

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-146973

(P2012-146973A)

(43) 公開日 平成24年8月2日(2012.8.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 21/304 (2006.01)	H01L 21/304 622D	3C058
B24B 37/00 (2012.01)	B24B 37/00 H	5F057
C09K 3/14 (2006.01)	C09K 3/14 550D	
	C09K 3/14 550Z	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2011-282030 (P2011-282030)	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成23年12月22日 (2011.12.22)	(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(31) 優先権主張番号	特願2010-287594 (P2010-287594)	(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(32) 優先日	平成22年12月24日 (2010.12.24)	(74) 代理人	100169454 弁理士 平野 裕之
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	田中 孝明 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内
		(72) 発明者	瀧澤 寿夫 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 研磨液及びこの研磨液を用いた基板の研磨方法

(57) 【要約】

【課題】層間絶縁膜、BPSG膜及びSTI膜等の被研磨膜を平坦化するCMP技術において、被研磨膜の研磨速度を向上させ、研磨後の表面平坦性を向上させることが可能な研磨液を提供する。

【解決手段】酸化セリウム粒子、酢酸、カルボン酸基又はカルボン酸塩基を有する高分子化合物B及び水を含むCMP用の研磨液であって、酢酸の含有量が、研磨液全質量に対して0.001~1質量%であり、高分子化合物Bの含有量が、研磨液全質量に対して0.01~0.50質量%であり、pHが4.0以上7.0以下である、研磨液。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

酸化セリウム粒子、酢酸、カルボン酸基又はカルボン酸塩基を有する高分子化合物 B 及び水を含む CMP 用の研磨液であって、

前記酢酸の含有量が、研磨液全質量に対して 0.001 ~ 1 質量%であり、

前記高分子化合物 B の含有量が、研磨液全質量に対して 0.01 ~ 0.50 質量%であり、

pH が 4.0 以上 7.0 以下である、研磨液。

【請求項 2】

前記酸化セリウム粒子及び前記水を含む第 1 の液と、前記酢酸、前記高分子化合物 B 及び前記水を含む第 2 の液と、から構成される二液式研磨液として保存される、請求項 1 に記載の研磨液。

10

【請求項 3】

前記第 1 の液が、分散剤をさらに含む、請求項 2 に記載の研磨液。

【請求項 4】

基板表面に形成された被研磨膜を請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の研磨液を用いて研磨する、基板の研磨方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

20

本発明は、研磨液及びこの研磨液を用いた基板の研磨方法に関する。より詳細には、本発明は、半導体素子製造技術である、基板表面の平坦化工程、特に、層間絶縁膜、BPSG 膜（ボロン、リンをドーブした二酸化珪素膜）の平坦化工程、シャロートレンチ分離（STI）の形成工程等において使用される、研磨液及びこの研磨液を用いた基板の研磨方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

現在の ULSI 半導体素子製造工程では、半導体素子の高密度・微細化のための加工技術が研究開発されている。その加工技術の一つである CMP（ケミカルメカニカルポリッシング：化学機械研磨）技術は、半導体素子製造工程において、層間絶縁膜の平坦化、STI 形成、プラグ及び埋め込み金属配線形成等を行う際に、必須の技術となってきた。

30

【0003】

従来、半導体素子製造工程において、酸化珪素膜等の無機絶縁膜はプラズマ-CVD（化学気相成長）、低圧-CVD（化学気相成長）等の方法で形成されている。この無機絶縁膜を平坦化するための化学機械研磨液として、フュームドシリカ系の研磨液を用いることが一般的に検討されている。フュームドシリカ系の研磨液は、四塩化珪酸を熱分解する等の方法で粒成長させて得られた粒子が配合されたスラリーの pH を調整することによって製造される。但し、このようなフュームドシリカ系の研磨液は、研磨速度が低いという技術課題がある。

40

【0004】

また、デザインルール 0.25 μm 以降の世代では、集積回路内の素子分離に STI が用いられている。STI では、基板上に成膜した余分な酸化珪素膜を取り除くために CMP 技術が使用される。この場合、任意の深さにて研磨を停止させるために、酸化珪素膜の下に研磨速度の低いストッパ膜が形成される。ストッパ膜には、窒化珪素膜等が使用される。余分な酸化珪素膜を効率的に取り除くとともに、その後の研磨の進行を十分に抑制するには、酸化珪素膜とストッパ膜との研磨速度比が大きいことが望ましい。しかし、従来のコロイダルシリカ系の研磨液は、酸化珪素膜とストッパ膜との研磨速度比が 3 程度と小さく、STI 用としては実用に耐える特性を有していない。

【0005】

50

一方、フォトマスクやレンズ等のガラス表面に対する研磨液として、酸化セリウム粒子を含む酸化セリウム研磨液が用いられている。酸化セリウム粒子は、シリカ粒子やアルミナ粒子に比べ硬度が低く、研磨に際し研磨表面に傷が入りにくいことから、仕上げ鏡面研磨に有用である。また、酸化セリウム研磨液は、フュードシリカ系やコロイダルシリカ系等のシリカ研磨液に比べ、研磨速度が速い利点がある。

【0006】

酸化セリウム研磨液として、下記特許文献1には、高純度酸化セリウム砥粒を用いた半導体用CMP研磨液が記載されている。また、下記特許文献2には、酸化セリウム研磨液の研磨速度を制御し、グローバルな平坦性を向上させるために添加剤を加える技術が記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平10-106994号公報

