

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4604727号
(P4604727)

(45) 発行日 平成23年1月5日(2011.1.5)

(24) 登録日 平成22年10月15日(2010.10.15)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 L	21/304	(2006.01)	HO 1 L	21/304	6 2 2 D
B 2 4 B	37/00	(2006.01)	B 2 4 B	37/00	H
CO 9 K	3/14	(2006.01)	CO 9 K	3/14	5 5 0 D

請求項の数 15 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2005-7241 (P2005-7241)	(73) 特許権者	000004455
(22) 出願日	平成17年1月14日(2005.1.14)		日立化成工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2004-96773 (P2004-96773) の分割		東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
原出願日	平成11年12月22日(1999.12.22)	(74) 代理人	100086494
(65) 公開番号	特開2005-123650 (P2005-123650A)		弁理士 徳高 哲夫
(43) 公開日	平成17年5月12日(2005.5.12)	(72) 発明者	赤堀 聡彦
審査請求日	平成17年1月14日(2005.1.14)		茨城県下館市大字小川1500番地 日立 化成工業株式会社 総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平10-368355	(72) 発明者	芦沢 實之助
(32) 優先日	平成10年12月25日(1998.12.25)		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 山崎事業所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	平井 圭三
			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 山崎事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 CMP研磨剤用添加液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

被研磨膜を形成した基板を研磨定盤の研磨布に押しあて加圧し、CMP研磨剤を被研磨膜と研磨布との間に供給しながら、基板と研磨定盤を動かして被研磨膜を研磨する基板の研磨方法において、

前記CMP研磨剤が、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と、1重量%以上の分散剤及び水を含む添加液とを別々に用意し、研磨時に両者を混合して調製されたものである基板の研磨方法に使用される、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であって、

前記酸化セリウムスラリー及び前記添加液のそれぞれに含まれる分散剤が高分子分散剤であり、

該高分子分散剤が、アクリル酸アンモニウム塩を共重成分とする重合体及びポリアクリル酸アンモニウム塩から選択される少なくとも一種である酸化セリウムスラリー。

【請求項2】

前記混合は、添加液と酸化セリウムスラリーとを別々に研磨定盤上に供給して研磨定盤上で混合するか、又は、研磨直前に添加液と酸化セリウムスラリーとを混合するものである、請求項1記載の酸化セリウムスラリー。

【請求項3】

前記被研磨膜は、酸化珪素膜及び窒化珪素膜を含み、

前記酸化セリウムスラリーは、研磨時に前記添加液と混合することで、前記CMP研磨

10

20

剤の酸化珪素膜研磨速度 / 窒化珪素膜研磨速度を 10 以上にすることができる請求項 1 又は 2 記載の酸化セリウムスラリー。

【請求項 4】

pH が 6 ~ 10 である請求項 1 ~ 3 何れか記載の酸化セリウムスラリー。

【請求項 5】

酸化セリウムスラリー及び添加液のそれぞれに含まれる分散剤の重量平均分子量が 10,000 ~ 40,000 である請求項 1 ~ 4 何れか記載の酸化セリウムスラリー。

【請求項 6】

酸化セリウムスラリー及び添加液のそれぞれに含まれる分散剤の分子量分布（重量平均分子量 / 数平均分子量）が 1.005 ~ 1.300 である請求項 1 ~ 5 何れか記載の酸化セリウムスラリー。

10

【請求項 7】

酸化セリウムスラリー及び添加液のそれぞれに含まれる分散剤の塩を構成していないフリーのアンモニアの割合が 10 モル% 以下である請求項 1 ~ 6 何れか記載の酸化セリウムスラリー。

【請求項 8】

被研磨膜を形成した基板を研磨定盤の研磨布に押しあて加圧し、CMP 研磨剤を被研磨膜と研磨布との間に供給しながら、基板と研磨定盤を動かして被研磨膜を研磨する基板の研磨方法において、

前記 CMP 研磨剤が、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と分散剤及び水を含む添加液とを別々に用意し、研磨時に両者を混合して調製されたものである基板の研磨方法に使用される、1 重量% 以上の分散剤及び水を含む添加液であり、

20

前記酸化セリウムスラリー及び前記添加液のそれぞれに含まれる分散剤が高分子分散剤であり、

該高分子分散剤が、アクリル酸アンモニウム塩を共重成分とする重合体及びポリアクリル酸アンモニウム塩から選択される少なくとも一種である、添加液。

【請求項 9】

前記混合は、添加液と酸化セリウムスラリーとを別々に研磨定盤上に供給して研磨定盤上で混合するか、又は、研磨直前に添加液と酸化セリウムスラリーとを混合するものである、請求項 8 記載の添加液。

