧化硅类材料层的被研  
磨面的情况下,作为用于研磨被研磨面的化学机  
械研磨用研磨剂,使用含有氧化铈粒子、水溶性多  
胺和水的研磨剂。



1. 研磨剂,它是半导体集成电路装置的制造中用于研磨被研磨面的化学机械研磨用研磨剂,其特征在于,前述被研磨面为二氧化硅类材料层的被研磨面,该研磨剂含有氧化铈粒子、水溶性多胺和水,

其中,前述水溶性多胺选自具有以下述式(2)表示的结构的聚醚二胺化合物或以下述式(3)表示的结构的聚亚烷基多胺的一种以上,



其中, $\text{R}^1$ 表示亚乙基或亚丙基, $\text{R}^2$ 表示碳数2~6的亚烷基, $\text{R}^3$ 表示碳数2~6的亚烷基, $\text{R}^4$ 表示碳数2~8的亚烷基,m表示1以上的整数,n表示1以上的整数, $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 可以相同或不同, $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 可以相同或不同。

2. 如权利要求1所述的研磨剂,其特征在于,前述二氧化硅类材料层为硼磷硅酸盐玻璃(BPSG)层、硼硅酸盐玻璃(BSG)层或磷硅酸盐玻璃(PSG)层。

3. 如权利要求2所述的研磨剂,其特征在于,前述二氧化硅类材料层中的磷、硼或磷和硼的浓度分别在0.1~20质量%的范围内。

4. 如权利要求1所述的研磨剂,其特征在于,前述二氧化硅类材料层为二氧化硅层。

5. 如权利要求1所述的研磨剂,其特征在于,前述水溶性多胺的重均分子量在100~10万的范围内。

6. 如权利要求1所述的研磨剂,其特征在于,前述水溶性多胺的重均分子量在100~2000的范围内。

7. 如权利要求1所述的研磨剂,其特征在于,相对于前述研磨剂的总质量,前述水溶性多胺的含量在0.001~20质量%的范围内。

8. 如权利要求7所述的研磨剂,其特征在于,相对于前述研磨剂的总质量,前述水溶性多胺的含量在0.05~5质量%的范围内。

9. 如权利要求1所述的研磨剂,其特征在于,前述研磨剂的pH在9~12的范围内。

10. 研磨方法,它是将研磨剂供于研磨垫,使半导体集成电路装置的被研磨面和研磨垫接触,通过两者间的相对运动进行研磨的被研磨面的研磨方法,其特征在于,该被研磨面为二氧化硅类材料层的被研磨面,作为研磨剂使用权利要求1~9中任一项所述的研磨剂。

11. 半导体集成电路装置的制造方法,其特征在于,具有通过权利要求10所述的研磨方法研磨被研磨面的工序。

## 半导体集成电路装置用研磨剂、研磨方法及半导体集成电路装置的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及半导体集成电路装置的制造工序中所用的研磨技术。本发明更具体涉及含二氧化硅类材料层的半导体集成电路装置的制造工序中所用的研磨技术。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着半导体集成电路装置的高集成化和高机能化,需要开发用于精细化和高密度化的精细加工技术。特别是,基于化学机械研磨法 (Chemical Mechanical Polishing; 以下称为 CMP) 的平坦化技术的重要性正在不断提高。

[0003] 例如,随着半导体集成电路装置的精细化和配线的多层化的发展,制造工序中的各层的表面凹凸 (高度差) 容易变大,为了防止该高度差超出光刻的焦点深度而无法获得足够的分辨率的问题, CMP 是不可缺少的技术。

[0004] CMP 具体被用在层间绝缘膜 (ILD 膜: Inter-Level Dielectrics) 的平坦化、浅槽隔离 (STI: Shallow Trench Isolation)、钨插塞 (Tungsten plug) 形成、由铜和低介电常数膜构成的多层配线形成工序等中。此外,最近也开始被用于以往使用基于热处理的回流焊接法的金属配线形成前进行的绝缘膜 (PMD: Pre-Metal Dielectrics) 的平坦化。

[0005] ILD、STI 和 PMD 等的绝缘膜大多使用二氧化硅类材料。以往,在半导体装置的制造工序中,进行这样的二氧化硅类的绝缘膜的平坦化时,作为 CMP 研磨剂中所用的研磨颗粒,一般为二氧化硅研磨颗粒。

[0006] 半导体集成电路装置的作为研磨对象的膜 (以下也称被研磨膜) 的表面在层积该膜时受到位于其下的配线等的凹凸的影响,形成凹凸图案。如果将二氧化硅研磨颗粒用于这样的具有凹凸图案的二氧化硅类膜的研磨,则虽然可获得足够大的研磨速度,但是根据表面凹凸的图案密度 (相对于凸部图案部分与凹部的和的凸部图案部分的比例:例如条状的凸部图案的情况下,相对于图案宽度和图案间隔的图案宽度的比例) 和凸部图案尺寸的大小,凸部的研磨速度的图案依赖性大,而且凸部图案的低密度部和大尺寸的凹部 (例如位于稀疏的配线间的上部的部分) 的研磨容易进行,由于上述的特性,存在难以实现高度平坦化的技术问题。如上所述的研磨速度受到表面凹凸的图案密度和图案尺寸的影响的现象称为研磨速度存在图案依赖性。

[0007] 此外,使用二氧化硅研磨颗粒的二氧化硅类膜的平坦化中,由于达到平坦化所需的研磨量大,因此通常需要以较大的膜厚形成被研磨膜,导致半导体集成电路装置制造中的成膜成本上升和生产能力低下的问题。例如,在 PMD 工序中使用硬度低的硼磷硅酸盐玻璃 (BPSG)、硼硅酸盐玻璃 (BSG)、磷硅酸盐玻璃 (PSG) 等,由于这些膜的研磨速度比其它材料快许多,因此预先以较大的膜厚成膜,对其进行研磨,从而尽力实现平坦化。

[0008] 使用图 3 对该情况进行示例说明。图 3 的 (a) 为半导体集成电路装置的局部横截面图,该图表示在硅基板 1 上层积二氧化硅膜 2、多晶硅膜 3 和 BPSG 膜 4 并因多晶硅膜 3 的影响在 BPSG 膜 4 的表面产生凸部 5 和凹部 6 的情况。这是研磨前的状态。

[0009] 这样的结构中,研磨 BPSG 膜面的情况下,BPSG 膜中,与凸部相比,凹部的研磨也容易进行,因而难以实现面的平坦化,通常形成图 3 的 (b) 的状态。因此,目前通过采用大的 BPSG 膜 4 膜厚,对其进行研磨,从而尽力实现凹凸的减低。

[0010] 如上所述,含二氧化硅类材料层的半导体集成电路装置,特别是含研磨速度一般比其它材料大的 BPSG 膜、BSG 膜和 PSG 膜中任一种的半导体集成电路装置存在被研磨面的平坦化困难的问题。

[0011] 作为 CMP 研磨剂所用的研磨颗粒,近年来对使用氧化铈粒子作为研磨颗粒的 CMP 研磨剂进行着研究。氧化铈研磨剂因层表面的氧化铈与被研磨膜表面的 Si-O 键 SiO 部的化学反应而具有高研磨速度,期待在半导体装置的制造工序中可实现生产能力的提高,不断开发出在该氧化铈研磨剂添加表面活性剂和水溶性聚合物、水溶性低分子等而使氧化铈分散剂的分散性和被研磨面的平坦性提高的技术。

[0012] 例如专利文献 1 中,作为适合于 SiO<sub>2</sub>、SiON、SiOF、硼磷硅酸盐玻璃和磷硅酸盐玻璃等的绝缘膜平坦化的添加剂,提出了具有由羧基或羧基的盐构成的亲水基团的有机化合物。

[0013] 此外,专利文献 2 中提出了表现出阳离子性的选自伯胺、仲胺、叔胺或季铵化合物的水溶性有机低分子的低分子添加剂,据称在将 ILD 膜、STI 用绝缘膜平坦化的 CMP 技术中,可以高效、高速且工艺管理上也容易地进行研磨。

