



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119095930 A

(43) 申请公布日 2024. 12. 06

(21) 申请号 202380035940.1

(22) 申请日 2023.08.08

(30) 优先权数据

2022-127001 2022.08.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/028988 2023.08.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/034618 JA 2024.02.15

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本国东京都港区东新桥一丁目9番1号

(72) 发明人 古川晓之 松本贵彬

(74) 专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

专利代理师 杜娟

(51) Int.Cl.

C09K 3/14 (2006.01)

B24B 37/00 (2012.01)

C09G 1/02 (2006.01)

H01L 21/304 (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

研磨液、研磨液套组及研磨方法

(57) 摘要

本发明的研磨液,其含有磨粒、具有选自由羧基及羧酸盐基团组成的组中的至少一种的醚化合物及水。一种研磨液套组,其将该研磨液的构成成分分为第一液和第二液来保存,第一液包含磨粒及水,第二液包含具有选自由羧基及羧酸盐基团组成的组中的至少一种的醚化合物及水。一种研磨方法,其包括使用该研磨液对包含氧化硅的被研磨面进行研磨的工序。

1. 一种研磨液,其含有磨粒、具有选自由羧基及羧酸盐基团组成的组中的至少一种的醚化合物及水。

2. 根据权利要求1所述的研磨液,其中,
所述磨粒包含铈氧化物。

3. 根据权利要求1所述的研磨液,其中,
所述醚化合物包含下述通式(1)所表示的化合物,
$$R^1-O-R^2-COOR^3----- (1)$$

式(1)中, R^1 表示碳原子数1~10的烷基, R^2 表示碳原子数1~10的亚烷基, R^3 表示氢原子或1价的金属原子。

4. 根据权利要求1所述的研磨液,其中,
所述醚化合物包含选自由乙氧基乙酸、甲氧基乙酸及它们的盐组成的组中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的研磨液,其中,
所述醚化合物的含量以所述研磨液的总质量为基准计,小于0.10质量%。

6. 根据权利要求1所述的研磨液,其pH为2.0~5.0。

7. 根据权利要求1所述的研磨液,其用于研磨包含氧化硅的被研磨面。

8. 一种研磨液套组,其中,
将权利要求1至7中任一项所述的研磨液的构成成分分为第一液和第二液来保存,所述第一液包含所述磨粒及水,所述第二液包含所述醚化合物及水。

9. 一种研磨方法,其包括使用权利要求1至7中任一项所述的研磨液对包含氧化硅的被研磨面进行研磨的工序。

10. 一种研磨方法,其包括使用混合权利要求8所述的研磨液套组的所述第一液和所述第二液来获得的研磨液对包含氧化硅的被研磨面进行研磨的工序。

研磨液、研磨液套组及研磨方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种研磨液、研磨液套组、研磨方法等。

背景技术

[0002] 近年来,在半导体元件的制造工序中,用于高密度化、微细化的加工技术的重要性日益增加。作为加工技术之一的CMP (Chemical mechanical polishing:化学机械研磨) 技术成为在半导体元件的制造工序中,在浅沟隔离(shallow trench isolation:STI)的形成、预金属绝缘材料或层间绝缘材料的平坦化、插头(plug)或埋入金属配线的形成等中所需的技术。作为CMP研磨液,已知有含有包含铈氧化物的磨粒的CMP研磨液(例如,参考下述专利文献1及2)。

[0003] 以往技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开平10-106994号公报

[0006] 专利文献2:日本特开平08-022970号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的技术课题

[0008] 有时要求使用含有磨粒的CMP研磨液,对包含氧化硅的部件(绝缘部件)进行研磨,使被研磨面成为平滑的面。有时要求在经研磨工序中,为了防止过度研磨包含氧化硅的部件,降低氧化硅的研磨速度。

[0009] 本发明的一方面的目的在于提供一种能够降低氧化硅的研磨速度的研磨液及研磨液套组。并且,本发明的另一方面的目的在于提供一种使用了这种研磨液或研磨液套组的研磨方法。

[0010] 用于解决技术课题的手段

[0011] 本发明在几个方面中,涉及下述[1]至[10]等。

[0012] [1]一种研磨液,其含有磨粒、具有选自由羧基及羧酸盐基团组成的组中的至少一种的醚化合物及水。

[0013] [2]根据[1]所述的研磨液,其中,

[0014] 所述磨粒包含铈氧化物。

[0015] [3]根据[1]或[2]所述的研磨液,其中,

[0016] 所述醚化合物包含下述通式(1)所表示的化合物。

[0017] $R^1-O-R^2-COOR^3$ ----- (1)

[0018] [式(1)中, R^1 表示碳原子数1~10的烷基, R^2 表示碳原子数1~10的亚烷基, R^3 表示氢原子或1价的金属原子。]

