

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680019518.3

[51] Int. Cl.

H01L 21/304 (2006.01)

C09K 3/14 (2006.01)

B24B 37/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 5 月 28 日

[11] 公开号 CN 101189706A

[22] 申请日 2006.5.12

[21] 申请号 200680019518.3

[30] 优先权

[32] 2005.6.6 [33] JP [31] 165768/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/309578 2006.5.12

[87] 国际公布 WO2006/132055 日 2006.12.14

[85] 进入国家阶段日期 2007.12.3

[71] 申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

共同申请人 AGC 清美化学股份有限公司

[72] 发明人 金喜则 吉田伊织 中沢伯人

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

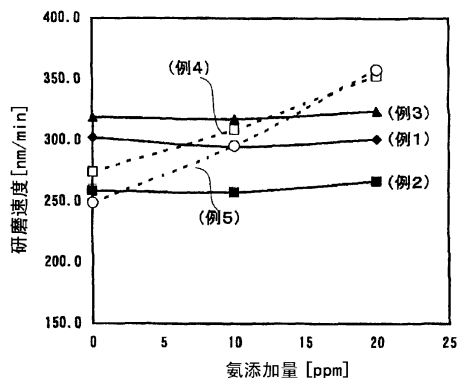
权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 3 页

[54] 发明名称

半导体用研磨剂

[57] 摘要

提供了分散稳定性及研磨速度优良，特别是在应用于由多道工序构成的 CMP 中时，即使与碱性研磨剂相接触，也不容易受影响，具有稳定的研磨特性的半导体用研磨剂。研磨剂，它是在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的研磨剂，其中，该研磨剂含有氧化铈磨粒、水及式 1 所示的二元羧酸(式 1 中，n 为 1~4 的整数)， $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ · 式 1 且在 25℃ 时该研磨剂的 pH 在 3.5~6 的范围内。



1. 半导体用研磨剂，它是在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的研磨剂，其特征在于，

所述研磨剂含有氧化铈磨粒、水以及式 1 所示的二元羧酸，
 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ··· 式 1，式 1 中， n 为 1~4 的整数，

25℃ 时所述研磨剂的 pH 在 3.5~6 的范围内。

2. 如权利要求 1 所述的半导体用研磨剂，其特征在于，所述 pH 在 4~6 的范围内。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的半导体用研磨剂，其特征在于，所述二元羧酸的 pKa 值与所述 pH 之差的绝对值为 1.0 以下。

4. 如权利要求 1~3 中任一项所述的半导体用研磨剂，其特征在于，所述二元羧酸选自丙二酸、琥珀酸以及己二酸的 1 种以上。

5. 如权利要求 1~4 中任一项所述的半导体用研磨剂，其特征在于，所述二元羧酸的浓度为 0.01~0.5 质量%。

6. 如权利要求 1~5 中任一项所述的半导体用研磨剂，其特征在于，被研磨面由二氧化硅形成。

7. 如权利要求 1~6 中任一项所述的半导体用研磨剂，其特征在于，含有选自水溶性有机高分子和阴离子性表面活性剂的 1 种以上的添加剂。

8. 如权利要求 7 所述的半导体用研磨剂，其特征在于，所述水溶性有机高分子为聚丙烯酸或聚丙烯酸铵。

半导体用研磨剂

技术领域

本发明涉及半导体集成电路装置制造工序中的化学机械研磨用的半导体用研磨剂，尤其涉及适于浅槽隔离、层间绝缘膜、多晶硅(polysilicon)的平坦化的含有氧化铈的半导体用研磨剂。

背景技术

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。

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。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。

用图1来说明STI工序。图1(a)是用氮化硅膜3等掩蔽元件区域，在硅基板1上形成槽沟10之后，堆积二氧化硅膜2等绝缘膜以将槽沟10填埋的状态。在该状态中，通过CMP将作为凸部的氮化硅膜3上的多余二氧化硅膜2研磨除去，将作为凹部的槽沟10内的绝缘膜残留，藉此得到在槽内填埋有绝缘膜的元件分离结构。CMP时，对二氧化硅膜的研磨速度与氮化硅膜的研磨速度具有选择比，以使如图1(b)所示在露出氮化硅膜3时结束研磨，氮化硅膜3一般作为阻挡膜来使用。

在此，如果研磨过度，则如图1(c)所示填埋在槽沟部10内的二氧化硅膜被研磨而凹下，出现被称为凹陷的洼陷20这样的结构缺陷，造成平坦化不理想，出现电气性能的劣化。凹陷的程度依赖于槽沟的宽度，对于宽度特别宽的槽沟有凹陷增大的趋势。

一直以来，通常使用二氧化硅磨粒作为 CMP 中使用的研磨磨粒，但是由于二氧化硅膜的研磨速度与氮化硅膜的研磨速度的选择比小，因此 STI 工序中开始采用对它们的研磨选择性优良的氧化铈磨粒。氧化铈研磨剂通过与层表面的化学反应而对二氧化硅膜具有高研磨速度，在半导体装置的制造工序中有望提高处理量(throughput)。另外，研发了向该氧化铈研磨剂中添加表面活性剂、水溶性聚合物、水溶性低分子等，从而使氧化铈研磨剂的分散性提高以及使被研磨面的平坦性提高的技术。

例如在专利文献 1 中，公开了通过含有氧化铈磨粒以及作为添加剂的含有亲水基的有机化合物的研磨剂，来相对于凹部优先研磨凸部将其平坦化的技术，其中，亲水基包括羧基或羧基的盐。在此提到的添加剂是改善凹陷对漕沟宽度依赖性的物质，为了对宽漕沟也降低凹陷，上述的添加剂浓度必需高。但是，如果提高了添加剂浓度，则会促进氧化铈磨粒的凝集，因此引起磨粒的沉淀，研磨剂的分散稳定性降低。另外，如果引起磨粒凝集，则划痕增加，存在集成电路装置不良的问题。