[0014] 此外,专利文献 3 中提出了含有由水溶性含氮化合物和水溶性阴离子性有机化合物构成的 2 种以上的添加剂的技术方案,据称该研磨剂是可以无损伤地、高速地将被研磨面高度平坦化,保存稳定性良好,工艺管理容易,适合于 ILD 膜和 STI 用绝缘膜等的研磨的 CMP 研磨剂。水溶性含氮化合物为伯胺、仲胺、叔胺、季铵、聚乙烯吡咯烷酮、N-烷基-2-吡咯烷酮、脂肪族内酰胺和脂肪族二羧酸酰亚胺。此外,水溶性阴离子性有机化合物为具有游离的 -COOM 基、酚性 -OH 基、-SO<sub>3</sub>M 基、-OSO<sub>3</sub>M 基、-PO<sub>4</sub>M<sub>2</sub> 基或 -PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> 基(其中, M 为氢原子、NH<sub>4</sub> 或金属原子)的化合物。

[0015] 然而,这些专利文献中仅示例了二氧化硅膜的研磨例,没有示例平坦化困难的 BPSG 膜、BSG 膜、PSG 膜。专利文献 1 的添加剂为阴离子型,因此不能吸附于在水中带负电的二氧化硅膜、BPSG 膜、BSG 膜、PSG 膜,无法形成足够的被膜。即使较硬的二氧化硅膜可以平坦化,对于软质的 BPSG 膜、BSG 膜、PSG 膜,实际上研磨速度非常快,也无法对经图案形成的半导体集成电路装置进行平坦化。此外,专利文献 2 的添加剂为阳离子性的添加剂,因此可以形成被膜,但由于是低分子添加剂,被膜性不足,还是无法对 BPSG 膜、BSG 膜、PSG 膜的半导体集成电路装置进行平坦化。专利文献 3 中提出了水溶性含氮化合物和水溶性阴离子性有机化合物的 2 种以上的添加剂,但水溶性含氮化合物与专利文献 2 的低分子添加剂实质上是同等的,BPSG 膜、BSG 膜、PSG 膜的研磨速度非常快,还是无法对半导体集成电路装置进行平坦化。此外,从稳定性、选择研磨性、操作性、处理性等角度来看,该 CMP 研磨剂的 pH 较好是 3~9,更好是 7.0~9.0,但该 pH 区域中,存在无法有效地控制 BPSG 膜、BSG 膜、PSG 膜的研磨速度的问题。

[0016] 专利文献 1:日本专利公报 3278532 号公报

[0017] 专利文献 2:日本专利特开 2001-7061 号公报

[0018] 专利文献 3:日本专利特开 2001-185514 号公报

[0019] 专利文献 4 :日本专利特开平 11-12561 号公报

[0020] 专利文献 5 :日本专利特开 2001-35818 号公报

[0021] 发明的揭示

[0022] 本发明的目的在于提供解决上述问题,半导体集成电路装置的制造中研磨二氧化硅类材料层的被研磨面时研磨速度的图案依赖性极小,抑制凹部的研磨的同时优先地研磨凸部,从而可以实现高度平坦化的研磨剂和研磨方法。本发明的其它目的和优点见于以下的说明。

[0023] 即,本发明主要具有以下特征。

[0024] (1) 研磨剂,它是半导体集成电路装置的制造中用于研磨被研磨面的化学机械研磨用研磨剂,其特征在于,前述被研磨面为二氧化硅类材料层的被研磨面,该研磨剂含有氧化铈粒子、水溶性多胺和水。

[0025] (2) 如上述(1)所述的研磨剂,其中,前述二氧化硅类材料层为硼磷硅酸盐玻璃(BPSG)层、硼硅酸盐玻璃(BSG)层或磷硅酸盐玻璃(PSG)层。

[0026] (3) 如上述(2)所述的研磨剂,其中,前述二氧化硅类材料层中的磷、硼或磷和硼的浓度分别在 0.1 ~ 20 质量%的范围内。

[0027] (4) 如上述(1)所述的研磨剂,其中,前述二氧化硅类材料层为二氧化硅层。

[0028] (5) 如上述(1) ~ (4)中任一项所述的研磨剂,其中,前述水溶性多胺为选自水溶性聚醚多胺和水溶性聚亚烷基多胺的 1 种以上的水溶性多胺。

[0029] (6) 如上述(1) ~ (5)中任一项所述的研磨剂,其中,前述水溶性多胺的重均分子量在 100 ~ 10 万的范围内。

[0030] (7) 如上述(1) ~ (5)中任一项所述的研磨剂,其中,前述水溶性多胺的重均分子量在 100 ~ 2000 的范围内。

[0031] (8) 如上述(1) ~ (7)中任一项所述的研磨剂,其中,相对于前述研磨剂的总质量,前述水溶性多胺的含量在 0.001 ~ 20 质量%的范围内。

[0032] (9) 如上述(1) ~ (7)中任一项所述的研磨剂,其中,相对于前述研磨剂的总质量,前述水溶性多胺的含量在 0.05 ~ 5 质量%的范围内。

[0033] (10) 如上述(1) ~ (9)中任一项所述的研磨剂,其中,前述研磨剂的 pH 在 9 ~ 12 的范围内。

[0034] (11) 研磨方法,它是将研磨剂供于研磨垫(pad),使半导体集成电路装置的被研磨面和研磨垫接触,通过两者间的相对运动进行研磨的被研磨面的研磨方法,其中,该被研磨面为二氧化硅类材料层的被研磨面,作为研磨剂使用上述(1) ~ (10)中任一项所述的研磨剂。

[0035] (12) 半导体集成电路装置的制造方法,其中,具有通过上述(11)所述的研磨方法研磨被研磨面的工序。

[0036] 通过本发明,在半导体集成电路装置的制造中,研磨二氧化硅类材料层的被研磨面时的研磨速度的图案依赖性小,可以在抑制凹部的研磨的同时优先地研磨凸部,能够以极少的研磨量将被研磨面高度平坦化。

[0037] 附图的简单说明

[0038] 图 1 为通过本发明的研磨剂研磨半导体器件时的半导体器件的模式化侧截面图。

- [0039] 图 2 为表示可用于本发明的研磨方法的研磨装置的一例的图。
- [0040] 图 3 为通过以往的研磨剂研磨半导体器件时的半导体器件的模式化侧截面图。
- [0041] 图 4 为无图案的晶片的模式化侧截面图。
- [0042] 图 5 为带图案的晶片的模式化侧截面图。
- [0043] 符号的说明
- [0044] 1 硅基板
- [0045] 2 二氧化硅膜
- [0046] 3 多晶硅膜
- [0047] 4BPSG 膜
- [0048] 5 凸部
- [0049] 6 凹部
- [0050] 7 研磨后的表面
- [0051] 31 半导体器件
- [0052] 32 研磨垫
- [0053] 33 研磨盘
- [0054] 34 研磨垫
- [0055] 35 研磨剂供给配管
- [0056] 36 研磨剂
- [0057] 51 硅晶片的沟
- [0058] L 硅晶片的沟的深度
- [0059] 实施发明的最佳方式

[0060] 以下,使用图、表、式、实施例等,对本发明的实施方式进行说明。另外,这些图、表、式、实施例等和说明是对本发明的示例,并不限制本发明的范围。只要与本发明的技术内容相符,其它的实施方式也属于本发明的范畴。图中,同一符号表示同一要素。

[0061] 本发明中所用的研磨剂是用于研磨半导体集成电路装置(以下也简称半导体器件)的被研磨面的化学机械研磨用研磨剂,含有氧化铈粒子、水溶性多胺和水,可以共存有分散剂。另外,本发明中,“被研磨面”是指在制造半导体器件的过程中出现的中间阶段的表面。

[0062] 如果使用该研磨剂,则在半导体器件包含二氧化硅类材料层的情况下,在其制造工序中,研磨二氧化硅类材料层的被研磨面,可以容易地形成具有平坦的表面的层。该二氧化硅类材料层可以在一个半导体器件中包含有两个以上。

[0063] 该情况示例于图 1。图 1 的 (a) 为呈与图 3 的 (a) 同样的结构的半导体器件的模式化侧截面图。如果在这样的情况下使用本发明的研磨剂,则由于研磨二氧化硅类材料层的被研磨面时的研磨速度的图案依赖性小,因此在抑制凹部的研磨的进行的同时优先地研磨凸部,从而可以如图 1 的 (b) 所示以极少的研磨量实现被研磨面的凹凸的高度平坦化。即,如图 3 的 (a) 的 BPSG 膜的膜厚和图 1 的 (a) 的 BPSG 膜的膜厚的模式化示例所示,能够以较小的膜厚实现被研磨面的凹凸的高度平坦化。另外,研磨后的表面 7 非常平坦,而且可以容易地增加残留的膜厚。由此,可以实现半导体集成电路装置制造中的成膜成本的减低和生产能力的改善。除此之外,本研磨剂无研磨颗粒的凝集,因此不仅分散稳定性好,对研