[0019] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的研磨液,其中,

[0020] 所述醚化合物包含选自由乙氧基乙酸、甲氧基乙酸及它们的盐组成的组中的至少

一种。

[0021] [5]根据[1]至[4]中任一项所述的研磨液,其中,

[0022] 所述醚化合物的含量以所述研磨液的总质量为基准计,小于0.10质量%。

[0023] [6]根据[1]至[5]中任一项所述的研磨液,其pH为2.0~5.0。

[0024] [7]根据[1]至[6]中任一项所述的研磨液,其用于研磨包含氧化硅的被研磨面。

[0025] [8]一种研磨液套组,其中,

[0026] 将[1]至[7]中任一项所述的研磨液的构成成分分为第一液和第二液来保存,所述第一液包含所述磨粒及水,所述第二液包含所述醚化合物及水。

[0027] [9]一种研磨方法,其包括使用[1]至[7]中任一项所述的研磨液对包含氧化硅的被研磨面进行研磨的工序。

[0028] [10]一种研磨方法,其包括使用混合[8]所述的研磨液套组的所述第一液和所述第二液来获得的研磨液对包含氧化硅的被研磨面进行研磨的工序。

[0029] 发明效果

[0030] 根据本发明的一方面,能够提供一种能够降低氧化硅的研磨速度的研磨液及研磨液套组。并且,根据本发明的另一方面,能够提供一种使用了这种研磨液的研磨方法。

具体实施方式

[0031] 以下,对本发明的实施方式进行说明。

[0032] 在本说明书中,使用“~”所表示的数值范围表示,将记载于“~”前后的数值分别作为最小值及最大值而包含的范围。数值范围的“A以上”表示A及超过A的范围。数值范围的“A以下”表示A及小于A的范围。在本说明书中阶段性地记载的数值范围内,某一阶段的数值范围的上限值或下限值能够与其他阶段的数值范围的上限值或下限值任意组合。在本说明书中所记载的数值范围内,该数值范围的上限值或下限值可以替换为实施例中所示的值。“A或B”只要包含A及B中的任一者即可,也可以包含两者。本说明书中例示的材料,只要没有特别说明,则能够单独使用1种或组合2种以上来使用。在组合物中存在多种相当于各成分的物质,的情况下,只要没有特别说明,组合物中的各成分的含量表示存在于组合物中的该多种物质的总量。“工序”这一术语并不仅包含独立的工序,即使在无法与其他工序明确地区分的情况下,只要可实现其工序所期望的作用,则也包含于本术语中。

[0033] 本实施方式所涉及的研磨液含有磨粒、具有选自由羧基及羧酸盐基组成的组中的至少一种的醚化合物及水。本实施方式所涉及的研磨液例如,能够用为CMP研磨液。

[0034] 根据本实施方式所涉及的研磨液,能够降低氧化硅的研磨速度,例如,能够将氧化硅的研磨速度设为400nm/min以下。氧化硅的研磨速度可以为300nm/min以下、200nm/min以下、100nm/min以下、80nm/min以下、50nm/min以下、或40nm/min以下。

[0035] 根据本实施方式所涉及的研磨液,能够降低氮化硅的研磨速度,例如,能够将氮化硅的研磨速度设为70nm/min以下。氮化硅的研磨速度可以为50nm/min以下、30nm/min以下、20nm/min以下、10nm/min以下、或5nm/min以下。

[0036] 根据本实施方式所涉及的研磨液,相对于氮化硅,能够选择性地研磨氧化硅。氧化硅与氮化硅的研磨速度比可以为8以上、10以上、12以上、15以上、30以上、50以上、或100以上。氧化硅与氮化硅的研磨速度比可以为200以下、150以下、100以下、75以下、50以下、或30

以下。

[0037] (磨粒)

[0038] 本实施方式所涉及的研磨液含有磨粒。在本说明书中“磨粒”表示多个粒子的集合,但是为了方便起见,有时将构成磨粒的一个粒子称为磨粒。磨粒可以包含一种或多种粒子。作为磨粒的磨粒的构成材料,可以举出铈氧化物(氧化铈)、氢氧化铈、二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化锆、碳化硅等无机物;聚苯乙烯、聚丙烯酸、聚氯乙烯等有机物等。磨粒可以包含铈化合物,也可以包含选自由铈氧化物及氢氧化铈组成的组中的至少一种,也可以包含铈氧化物。

[0039] 从容易稳定氧化硅的研磨速度的观点出发,磨粒的铈化合物的含量(在磨粒包含铈氧化物及氢氧化铈中的至少一者的情况下,铈氧化物及氢氧化铈的总含量)以磨粒整体(研磨液中所包含的磨粒整体、或构成磨粒的一个粒子的整体)为基准计,可以为超过95质量%、98质量%以上、99质量%以上、99.5质量%以上、或99.9质量%以上。磨粒可以为实质上由铈化合物组成的方式(实质上磨粒的100质量%为铈化合物的方式)。从相同的观点出发,磨粒中的铈氧化物的含量可以为与上述的磨粒重的铈化合物的含量的数值范围相同的数值范围。

[0040] 磨粒可以为胶体状,例如,可以包含胶体氧化铈。含有胶体状的磨粒的研磨液为磨粒的悬浮液,具有形成磨粒的铈氧化物分散于水中的状态。胶体状的磨粒例如能够通过液相法来获得,且为源自液相法的磨粒。作为液相法,可以举出胶体法、水热合成法、溶胶-凝胶法、中和分解法、水解法、化学沉淀法、共沉淀法、雾化法、反胶束法、乳液法等。磨粒可以具有晶界,也可以不具有晶界。

[0041] 作为胶体状的磨粒,能够使用正电子寿命 $\tau_1 \sim \tau_4$ 中, τ_2 为0.3650ns以下的磨粒。在此,“正电子寿命”是指从 ^{22}Na 发射的正电子与电子对湮灭为止的时间,能够用作亚纳米~纳米级的晶格缺陷、自由体积等、超微细空隙的探针。即,表示正电子寿命越短,粒子的致密性越高。

[0042] 在正电子寿命的测定中,能够使用TOYO SEIKO CO.,LTD.制造的PAS Type L-II。在将使磨粒在室温(25℃)下真空干燥24小时而获得的粉末放入粉末测定用箱之后,设置于正电子束源部来进行测定,直至累积次数达到100万次为止。使用装置附带的软件即IPALM,将寿命直方图分为两个成分来进行分析。从 ^{22}Na 发射的正电子中,一部分由Kapton、黏合剂等正电子束源本身湮灭,且其成分混入测定结果,因此假设Kapton的比例为30%而进行分析。所获得的正电子寿命 $\tau_1 \sim \tau_4$ 中, τ_1 及 τ_2 相当于源自样品的正电子寿命, τ_3 相当于源自Kapton的正电子寿命, τ_4 相当于源自黏合剂的正电子寿命。并且, τ_1 对应于诸如单孔的小空隙, τ_2 对应于诸如多个空隙聚集的空隙。