30

【請求項 10】

前記被研磨膜は、酸化珪素膜及び窒化珪素膜を含み、

前記添加液は、研磨時に前記酸化セリウムスラリーと混合することで、前記 CMP 研磨剤の酸化珪素膜研磨速度 / 窒化珪素膜研磨速度を 10 以上にすることができる請求項 8 又は 9 記載の添加液。

【請求項 11】

25 における粘度が 1.20 ~ 2.50 mPa · s である請求項 8 ~ 10 何れか記載の添加液。

【請求項 12】

pH が 4 ~ 8 である請求項 8 ~ 11 何れか記載の添加液。

40

【請求項 13】

酸化セリウムスラリー及び添加液のそれぞれに含まれる分散剤の重量平均分子量が 10,000 ~ 40,000 である請求項 8 ~ 12 何れか記載の添加液。

【請求項 14】

酸化セリウムスラリー及び添加液のそれぞれに含まれる分散剤の分子量分布（重量平均分子量 / 数平均分子量）が 1.005 ~ 1.300 である請求項 8 ~ 13 何れか記載の添加液。

【請求項 15】

酸化セリウムスラリー及び添加液のそれぞれに含まれる分散剤の塩を構成していないフリーのアンモニアの割合が 10 モル% 以下である請求項 8 ~ 14 何れか記載の添加液。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体素子製造技術に使用されるCMP研磨剤用添加液に関し、より詳しくは、基板表面の平坦化工程、特に、層間絶縁膜の平坦化工程、シャロー・トレンチ分離の形成工程等において使用されるCMP研磨剤用添加液に関する。

【背景技術】

【0002】

現在の超々大規模集積回路では、実装密度を高める傾向にあり、種々の微細加工技術が研究、開発されている。既に、デザインルールは、サブハーフミクロンのオーダーになっている。このような厳しい微細化の要求を満足するために開発されている技術の一つにCMP（ケミカルメカニカルポリッシング）技術がある。この技術は、半導体装置の製造工程において、露光を施す層を完全に平坦化し、露光技術の負担を軽減し、歩留まりを安定させることができるため、例えば、層間絶縁膜の平坦化、シャロー・トレンチ分離等を行う際に必須となる技術である。

【0003】

従来、半導体装置の製造工程において、プラズマ-CVD（Chemical Vapor Deposition、化学的蒸着法）、低圧-CVD等の方法で形成される酸化珪素絶縁膜等無機絶縁膜層を平坦化するためのCMP研磨剤として、コロイダルシリカ系の研磨剤が一般的に検討されていた。コロイダルシリカ系の研磨剤は、シリカ粒子を四塩化珪酸を熱分解する等の方法で粒成長させ、pH調整を行って製造している。しかしながら、このような研磨剤は無機絶縁膜の研磨速度が十分な速度をもたず、実用化には低研磨速度を改善する必要があるという技術課題があった。

【0004】

デザインルール0.5 μ m以上の世代では、集積回路内の素子分離にLOCOS（シリコン局所酸化）が用いられていた。その後さらに加工寸法が微細化すると素子分離幅の狭い技術が要求され、シャロー・トレンチ分離が用いられつつある。シャロー・トレンチ分離では、基板上に成膜した余分の酸化珪素膜を除くためにCMPが使用され、研磨を停止させるために、酸化珪素膜の下に研磨速度の遅いストップ膜が形成される。ストップ膜には窒化珪素などが使用され、酸化珪素膜とストップ膜との研磨速度比が大きいことが望ましい。従来のコロイダルシリカ系の研磨剤は、上記の酸化珪素膜とストップ膜の研磨速度比が3程度と小さく、シャロー・トレンチ分離用としては実用に耐える特性を有していなかった。

一方、フォトリソマスクやレンズ等のガラス表面研磨剤として、酸化セリウム研磨剤が用いられている。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、したがって、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。しかしながら、ガラス表面研磨用酸化セリウム研磨剤にはナトリウム塩を含む分散剤を使用しているため、そのまま半導体用研磨剤として適用することはできない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、酸化珪素絶縁膜等の被研磨面を、傷なく、高速に研磨することが可能なCMP研磨剤を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記の発明に加えて、酸化珪素絶縁膜等の被研磨面を、被研磨面にナトリウムイオン等のアルカリ金属汚染をせずに、傷なく、高速に研磨することが可能なCMP研磨剤を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記の発明に加えて、酸化珪素絶縁膜研磨速度と窒化珪素絶縁膜研磨速度の比を大きくすることができるCMP研磨剤を提供することにある。

