

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-527298

(P2014-527298A)

(43) 公表日 平成26年10月9日(2014.10.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01L 21/304 (2006.01)</b>	H01L 21/304 622D	3C158
<b>B24B 37/00 (2012.01)</b>	B24B 37/00 H	5F057
<b>C09K 3/14 (2006.01)</b>	C09K 3/14 550D	
	C09K 3/14 550Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2014-523428 (P2014-523428)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成24年7月30日 (2012.7.30)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成26年3月28日 (2014.3.28)		ア
(86) 国際出願番号	PCT/IB2012/053878		BASF SE
(87) 国際公開番号	W02013/018016		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開日	平成25年2月7日 (2013.2.7)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	61/513,691	(74) 代理人	100100354
(32) 優先日	平成23年8月1日 (2011.8.1)		弁理士 江藤 聡明
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ノラー, バスティアン マルテン
			ドイツ, 64653 ロルシュ、アインホイザー ラントシュトラッセ 50

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 pH値が3.0~5.5であるCMP組成物の存在下で元素状ゲルマニウム及び/又はSi<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>製の材料を化学機械研磨することを含む半導体装置の製造方法

## (57) 【要約】

pH値が3.0~5.5の範囲であり、(A)無機粒子、有機粒子、またはこれらの混合物または複合物と、(B)少なくとも一種の酸化剤と、(C)水性媒体を含む化学機械研磨(CMP)組成物の存在下で元素状ゲルマニウム及び/又はSi<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>(ただし、0.1 < x < 1)製の材料を化学機械研磨することを含む半導体装置の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

pH 値が 3.0 ~ 5.5 の範囲であり、且つ

(A) 無機粒子、有機粒子、またはこれらの混合物または複合物と、

(B) 少なくとも一種の酸化剤と、

(C) 水性媒体と、を含む化学機械研磨 (CMP) 組成物の存在下で、元素状ゲルマニウム及び / 又は  $Si_{1-x}Ge_x$  (ただし、 $0.1 < x < 1$ ) 製の材料を化学機械研磨することを含む半導体装置の製造方法。

## 【請求項 2】

上記 CMP 組成物に含まれる他の添加物の総量が、その CMP 組成物の総質量に対して 1 質量% 以下であり、上記の他の添加物が、粒子 (A)、酸化剤 (B) または水性媒体 (C) 以外の添加物であり、pH 値の調整のみの目的でその CMP 組成物に加えらるる添加物ではない請求項 1 に記載の方法。 10

## 【請求項 3】

上記 CMP 組成物中に含まれる他の添加物の総量が、その CMP 組成物の総質量に対して 0.1 質量% 以下であり、上記の他の添加物が、粒子 (A)、酸化剤 (B) または水性媒体 (C) 以外の添加物であり、pH 値の調整のみの目的でその CMP 組成物に加えらるる添加物ではない請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

元素状ゲルマニウムを化学機械研磨することを含む半導体装置の製造のための請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。 20

## 【請求項 5】

上記の元素状ゲルマニウムが、二酸化ケイ素、ケイ素、または他の半導体産業で用いられる絶縁性および半導性材料の間の溝で充填または成長させられたものである請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 6】

上記元素状ゲルマニウムが、層及び / 又は過剰成長層の形状を持ち、そのゲルマニウム含量がその層及び / 又は過剰成長層の総質量に対して 98% より大きい請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

粒子 (A) がシリカ粒子である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。 30

## 【請求項 8】

酸化剤 (B) が過酸化水素である請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 9】

粒子 (A) の量が、その CMP 組成物の総質量に対して 0.01 ~ 5 質量% の範囲である請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 10】

酸化剤 (B) の量が、その CMP 組成物の総質量に対して 0.4 ~ 5 質量% の範囲である請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 11】

上記 CMP 組成物の pH 値が 3.7 ~ 4.3 の範囲である請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。 40

## 【請求項 12】

上記 CMP 組成物の pH 値が 3.0 ~ 5.5 であり、且つ

(A) その CMP 組成物の総質量に対して 0.01 ~ 5 質量% の量のコロイダルシリカと、

(B) その CMP 組成物の総質量に対して 0.4 ~ 5 質量% の量の過酸化水素と、

(C) 水とを含み、この CMP 組成物に含まれる他の添加物の総量がその CMP 組成物の総質量に対して 1 質量% 以下であり、上記の他の添加物が、粒子 (A)、酸化剤 (B) または水性媒体 (C) 以外の添加物であり、pH 値の調整のみの目的でその CMP 組成物 50

に加えられる添加物ではない請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

ゲルマニウムの二酸化ケイ素に対する材料除去率選択性が 4.5 : 1 より大きい請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

pH 値が 3.5 ~ 4.5 の範囲であり、且つ

(A) 無機粒子、有機粒子、またはこれらの混合物または複合物と、

(B) 少なくとも一種の酸化剤と、

(C) 水性媒体と、を含む CMP 組成物の、元素状ゲルマニウム層及び / 又は過剰成長層を含む基板の化学機械研磨への利用。

10

【請求項 15】

粒子 (A) がコロイダルシリカであり、酸化剤 (B) が過酸化水素であり、この CMP 組成物に含まれる他の添加物の総量はその CMP 組成物の総質量に対して 1 質量 % 以下であり、上記の他の添加物が、粒子 (A)、酸化剤 (B) または水性媒体 (C) 以外の添加物であり、pH 値の調整のみの目的でその CMP 組成物に加えられる添加物ではない請求項 14 に記載の利用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は実質的に、化学機械研磨 (CMP) 組成物とその半導体産業用基板の研磨への利用に関する。本発明の方法は、特定の CMP 組成物の存在下で元素状ゲルマニウムを化学機械研磨することを含む。

20

【背景技術】

【0002】

半導体産業では、化学機械研磨 (略して、CMP) は、先進のフォトリソグラフィやマイクロエレクトロメカニカル、マイクロエレクトロニクス分野の材料や装置の加工に、例えば半導体ウエハーの加工に利用されている公知の技術である。

【0003】

半導体産業で使用される材料や装置の加工の際に、金属及び / 又は酸化物の表面の平坦化に CMP が使われている。CMP では研磨対象表面を平坦とするのに化学作用と機械作用の両方を利用する。化学作用は、化学組成物 (CMP 組成物あるいは CMP スラリーとも呼ばれる) によりもたらされる。機械作用は、通常研磨対象の表面に押し付けられた、移動するプラテン上に固定された研磨パッドにより行われる。このプラテンの動きは、通常直線状であるか、回転または軌道状である。

30

【0004】

ある代表的な CMP 加工工程では、回転するウエハホルダーで研磨対象のウエハーを研磨パッドに接触させる。通常、CMP 組成物がこの研磨対象のウエハーと研磨パッドの間に塗布される。