例如，在专利文献 1 中，公开了纯水中含有作为磨粒的研磨液总质量的 1% 的氧化铈以及作为添加剂的 6.0% 的多元羧酸铵盐的研磨液的实施例。但是，由于添加剂为高浓度，因此磨粒的凝集显著，将研磨液静置时，氧化铈磨粒在数分钟之内完全沉降。在 CMP 的研磨工序中，由于存在不进行研磨的待机时间，因此研磨剂在经常不搅拌或流动的部分出现磨粒的沉降，有时会成为配管部件阻塞的原因。

为了防止这种情况，也有在紧靠研磨垫之前的配管内或研磨垫上向研磨剂中混合添加剂的方法，但是容易造成混合不充分、浓度容易不均、研磨特性不稳定。另外，由于磨粒容易凝集、附着在垫上，因此也存在划痕增加的问题。

另外，虽然氧化铈磨粒与以往的二氧化硅磨粒相比研磨特性优良，但是由于比重大容易沉降。如果为了进一步改善研磨特性而过量添加添加剂，则会促进凝集，存在凝集沉降显著的严重问题。

专利文献 2 中公开了，作为 STI 工序中可以应用的研磨剂优选一种如下的研磨剂，它是含有氧化铈粒子、水、阴离子性表面活性剂的研磨剂，其中，如果用分别将 pH 作为 x、粘度作为 y 的 (x, y) 坐标表示，则其 pH 及粘度 (mPa · s) 位于被 A 点 (5.5, 0.9)、B 点 (5.5, 3.0)、C 点 (10.0, 3.0)、D 点 (9.0, 0.9) 的 4 点包围的区域范围内。还记载了，为实现整体的平坦化，必需将表面活性

剂的添加量和 pH 调整到可以得到图案凹部的研磨速度与凸部的研磨速度相比充分小的研磨特性的范围内,研磨剂的粘度为 $1.0\sim 2.5\text{mPa}\cdot\text{s}$,特别优选 $1.0\sim 1.4\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

另外,记载了由于随着表面活性剂的添加量增多粘度增加,因此为了使粘度在 $1.0\sim 1.4\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的范围内实现图案依赖性小的平坦化特性,添加表面活性剂之后的研磨剂的 pH 优选 $5.5\sim 9$,特别优选 $6\sim 8.5$,在该 pH 范围中,可以增大二氧化硅膜的研磨速度与氮化硅膜的研磨速度的选择比。另外,示例了向磨粒中事先添加微量的分散剂的例子。

但是,如果按照专利文献 2 的实施例制造研磨剂,则由于向使磨粒分散的液体中添加表面活性剂,凝集成平均粒径为磨粒分散液的平均粒径的 $2\sim 3$ 倍。因此研磨剂中的磨粒的分散性不良,在数分钟之内磨粒沉降,难以使用,研磨速度也不理想。另外,表面活性剂的浓度高时,凹陷的离差小平坦化特性优良,但是,对于基于表面活性剂的浓度低的实施例的研磨剂,凹陷离差大平坦化特性不良。

而且,如果提高表面活性剂的浓度,则划痕数急剧增加。认为这是由于如果表面活性剂的浓度高则将促进氧化铈磨粒的凝集、沉降,因而聚集在研磨垫上的原因。即,认为即使在研磨磨粒中存在极少量成为划痕的原因的粗大粒子,也会出现磨粒通过凝集在研磨垫上聚集,从而成为划痕增加的原因。另外,经凝集巨大化了的研磨磨粒凝集体本身也有时被认为是划痕的原因。

如上所述,在以往技术中,没有得到兼具研磨剂的分散稳定性及优良的划痕特性、以及优良的研磨的平坦化特性两方面的研磨剂,难以得到理想特性的半导体集成电路装置。另一方面,在专利文献 3 中提出了含有可溶性铈、pH 缓冲剂以及磨粒的 pH 为 $3\sim 11$ 的研磨剂,如果使用该研磨剂则可以提高二氧化硅膜与氮化硅膜的研磨速度的选择比,但该方法存在研磨剂中含有的铈离子残留在基板上,可能对集成电路装置带来不良影响的问题。

为了解决上述问题,我们在专利文献 4 中提出了一种 pH 为 $3.5\sim 6$ 的研磨剂,其中含有氧化铈磨粒、水以及选自水溶性有机高分子和阴离子性表面活性剂的 1 种以上的添加剂。如果在 STI 工序中采用该研磨剂,则可以得到凹陷离差小的优良的研磨平坦化特性,另外,可以缩短图案晶片的研磨时间,还具有可以减少划痕的优点。但是,当通过使专利文献 4 的研磨剂与其他的碱性研磨剂(浆料)组合了的多段工序,进行 CMP 时,由于碱性研磨剂的影响, pH 出现变

化，有可能会影响研磨特性。特别是在专利文献 4 中，虽然用硝酸将 pH 调整到 3.5~6 的范围，但是例如从碱性研磨剂中挥发的氨被专利文献 4 的研磨剂吸收，或前段工序中使用的碱性研磨剂残留在晶片的表面混入到专利文献 4 的研磨剂中均引起 pH 的变化，有可能对研磨特性产生影响。

【专利文献 1】专利第 3278532 号公报

【专利文献 2】日本专利特开 2000-160137 号公报

【专利文献 3】日本专利特表 2001-507739 号公报

【专利文献 4】国际公开第 04 / 010487 号小册子

发明的揭示

本发明的目的在于解决上述课题，提供分散稳定性及研磨速度优良，且应用于由多段工序构成的 CMP 时，即使与碱性研磨剂接触也不容易受影响，具有稳定的研磨特性的半导体用研磨剂。