本発明の他の目的は、酸化珪素絶縁膜等の被研磨面を、被研磨面にナトリウムイオン等のアルカリ金属汚染をせずに、傷なく、高速に研磨することが可能で、酸化セリウムスラ

10

20

30

40

50

リーの保存安定性を改良したCMP研磨剤を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記の発明に加えて、酸化珪素絶縁膜等の被研磨面を、被研磨面にナトリウムイオン等のアルカリ金属汚染をせずに、傷なく、高速に研磨することが可能で、酸化珪素絶縁膜研磨速度と窒化珪素絶縁膜研磨速度の比を50以上にするCMP研磨剤を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記のCMP研磨剤において保存安定性を改良するために用いられるCMP研磨剤用添加液を提供することにある。

本発明の他の目的は、基板の被研磨面の平坦性を改良するために用いられるCMP研磨剤用添加液を提供することにある。

本発明の他の目的は、基板の被研磨面を、傷なく、研磨することが可能な基板の研磨方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、酸化珪素絶縁膜等の被研磨面を、傷なく、高速に研磨することが可能で、酸化珪素膜研磨速度と窒化珪素膜研磨速度の比率を50以上にできる基板の研磨方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、次のものに関する。

(1) 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並びに分散剤と水を含む添加液からなるCMP研磨剤。

(2) 酸化セリウムスラリー及び添加液のそれぞれに含まれる分散剤が、高分子分散剤であり、アクリル酸アンモニウム塩を共重成分とした重合体である(1)のCMP研磨剤。

(3) 酸化セリウムスラリー及び添加液のそれぞれに含まれる分散剤が、高分子分散剤であり、ポリアクリル酸アンモニウム塩又はポリアクリル酸アミン塩である(1)のCMP研磨剤。

(4) 高分子分散剤の重量平均分子量が100~50,000である(2)又は(3)のCMP研磨剤。

(5) 酸化セリウムスラリー中の分散剤の含有量が酸化セリウム粒子100重量部に対して0.01~2.0重量部で、酸化セリウム粒子の含有量が酸化セリウムスラリーに対して0.3~40重量%である(1)のCMP研磨剤。

(6) 酸化セリウムスラリーのpHが6~10である(1)~(5)のいずれかのCMP研磨剤。

(7) 酸化珪素膜研磨速度と窒化珪素膜研磨速度の比が50以上である(1)~(6)いずれかのCMP研磨剤。

(8) 分散剤と水を含むCMP研磨剤用添加液。

(9) 分散剤の含有量が1~10重量%である(8)のCMP研磨剤用添加液。

(10) 分散剤がポリアクリル酸アンモニウム塩又はポリアクリル酸アミン塩である(9)のCMP研磨剤用添加液。

(11) ポリアクリル酸アンモニウム塩又はポリアクリル酸アミン塩が重量平均分子量が1,000~100,000である(9)のCMP研磨剤用添加液。

(12) ポリアクリル酸アンモニウム塩又はポリアクリル酸アミン塩の分子量分布が(重量平均分子量/数平均分子量)が1.005~1.300である(11)のCMP研磨剤用添加液。

(13) ポリアクリル酸アンモニウム塩又はポリアクリル酸アミン塩の塩を構成していないフリーのアンモニア又はアミンの割合が10モル%以下である(10)のCMP研磨剤用添加液。

(14) 添加液のpHが4~8である(10)のCMP研磨剤用添加液。

(15) 添加液の粘度が1.20~2.50mPa·sである(10)のCMP研磨剤用添加液。

(16) 被研磨膜を形成した基板を研磨定盤の研磨布に押しあて加圧し、(1)~(7)

10

20

30

40

50

のいずれかのCMP研磨剤を被研磨膜と研磨布との間に供給しながら、基板と研磨定盤を動かして被研磨膜を研磨することを特徴とする基板の研磨方法。

(17)少なくとも酸化珪素膜又は窒化珪素膜が形成された基板を研磨する(16)の基板の研磨方法。

【発明の効果】

【0007】

本発明のCMP研磨剤は、酸化珪素膜等の被研磨面を、傷なく、高速に研磨することに優れ、半導体素子製造技術に使用される研磨方法、特にシャロー・トレンチ分離用の基板の研磨方法に好適である。

本発明のCMP研磨剤は、また、被研磨面にナトリウムイオン等のアルカリ金属汚染をしない点、酸化珪素膜研磨速度/窒化珪素膜研磨速度の比を大きくすることができる点に優れる。

本発明のCMP研磨剤は、酸化セリウムスラリーの保存安定性を改善することができ、半導体素子製造技術に使用される研磨方法に好適である。

本発明の基板の研磨方法は、酸化珪素膜等の被研磨面を、傷なく、高速に研磨することに優れ、半導体素子製造技術に使用される研磨方法に好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