磨缺陷也是有利的。

[0064] 本发明中,作为研磨剂中的研磨颗粒使用氧化铈。以往,已知在二氧化硅类材料的研磨中,氧化铈研磨颗粒特异性地表现出大研磨速度。这是因为,由于氧化铈与被研磨膜表面的 Si-O 键 SiO 部接触,在两者间产生化学键,生成超出单纯的机械作用的研磨力。

[0065] 因此,使用氧化铈的研磨中,研磨颗粒与研磨对象的接触的控制是重要的。

[0066] 作为本发明中的氧化铈研磨颗粒,可以优选使用例如专利文献 4 或专利文献 5 中揭示的氧化铈研磨颗粒。即,在硝酸铈(IV) 铵水溶液中加入碱而制成氢氧化铈凝胶,过滤、清洗、烧结而得到氧化铈粉末,可以优选使用该粉末。此外,也可以优选使用将高纯度的碳酸铈粉碎后烧结并再次粉碎、分级而得到的氧化铈研磨颗粒,但并不限于这些研磨颗粒。

[0067] 从研磨特性和分散稳定性的角度来看,氧化铈研磨颗粒的平均粒径(直径)较好是  $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ,特别好是  $0.02 \sim 0.3 \mu\text{m}$ ,更好是  $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 。如果平均粒径过大,则可能会变得容易在半导体基板表面产生划痕等研磨损伤。如果平均粒径过小,则研磨速度可能会降低。此外,单位体积的表面积的比例大,因此容易受到表面状态的影响。根据 pH 和添加剂浓度等条件,会有变得容易凝集的情况。如果发生凝集,则变得容易在半导体基板表面产生划痕等研磨损伤。

[0068] 本发明中的二氧化硅类材料是指通常在二氧化硅中含有其它元素的材料。该情况下的含有是指均一地含有其它元素。作为这些情况下的“其它元素”,可以使用任意的元素。例如,可以例举硼、磷、碳、氮和氟等。

[0069] 本发明中的二氧化硅类材料含有硼和磷中的至少任意一方的情况下,由于研磨速度根据其浓度而显著不同,因此本发明的效果容易得到发挥。作为含有磷、硼或者磷和硼的二氧化硅类材料,二氧化硅类材料中的磷、硼或者磷和硼的浓度分别在  $0.1 \sim 20$  质量%的范围内时,效果好。含有磷、硼或者磷和硼的二氧化硅类材料可以通过在  $\text{SiO}_2$ -CVD(化学气相沉积法)中,于原料气体中除  $\text{SiH}_4$ (甲硅烷)、 $\text{O}_2$  之外同时添加  $\text{B}_2\text{H}_6$ (乙硼烷)、 $\text{PH}_3$ (磷)等无机气体或  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (三甲氧基硼烷)、 $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ (三甲氧基磷)等有机气体,进行成膜。

[0070] 作为含有磷、硼或者磷和硼的二氧化硅类材料已知的有硼磷硅酸盐玻璃(BPSG)、硼硅酸盐玻璃(BSG)、磷硅酸盐玻璃(PSG),本发明使用这些材料的情况下,效果特别好。这被认为是由于水溶性多胺对氧化铈研磨颗粒和被研磨面表面的吸附效果。即,认为由于该效果,在研磨压力低的凹部,基于氧化铈和被研磨膜中的 Si-O 键 SiO 部的接触的化学反应受到阻碍,因而研磨的进行受到抑制,在研磨压力高的凸部,吸附的聚氧丙烯二胺等水溶性多胺变得容易脱离,因而研磨优先地进行,因此可以实现被研磨面的高度平坦化。

[0071] 另外,BPSG 是指以硅、磷、硼、氧为主要成分的玻璃。磷和硼分别可以在  $0.1 \sim 20$  质量%的范围内变化。BSG 是指以硅、硼、氧为主要成分的玻璃。硼可以在  $0.1 \sim 20$  质量%的范围内变化。此外,PSG 是指以硅、磷、氧为主要成分的玻璃。磷可以在  $0.1 \sim 20$  质量%的范围内变化。

[0072] 另外,本发明中的二氧化硅类材料的范畴也包括二氧化硅本身。即,本发明在被研磨面为二氧化硅层的面的情况下也是有用的。该情况下,可以通过降低水溶性多胺的浓度来进行研磨。

[0073] 作为研磨剂中的水溶性多胺,只要是一分子中具有 2 个以上的氨基的水溶性化合物即可,可以是任意的。只要是作为研磨剂使用的浓度下形成肉眼观察下完全溶解于该研

磨剂液中的状态,水溶性可以是任意程度的。通常,水溶性是指在纯水中溶解 1 质量%以上,较好是 5 质量%以上。具体来说,较好是选自水溶性聚醚多胺、水溶性聚亚烷基多胺、聚乙烯亚胺、水溶性聚乙烯胺、水溶性聚烯丙基胺、水溶性聚赖氨酸和水溶性壳聚糖的 1 种以上的材料。特别理想的水溶性多胺为水溶性聚醚多胺和水溶性聚亚烷基多胺。

[0074] 水溶性多胺的分子量只要是具有水溶性的范围内的分子量即可,并没有限定,以重均分子量计,较好是在 100 ~ 10 万的范围内,更好是 100 ~ 2000 的范围内。重均分子量不到 100 的情况下,其效果低。如果超过 10 万,即使是水溶性的,对研磨剂的流动性等物性也可能会有不良影响。如果超过 2000,通常在纯水中的溶解性低下。特别理想的水溶性多胺为重均分子量为 100 ~ 2000 的水溶性聚醚多胺和水溶性聚亚烷基多胺。

[0075] 这些水溶性多胺在二氧化硅类材料层的研磨速度的抑制方面效果好。特别是二氧化硅类材料含有磷、硼或者磷和硼的情况下,对其研磨速度的抑制效果好。这些绝缘膜的硬度低,因此对于一般的二氧化硅研磨颗粒的研磨剂和以往的使用氧化铈研磨颗粒的研磨剂,研磨速度非常大,图案依赖性大,凹部的研磨快速进行,所以需要较大的研磨量,而且无法充分实现高平坦性。

[0076] 与之相对,对于水溶性多胺,通过二氧化硅类材料层的研磨速度的抑制,可以大幅减小研磨速度,图案依赖性极小,抑制凹部的研磨进行的同时优先研磨凸部,从而可以实现高度平坦化。

[0077] 本发明中特别理想的水溶性多胺是选自重均分子量为 100 ~ 2000 的水溶性聚醚多胺和重均分子量为 100 ~ 2000 的水溶性聚亚烷基多胺的 1 种以上的水溶性多胺。从对于氧化铈研磨颗粒的分散稳定化效果高的角度来看,该水溶性聚醚多胺的较理想的重均分子量为 150 ~ 800,更理想的重均分子量为 150 ~ 400。

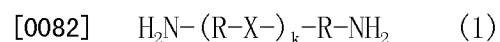
[0078] 上述聚醚多胺是指具有 2 个以上的氨基和 2 个以上的醚性氧原子的化合物。作为氨基,较好是伯氨基 ( $-\text{NH}_2$ )。作为氨基,可以具有仲氨基 ( $-\text{NH}-$ ) 或叔氨基,但作为本发明中的聚醚多胺,较好是具有 2 个以上的伯氨基而实质上不具有其它氨基的化合物,特别好是仅具有 2 个伯氨基的聚醚二胺。聚醚多胺较好是具有多元醇或聚醚多元醇的羟基的氢原子取代为氨基烷基的结构化合物。作为多元醇,较好是 2 ~ 6 元醇,特别好是 2 元醇,聚醚多元醇较好是 2 ~ 6 元聚氧化烯多元醇,特别好是聚氧化烯二醇。作为氨基烷基,较好是 2-氨基乙基、2-氨基丙基、2-氨基-1-甲基乙基、3-氨基丙基、2-氨基-1,1-二甲基乙基、4-氨基丁基等碳数 2 ~ 6 的氨基烷基。

[0079] 上述多元醇,较好是乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇等可以具有醚性氧原子的碳数 2 ~ 8 的二元醇。作为聚醚多元醇,较好是三甘醇或四甘醇等聚乙二醇(即聚氧乙烯二醇)、三丙二醇或四丙二醇等聚丙二醇(即聚氧丙烯二醇)、聚(氧丙烯·氧乙烯)二醇等具有 2 种以上的氧化烯基的聚氧化烯二醇等重复单元为碳数 2 ~ 6 的氧化烯基的聚醚二醇。