[0043] 作为胶体状的磨粒,能够使用在透射型电子显微镜(TEM)的电子束衍射中观察到规则的衍射斑(diffraction spot)的磨粒。例如,作为磨粒而使用胶体氧化铈时,在相对于氧化铈(111)面垂直地照射电子束时所获得的衍射斑中,在观察到相邻的2个衍射斑A1及A2和与该衍射斑A1及A2相邻的衍射斑B的情况下,衍射斑之间的距离R(衍射斑A1与衍射斑B间的距离、及衍射斑A2与衍射斑B间的距离)为1.6~2.2Å,并且以衍射斑B为中心形成衍射斑A1及A2的角度 α 的最小值为58~62°即具有衍射斑B的磨粒可以占50%以上。

[0044] 在磨粒的观察、以及衍射斑之间的距离R及角度 α 的测定中,能够使用JEOL Ltd.制

造的JEM-2100F。将附着有磨粒的TEM砂粒在加速电压200kV、电子束波长2.508pm、照相机长度30cm的条件下,能够对一粒磨粒进行电子束衍射,并进行距离R及角度 α 的测定。距离R及角度 α 能够对一粒磨粒进行至少3点以上的测定,并采用其平均值。能够通过TEM观察在任意的倍率下,对1视野内确认到100个以上的所有磨粒进行测定,并算出满足上述的条件的磨粒的比例。

[0045] 磨粒的平均粒径可以为下述范围。磨粒的平均粒径能够通过自然沉降、粉碎处理、分散、过滤等进行调整,例如可以在混合研磨液的构成成分之前,或混合之后实施粒径调整。

[0046] 从容易稳定氧化硅的研磨速度的观点出发,磨粒的平均粒径D50可以为1nm以上、3nm以上、5nm以上、10nm以上、30nm以上、50nm以上、80nm以上、100nm以上、超过100nm、120nm以上、130nm以上、或140nm以上。从容易稳定氧化硅的研磨速度的观点出发,磨粒的平均粒径D50可以为500nm以下、300nm以下、200nm以下、180nm以下、160nm以下、155nm以下、150nm以下、或145nm以下。从这些观点出发,磨粒的平均粒径D50可以为1~500nm。磨粒的平均粒径D50表示体积基准的累积分布的50%粒径,例如能够通过激光衍射式粒度分析仪进行测定。

[0047] 从容易稳定氧化硅的研磨速度的观点出发,磨粒的含量以研磨液的总质量为基准计,可以为下述范围。磨粒的含量可以为0.01质量%以上、0.03质量%以上、0.05质量%以上、0.08质量%以上、0.10质量%以上、0.20质量%以上、或0.25质量%以上。磨粒的含量可以为10质量%以下、5.0质量%以下、3.0质量%以下、1.0质量%以下、小于1.0质量%、0.80质量%以下、0.50质量%以下、小于0.50质量%、0.40质量%以下、0.30质量%以下、或0.25质量%以下。从这些观点出发,磨粒的含量可以为0.01~10质量%。

[0048] (醚化合物)

[0049] 从降低氧化硅的研磨速度的观点出发,本实施方式所涉及的研磨液含有具有选自羧基及羧酸盐基团组成的组中的至少一种的醚化合物(以下,称为醚化合物A)。醚化合物A为具有1以上的醚基及1以上的羧基或羧酸盐基团的化合物。作为羧酸盐基团,可以举出羧基的氢原子经金属原子(钠原子、钾原子等)取代的官能团。

[0050] 通过研磨液含有醚化合物A,能够降低氧化硅的研磨速度。该理由虽尚不明确,但是推测这是因为醚化合物A的醚基的氧原子和羧基或羧酸盐基团的氧原子以双齿的形式附着于磨粒的表面,由此抑制了氧化硅的研磨。但是,并不限定于上述的理由。并且,通过研磨液含有醚化合物A,能够降低氮化硅的研磨速度。作为其理由,推测为与降低氧化硅的研磨速度的上述的理由相同的理由,但是并不限定于上述的理由。

[0051] 从容易降低氧化硅的研磨速度的观点出发,醚化合物A的碳原子数可以为3以上。从容易降低氧化硅的研磨速度的观点出发,醚化合物A的碳原子数可以为50以下、40以下、30以下、20以下、10以下、8以下、6以下、5以下、或4以下。从这些观点出发,醚化合物A的碳原子数可以为3~50、3~30、3~10、或3~6。醚化合物A的碳原子数可以为4以上。醚化合物A的碳原子数可以为3以下。

[0052] 从容易降低氧化硅的研磨速度的观点出发,醚化合物A的分子量可以为下述范围。醚化合物A的分子量可以为50以上、55以上、60以上、65以上、70以上、75以上、80以上、85以上、或90以上。醚化合物A的分子量可以为500以下、400以下、300以下、250以下、200以下、

150以下、130以下、120以下、115以下、110以下、或105以下。从这些观点出发,醚化合物A的分子量可以为50~500。醚化合物A的分子量可以为95以上、或100以上。醚化合物A的分子量可以为100以下、或95以下。

[0053] 从容易降低氧化硅的研磨速度的观点出发,醚化合物A的醚基的数量可以为下述范围。醚基的数量可以为10以下、8以下、5以下、4以下、3以下、2以下、或1。醚基的数量可以为1以上。从这些观点出发,醚基的数量可以为1~10。

[0054] 从容易降低氧化硅的研磨速度的观点出发,醚化合物A的羧基及羧酸盐基团的总数量可以为下述范围。羧基及羧酸盐基团的总数量可以为10以下、8以下、5以下、4以下、3以下、2以下、或1。羧基及羧酸盐基团的总数量可以为1以上。从这些观点出发,羧基及羧酸盐基的总数量可以为1~10。

[0055] 醚化合物A可以具有除了醚基、羧基及羧酸盐基团以外的官能团,从容易降低氧化硅的研磨速度的观点出发,可以不具有除了醚基、羧基及羧酸盐基团以外的官能团。作为除了醚基、羧基及羧酸盐基团以外的官能团,可以举出羟基、环氧基、膦酰基(phosphono group)、膦酸盐基、氨基、氰基、磺基、磺酸盐基等。从容易降低氧化硅的研磨速度的观点出发,醚化合物A中的除了醚基、羧基及羧酸盐基团以外的官能团的总数量可以为10以下、8以下、6以下、4以下、3以下、2以下、或1以下。