一般に酸化セリウムは、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、しゅう酸塩のセリウム化合物を酸化することによって得られる。TEOS-CVD法等で形成される酸化珪素膜の研磨に使用する酸化セリウム研磨剤は、一次粒子径が大きく、単結晶の酸化セリウム粒子が用いられているが、研磨傷が入りやすい傾向がある。そこで、本発明で用いる酸化セリウム粒子は、その製造方法を限定するものではないが、5nm以上300nm以下の単結晶の粒子が集合した多結晶であることが好ましい。また、半導体チップ研磨に使用することから、アルカリ金属及びハロゲン類の含有率は酸化セリウム粒子中10ppm以下に抑えることが好ましい。

【0009】

本発明において、酸化セリウム粉末を作製する方法として焼成または過酸化水素等による酸化法が使用できる。焼成温度は350以上900以下が好ましい。このときの原料としては、炭酸セリウムが好ましい。

【0010】

上記の方法により製造された酸化セリウム粒子は凝集しているため、機械的に粉碎することが好ましい。粉碎方法として、ジェットミル等による乾式粉碎や遊星ビーズミル等による湿式粉碎方法が好ましい。

【0011】

本発明における酸化セリウムスラリーは、例えば、上記の特徴を有する酸化セリウム粒子と酸化セリウム粒子の水への分散剤と水からなる組成物を分散させることによって得られる。ここで、酸化セリウム粒子の含有量に制限はないが、分散液の取り扱いやすさから0.3~40重量%が好ましく、0.5~20重量%の範囲がより好ましい。また、酸化セリウムスラリーと添加液を混合したときのCMP研磨剤中の酸化セリウム粒子の含有量は、0.01~10重量%が好ましく、0.1~5重量%がより好ましい。

【0012】

分散剤としては、高分子分散剤、水溶性陰イオン性界面活性剤、水溶性非イオン性界面活性剤、水溶性陽イオン性界面活性剤及び水溶性両性界面活性剤から選ばれる1種又は2種以上の化合物が使用される。半導体チップ研磨に使用することから、分散剤中のナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属及びハロゲン、イオウの含有率は10ppm以下に抑えることが好ましい。

【0013】

高分子分散剤としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸の重合体又はそのアンモニウム塩、アミン塩；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等

10

20

30

40

50

の不飽和カルボン酸と、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸アルキル、アクリル酸ヒドロキシエチル等のアクリル酸ヒドロキシアルキル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸アルキル、メタクリル酸ヒドロキシエチル等のメタクリル酸ヒドロキシアルキル、酢酸ビニル、ビニルアルコール等の共重合性単量体との共重合体、そのアンモニウム塩又はアミン塩等がある。これらの重合体又は共重合体において不飽和カルボン酸は重合前にアンモニウム塩とされていてもよい。また、これらの重合体又は共重合体において不飽和カルボン酸の割合は、1～100モル%であることが好ましく、特に、10～100モル%であることが好ましい。

【0014】

分散剤としては、アクリル酸アンモニウム塩を共重合成分とした重合体、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸アミン塩が好ましい。ポリアクリル酸アンモニウム又はポリアクリル酸アミン塩の重量平均分子量は、好ましくは1,000～100,000、より好ましくは3,000～60,000、さらに好ましくは10,000～40,000である。重量平均分子量が1,000未満であると酸化セリウム粒子が凝集する傾向があり、100,000を超えると研磨速度比が低下する傾向がある。また、ポリアクリル酸アンモニウム又はポリアクリル酸アミン塩の分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）は、好ましくは1.005～1.300、より好ましくは1.100～1.250、さらに好ましくは1.150～1.200である。分子量分布が1.005未満であると、酸化セリウム粒子が凝集する傾向があり、1.300を超えると研磨速度比が低下する傾向がある。なお、重量平均分子量及び数平均分子量は標準ポリスチレンの検量線を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したものをを用いる。

【0015】

ポリアクリル酸アンモニウム又はポリアクリル酸アミン塩は、ポリアクリル酸と、そのカルボキシル基と等モルのアンモニア又はアミンと混合し、中和反応させて得られるが、塩を形成していないフリーのアンモニア又はアミンの割合が10モル%以下のもの（換言すればポリアクリル酸のカルボキシル基の90モル%以上が中和されている）が、高平坦性の点で特に好ましい。なお、塩を形成していないフリーのアンモニア又はアミンの量は、有機溶媒を加えてポリマーを沈殿る過した液中のアンモニア又はアミンを定量することによって行える。

【0016】

水溶性陰イオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、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等が挙げられる。

【0017】

水溶性非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン誘導體、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、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エート、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、アルキルアルカノールアミド等が挙げられ、水溶性陽イオン性界面活性剤としては、例えば、ココナットアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等が挙げられる。