[0080] 上述聚亚烷基多胺是指 3 个以上的氨基通过亚烷基结合的化合物。理想的是末端氨基为伯氨基,分子内的氨基为仲氨基。更理想的是两分子末端具有伯氨基,分子内具有 1 个以上的仲氨基的链状聚亚烷基多胺。夹于氨基和其它氨基之间而构成亚烷基的结合部分在一分子内存在两个以上。这些多个的氨基间结合部分可以相同或不同,较好是全部相同或者结合于两末端的伯氨基的 2 个氨基间结合部分相同且与其它氨基间结合部分不同。一

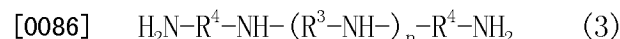
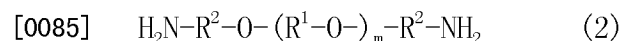
个氨基间结合部分所含的碳数较好是 2~8, 特别好是结合于两末端的伯氨基的 2 个氨基间结合部分所含的碳数为 2~8, 其它的氨基间结合部分所含的碳数为 2~6。

[0081] 作为上述聚醚二胺和聚亚烷基多胺, 较好是具有以下述式 (1) 表示的结构的化合物。



[0083] 其中, R 表示碳数 2~8 的亚烷基, X 表示氧原子或 -NH-, k 在聚醚二胺的情况下表示 2 以上的整数, 在聚亚烷基多胺的情况下表示 1 以上的整数。1 分子中的多个 R 可以相互不同。

[0084] 作为聚醚二胺, 特别好是以下述式 (2) 表示的结构的化合物, 作为聚亚烷基多胺, 特别好是以下述式 (3) 表示的结构的化合物。



[0087] 其中,  $\text{R}^1$  表示亚乙基或亚丙基,  $\text{R}^2$  表示碳数 2~6 的亚烷基,  $\text{R}^3$  表示碳数 2~6 的亚烷基,  $\text{R}^4$  表示碳数 2~8 的亚烷基, m 表示 1 以上的整数, n 表示 1 以上的整数,  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  可以相同或不同,  $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  可以相同或不同。

[0088] 作为以式 (2) 表示的具体的聚醚二胺, 例如有聚氧丙烯二胺 ( $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  为亚丙基, m 在 1 以上的化合物)、聚氧乙烯二胺 ( $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  为亚乙基, m 在 1 以上的化合物)、4,7,10-三氧-十三烷-1,13-二胺 ( $\text{R}^1$  为亚乙基,  $\text{R}^2$  为亚丙基, m 为 2 的化合物) 等。作为以式 (3) 表示的具体的聚亚烷基多胺, 例如有四亚乙基五胺 ( $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  为亚乙基, n 为 2 的化合物)、五亚乙基六胺 ( $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  为亚乙基, n 为 3 的化合物)、七亚乙基八胺 ( $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  为亚乙基, n 为 5 的化合物)、N, N' - 双 (3-氨基丙基) - 亚乙基二胺 ( $\text{R}^3$  为亚乙基,  $\text{R}^4$  为亚丙基, n 为 1 的化合物)、N, N' - 双 (2-氨基乙基) - 1,4-丁二胺 ( $\text{R}^3$  为亚丁基,  $\text{R}^4$  为亚乙基, n 为 1 的化合物) 等。

[0089] 从可以获得研磨速度抑制的足够的效果的角度来看, 研磨剂中的水溶性多胺的浓度较好是在 0.001~20 质量% 的范围内根据研磨速度、研磨剂混合物的均一性、水溶性多胺的重均分子量等适当设定。研磨剂中的水溶性多胺的浓度更好是在 0.05~5 质量% 的范围内。被研磨面为二氧化硅层的情况下, 水溶性多胺的浓度更好是在 0.05~2 质量% 的范围内。

[0090] 对于本发明中的水没有特别限定, 但考虑到对于其它试剂的影响、杂质的混入、对 pH 等的影响, 可以优选使用纯水、超纯水、离子交换水等。

[0091] 本研磨剂可以在碱性的 pH 范围内使用。如果考虑到研磨剂的研磨特性和分散稳定性, 较好是 pH9~12。pH 不到 9 时, 分散性可能会下降; 超过 12 时, 虽然研磨特性上没有问题, 但可能会影响到被研磨面, 而且操作性可能会恶化。

[0092] 本发明的研磨剂中可以共存其它成分。代表性的成分可以例举分散剂。作为分散剂, 有水溶性有机高分子和阴离子性的表面活性剂。作为水溶性有机高分子, 较好是具有羧基或羧酸铵盐等的聚合物。

[0093] 本发明的研磨剂并不需要制成将构成的研磨材料预先全部混合而得的材料而供于研磨的现场。可以在供于研磨的现场时, 混合研磨材料而形成研磨剂的组成。例如, 可以分成含有氧化铈粒子、水和任意采用的分散剂的液体 1 以及含有水溶性多胺的液体 2, 在研

磨时适当调整混合比例使用。该方法是在需要根据二氧化硅类材料层中的硼和磷的浓度调整研磨速度时有用的方法。

[0094] 使用本发明的研磨剂研磨半导体基板的情况下,将研磨剂供于研磨垫,使半导体器件的被研磨面和研磨垫接触,通过两者间的相对运动进行研磨二氧化硅类材料层的被研磨面。另外,对于二氧化硅类材料的条件与关于本发明的研磨剂所说明的条件同样。

[0095] 作为研磨装置,可以使用一般的研磨装置。例如,图 2 为表示可用于本发明的研磨方法的研磨装置的一例的图。其方式为,在从研磨剂供给管 35 供给研磨剂 36 的同时,将半导体器件 31 保持于研磨垫 32 上,使其与贴附于研磨盘 33 表面的研磨垫 34 接触,并且使研磨垫 32 和研磨盘 33 旋转,进行相对运动。但是,本发明的研磨装置并不局限于此。

[0096] 研磨垫 32 可以在旋转的同时进行直线运动。研磨盘 33 和研磨垫 34 可以是与半导体器件 31 同等程度或其以下的大小。该情况下,较好是通过使研磨垫 32 和研磨盘 33 相对地移动,使得可以研磨半导体器件的整面。此外,研磨盘 33 和研磨垫 34 可以不是旋转式,例如可以是朝一个方向移动的带式。

[0097] 对于研磨装置的研磨条件没有特别限定,可以通过在研磨垫 32 上施加荷重,压住研磨垫 34,从而提高研磨速度。这时的研磨压力较好是 0.5 ~ 50kPa 左右,从研磨速度的半导体器件内的均一性、平坦性、划痕等研磨缺陷的防止的角度来看,特别好是 3 ~ 40kPa。此外,研磨盘、研磨垫的转速较好是 50 ~ 500rpm,但并不局限于此。

[0098] 作为研磨垫,可以使用由一般的发泡聚氨酯、多孔质树脂、非多孔质树脂等构成的材料。此外,为了促进研磨剂的供给或使一定量的研磨剂贮留,可以对研磨垫的表面实施方格状、同心圆状、螺旋状等的沟加工。

[0099] 这样通过使用本发明的研磨剂的研磨,能够以少量的研磨实现二氧化硅类材料层的被研磨面的凹凸的高度平坦化。研磨后的表面非常平坦,也可以容易地增加残留的膜厚,还可以实现成膜成本的减低和其生产能力的改善。因此,使用本研磨方法的半导体器件的制造中,可以提高其品质,能够减低成本,改善生产能力。本发明特别适合用于采用 ILD、STI 和 PMD 的半导体器件。

[0100] 实施例

[0101] 以下,对本发明的实施例进行说明。例 1 ~ 11、14 为实施例,例 12、13 为比较例。实施例中,“%”在没有特别说明的情况下表示质量%。特性值通过下述的方法进行评价。

[0102] (pH)

[0103] 通过横河电机公司制的 pH81-11 进行测定。

[0104] (研磨颗粒的平均粒径)

[0105] 使用激光散射·折射装置(堀场制作所公司制,商品名:LA-920)求得。

[0106] (研磨剂的分散稳定性)

[0107] 实施例中的“凝集沉淀时间”通过在直径 18mm 的玻璃制试验管加入 20mL 研磨剂静置 10 天,作为至分成二层而得到上清液为止的时间而求得。

[0108] (研磨特性)

[0109] (1) 研磨条件

[0110] 研磨通过以下的装置和条件进行。

[0111] 研磨机:全自动 CMP 装置 MIRRA (APPLIED MATERIALS 公司制)