【特許文献2】特許3278532号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、配線やSTIのデザインルールの微細化の進展に伴い、前記のような酸化セリウム研磨液に対して更なる平坦性の向上（例えば、絶縁膜のディッシング量の低減）が求められている。また、半導体デバイスの生産のさらなる精度向上も求められており、例えば、トレンチ密度の異なる部分における絶縁膜の残膜厚差が小さいことや、ストッパー膜の過剰研磨の量が少ないことが求められている。さらに、同時に研磨プロセスの尤度が高いことも、精度の高い半導体デバイス生産には、重要なことである。

20

【0009】

本発明は、前記実情に鑑みてなされたものであり、基板の表面に形成された被研磨膜を研磨するCMP技術において、被研磨膜の研磨速度を向上させ、さらに研磨後の平坦性を向上させることが可能な研磨液及びこの研磨液を用いた基板の研磨方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

30

【0010】

本発明は、酸化セリウム粒子、酢酸、カルボン酸基又はカルボン酸塩基を有する高分子化合物B及び水を含むCMP用の研磨液であって、酢酸の含有量が、研磨液全質量に対して0.001～1質量%であり、高分子化合物Bの含有量が、研磨液全質量に対して0.01～0.50質量%であって、pHが4.0以上7.0以下である、研磨液を提供する。

【0011】

本発明の研磨液では、基板の表面に形成された被研磨膜（例えば、層間絶縁膜、BPSG膜、STI膜）を研磨するCMP技術において、被研磨膜の研磨速度を向上させ、かつ研磨後の平坦性を向上させることができる。

40

【0012】

本発明の研磨液は、酸化セリウム粒子及び水を含む第1の液と、酢酸、高分子化合物B及び水を含む第2の液と、から構成される二液式研磨液として保存しておいてもよい。これにより、研磨液を使用する直前まで酸化セリウム粒子の分散安定性をより良好に保つことができるため、より効果的な研磨速度及び平坦性を得ることが可能である。

【0013】

なお、本発明の研磨液は、前記第1の液が、分散剤をさらに含むことが好ましい。これにより、酸化セリウム粒子の分散安定性をさらに良好に保つことができる。

【0014】

本発明は、また、基板表面に形成された被研磨膜を本発明の研磨液を用いて研磨する、

50

基板の研磨方法を提供する。本発明の研磨液を使用するこのような研磨方法によれば、被研磨膜の研磨速度を向上させ、さらに研磨後の平坦性を向上させることが可能である。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、基板の表面に形成された被研磨膜（例えば、STI膜）を研磨するCMP技術において、被研磨膜の研磨速度を向上させ、さらに研磨後の表面平坦性を向上させることが可能な研磨液及びこの研磨液を用いた基板の研磨方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】研磨特性の評価基板を示す模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0018】

[研磨液]

本実施形態に係る研磨液は、酸化セリウム粒子と、分散剤と、有機酸と、高分子化合物Bと、水とを含有するCMP用の研磨液である。以下、本実施形態に係る研磨液に含まれる各成分について詳細に説明する。

【0019】

(酸化セリウム粒子)

酸化セリウム粒子としては、特に制限はなく、公知のものを使用することができる。一般に酸化セリウムは、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、しゅう酸塩等のセリウム化合物を酸化することによって得られる。酸化セリウム粒子を作製する方法としては、焼成、過酸化水素等による酸化法等が挙げられる。

【0020】

TEOS-CVD法等で形成される酸化珪素膜の研磨に酸化セリウム粒子を使用する場合、酸化セリウム粒子の結晶子径（結晶子の直径）が大きく、かつ結晶歪みが少ない程、即ち結晶性が良い程、高速研磨が可能であるが、被研磨膜に研磨傷が入りやすい傾向がある。このような観点から、酸化セリウム粒子は、2個以上の結晶子から構成され、結晶粒界を有する粒子が好ましく、結晶子径が1~300nmの範囲内である粒子がより好ましい。

【0021】

前記結晶子径は走査型電子顕微鏡（SEM）による観察で測定することができる。具体的には、走査型電子顕微鏡（SEM）観察で得られた画像から、粒子の長径と短径とを測定し、長径と短径との積の平方根を粒子径とする。

【0022】

酸化セリウム粒子中のアルカリ金属及びハロゲン類の含有率は、半導体素子の製造に係る研磨に好適に用いられることから、10ppm以下であることが好ましい。

【0023】

酸化セリウム粒子の平均粒径は、10~500nmであることが好ましく、20~400nmであることがより好ましく、50~300nmであることが更に好ましい。酸化セリウム粒子の平均粒径が10nm以上であれば、良好な研磨速度が得られる傾向があり、500nm以下であれば、被研磨膜に傷がつきにくくなる傾向がある。

【0024】

ここで、酸化セリウム粒子の平均粒径は、レーザ回折式粒度分布計（例えば、Malvern社製 商品名：Master Sizer Microp lus、屈折率：1.93、光源：He-Neレーザ、吸収0）で測定したD50の値（体積分布のメジアン径、累積中央値）を意味する。平均粒径の測定には、適切な濃度（例えば、He-Neレーザに対する測定時透過率（H）が60~70%となる濃度）に研磨液を希釈したサンプルを