【0018】

水溶性両性界面活性剤としては、例えば、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラ

10

20

30

40

50

ウリルジメチルアミンオキサイド、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等が挙げられる。

【0019】

酸化セリウムスラリー中のこれらの分散剤添加量は、スラリー中の粒子の分散性及び沈降防止、さらに研磨傷と分散剤添加量との関係から酸化セリウム粒子100重量部に対して、0.01重量部以上2.0重量部以下の範囲が好ましい。上記の分散剤のうち、高分子分散剤の分子量は、標準ポリスチレンの検量線を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量で、100~100,000が好ましく、100~50,000がより好ましく、1,000~10,000がさらに好ましい。分散剤の分子量が小さすぎると、酸化珪素膜あるいは窒化珪素膜を研磨するときに、十分な研

10

【0020】

また、酸化セリウムスラリーのpHは、6~10が好ましい。pHが小さすぎると、酸化セリウムスラリーと添加液の混合液の保存安定性が低下し、酸化珪素膜あるいは窒化珪素膜を研磨した場合に、研磨傷が発生し、pHが大きすぎると、酸化セリウムスラリーと添加液の混合液の保存安定性が低下し、酸化珪素膜あるいは窒化珪素膜を研磨した場合に、研磨傷が発生するからである。このpHの調整には、アンモニア水を混合攪拌する方法が用いられる。

【0021】

これらの酸化セリウム粒子を水中に分散させる方法としては、通常の攪拌機による分散処理の他にホモジナイザー、超音波分散機、湿式ボールミルなどを用いることができる。

20

【0022】

こうして作製されたスラリー中の酸化セリウム粒子の平均粒径は、0.01 μ m~1.0 μ mであることが好ましい。研磨液の平均粒径が小さすぎると研磨速度が低くなりすぎ、平均粒径が大きすぎると研磨する膜に傷がつきやすくなるからである。

【0023】

一方、本発明におけるCMP研磨剤用添加液は、分散剤と水を含有する。分散剤としては、前記した酸化セリウムスラリーに用いた酸化セリウム粒子の水への分散剤が用いられ、研磨面の研磨速度比、高平坦性の点から、酸化セリウムスラリーに好ましく用いられたものが添加液においても好ましく用いられる。酸化セリウムスラリーと添加液の分散剤の種類は同一であっても異なってもよい。分散剤の濃度は添加液中1~10重量%であることが好ましい。1重量%未満であると研磨面の平坦性が低下する傾向があり、10重量%を超えると酸化セリウム粒子が凝集する傾向がある。

30

【0024】

本発明のCMP研磨剤は、酸化セリウムスラリーと添加液を別々に用意し、研磨時に両者を混合して使用するもので、酸化セリウムスラリーと上記添加液とを混合した状態で保存すると酸化セリウム粒子が凝集して研磨傷の発生、研磨速度の変動をもたらす。このため、この添加液は、酸化セリウムスラリーと別々に研磨定盤上に供給し、研磨定盤上で混合するか、研磨直前に酸化セリウムスラリーと混合し研磨定盤上に供給する方法がとられ

40

【0025】

また、添加液中の分散剤の酸化セリウムに対する使用量は、スラリー中の粒子の分散性及び沈降防止、さらに研磨傷と分散剤の添加量との関係から、酸化セリウムスラリー中の酸化セリウム粒子100重量部に対して、添加液中の分散剤が0.001~2000重量部の範囲が好ましく、0.01~1000重量部の範囲がより好ましく、0.01~500重量部の範囲がより好ましい。

【0026】

添加液は比重が1.005~1.050であることが好ましい。比重はより好ましくは

50

1.007~1.040、さらに好ましくは1.010~1.030である。比重が1.005未満であると研磨面の平坦性が低下する傾向があり、比重が1.050を超えると酸化セリウム粒子が凝集する傾向がある。また、添加液はpHが4~8であることが好ましい。pHはより好ましくは5~7、さらに好ましくは6~7である。pHが4未満であると研磨速度が低下する傾向があり、pHが8を超えると研磨面の平坦性が低下する傾向がある。pHの調整は添加液に、例えば、酢酸、アンモニア水などの酸又はアルカリを添加することにより行われる。また、添加液は25における粘度が1.20~2.50 mPa·sであることが好ましい。粘度はより好ましくは1.30~2.30 mPa·s、さらに好ましくは1.40~2.20 mPa·sである。粘度が1.20 mPa·s未満だと酸化セリウム粒子が凝集する傾向があり、2.50 Pa·sを超えると研磨面の平坦性が低下する傾向がある。