即，本发明要点如下所示。

(1) 半导体用研磨剂，它是在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的研磨剂，其中，

所述研磨剂含有氧化铈磨粒、水以及式 1 所示的二元羧酸(式 1 中，n 为 1~4 的整数)，

$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$. . . 式 1,

25℃时所述研磨剂的 pH 在 3.5~6 的范围内。

(2) 如上述(1)所述的半导体用研磨剂，其中，所述 pH 在 4~6 的范围内。

(3) 如上述(1)或(2)所述的半导体用研磨剂，其中，所述二元羧酸的 pKa 值与所述 pH 之差的绝对值为 1.0 以下。

(4) 如上述(1)~(3)中任一项所述的半导体用研磨剂，其中，所述二元羧酸选自丙二酸、琥珀酸以及己二酸的 1 种以上。

(5) 如上述(1)~(4)中任一项所述的半导体用研磨剂，其中，所述二元羧酸的浓度为 0.01~0.5 质量%。

(6) 如上述(1)~(5)中任一项所述的半导体用研磨剂，其中，被研磨面由二氧化硅形成。

(7) 如上述(1)~(6)中任一项所述的半导体用研磨剂，其中，含有选自水溶性有机高分子和阴离子性表面活性剂的 1 种以上的添加剂。

(8)如上述(7)所述的半导体用研磨剂，其中，所述水溶性有机高分子为聚丙烯酸或聚丙烯酸铵。

本发明的半导体用研磨剂的分散稳定性及研磨速度优良，同时在多段工序中即使与碱性研磨剂，特别是从碱性研磨剂中挥发的氨接触时，也不容易受到影响，可以表现出稳定的研磨特性。

附图说明

【图 1】是显示 STI 工序中通过半导体用研磨剂研磨半导体装置基板时的工序的截面示意图。

【图 2】是可以采用本发明的研磨剂的研磨装置的一个示例的简图。

【图 3】无图案晶片 (blanket wafer) 的侧截面示意图。

【图 4】是向本发明的例 1~5 的研磨剂中添加的氨浓度与研磨速度的相关关系的示图。

【符号的说明】

- 1: 硅基板
- 2: 二氧化硅膜
- 3: 氮化硅膜
- 10: 槽沟
- 20: 凹陷
- 31: 半导体装置
- 32: 研磨头
- 33: 研磨盘
- 34: 研磨垫
- 35: 研磨剂供给配管
- 36: 研磨剂

实施发明的最佳方式

以下对本发明进行详细说明。

本发明中使用氧化铈作为研磨磨粒，一直以来已知在以二氧化硅膜为代表的玻璃系的材料的研磨中，氧化铈磨粒显示了特别快的研磨速度。这是由于，通过氧化铈与被研磨面中氧化硅膜相接触，两者之间产生化学键，产生超过单

纯机械作用的研削力的原因。因此，在使用了氧化铈的研磨中，控制磨粒与被研磨面的接触是重要的。另外，在本发明中，“被研磨面”是指在制造半导体装置的过程中出现的中间阶段的表面。

在 STI 工序、层间绝缘膜的 CMP 工序中，希望将表面具有凹凸的二氧化硅膜等的被研磨面有效地平坦化。即，优选选择性研磨凸部。为了实现这些，希望使研磨剂中含有吸附在氧化铈磨粒的表面而防止与二氧化硅膜等被研磨面直接相接触、抑制研磨的添加剂。通过添加该添加剂，如施加高压则吸附在氧化铈磨粒的表面的添加剂剥离，产生与被研磨面的接触，从而促进研磨。

在将被研磨面紧压在研磨垫等上使之相对运动的一般的研磨方法中，施加在被研磨面的表面的压力根据其表面形状的不同而局部不同。凸部与凹部相比较，由于施加的压力高，因此在凸部吸附在氧化铈磨粒的表面的添加剂容易剥离，容易出现与被研磨面的接触而促进研磨，从而可达到相对于凹部优选研磨凸部。

水系分散剂中的氧化铈表面由于在中性到酸性条件下带正电，因此添加剂优选水溶性有机高分子、阴离子性表面活性剂。水溶性有机高分子优选具有羧基或羧酸铵盐基($-\text{COONH}_4$)等的聚合物。

另外，在 STI 工序中，通常对二氧化硅膜与氮化硅膜的研磨速度具有选择性，使用氮化硅膜作为阻挡膜。水系分散剂中从中性到酸性(pH3 左右)的范围内，二氧化硅膜的表面带负电，氮化硅膜的表面带正电，因此上述阴离子性的添加剂选择性吸附在氮化硅膜的表面。因此，可以防止氧化铈磨粒与氮化硅膜相接触，可以使之表现出对二氧化硅膜与氮化硅膜的研磨速度的选择性。

在以往已知的半导体用研磨剂中，如上所述，为了选择性研磨凸部，使之表现出对二氧化硅膜与氮化硅膜的研磨速度的选择性，上述添加剂浓度优选在 2~3% 的范围内，且研磨剂的 pH 在 7~8 左右即中性附近。但是，在该条件下，由添加剂引起的磨粒的凝集显著，即使研磨的平坦化特性优良，但是磨粒的分散稳定性不理想。

本发明人经认真的研究，结果发现通过选择研磨剂的 pH 的范围，即使减少研磨剂中的添加剂的量，也可以提高研磨的平坦化特性，还可以提高研磨剂中的磨粒的分散稳定性，于是完成了本发明。本发明的半导体用研磨剂中，添加剂的浓度优选为研磨剂总质量的 0.01~0.5% (质量比)，但是以往认为，在该浓度范围下添加剂浓度过低，对于使之表现必要的研磨特性是不充分的。但

是，如果研磨剂的 pH 如在 3~7 的范围内，则用低于以往的添加剂浓度就可以表现充分的研磨特性。另外，如果添加剂浓度减少，则不容易出现由添加剂引起的磨粒的凝集，因此也可以改善分散稳定性，可以兼具研磨的平坦化特性以及磨粒的分散稳定性。

