

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公布说明书

H01L 21/304 (2006.01)

C09K 3/14 (2006.01)

B24B 37/00 (2006.01)

[21] 申请号 200880006201.5

[43] 公开日 2010年1月6日

[11] 公开号 CN 101622695A

[22] 申请日 2008.2.5

[21] 申请号 200880006201.5

[30] 优先权

[32] 2007.2.27 [33] JP [31] 047008/2007

[32] 2007.5.25 [33] JP [31] 139482/2007

[86] 国际申请 PCT/JP2008/051876 2008.2.5

[87] 国际公布 WO2008/105223 日 2008.9.4

[85] 进入国家阶段日期 2009.8.26

[71] 申请人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 成田武宪 西山雅也 芦泽寅之助

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 钟 晶

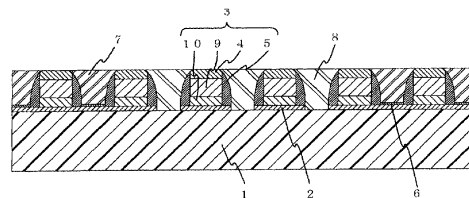
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 1 页

[54] 发明名称

硅膜用 CMP 研磨液

[57] 摘要

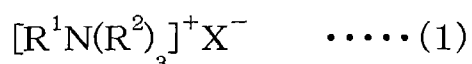
本发明提供一种硅膜用 CMP 研磨液，其能够获得用一种研磨液实施 CMP 时所需的硅膜、氮化硅膜、氧化硅膜的研磨速度和研磨速度比，其中该 CMP 用于由可以降低半导体元件制造成本、提高产品率的自对准方式 (self-alignment) 来形成接触插塞 (contact plug)，该硅膜用 CMP 研磨液含有研磨粒、阳离子性表面活性剂和水，pH 为 6.0~8.0。



1. 一种硅膜用 CMP 研磨液，其特征在于，含有研磨粒、阳离子性表面活性剂和水而成，pH 为 6.0~8.0。

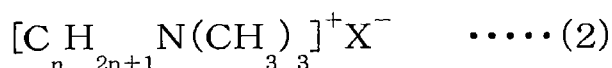
2. 根据权利要求 1 所述的硅膜用 CMP 研磨液，其中，所述阳离子性表面活性剂是从脂肪族胺或其盐、脂肪族铵盐中选出的的一种以上的物质。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的硅膜用 CMP 研磨液，其中，所述阳离子性表面活性剂是下述通式 (1) 表示的脂肪族铵盐，



式中， R^1 表示主链碳原子数为 8~18 的 1 价烷基， R^2 各自独立地表示 1 价取代基。

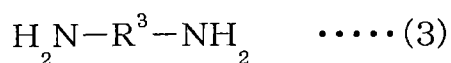
4. 根据权利要求 1~3 中任一项所述的硅膜用 CMP 研磨液，其中，所述阳离子性表面活性剂是下述通式 (2) 表示的脂肪族铵盐，



式中， n 为 8~18 的整数。

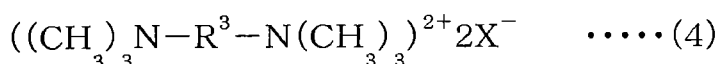
5. 根据权利要求 1~4 中任一项所述的硅膜用 CMP 研磨液，其中，所述阳离子性表面活性剂是从烷基三甲基铵、二烷基二甲基铵、烷基二甲基苄基铵中选出的的一种以上的脂肪族铵盐。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的硅膜用 CMP 研磨液，其中，所述阳离子性表面活性剂是下述通式 (3) 表示的脂肪族胺



式中， R^3 表示主链碳原子数为 8~18 的 2 价烷基。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的硅膜用 CMP 研磨液，其中，所述阳离子性表面活性剂是下述通式 (4) 表示的脂肪族铵盐



式中， R^3 表示主链碳原子数为8~18的2价烷基。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的硅膜用CMP研磨液，其中，硅膜的研磨速度 $R(pSi)$ 为100nm/分钟以上，氮化硅膜的研磨速度 $R(SiN)$ 为5.0~30nm/分钟，氧化硅膜的研磨速度 $R(SiO_2)$ 为0.3~3nm/分钟。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的硅膜用CMP研磨液，其中，硅膜研磨速度相对于氮化硅膜研磨速度的比即 $R(pSi)/R(SiN)$ 大于5，并且氮化硅膜研磨速度相对于氧化硅膜研磨速度的比即 $R(SiN)/R(SiO_2)$ 大于2。

硅膜用 CMP 研磨液

技术领域

本发明涉及一种在形成接触插塞时使用的硅膜的 CMP（化学机械研磨，Chemical mechanical Polishing）中，可以以少的工序数，得到优异的平坦性和晶片面内均匀性的硅膜用 CMP 研磨液。