- [0112] 研磨剂供给速度 :200 毫升 / 分钟
- [0113] 研磨垫 :双层垫 IC-1400 的 K-groove 或单层垫 IC-1000 的 K-groove (Rodel 公司制)
- [0114] 研磨垫的调整 :MEC100-PH3.5L (三菱マテリアル公司制)
- [0115] 研磨盘的转速 :77rpm
- [0116] 研磨垫的转速 :73rpm
- [0117] 研磨压 :27.6kPa (例 1 ~ 11、14 的研磨剂的情况)
- [0118] 研磨压 :13.8kPa (例 12、13 的研磨剂的情况)
- [0119] (2) 评价
- [0120] 研磨速度的测定 :使用膜厚计 UV-1280SE (KLA-Tencor 公司制)。
- [0121] 表面高度差的测定 :使用表面轮廓仪 HRP-100 (KLA-Tencor 公司制)。
- [0122] (3) 被研磨物
- [0123] 使用以下的被研磨物。
- [0124] (3-1) 无图案的晶片
- [0125] 对于例 1 ~ 4、8、11 ~ 13 的研磨剂,使用以 International SEMATECH 公司制的硼和磷的浓度分别为 3.52%、3.85% 的 BPSG 膜 (厚 1  $\mu$ m) 对硅面整面被覆的无图案的晶片。
- [0126] 对于例 5 ~ 7、12、13 的研磨剂,使用以 International SEMATECH 公司制的硼和磷的浓度分别为 13%、14% 的 BPSG 膜 (厚 1  $\mu$ m) 对硅面整面被覆的无图案的晶片。
- [0127] 无图案的晶片的模式化侧截面图示于图 4。
- [0128] (3-2) 带图案的晶片
- [0129] 对于例 1 ~ 4、8 ~ 12 的研磨剂,使用以 STI864CMP000 的 BPSG 膜 (硼为 3.52%, 磷为 3.85%) (厚 1  $\mu$ m) 对具有图案宽度 100  $\mu$ m、图案间隔 10  $\mu$ m 的条状图案的沟的硅面整面被覆的带图案的晶片。对于例 5 的研磨剂,除了 STI864CMP000 的 BPSG 膜的硼为 13%、磷为 14% 之外,与例 1 ~ 4、12 的研磨剂的情况相同。该图案为 STI 的模拟图案。带图案的晶片的模式化侧截面图示于图 5。符号 51 表示硅晶片的沟。
- [0130] 另外,例 1 ~ 5、8 ~ 12 中使用的带图案的晶片表面的高度差、即图案沟深度 (相对于图 5 的 L) 都为 350nm,但本发明并不局限于该数值。
- [0131] 对于例 14 的研磨剂 (与例 1 同样的研磨剂),对于与例 1 ~ 4、12 的研磨剂的情况相同的具有条状图案的沟的 STI864CMP000 的硅面的凸部依次被覆二氧化硅膜 (厚 10nm)、氮化硅膜 (厚 140nm),使用以二氧化硅膜 (厚 700nm) 对其整面被覆的带图案的晶片。另外,例 14 中使用的带图案的晶片表面的高度差、即图案沟深度为 500nm。
- [0132] (4) 研磨剂的特性评价方法
- [0133] 对无图案的晶片研磨 60 秒,将研磨前后的膜厚差作为研磨速度。
- [0134] 对于带图案的晶片,将一个芯片内的 10%、20%、30%、40%、50% 的密度的凸部膜厚和凹部膜厚的数据对各密度图案的中央部各取一点在研磨前后进行测定,将它们作为各密度的值,进行评价。凸部膜厚的偏差为研磨前后的各密度的凸部膜厚差的最大值和最小值的差。凹部的最大研磨量为研磨前后的各密度的凹部膜厚差的最大值。最大高度差为研磨后的各密度的凸部和凹部的高度差中的最大值。膜厚的测定使用光干涉式全自动膜厚测定装置 UV1280SE (KLA Tencor 公司制)。

[0135] 另外,密度的数值在例如 10%的情况下,表示对带图案的晶片从与其面垂直的方向观察时相对于凸部的图案宽度和凹部的图案宽度的总和的凸部的图案宽度的比例。

[0136] [例 1]

[0137] 将氧化铈研磨颗粒和作为分散剂的重均分子量 5000 的聚丙烯酸铵以 100 : 0.7 的质量比在去离子水中一边搅拌一边混合,实施超声波分散、过滤,制成研磨颗粒浓度 10%、分散剂浓度 0.07%的混合物。将该混合物用去离子水稀释至 5 倍,制成研磨颗粒浓度 2%、分散剂浓度 0.014%的研磨颗粒混合物 A。研磨颗粒混合物 A 的 pH 为 7.6,平均粒径为 0.19  $\mu\text{m}$ 。

[0138] 接着,在去离子水中溶解作为水溶性多胺的重均分子量 230 的聚氧丙烯二胺 (BASF 公司制,商品名聚醚胺),制成聚氧丙烯二胺浓度 1.0%的添加剂液 B。

[0139] 通过将该添加剂液 B 和研磨颗粒混合物 A 以 1 : 1 的质量比一边搅拌一边混合,制成研磨颗粒浓度为 1%、聚丙烯酸铵浓度为 0.007%、聚氧丙烯二胺浓度为 0.5%、pH 为 10.8 的研磨剂。

[0140] [例 2]

[0141] 除了聚氧丙烯二胺浓度为 2.0%之外,与例 1 的添加剂液 B 的制作同样地进行操作,制成添加剂液 C。通过将该添加剂液 C 和与例 1 同样地制成的研磨颗粒混合物 A 以 1 : 1 的质量比一边搅拌一边混合,制成研磨颗粒浓度为 1%、聚丙烯酸铵浓度为 0.007%、聚氧丙烯二胺浓度为 1.0%、pH 为 11.2 的研磨剂。

[0142] [例 3]

[0143] 除了聚氧丙烯二胺浓度为 2.5%之外,与例 1 的添加剂液 B 的制作同样地进行操作,制成添加剂液 D。通过将该添加剂液 D 和与例 1 同样地制成的研磨颗粒混合物 A 以 1 : 1 的质量比一边搅拌一边混合,制成研磨颗粒浓度为 1%、聚丙烯酸铵浓度为 0.007%、聚氧丙烯二胺浓度为 1.25%、pH 为 11.3 的研磨剂。

[0144] [例 4]

[0145] 除了聚氧丙烯二胺浓度为 3.0%之外,与例 1 的添加剂液 B 的制作同样地进行操作,制成添加剂液 E。通过将该添加剂液 E 和与例 1 同样地制成的研磨颗粒混合物 A 以 1 : 1 的质量比一边搅拌一边混合,制成研磨颗粒浓度为 1%、聚丙烯酸铵浓度为 0.007%、聚氧丙烯二胺浓度为 1.5%、pH 为 11.4 的研磨剂。

[0146] [例 5]

[0147] 除了使用重均分子量为 400 的聚氧丙烯二胺 (BASF 公司制,商品名聚醚胺)并使该聚氧丙烯二胺的浓度为 1.0%之外,与例 1 的添加剂液 B 的制作同样地进行操作,制成添加剂液 F。通过将该添加剂液 F 和与例 1 同样地制成的研磨颗粒混合物 A 以 1 : 1 的质量比一边搅拌一边混合,制成研磨颗粒浓度为 1%、聚丙烯酸铵浓度为 0.007%、聚氧丙烯二胺浓度为 0.5%、pH 为 10.9 的研磨剂。

[0148] [例 6]

[0149] 除了聚氧丙烯二胺浓度为 2.0%之外,与例 5 的添加剂液 F 的制作同样地进行操作,制成添加剂液 G。通过将该添加剂液 G 和与例 1 同样地制成的研磨颗粒混合物 A 以 1 : 1 的质量比一边搅拌一边混合,制成研磨颗粒浓度为 1%、聚丙烯酸铵浓度为 0.007%、聚氧丙烯二胺浓度为 1.0%、pH 为 11.1 的研磨剂。

[0150] [例 7]

[0151] 除了使用重均分子量为 440 的聚氧丙烯二胺 (BASF 公司制, 商品名聚醚胺) 并使该聚氧丙烯二胺的浓度为 1.0% 之外, 与例 1 的添加剂液 B 的制作同样地进行操作, 制成添加剂液 H。通过将该添加剂液 H 和与例 1 同样地制成的研磨颗粒混合物 A 以 1 : 1 的质量比一边搅拌一边混合, 制成研磨颗粒浓度为 1%、聚丙烯酸铵浓度为 0.007%、聚氧丙烯二胺浓度为 0.5%、pH 为 10.9 的研磨剂。