本发明中的 pH 范围下与中性附近相比，氧化铈表面的正电位增高，因此添加剂容易吸附在氧化铈表面。另外，当添加剂的负电荷多时，由于添加剂之间的电排斥而添加剂难以多层吸附在氧化铈表面。但是在该 pH 范围下，添加剂本身的解离度小、负电荷少，因此可以多层吸附。另外，当使用具有例如羧基的水溶性有机高分子作为添加剂时，如果该水溶性有机高分子没有解离，则通过氢键水溶性有机高分子之间容易在氧化铈表面上络合，多层吸附。因此，在本发明的 pH 范围中，即使添加剂浓度低，添加剂也可充分吸附在氧化铈磨粒的表面，因此可以表现出研磨的平坦化特性。

本发明的研磨剂的 pH 为 3.5~6，特别优选 pH4~6。pH 如果不满 3.5，则表现平坦化特性所必要的吸附在氮化硅膜表面的添加剂的量极少，因此造成氮化硅膜的表面保护不充分。另外，由于添加剂的电荷减小，因此添加剂对氧化铈磨粒的吸附力也减弱。另外，由于吸附在氧化铈表面的添加剂的电荷也减小，因此电排斥减弱而造成研磨剂的分散稳定性劣化。另外，相反地 pH 如果超过 6，则为了表现平坦化特性而需要大量的添加剂，因此氧化铈磨粒的分散性变差，容易促进研磨剂的凝集、沉降。

对本发明中的氧化铈磨粒没有特别的限定，可以优选使用例如日本专利特开平 11-12561 号公报或日本专利特开 2001-35818 号公报中公开的氧化铈磨粒。即，优选使用向硝酸铈(IV)氨水溶液中添加碱制得氢氧化铈凝胶，再将其过滤、清洗、烧结而得的氧化铈粉末。另外，也可以优选使用将高纯度的碳酸铈粉碎后烧结，再进行粉碎、分级而得的氧化铈磨粒。

氧化铈磨粒的平均粒径优选为 0.05~0.5 μm ，更优选 0.1~0.3 μm ，特别优选 0.1~0.2 μm 。平均粒径如果过大，则在半导体基板表面容易出现划痕等研磨伤。另外，如果平均粒径过小，则研磨速度有可能降低。另外，由于每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、添加剂浓度等条件，研磨剂容易凝集。

平均粒径的测定中，可以使用激光衍射·散射式、动态光散射式、光子相关式等的粒度分布计。当粒径为一定程度大而容易沉降时，优选采用激光衍

射·散射式的粒度分布计,上述范围是使用激光衍射·散射式的粒度分布计进行测定的优选范围。

本发明中的添加剂优选选自水溶性有机高分子及阴离子性表面活性剂的1种以上。水溶性有机高分子优选具有羧基或羧酸盐基,具体可例举如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸等具有羧基的单体的均聚物、该聚合物的羧基部分形成铵盐等盐的均聚物。另外,优选具有羧基的单体与具有羧酸盐基的单体的共聚物、具有羧酸盐基的单体与羧酸的烷基酯等衍生物的共聚物。另外,也可优选使用聚乙烯醇等水溶性有机高分子类、油酸铵、十二烷基硫酸铵、十二烷基硫酸三乙醇胺等阴离子性表面活性剂。

特别优选具有羧基或其盐的聚合物。具体可例举如聚丙烯酸,或聚丙烯酸的羧基的至少一部分被羧酸铵盐基置换后的聚合物(以下,称为聚丙烯酸铵)等。

在此,当使用聚丙烯酸铵等水溶性有机高分子作为添加剂时,其分子量优选为1000~50000,特别优选为2000~30000。

本发明人经过认真的研究,结果发现,通过使用式1所示的二元羧酸作为研磨剂的pH调整剂,与以往的含有作为pH调整剂的无机酸、无机酸盐的研磨剂相比较,特别是不容易受到与由从碱性研磨剂挥发的氨、在晶片表面残留的前道工序使用的碱性研磨剂相接触而造成的影响,可以得到能表现稳定研磨特性的研磨剂,于是完成了本发明。这认为是由于该羧酸的pKa在5附近,可以表现充分的pH缓冲功能的原因。其中,在式1所示的二元羧酸中,如果使用选自丙二酸($n=1$)、琥珀酸($n=2$)及己二酸($n=4$)的1种以上,则可以提高研磨特性的稳定化效果,因此优选。



在此,如果式1所示二元羧酸的pKa(酸解离常数)与研磨剂的pH之差的绝对值在1.0以下,则由于可以得到pH缓冲效果高、具有稳定的研磨特性的研磨剂,因此优选。为了进一步提高pH缓冲效果,优选使上述的差的绝对值为0.5以下。在此,由于丙二酸的 $\text{pKa}_2=5.28$ 、琥珀酸的 $\text{pKa}_2=5.24$ 、戊二酸($n=3$)的 $\text{pKa}=5.01$ 、己二酸的 $\text{pKa}_2=5.03$,因此通过适当选择式1的二元羧酸,可以得到希望的研磨特性。

鉴于长期保存稳定性、研磨各特性的可靠性的方面,本发明的研磨剂优选制备含有氧化铈磨粒和水的第1液以及含有添加剂和水的第2液,在研磨之前

将第1液和第2液混合制得半导体用研磨剂。作为第1液与第2液的混合方法，有在紧靠研磨垫之前的配管内或研磨垫上将其混合的方法，然而本发明的半导体用研磨剂在混合后也几乎不凝集，在实用的充分期间内稳定，因此也可以将其事先混合。即，将第1液和第2液加入至研磨剂保藏罐中，用螺旋桨搅拌机等进行搅拌混合，或者利用循环线使研磨剂不断流动，可以利用一般使用的半导体用研磨剂供给装置。另外，本发明的半导体用研磨剂的制造工厂中，可以使用将第1液与第2液事先混合而得的研磨剂。此时，由于不搅拌放置的保管期间的不同，有时会由于重力而造成磨粒的沉降，因此优选充分搅拌使沉降的磨粒再分散后使用。