[0056] 醚化合物A可以具有选自芳香族环及杂芳香族环组成的组中的至少一种,从容易降低氧化硅的研磨速度的观点出发,可以不具有芳香族环及杂芳香族环。从容易降低氧化硅的研磨速度的观点出发,醚化合物A的芳香族环及杂芳香族环的总数量可以为5以下、4以下、3以下、2以下、或1以下。

[0057] 醚化合物A可以具有不饱和碳-碳键,从容易降低氧化硅的研磨速度的观点出发,可以不具有不饱和碳-碳键。从容易降低氧化硅的研磨速度的观点出发,醚化合物A的不饱和和碳-碳键的数量可以为5以下、4以下、3以下、2以下、或1以下。

[0058] 从容易降低氧化硅的研磨速度的观点出发,醚化合物A可以包含链状的醚化合物(不具有环状结构的醚化合物)。从容易降低氧化硅的研磨速度的观点出发,醚化合物A可以包含下述通式(1)所表示的化合物。

[0059] $R^1-O-R^2-COOR^3$ ----- (1)

[0060] [式(1)中, R^1 表示碳原子数1~10的烷基, R^2 表示碳原子数1~10的亚烷基, R^3 表示氢原子或1价的金属原子。]

[0061] 从容易降低氧化硅的研磨速度的观点出发, R^1 的烷基的碳原子数可以为8以下、6以下、5以下、4以下、3以下、或2以下。从容易降低氧化硅的研磨速度的观点出发, R^1 的烷基的碳原子数可以为1~5。 R^1 的烷基的碳原子数可以为2以上。 R^1 可以为不具有取代基的烷基。

[0062] 从容易降低氧化硅的研磨速度的观点出发, R^2 的亚烷基的碳原子数可以为8以下、6以下、5以下、4以下、3以下、2以下、或1。从容易降低氧化硅的研磨速度的观点出发, R^2 的亚烷基的碳原子数可以为1~5。 R^2 可以为不具有取代基亚烷基。

[0063] 作为醚化合物A,可以举出甲氧基乙酸、乙氧基乙酸、丙氧基乙酸、丁氧基乙酸、3-甲氧基丙酸、2-甲氧基丁酸、及它们的盐等。从容易降低氧化硅的研磨速度的观点出发,醚化合物A可以包含具有 $-O-CH_2-COOR$ (R 表示氢原子或1价的金属原子。)结构的醚化合物,也可以包含选自甲氧基乙酸、乙氧基乙酸、及它们的盐组成的组中的至少一种。醚化合物A

可以不包含2-呋喃羧酸、2,5-呋喃二羧酸、二乙醇酸、及它们的盐。

[0064] 醚化合物A的含量以研磨液的总质量为基准计,可以为下述范围。从容易降低氧化硅的研磨速度的观点出发,醚化合物A的含量可以为0.0010质量%以上、0.0030质量%以上、0.0050质量%以上、0.0070质量%以上、0.010质量%以上、0.015质量%以上、0.020质量%以上、或0.025质量%以上。从容易稳定氧化硅的研磨速度的观点出发,醚化合物A的含量可以为10质量%以下、5.0质量%以下、1.0质量%以下、小于1.0质量%、0.70质量%以下、0.50质量%以下、小于0.50质量%、0.40质量%以下、小于0.40质量%、0.30质量%以下、0.20质量%以下、0.10质量%以下、小于0.10质量%、0.070质量%以下、0.050质量%以下、小于0.050质量%、0.030质量%以下、或0.025质量%以下。从这些观点出发,醚化合物A的含量可以为0.0010~10质量%。

[0065] 醚化合物A的含量相对于磨粒100质量份,可以为下述范围。从容易降低氧化硅的研磨速度的观点出发,醚化合物A的含量可以为0.1质量份以上、0.5质量份以上、1质量份以上、超过1质量份、3质量份以上、5质量份以上、7质量份以上、或10质量份以上。从容易稳定氧化硅的研磨速度的观点出发,醚化合物A的含量可以为200质量份以下、150质量份以下、100质量份以下、70质量份以下、50质量份以下、40质量份以下、小于40质量份、30质量份以下、20质量份以下、或10质量份以下。从这些观点出发,醚化合物A的含量可以为0.1~200质量份。

[0066] (添加剂)

[0067] 本实施方式所涉及的研磨液可以含有除了磨粒、醚化合物A及水以外的成分。作为这种成分,可以举出除了醚化合物A以外的醚化合物(以下,称为醚化合物B)、含氮化合物、酸成分、氧化剂、季铵盐、表面活性剂、螯合剂等。本实施方式所涉及的研磨液可以不含有这些成分中的至少一种。

[0068] 本实施方式所涉及的研磨液可以含有醚化合物B。作为醚化合物B,可以举出聚醚化合物。作为聚醚化合物,可以举出聚甘油、多糖类(例如,糊精)、聚亚烷基二醇、聚氧丙烯聚甘油醚、聚氧乙烯聚甘油醚、1,4-二(2-羟基乙氧基)苯、2,2-双(4-聚氧乙烯氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-聚氧丙烯氧基苯基)丙烷、乙二醇单苯醚、二乙二醇单苯醚、聚氧亚烷基单苯醚、丙二醇单苯醚、聚氧丙烯单甲基苯基醚、聚乙二醇单甲醚、季戊四醇聚氧乙烯醚、乙二醇单烯丙基醚、聚氧乙烯单烯丙基醚、烷基糖苷等。

[0069] 醚化合物B的含量以研磨液的总质量为基准计,可以为下述范围。从容易稳定氧化硅的研磨速度的观点出发,醚化合物B的含量可以为0.001质量%以上、0.005质量%以上、0.01质量%以上、0.05质量%以上、0.08质量%以上、0.1质量%以上、0.2质量%以上、0.3质量%以上、或0.35质量%以上。从容易稳定氧化硅的研磨速度的观点出发,醚化合物B的含量可以为5质量%以下、4质量%以下、3质量%以下、2质量%以下、1质量%以下、0.8质量%以下、0.6质量%以下、0.5质量%以下、或0.4质量%以下。从这些观点出发,醚化合物B的含量可以为0.001~5质量%。