背景技术

由于半导体元件的高集成化，特别是像 DRAM、SRAM 这样的存储元件，为了使 MOS 晶体管源极、漏极和上层布线连接，由自对准方式 (self-alignment) 形成接触插塞 (contact plug) 成为必须。在图 1 中，显示以自对准方式形成接触孔后，在晶片整面形成有作为导电材的多晶硅膜时的半导体元件的截面示意图。在图 1 中，1 表示硅基板，2 为门极绝缘膜，3 为门极结构。门极结构 3 成为在导电层上具有绝缘膜的门极帽层 4 的结构。在门极导电层中使用由金属硅化物 9 和多晶硅 10 组成的 2 层结构，在门极帽层 4 中使用氮化硅膜。5 为门极隔板，6 表示蚀刻终止层，在门极隔板 5 和蚀刻终止层 6 中使用氮化硅膜。7 表示绝缘膜，在绝缘膜 7 中使用氧化硅膜或 BPSG 膜等。

通过使用光掩模的干式蚀刻，除去绝缘膜 7，来形成接触孔。8 表示作为接触插塞的导电材的多晶硅膜。

为了形成接触插塞，由 CMP 除去多晶硅膜 8 的不要部分，进一步为了防止接触孔之间的短路，也需要除去一部分门极帽层 4。但是，由于在 CMP 后也需要残留门极帽层 4，因此，构成门极帽层 4 的氮化硅膜的研磨速度不能过快。由此，多晶硅膜和氮化硅膜的研磨速度比，即，多晶硅膜的研磨速度：氮化硅膜的研磨速度适宜为 5~50: 1。

用于除去门极帽层 4 的一部分、完全除去多晶硅膜 8 的不要部分的过研磨是在露出绝缘膜 7 的状态下进行的。这时，绝缘膜 7 的研磨速度如果快，则门极帽层 4 消失，研磨进行到门极导电层，导致装置成品率或可靠性降低。因此，构成绝缘膜 7 的氧化硅膜的研磨速度需要比构成门极帽层 4 的氮化硅的速度小

很多，变得需要几乎停止 CMP。但是，氧化硅膜如果不被完全研磨，反之会损害平坦性。因此，氧化硅膜的研磨速度为氮化硅膜的 $1/3 \sim 1/20$ 是适宜的。图 2 显示 CMP 后的半导体元件截面图。

在如图 1 所示的半导体元件中，多晶硅膜 8 的膜厚为 $100 \sim 400\text{nm}$ ，门极帽层 4 的膜厚为 $10 \sim 100\text{nm}$ 左右。这时，为了用一种研磨液实施 CMP，多晶硅膜的研磨速度为 $100 \sim 300\text{nm/分钟}$ ，氮化硅膜的研磨速度为 $5.0 \sim 30\text{nm/分钟}$ ，氧化硅膜的研磨速度为 $0.3 \sim 3\text{nm/分钟}$ 是适宜的，多晶硅膜和氮化硅膜的研磨速度比，即，多晶硅膜的研磨速度：氮化硅膜的研磨速度为 $5 \sim 50:1$ ，氮化硅膜和氧化硅膜的研磨速度比，即，氮化硅膜的研磨速度：氧化硅膜的研磨速度为 $3 \sim 20:1$ 是适宜的。

但是，在以往的技术中还没有相对于多晶硅膜、氮化硅膜、氧化硅膜，用一种研磨液就可以得到上述研磨速度和研磨速度比的研磨液。因此，需要使用 2 种研磨液进行 2 个阶段的 CMP 等方法，工艺成本增大成为大问题。

在美国专利申请公开第 2006/0105569 号说明书中记载有如下方法：在多晶硅膜的研磨速度：氮化硅膜的研磨速度：氧化硅膜的研磨速度为 $1:1:1 \sim 4:1:1$ 的 CMP 条件下，用 1 种研磨液进行 CMP 的方法。但是，该方法中氮化硅膜和氧化硅膜的研磨速度比，即，氮化硅膜的研磨速度：氧化硅膜的研磨速度小，是 $1:1$ ，因此认为氧化硅膜不能成为 CMP 停止层，难以控制研磨量。

在日本特开 2002-305167 号公报中提出了使用含聚乙烯亚胺和胆碱衍生物的研磨液的方法。该研磨液可以得到多晶硅膜的研磨速度为 600nm/分钟 、氧化硅膜的研磨速度为 15.2nm/分钟 、氮化硅膜的研磨速度为 33.4nm/分钟 。但是，该方法中氮化硅膜和氧化硅膜的研磨速度比，即，氮化硅膜的研磨速度：氧化硅膜的研磨速度小，是 $2.2:1$ ，因此认为氧化硅膜不能成为 CMP 停止层，难以控制研磨量。

在日本专利第 3457144 号公报中，公开了使用含碱性有机化合物的多晶硅研磨用组合物的方法。该方法中，虽然多晶硅膜和氧化硅膜的研磨速度比大，但是由于氮化硅膜的研磨速度迟缓，因此，不能用 1 种研磨液来实施接触插塞形成的 CMP。

在日本专利第 3190742 号公报中，公开了使用含磷酸的研磨剂来研磨氮化

硅膜的方法。该方法中，氮化硅膜的研磨速度为 120nm/分钟、氧化硅膜的研磨速度为 15nm/分钟，虽然氧化硅膜相对于氮化硅膜的研磨速度比十分小，但是多晶硅膜的研磨速度为 70nm/分钟，是慢的。因此，这种情况也不能用 1 种研磨液实施接触插塞形成的 CMP。