10

20

30

40

50

用いる。なお、酸化セリウム研磨液が、後述するように酸化セリウム粒子を水に分散させた酸化セリウムスラリと、添加剤を水に溶解させた添加液とに分けて保存されている場合は、酸化セリウムスラリを適切な濃度に希釈して測定することができる。

【0025】

酸化セリウム粒子の含有量は、良好な研磨速度が得られる傾向がある観点で、研磨液全質量基準で0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましい。また、酸化セリウム粒子の含有量は、粒子の凝集が抑制されて被研磨膜に傷がつきにくくなる傾向がある観点で、20質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、1.5質量%以下が更に好ましい。

【0026】

(酢酸)

本実施形態に係る研磨液は、有機酸として酢酸(及び/又はその塩)を含有する。これにより、研磨速度を向上させ、かつ研磨終了後の被研磨膜(例えば、酸化珪素膜)の平坦性を向上させることができる。より詳細には、凹凸を有する被研磨面を研磨した場合に、研磨時間を短縮できることに加え、一部が過剰に研磨されて皿のように凹む現象、いわゆるディッシング(Dishing)が生じることを抑制することができる。この効果は、酢酸(及び/又はその塩)と、酸化セリウム粒子とを併用することにより、より効率的に得られる。

【0027】

酢酸(及び/又はその塩)の含有量は、研磨液全質量基準で0.001~1質量%である。酢酸(及び/又はその塩)の含有量が0.001質量%以上であれば、研磨終了後の被研磨膜(例えば、酸化珪素膜)の平坦性を向上させることができる傾向があり、この観点で、酢酸(及び/又はその塩)の含有量は0.005質量%以上が好ましく、0.01以上質量%がより好ましい。一方、含有量が1質量%以下であれば、被研磨膜の研磨速度が十分に向上する傾向があり、また酸化セリウム粒子の凝集が抑制される傾向があり、この観点で、酢酸(及び/又はその塩)の含有量は0.1質量%以下が好ましく、0.05質量%以下がより好ましい。

【0028】

(高分子化合物B)

本実施形態に係る研磨液は、カルボン酸基又はカルボン酸塩基を有する高分子化合物Bを含む。ここで、カルボン酸基とは、-COOHで表される官能基であり、カルボン酸塩基とは、-COOXで表される官能基である(Xは塩基由来の陽イオンであり、例えば、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン及びカリウムイオンが挙げられる)。特に、高分子化合物Bとしてカルボン酸基又はカルボン酸塩基を有する水溶性有機高分子及び/又はその塩を含有することが好ましい。これにより、研磨終了後の被研磨膜(例えば、酸化珪素膜)の平坦性を向上させることができる。より詳細には、凹凸を有する被研磨面を研磨した場合に、一部が過剰に研磨されて皿のように凹む現象、いわゆるディッシングが生じることを抑制することができる。この効果は、カルボン酸基又はカルボン酸塩基を有する水溶性有機高分子及び/又はその塩と、酢酸(及び/又はその塩)と、酸化セリウム粒子とを併用することにより、より効率的に得られる。

【0029】

高分子化合物B(カルボン酸基又はカルボン酸塩基を有する水溶性有機高分子)の具体例としては、

ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びその塩；

アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等のカルボン酸基を有するモノマの単独重合体及び当該重合体のカルボン酸基の部分がアンモニウム塩等である単独重合体等が挙げられる。

【0030】

10

20

30

40

50

また、カルボン酸塩基を有するモノマと、カルボン酸のアルキルエステル等の誘導体との共重合体が挙げられる。その具体例としては、ポリ(メタ)アクリル酸、又はポリ(メタ)アクリル酸のカルボン酸基の一部が、カルボン酸アンモニウム塩基に置換されたポリマ(以下、ポリ(メタ)アクリル酸アンモニウムと称する)等が挙げられる。ここでポリ(メタ)アクリル酸とは、ポリアクリル酸とポリメタクリル酸の少なくとも一方であることを示す。

【0031】

高分子化合物Bとしては、前記の中でも、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等のカルボン酸基を有するモノマの単独重合体及び当該重合体のカルボン酸基の部分がアンモニウム塩等である単独重合体が好ましく、(メタ)アクリル酸の単独重合体(ポリ(メタ)アクリル酸)及びそのアンモニウム塩がより好ましく、ポリアクリル酸及びそのアンモニウム塩が更に好ましい。

10

【0032】

高分子化合物Bの含有量は、研磨終了後の被研磨膜(例えば、酸化珪素膜)の平坦性を向上させることができる傾向がある観点で、研磨液全質量基準で0.01質量%以上であるが、同様の観点で、0.02質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましい。また、含有量が0.50質量%以下であれば、被研磨膜の研磨速度が十分に向上する傾向があり、また酸化セリウム粒子の凝集が抑制される傾向がある観点で、高分子化合物Bの含有量は、研磨液全質量基準で0.50質量%以下であるが、0.40質量%以下が好ましく、0.30質量%以下がより好ましく、0.20質量%以下が更に好ましい。

20

【0033】

高分子化合物Bの重量平均分子量は、特に制限はないが、被研磨膜の研磨速度が十分に得られる傾向があり、また、酸化セリウム粒子の凝集を抑制しやすい傾向がある観点で、10000以下が好ましく、1000以下がより好ましい。また、平坦性向上効果を得やすくなる傾向がある観点で、高分子化合物Bの重量平均分子量は、1000以上が好ましい。なお、重量平均分子量は、GPC(Gel Permeation Chromatography:ゲル浸透クロマトグラフィー)で測定し、標準ポリオキシエチレン換算した値である。

