

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 21/304

C09K 3/14 B24B 37/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02800353.5

[43] 公开日 2003 年 11 月 19 日

[11] 公开号 CN 1457506A

[22] 申请日 2002.2.20 [21] 申请号 02800353.5

[30] 优先权

- [32] 2001. 2. 20 [33] JP [31] 44252/2001
- [32] 2001. 6. 28 [33] JP [31] 197274/2001
- [32] 2001. 11. 15 [33] JP [31] 350598/2001
- [32] 2001. 12. 12 [33] JP [31] 378838/2001
- [32] 2001. 12. 28 [33] JP [31] 400866/2001
- [32] 2001. 12. 28 [33] JP [31] 400872/2001
- [32] 2001. 12. 28 [33] JP [31] 400876/2001
- [32] 2001. 12. 28 [33] JP [31] 400882/2001
- [32] 2001. 12. 28 [33] JP [31] 400888/2001
- [32] 2001. 12. 28 [33] JP [31] 400891/2001

[86] 国际申请 PCT/JP02/01483 2002.2.20

[87] 国际公布 WO02/067309 日 2002.8.29

[85] 进入国家阶段日期 2002.10.21

[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 町井洋一 小山直之 西山雅也

吉田诚人

[74] 专利代理机构 北京银龙专利代理有限公司

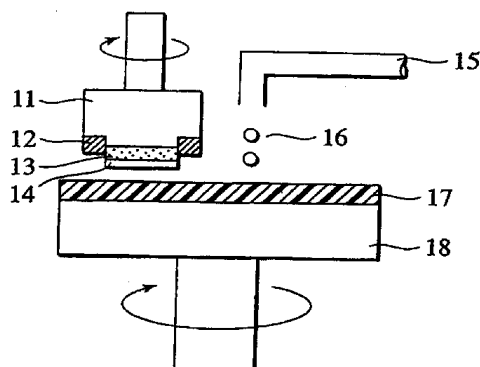
代理人 徐 川

权利要求书 3 页 说明书 28 页 附图 2 页

[54] 发明名称 抛光剂及基片的抛光方法

[57] 摘要

本发明涉及半导体制造工序等中适于基片表面平坦化用 CMP 技术的抛光剂和抛光方法。抛光剂是含有粒子和将上述粒子至少部分分散的介质的抛光剂，上述粒子是下列之一：(1)从氧化铈、卤化铈和硫化铈中选择的，密度为 3~6 克/立方厘米而且次级粒子平均粒径为 1~300 纳米的铈化合物，(2)四价金属氧化物。使用这种抛光剂抛光的抛光方法，活用抛光剂中粒子的化学作用并且尽量减小机械作用，藉此能够兼容粒子引起的抛光损伤减少和抛光速度提高。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 抛光剂, 是含有粒子及将所说粒子至少部分分散的介质的抛光剂, 上述粒子是: 由氧化铈、卤化铈和硫化铈中选择的, 密度为 3~6 克/立方厘米而且次级粒子平均粒径为 1~300 纳米的铈化合物; 和四价金属氢氧化物的至少一方。

2. 按照权利要求 1 记载的抛光剂, 其特征在于, 上述粒子的比表面积大于 50 平方米/克。

3. 按照权利要求 1 或 2 记载的抛光剂, 其特征在于, 上述初级粒子的平均粒径小于 50 纳米。

4. 按照权利要求 1~3 中任何一项记载的抛光剂, 其特征在于, 上述粒子是四价金属氢氧化物, 次级粒子的平均粒径小于 300 纳米。

5. 按照权利要求 1~4 中任何一项记载的抛光剂, 其特征在于, 上述粒子是四价金属氢氧化物, 粒子密度为 3~6 克/立方厘米, 次级粒子的平均粒径为 1~300 纳米。