像这样在以往的技术中，还没有得到用 1 种研磨液就可以实施接触插塞形成的 CMP 的 CMP 研磨液。

本发明的课题为提供一种硅膜用 CMP 研磨液，可以用 1 种研磨液来实施用于由自对准方式形成接触插塞的 CMP，进一步提供一种能够降低半导体元件制造成本的硅膜用 CMP 研磨液。

发明内容

本发明涉及一种硅膜用 CMP 研磨液，通过使用阳离子性表面活性剂，来解决上述课题。另外，作为本发明的另一个方面，涉及一种硅膜用 CMP 研磨液，其含有研磨粒、阳离子性表面活性剂和水，调节 pH 到最适范围而成。

根据本发明的硅膜用 CMP 研磨液，对硅膜、氮化硅膜、氧化硅膜各膜可以以适当的研磨速度和研磨速度比来进行 CMP，因此可以用 1 种研磨液来进行用于半导体元件自对准接触插塞形成的 CMP。由此，可以降低半导体元件的制造成本。

附图说明

图 1 为表示 CMP 前的半导体元件的截面图。

图 2 为表示 CMP 后的半导体元件的截面图。

具体实施方式

以下，详述有关发明的具体实施方式。

就本发明的硅膜用 CMP 研磨液来说，作为其一个实施方式，是含有研磨粒、阳离子性表面活性剂和水的水的研磨液，对多晶硅膜或无定形硅膜等硅膜的 CMP 是有用的。

本发明中所使用的研磨粒可以举出二氧化硅、氧化铝、二氧化铈、氧化锆、氧化钛和氧化锆等。在这些研磨粒中优选为二氧化硅，特别是胶体二氧化硅，能够以低成本得到粒径小的研磨粒，从减少研磨伤痕的角度出发是优选的。

由于研磨伤痕的产生使 LSI 成品率降低，因此，越微细化的 LSI 对减少研

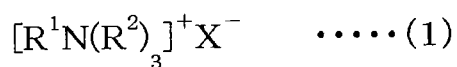
磨伤痕的要求也越严格。由此，作为研磨粒的平均粒径，CMP 研磨液制造前的研磨粒二次粒子的平均粒径优选为 5~150nm，更优选为 10~100nm。另外，CMP 研磨液制造后的研磨粒二次粒子的平均粒径优选为 5~200nm，更优选为 10~150nm。CMP 研磨液制造前后的研磨粒二次粒子的平均粒径偏离上述范围时，有容易产生研磨伤痕的可能性。在这里，CMP 研磨液制造后是指从 CMP 研磨液制造起大约经过 24 小时后。另外，研磨粒二次粒子的平均粒径可以由动态光散射法来测定。具体地，可以由贝克曼库尔特仪器制 (Beckman Coulter GmbH) 的亚微粒子分析仪 N5 等进行测定。

硅膜用 CMP 研磨液中的研磨粒的浓度优选为 0.1~10 重量%，更优选为 0.5~5 重量%。所述研磨粒的浓度如果不到 0.1 重量%，则会有硅膜的研磨速度变缓的倾向，如果超过 10 重量%，则会有容易产生研磨伤痕的倾向。

本发明中，通过使用阳离子性表面活性剂，可以得到硅膜的高研磨速度、氮化硅膜相对于氧化硅膜的充足的研磨速度比、以及硅膜相对于氮化硅膜的充足的研磨速度比。另外，为了得到这样的效果，最适 pH 为 6.0~8.0 的中性区域，通过使 pH 在上述范围内，氮化硅膜的研磨速度变得比氧化硅膜的研磨速度快，氮化硅膜的研磨速度相对于氧化硅膜的研磨速度比变大，变得容易提高氮化硅膜的研磨选择性。如果 pH 大于 8.0，则硅膜的研磨速度虽然变快，但是，由于氮化硅膜的研磨速度变得比氧化硅膜的研磨速度慢，因此结果得不到适当的研磨速度比。如果 pH 不到 6.0，则硅膜的研磨速度变慢，硅膜的研磨速度相对于氮化硅膜的研磨速度比变小。另外，在后面说明有关各个膜的优选研磨速度和优选研磨速度比。

作为在本发明中使用的阳离子性表面活性剂，只要是在分子内具有带有亲水部分和疏水部分的化学结构、亲水部分在 CMP 研磨液中成为正离子的表面活性剂，就没有特别的限制，例如可以举出脂肪族胺或其盐、脂肪族铵盐等。

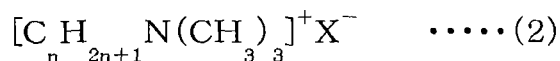
作为上述脂肪族铵盐，优选使用以下述通式 (1) 表示的化合物。



(式中， R^1 表示主链的碳原子数为 8~18 的 1 价烷基， R^2 各自独立地表示 1 价取代基。)