本发明中，为了将氧化铈磨粒与添加剂充分混合、使添加剂在磨粒表面的吸附状态稳定化，优选将含有氧化铈磨粒和水的第1液与含有添加剂和水的第2液事先混合、搅拌后作为研磨剂使用。也可以将第1液与第2液混合后立刻作为研磨剂使用，优选混合后经数分钟以上再使用。特别优选在混合后经过15分钟以上之后再作为研磨剂使用。通过将混合而成的半导体用研磨剂用泵供给至研磨装置，可以更稳定地进行CMP研磨。为了达到半导体用研磨剂的均匀化，也可以在供给线中设置循环线。

第1液的制备中，优选在纯水、去离子水中使氧化铈磨粒分散的方法。分散时优选使用通过超声波的能量将凝集体解开从而使磨粒分散在水中的超声波分散机、均质机、使磨粒之间碰撞通过碰撞的运动能量将凝集体解开从而使磨粒分散在水中的アルティマイザー(商品名，杉野机械公司制)、ナノマイザー(商品名，吉田机械兴业公司制)等。另外，此时优选同时添加分散剂。在此，分散剂是为了使研磨磨粒在纯水等分散剂中稳定分散而添加的，分散剂可以使用与上述的添加剂同样的物质。即，本发明中的添加剂不仅可以向第2液添加而且也可以向第1液中添加具有分散剂功能的添加剂。

向第1液中添加添加剂时，其浓度相对于氧化铈磨粒的质量以质量比计优选为0.1~1.0%、更优选在0.3~0.7%的范围内。如果分散剂的浓度低于该浓度范围，则磨粒的分散性容易不理想，分散剂的浓度如果高于该范围，则可见到磨粒的凝集有缓慢进行的趋势。

第2液的制备中，可以示例在纯水或去离子水使上述的添加剂溶解的方法。另外，也可以通过使第2液中含有式1所示的二元羧酸，事先进行调整pH，由此使将第1液与第2液混合制得的半导体用研磨剂的pH为规定的值。另外，

作为使混合后的半导体用研磨剂的 pH 为规定值的方法，也可采用控制上述添加剂的 pH 的方法。例如当作为添加剂使用由羧酸和羧酸的盐形成的共聚物时，也可以采用通过控制羧酸与羧酸的盐的聚合比率来调整 pH 的方法。



第 1 液及第 2 液的浓度可以例如形成研磨使用时的浓度的 2 倍，再通过将第 1 液与第 2 液以质量比 1: 1 混合，从而形成规定的浓度。另外，为了保管、运送的便利性，例如第 1 液及第 2 液的浓度也可以使磨粒、添加剂等成分的浓度为研磨使用时的浓度的 10 倍左右，在使用时稀释到 2 倍的浓度，再将第 1 液与第 2 液以质量比 1: 1 混合，藉此形成规定的浓度。另外，也可以将 10 倍浓度的第 1 液、第 2 液及去离子水混合以使质量比为 1: 1: 8，藉此形成规定的浓度，但是浓度调整方法不限于此。

另外，本发明的研磨剂的制备方法不限于如上述的将第 1 液与第 2 液分别制备而后混合的方法。也可以例如向水中添加氧化铈磨粒、式 1 所示的二元羧酸以及根据需要的添加剂，混合形成研磨剂。



作为用本发明的半导体用研磨剂研磨的半导体基板，作为优选示例可例举如上述的浅槽隔离用的 STI 基板。如上所述，本发明的半导体用研磨剂对二氧化硅膜与氮化硅膜的研磨速度选择性高，且对二氧化硅膜能够以高研磨速度进行凹陷少的研磨。因此，本发明的研磨剂对于研磨在硅基板 1 上形成有二氧化硅膜 2 和氮化硅膜 3 的半导体基板时是有效的。另外，作为应用，在用于多层配线间的层间绝缘膜的平坦化、多晶硅的平坦化的研磨中，本发明的研磨剂有效。

作为二氧化硅膜 2 可例举如以四乙氧基硅烷作为原料通过等离子体 CVD 法成膜的被称为 PE-TEOS 的膜。另外，还可例举如通过高密度等离子体 CVD 法成膜的被称为 HDP 的膜。作为氮化硅膜 3 可例举如以硅烷或二氯硅烷与氨作为原料，通过低压 CVD 法或等离子体 CVD 法成膜的膜。另外，作为二氧化硅膜的替代品，也可以使用 SiOF 膜、BPSG(Boro-Phospho-Silicate Glass)膜、PSG(Phospho-Silicate Glass)膜等。另外，作为氮化硅膜的替代品，可以使用 SiON 膜、SiCN 膜等。

使用本发明的研磨剂研磨半导体基板时，将研磨剂供给至研磨垫，使半导体装置的被研磨面与研磨垫相接触，通过两者间的相对运动，将二氧化硅系材

料层的被研磨面研磨。另外，对于二氧化硅系材料的条件，与本发明所涉及的研磨剂的相关说明同样。

作为研磨装置可以使用一般的研磨装置。例如，图2为可以应用于本发明的研磨方法的研磨装置的一例的示意图。其工作方式如下：从研磨剂供给配管35供给研磨剂36，同时在研磨头32中保持半导体装置31，使之与贴附在研磨盘33的表面的研磨垫34相接触，且使研磨头32与研磨盘33旋转从而使之相对运动。但本发明涉及的研磨装置不限于此。

研磨头32不仅可以旋转而且也可以做直线运动。研磨盘33及研磨垫34的大小可以与半导体装置31同等程度或者也可以在其以下。此时优选通过使研磨头32与研磨盘33相对移动以可以研磨半导体装置的整个面。另外，研磨盘33及研磨垫34也可以不是旋转式，也可以是例如带状式向一方向移动。

对研磨装置的研磨条件没有特别的限定，通过向研磨头32施加荷重将其紧压在研磨垫34上，可以提高研磨速度。此时的研磨压力优选0.5~50kPa左右，从研磨速度在半导体装置内的均一性、平坦性、防止划痕等研磨缺陷的观点来看，特别优选3~40kPa左右。另外，研磨盘、研磨头的转速优选为50~500rpm左右，但不限于此。