6. 按照权利要求 1~5 中任何一项记载的抛光剂, 其特征在于, 上述粒子是稀土类金属氢氧化物和氢氧化锆的至少一方。

7. 按照权利要求 6 记载的抛光剂, 其特征在于, 上述稀土类金属氢氧化物是氢氧化铈。

8. 按照权利要求 1~7 中任何一项记载的抛光剂, 其特征在于, 上述粒子是四价金属盐与碱液混合得到的四价金属氢氧化物。

9. 按照权利要求 1~8 中任何一项记载的抛光剂, 其特征在于, 上述 pH 值处于 3 以上 9 以下。

10. 按照权利要求 1~9 中任何一项记载的抛光剂, 其特征在于, 上述介质是水。

11. 按照权利要求 1~10 中任何一项记载的抛光剂, 其特征在于, 含有 pH 稳定剂。

12. 按照权利要求 11 记载的抛光剂, 其特征在于, 上述 pH 稳定剂由一个以上构成成分组成, 至少一个构成成分的 pKa 值与抛光剂相差 1.0

单位以内。

13. 按照权利要求 1~12 中任何一项记载的抛光剂, 其特征在于, 含有分散剂。

14. 按照权利要求 13 记载的抛光剂, 其特征在于, 上述分散剂从水溶性阴离子型分散剂、水溶性阳离子型分散剂、水溶性非离子型分散剂和水溶性两性分散剂中选择。

15. 按照权利要求 1~14 中任何一项记载的抛光剂, 其特征在于, 含有被抛光面处理剂。

16. 按照权利要求 15 记载的抛光剂, 其特征在于, 上述被抛光面处理剂是分子结构中含有至少一个具有不对称电子的原子的化合物, 或者分子结构中含有氮原子和氧原子至少一方的化合物。

17. 按照权利要求 1~16 中任何一项记载的抛光剂, 其特征在于, 氧化硅绝缘膜抛光速度与氮化硅绝缘膜抛光速度之比大于 5。

18. 按照权利要求 1~17 中任何一项记载的抛光剂, 其特征在于, 当含有 0.2 重量%上述粒子的场合下, 波长 500 纳米光线的透过率在 10% 以上。

19. 按照权利要求 1~18 中任何一项记载的抛光剂, 其特征在于, 波长 500~700 纳米范围内光线的透过率, 经过 24 小时放置与制备后的差级小于 20%。

20. 按照权利要求 1~19 中任何一项记载的抛光剂, 其特征在于, 电导率小于 30mS/cm。

21. 按照权利要求 1~20 中任何一项记载的抛光剂, 其特征在于, 上述粒子具有正 ζ 电位。

22. 基片的抛光方法, 其特征在于, 使用权利要求 1~21 中任何一项记载的抛光剂抛光基片。

23. 按照权利要求 22 记载的基片的抛光方法, 其特征在于, 用肖氏 D 硬度 50 以上的抛光垫抛光基片。

24. 按照权利要求 22 或 23 记载的基片的抛光方法, 其特征在于, 上述基片是半导体元件制造工艺中的基片。

25. 按照权利要求 22~24 中任何一项记载的基片的抛光方法, 其特征在于, 对基片上形成的氧化硅膜抛光。

26. 按照权利要求 22~25 中任何一项记载的基片的抛光方法, 其特征在于, 一边向抛光定盘上的抛光垫供给抛光剂, 一边至少使形成了氧化硅绝缘膜的基片的被抛光面与抛光垫作相对运动而进行抛光。

27. 按照权利要求 26 记载的基片的抛光方法, 其特征在于, 用含有四价金属氢氧化物粒子的抛光剂抛光氧化硅绝缘膜, 使抛光速度处于 200 纳米/分钟以上和 2000 纳米/分钟以下。

抛光剂及基片的抛光方法

技术领域

本发明涉及适于半导体元件制造领域使用的抛光剂，以及使用这种抛光剂抛光基片的基片的抛光方法。

背景技术

在现在的 ULSI 半导体元件制造工序中，正在研究开发高密度和微细化的加工技术。其中之一的 CMP（化学机械联合）技术，在半导体元件制造工艺中，正在成为在进行层间绝缘膜平坦化、凹部・沟道（シヤロー・トレンチ）元件分离形成、插头和埋入式金属配线形成时所必须的技术。

在半导体元件制造工序中，过去广泛采用氧化硅系（ SiO_2 ）、氧化铈系（ CeO_2 ）粒子作为化学机械抛光剂中的磨料，使等离子—CVD、低压—CVD 等方法形成的氧化硅绝缘膜等无机绝缘膜层平坦化。作为氧化硅粒子的代表，可以举出煅制二氧化硅。煅制二氧化硅是将四氯化硅用热分解等方法使晶粒生长的物质分散在介质中，然后调整 pH 制造的。用煅制二氧化硅抛光剂抛光绝缘膜时，缺点是抛光速度低。

氧化铈系粒子的代表例可以举出氧化铈。氧化铈抛光剂的最大特长是具有氧化硅系抛光剂所不能得到的高抛光速度。氧化铈等金属价数高的铈系化合物，正如作为强氧化剂已知的那样，具有化学活性。因此，将会产生氧化剂的化学作用和粒子的机械除去作用的相互作用。由于有这种相互作用而被人们发现其高抛光速度。