就上述通式(1)表示的脂肪族铵盐来说,具有作为 R^1 的1价烷基,从硅膜研磨速度和研磨液保存稳定性的角度出发, R^1 优选为主链碳原子数为8~18的1价烷基,更优选为主链碳原子数为10~16的1价烷基。如果所述碳原子数过小,则会有硅膜的研磨速度变缓的倾向,因此优选为8以上,更优选为10以上。如果所述碳原子数过大,则会有CMP研磨液稳定性变差的倾向,因此优选为18以下,更优选为16以下。在上述通式(1)中的X,只要能够形成与阳离子部分相对应的阴离子,就没有特别限制,例如可以举出Cl、Br、 NO_3 、 CH_3COO 、OH等。另外,上述通式(1)表示的脂肪族铵盐只要能够最终在CMP研磨液中成为以通式(1)表示的化合物即可,可以通过将在CMP研磨液中成为 $[\text{R}^1\text{N}(\text{R}^2)_3]^+$ 的物质和成为X的物质在水中混合而得到。使用像四乙基氢氧化铵这样的不具有长链烷基的季铵盐时,特别是在pH为6.0~8.0的中性区域,硅膜的研磨速度变慢,氧化硅膜的研磨速度变快。

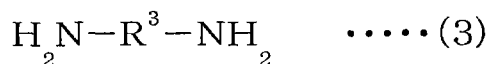
就上述通式(1)表示的脂肪族铵盐来说,从硅膜的研磨速度、硅膜相对于氮化硅膜的研磨速度比、氮化硅膜相对于氧化硅膜的研磨速度比的角度出发,更优选 R^2 为甲基的下述通式(2)表示的烷基三甲基铵。



(式中,n为8~18的整数。)

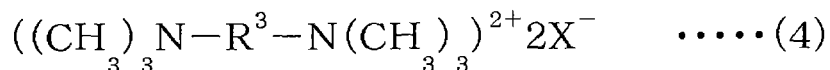
另外,作为以上述通式(1)表示的脂肪族铵盐,优选使用 R^1 是主链碳原子数为8~18的1价烷基、 R^2 中的一个与 R^1 相同而其它为甲基的二烷基二甲基铵,或 R^2 的一个为苄基而其它为甲基的烷基二甲基苄基铵。

作为上述脂肪胺或其盐,优选为单胺、二胺或它们的盐。作为脂肪族二胺,优选使用以下述通式(3)表示的化合物。



(式中, R^3 表示主链碳原子数为8~18的2价烷基。)

另外,作为脂肪族铵的盐,优选以下述通式(4)表示的三甲季铵化合物。



(式中, R^3 表示主链碳原子数为 8~18 的 2 价烷基。)

上述通式 (3) 或 (4) 表示的化合物, 可以得到与通式 (1) 表示的化合物同等的特性, 但从能够减少 CMP 研磨液起泡的角度出发, 是优异的。在所述通式 (3) 或 (4) 中, 如果 R^3 主链碳原子数过小则会有硅膜的研磨速度变缓的倾向, 因此优选为 8 以上, 更优选为 10 以上。如果所述碳原子数过大, 则会有 CMP 研磨液稳定性变差的倾向, 因此优选为 18 以下, 更优选为 16 以下。所述通式 (4) 中的 X, 只要是能够形成与阳离子部分相对应的阴离子, 就没有特别的限定, 例如可以举出 Cl、Br、 NO_3 、 CH_3COO 、OH 等。

作为本发明中使用的阳离子性表面活性剂的具体例子, 可以举出辛基三甲基溴化铵、癸基三甲基溴化铵、月桂基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基溴化铵等脂肪族铵盐, 辛胺、癸胺、月桂胺、1,8-二氨基辛烷、1,10-二氨基癸烷、1,12-二氨基十二烷、1,14-二氨基十四烷、1,16-二氨基十六烷等脂肪族胺, 辛基三甲季铵氯化物、癸基三甲季铵溴化物、十二烷基三甲季铵溴化物、十四烷基三甲季铵氯化物、十六烷基三甲季铵氯化物等三甲季铵化合物等。

硅膜用 CMP 研磨液中的阳离子性表面活性剂的浓度优选为 1~1000ppm, 更优选为 5~500ppm (ppm 全部为重量换算)。所述阳离子性表面活性剂的浓度不到 1ppm 时, 会有硅膜的研磨速度变慢, 硅膜的研磨速度相对于氮化硅膜的研磨速度比降低的倾向, 超过 1000ppm 时, 会有产生研磨粒的凝集, CMP 研磨液的保存稳定性恶化的倾向。

本发明中, 通过添加阳离子性表面活性剂, 在 pH6.0~8.0 的中性区域内, 可以达到硅膜的高研磨速度和氧化硅膜的低研磨速度, 可以得到适宜的硅膜研磨速度与氮化硅膜研磨速度的比, 以及氧化硅膜研磨速度与氮化硅膜研磨速度的比。

本发明的硅膜用 CMP 研磨液是研磨粒在水中分散成浆液状而成。水的混合量相对于所述各种成分的总量为余量。

硅膜用 CMP 研磨液的 pH 为 6.0~8.0, 优选为 6.2~7.8。本发明的硅膜用 CMP 研磨液在 pH 为 6.0~8.0 的区域中, pH 越低, 氮化硅膜研磨速度变得越快, 相反地, 硅膜的研磨速度和氧化硅膜的研磨速度的变化小。由此, 通过调

节 pH, 可以容易地调节各研磨膜的研磨速度比。所述硅膜用 CMP 研磨液的 pH 不到 6.0 时, 硅膜的研磨速度变慢, 而氮化硅膜的研磨速度变快, 因此得不到适宜的研磨速度比。所述 pH 超过 8.0 时, 氮化硅膜的研磨速度变得比氧化硅膜的研磨速度慢, 得不到适宜的研磨速度比。CMP 研磨液的 pH 可以通过使用 pH 测量仪来测定。