[0070] 本实施方式所涉及的研磨液可以含有含氮化合物(但是,相当于醚化合物A、醚化合物B、氧化剂、季铵盐、表面活性剂、螯合剂的化合物除外)。含氮化合物表示在分子内包含1个以上的氮原子的化合物。作为含氮化合物,可以举出氨基酸、吡啶化合物、吡唑化合物、三唑化合物、嘧啶化合物、咪唑化合物等。

[0071] 作为氨基酸,可以举出丙氨酸(α -丙氨酸、 β -丙氨酸)、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、缬氨酸等。

[0072] 作为吡啶化合物,可以举出吡啶、甲基吡啶、乙酰基吡啶、吡啶酰胺(烟酰胺)、氨基吡啶等。

[0073] 作为吡唑化合物,可以举出吡唑、N-甲基吡唑、3,5-二甲基吡唑、1-烯丙基-3,5-二甲基吡唑、3,5-二(2-吡啶基)吡唑、3,5-二异丙基吡唑、3,5-二甲基-1-羟甲基吡唑、3,5-二甲基-1-苯基吡唑、4-甲基吡唑等。

[0074] 作为嘧啶化合物,可以举出嘧啶、1,3-二苯基-嘧啶-2,4,6-三酮、1,4,5,6-四氢嘧啶、2,4,5-三羟基嘧啶、2,4,6-三氯嘧啶、2,4,6-三甲氧基嘧啶、2,4,6-三苯基嘧啶等。

[0075] 作为咪唑化合物,可以举出咪唑、1,1'-羰基双-1H-咪唑、1,1'-草酰基二咪唑、1,2,4,5-四甲基咪唑、1,2-二甲基-5-硝基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-丁基咪唑、1-乙基咪唑、1-甲基咪唑、苯并咪唑等。

[0076] 从容易稳定氧化硅的研磨速度的观点出发,含氮化合物可以包含选自氨基酸、吡啶化合物、及吡唑化合物组成的组中的至少一种,也可以包含选自 β -丙氨酸、吡啶酰胺、及3,5-二甲基吡唑组成的组中的至少一种。

[0077] 含氮化合物的含量以研磨液的总质量为基准计,可以为下述范围。从容易稳定氧化硅的研磨速度的观点出发,含氮化合物的含量可以为0.0001质量%以上、0.0005质量%以上、0.001质量%以上、0.003质量%以上、或0.005质量%以上。从容易稳定氧化硅的研磨速度的观点出发,含氮化合物的含量可以为1质量%以下、0.5质量%以下、0.1质量%以下、0.08质量%以下、0.05质量%以下、0.03质量%以下、0.01质量%以下、0.008质量%以下、或0.006质量%以下。从这些观点出发,含氮化合物的含量可以为0.0001~1质量%。

[0078] 本实施方式所涉及的研磨液可以含有酸成分。在本实施方式所涉及的研磨液中,作为酸成分,可以含有有机酸成分,也可以含有无机酸成分。

[0079] 作为有机酸成分,可以举出有机酸(氨基酸除外)、有机酸酯、有机酸盐、氨基酸等。作为有机酸,可以举出甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、2-甲基丁酸、正己酸、3,3-二甲基丁酸、2-乙基丁酸、4-甲基戊酸、正庚酸、2-甲基己酸、正辛酸、2-乙基己酸、苯甲酸、乙醇酸、水杨酸、甘油酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、3-甲基邻苯二甲酸、4-甲基邻苯二甲酸、3-氨基邻苯二甲酸、4-氨基邻苯二甲酸、3-硝基邻苯二甲酸、4-硝基邻苯二甲酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、马来酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸、对甲苯磺酸、对苯酚磺酸、甲基磺酸、乳酸、衣康酸、马来酸、喹哪啶酸、己二酸、庚二酸等。作为有机酸酯,可以举出上述的有机酸的酯等。作为有机酸盐,可以举出上述的有机酸的铵盐、碱金属盐、碱土金属盐、卤化物等。

[0080] 作为无机酸成分,可以举出无机酸、无机酸的铵盐、铬酸等。作为无机酸,可以举出盐酸、硫酸、硝酸等。作为无机酸的铵盐,可以举出硝酸铵、氯化铵、溴化铵等1价的无机酸的铵盐;碳酸铵、硫酸铵、过硫酸铵等2价的无机酸的铵盐;磷酸铵、硼酸铵等3价的无机酸的铵盐等。

[0081] 酸成分的含量以研磨液的总质量为基准基,可以为下述范围。从容易稳定氧化硅的研磨速度的观点出发,酸成分的含量可以为0.001质量%以上、0.005质量%以上、0.01质

量%以上、0.03质量%以上、0.05质量%以上、0.06质量%以上、0.07质量%以上、0.08质量%以上、0.09质量%以上、0.1质量%以上、或0.11质量%以上。从容易稳定氧化硅的研磨速度的观点出发,酸成分的含量可以为5质量%以下、4质量%以下、3质量%以下、2质量%以下、1质量%以下、0.8质量%以下、0.5质量%以下、0.4质量%以下、0.3质量%以下、0.2质量%以下、或0.15质量%以下。从这些观点出发,酸成分的含量可以为0.001~5质量%。

[0082] 本实施方式所涉及的研磨液可以含有氧化剂,也可以不含有氧化剂(氧化剂的含量以研磨液的总质量为基准计,实质上可以为0质量%)。作为氧化剂,可以举出过氧化氢、过氧化物、硝酸盐、碘酸盐、高碘酸盐、次氯酸盐、亚氯酸盐、氯酸盐、高氯酸盐、过硫酸盐、重铬酸盐、高锰酸盐、臭氧水、及银(II)盐、铁(III)盐等。氧化剂的含量以研磨液1L为基准计,可以为小于0.01mol。