氧化铈粒子的硬度，比氧化硅粒子和氧化铝粒子的低，因而很难损伤抛光表面，可以用于精加工镜面抛光。氧化铈抛光剂可以用于例如玻璃表面抛光。

运用这些特点，氧化铈抛光剂已经作为半导体绝缘膜用 CMP 抛光剂被广泛采用。此项技术例如公开在日本特开平 9-270402 号公报中。近年来，随着半导体元件多层化和高精细化的进展，对半导体元件的成品率和通过能力正在提出进一步要求。对于随之而来的使用抛光剂的 CMP 工

艺，也正在希望在没有抛光损伤的情况下进行更高速抛光。

然而，直接用玻璃表面抛光用氧化铈抛光剂抛光半导体绝缘膜表面时，初级粒子的粒径大，因此一旦以足够快的抛光速度进行抛光，就会使绝缘膜表面出现能被目视观察到的损伤。若减小初级粒子的粒径，虽然很难产生抛光损伤，但是抛光速度就会降低。在氧化铈的场合下，由于利用其化学作用和离子的机械除去作用进行加工，所以一旦存在粒子的机械除去作用就会导致抛光损伤。

因此，在使用氧化铈抛光剂的 CMP 工艺中，作为进一步减少抛光损伤的方法，可以举出降低磨料浓度或密度、选择初级粒子粒径，以获得具有所需抛光速度和抛光损伤等表面状态的抛光剂改进方法，以及减小抛光压力或固定盘旋转数的工艺改进方法。但是，上述哪种场合都依然有抛光速度低的问题，难于同时满足进一步提高抛光速度和减小抛光损伤的要求。今后，随着半导体元件的多层化和高精细化的进展，为了提高半导体元件的合格率，抛光剂必须不产生抛光损伤而且能以高速抛光。

最近，不仅抛光速度，而且为了容易使漏字元件分离，需要一种比氧化硅绝缘膜的抛光速度和氮化硅绝缘膜的抛光速度都快的抛光剂。而且另一个问题是在抛光过程中或保管过程中，抛光剂的 pH 产生经时变化，pH 变化会导致抛光速度降低。

此外，有时被分散在抛光剂中的磨料粒子或沉降或凝聚，使分散性不稳定。评价这样的抛光剂分散性时，由于被分散的粒子粒径小不能用目视察觉沉降程度，所以难于对分散稳定性作数值评定。

本发明提供一种抛光剂和使用该抛光剂抛光基片的抛光方法，该抛光剂中的粒子能与氧化硅绝缘膜等被抛光表面形成化学反应层，能够在同时提高抛光速度和降低抛光损伤的条件下对该层进行抛光。

另外，本发明还提供一种抛光剂和使用该抛光剂抛光基片的抛光方法，上述抛光剂其特征在于：通过抑制 PH 的经时变化能以高速且再现性良好地抛光，而且比氧化硅膜和氮化硅膜的抛光速度快，粒子被进一步充分分散使得沉降和凝聚减少，容易利用各种光学手段检测和控制分散性。

发明内容

本发明人等鉴于上述问题，为了不因抛光剂中的粒子而产生损伤，着眼于活用粒子的化学作用并极力减小机械作用进行抛光，而且进行了深入研究，从而完成了本发明。

本发明中第一发明涉及一种抛光剂，是含有粒子和将所说粒子至少部分分散的介质的抛光剂，上述粒子是：由氧化铈、卤化铈和硫化铈中选择的，密度为 3~6 克/立方厘米而且次级粒子平均粒径为 1~300 纳米的铈化合物；和四价金属氢氧化物的至少一方。

分别特别优选的是，粒子的比表面积大于 50 平方米/克；初级粒子平均粒径小于 50 纳米。

其中，当粒子是四价金属氢氧化物的场合下，分别优选的是，次级粒子平均粒径小于 300 纳米；粒子密度为 3~6 克/立方厘米而且次级粒子平均粒径为 1~300 纳米；粒子是稀土类金属氢氧化物和氢氧化锆的至少一方；稀土类金属氢氧化物是氢氧化铈；粒子是四价金属盐与碱液混合得到的四价金属氢氧化物。

而且，分别优选的是，抛光剂的 pH 值处于 3 以上 9 以下；抛光剂的介质是水；抛光剂中含有 pH 稳定剂；含有分散剂；含有被抛光面处理剂。

这里，上述 pH 稳定剂优选的是，由一个以上构成成分组成，至少一个构成成分的 pKa 值处于与抛光剂相差 1.0 单位以内。

上述分散剂优选的是，从水溶性阴离子型分散剂、水溶性阳离子型分散剂、水溶性非离子型分散剂和水溶性两性分散剂中选择。

上述被抛光面处理剂优选的是，分子结构中含有至少一个具有不对称电子的原子的化合物，或者分子结构中含有氮原子和氧原子至少一方的化合物。

此外，抛光剂造成的对氧化硅绝缘膜的抛光速度与对氮化硅绝缘膜的抛光速度之比优选大于 5。

而且当抛光剂中含有 0.2 重量%上述粒子的场合下，分别优选的是，波长 500 纳米光线的透过率在 10%以上；抛光剂放置 24 小时后与制备后波长 500~700 纳米光线透过率的差级小于 20%。