【0005】

ゲルマニウムを含む層の化学機械研磨方法は、例えば以下の参照文献から公知である。

40

【0006】

US 2010 / 0130012 A1 には、歪の緩和された  $Si_{1-x}Ge_x$  層を有する半導体ウエハーの研磨方法であって、粒度が  $0.55 \mu m$  以下の研磨剤材料が固定結合された研磨パッドを用いて研磨機中で半導体ウエハーの  $Si_{1-x}Ge_x$  層を機械的に切削する第一の工程と、研磨材料を含む研磨剤スラリーを補給しながら研磨パッドを用いて、あらかじめ機械的に加工された半導体ウエハーの  $Si_{1-x}Ge_x$  層を化学機械的に切削する第二の工程とからなる方法が開示されている。

【0007】

この研磨剤溶液は、炭酸ナトリウム ( $Na_2CO_3$ )、炭酸カリウム ( $K_2CO_3$ )、水酸化ナトリウム ( $NaOH$ )、水酸化カリウム ( $KOH$ )、水酸化アンモニウム ( $NH$

50

4 OH)、水酸化テトラメテルアンモニウム(TMAH)、あるいはいずれか所望のこれらの混合物などの化合物を含むことができる。

【0008】

US2008/0265375A1には、緩和された $Si_{1-x}Ge_x$ 層を有する半導体ウエハーの単一面の研磨方法であって、複数の半導体ウエハーを複数回の研磨運転で研磨し、一回の研磨運転が、少なくとも一つの研磨工程を含み(その際、この複数の半導体ウエハーの少なくとも一つが、各研磨運転の終了時に研磨された $Si_{1-x}Ge_x$ 層をもって得られる);上記の少なくとも一つの研磨工程の間に、上記の少なくとも一つの半導体ウエハーを、研磨布を備えた回転研磨板の上を研磨圧力をかけながら移動させ、この研磨布とこの少なくとも一つの半導体ウエハーの間に研磨剤を供給する(アルカリ性成分とゲルマニウムを溶解させる成分を含む研磨剤が供給される)研磨方法が開示されている。このゲルマニウムを溶解させる成分は、過酸化水素、オゾン、次亜塩素酸ナトリウムまたはこれらの混合物を含むことができる。このアルカリ性成分は、炭酸カリウム( $K_2CO_3$ )、水酸化カリウム(KOH)、水酸化ナトリウム(NaOH)、水酸化アンモニウム( $NH_4OH$ )、水酸化テトラメテルアンモニウム( $N(CH_3)_4OH$ )、またはこれらの混合物を含むことができる。

10

【0009】

FR2876610A1には、少なくとも一種の研磨剤と穏和なゲルマニウムのエッチング溶液を用いる研磨操作を含むゲルマニウム表面の研磨方法が開示されている。このエッチング溶液は、過酸化水素水、水、 $H_2SO_4$ 溶液、HCl溶液、HF溶液、NaOCl溶液、NaOH液、 $NH_4OH$ 溶液、KOH溶液、 $Ca(ClO)_2$ 溶液、またはこれらの溶液の2つ以上の混合物から選ばれてもよい。

20

【0010】

US2006/0218867A1には、ゲルマニウムまたはケイ素-ゲルマニウム単結晶を研磨するための研磨組成物であって、該研磨組成物が次亜塩素酸ナトリウムとコロイダルシリカと水を含み、該研磨組成物の効果的塩素濃度が0.5~2.5%であり、該研磨組成物中のコロイダルシリカ含量が1~13質量%であるものが開示されている。

【0011】

US2011/0045654A1には、少なくとも一枚のゲルマニウム皮膜(121)をもつ構造物(12)の研磨方法であって、酸性のpHをもつ第一の研磨液を用いてゲルマニウム層(121)の表面(121a)を化学機械研磨する第一の工程と、アルカリ性のpHをもつ第二の研磨液を用いてゲルマニウム層(121)の表面を化学機械研磨する第二の工程からなることを特徴とする方法が開示されている。

30

【0012】

ゲルマニウム含有合金、例えばゲルマニウム-アンチモン-テルル(GST)合金の化学機械研磨方法は、例えば以下の参照文献から公知である。

【0013】

US2009/0057834A1には、その上にカルコゲニド製材料を含む少なくとも一つの形体を有する表面の化学機械的平坦化方法であって、A)この上にカルコゲニド製材料を含む少なくとも一つの形体を有する表面をもつ基板を研磨パッドに接触させる工程と;B)a)研磨剤とb)酸化剤を含む研磨組成物を供給する工程と、C)この基板をこの研磨組成物で研磨する工程とからなる方法が開示されている。このカルコゲニド材料は、例えばゲルマニウムとアンチモンとテルルの合金である。

40

【0014】

US2009/0057661A1には、その上にカルコゲニド材料を含む少なくとも一つの形体をもつ表面を化学的機械的に平坦化方法であって、A)この上にカルコゲニド材料を含む少なくとも一つの形体をもつ表面を有する基板を研磨パッドと接触させる工程と、B)a)正のゼータ電位をもつ表面改質した研磨剤とb)酸化剤を含む研磨組成物を供給する工程と、C)この基板をこの研磨組成物で研磨する工程とからなる方法が開示されている。このカルコゲニド材料は、例えばゲルマニウムとアンチモンとテルルの合金で

50

ある。

【0015】

US2009/0001339A1には、脱イオン水と窒素系化合物を含む、相変化記憶装置の化学機械研磨(CMP)用スラリー組成物が開示されている。この相変化記憶装置は、好ましくはInSeと $Sb_2Te_3$ 、GeTe、 $Ge_2Sb_2Te_5$ 、InSbTe、GaSeTe、 $SnSb_2Te_4$ 、InSbGe、AgInSbTe、(GeSn)SbTe、GeSb(SeTe)または $Te_{8.1}Ge_{1.5}Sb_2S_2$ から選ばれる少なくとも一種を含む。上記窒素系化合物は、脂肪族アミンと芳香族アミン、アンモニウム塩、アンモニウム塩基、あるいはこれらの組合せから選ばれる一化合物であってよい。

【0016】

US2007/0178700A1には、相変化合金を含有する基板の研磨用の化学機械研磨(CMP)組成物であって、(a)約3質量パーセント以上の量の粒子状研磨剤と、(b)相変化合金にキレート可能な少なくとも一種のキレート剤、その成分、または化学機械研磨中にこの相変化合金材料から形成される物質、及び(c)これらのための水性支持体を含むものが開示されている。この相変化合金は、例えば、ゲルマニウム-アンチモン-テルル(GST)合金である。このキレート剤は、ジカルボン酸とポリカルボン酸、アミノカルボン酸、ホスフェート、ポリホスフェート、アミノホスホネート、ホスホノカルボン酸、高分子状のキレート剤、これらの塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含むことができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献1】US2010/0130012A1