[0152] [例 8]

[0153] 除了使用重均分子量为 220 的 4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺 (BASF 公司制) 并使该 4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺的浓度为 0.5% 之外, 与例 1 的添加剂液 B 的制作同样地进行操作, 制成添加剂液 I。通过将该添加剂液 I 和与例 1 同样地制成的研磨颗粒混合物 A 以 1 : 1 的质量比一边搅拌一边混合, 制成研磨颗粒浓度为 1%、聚丙烯酸铵浓度为 0.007%、4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺浓度为 0.25%、pH 为 10.7 的研磨剂。

[0154] [例 9]

[0155] 除了 4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺浓度为 0.3% 之外, 与例 8 的添加剂液 I 的制作同样地进行操作, 制成添加剂液 J。通过将该添加剂液 J 和与例 1 同样地制成的研磨颗粒混合物 A 以 1 : 1 的质量比一边搅拌一边混合, 制成研磨颗粒浓度为 1%、聚丙烯酸铵浓度为 0.007%、4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺浓度为 0.15%、pH 为 10.6 的研磨剂。

[0156] [例 10]

[0157] 除了使用重均分子量为 220 的 N,N' - 双 (3-氨基丙基) - 乙二胺 (BASF 公司制) 并使该 N,N' - 双 (3-氨基丙基) - 乙二胺的浓度为 0.4% 之外, 与例 1 的添加剂液 B 的制作同样地进行操作, 制成添加剂液 K。通过将该添加剂液 K 和与例 1 同样地制成的研磨颗粒混合物 A 以 1 : 1 的质量比一边搅拌一边混合, 制成研磨颗粒浓度为 1%、聚丙烯酸铵浓度为 0.007%、N,N' - 双 (3-氨基丙基) - 乙二胺浓度为 0.2%、pH 为 11.3 的研磨剂。

[0158] [例 11]

[0159] 除了使用重均分子量为 232 的五亚乙基六胺 (和光纯药公司制) 并使该五亚乙基六胺的浓度为 0.2% 之外, 与例 1 的添加剂液 B 的制作同样地进行操作, 制成添加剂液 L。通过将该添加剂液 L 和与例 1 同样地制成的研磨颗粒混合物 A 以 1 : 1 的质量比一边搅拌一边混合, 制成研磨颗粒浓度为 1%、聚丙烯酸铵浓度为 0.007%、五亚乙基六胺浓度为 0.1%、pH 为 11.2 的研磨剂。

[0160] [例 12]

[0161] 在去离子水中加入用于 pH 调整硝酸水溶液和重均分子量 5000 的聚丙烯酸铵, 制成硝酸浓度为 0.292%、聚丙烯酸铵浓度为 0.68% 的添加剂液 M。

[0162] 通过将该添加剂液 M 和与例 1 同样地制成的研磨颗粒混合物 A 以 1 : 1 的质量比一边搅拌一边混合, 制成研磨颗粒浓度为 1%、来自研磨颗粒混合物 A 的聚丙烯酸铵浓度为 0.007%、来自添加剂液 M 的聚丙烯酸铵浓度为 0.34%、pH 为 5.0 的研磨剂。

[0163] [例 13]

[0164] 在去离子水中加入用于 pH 调整硝酸水溶液和重均分子量 5000 的聚丙烯酸铵, 制成硝酸浓度为 0.427%、聚丙烯酸铵浓度为 1.02% 的添加剂液 N。

[0165] 通过将该添加剂液 N 和与例 1 同样地制成的研磨颗粒混合物 A 以 1 : 1 的质量比

一边搅拌一边混合,制成研磨颗粒浓度为 1%、来自研磨颗粒混合物 A 的聚丙烯酸铵浓度为 0.007%、来自添加剂液 N 的聚丙烯酸铵浓度为 0.51%、pH 为 5.0 的研磨剂。

[0166] 对于上述各例,研磨剂的组成、pH、研磨颗粒的平均粒径和研磨剂的凝集沉淀时间示于表 1,研磨特性的评价结果示于表 2。例 6、7、13 的研磨特性仅对 BPSG 膜的无图案的晶片进行评价。例 9、10 的研磨特性仅对 BPSG 膜的带图案的晶片进行评价。

[0167] 对于例 1~12,各研磨颗粒混合物 A 和研磨剂的研磨颗粒的平均粒径都为 0.19  $\mu\text{m}$ 。即,没有因与添加液 B~M 的混合而出现研磨颗粒的凝集。将这些研磨剂静置,评价分散稳定性,结果经过 1 周以上也没有凝集沉淀,维持分散。它们的分散状态与未加入添加剂的研磨颗粒混合物 A 同等程度,通过上述的分散稳定性评价法静置 10 天也没有出现上清层,分散性非常良好。然而,仅例 13 的研磨剂经数十分钟后发生研磨颗粒凝集而产生的沉淀。

[0168] 此外,对上述的例中制成的研磨剂评价研磨特性的结果是,例 1~4、8、11 的各研磨剂的无图案的晶片的研磨特性为,对于硼和磷的浓度分别为 3.52%、3.85% 的 BPSG 膜的研磨速度 ( $O_x$ ),例 1 的研磨剂为 53nm/分钟,例 2 的研磨剂为 23nm/分钟,例 3 的研磨剂为 21nm/分钟,例 4 的研磨剂为 17nm/分钟,例 8 的研磨剂为 30nm/分钟,例 11 的研磨剂为 15nm/分钟。

[0169] 此外,例 1 的研磨剂的带图案的晶片的研磨时间为 120 秒,凸部膜厚的偏差为 48nm,凹部的最大研磨量为 190nm,最大高度差为 3nm。例 2 的研磨剂的带图案的晶片的研磨时间为 150 秒,凸部膜厚的偏差为 25nm,凹部的最大研磨量为 120nm,最大高度差为 1nm。例 3 的研磨剂的带图案的晶片的研磨时间为 150 秒,凸部膜厚的偏差为 20nm,凹部的最大研磨量为 100nm,最大高度差为 5nm。例 4 的研磨剂的带图案的晶片的研磨时间为 180 秒,凸部膜厚的偏差为 11nm,凹部的最大研磨量为 100nm,最大高度差为 3nm。

[0170] 例 5、6 的各研磨剂的无图案的晶片的研磨特性为,对于硼和磷的浓度分别为 13%、14% 的 BPSG 膜的研磨速度 ( $O_x$ ),例 5 的研磨剂为 60nm/分钟,例 6 的研磨剂为 33nm/分钟。此外,例 5 的研磨剂的带图案的晶片的研磨时间为 120 秒,凸部膜厚的偏差为 10nm,凹部的最大研磨量为 90nm,最大高度差为 25nm。

[0171] 例 7 的各研磨剂的无图案的晶片的研磨特性为,对于硼和磷的浓度分别为 13%、14% 的 BPSG 膜的研磨速度 ( $O_x$ ) 为 3nm/分钟。

[0172] 此外,例 8 的研磨剂的带图案的晶片的研磨时间为 180 秒,凸部膜厚的偏差为 7nm,凹部的最大研磨量为 80nm,最大高度差为 2nm。例 9 的研磨剂的带图案的晶片的研磨时间为 150 秒,凸部膜厚的偏差为 26nm,凹部的最大研磨量为 110nm,最大高度差为 1nm。例 10 的研磨剂的带图案的晶片的研磨时间为 180 秒,凸部膜厚的偏差为 19nm,凹部的最大研磨量为 108nm,最大高度差为 4nm。例 11 的研磨剂的带图案的晶片的研磨时间为 210 秒,凸部膜厚的偏差为 17nm,凹部的最大研磨量为 71nm,最大高度差为 13nm。

[0173] 例 12、13 的各研磨剂对于硼和磷的浓度分别为 13%、14% 的 BPSG 膜的无图案的晶片的研磨速度 ( $O_x$ ),例 12 的情况为 595nm/分钟,例 13 的情况为 551nm/分钟。此外,对于硼和磷的浓度分别为 3.52%、3.85% 的 BPSG 膜的无图案的晶片的研磨速度 ( $O_x$ ),例 12 的情况为 330nm/分钟,例 13 的情况为 306nm/分钟。另外例 12 的研磨剂的带图案的晶片的研磨时间为 60 秒,凸部膜厚的偏差为 93nm,凹部的最大研磨量为 286nm,最大高度差为 5nm。