此外，分别优选的是，抛光剂电导率小于 30Ms/cm，粒子具有正 ζ 电位。

本发明中的第二发明涉及基片的抛光方法，其特征在于，用第一发明中记载的任何抛光剂抛光基片。

特别分别优选的是，用肖氏 D 硬度 50 以上的抛光垫抛光基片；基片是半导体元件制造工艺中的基片；对基片上形成的氧化硅膜抛光。

而且优选的是，一边向抛光定盘上的抛光垫供给抛光剂，一边至少使形成了氧化硅绝缘膜的基片的被抛光面与抛光垫作相对运动而进行抛光，特别优选的是，用含有四价金属氢氧化物粒子的抛光剂抛光氧化硅绝缘膜，使抛光速度处于 200~2000 纳米/分钟范围内。

按照上述的本发明抛光剂和基片的抛光方法，可以在氧化硅绝缘膜等的被抛光面不被损伤的条件下高速抛光。而且使氧化硅绝缘膜的抛光速度比氮化硅绝缘膜的抛光速度足够大，能够选择性地对氧化硅绝缘膜抛光，使凹部和沟道元件间分离等过程管理更容易。此外还能够得到分散性良好的抛光剂并对抛光剂的分散稳定性进行数值评价，可以利用各种光学方法对抛光终点、抛光剂中粒子浓度和粒子直径等进行检测和控制。

附图说明

图 1 是表示使用 CMP 装置的本发明实施方式一个实例的示意图。

图 2 是表示可以使用本发明的半导体基片抛光工序的一个实例的断面示意图，(a) 是在硅基片上形成沟道的阶段，(b) 是在 (a) 的沟道中埋入氧化硅膜的阶段，(c) 是抛光 (b) 的氧化硅膜使元件分离的阶段。

具体实施方式

本发明抛光剂所含的粒子，使用 (1) 选自氧化铈、卤化铈和硫化铈，密度大于 3 克/立方厘米小于 6 克/立方厘米而且次级粒子平均粒径大于 1 纳米小于 300 纳米的铈化合物粒子；(2) 四价金属氢氧化物粒子；上述 (1) 的粒子和 (2) 的粒子，既可以使用任何一方，或者也可以并用二者。

本发明中的 (1) 铈化合物，是从氧化铈、卤化铈和硫化铈中选择的

一种以上化合物，但是从能够获得实用抛光速度的观点来看，优选氧化铈。

而且由于是用于半导体抛光，所以铈化合物中的碱金属和卤素含量优选 10ppm 以下。

作为本发明中 (2) 四价金属氢氧化物的制备方法，可以采用四价金属盐与碱液混合的方法。这种方法例如在《稀土类的科学》(足立吟也编，化学同人) 第 304~305 页说明。作为四价金属盐，例如优选 $M(SO_4)_2$ 、 $M(NH_4)(NO_3)_6$ 、 $M(NH_4)(SO_4)_4$ (其中 M 表示稀土类元素)、 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 。更优选化学活性特别高的 Ce 的盐。碱液可以使用氨水、氢氧化钾、氢氧化钠，优选使用氨水。用上述方法合成的粒子状四价金属氢氧化物，可以用洗涤除去金属杂质。金属氢氧化物的洗涤，可以用离心分离等反复进行数次固液分离的方法等。

作为四价金属氢氧化物，优选使用稀土类金属氢氧化物和氢氧化锆的至少一方。而稀土类金属氢氧化物优选氢氧化铈。

采用将上述洗涤得到的四价金属氢氧化物粒子和铈粒子，至少部分，优选全部，分散在液态介质中的方法制成浆液。

这种将金属氢氧化物粒子和铈粒子分散在液态介质中的方法，除了通常用搅拌机分散处理之外，还可以采用均质机、超声波分散机和球磨机等方法。

本发明的抛光剂虽然可以直接使用粒子与将其至少一部分分散的介质组成的上述浆液，但是也可以使用其中添加有分散剂、被抛光面处理剂、pH 稳定剂、抑制剂等的抛光剂。这些物质既可以加入介质中，也可以在分散后加入。

抛光剂中粒子的初级粒子的比表面积平均值 (以下叫作粒子的比表面积)，优选 50 平方米/克以上和 500 平方米/克以下，更优选 80~500 平方米/克，特别优选 100~350 平方米/克，最好是 150~250 平方米/克的。比表面积可以用氮气吸附的 BET 法 (例如カンタクローム社制造的名称为“自动吸附”和“自动记录—1”) 测定。其中测定样品要在 150 °C 进行前处理。