【特許文献2】US2008/0265375A1

【特許文献3】FR2876610A1

【特許文献4】US2006/0218867A1

【特許文献5】US2011/0045654A1

【特許文献6】US2009/0057834A1

【特許文献7】US2009/0057661A1

【特許文献8】US2009/0001339A1

【特許文献9】US2007/0178700A1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明の目的の一つは、元素状ゲルマニウムの化学機械研磨に適した、改善された研磨性能を示す、特にゲルマニウム及び/又は $Si_{1-x}Ge_x$ 製材料( $0.1 < x < 1$ )の材料除去率(MRR)が高いか、ゲルマニウムの二酸化ケイ素に対する選択性(Ge:SiO<sub>2</sub>選択性)が高いか、ゲルマニウムの静的エッチング比率(SER)が低い、ゲルマニウムMRRとGe:SiO<sub>2</sub>選択性が高く及び/又はゲルマニウムSERが低いCMP組成物とCMP方法を提供することである。また、本発明のもう一つの目的は、STI(浅素子分離)二酸化ケイ素間の溝中に充填あるいは成長させられた元素状ゲルマニウムの化学機械研磨に適したCMP組成物とCMP方法を提供することである。本発明のもう一つの目的は、層及び/又は過剰成長層の形状を持つ元素状ゲルマニウムで、そのゲルマニウム含量がその層及び/又は過剰成長層の98質量%より大きなものの化学機械研磨に適したCMP組成物とCMP方法を提供することである。また、利用が容易で、必要な工程でできるだけ少なく、使用するCMP組成物ができる限り単純なCMP方法が求められている。

【課題を解決するための手段】

【0019】

したがって、pH値が3.0~5.5の範囲であり

10

20

30

40

50

- (A) 無機粒子、有機粒子、またはこれらの混合物または複合物と、
- (B) 少なくとも一種の酸化剤と、
- (C) 水性媒体を含む

化学機械研磨(CMP)組成物(以下では、(S)またはCMP組成物(S)と称す)の存在下で、

元素状ゲルマニウム及び/又は $Si_{1-x}Ge_x$ (ただし、 $0.1 < x < 1$ )製の材料を化学機械研磨することを含む半導体装置の製造方法が見つかった。

【0020】

また、このCMP組成物(S)の元素状ゲルマニウム層及び/又は過剰成長層を含む基板の化学機械研磨用への利用が見つかった。

10

【0021】

好ましい実施様態を請求項と明細書で説明する。好ましい実施様態の組み合わせも本発明の範囲に含まれる。

【0022】

本発明の方法で、即ちCMP組成物(S)の存在下での元素状ゲルマニウム及び/又は $Si_{1-x}Ge_x$ (ただし、 $0.1 < x < 1$ )製の材料の化学機械研磨を含む方法で、好ましくはCMP組成物(S)の存在下での元素状ゲルマニウムの化学機械研磨を含む方法で、半導体装置を製造できる。一般的には、この元素状ゲルマニウムがいずれの種類、型、形状の元素状ゲルマニウムであってもよい。この元素状ゲルマニウムは、層及び/又は過剰成長層の形状であることが好ましい。この元素状ゲルマニウムが、層及び/又は過剰成長層の形状を持つ場合、そのゲルマニウム含量は、その層及び/又は過剰成長層の好ましくは90質量%より大きく、より好ましくは95%より大きく、最も好ましくは98%より大きく、特に99%より大きく、例えば99.9%より大きい。一般的にこの元素状ゲルマニウムはいろいろな方法で製造できる。この元素状ゲルマニウムは、好ましくは他の基板の間の溝中に充填または成長させられ、より好ましくは半導体産業で用いられる二酸化ケイ素、ケイ素、または他の絶縁性および半導性材料の間の溝中に充填または成長させられ、最も好ましくはSTI(浅素子分離)二酸化ケイ素の間の溝中に充填または成長させられ、

20

特に選択的エピタキシャル成長法のSTI二酸化ケイ素間の溝中に充填または成長させられる。この元素状ゲルマニウムがSTI二酸化ケイ素間の溝中に充填または成長させられる場合、この溝の深さは、好ましくは20~500nmであり、より好ましくは150~400nm、最も好ましくは250~350nm、特に280~320nmである。もう一つの実施様態においては、この元素状ゲルマニウムが半導体産業で使用されるケイ素、または他の絶縁性および半導性材料間の溝中に充填または成長させられる場合、その溝の深さは、好ましくは5~100nmであり、より好ましくは8~50nm、最も好ましくは10~35nm、特に15~25nmである。

30

【0023】

元素状ゲルマニウムは化学元素状のゲルマニウムである、ゲルマニウム塩や合金中に90質量%未満のゲルマニウムを含むゲルマニウム合金は含まれない。

【0024】

上記の $Si_{1-x}Ge_x$ 製材料(ただし、 $0.1 < x < 1$ )は、いずれの種類、型、または形状の $Si_{1-x}Ge_x$ 製材料(ただし、 $0.1 < x < 1$ )であってもよい。一般的にxは、 $0.1 < x < 1$ の範囲内のいずれの値であってもよい。好ましくは、xは $0.1 < x < 0.8$ の範囲であり、より好ましくは $0.1 < x < 0.5$ の範囲であり、最も好ましくは $0.1 < x < 0.3$ の範囲であり、例えばxは0.2である。上記の $Si_{1-x}Ge_x$ 製材料は、好ましくは $Si_{1-x}Ge_x$ 層であり、より好ましくは歪が緩和された $Si_{1-x}Ge_x$ 層である。この歪が緩和された $Si_{1-x}Ge_x$ 層が、US2008/0265375A1の段落[0006]に記載のものであってもよい。

40

【0025】

本発明の方法が元素状ゲルマニウムと二酸化ケイ素を含む基板の化学機械研磨を行う場

50

合、ゲルマニウムの二酸化ケイ素に対する材料除去率選択性は

好ましくは4.5:1より大きく、より好ましくは10:1より大きく、最も好ましくは25:1より大きく、特に50:1より大きく、特に75:1より大きく、例えば100:1より大きい。

【0026】

このCMP組成物(S)は、元素状ゲルマニウム及び/又は $Si_{1-x}Ge_x$ (ただし、 $0.1 < x < 1$ )製の材料を含む基板の化学機械研磨に使用され、好ましくは元素状ゲルマニウム層及び/又は過剰成長層を含む基板の化学機械研磨に使用される。

【0027】

上記の元素状ゲルマニウム層及び/又は過剰成長層のゲルマニウム含量は、好ましくはその層及び/又は過剰成長層の90質量%より大きく、より好ましくは95%より大きく、最も好ましくは98%より大きく、特に99%より大きく、例えば99.9%より大きい。この元素状ゲルマニウム層及び/又は過剰成長層は、いろいろな方法で得ることができ、好ましくは他の基板の間の溝中での充填または成長で、より好ましくは二酸化ケイ素、ケイ素、または他の半導体産業で用いられる絶縁性および半導性材料間の溝中での充填または成長で、最も好ましくはSTI(浅素子分離)二酸化ケイ素間の溝中での充填または成長で、

特に選択的エピタキシャル成長プロセスでのSTI二酸化ケイ素間の溝中での成長で得ることができる。

【0028】

CMP組成物(S)を元素状ゲルマニウムと二酸化ケイ素を含む基板の研磨に使う場合、ゲルマニウムの二酸化ケイ素に対する材料除去率選択性は、好ましくは4.5:1より大きく、より好ましくは10:1より大きく、最も好ましくは25:1より大きく、特に50:1より大きく、特に75:1より大きく、例えば100:1より大きい。