【0034】

(水)

水としては、特に制限されないが、脱イオン水、イオン交換水及び超純水等が好ましい。水の含有量は、前記各含有成分の含有量の残部でよく、研磨液中に含有されていれば特に限定されない。なお、研磨液は、必要に応じて水以外の溶媒、例えば、エタノール、アセトン等の極性溶媒等を更に含有してもよい。

30

【0035】

(分散剤)

本実施形態に係る研磨液には、酸化セリウム粒子を分散させるための分散剤を含有させることができる。分散剤としては、水溶性陰イオン性分散剤、水溶性非イオン性分散剤、水溶性陽イオン性分散剤及び水溶性両性分散剤等が挙げられ、中でも、水溶性陰イオン性分散剤が好ましい。これらは一種類を単独で又は二種類以上を組み合わせで使用することができる。なお、高分子化合物Bとして例示された前記化合物(例えば、ポリアクリル酸アンモニウム)を分散剤として使用することもできる。

40

【0036】

水溶性陰イオン性分散剤としては、共重合成分としてアクリル酸を含む高分子及びその塩が好ましく、当該高分子の塩がより好ましい。共重合成分としてアクリル酸を含む高分子及びその塩としては、例えば、ポリアクリル酸及びそのアンモニウム塩、アクリル酸とメタクリル酸との共重合体及びそのアンモニウム塩、並びに、アクリル酸アミドとアクリル酸との共重合体及びそのアンモニウム塩が挙げられる。

【0037】

その他の水溶性陰イオン性分散剤としては、例えば、ラウリル硫酸トリエタノールアミ

50

ン、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン及び特殊ポリカルボン酸型高分子分散剤が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

また、水溶性非イオン性分散剤としては、例えば、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールモノオレート、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート及びアルキルアルカノールアミドが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

水溶性陽イオン性分散剤としては、例えば、ポリビニルピロリドン、ココナットアミンアセテート及びステアリルアミンアセテートが挙げられる。

10

【 0 0 4 0 】

水溶性両性分散剤としては、例えば、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド及び2 - アルキル - N - カルボキシメチル - N - ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインが挙げられる。

【 0 0 4 1 】

分散剤の含有量は、酸化セリウム粒子の分散性を向上させて沈降を抑制し、被研磨膜の研磨傷を更に減らす観点から、研磨液全質量基準で0 . 0 0 1 ~ 1 0 質量%の範囲が好ましい。

【 0 0 4 2 】

分散剤の重量平均分子量は、特に制限はないが、1 0 0 ~ 1 5 0 0 0 0 が好ましく、1 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 がより好ましい。分散剤の分子量が1 0 0 以上であれば、酸化珪素膜又は窒化珪素膜等の被研磨膜を研磨するときに、良好な研磨速度が得られやすい傾向がある。分散剤の分子量が1 5 0 0 0 0 以下であれば、研磨液の保存安定性が低下しにくい傾向がある。なお、重量平均分子量は、GPCで測定し、標準ポリオキシエチレン換算した値である。

20

【 0 0 4 3 】

[その他の添加剤]

本実施形態に係る研磨液は、酢酸（及び/又はその塩）、並びにカルボン酸基又はカルボン酸塩基を有する水溶性有機高分子及び/又はその塩とは別の添加剤として水溶性高分子を使用することができる。このような水溶性高分子としては、例えば、アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、寒天、カドラン及びプルラン等の多糖類；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマ等が挙げられる。

30

【 0 0 4 4 】

これら水溶性高分子の重量平均分子量は、5 0 0 以上が好ましい。なお、重量平均分子量は、GPCで測定し、標準ポリオキシエチレン換算した値である。また、これら水溶性高分子の含有量は、研磨液全質量基準で0 . 0 1 ~ 5 質量%が好ましい。

【 0 0 4 5 】

[研磨液の調製・保存方法]

本実施形態に係る研磨液は、例えば、酸化セリウム粒子、水及び分散剤を配合して酸化セリウム粒子を分散させた後に、さらに酢酸（及び/又はその塩）及び高分子化合物Bを添加することによって得られる。なお、本実施形態に係る研磨液は、酸化セリウム粒子、分散剤、酢酸（及び/又はその塩）、高分子化合物B、水及び任意に水溶性高分子を含む一液式研磨液として保存してもよく、酸化セリウム粒子、分散剤及び水を含む酸化セリウムスラリー（第1の液）と、酢酸（及び/又はその塩）、高分子化合物B、水及び任意に水溶性高分子を含む添加液（第2の液）と、から構成される二液式研磨液として保存してもよい。

40

【 0 0 4 6 】

なお、二液式研磨液の場合は、酢酸（及び/又はその塩）及び高分子化合物B以外の添

50

加剤は、酸化セリウムスラリと添加液のいずれに含まれてもよいが、酸化セリウム粒子の分散安定性に影響がない点で、添加液に含まれることが好ましい。

【0047】

酸化セリウムスラリと添加液とを分けた二液式研磨液として保存する場合、これら二液の配合を任意に変えることにより平坦化特性と研磨速度の調整が可能となる。二液式研磨液を用いて研磨する場合、酸化セリウムスラリ及び添加液をそれぞれ別の配管で送液し、これらの配管を供給配管出口の直前で合流させて両液を混合して研磨パッド上に供給する方法や、研磨直前に酸化セリウムスラリと添加液とを混合する方法を用いることができる。