对于硅膜用 CMP 研磨液的 pH 调节, 可以根据需要使用适宜的酸、碱。作为酸, 没有特别的限制, 可以使用盐酸、硝酸、硫酸等无机酸, 乙二酸、醋酸、苹果酸等有机酸。作为碱, 也没有特别的限制, 可以使用氨、胺、季铵碱、氢氧化钾等。所述酸或碱的混合量可以适宜地选择, 通常相对于硅膜用 CMP 研磨液为 1~1000ppm。

就上述专利第 3457144 号公报中公开的含有碱性有机化合物的研磨液来说, 虽然可以得到硅膜的高研磨速度和氧化硅膜的低研磨速度, 但是 pH 如果不到 6.0, 硅膜的研磨速度变慢, pH 如果超过 8, 氮化硅膜的研磨速度变慢, 得不到适宜的研磨速度比。

本发明的硅膜用 CMP 研磨液, 由于阳离子性表面活性剂和用于 pH 调节用途而使用的酸或碱的添加量是微量的, 因此不容易产生研磨粒的凝集, 保持稳定性优异。

另外, 本发明的硅膜用 CMP 研磨液, 即使浓缩 CMP 研磨液的成分也是稳定的, 因此也可以采用在使用时进行稀释来使用的方法。由此, 可以进一步降低 CMP 研磨液的成本。

在由自对准方式形成接触插塞时的硅膜 CMP 工序中, 需要根据硅膜、氮化硅膜、氧化硅膜的各膜厚度, 来调节研磨条件以得到各膜的适宜研磨速度和研磨速度比。但是, 认为各膜的研磨速度根据膜质、研磨垫种类、研磨装置种类等各种各样的因素而变化。相对于这些因素, 由于能够通过研磨压力或研磨平台的旋转数等研磨条件来调节的范围受到限制, 因此, 仅通过研磨条件的优化, 很难得到各膜的适宜研磨速度和研磨速度比。因此, 通过 CMP 研磨液来调节研磨速度和研磨速度比是必须的。

就本发明的硅膜用 CMP 研磨液来说, 通过 pH 的调节, 可以在将硅膜的研磨速度和氧化硅膜的研磨速度保持为几乎恒定的同时, 只调节氮化硅膜的研

磨速度，因此，各膜的研磨速度比的调节变得容易，可以容易地达到适宜的研磨速度和研磨速度比。

然后，说明有关使用本发明的硅膜用 CMP 研磨液时，各膜的适宜研磨速度。硅膜的研磨速度 $R(\text{pSi})$ 优选为 100nm/分钟以上，更优选为 100~300nm/分钟，特别优选为 110~250nm/分钟。如果所述硅膜的研磨速度 $R(\text{pSi})$ 不到 100nm/分钟，研磨时间变长，因此生产性降低，如果超过 300nm/分钟，则会有由于过度研磨而平坦性恶化的倾向。氮化硅膜的研磨速度 $R(\text{SiN})$ 优选为 5.0~30nm/分钟，更优选为 5.0~20nm/分钟。如果所述氮化硅膜的研磨速度 $R(\text{SiN})$ 不到 5.0nm/分钟，则有必要增加氮化硅膜的研磨时间，因此会有生产性降低的倾向，如果超过 30nm/分钟，则会有由于过度研磨而平坦性恶化的倾向。氧化硅膜的研磨速度 $R(\text{SiO}_2)$ 优选为 0.3~3nm/分钟，更优选为 0.3~2.5nm/分钟。所述氧化硅膜的研磨速度 $R(\text{SiO}_2)$ 不到 0.3nm/分钟时，由于难于研磨硅膜表面的自然氧化膜，有硅膜的研磨时间变长，降低生产性的倾向，超过 3nm/分钟时，由于过度研磨会有平坦性恶化的倾向。

另外，使用本发明的硅膜用 CMP 研磨液时，各膜的适宜研磨速度比优选同时满足下述式 (5) 和 (6) 两者。

$$R(\text{pSi})/R(\text{SiN}) > 5 \quad \dots\dots(5)$$

$$R(\text{SiN})/R(\text{SiO}_2) > 2 \quad \dots\dots(6)$$

上述式 (5) 表示硅膜研磨速度相对于氮化硅膜研磨速度的比， $R(\text{pSi})/R(\text{SiN})$ 的值优选为大于 5，更优选为大于 5 且小于等于 50，特别优选为 9 以上且 50 以下。所述 $R(\text{pSi})/R(\text{SiN})$ 的值为 5 以下时，为了除去不要的多晶硅膜而进行过研磨时，会有氮化硅膜被过度研磨，平坦性降低的倾向。上述式 (6) 表示氮化硅膜研磨速度相对于氧化硅膜研磨速度的比， $R(\text{SiN})/R(\text{SiO}_2)$ 的值优选为大于 2，更优选为大于 2 且小于等于 20，特别优选为 2.5 以上且 20 以下。所述 $R(\text{SiN})/R(\text{SiO}_2)$ 的值为 2 以下时，会有平坦性恶化的倾向。