10

【0027】

本発明のCMP研磨剤は、上記酸化セリウムスラリー及び添加液をそのまま使用してもよいが、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン等の非高分子添加剤を酸化セリウムスラリー又はCMP用添加液に添加してCMP研磨剤とすることができる。これらの添加剤は、最終的なCMP研磨剤における濃度が、0.001~20重量%になるように使用されることが好ましく、さらに、0.01~10重量%になるように使用されることが好ましい。

【0028】

本発明のCMP研磨剤が使用される無機絶縁膜の作製方法として、低圧CVD法、プラズマCVD法等が挙げられる。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：SiH₄、酸素源として酸素：O₂を用いる。このSiH₄-O₂系酸化反応を400以下の低温で行わせることにより得られる。場合によっては、CVD後1000また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リン：Pをドーブするときには、SiH₄-O₂-PH₃系反応ガスを用いることが好ましい。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-O₂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67~400 Paの範囲が好ましい。このように、本発明の酸化珪素膜にはリン、ホウ素等の元素がドーブされていても良い。

20

30

【0029】

同様に、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得られる。プラズマCVD法は、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。

【0030】

基板として、半導体基板すなわち回路素子と配線パターンが形成された段階の半導体基板、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酸化珪素膜層あるいは窒化珪素膜層が形成された基板が使用できる。このような半導体基板上に形成された酸化珪素膜層あるいは窒化珪素膜層を上記CMP研磨剤で研磨することによって、酸化珪素膜層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とすることができる。また、シャロー・トレンチ分離にも使用できる。シャロー・トレンチ分離に使用するためには、酸化珪素膜研磨速度と窒化珪素膜研磨速度の比、酸化珪素膜研磨速度/窒化珪素膜研磨速度が10以上であることが必要である。この比が小さすぎると、酸化珪素膜研磨速度と窒化珪素膜研磨速度の差が小さくなり、シャロー・トレンチ分離をする際、所定の位置で研磨を停止することができなくなる。また、この比が50以上の場合は、特に、窒化珪素膜の研磨速度がさらに小さくなって研磨の停止が容易になり、シャロー・トレンチ分離により

40

50

好適である。

【0031】

研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダーと研磨布（パッド）を貼り付けた（回転数を変更可能なモータ等を取り付けてある）定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。また、研磨布にはCMP研磨剤がたまるような溝加工を施すことが好ましい。研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は半導体基板が飛び出さないように200rpm以下の低回転が好ましく、半導体基板にかける圧力は研磨後に傷が発生しないように1kg/cm²以下が好ましい。シャロー・トレンチ分離に使用するためには、研磨時に傷の発生が少ないことが必要である。研磨している間、研磨布にはスラリーをポンプ等で連続的に供給する。この供給量には制限はないが、研磨布の表面が常にスラリーで覆われていることが好ましい。

10

【0032】

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から乾燥させることが好ましい。このようにして平坦化されたシャロー・トレンチを形成したあと、酸化珪素絶縁膜層の上に、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上記方法により酸化珪素絶縁膜を形成後、上記CMP研磨剤を用いて研磨することによって、絶縁膜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とする。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の層数の半導体を製造する。

20

【0033】

本発明のCMP研磨剤は、半導体基板に形成された酸化珪素膜だけでなく、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、窒化珪素等の無機絶縁膜、フォトマスク・レンズ・プリズムなどの光学ガラス、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、固体レーザー単結晶、青色レーザーLED用サファイヤ基板、SiC、GaP、GaAs等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等を研磨することができる。

【実施例】

【0034】

以下に、本発明の実施例及びその比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

30

【0035】

作製例1（酸化セリウム粒子の作製）

炭酸セリウム水和物2kgを白金製容器に入れ、700で2時間空気中で焼成することにより黄白色の粉末を約1kg得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。酸化セリウム粉末10重量%になるように脱イオン水と混合し、横型湿式超微粒分散粉碎機を用いて1400rpmで120分間粉碎処理をした。得られた研磨液を110で3時間乾燥することにより酸化セリウム粒子を得た。この酸化セリウム粒子は、透過型電子顕微鏡による観察から多結晶体を構成する1次粒子径が10nm~60nmであること、さらにBET法による比表面積測定の結果が39.5m²/gであることがわかった。

40

【0036】

作製例2（酸化セリウム粒子の作製）

炭酸セリウム水和物2kgを白金製容器に入れ、700で2時間空気中で焼成することにより黄白色の粉末を約1kg得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。酸化セリウム粉末1kgをジェットミルを用いて乾式粉碎を行った。この酸化セリウム粒子は、透過型電子顕微鏡による観察から多結晶体を構成する1次粒子径が10nm~60nmであること、さらにBET法による比表面積測定の結果、41.2m²/gであることがわかった。