作为研磨垫可以使用由一般的无纺布、发泡聚氨酯、多孔树脂、非多孔树脂形成的垫。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。

实施例

以下，对本发明的实施例进行说明。例1~3为实施例，例4、5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。

(pH)

通过横河电机公司制的pH81-11进行测定。

(磨粒的平均粒径)

使用激光散射·衍射装置(堀场制作所公司制，商品名:LA-920)求得。

(研磨剂的分散稳定性)

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，作为至分成二层得到上清液为止的时间而求得。

(研磨特性)

(1) 研磨条件

研磨通过以下的装置和条件进行。

研磨机:全自动CMP装置MIRRA(应用材料(APPLIED MATERIALS)公司制)

研磨剂供给速度:200毫升/分钟

研磨垫:双层垫IC-1400的K-groove或单层垫IC-1000的K-groove(卢德乐(Rodel)公司制)

研磨垫的修整:MEC100-PH3.5L(三菱材料公司制)

研磨盘的转速:77rpm

研磨头的转速:73rpm

研磨压:27.5kPa

(2) 被研磨物

将先进材料技术(アドバンスマテリアルズテクノロジー)公司制的附有HDP 二氧化硅膜的无图案晶片作为被研磨物。将无图案晶片的侧截面示意图示于图3。

(3) 特性评价方法

将上述无图案晶片研磨 60 秒钟,将研磨前后的膜厚差作为研磨速度。使用光干涉式全自动膜厚测定装置UV-1280SE(科磊半导体设备技术(KLA-Tencor)公司制)来测定膜厚。

[例1]

将氧化铈磨粒与作为添加剂的分子量 5000 的聚丙烯酸铵在去离子水中搅拌混合并使两者的质量比为 100:0.7,进行超声波分散,再过滤,制得磨粒的浓度为 10%、添加剂浓度为 0.07%的混合物。将该混合物用去离子水稀释到 5 倍,制得磨粒浓度 2%、添加剂浓度 0.014%的磨粒混合液 A。磨粒混合液 A 的 pH 为 7.6、磨粒的平均粒径为 $0.18\mu\text{m}$ 。

接着,使分子量 5000 的聚丙烯酸铵溶解在去离子水中,添加丙二酸($\text{pK}_{\text{a}2}=5.28$)进行 pH 调整以使 pH 为 4.7~5.0,制得聚丙烯酸铵浓度为 0.289%、丙二酸浓度为 0.166%的添加剂液 B。

通过将该添加剂液 B 与磨粒混合液 A 以 1:1 的质量比一边搅拌一边混合,制得磨粒浓度为 1%、作为添加至磨粒混合液 A 的添加剂而添加的聚丙烯酸铵的浓度为 0.007%、从添加剂液 B 加入的聚丙烯酸铵的浓度为 0.145%、作为

添加剂添加的聚丙烯酸铵的合计浓度为 0.152%、丙二酸浓度为 0.083%、pH 为 5.06 的研磨剂。

[例 2]

除了用己二酸 ($\text{pK}_{\text{a}2}=5.03$) 代替丙二酸, 使己二酸的浓度为 0.272% 之外, 与例 1 的添加剂液 B 的制备同样操作, 制得添加剂液 C。通过将该添加剂液 C 和与例 1 同样操作制得的磨粒混合液 A 以 1: 1 的质量比搅拌混合, 制得磨粒浓度为 1%、己二酸浓度为 0.136%、pH 为 4.90 的研磨剂。

[例 3]

除了使用琥珀酸 ($\text{pK}_{\text{a}2}=5.24$) 代替丙二酸, 使琥珀酸的浓度为 0.198% 之外, 与例 1 的添加剂液 B 的制备同样操作, 制得添加剂液 D。通过将该添加剂液 D 和与例 1 同样制得的磨粒混合液 A 以 1: 1 的质量比搅拌混合, 制得磨粒浓度为 1%、琥珀酸浓度为 0.099%、pH 为 5.06 的研磨剂。

[例 4(比较例)]

除了使用酒石酸 ($\text{pK}_{\text{a}2}=4.37$) 代替丙二酸, 将酒石酸的浓度变化为 0.100%, 将聚丙烯酸铵的浓度变化为 0.17% 之外, 与例 1 的添加剂液 B 的制备同样操作制得添加剂液 E。通过将该添加剂液 E 和与例 1 同样制得的磨粒混合液 A 以 1: 1 的质量比搅拌混合, 得到磨粒浓度为 1%、酒石酸浓度为 0.050%、pH 为 5.03 的研磨剂。

[例 5(比较例)]

除了使用硝酸代替丙二酸, 将硝酸的浓度变化为 0.082%, 将聚丙烯酸铵的浓度变化为 0.17% 之外, 与例 1 的添加剂液 B 的制备同样操作, 制得添加剂液 F。通过将该添加剂液 F 和与例 1 同样操作制得的磨粒混合液 A 以 1: 1 的质量比搅拌混合, 得到磨粒浓度为 1%、硝酸浓度为 0.041%、pH 为 5.03 的研磨剂。

对于上述各例, 将研磨剂的组成、pH、磨粒的平均粒径 [μm] 及研磨剂的凝集沉淀时间示于表 1。对于例 1~5 的任一者, 最终的研磨剂的平均粒径与磨粒混合液 A 同样, 为 $0.19\mu\text{m}$ 。即, 通过与添加剂液 B~F 混合, 磨粒不发生凝集。将这些研磨剂静置后评价分散稳定性, 结果即使经过 10 天以上也不发生凝集沉淀, 维持分散。它们的分散状态与不添加添加剂的磨粒混合液 A 为同等程度, 经上述的分散稳定性评价法可知, 即使静置 10 天, 也没有出现上层的澄清层, 分散性非常良好。