【0029】

このCMP組成物(S)のpH値は3.0~5.5の範囲であり、以下に述べる成分(A)と(B)と(C)を含む。

【0030】

CMP組成物(S)は、無機粒子、有機粒子、またはこれらの混合物または複合物(A)を含む。(A)は、

- 単一種の無機粒子であっても、
- 異なる種類の無機粒子の混合物または複合物
- 単一種の有機粒子、
- 異なる種類の有機粒子の混合物または複合物、あるいは
- 一種以上の無機粒子と一種以上の有機粒子の混合物または複合物

であってよい。

【0031】

複合物は、二種以上の粒子を含む複合粒子で、これらの粒子が機械的に、化学的にあるいは他の方法で相互に結合しているものである。複合物の一例が、一種の粒子を外側の球(シェル)としてもち、もう一つの種類の粒子を内側の球(コア)として含むコア-シェル粒子である。

【0032】

一般にCMP組成物(S)中には、いろいろな量で粒子(A)を含ませることができる。(A)の量は、組成物(S)の総質量に対して、好ましくは10質量%(なお、質量%は「質量換算でのパーセント」である)以下であり、より好ましくは5質量%以下、最も好ましくは2.5質量%以下、例えば1.8質量%以下である。(A)の量は、組成物(S)の総質量に対して、好ましくは少なくとも0.002質量%であり、より好ましくは少なくとも0.01質量%、最も好ましくは少なくとも0.08質量%、例えば少なくとも0.4質量%である。もう一つの実施形態においては、(A)の量が、組成物(S)の総質量に対して、好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは8質量%以下、最も

10

20

30

40

50

好ましくは6.5質量%以下、例えば5.5質量%以下であり、(A)の量は、組成物(S)の総質量に対して、好ましくは少なくとも0.1質量%であり、より好ましくは少なくとも0.8質量%、最も好ましくは少なくとも1.5質量%、例えば少なくとも3.0質量%である。

【0033】

一般的には、粒子(A)はいろいろな粒度分布で含まれることができる。粒子(A)の粒度分布は一峰性であっても多峰性であってもよい。多峰性粒度分布の場合、二峰性が多くの場合好ましい。本発明のCMP方法の際に容易に再現可能な性質と容易に再現可能な条件を得るためには、(A)が一峰性粒度分布をとることが好ましい。(A)が一峰性粒度分布をとることが最も好ましい。

10

【0034】

粒子(A)の平均粒度は、広い範囲で変動しうる。この平均粒度は、(A)の水性媒体(C)中での粒度分布の $d_{50}$ 値であり、動的光散乱法で測定できる。次いで粒子が実質的に球状であると仮定して $d_{50}$ 値を計算する。平均粒度分布の幅は、粒度分布曲線が、(最大粒子カウント数を100%として)相対粒子カウント数の50%と交わる二つの交点の間の距離(x軸の単位)である。

【0035】

マルバーンインストルメンツ社の高性能粒子径測定装置(HPPS)または堀場製作所のLB550のような装置を用いて動的光散乱法で測定された粒子(A)の平均粒度は好ましくは5~500nmの範囲であり、より好ましくは5~250nmの範囲、最も好ましくは20~150nmの範囲、特に35~130nmの範囲である。

20

【0036】

粒子(A)はいろいろな形状をとることができる。粒子(A)は、単一の形状、あるいは実質的に単一の形状をしていてもよい。しかし粒子(A)が異なる形状を有していてもよい。例えば二種の異なる形状の粒子(A)が存在していてもよい。(A)の形状は、例えば立方体であっても、面取りした立方体、八面体、十二面体、塊状または球状であってよく、また突起や窪みがあってもなくてもよい。この粒子が球状であって、突起や窪みがないかあっても非常に少ないことが好ましい。

【0037】

粒子(A)の化学的性質については特に限定されない。(A)は、同じ化学的性質をもっているてもよいし、異なる化学的性質をもつ粒子の混合物または複合物であってもよい。

30

原則として粒子(A)が同じ化学的性質を持つことが好ましい。一般的に、(A)は、

- 金属や金属酸化物または炭化物(例えば、メタロイド、メタロイド酸化物または炭化物)などの無機粒子であっても、
- ポリマー粒子などの有機粒子、
- 無機粒子と有機粒子の混合物または複合物であってよい。

【0038】

粒子(A)は無機粒子であることが好ましい。中でも、金属またはメタロイドの酸化物や炭化物が好ましい。粒子(A)は、より好ましくは、アルミナ、セリア、酸化銅、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化マンガン、シリカ、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化スズ、チタニア、炭化チタン、酸化タングステン、酸化イットリウム、ジルコニア、またはこれらの混合物または複合物である。粒子(A)は、最も好ましくはアルミナ、セリア、シリカ、チタニア、ジルコニア、またはこれらの混合物または複合物である。特に(A)はシリカ粒子である。例えば(A)はコロイダルシリカである。通常、コロイダルシリカは湿式沈澱法で製造される。

40

【0039】

(A)が有機粒子である、あるいは無機粒子と有機粒子の混合物または複合物であるもう一つの実施形態では、ポリマー粒子が有機粒子であることが好ましい。ポリマー粒子は、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。後者は、例えばブロックコポリマーであっても、ランダムコポリマーであってもよい。このホモポリマーまたはコポリマー

50



はいろいろな構造をとることができ、例えば線状、分岐状、櫛形、 dendリマー状、絡み状または架橋状であってもよい。このポリマー粒子は、アニオン性、カチオン性、コントロールされたラジカル性、またはフリーラジカル性のメカニズムで得ることができ、また懸濁重合法または乳化重合法により得ることができる。好ましくは、このポリマー粒子が、ポリスチレン、ポリエステル、アルキド樹脂、ポリウレタン、ポリラクトン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエーテル、ポリ(N-アルキルアクリルアミド)、ポリ(メチルビニルエーテル)、または少なくとも一種のビニル芳香族化合物、アクリレート、メタクリレート、無水マレイン酸アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸、またはメタクリル酸を単量体単位として含むコポリマー、またはこれらの混合物または複合物の少なくとも一種である。中でも架橋構造をもつポリマー粒子が好ましい。CMP組成物(S)は少なくとも一種の酸化剤(B)を含み、好ましくは一種または二種の酸化剤(B)、より好ましくは一種の酸化剤(B)を含む。一般に酸化剤は、研磨対象の基板またはその層の一つを酸化できる化合物である。(B)が過酸化物型の酸化剤であることが好ましい。(B)は、より好ましくは過酸化物、過硫酸塩、過塩素酸塩、過臭素酸塩、過ヨウ素酸塩、過マンガン酸塩、またはこれらの誘導体である。(B)は、最も好ましくは過酸化物または過硫酸塩である。特に(B)は過酸化物である。例えば(B)は過酸化水素である。