[0174] 由上述的无图案的晶片的研磨特性的结果可知,作为本发明的实施例的例 1~11 的研磨剂与作为比较例的例 12、13 的研磨剂相比,BPSG 膜的研磨速度充分得到抑制。此外,由带图案的晶片的研磨特性的结果可知,例 12 的研磨剂虽然以 60 秒的研磨时间消除了高度差,但凸部膜厚的偏差非常大,而且凹部的研磨量过多,而作为本发明的实施例的例 1~5、8~11 的研磨剂以 120 秒~210 秒的研磨时间消除了高度差,凸部膜厚的偏差小,而且凹部的研磨量非常少。在这里,虽然例 11 的研磨剂与其它研磨剂相比最大高度差稍大,但例 1~5、8~11 中,凹部最大研磨量被抑制到最少,得到了良好的结果。

[0175] 表 1

[0176]

例	研磨颗粒		分散剂 浓度(%)	来自添加剂液的添加剂			pH	凝集沉淀 时间
	浓度 (%)	粒径 ( $\mu\text{m}$ )		种类	分子量	浓度 (%)		
1	1.0	0.19	0.007	聚氧丙烯二胺	230	0.5	10.8	>1周
2	1.0	0.19	0.007	聚氧丙烯二胺	230	1.0	11.2	>1周
3	1.0	0.19	0.007	聚氧丙烯二胺	230	1.25	11.3	>1周
4	1.0	0.19	0.007	聚氧丙烯二胺	230	1.5	11.4	>1周
5	1.0	0.19	0.007	聚氧丙烯二胺	400	0.5	10.9	>1周
6	1.0	0.19	0.007	聚氧丙烯二胺	400	1.0	11.1	>1周
7	1.0	0.19	0.007	聚氧丙烯二胺	440	0.5	10.9	>1周
8	1.0	0.19	0.007	4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺	220	0.25	10.7	>1周
9	1.0	0.19	0.007	4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺	220	0.15	10.6	>1周
10	1.0	0.19	0.007	N,N'-双(3-氨基丙基)-乙二胺	220	0.20	11.3	>1周
11	1.0	0.19	0.007	五亚乙基六胺	232	0.1	11.2	>1周
12	1.0	0.19	0.007	聚丙烯酸铵	5000	0.34	5.0	>1周
13	1.0	0.29	0.007	聚丙烯酸铵	5000	0.51	5.0	<数十分钟

[0177] 表 2

[0178]

例	BPSG 膜 1 研磨速度 (nm/ 分钟)	BPSG 膜 2 研磨速度 (nm/ 分钟)	带图案的晶片研磨 时间 ( 秒)	凸部膜厚 偏差 (nm)	凹部最大研 磨量 (nm)	最大高度差 (nm)
1	53	-	120	48	190	3
2	23	-	150	25	120	1
3	21	-	150	20	100	5
4	17	-	180	11	100	3
5	-	60	120	10	90	5
6	-	33	-	-	-	-
7	-	3	-	-	-	-
8	30	-	180	7	80	2
9	-	-	150	26	110	1
10	-	-	180	19	108	4
11	15	-	210	17	71	13
12	330	595	60	93	286	5
13	306	551	-	-	-	-

[0179] BPSG 膜 1 :硼和磷的浓度分别为 3.52%、3.85%

[0180] BPSG 膜 2 :硼和磷的浓度分别为 13%、14%

[0181] [ 例 14]

[0182] 使用与例 1 同样的研磨剂,评价对二氧化硅膜的研磨性。其结果为,带图案的晶片的研磨时间为 180 秒,凸部膜厚的偏差为 33nm,凹部的最大研磨量为 84nm,最大高度差为 11nm。

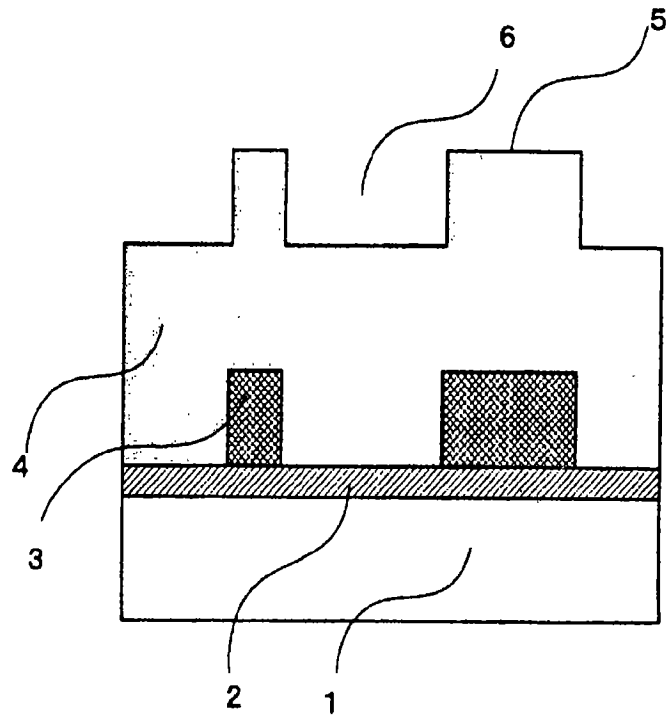
[0183] 由上述的结果可知,作为本发明的实施例的例 14 的研磨剂以与例 1 ~ 5、8 ~ 11 同等程度的研磨时间消除高度差,凸部膜厚偏差小,而且凹部的研磨量被抑制到较少。由此可知,本发明也可以用于被研磨面为二氧化硅层的面的情况。

[0184] 产业上利用的可能性

[0185] 本发明适合用于采用 ILD、STI 和 PMD 的半导体器件。

[0186] 另外,在这里引用 2005 年 3 月 28 日提出申请的日本专利申请 2005-092608 号的说明书、权利要求书、附图和摘要的所有内容作为本发明说明书的揭示。