而且在抛光剂中分散的上述粒子次级粒子粒径的平均值（以下叫作次级粒子平均粒径）优选处于 300 纳米以下，更优选 2~200 纳米，特别优选 10~200 纳米，最好是 50~150 纳米。在（1）铈化合物粒子的场合下，次级粒子的平均粒径必须处于 1~300 纳米范围内。小于 1 纳米时，抛光速度有降低的倾向。

由于抛光剂中的粒子必然影响与被抛光膜的化学作用，所以比表面积一旦小于 50 平方米/克，与被抛光面的接触面积就会减小，使抛光速度降低。而且上述次级粒子的平均粒径一旦大于 300 纳米，同样会使与被抛光膜之间的接触面积减小，使抛光速度降低。

在本发明中，初级粒子是指例如用透射电子显微镜（TEM）等在粉末状态下观察时，相当于能看到粒子边界所包围微晶的最小单位粒子。另外，次级粒子是指由这种初级粒子凝聚形成的块。本发明中次级粒子的粒径用光子相关法测定。例如用マルバーン制造的名称为“ゼータサイザ-3000HS”和コールター社制造的名称为“コールター-N4SD”测定。

粒子中初级粒子的平均粒径，优选处于 50 纳米以下，更优选 0.1~50 纳米，特别优选 1~30 纳米，最好是 3~10 纳米。

本发明中用透射电子显微镜（TEM）拍摄照片，用两条平行线夹住初级粒子（微晶）时，以其间隔最小部分的数值作短径，以其间隔最大部分的数值作长径，将该短径和长径的平均值定作微晶尺寸。而且测定了 100 个微晶的尺寸，以其算术平均值作为初级粒子的平均粒径。初级粒子的平均粒径一旦大于 50 纳米，微小伤痕产生的概率就会增高，若小于 0.1 纳米，则抛光速度有降低的倾向。

粒子的密度优选处于 3 克/立方厘米以上和 6 克/立方厘米以下，更优选 4 克/立方厘米以上和 5 克/立方厘米以下。（1）铈化合物的粒子处于 3 克/立方厘米以上和 6 克/立方厘米以下特别必要。

密度小于 3 克/立方厘米时粒子对被抛光膜的作用低，抛光速度有降低的趋势。密度大于 6 克/立方厘米的场合下，很难抑制抛光伤痕的发生。粒子密度用气体置换法（例如カンタクローム社制造的名称为“ウルトラピクノメータ 1000”）测定。

抛光剂的 pH 优选处于 3 以上和 9 以下，更优选 5 以上和 8 以下，特别优选 5.5 以上和 7 以下。pH 小于 3 时化学作用力减小，抛光速度降低。而 pH 大于 9 时，次级粒子直径增大，抛光速度降低。

作粒子分散剂用的介质，除水以外可以从以下物组中选择。可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、2-丙烯-1-醇、烯丙醇、亚乙基氨基醇、1-丁醇、2-丁醇、(S) - (+) -2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、叔丁醇、全氟叔丁醇、叔戊醇、1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、2-丁烯-1,4-二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、丙三醇、2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇、1,2,6-己三醇等醇类，二噁烷、三噁烷、四氢呋喃、二乙二醇二乙基醚、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2,2-(二甲氧基)乙醇、2-异丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、糠醇、四氢糠醇、乙二醇、二乙二醇、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单丁基醚、三乙二醇、三乙二醇单甲基醚、四乙二醇、二丙二醇、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、三丙二醇单甲基醚、聚乙二醇、双丙酮醇、2-甲氧基乙基乙酸酯、2-乙氧基乙基乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙烯酯等醚类，丙酮、甲基乙基酮、乙酰丙酮、环己酮等酮类等。其中更优选水、甲醇、乙醇、2-丙醇、四氢呋喃、乙二醇、丙酮和甲基乙基酮，从能够得到高抛光速度的观点来看，特别优选水。

而且介质优选相对于 100 重量份粒子，为 1,000~1,000,000 重量份，更优选为 10,000~100,000 重量份。

本发明抛光剂中所含的 pH 稳定剂，例如可以从羧酸及其盐的混合物、磷酸及其盐的混合物、硼酸及其盐的混合物、胺及其盐的混合物等之中适当选择使用，而 pH 缓冲剂可以从过去使用的物质中适当选择使用。