10

**【0040】**

酸化剤(B)は、CMP組成物(S)中にいろいろな量で存在できる。(B)の量は、組成物(S)の総質量に対して、好ましくは20質量%以下であり、より好ましくは10質量%以下、最も好ましくは5質量%以下、特に3.5質量%以下、例えば2.7質量%以下である。(B)の量は、組成物(S)の総質量に対して、好ましくは少なくとも0.01質量%であり、より好ましくは少なくとも0.08質量%、最も好ましくは少なくとも0.4質量%、特に少なくとも0.75質量%、例えば少なくとも1質量%である。酸化剤(B)として過酸化水素を使用する場合、(B)の量は、例えば組成物(S)の総質量に対して2.5質量%である。

20

**【0041】**

本発明によれば、CMP組成物(S)が水性媒体(C)を含む。(C)は、単一種の水性媒体であっても、異なる種類の水性媒体の混合物であってもよい。

**【0042】**

一般に水性媒体(C)は水を含むいずれかの媒体である。水性媒体(C)が、水と水混和性有機溶媒(例えば、アルコール、好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルコール、またはアルキレングリコール誘導体)の混合物であることが好ましい。水性媒体(C)が水であることがより好ましい。水性媒体(C)が脱イオン水であることが最も好ましい。

30

**【0043】**

(C)以外の成分の量が合計でCMP組成物のy質量%である場合、(C)の量は、CMP組成物の(100-y)質量%である。

**【0044】**

CMP組成物(S)の性質、例えば安定性や研磨性能は、その組成物のpHに依存する。本発明の方法で用いる組成物(S)のpH値は、3.0~5.5の範囲である。上記のpH値は、好ましくは3.1~5.1の範囲であり、より好ましくは3.3~4.8の範囲、最も好ましくは3.5~4.5の範囲、特に3.7~4.3の範囲、例えば3.9~4.1の範囲である。上記のpH値は、好ましくは少なくとも3.1であり、より好ましくは少なくとも3.3、最も好ましくは少なくとも3.5、特に少なくとも3.7、例えば少なくとも3.9である。上記のpH値は、好ましくは5.1以下であり、より好ましくは4.8以下、最も好ましくは4.5以下、特に4.3以下、例えば4.1以下である。pH値は、pH複合電極(ショット、ブルーライン22pH)を使って測定できる。

40

**【0045】**

CMP組成物(S)は、必要ならさらに少なくとも一種のpH調整剤(D)を含むことができる。一般に、pH調整剤(D)は、CMP組成物(S)にそのpH値の調整のみの

50

目的で加えられる添加物である。CMP組成物(S)が、少なくとも一種のpH調整剤(D)を含むことが好ましい。好ましいpH調整剤は、無機酸やカルボン酸、アミン塩基、アルカリ水酸化物、水酸化アンモニウム(テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドである。例えばこのpH調整剤(D)は、硝酸、硫酸、アンモニア、水酸化ナトリウム、または水酸化カリウムである。

【0046】

存在する場合、pH調整剤(D)はいろいろな量で含まれる。存在する場合、(D)の量は、その組成物の総質量に対して、好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは2質量%以下、最も好ましくは0.5質量%以下、特に0.1質量%以下、例えば0.05質量%以下である。存在する場合、(D)の量は、その組成物の総質量に対して、好ましくは少なくとも0.0005質量%であり、より好ましくは少なくとも0.005質量%、最も好ましくは少なくとも0.025質量%、特に少なくとも0.1質量%、例えば少なくとも0.4質量%である。

10

【0047】

CMP組成物(S)は、必要なら他のいろいろな添加物を含んでもよい。他の添加物は、粒子(A)、酸化剤(B)または水性媒体(C)以外の添加物であって、pH値の調整のみの目的でCMP組成物に加えられる添加物でないものである。他の添加物には、殺菌剤や腐食防止剤、安定剤、界面活性剤、摩擦還元剤などがあげられるが、これらに限定されるのではない。上記の他の添加物には、例えばCMP組成物中でよく使用されるものや当業界の熟練者には既知のものが含まれる。このような添加で、例えば分散液を安定化させたり、研磨性能または異なる層の間の選択性を向上させたりすることができる。

20

【0048】

存在する場合、上記の他の添加物はいろいろな量で含まれる。好ましくは、上記の他の添加物の総量は、そのCMP組成物の総質量に対して、5質量%以下であり、より好ましくは1質量%以下、最も好ましくは0.5質量%以下、特に0.1質量%以下、例えば0.01質量%以下である。

【0049】

CMP組成物(S)は、必要ならさらに少なくとも一種の殺生剤(E)、例えば一種の殺生剤を含むことができる。一般に、この殺生剤は、化学的手段または生物学的手段でいずれかの有害生物を阻害する、無毒化させる、あるいは制御的な効果を発揮する化合物である。(E)が、4級アンモニウム化合物、イソチアゾリノン系化合物、N-置換ジアゼニウムジオキシド、またはN'-ヒドロキシ-ジアゼニウム酸化物塩であることが好ましい。(E)が、N-置換ジアゼニウムジオキシドまたはN'-ヒドロキシ-ジアゼニウム酸化物塩であることがより好ましい。

30

【0050】

存在する場合、この殺生剤(E)はいろいろな量で含まれる。存在する場合、(E)の量は、その組成物の総質量に対して、好ましくは0.5質量%以下であり、より好ましくは0.1質量%以下、最も好ましくは0.05質量%以下、特に0.02質量%以下、例えば0.008質量%以下である。存在する場合、(E)の量は、その組成物の総質量に対して、好ましくは少なくとも0.0001質量%であり、より好ましくは少なくとも0.0005質量%、最も好ましくは少なくとも0.001質量%、特に少なくとも0.003質量%、例えば少なくとも0.006質量%である。

40

【0051】

CMP組成物(S)は、必要ならさらに少なくとも一種の腐食防止剤(F)、例えば二種の腐食防止剤を含むことができる。Ge及び/又は酸化ゲルマニウムの表面に保護分子層を形成する化合物の全てが使用できる。好ましい腐食防止剤は、チオールや被膜形成ポリマー、ポリオール、ジアゾール、トリアゾール、テトラゾール、これらの誘導体(例えばベンゾトリアゾールまたはトリルトリアゾール)である。

【0052】

存在する場合、この腐食防止剤(F)はいろいろな量で含まれる。存在する場合、(

50

F)の量は、その組成物の総質量に対して、好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは2質量%以下、最も好ましくは0.5質量%以下、特に0.1質量%以下、例えば0.05質量%以下である。存在する場合、(F)の量は、その組成物の総質量に対して、好ましくは少なくとも0.0005質量%であり、より好ましくは少なくとも0.005質量%、最も好ましくは少なくとも0.025質量%、特に少なくとも0.1質量%、例えば少なくとも0.4質量%である。

【0053】

ある好ましい実施形態では、元素状ゲルマニウム及び/又は $Si_{1-x}Ge_x$ （ただし、 $0.1 < x < 1$ ）製の材料を化学機械研磨することを含む半導体装置の製造方法が、pH値が3.0~5.5で、