(a) 研磨前



(b) 研磨后

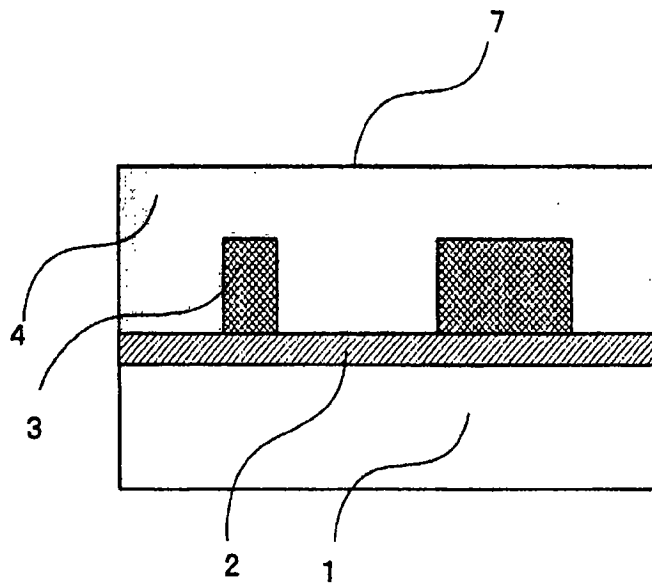


图 1

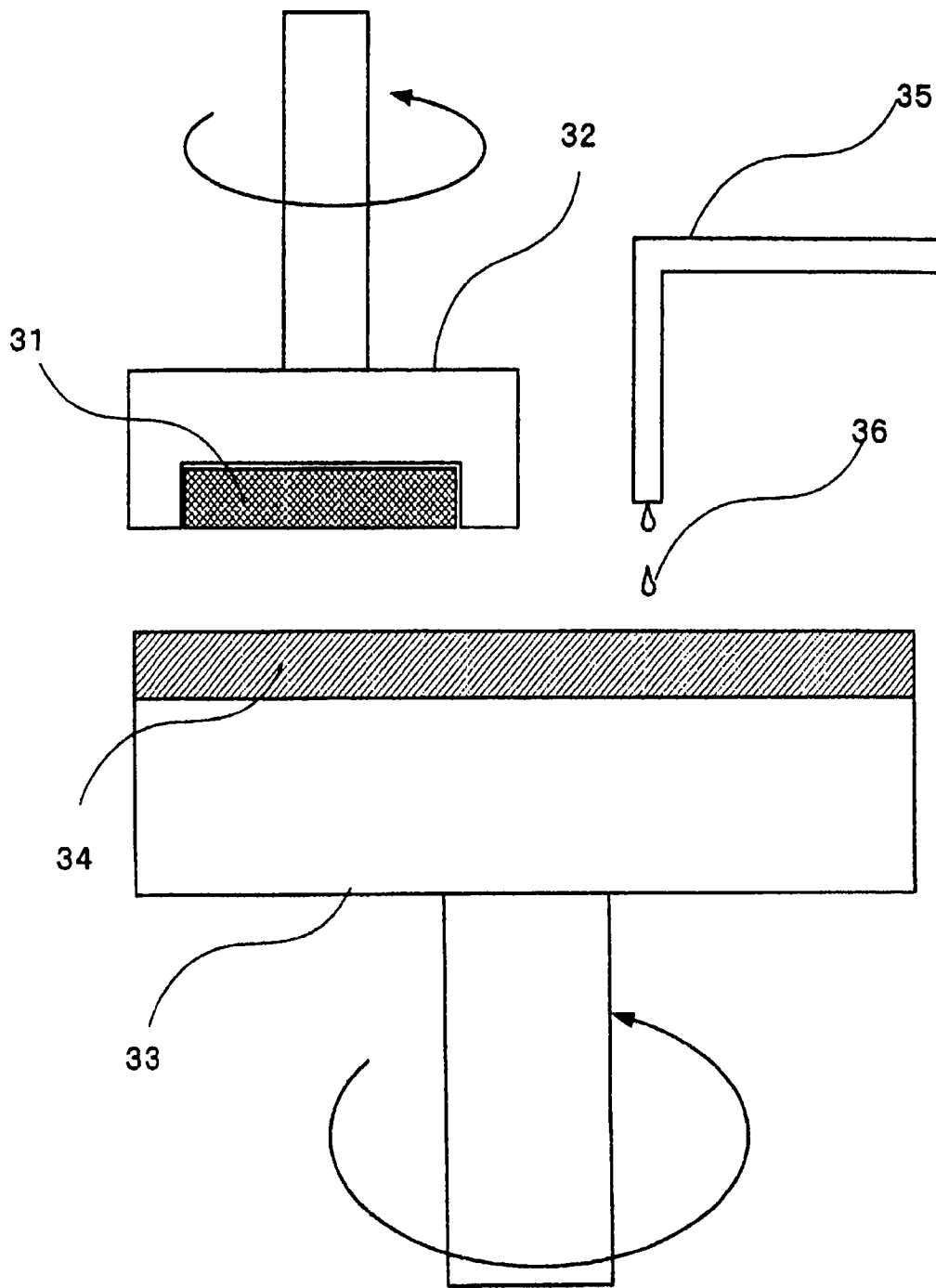
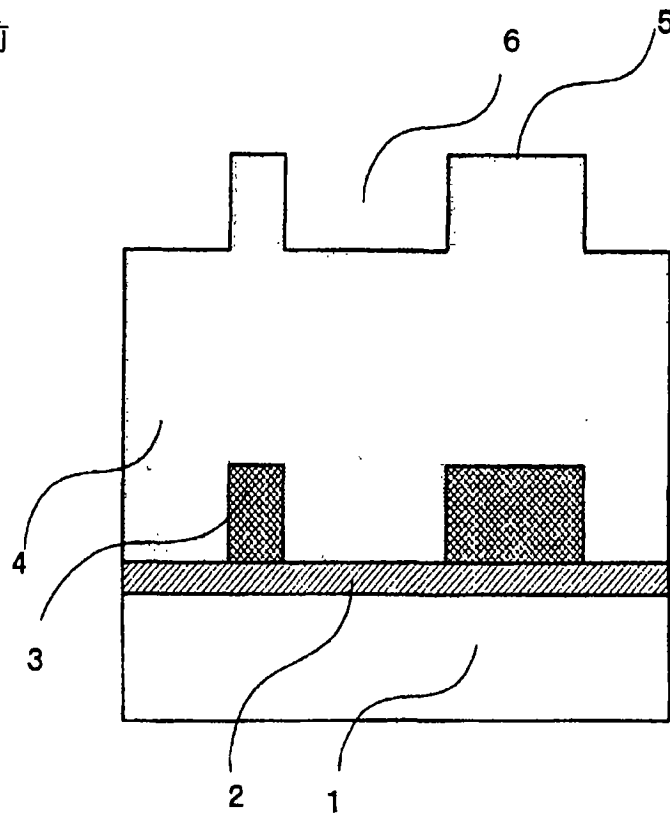


图 2

(a) 研磨前



(b) 研磨后

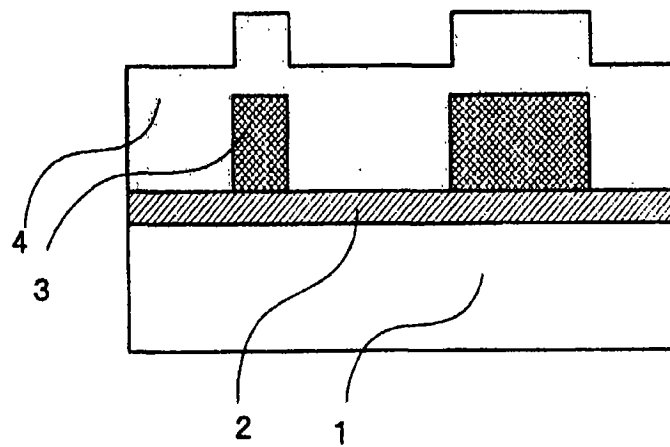


图 3

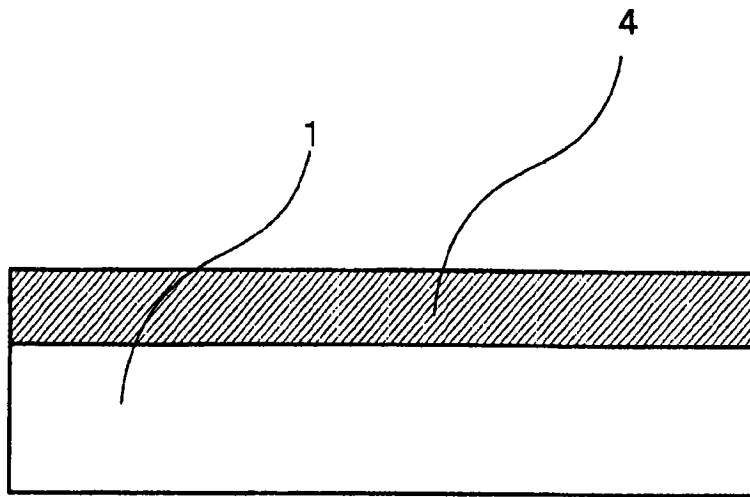


图 4

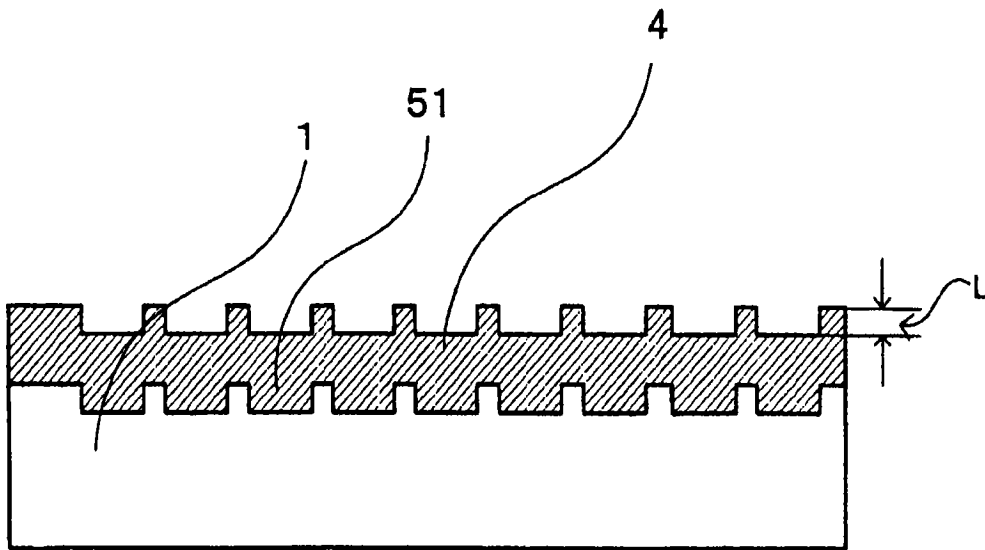


图 5