50

【0037】

作製例3（酸化セリウムスラリーの作製）

上記酸化セリウム粒子の作製例1で作製した酸化セリウム粒子125gとアクリル酸とアクリル酸メチルを3：1で共重合した重量平均分子量10,000のポリアクリル酸共重合体のアンモニウム塩水溶液（40重量%）3gと脱イオン水2372gを混合し、攪拌をしながら超音波分散を行った。超音波周波数は40kHzで、分散時間10分で分散を行った。得られたスラリーを0.8ミクロンフィルターでろ過し、さらに脱イオン水を加えることにより2重量%の酸化セリウムスラリー（A-1）を得た。酸化セリウムスラリー（A-1）のpHは8.5であった。酸化セリウムスラリー（A-1）の粒度分布をレーザー回折式粒度分布計で調べたところ、平均粒子径が0.20μmと小さいことがわかった。また、1.0μm以下の粒子が95.0%であった。

10

【0038】

作製例4（酸化セリウムスラリーの作製）

酸化セリウム粒子の作製例1で作製した酸化セリウム粒子の代わりに酸化セリウム粒子の作製例2で作製した酸化セリウムスラリーを使用した以外は酸化セリウムスラリーの作製例3と同様の方法で酸化セリウムスラリー（A-2）を作製した。この酸化セリウムスラリー（A-2）のpHは8.7であった。酸化セリウムスラリー（A-2）の粒度分布を調べたところ、平均粒子径が0.21μmと小さいことがわかった。また、1.0μm以下の粒子が95.0%であった。

20

【0039】

作製例5（酸化セリウム粒子の作製）

炭酸セリウム水和物2kgを白金製容器に入れ、900℃で2時間空気中で焼成することにより黄白色の粉末を約1kg得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ、酸化セリウムであることを確認した。酸化セリウム粉末1kgをジェットミルを用いて乾式粉碎を行った。この酸化セリウム粒子は、透過型電子顕微鏡による観察から粒子径が80nm～150nmの単結晶体であること、さらにBET法による比表面積測定の結果、 $18.5\text{ m}^2/\text{g}$ であることがわかった。

【0040】

作製例6（酸化セリウムスラリーの作製）

酸化セリウム粒子の作製例1で作製した酸化セリウム粒子の代わりに比較作製例1で作製した酸化セリウム粒子を使用した以外は酸化セリウムスラリーの作製例1と同様の方法で酸化セリウムスラリー（B-1）を作製した。この酸化セリウムスラリー（B-1）のpHは8.4であった。酸化セリウムスラリー（B-1）の粒度分布を調べたところ、平均粒子径が0.35μmと小さいことがわかった。また、1.0μm以下の粒子が85.5%であった。

30

【0041】

実施例1～10及び比較例1、2

表1に示すように、酸化セリウムスラリーと添加液を調製してCMP研磨剤を作製し、酸化セリウムスラリーと添加液の混合液を用いて下記に示す方法で絶縁膜を研磨した。その結果を表1に示す。

40

【0042】

実施例1～5及び実施例7、9においては添加液中の分散剤は実施例1の酸化セリウムスラリーに用いたものと同じものを用い、脱イオン水に所定量溶解して用いた。

【0043】

実施例6、8、10で分散剤として用いたポリアクリル酸アンモニウムは重量平均分子量10,000、数平均分子量8,333、分子量分布1.2、フリーアンモニア4.3モル%のものを用いた。また実施例6で用いた添加液の粘度は $1.46\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、比重は1.010であった。

【0044】

比較例2は実施例1における酸化セリウムスラリーと添加液を予め混合しておき1日経

50

過後、この混合物を使用して絶縁膜を研磨した。

【0045】

(絶縁膜の研磨)

多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッドを貼りつけた定盤上に、基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーにTEOS - プラズマCVD法で作製した酸化珪素膜を形成した直径125mmのシリコンウエハを絶縁膜面を下にしてセットし、研磨荷重が300g/cm²になるように重りをのせた。定盤上に上記の酸化セリウムスラリー(固形分:2重量%)と添加液を各々25ml/minの速度で送り、定盤の直前で1液になるようにノズルを調節して滴下しながら、定盤を40rpmで2分間回転させ、絶縁膜を研磨した。研磨後ウエハをホルダーから取り外して、流水で良く洗浄後、超音波洗浄機によりさらに20分間洗浄した。洗浄後、スピンドライヤーで水滴を除去し、120の乾燥機で10分間乾燥させた。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定し、研磨速度を計算した。