- (A)シリカ粒子と、
- (B)過酸化水素と、

(C)水を含むCMP組成物の存在下で行われる。なお、このCMP組成物に含まれる他の添加物の総量はそのCMP組成物の総質量に対して1質量%以下であり、上記の他の添加物が、粒子(A)、酸化剤(B)または水性媒体(C)以外の添加物であり、pH値の調整のみの目的で、そのCMP組成物に加えらるる添加物ではない。

【0054】

もう一つの好ましい実施形態では、元素状ゲルマニウム及び/又は $Si_{1-x}Ge_x$ （ただし、 $0.1 < x < 1$ ）製の材料を化学機械研磨することを含む半導体装置の製造方法が、pH値が3.0~5.5で、

(A)そのCMP組成物の総質量に対して0.01~5質量%の量のコロイダルシリカと、

(B)そのCMP組成物の総質量に対して0.4~5質量%の量の過酸化水素と、

(C)水を含むCMP組成物の存在下で行われる。なお、このCMP組成物に含まれる他の添加物の総量はそのCMP組成物の総質量に対して1質量%以下であり、上記の他の添加物が、粒子(A)、酸化剤(B)または水性媒体(C)以外の添加物であり、pH値の調整のみの目的でそのCMP組成物に加えらるる添加物ではない。

【0055】

もう一つの好ましい実施形態では、二酸化ケイ素、ケイ素、または他の半導体産業で用いられる絶縁性および半導性材料の間の溝中で充填または成長させられた元素状ゲルマニウムを化学機械研磨することを含む半導体装置の製造方法が、pH値が3.0~5.5で、

(A)そのCMP組成物の総質量に対して0.01~5質量%の量のコロイダルシリカと、

(B)そのCMP組成物の総質量に対して0.4~5質量%の量の過酸化水素と、

(C)水を含むCMP組成物の存在下で行われる。

【0056】

なお、このCMP組成物に含まれる他の添加物の総量が、そのCMP組成物の総質量に対して1質量%以下であり、上記の他の添加物が、粒子(A)、酸化剤(B)または水性媒体(C)以外の添加物であり、pH値の調整のみの目的でそのCMP組成物に加えらるる添加物ではない。

【0057】

もう一つの好ましい実施形態では、二酸化ケイ素、ケイ素、または他の半導体産業で用いられる絶縁性および半導性材料の間の溝中で充填または成長させられた元素状ゲルマニウムを化学機械研磨することを含む半導体装置の製造方法が、pH値が3.0~4.5で、

(A)そのCMP組成物の総質量に対して0.01~5質量%の量のコロイダルシリカと、

(B)そのCMP組成物の総質量に対して0.4~5質量%の量の過酸化水素と、

(C)水を含むCMP組成物の存在下で行われる。なお、この元素状ゲルマニウムは、

10

20

30

40

50

層及び／又は過剰成長層の形状をし、ゲルマニウム含量がその層及び／又は過剰成長層の総質量に対して98%より大きく、

このCMP組成物に含まれる他の添加物の総量が、そのCMP組成物の総質量に対して1質量%以下であり、上記の他の添加物が、粒子(A)、酸化剤(B)または水性媒体(C)以外の添加物であり、pH値の調整のみの目的でそのCMP組成物に加えられる添加物ではない。

【0058】

もう一つの好ましい実施形態では、元素状ゲルマニウム及び／又は $Si_{1-x}Ge_x$  (ただし、 $0 < x < 1$ )製の材料を化学機械研磨することを含む半導体装置の製造方法が、pH値が3.7~4.3で、

(A)シリカ粒子と、

(B)過酸化水素と、

(C)水を含むCMP組成物の存在下で行われる。

【0059】

CMP組成物の製造方法は公知である。これらの方法をCMP組成物(S)の製造に応用してもよい。これは、上記の成分(A)と(B)を水性媒体(C)中に、好ましくは水中に分散又は溶解し、必要なら酸、塩基、緩衝剤またはpH調整剤を添加してCMP組成物のpH値を調整して行うことができる。この目的のために、従来から使われている標準的な混合方法や混合装置、例えば攪拌容器、高せん断インペラー装置、超音波式ミキサー、ホモジナイザーノズルまたは向流ミキサーを使用できる。

【0060】

このCMP組成物(S)は、水性媒体(C)中に粒子(A)を分散し、また酸化剤(B)を分散及び／又は溶解して製造することが好ましい。

【0061】

研磨方法は公知であり、集積回路を有するウエハーの加工の際のCMPに従来から用いられている条件下の方法や装置を用いて実施できる。研磨方法を実施する装置に関して制限はない。

【0062】

従来から知られているように、CMP法の代表的な装置は、回転プラテンとそれを覆う研磨パッドとからなる。また軌道研磨機も使われている。ウエハーを支持体またはチャック上に載せる。ウエハーの処理面が研磨パッドを向いている(単一面研磨法)。保持リングがこのウエハーを水平な姿勢に保つ。

【0063】

支持体の下では、大きな直径のプラテンも一般的には水平に保持され、研磨対象のウエハーの面と平行にとなっている。平坦化プロセスではプラテン上の研磨パッドがウエハー表面に接触する。

【0064】

材料を除去するために、ウエハーは研磨パッドに押し付けられる。支持体とプラテンの両方が、通常それぞれ支持体とプラテンに直行する方向に伸びる自分の軸の周りに回転させられている。回転する支持体の軸が回転するプラテンに対して固定されていてもよいし、またプラテンに対して水平に往復してもよい。支持体の回転方向は通常プラテンの方向と同じであるが、そうでない場合もある。支持体とプラテンの回転速度は通常異なる値に設定されるが、そうでない場合もある。本発明のCMP法では、CMP組成物(S)が、通常滴下のようにして連続流として研磨パッド上に塗布される。通常、プラテンの温度は10~70に設定される。

【0065】

ウエハー上の荷重は、例えば軟らかいパッド(裏打ちフィルムとも呼ばれる)で覆われたスチール製平板によりかけられてもよい。より先進的な設備を使用する場合、空気圧または窒素圧がかかった柔軟な膜がウエハーをパッドに押し付ける。硬い研磨パッドが使用し小さな下向力のかかるプロセスでは、このような膜支持体が好ましい。これは、ウエハ

10

20

30

40

50

ー上の下向きの圧力分布が、硬プラテン設計の支持体への下向きの力の分布より均一となるからである。ウエハー上の圧力分布が制御可能な支持体も本発明で使用することができる。これらは通常、相互に独立して一定程度にまで荷重のかかる多数の異なる区画をもつように設計されている。

【0066】

より詳細は、WO2004/063301A1を、特に16頁の段落[0036]~18頁の段落[0040]と図2を参照されたい。

【0067】

本発明のCMP方法により、誘電体層を有する集積回路をもつ高機能ウエハーを得ることができる。

【0068】

このCMP組成物(S)は、このCMP方法中で、そのまま使用可能なスラリーとして利用できる。これらは貯蔵寿命が長く、長期間にわたり安定な粒度分布を示す。したがってこれらは、取り扱いと保存が容易である。特に高いゲルマニウム除去率(MRR)と高いGe:SiO<sub>2</sub>選択性の組み合わせの点で、及び/又は高いゲルマニウム除去率と低いゲルマニウム選択性の組み合わせの点で、これらは優れた研磨性能を示す。成分の量が最小量に抑えられているため、本発明のCMP組成物(S)とCMP方法は低コストで使用でき利用できる。