【0048】

本実施形態に係る研磨液及びスラリは、貯蔵・運搬・保管等に係るコストを抑制できる観点で、使用時に水等の液状媒体で例えば2倍以上に希釈されて使用される研磨液用貯蔵液又はスラリー用貯蔵液として保管することができる。前記各貯蔵液は、研磨の直前に液状媒体で希釈されてもよいし、研磨パッド上に貯蔵液と液状媒体を供給し、研磨パッド上で希釈されてもよい。

【0049】

前記貯蔵液の希釈倍率としては、倍率が高いほど貯蔵・運搬・保管等に係るコストの抑制効果が高いため、2倍以上が好ましく、3倍以上がより好ましい。また、上限としては特に制限はないが、倍率が高いほど貯蔵液に含まれる成分の量が多く（濃度が高く）なり、保管中の安定性が低下する傾向があるため、一般的には10倍以下が好ましく、7倍以下がより好ましく、5倍以下が更に好ましい。なお、三液以上に構成成分を分けてもよく、その場合についても同様である。

【0050】

本実施形態に係る研磨液は、所望のpHに調整して研磨に供する。pH調整剤としては特に制限はないが、例えば、硝酸、硫酸、塩酸、リン酸、ホウ酸及び酢酸等の酸、並びに水酸化ナトリウム、アンモニア水、水酸化カリウム及び水酸化カルシウム等の塩基が挙げられる。研磨液が半導体研磨に使用される場合には、アンモニア水、酸成分が好適に使用される。pH調整剤としては、予めアンモニアで部分的に中和された水溶性高分子のアンモニウム塩を使用することができる。

【0051】

なお、室温（25℃）における研磨液のpHは4.0以上7.0以下である。pHが4.0以上であることにより研磨液の保存安定性が向上する傾向があり、被研磨膜の傷の発生数が減少する傾向があり、同様の観点で、前記pHは、4.5以上が好ましく、4.8以上がより好ましい。また、pHが7.0以下であることにより、平坦性の向上効果を十分に発揮することができ、同様の観点で、前記pHは6.5以下が好ましく、6.0以下がより好ましく、5.5以下が更に好ましい。研磨液のpHは、pHメータ（例えば、横河電機株式会社製のModel PH81（商品名））で測定することができる。例えば、標準緩衝液（フタル酸塩pH緩衝液pH：4.21（25℃）、中性リン酸塩pH緩衝液pH6.86（25℃））を用いて2点校正した後、電極を研磨液に入れて、25℃で2分以上経過して安定した後の値を測定することで、研磨液のpHを測定することができる。

【0052】

次に、本実施形態に係る研磨液の、基板表面に形成された被研磨膜の研磨への応用（Use）について説明する。

【0053】

[研磨方法]

本実施形態に係る基板の研磨方法は、基板表面に形成された被研磨膜を前記研磨液を用いて研磨する。より詳しくは、例えば、基板表面に形成された被研磨膜を研磨定盤の研磨パッドに押圧した状態で、前記研磨液を被研磨膜と研磨パッドとの間に供給しながら、基板と研磨定盤とを相対的に動かして被研磨膜を研磨する。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 4 】

基板としては、回路素子及び配線パターンが形成された段階の半導体基板や、回路素子が形成された段階の半導体基板等の半導体基板上に無機絶縁膜が形成された基板等の半導体素子製造に係る基板などが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

前記被研磨膜としては、例えば、酸化珪素膜、窒化珪素膜、酸化珪素膜の複合膜等の無機絶縁膜などが挙げられる。このような基板上に形成された無機絶縁膜を、本実施形態に係る研磨液で研磨することによって、無機絶縁膜表面の凹凸を解消し、基板全面にわたって平滑な面とすることができる。また、本実施形態に係る研磨液は、シャロートレンチ分離にも使用できる。

10

【 0 0 5 6 】

以下、無機絶縁膜が形成された半導体基板の場合を例に挙げて、基板の研磨方法を更に詳細に説明する。

【 0 0 5 7 】

研磨装置としては、被研磨膜を有する半導体基板等の基板を保持するホルダーと、回転数を変更可能なモータ等が取り付けられており、研磨パッド（研磨布）を貼り付け可能な研磨定盤と、を有する一般的な研磨装置を使用することができる。研磨装置としては、例えば、株式会社荏原製作所製の研磨装置：型番EPO-111、AMAT製MIRRA, Reflexion等を使用できる。

【 0 0 5 8 】

研磨パッドとしては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン及び多孔質フッ素樹脂等を特に制限なく使用できる。また、研磨パッドには、研磨液が溜まるような溝加工が施されていることが好ましい。

20

【 0 0 5 9 】

研磨条件に制限はないが、定盤の回転速度は、半導体基板が飛び出さないように200回転/分以下の低回転が好ましく、半導体基板にかける圧力（加工荷重）は、研磨後に傷が発生しないように100kPa以下が好ましい。研磨している間は、研磨パッドに研磨液をポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨パッドの表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。

【 0 0 6 0 】

研磨終了後の半導体基板は、流水中で良く洗浄後、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落として、乾燥させることが好ましい。