使用本发明硅膜用 CMP 研磨液的 CMP 研磨方法是：使用上述本发明的硅膜用 CMP 研磨液，对形成有含硅膜、氮化硅膜和氧化硅膜的被研磨膜的基板进行研磨。作为研磨对象的被研磨膜为硅膜、氮化硅膜和氧化硅膜，这些各

自的膜可以是单层，也可以是叠层。本发明中硅膜为多晶硅膜或无定形硅膜。

作为基板，可以举出半导体装置制造中涉及的基板，例如在形成了电路元件和布线图形的阶段的半导体基板、形成了电路元件的阶段的半导体基板等半导体基板上形成有绝缘层的基板等。

被研磨膜的研磨通过化学机械研磨来进行，具体是，在将形成有被研磨面的基板按压在研磨平台的研磨布（垫）上的状态下，一边供给本发明的硅膜用 CMP 研磨液，一边相对地移动研磨平台和基板，从而来研磨被研磨面。

作为进行研磨的装置，例如由研磨布进行研磨时，可以使用具有基座和平台的一般研磨装置，该基座能够保持被研磨的基板，该平台与可改变旋转数的发动机等连接且粘贴有研磨布。例如可以使用应用材料公司（Applied Materials, Inc.）制的研磨装置米勒（Mirra）。

作为研磨布，可以使用一般的无纺布、发泡聚氨酯、多孔质氟树脂等，但没有特别限制。对研磨条件没有限制，但平台的旋转速度优选为 130rpm 以下以使基板不飞出。具有被研磨面的基板向研磨布按压的压力（研磨压力）优选为 3~60kPa，为了满足 CMP 速度的被研磨面内均匀性和图形平坦性，更优选为 6~40kPa。

在进行研磨期间，用泵等连续地将硅膜用 CMP 研磨液供给研磨布。硅膜用 CMP 研磨液的供给量没有限制，优选研磨布的表面经常被硅膜用 CMP 研磨液覆盖。

优选将研磨结束后的基板在流水中充分洗净后，使用自旋干燥机等抖落附着在基板上的水滴后，进行干燥。为了将研磨布表面状态经常保持在同一个状态下进行 CMP，优选在研磨前加入研磨布调整工序。例如，使用带有金刚砂粒子的修整器，用至少含水的液体进行研磨布的调整。然后，实施本发明的 CMP 研磨工序，优选进一步加入基板清洗工序。

使用本发明的硅膜用 CMP 研磨液进行具有如图 1 所示截面的半导体元件的 CMP 时，多晶硅膜 8 被研磨后，门极帽层 4 和绝缘层 7 露出。之后，进行适当的过研磨。使用本发明的硅膜用 CMP 研磨液的 CMP 中，由于多晶硅膜 8 的研磨速度、门极帽层 4 的研磨速度、绝缘膜 7 的研磨速度、多晶硅膜 8 的研磨速度相对于门极帽层 4 研磨速度的比、门极帽层 4 的研磨速度相对于绝缘膜

7 的研磨速度的比分别是适宜的，因此，如图 2 所示，不会露出门极导电层，而可以除去门极帽层 4 的一部分，可以完全除去不要的多晶硅膜 8。因此，通过使用一种研磨液的 CMP，就可以得到良好平坦性和被研磨面内均匀性，半导体元件制造成本的降低、成品率的提高、可靠性的提高是可能的。

实施例

以下，说明本发明实施例。本发明不受这些实施例的限制。

实施例 1~15

实施例 1~15 为，混合水、胶体二氧化硅和表 1 或 2 所示的阳离子性表面活性剂后，添加苹果酸调节成表 1 或 2 的 pH，制成 CMP 研磨液。pH 用 pH 测量仪（东亚 DKK 株式会社制的型号 HM-21P）测定。具体来说，使用标准缓冲液（邻苯二甲酸盐 pH 缓冲液 pH: 4.01 (25℃)、中性磷酸盐 pH 缓冲液 pH6.86 (25℃)、硼酸盐标准液 pH: 9.18 (25℃)），进行 3 点校正后，在 CMP 研磨液中放入电极，经过 10 分钟以上，测定稳定后的值。

CMP 研磨液中的胶体二氧化硅的浓度为 3 重量%。胶体二氧化硅的二次粒子平均粒径在 CMP 研磨液制造前为 10nm 左右，研磨液制造后为 20nm 左右，该平均粒径在研磨液制造后室温放置 1 个月后，几乎无变化。平均粒径使用亚微粒子分析仪 N5（贝克曼库尔特仪器公司制）来测定。

就 CMP 研磨液中的阳离子性表面活性剂的浓度来说，实施例 1~13 为 100ppm，实施例 14 和 15 为 40ppm（ppm 全部为重量换算）。另外，为了使 CMP 研磨液的 pH 为表 1 或 2 的值而使用的苹果酸的混合量在 CMP 研磨液中为 5~100ppm 之间。

使用形成有多晶硅膜、氮化硅膜、氧化硅膜的以下所示的各晶片，一边将上述实施例 1~15 的各 CMP 研磨液滴到粘贴在平台上的研磨垫上，一边在下述所示研磨条件下进行 CMP 处理。用光干涉膜厚计测定 CMP 处理前后的各膜厚，从该膜厚差和研磨时间算出研磨速度。其结果示于表 1 或 2 中。