10

【0046】

同様に、TEOS - プラズマCVD法で作製した酸化珪素膜の代わりに低圧CVD法で作製した窒化珪素膜を同じ条件で研磨し、研磨前後の膜厚変化を測定し、研磨速度を計算した。また、膜厚測定の結果から、TEOS - プラズマCVD法で作製した酸化珪素膜及び低圧CVD法で作製した窒化珪素膜は、ウエハ全面にわたって均一の厚みになっていることがわかった。また、水銀灯の光源下での目視観察では絶縁膜表面に傷はみられなかったが、さらにウエハの外観検査装置(オリンパスAL-2000、オリンパス光学工業(株)商品名)で詳細に観察した。

20

【0047】

同様に、20μm角で高さが5,000の凸部を100μm間隔で形成した酸化珪素膜を研磨し、凸部が研磨されたときの凸部と凸部の中間点のへこみ(ディッシング)量を求め、平坦性を評価した。

【0048】

【表 1】

項目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
酸化セリウムスラリー:500g	名称	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-2)	(A-2)	(A-1)
	二次粒子径 (nm)	10~60 (多結晶)	10~60 (多結晶)	10~60 (多結晶)	10~60 (多結晶)	10~60 (多結晶)	10~60 (多結晶)
	pH	8.5	8.5	8.5	8.7	8.7	8.5
添加液:500g	分散剤	アクリル酸/アクリル酸メチル=3/1	アクリル酸/アクリル酸メチル=3/1	アクリル酸/アクリル酸メチル=3/1	アクリル酸/アクリル酸メチル=3/1	アクリル酸/アクリル酸メチル=3/1	アクリル酸/アクリル酸メチル=10/0
	重量平均分子量	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
	濃度 (wt%)	1	2	6	2	2	3
	pH	7.3	7.5	7.7	7.5	7.5	6.8
プラズマ-CVD-TEOS-酸化珪素膜 研磨速度 (Å/分)		2,000	2,000	1,500	2,000	2,000	1,800
低圧-CVD-窒化珪素膜研磨速度 (Å/分)		40	20	20	20	20	20
研磨速度比 (酸化珪素膜/窒化珪素膜)		50	100	75	100	100	90
酸化膜研磨後研磨傷 (個/cm ²)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
へこみ (ディッシング) 量 (Å)		150	120	100	130	130	80

項目		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2
酸化セリウムスラリー:500g	名称	(B-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
	二次粒子径 (nm)	80~150 (単結晶)	10~60 (多結晶)	10~60 (多結晶)	10~60 (多結晶)	10~60 (多結晶)	10~60 (多結晶)
	pH	8.4	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
添加液:500g	分散剤	アクリル酸/アクリル酸メチル=3/1	アクリル酸/アクリル酸メチル=10/0	アクリル酸/アクリル酸メチル=3/1	アクリル酸/アクリル酸メチル=10/0	脱イソ水のみ	アクリル酸/アクリル酸メチル=3/1
	重量平均分子量	10,000	10,000	10,000	10,000	-	10,000
	濃度 (wt%)	2	4	9	6	-	1
	pH	7.5	6.5	7.9	6.0	7	7.3
プラズマ-CVD-TEOS-酸化珪素膜 研磨速度 (Å/分)		2,000	1,500	1,400	1,200	2,000	1,000
低圧-CVD-窒化珪素膜研磨速度 (Å/分)		40	20	20	20	400	50
研磨速度比 (酸化珪素膜/窒化珪素膜)		50	75	70	60	5	20
酸化膜研磨後研磨傷 (個/cm ²)		0.10	0.05	0.04	0.05	0.50	0.45
へこみ (ディッシング) 量 (Å)		140	70	130	60	850	170

【0049】

表 1 から明らかなように、本発明のCMP研磨剤及び基板の研磨方法を用いることによ

って、酸化珪素膜あるいは窒化珪素膜等の被研磨面を、被研磨面にナトリウムイオン等のアルカリ金属汚染をせずに、傷なく、研磨することが可能で、かつ、酸化珪素膜研磨速度 / 窒化珪素膜研磨速度の比を50以上にするCMP研磨剤、及びこれらCMP研磨剤を使用した基板の研磨方法が得られることが分かる。

フロントページの続き

- (72)発明者 栗原 美穂
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 総合研究所内
- (72)発明者 吉田 誠人
茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社 総合研究所内
- (72)発明者 倉田 靖
茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社 総合研究所内

審査官 岩瀬 昌治

- (56)参考文献 特開平10-152673(JP,A)
特開平10-154672(JP,A)
特開平10-298538(JP,A)
特開平10-154673(JP,A)
国際公開第97/029510(WO,A1)
特開平07-226388(JP,A)
特開平08-197427(JP,A)
特開平10-286756(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/304
B24B 37/00
C09K 3/14