30

【 0 0 6 1 】

このように被研磨膜である無機絶縁膜を研磨液で研磨することによって、表面の凹凸を解消し、半導体基板全面にわたって平滑な面が得られる。平坦化されたシャロートレンチを形成した後は、無機絶縁膜の上にアルミニウム配線を形成し、その配線間及び配線上に再度無機絶縁膜を形成後、研磨液を用いて当該無機絶縁膜を研磨して平滑な面を得る。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の層数を有する半導体基板を製造することができる。

【 0 0 6 2 】

本実施形態に係る研磨液により研磨される無機絶縁膜としては、例えば、酸化珪素膜及び窒化珪素膜が挙げられる。酸化珪素膜は、リン及びホウ素等の元素がドーブされていても良い。無機絶縁膜の作製方法としては、低圧CVD法、プラズマCVD法等が挙げられる。

40

【 0 0 6 3 】

低圧CVD法による酸化珪素膜形成は、Si源としてモノシラン： SiH_4 、酸素源として酸素： O_2 を用いる。この $\text{SiH}_4 - \text{O}_2$ 系酸化反応を、400以下の低温で行うことにより酸化珪素膜が得られる。場合によっては、CVDにより得られた酸化珪素膜は、1000又はそれ以下の温度で熱処理される。高温リフローによる表面平坦化を図るために、酸化珪素膜にリン：Pをドーブするときには、 $\text{SiH}_4 - \text{O}_2 - \text{PH}_3$ 系反応が

50

スを用いることが好ましい。

【0064】

プラズマCVD法は、通常の熱平衡下では高温を必要とする化学反応が低温でできる利点を有する。プラズマ発生法には、容量結合型と誘導結合型の2つが挙げられる。反応ガスとしては、Si源としてSiH₄、酸素源としてN₂Oを用いたSiH₄-N₂O系ガスとテトラエトキシシラン(TEOS)をSi源に用いたTEOS-O系ガス(TEOS-プラズマCVD法)が挙げられる。基板温度は、250~400、反応圧力は、67~400Paが好ましい。

【0065】

低圧CVD法による窒化珪素膜形成は、Si源としてジクロルシラン:SiH₂Cl₂、窒素源としてアンモニア:NH₃を用いる。このSiH₂Cl₂-NH₃系酸化反応を、900の高温で行わせることにより窒化珪素膜が得られる。プラズマCVD法による窒化珪素膜形成は、反応ガスとしては、Si源としてSiH₄、窒素源としてNH₃を用いたSiH₄-NH₃系ガスが挙げられる。基板温度は、300~400が好ましい。

【0066】

本実施形態に係る研磨液及び基板の研磨方法は、半導体基板に形成された無機絶縁膜だけでなく、各種半導体装置の製造プロセス等にも適用することができる。本実施形態に係る研磨液及び基板の研磨方法は、例えば、所定の配線を有する配線板に形成された酸化珪素膜、ガラス及び窒化珪素等の無機絶縁膜、ポリシリコン、Al、Cu、Ti、TiN、W、Ta及びTa₂N等を主として含有する膜、フォトマスク・レンズ・プリズム等の光学ガラス、ITO等の無機導電膜、ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶、固体レーザ単結晶、青色レーザLED用サファイヤ基板、SiC、GaP及びGaAs等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、並びに磁気ヘッド等を研磨することにも適用することができる。

【実施例】

【0067】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

【0068】

(酸化セリウム粒子の作製)

市販の炭酸セリウム水和物40kgをアルミナ製容器に入れ、830、空気中で2時間焼成することにより黄白色の粉末を20kg得た。この粉末の相同定をX線回折法で行ったところ酸化セリウムであることを確認した。得られた酸化セリウム粉末20kgを、ジェットミルを用いて乾式粉碎し、粉末状(粒子状)の酸化セリウムを得た。得られた粉末状の酸化セリウムを走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、結晶子サイズの粒子と、2個以上の結晶子から構成され結晶粒界を有する粒子とが含まれていた。得られたSEM画像から任意に50個の結晶子を選択し、それぞれについて長径と短径との積の平方根から粒子径を求めたところ、結晶子径はいずれも1~300nmの範囲に含まれていた。

【0069】

(実施例1)

前記で作製した酸化セリウム粒子200.0gと、脱イオン水795.0gとを混合し、分散剤としてポリアクリル酸アンモニウム水溶液(重量平均分子量:8000、40質量%)5gを添加して、攪拌しながら超音波分散を行い、酸化セリウム分散液を得た。超音波分散は、超音波周波数400kHz、分散時間20分で行った。

【0070】

その後、1リットル容器(高さ:170mm)に1kgの酸化セリウム分散液を入れて静置し、沈降分級を行なった。分級時間15時間後、水面からの深さ13cmより上の上澄みをポンプでくみ上げた。得られた上澄みの酸化セリウム分散液を、次いで酸化セリウ

10

20

30

40

50

ム粒子の含有量が5質量%になるように、脱イオン水で希釈して酸化セリウムスラリを得た。

【0071】

酸化セリウムスラリ中における酸化セリウム粒子の平均粒径(D50)を測定するため、He-Neレーザに対する測定時透過率(H)が60~70%になるように前記スラリを希釈して、測定サンプルとした。この測定サンプルをレーザ回折式粒度分布計Master Sizer Microp lus (Malvern社製、商品名)を用い、屈折率:1.93、吸収:0として測定したところ、D50の値は150nmであった。