[0083] 本实施方式所涉及的研磨液可以含有季铵盐,也可以不含有季铵盐(季铵盐的含量以研磨液的总质量为基准计,实质上可以为0质量%)。作为季铵盐,可以举出四甲基铵盐、四乙基铵盐、四丙基铵盐、四丁基铵盐、四戊基铵盐等。季铵盐的含量以研磨液的总质量为基准计,可以为小于0.00001质量%。

[0084] 本实施方式所涉及的研磨液可以含有表面活性剂,也可以不含有表面活性剂(表面活性剂的含量以研磨液的总质量为基准计,实质上可以为0质量%)。作为表面活性剂,可以举出癸基苯磺酸、十二烷基苯磺酸、十四烷基苯磺酸、十六烷基苯磺酸、十二烷基萘磺酸、十四烷基萘磺酸等。表面活性剂的含量以研磨液1L为基准计,可以小于0.001g。

[0085] 本实施方式所涉及的研磨液可以含有螯合剂,也可以不含有螯合剂(螯合剂的含量以研磨液的总质量为基准计,实质上可以为0质量%)。作为螯合剂,可以举出次氨基三乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、乙二胺四乙酸、N,N,N'-三亚甲基膦酸、乙二胺-N,N,N',N'-四亚甲基磺酸、反式环己二胺四乙酸、1,2-二氨基丙烷四乙酸、乙二胺邻羟基苯乙酸、乙二胺二琥珀酸(SS体)、N-(2-羧酸乙酯)-L-天冬氨酸、 β -丙氨酸二乙酸、2-膦酰基丁烷-1,2,4-三羧酸、1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸、N,N'-双(2-羟基苄基)乙二胺-N,N'-二乙酸、1,2-二羟基苯-4,6-二磺酸等。螯合剂的含量以研磨液1L为基准计,可以小于0.0003mol。

[0086] (水)

[0087] 本实施方式所涉及的研磨液可以含有水。水作为从研磨液去除其他构成成分的剩余部分含有即可。水的含量以研磨液的总质量为基准计,可以为下述范围。水的含量可以为90.0质量%以上、93.0质量%以上、95.0质量%以上、97.0质量%以上、99.0质量%以上、99.2质量%以上、99.4质量%以上、99.5质量%以上、99.6质量%以上、或99.7质量%以上。水的含量可以为小于100质量%、99.9质量%以下、99.8质量%以下、或99.7质量%以下。从这些观点出发,水的含量可以为90.0质量%以上且小于100质量%。

[0088] 从容易降低氧化硅的研磨速度的观点出发,本实施方式所涉及的研磨液的pH可以为下述范围。研磨液的pH可以为2.0以上、2.5以上、超过2.5、2.6以上、2.7以上、2.8以上、2.9以上、3.0以上、超过3.0、或3.1以上。研磨液的pH可以为5.0以下、小于5.0、4.5以下、4.0以下、小于4.0、3.8以下、3.6以下、3.5以下、小于3.5、3.4以下、或3.3以下。从这些观点出发,研磨液的pH可以为2.0~5.0。从提高氧化硅相对于氮化硅的研磨速度比的观点出发,研磨液的pH可以为2.0以上、2.5以上、3.0以上、3.1以上、3.2以上、3.3以上、3.4以上、3.5以上、3.6以上、3.7以上、3.8以上、3.9以上、或4.0以上,并且可以为5.0以下、4.9以下、4.8以

下、4.7以下、4.6以下、4.5以下、4.4以下、4.3以下、4.2以下、4.1以下、或4.0以下。

[0089] 本实施方式所涉及的研磨液的pH能够利用pH计(例如,DKK-TOA CORPORATION制造的型号:PHL-40)进行测定。例如,将邻苯二甲酸盐pH缓冲液(pH:4.01)及中性磷酸盐pH缓冲液(pH:6.86)用作标准缓冲液对pH计进行两点校准之后,将pH计的电极浸入研磨液中,测定经过2分钟以上而稳定之后的值。此时,标准缓冲液及研磨液的液温均设为25℃。

[0090] (其他)

[0091] 本实施方式所涉及的研磨液可以作为至少包含磨粒、醚化合物A及水的一液式研磨液来保存。一液式研磨液作为减少了水的含量的研磨液用储藏液来保存,并且可以在研磨之前或进行研磨时用水稀释来使用。

[0092] 在一液式研磨液的情况下,作为向研磨平板上供给研磨液的方法,能够使用直接输送研磨液进行供给的方法;利用不同的配管来输送研磨液用储藏液及水,并使这些合流及混合来进行供给的方法;预先混合研磨液用储藏液及水后进行供给的方法等。

[0093] <研磨液套组>

[0094] 本实施方式所涉及的研磨液可以作为多液式(例如二液式)的研磨液套组(例如,CMP用研磨液套组),以混合第一液(浆料)和第二液(添加液)而成为上述的研磨液的方式将研磨液的构成成分分为第一液和第二液来保存。第一液例如至少包含磨粒及水。第二液例如至少包含醚化合物A及水。研磨液的构成成分可以作为分为三液以上的研磨液套组来保存。

[0095] 在研磨液套组中,在研磨之前或进行研磨时,混合第一液及第二液来制备研磨液。多液式的研磨液套组可以作为减少了水的含量的浆料用储藏液及添加液用储藏液来保存,并且在研磨之前或进行研磨时用水稀释来使用。

[0096] 在作为包含第一液和第二液的多液式的研磨液套组来保存的情况下,能够通过任意变更各液的调配来调整研磨速度。在使用研磨液套组进行研磨的情况下,作为向研磨平板上供给研磨液的方法,具有下述所示的方法。例如,能够使用利用不同的配管来输送第一液和第二液,并使这些配管合流及混合来进行供给的方法;利用不同的配管来输送浆料用储藏液、添加液用储藏液及水,并使这些合流及混合来进行供给的方法;预先混合第一液及第二液后进行供给的方法;预先混合浆料用储藏液、添加液用储藏液及水后进行供给的方法等。并且,也能够使用将研磨液套组的第一液和第二液分别供给至研磨平板上的方法。此时,使用在研磨平板上混合第一液及第二液而获得的研磨液来研磨被研磨面。