【表 1】

例	氧化铈浓度[%]	pH	平均粒径	凝集沉淀时间
1	1.000	5.06	0.19	>10 天
2	1.000	4.90	0.19	>10 天
3	1.000	5.06	0.19	>10 天
4	1.000	5.03	0.19	>10 天
5	1.000	5.03	0.19	>10 天

接着,将使用了例 1~5 的各研磨剂的研磨特性的评价结果示于表 2。在此,向例 1~5 的各研磨剂中缓慢加入 1.0%氨水,将氨浓度为 10 [ppm]、20 [ppm] 时的研磨特性的评价结果总汇示于表 2。

【表 2】

例	氨浓度[ppm]	pH	研磨速度[nm/分钟]
1	0	5.06	302
	10	5.13	295
	20	5.20	301
2	0	4.90	259
	10	4.94	258
	20	4.99	266
3	0	5.06	319
	10	5.12	318
	20	5.17	324
4	0	5.03	274
	10	5.22	309
	20	5.43	353
5	0	5.03	249
	10	5.30	295
	20	5.55	358

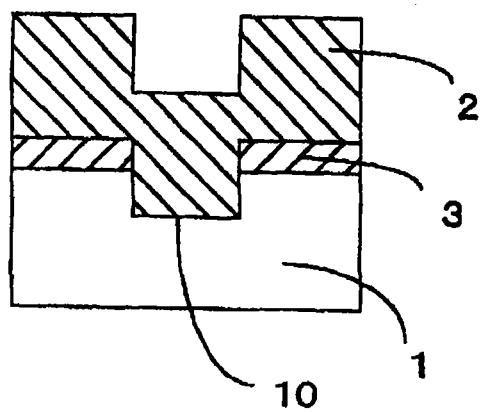
另外,将例 1~5 的各研磨剂中的氨浓度 [ppm] 与研磨速度之间的相互关系示于图 4。

由表 2 及图 4 的结果可知,作为本发明的实施例的例 1~3 的研磨剂具有与例 4、5 的研磨剂相同程度的分散稳定性及研磨速度,且即使在氨存在下也表现出稳定的研磨特性。

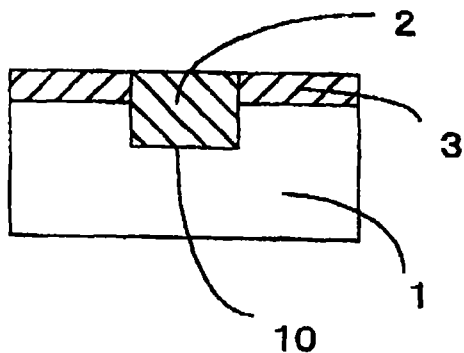
产业上利用的可能性

本发明的半导体用研磨剂的分散稳定性及研磨速度优良,且即使在氨存在下也可得到稳定的研磨特性,因此对由多段工序形成的 STI 工序特别有效。

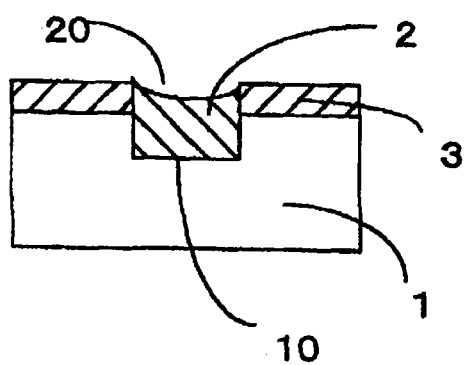
另外，在此引用在 2005 年 6 月 6 日提出申请的日本专利申请 2005-165768 号的说明书、权利要求书、附图以及摘要的全部内容，作为本发明说明书的公开内容。



(a)



(b)



(c)