【0072】

有機酸として酢酸($pK_a(25) = 4.8$)0.1gと、脱イオン水800gとを混合し、高分子化合物Bとしてポリアクリル酸水溶液(重量平均分子量:4000、40質量%)を2.5g加えた後、アンモニア水(25質量%)を加えてpH4.5(25)に調整した。さらに脱イオン水を加えて、全体量850gとして有機酸添加液とした。

【0073】

ここに、前記の酸化セリウムスラリ134gを添加して、アンモニア水(25質量%)を加えて、pH5.0(25)に調整し、さらに脱イオン水を加えて、全量を1000gとし、酸化セリウム研磨液(酸化セリウム粒子含有量:0.67質量%)を作製した。

【0074】

また、前記と同様に測定サンプルを調製して、研磨液中の粒子の平均粒径をレーザ回折式粒度分布計で測定した結果、D50の値は150nmであった。

【0075】

(絶縁膜の研磨)

研磨試験ウエハとして、SEMATECH社製の商品名「パタンウエハ764」(直径:300mm)を用いた。この研磨試験ウエハとこれを用いた研磨特性の評価方法を、図1を用いて説明する。

【0076】

図1(a)は、研磨試験ウエハの一部を拡大した模式断面図である。ウエハ1の表面には複数の溝が形成されていて、ウエハ1の凸部表面には厚さ150nm(1500)の窒化珪素膜2が形成されている。溝の深さ(凸部の表面から凹部の底面までの段差)は500nm(5000)である。以下、凸部をアクティブ部、凹部をトレンチ部という。なお、図1には明示されていないが、ウエハ1には、トレンチ部/アクティブ部の断面幅が100 μ m/100 μ m、20 μ m/80 μ m及び80 μ m/20 μ mである3つの領域が形成されている。

【0077】

図1(b)は、研磨試験ウエハの一部を拡大した模式断面図である。研磨試験ウエハは、アクティブ部の表面からの酸化珪素膜3の厚さが600nm(6000)となるように、プラズマTEOS法によってアクティブ部及びトレンチ部に酸化珪素膜3が形成されている。研磨試験では、研磨試験ウエハの酸化珪素膜3を研磨して平坦化を行う。

【0078】

図1(c)は、酸化珪素膜3を研磨した後の研磨試験ウエハの一部を拡大した模式断面図である。アクティブ部の窒化珪素膜2表面で研磨を終了し、このときの研磨に要した時間を研磨時間とし、トレンチ部の深さ4からトレンチ部内の酸化珪素膜3の厚さ5を引いた値をディッシング量6とする。なお、研磨時間はなるべく短いほうが良く、ディッシング量6は小さい方が良い。

【0079】

このような研磨試験ウエハの研磨には研磨装置(AMAT製のReflection)を用いた。基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーに研磨試験ウエハをセットした。研磨装置の直径600mmの研磨定盤に、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッド(溝形状=パーフォレートタイプ:Rohm and Haas社製、型番IC1010)を貼り付けた。更に、被研磨膜である絶縁膜(酸化珪素被膜)面を下にして前記ホルダーを研

10

20

30

40

50

磨定盤上に載せ、加工荷重を 210 gf/cm^2 (20.6 kPa) に設定した。

【0080】

前記研磨パッド上に前記酸化セリウム研磨液を250ミリリットル/分の速度で滴下しながら、研磨定盤と研磨試験ウエハとをそれぞれ130回転/分で作動させて、研磨試験ウエハを研磨した。100 μm /100 μm 領域のアクティブ部の窒化珪素膜が表面に露出したときの研磨時間を研磨終了時間とした。ただし、平坦性の評価は、その時間から20%のオーバー研磨（例えば、研磨終了時間が100秒とすると、その時点から追加で20秒間多い時間研磨すること）したウエハについて行った。過剰に研磨することで、評価する項目の値に差が出やすく、評価がしやすいことと、また、過剰に研磨しても数字が良い（特性が良い）ということは、研磨プロセスの面からみてもプロセスの尤度があるということにつながり、有利であるので、その証明もできることからである。研磨後の研磨試験ウエハは、純水で良く洗浄後、乾燥した。

10

【0081】

平坦性の評価項目として、以下の3項目について評価した。

項目1：100 μm /100 μm 領域のトレンチ部のディッシング（Dishing）量：触針式段差計（型番P16 KLA-tencor製）を用いて測定した。

項目2：100 μm /100 μm 領域のアクティブ部のSiNロス：ナノメトリクス社製の干渉式膜厚測定装置ナノスペック/AFT5100（商品名）を用い、研磨により除去された窒化珪素膜（SiN膜）の厚さを測定した。

項目3：20 μm /80 μm 領域及び80 μm /20 μm 領域のトレンチ部のSiO₂残膜厚差（SiO₂密度差）：ナノメトリクス社製の干渉式膜厚測定装置ナノスペック/AFT5100（商品名）を用いて、それぞれの領域における酸化珪素膜（SiO₂膜）の残膜厚を測定し、その差を求めた。

20

【0082】

（実施例2～9および比較例1～9）

研磨液のpH、酢酸の使用量、又は高分子化合物Bの使用量を表1～3に示すものへ変更した以外は、実施例1と同様にして酸化セリウム研磨液を作製し、絶縁膜の研磨を行った。結果を同表に示す。表1～3から、本発明により提供される研磨液により平坦性の指標である上記3項目の向上が達成されることが明らかとなった。