晶片

作为多晶硅膜的 CMP 用晶片，使用的是在直径（ ϕ ）为 8 英寸的硅晶片上形成 100nm 的氧化硅膜后，通过 CVD（Chemical Vapor Deposition）形成有 500nm 的多晶硅膜的晶片。

作为氮化硅膜的 CMP 用晶片，使用的是在直径（ ϕ ）为 8 英寸的硅晶片上通过 CVD 形成有 200nm 的氮化硅膜的晶片。

作为氧化硅膜的 CMP 用晶片，使用的是在直径（ ϕ ）为 8 英寸的硅晶片上通过等离子 CVD 形成有 500nm 的氧化硅膜的晶片。

研磨条件

研磨装置：平台尺寸 600mm ϕ ，旋转型

研磨垫：发泡聚氨酯树脂

垫片沟槽：同心圆状

研磨压力：210hPa

晶片基板的旋转数：80min⁻¹

研磨平台的旋转数：80min⁻¹

研磨液流量：200ml/min

研磨时间：每个膜 1 分钟

表 1

		实施例						
		1	2	3	4	5	6	7
阳离子性表面活性剂	pH	辛基三甲基 溴化铵	辛基三甲基 溴化铵	癸基三甲基 溴化铵	月桂基三甲基 氯化铵	月桂基三甲基 氯化铵	月桂基三甲基 氯化铵	十四烷基三甲基 氯化铵
	研磨速度 (nm/分钟)	6.9	6.6	6.9	7.2	6.9	6.6	6.9
		160	150	220	200	200	180	190
研磨速度比	多晶硅膜/ 氮化硅膜/ 氧化硅膜	8	15	12	6	13	20	12
		2.0	2.5	2.0	1.3	1.4	1.6	1.2
	多晶硅膜/ 氮化硅膜/ 氧化硅膜	20.0	10.0	18.3	33.3	15.4	9.0	15.8
		4.0	6.0	6.0	4.6	9.3	12.5	10.0

表 2

		实施例														
		8	9	10	11	12	13	14	15							
阳离子性表面活性剂	pH	十六烷基三 甲基氯化铵	十八烷基三 甲基氯化铵	十八烷基三 甲基氯化铵	十八烷基三 甲基氯化铵	辛胺	癸胺	癸基三甲基 溴化物	1,10-二氨基 癸烷							
	研磨速度 (nm/分钟)	6.9	7.2	6.9	6.6	6.9	6.9	6.9	6.9							
		180	170	170	150	110	150	240	170							
研磨速度比	多晶硅膜/ 氮化硅膜/ 氧化硅膜	11	6	10	19	5	8	13	7							
		1.0	1.5	1.8	2.0	2.0	2.0	1.8	2.0							
	多晶硅膜/ 氮化硅膜/ 氧化硅膜	16.4	28.3	17.0	7.9	22.0	18.8	18.5	24.3							
		11.0	4.0	5.6	9.5	2.5	4.0	7.2	3.5							

如表 1 或 2 所示, 实施例 1~15 的任何一个, 在多晶硅膜的研磨速度、氮化硅膜的研磨速度、氧化硅膜的研磨速度、多晶硅膜研磨速度相对于氮化硅膜研磨速度的比、氮化硅膜研磨速度相对于氧化硅膜研磨速度的比方面, 都可以得到良好的值。另外, 可知如果减小 pH 则氮化硅膜的研磨速度变慢, 因此通过调节 pH, 可以调节氮化硅膜的研磨速度。使用 BPSG 代替氧化硅膜时, 虽然研磨速度预测最大增加到 2 倍左右, 但是从本发明的结果来看, 即使是使用 BPSG 的情况, 本发明的 CMP 研磨液也是可以适用的。

比较例 1

使用四甲基氢氧化铵代替阳离子性表面活性剂, 添加后使 CMP 研磨液中四甲基氢氧化铵的浓度为 100ppm, 添加苹果酸使 pH 为 7.2, 除此以外, 与实施例同样地制造 CMP 研磨液, 测定各膜的研磨速度。结果示于表 3 中。

比较例 2

使用四甲基氢氧化铵代替阳离子性表面活性剂, 添加后使 CMP 研磨液中四甲基氢氧化铵的浓度为 100ppm, 添加苹果酸使 pH 为 6.9, 除此以外, 与实施例同样地制造 CMP 研磨液, 测定各膜的研磨速度。结果示于表 3 中。

比较例 3

使用月桂基三甲基氯化铵作为阳离子性表面活性剂, 添加后使 CMP 研磨液中月桂基三甲基氯化铵的浓度为 100ppm, 添加苹果酸使 pH 为 5.7, 除此以外, 与实施例同样地制造 CMP 研磨液, 测定各膜的研磨速度。结果示于表 3 中。

比较例 4

使用月桂基三甲基氯化铵作为阳离子性表面活性剂, 添加后使 CMP 研磨液中月桂基三甲基氯化铵的浓度为 100ppm, 添加四甲基氢氧化铵使 pH 为 8.3, 除此以外, 与实施例同样地制造 CMP 研磨液, 测定各膜的研磨速度。结果示于表 3 中。