【0069】

実施例と比較例

pH値は、pH電極(ショット、ブルーライン、pH:0~14/-5~100/3mol/L塩化ナトリウム)で測定される。

【0070】

Ge-cSER(ゲルマニウム層の低温静的エッチング速度)は、1×1インチのゲルマニウムクーポンを相当する組成物に5分間25で浸漬し、浸漬前後の質量の減少を測定して決定される。

【0071】

Ge-hSER(ゲルマニウム層の高温静的エッチング速度)は、1×1インチのゲルマニウムクーポンを相当する組成物に5分間60で浸漬し、浸漬前後の質量の減少を測定して決定される。

【0072】

実施例で使用した無機粒子(A)

粒子(A)として用いたシリカ粒子は、NexSil<sup>TM</sup>(Nyacol)型である。NexSil<sup>TM</sup>125Kは、カリウムで安定化されたコロイダルシリカであり、その代表的な粒度は85nmで、代表的な表面積は35m<sup>2</sup>/gである。NexSil<sup>TM</sup>85Kは、カリウムで安定化されたコロイダルシリカであり、その代表的な粒度は50nmで、代表的な表面積は55m<sup>2</sup>/gである。NexSil<sup>TM</sup>型の粒子以外にも、他の市販のコロイダルシリカ、例えばFUSO-PL3やエボニックEM5530K、エボニックEM7530K、アエロジル90、レバシル50CKが使用でき、

これらは、NexSil<sup>TM</sup>125KまたはNexSil<sup>TM</sup>85Kと比較して同等な研磨性能を示す。

【0073】

一般的なCMP試験の方法

試験室用研磨機での評価のため、以下のパラメーターを選択した：

パワープロ5000Buhler。DF=40N、テーブル速度：150rpm、プラテン速度：150rpm、スラリー流量：200ml/min、20秒間のコンディショニング、1分間研磨、IC1000パッド、ダイヤモンドコンディショナ(3M)。

【0074】

新しい種類のCMP組成物をCMPで使用する前に、数回塗布してパッドを調整する。除去率の測定のために少なくとも3枚のウエハーを研磨し、これらの試験で得られたデー

10

20

30

40

50

タの平均をとる。

【0075】

CMP組成物を、局所の供給部で攪拌する。

【0076】

上記CMP組成物で研磨された2インチ円板のゲルマニウム材料除去率(Ge-MRR)は、ザルトリウスLA310Sはかりを用いて、CMP前後の塗布されたウエハーまたはブランケット円板の質量の差から決定する。密度(ゲルマニウム:  $5.323 \text{ g/cm}^3$ )と研磨材料の表面積から、質量差を膜厚の差に変換する。膜厚の差を研磨回数で割ったものが材料除去率の値である。

【0077】

CMP組成物で研磨された2インチ円板の酸化ケイ素材料除去率(酸化物MRR)は、ザルトリウスLA310Sはかりを用いて、CMP前後の塗布されたウエハーまたはブランケット円板の質量の差から決定する。密度(酸化ケイ素:  $2.648 \text{ g/cm}^3$ )と研磨材料の表面積から、質量差を膜厚の差に変換する。膜厚の差を研磨回数で割ったものが材料除去率の値である。

【0078】

研磨対象: 非構造化ゲルマニウムウエハー

標準的なスラリーの製造方法

成分(A)と(B)(それぞれ表1に示す量)を脱イオン水に分散または溶解し、アンモニア水溶液(0.1%~10%)、10%のKOH溶液、またはHNO<sub>3</sub>(0.1%~10%)をこのスラリーに加えてpHを調整する。pH複合電極(ショット、ブルーライン22pH)を用いてpHを測定する。

【0079】

実施例1~8(本発明の方法の範囲内で使用する組成物)と比較例V1~V7(比較材)

表1に示す成分を含む水分散液を調整して、実施例1~8と比較例V1~V7のCMP組成物を得た。

【0080】

実施例1~8と比較例V1~V7のCMP組成物の組成と研磨性能データを表1に示す。

【0081】

表1: 実施例1~8と比較例V1~V7のCMP組成物と、これらの組成物を使用して2インチの非構造化ゲルマニウムウエハーを化学機械研磨する方法でのこれらのpH値、Ge-cSER、Ge-hSERデータ、またこれらのGe-MRRと酸化物-MRRデータ。なお、CMP組成物の水性媒体(C)は脱イオン水である。成分(A)と(B)の濃度は、そのCMP組成物の質量%で表す。(C)以外の成分の量の合計がCMP組成物のy質量%である場合、(C)の量は、CMP組成物の(100-y)質量%である。

【0082】

10

20

30

【表 1】

	比較例 V 1	実施例 1	実施例 2	比較例 V 2
粒子 (A)	NexSil™ 125K 5 質量%	NexSil™ 125K 1.5 質量%	NexSil™ 85K 5 質量%	NexSil™ 85K 5 質量%
酸化剤 (B)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2.5 質 量%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2.5 質量%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2.5 質量%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2.5 質 量%
pH	2	4	4	6
Ge-MRR [Å/min]	2600	859	1636	1385
Ge-cSER [Å/min]	293	135	149	189
Ge-hSER [Å/min]	1069	515	424	840
Ratio Ge-MRR / Ge-hSER の比	2.4	1.7	3.9	1.6
酸化物-MRR [Å/min]	-	177	-	-
Ge-MRR / 酸化物 -MRR の比	-	4.9	-	-

10

20

(表 1: 続く)

	比較例 V3	比較例 V4	比較例 V5
粒子 (A)	NexSil™ 85K 5 質量%	NexSil™ 85K 5 質量%	NexSil™ 85K 5 質量%
酸化剤 (B)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2.5 質 量%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2.5 質量%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2.5 質 量%
pH	8	10	12
Ge-MRR [Å/min]	1975	6510	20808
Ge-cSER [Å/min]	535	1442	2036
Ge-hSER [Å/min]	1920	6271	9928
Ge-MRR / Ge- hSER の比	1.0	1.0	2.1
酸化物-MRR [Å/min]	-	-	-
Ge-MRR / 酸化物- MRR の比	-	-	-

30

40

(表 1: 続く)

	比較例 V6	実施例 3	実施例 4
粒子 (A)	NexSil™ 125K 5 質量%	NexSil™ 125K 5 質量%	NexSil™ 85K 5 質量%
酸化剤 (B)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0 質量%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2.5 質量%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5 質量%
pH	3	3	3
Ge-MRR [Å/min]	170	2388	2792
Ge-cSER [Å/min]	20	159	370
Ge-hSER [Å/min]	27	711	1379
Ge-MRR / Ge-hSER の比	6.3	3.4	2.0

10

(表 1: 続く)