优选使用的 pH 稳定剂，是由一个以上构成成分组成的，其构成成分中至少一个的 pKa 值与抛光剂的 pH 相差 1.0 单位以内。例如，将抛光剂 pH 调整到 5.0~6.0 的场合下，可以适当使用例如磷酸、乙酸、丙酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、抗坏血酸、马来酸、富马酸、苯二甲酸、枸橼酸、乙二胺、吡啶、2-氨基吡啶、3-氨基吡啶、黄(嘌呤核)苷、甲苯

胺、吡啶甲酸、组胺酸、哌嗪、N-甲基哌嗪、2-双(2-羟乙基)氨基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇、尿酸等及各自与其盐的混合物。

上述的 pKa 值一旦偏离抛光剂 pH 达 1.0 单位以上, 长时间保存下 pH 容易上升, 抛光速度将会降低。此 Pka 值更优选不超过 0.5 个 pH 单位, 特别优选 0.2 单位以内。

本发明的抛光剂优选含有分散剂。分散剂作用在抛光剂中的粒子上, 只要是能既减少沉降, 又保持分散性的化合物即可。利用使抛光剂含有分散剂的方法, 既能控制抛光速度和被抛光面的平坦性, 又能抑制产生抛光伤痕。作为分散剂, 应当从水溶性阴离子型分散剂、水溶性非离子型分散剂、水溶性阳离子型分散剂、水溶性两性型分散剂中选择, 也可以使用至少包含一种这些分散剂的两种以上的分散剂。

作为水溶性阴离子型分散剂, 例如可以举出十二烷基硫酸三乙醇胺、十二烷基硫酸铵、聚氧乙烯烷基醚硫酸三乙醇胺等。而且也可以使用后述的阴离子系水溶性高分子化合物。

作为水溶性非离子型分散剂, 例如可以举出聚氧乙烯十二烷基醚、聚氧乙烯十六烷基醚、聚氧乙烯十八烷基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯高级醇醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯衍生物、聚氧乙烯山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇三硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇单油酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇三油酸酯、四油酸聚氧乙烯山梨糖醇酯、聚乙二醇单月桂酸酯、聚乙二醇单硬脂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、聚乙二醇单油酸酯、聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯固化蓖麻油、烷基链烷醇酰胺等。其中优选聚氧乙烯辛基胺等聚氧乙烯烷基胺。

水溶性阳离子型分散剂, 例如可以举出椰子胺乙酸酯、硬脂酰胺乙酸酯等。

水溶性两性分散剂例如可以举出十二烷基甜菜碱、十八烷基甜菜碱、十二烷基二甲胺氧化物、2-烷基-N-羧甲基-N-羟乙基咪唑鎓甜菜碱等。

分散剂可以选择添加一种或两种以上。这些分散剂的添加量, 考虑

丙烯酸衍生物、聚(甲基)丙烯酸铵盐、聚乙烯醇、聚乙烯醇衍生物、聚丙烯醛、聚丙烯腈、聚醋酸乙烯酯、聚(醋酸乙烯酯-co-甲基丙烯酸甲酯)、聚(醋酸乙烯酯-co-丙烯酸乙酯)、聚(醋酸乙烯酯-co-吡咯烷)、聚(醋酸乙烯酯-co-乙腈)、聚(醋酸乙烯酯-co-N,N-二烯丙基腈)、聚(醋酸乙烯酯-co-N,N-二烯丙胺)、聚(醋酸乙烯酯-co-N,N-乙烯)等高分子化合物。

而且作为被抛光面处理剂是阴离子型的,也可以使用包含其中有游离的COOM基、苯酚性-OH基、 $-SO_3M$ 基、 $-O \cdot SO_3H$ 基、 $-PO_4M_2$ 基和 $-PO_3M_2$ 基中一个以上基团的水溶性有机化合物(式中M是H、 NH_4 或碱金属原子)的化合物(以下叫作阴离子型添加剂)。