表 3

		比较例			
		1	2	3	4
添加剂		四甲基 氢氧化铵	四甲基 氢氧化铵	月桂基 三甲基氯化铵	月桂基 三甲基氯化铵
pH		7.2	6.9	5.7	8.3
研磨速度 (nm/分钟)	多晶硅膜	80	70	80	220
	氮化硅膜	8.0	12.0	25.0	0.9
	氧化硅膜	6.0	6.0	2.0	1.2
研磨速度比	多晶硅膜/ 氮化硅膜	10.0	5.8	3.2	244.4
	氮化硅膜/ 氧化硅膜	1.3	2.0	12.5	0.8

如表 3 所示，不使用阳离子性表面活性剂的比较例 1 和 2，与实施例 1~15 相比，多晶硅膜的研磨速度变慢，氧化硅膜的研磨速度变快。从这些结果可知，不使用阳离子性表面活性剂的 CMP 研磨液不能得到各膜的适宜研磨速度和研磨速度比。CMP 研磨液的 pH 低的比较例 3 中，多晶硅膜的研磨速度慢，多晶硅膜研磨速度相对于氮化硅膜研磨速度的比不充分。CMP 研磨液的 pH 高的比较例 4 中，氮化硅膜的研磨速度变得比氧化硅膜的研磨速度慢。从这些结果可知，CMP 研磨液的 pH 不到 6.0 或大于 8.0 时，不能得到 3 种类型的膜的适宜研磨速度和研磨速度比。

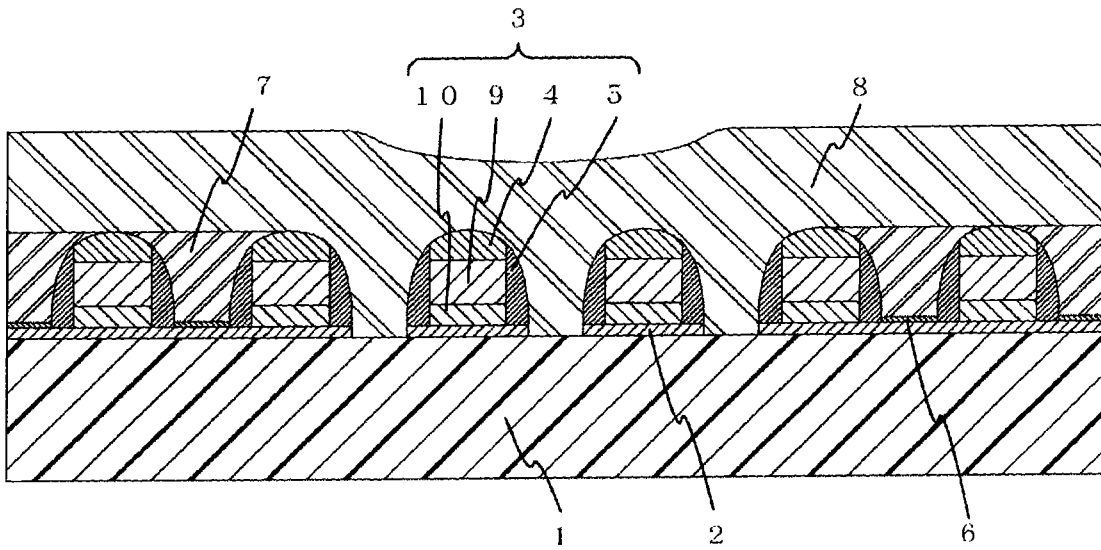


图 1

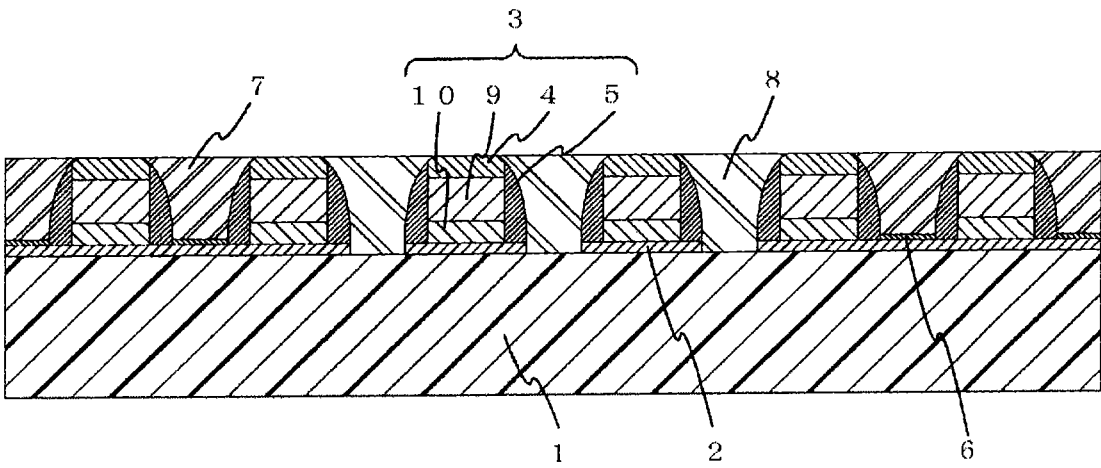


图 2