	比較例 V7	実施例 5	実施例 6	実施例 7
粒子 (A)	NexSil™ 125K 0 質量%	NexSil™ 125K 0.5 質量%	NexSil™ 85K 1 質量%	NexSil™ 85K 1.5 質量%
酸化剤 (B)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2.5 質量%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2.5 質量%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2.5 質量%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2.5 質量%
pH	3	3	3	3
Ge-MRR [Å/min]	0	1633	1935	2113
Ge-cSER [Å/min]	-	-	-	-
Ge-hSER [Å/min]	1109	1000	895	751
Ge-MRR / Ge-hSER の比	-	1.6	2.2	2.8
酸化物-MRR [Å/min]	0	98	223	334
Ge-MRR / 酸化物-MRR の比	-	16.7	8.7	6.3

20

30

(表 1: 続く)



	実施例 8
粒子 (A)	NexSil™ 125K 5 質量.%
酸化剤 (B)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2.5 質 量.%
pH	3
Ge-MRR [Å/min]	2396
Ge-cSER [Å/min]	-
Ge-hSER [Å/min]	711
Ge-MRR / Ge- hSER の比	3.4
酸化物-MRR [Å/min]	617
Ge-MRR / 酸化物 -MRR の比	3.9

10

## 【 0 0 8 3 】

20

比較例 V 6 と実施例 3 と 4 は、異なる量の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の添加が pH 3 での研磨性能に与える大きな衝撃を示すためにあげた。

## 【 0 0 8 4 】

比較例 V 7 と実施例 5 ~ 8 は、異なる量のコロイダルシリカの添加が pH 3 での研磨性能に与える大きな衝撃を示すためにあげた。

## 【 0 0 8 5 】

これらの実施例の CMP 組成物、特に実施例 1 と 2 の組成物を用いる本発明の CMP 方法は、改善された研磨性能を示す。

## 【 手 続 補 正 書 】

【 提 出 日 】 平成 25 年 5 月 17 日 (2013.5.17)

## 【 手 続 補 正 1 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 特 許 請 求 の 範 囲

【 補 正 対 象 項 目 名 】 全 文

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 特 許 請 求 の 範 囲 】

【 請 求 項 1 】

pH 値が 3 . 0 ~ 5 . 5 の範囲であり、且つ

( A ) シリカ粒子と、

( B ) 少なくとも一種の酸化剤と、

( C ) 水性媒体と、を含む化学機械研磨 ( CMP ) 組成物の存在下で、元素状ゲルマニウム及び / 又は Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> (ただし、0 . 1 < x < 1) 製の材料を化学機械研磨することを含む半導体装置の製造方法。

【 請 求 項 2 】

この CMP 組成物に含まれる他の添加物の総量が、その CMP 組成物の総質量に対して 1 質量 % 以下であり、上記の他の添加物が、粒子 ( A )、酸化剤 ( B ) または水性媒体 ( C ) 以外の添加物であり、pH 値の調整のみの目的でその CMP 組成物に加えらるる添加物ではない請求項 1 に記載の方法。

【 請 求 項 3 】

上記 CMP 組成物中に含まれる他の添加物の総量が、その CMP 組成物の総質量に対し

て0.1質量%以下であり、上記の他の添加物が、粒子(A)、酸化剤(B)または水性媒体(C)以外の添加物であり、pH値の調整のみの目的でそのCMP組成物に加えられる添加物ではない請求項1に記載の方法。

【請求項4】

元素状ゲルマニウムを化学機械研磨することを含む半導体装置の製造のための請求項1~3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

上記の元素状ゲルマニウムが、二酸化ケイ素、ケイ素、または他の半導体産業で用いられる絶縁性および半導性材料の間の溝で充填または成長させられたものである請求項1~4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

上記元素状ゲルマニウムが、層及び/又は過剰成長層の形状を持ち、そのゲルマニウム含量がその層及び/又は過剰成長層の総質量に対して98%より大きい請求項1~5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

酸化剤(B)が過酸化水素である請求項1~6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

粒子(A)の量が、そのCMP組成物の総質量に対して0.01~5質量%の範囲である請求項1~7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

酸化剤(B)の量が、そのCMP組成物の総質量に対して0.4~5質量%の範囲である請求項1~8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

上記CMP組成物のpH値が3.7~4.3の範囲である請求項1~9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

上記CMP組成物のpH値が3.0~5.5であり、

(A)そのCMP組成物の総質量に対して0.01~5質量%の量のコロイダルシリカと、

(B)そのCMP組成物の総質量に対して0.4~5質量%の量の過酸化水素と、

(C)水を含み、このCMP組成物に含まれる他の添加物の総量がそのCMP組成物の総質量に対して1質量%以下であり、上記の他の添加物が、粒子(A)、酸化剤(B)または水性媒体(C)以外の添加物であり、pH値の調整のみの目的でそのCMP組成物に加えられる添加物ではない請求項1~10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

ゲルマニウムの二酸化ケイ素に対する材料除去率選択性が4.5:1より大きい請求項1~11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

pH値が3.5~4.5の範囲であり、且つ

(A)シリカ粒子と、

(B)少なくとも一種の酸化剤と、

(C)水性媒体を含むCMP組成物の、元素状ゲルマニウム層及び/又は過剰成長層を含む基板の化学機械研磨への利用。

【請求項14】

粒子(A)がコロイダルシリカであり、酸化剤(B)が過酸化水素であり、このCMP組成物に含まれる他の添加物の総量がそのCMP組成物の総質量に対して1質量%以下であり、上記の他の添加物が、粒子(A)、酸化剤(B)または水性媒体(C)以外の添加物であり、pH値の調整のみの目的でそのCMP組成物に加えられる添加物ではない請求項13に記載の利用。

## 【 国际调查报告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/IB2012/053878
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
B24B 29/02(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC: B24B 29/-;		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
WPI;EPODOC;CNPAT;CNKI;ISI web of Knowledge; CA: Ge,germanium,Si1-xGex,polishing,CMP,pH value		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN101372606A(SHANGHAI MICRO SYSTEM&INFORMATION TECH.) 25.Feb.2009 (25.02.2009),claims 1, 2 and 10	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;”document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 20 Dec.2012(20.12.2012)		Date of mailing of the international search report <b>17 Jan. 2013 (17.01.2013)</b>
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451		Authorized officer <b>YIN, Li</b> Telephone No. (86-10)82245622

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2012/053878

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101372606A	25.02.2009	None	

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 ドレシャー, ベッティナ  
ドイツ、67061 ルートヴィッヒスハーフェン、ゲオルク ビューヒナー シュトラッセ 2  
9

(72)発明者 ジロー, クリストフ  
ベルギー、3360 ビールベーク、ベルクストラート 37

(72)発明者 リー, ユーチョウ  
ドイツ、68165 マンハイム、ズッコウシュトラッセ 4

Fターム(参考) 3C158 AA07 AA09 CA04 CB04 DA02 DA12 DA17 EA11 EB01 ED21  
ED26  
5F057 AA12 AA28 BA24 BB02 CA12 DA03 EA01 EA07 EA22 EA29  
EA32