这样的阴离子型添加剂实例可以列举如下。甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、十二烷酸、十三烷酸、十四烷酸、十五烷酸、十六烷酸、十七烷酸、十八烷酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、环己酸、苯基乙酸、苯甲酸、邻甲苯酸、间甲苯酸、对甲苯酸、邻甲氧基苯甲酸、间甲氧基苯甲酸、对甲氧基苯甲酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、戊烯酸、己烯酸、庚烯酸、辛烯酸、壬烯酸、癸烯酸、十一碳烯酸、十二碳烯酸、十三碳烯酸、十四碳烯酸、十五碳烯酸、十六碳烯酸、十七碳烯酸、异丁酸、异戊酸、肉桂酸、喹啉酸、烟酸、1-萘甲酸、2-萘甲酸、皮考啉酸、乙烯基乙酸、苯基乙酸、苯氧基乙酸、2-咪喃甲酸、巯基乙酸、乙酰丙酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,9-壬二酸、1,10-癸二酸、1,11-十一碳烷二酸、1,12-十二碳烷二酸、1,13-十三碳烷二酸、1,14-十四碳烷二酸、1,15-十五碳烷二酸、1,16-十六碳烷二酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、中康酸、喹啉酸、奎尼酸、萘二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、羟基乙酸、乳酸、3-羟基丙酸、2-羟基丁酸、3-羟基丁酸、4-羟基丁酸、3-羟基戊酸、5-羟基戊酸、奎尼酸、犬尿烯酸、水杨酸、酒石酸、乌头酸、抗坏血酸、乙酰水杨酸、乙酰苹果酸、丁炔二酸、乙酰氧基琥珀酸、乙酰乙酸、3-氧代戊二酸、阿托酸、阿卓乳酸、葱醌甲酸、葱甲酸、异己酸、异樟脑三酸、异丁烯酸、

2-乙基-2-羟基丁酸、乙基丙二酸、乙氧基乙酸、草酸一酰乙酸、氧代二乙酸、2-氧代丁酸、樟脑三酸、枸橼酸、乙醛酸、缩水甘油酸、甘油酸、葡萄糖酸二酸、葡萄糖酸、克酮酸、环丁烷甲酸、环己烷二酸、二苯基乙酸、二-邻苄酰基酒石酸、二甲基琥珀酸、二甲氧基邻苯二甲酸、羟基丙二酸、丹宁酸、噻吩甲酸、惕各酸、脱草酸、四羟基琥珀酸、四甲基琥珀酸、2-氧代丁内酯、脱氢乙酸、芸香酸、托品酸、香草酸、仲康酸、羟基间苯二甲酸、羟基肉桂酸、羟基萘甲酸、邻羟基苯基乙酸、间羟基苯基乙酸、对羟基苯基乙酸、3-羟基-3-苯基丙炔酸、三甲基乙酸、吡啶二甲酸、吡啶三甲酸、丙酮酸、 α -一苯基肉桂酸、苯基缩水甘油酸、苯基琥珀酸、苯基乙酸、苯基乳酸、丙炔酸、山梨酸、2,4-己二烯酸、2-苄叉丙酸、3-苄叉丙酸、苄叉丙二酸、苯甲酸、苯三酸、1,2-苯二乙酸、苄酰氧基乙酸、苄酰氧基丙酸、苄酰基甲酸、苄酰基乙酸、邻苄酰基乳酸、3-苄酰基丙酸、没食子酸、中草酸、5-甲基间苯二甲酸、2-甲基丁烯酸、 α -一甲基肉桂酸、甲基琥珀酸、甲基丙二酸、2-甲基丁酸、邻甲氧基肉桂酸、对甲氧基肉桂酸、巯基琥珀酸、巯基乙酸、邻乳酰基乳酸、苹果酸、白酮酸、闪白酸、玫棕酸、玫红酸、 α -一氧代戊二酸、L-アールコルビン酸、艾杜糖醛酸、半乳糖醛酸、乳糖醛酸、焦谷氨酸、乙二胺四乙酸、氰基三乙酸、天冬氨酸、谷氨酸等羧酸。

还有苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、邻氯代苯酚、间氯代苯酚、对氯代苯酚、邻氨基苯酚、间氨基苯酚、对氨基苯酚、邻硝基苯酚、间硝基苯酚、对硝基苯酚、2,4-二硝基苯酚、2,4,6-三硝基苯酚、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚等苯酚类。

再有甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、丁磺酸、戊磺酸、己磺酸、庚磺酸、辛磺酸、壬磺酸、癸磺酸、十一烷磺酸、十二烷磺酸、十三烷磺酸、十四烷磺酸、十五烷磺酸、十六烷磺酸、十七烷磺酸、十八烷磺酸、苯磺酸、萘磺酸、甲苯磺酸、羟基乙磺酸、羟基苯酚磺酸、蒽磺酸等磺酸。

也可以是上述羧酸、磺酸主链上的质子，有一个或两个以上被 F、Cl、Br、I、OH、CN、NO₂ 等原子或原子团取代的衍生物。

此外还可以优选使用 N-乙酰基-N-甲基氨基乙酸、N-乙酰基-N-甲基-

β -丙氨酸、N-乙酰基谷氨酸等 N-乙酰基-氨基酸，聚氧乙烯烷基醚甲酸、乙酰化肽、烷基苯磺酸、直链烷基苯磺酸、烷基萘磺酸、萘磺酸甲醛缩聚物、蜜胺磺酸甲醛缩聚物、二烷基磺基琥珀酸酯、磺基琥珀酸烷基酯、聚氧乙烯烷基磺基琥珀酸、烷基磺基乙酸、 α -烯炔磺酸、N-乙烯基甲基牛磺酸、二甲基-5-磺基间苯二酚酯、磺化油、高级醇硫酸酯、高级仲醇硫酸酯、聚氧乙烯烷基醚硫酸、仲醇乙氧基硫酸酯、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸、甘油硫酸一酯、脂肪酸链烷醇酰胺硫酸酯、聚氧乙烯烷基醚磷酸、聚氧乙烯烷基苯基醚磷酸、烷基磷酸等。