图 1

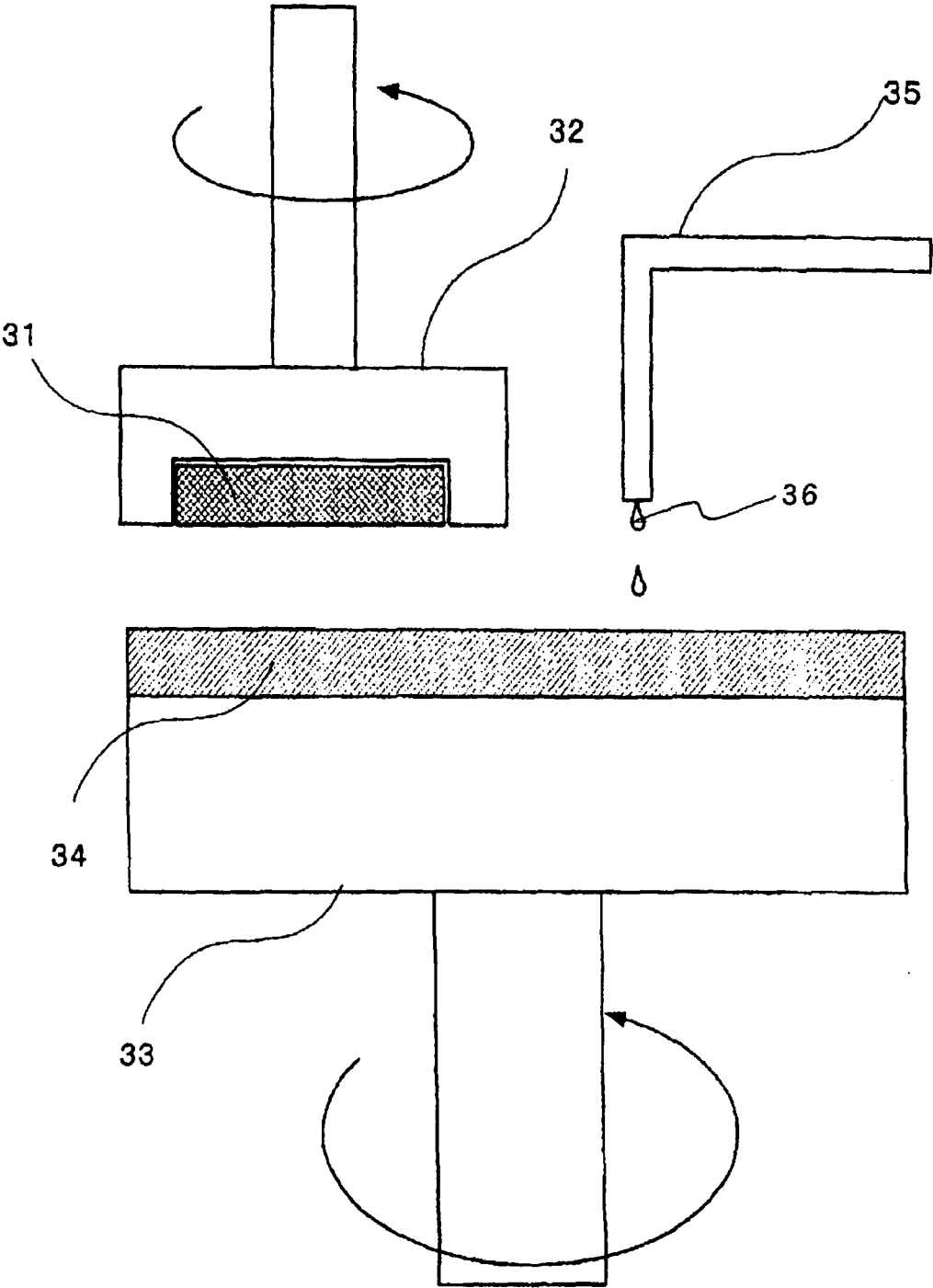


图 2

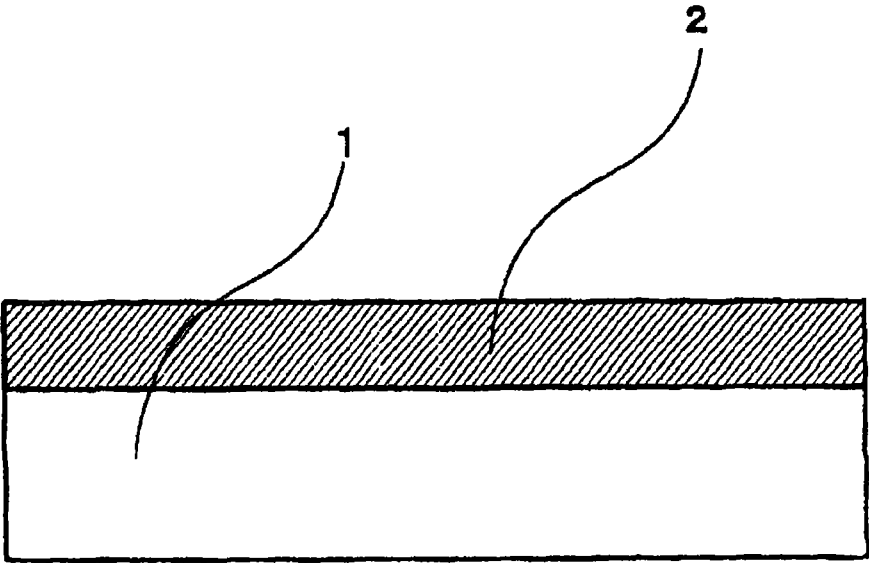


图 3

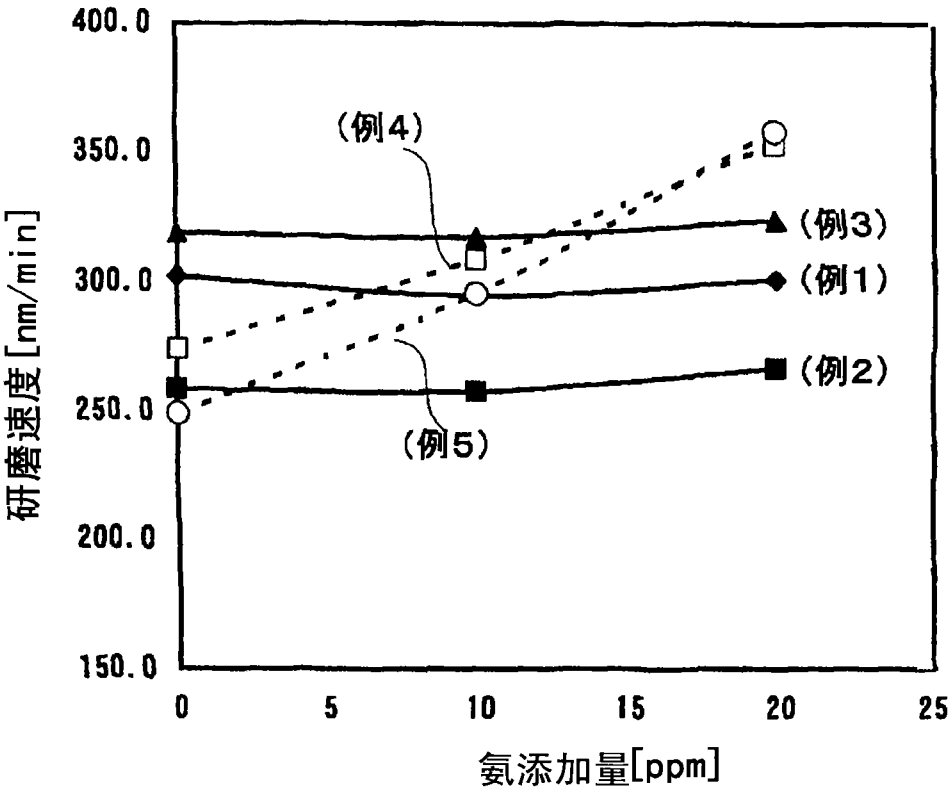


图 4