[0097] <研磨方法>

[0098] 本实施方式所涉及的研磨方法可以包括使用一液式研磨液来研磨被研磨面的研磨工序,也可以包括使用将研磨液套组中的第一液和第二液进行混合而获得的研磨液来研磨被研磨面的研磨工序。本实施方式所涉及的研磨方法例如为具有被研磨面的基体的研磨方法。

[0099] 在本实施方式所涉及的研磨方法中,使用本实施方式所涉及的研磨液对被研磨面进行研磨。被研磨面可以包含氧化硅,也可以包含源自TEOS的氧化硅。具有被研磨面的被研磨材料可以为单一的材料,也可以为多种材料。被研磨材料可以为膜状(被研磨膜),也可以为氧化硅膜,也可以为TEOS膜。

[0100] 本实施方式所涉及的研磨方法可以为具有包含氮化硅的被研磨面的基体的研磨

方法。本实施方式所涉及的研磨方法可以为具有包含氧化硅及氮化硅的被研磨面的基体的研磨方法。

[0101] 在研磨工序中,例如,在将具有被研磨面的基体的该被研磨面按压于研磨平板的研磨垫(研磨布)的状态下,将研磨液供给到被研磨面与研磨垫之间,使基体与研磨平板相对移动来研磨被研磨面。在研磨工序中,例如通过研磨去除被研磨材料的至少一部分。

[0102] 作为研磨对象的基体,例如,可以举出被研磨材料形成于半导体元件制造中所涉及的基板(例如,形成有STI图案、栅极图案、配线图案等的半导体基板)上的基体。作为被研磨材料,可以举出氧化硅等绝缘材料;氮化硅、多晶硅等挡止层材料等。被研磨材料可以为单一的材料,也可以为多种材料。在多种材料露出于被研磨面的情况下,能够将这些视为被研磨材料。被研磨材料可以为膜状(被研磨膜)。绝缘部件的形状并不受特别限定,例如为膜状(绝缘膜)。挡止层的形状并不受特别限定,例如为膜状(挡止层膜:氮化硅膜、多晶硅膜等)。

[0103] 使用本实施方式所涉及的研磨液,研磨形成于基板上的被研磨材料(例如,氧化硅膜等绝缘膜)来去除多余的部分,由此能够消除被研磨材料的表面的凹凸,并且在整个被研磨面获得平滑的面。

[0104] 在本实施方式中,能够对以下基体(具有绝缘部件(例如,至少在表面包含氧化硅的氧化硅膜)、配置于绝缘部件的下层的挡止层、配置于挡止层下面的半导体基板的基体)中的绝缘部件进行研磨,所述基体具备具有凹凸图案的基板、配置于该基板的凸部上面的挡止层及以填充凹凸图案的凹部的方式配置于基板及挡止层上的绝缘部件。构成挡止层的挡止层材料例如为研磨速度低于绝缘材料的材料,可以举出氮化硅、多晶硅等。

[0105] 在本实施方式所涉及的研磨方法中,作为研磨装置,能够使用具有能够保持具有被研磨面的基体(半导体基板等)的保持架及能够贴附研磨垫的研磨平板的通常的研磨装置。在保持架及研磨平板上分别安装有能够变更转速的马达等。作为研磨装置,例如,能够使用APPLIED MATERIALS公司制造的研磨装置:Mirra3400。

[0106] 作为研磨垫,通常能够使用无纺布、发泡体、非发泡体等。作为研磨垫的材质,能够使用聚氨酯、丙烯酸树脂、聚酯、丙烯酸-酯共聚物、聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚4-甲基戊烯、纤维素、纤维素酯、聚酰胺(例如,尼龙(商标名称)及芳纶(aramid))、聚酰亚胺、聚酰亚胺酰胺、聚硅氧烷共聚物、环氧乙烷化合物、酚醛树脂、聚苯乙烯、聚碳酸酯、环氧树脂等树脂。作为研磨垫的材质,从平坦性更优异的观点出发,可以为发泡聚氨酯及非发泡聚氨酯。对于研磨垫可以实施用于积聚研磨液的槽加工。

[0107] 虽然对研磨条件没有限制,但是为了使基体不会飞出,研磨平板的旋转速度可以为200rpm(=次/min)以下,从充分地抑制产生研磨划痕的观点出发,施加于基体的研磨压力(加工荷载)可以为100kPa以下。在进行研磨期间,可以通过泵等将研磨液连续地供给至研磨垫。虽然对该供给量没有限制,但是研磨垫的表面可以一直被研磨液覆盖。

[0108] 研磨结束后的基体优选在流水中充分地进行清洗来去除附着于基体的粒子。在清洗时,除了纯水以外可以使用稀氢氟酸或氨水,也可以使用刷子来提高清洗效率。并且,优选在清洗后,使用旋转干燥机等去除附着于基体的水滴之后,干燥基体。

[0109] 本实施方式所涉及的器件的制造方法包括使用通过本实施方式所涉及的研磨方法研磨过的基体(被研磨体)来获得器件的器件制作工序。本实施方式所涉及的器件为通过

本实施方式所涉及的器件的制造方法来获得的器件。本实施方式所涉及的器件并不受特别限定,但是可以为电子器件(例如,半导体封装件等半导体器件),也可以为晶圆(例如,半导体晶圆),也可以为芯片(例如,半导体芯片)。作为本实施方式所涉及的器件的制造方法的一种方式,在本实施方式所涉及的电子器件的制造方法中,使用通过本实施方式所涉及的研磨方法研磨过的基体来获得电子器件。作为本实施方式所涉及的器件的制造方法的一种方式,在本实施方式所涉及的半导体器件的制造方法中,使用通过本实施方式所涉及的研磨方法研磨过的基体来获得半导体器件(例如,半导体封装件)。本实施方式所涉及的器件的制造方法可以包括在器件制作工序之前,通过本实施方式所涉及的研磨方法对基体进行研磨的研磨工序。