30

【0083】

【表1】

No.	pH	有機酸		高分子化合物B		研磨結果			
		名称	配合量 (質量%)	名称	配合量 (質量%)	研磨時間 [s]	ディッシング [Å]	SiO ₂ 残膜厚差 [Å]	SiNロス [Å]
比較例1	3.5	酢酸	0.01	ホリアクリル酸 (Mw=4000)	0.10	酸化セリウム粒子の凝集のため評価中止			
実施例2	4.5	酢酸	0.01	ホリアクリル酸 (Mw=4000)	0.10	160	270	330	45
実施例1	5.0	酢酸	0.01	ホリアクリル酸 (Mw=4000)	0.10	140	290	330	45
実施例3	6.0	酢酸	0.01	ホリアクリル酸 (Mw=4000)	0.10	140	340	390	55
比較例2	8.0	酢酸	0.01	ホリアクリル酸 (Mw=4000)	0.10	135	840	790	55
比較例3	9.0	酢酸	0.01	ホリアクリル酸 (Mw=4000)	0.10	134	940	900	52
比較例4	5.0	なし	-	ホリアクリル酸 (Mw=4000)	0.10	135	700	750	120

40

【0084】

【表 2】

No.	pH	有機酸		高分子化合物B		研磨結果			
		名称	配合量 (質量%)	名称	配合量 (質量%)	研磨時間 [s]	ディッシング [Å]	SiO ₂ 残膜厚差 [Å]	Siロス [Å]
比較例4	5.0	なし	-	ホリアクリル酸 (Mw=4000)	0.10	135	700	750	120
比較例5	5.0	酢酸	0.0001	ホリアクリル酸 (Mw=4000)	0.10	142	620	670	100
実施例4	5.0	酢酸	0.001	ホリアクリル酸 (Mw=4000)	0.10	145	360	410	56
実施例1	5.0	酢酸	0.01	ホリアクリル酸 (Mw=4000)	0.10	140	290	330	45
実施例5	5.0	酢酸	0.1	ホリアクリル酸 (Mw=4000)	0.10	165	260	310	46
実施例6	5.0	酢酸	1	ホリアクリル酸 (Mw=4000)	0.10	176	270	290	42
比較例6	5.0	酢酸	10	ホリアクリル酸 (Mw=4000)	0.10	酸化セリウム粒子の凝集のため評価中止			

10

【 0 0 8 5 】

【表 3】

No.	pH	有機酸		高分子化合物B		研磨結果			
		名称	配合量 (質量%)	名称	配合量 (質量%)	研磨時間 [s]	ディッシング [Å]	SiO ₂ 残膜厚差 [Å]	Siロス [Å]
比較例7	5.0	酢酸	0.01	なし	-	132	620	710	220
比較例8	5.0	酢酸	0.01	ホリアクリル酸 (Mw=4000)	0.001	136	560	660	150
実施例7	5.0	酢酸	0.01	ホリアクリル酸 (Mw=4000)	0.01	140	350	420	55
実施例1	5.0	酢酸	0.01	ホリアクリル酸 (Mw=4000)	0.10	140	290	330	45
実施例8	5.0	酢酸	0.01	ホリアクリル酸 (Mw=4000)	0.20	155	250	320	43
実施例9	5.0	酢酸	0.01	ホリアクリル酸 (Mw=4000)	0.40	165	230	310	40
比較例9	5.0	酢酸	0.01	ホリアクリル酸 (Mw=4000)	1.00	酸化セリウム粒子の凝集のため評価中止			

20

【符号の説明】

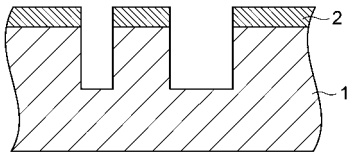
【 0 0 8 6 】

1 ... ウエハ、2 ... 窒化珪素膜、3 ... プラズマTEOS法によって形成された酸化珪素膜、4 ... トレンチ部の深さ、5 ... 研磨後のトレンチ部の酸化珪素膜厚、6 ... ディッシング量。

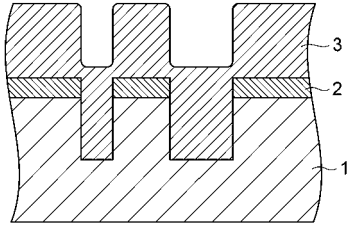
30

【 図 1 】

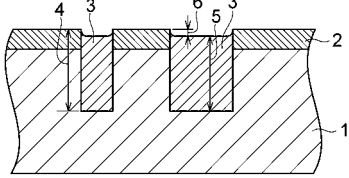
(a)



(b)



(c)



フロントページの続き

- (72)発明者 太田 宗宏
茨城県日立市東町四丁目1番1号 日立化成工業株式会社内
- (72)発明者 吉川 茂
茨城県日立市東町四丁目1番1号 日立化成工業株式会社内
- (72)発明者 松本 貴彬
茨城県日立市東町四丁目1番1号 日立化成工業株式会社内
- (72)発明者 吉川 貴浩
茨城県日立市東町四丁目1番1号 日立化成工業株式会社内
- (72)発明者 篠田 隆
茨城県日立市東町四丁目1番1号 日立化成工業株式会社内

Fターム(参考) 3C058 AA07 CB02 CB03 CB10 DA02 DA12 DA17
5F057 AA03 AA09 AA17 AA28 BA18 BA24 BB16 DA03 EA01 EA09
EA21 EA28 EA29 EA31 EA38