[0110] 作为器件制作工序的一种方式,本实施方式所涉及的器件的制造方法可以包括将通过本实施方式所涉及的研磨方法研磨过的基体(被研磨体)进行单片化的单片化工序。单片化工序例如可以为切割通过本实施方式所涉及的研磨方法研磨过的晶圆(例如,半导体晶圆)而获得芯片(例如,半导体芯片)的工序。作为本实施方式所涉及的器件的制造方法的一种方式,本实施方式所涉及的电子器件的制造方法可以包括通过将通过本实施方式所涉及的研磨方法研磨过的基体单片化而获得电子器件(例如半导体器件)的工序。作为本实施方式所涉及的器件的制造方法的一种方式,本实施方式所涉及的半导体器件的制造方法可以包括通过将通过本实施方式所涉及的研磨方法研磨过的基体单片化而获得半导体器件(例如,半导体封装件)的工序。

[0111] 作为器件制作工序的一种方式,本实施方式所涉及的器件的制造方法可以包括将通过本实施方式所涉及的研磨方法研磨过的基体(被研磨体)与其他被连接体进行连接(例如,电连接)的连接工序。与通过本实施方式所涉及的研磨方法研磨过的基体连接的被连接体并不受特别限定,可以为通过本实施方式所涉及的研磨方法研磨过的基体,也可以为与通过本实施方式所涉及的研磨方法研磨过的基体不同的被连接体。在连接工序中,可以直接连接基体与被连接体(基体与被连接体在接触的状态下连接),也可以介由其他部件(导电部件等)连接基体与被连接体。连接工序能够在单片化工序之前、单片化工序之后、或单片化工序的前后进行。

[0112] 连接工序可以为连接通过本实施方式所涉及的研磨方法研磨过的基体的被研磨面与被连接体的工序,也可以为连接通过本实施方式所涉及的研磨方法研磨过的基体的连接面与被连接体的连接面的工序。基体的连接面可以为通过本实施方式所涉及的研磨方法研磨过的被研磨面。通过连接工序,能够获得具备基体及被连接体的连接体。在连接工序中,在基体的连接面具有金属部的情况下,可以使被连接体与金属部接触。在连接工序中,在基体的连接面具有金属部,并且被连接体的连接面具有金属部的情况下,可以使金属部彼此接触。金属部可以包含铜。

[0113] 本实施方式所涉及的设备(例如,半导体设备等电子设备)具备选自通过本实施方式所涉及的研磨方法研磨过的基体及本实施方式所涉及的器件组成的组中的至少一种。

[0114] 实施例

[0115] 以下,基于实施例对本发明进行具体的说明,但本发明并不限于此。

[0116] <研磨液的制备>

[0117] (实施例1~4及比较例1~8)

[0118] 通过在含有胶体氧化铈粒子的液体 (Solvay公司制造, 产品名称: Zenus (登录商标) HC60、粒子的含量: 30质量%) 中添加了水之后实施粒径调整, 获得了含有胶体氧化铈粒子 (磨粒) 5.0质量%的浆料。

[0119] 通过在上述的浆料中添加水及表1的添加剂, 获得了含有胶体氧化铈粒子 (磨粒) 0.25质量%、及添加剂0.025质量%的研磨液。在实施例4及5中, 为了调整pH而添加了氨水。

[0120] <pH的测定>

[0121] 使用pH计 (DKK-TOA CORPORATION制造的型号: PHL-40) 测定了实施例1及2的研磨液的pH。将邻苯二甲酸盐pH缓冲液 (pH: 4.01) 及中性磷酸盐pH缓冲液 (pH: 6.86) 用作标准缓冲液对pH计进行两点校准之后, 将pH计的电极浸入研磨液中, 测定了经过2分钟以上而稳定之后的值。实施例1的研磨液的pH为3.26, 实施例2的研磨液的pH为3.19, 实施例3的研磨液的pH为4.00, 实施例4的研磨液的pH为4.54。

[0122] <平均粒径的测定>

[0123] 使用MicrotracBEL Corp.制造的“Microtrac MT3300EXII”, 求出了研磨液的胶体氧化铈粒子的平均粒径D50。将测定结果示于表1。

[0124] <研磨评价>

[0125] 在研磨装置 (APPLIED MATERIALS公司制造, 产品名称: Mirra3400) 中, 将具有形成于 ϕ 200mm硅晶圆上的被研磨膜 (氧化硅膜 (TEOS膜) 或氮化硅膜 (SiN膜)) 的基体设置于贴附有吸附垫的基体安装用的保持架。在贴附有多孔质聚氨酯树脂制造的垫的平板上, 以被研磨膜与垫对置的方式载置了保持架。将上述的各研磨液以供给量200mL/min供给至垫上, 并且以研磨荷载20kPa将基体按压到垫上。此时, 在平板以 93min^{-1} 速度且保持架以 87min^{-1} 速度的条件下旋转30秒钟而进行了研磨。将研磨后的基体用纯水充分地清洗之后使其干燥。使用光干涉式膜厚测定装置测定被研磨膜的研磨前后的膜厚变化来求出了研磨速度 (TEOS RR及SiN RR。单位: $\text{\AA}/\text{min}$)。并且, 求出了氧化硅与氮化硅的研磨速度比 (氧化硅的研磨速度/氮化硅的研磨速度)。将结果示于表1中。

[0126] [表1]

	添加剂	D50 [nm]	研磨速度 [nm/min]		研磨速度比 SiO ₂ /SiN
			SiO ₂	SiN	
实施例1	乙氧基乙酸	144	25	1	25
实施例2	甲氧基乙酸	143	33	2	16
实施例3	乙氧基乙酸	未测定	357	3	119
实施例4	乙氧基乙酸	未测定	368	34	11
比较例1	不使用	141	408	76	5
比较例2	β 丙氨酸	142	430	79	5
比较例3	2-羟基异丁酸	140	455	2	253
比较例4	吡啶甲酸	138	428	2	214
比较例5	乙酸	146	470	4	107
比较例6	丙酸	143	546	3	210
比较例7	2, 2-双 (羟甲基) 丁酸	147	459	1	383
比较例8	2, 2-双 (羟甲基) 丙酸	146	468	2	223