而且还可以是聚马来酸、聚天冬氨酸、缩甲基纤维素、海藻酸等水溶性高分子或其衍生物。

这些阴离子型添加剂既可以直接使用，也可以以钠、钾等碱金属盐和铵盐形式使用。

在以上说明的被抛光面处理剂中，优选从聚乙烯醇及其衍生物、聚乙烯醇系共聚物及其衍生物中选择。特别优选使用聚乙烯醇和聚乙烯醇衍生物。而且还可以优选使用在构成成分中含有乙烯醇(A)，以及醋酸乙烯酯、聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯醇缩乙醛、乙烯基胺、乙烯基异丁基醚和乙烯基吡咯烷酮中任何成分(B)的聚乙烯醇类共聚物。更优选聚乙烯醇和聚乙烯基吡咯烷酮。

可以选择添加一种或两种以上被抛光面处理剂。对于这些被抛光面处理剂的添加量虽无特别限制，但是考虑到抛光剂中粒子的分散性与防止其沉降之间的关系，相对于100重量份粒子优选添加0.01~1,000重量份，更优选1~300重量份，特别优选10~100重量份。

当被抛光面处理剂是高分子化合物时，其分子量按照平均分子量计优选100~5,000,000，更优选1,000~500,000，特别优选10,000~100,000。被抛光面处理剂的分子量小于100的情况下，抛光氧化硅膜或氮化硅膜时不能获得足够的抛光速度，而被抛光面处理剂的分子量超过5,000,000时粘度增高，往往使抛光剂的保存稳定性降低。

本发明的抛光剂，在波长500~700纳米下的透过率及该透过率经时变化的差级优选满足以下两个条件中至少一个条件。

第一个条件：当抛光剂中含有 0.2 重量%上述粒子的场合下，抛光剂在波长 500 纳米下的透过率大于 10%。其中优选大于 20%，更优选大于 30%。

第二个条件：抛光剂在波长 500~700 纳米下的透过率，在抛光剂制备后立即测得的数值与 24 小时静置后数值的差级小于 20%。其中优选小于 10，更优选小于 5%。上述 24 小时静置后数值的差级一旦超过 20%，分散稳定性就有降低之虞。例如，某抛光剂在波长 500 纳米下的透过率，制备后为 22.3%，经过 24 小时静置后为 24.7 的场合下，差级为 2.4%。

利用波长 500~700 纳米的光线测定抛光剂的透过率，例如可以采用日立制作所制造的 U-3410 型分光光度计测定。其中当抛光剂中所含粒子多于 0.2 重量%的场合下，上述透过率若大于 10%，则在 0.2 重量%的场合下也会处于 10%以上。为了获得满足上述透过率的抛光剂，例如可以举出向抛光剂中加入分散剂，优选采用超声波对抛光剂分散处理两次以上，用 1 微米左右的薄膜过滤器过滤等。

透过率低于 10%的抛光剂和透过率大于上述差级的抛光剂，因粒子容易沉降而使处理复杂化。而且抛光损伤发生的概率也增高。此外，如果透过率低，则利用光学检测和控制（抛光终点的检测和控制、抛光剂中粒子浓度的检测等）会恶化。

虽然对抛光剂中的粒子浓度没有特别限制，但是为了使抛光剂容易处理起见，优选 0.01~5 重量%。

抛光剂的电导率优选处于 30mS/cm 以下。一般而言很难使电导率为零，更优选 0.01~10mS/cm，特别优选 0.01~3mS/cm。电导率可以用例如东亚电子株式会社制造的 CM-20 型测定装置测定。电导超过 30mS/cm 时容易凝聚，而且沉降粒子的比例增大。

为了获得电导率 30mS/cm 以下的抛光剂，例如可以举出在混合四价金属盐和碱液以制造金属氢氧化物粒子的混合工序中，应当不要使混合液中四价金属盐浓度和混合液的 pH 过高等。

分散在抛光剂中粒子的 ζ 电位优选为正。对于 ζ 电位虽无特别限制，但是若处于 80mV 以下对通常抛光而言是足够的。而且更优选处于 10mV 以上，特别优选 20mV 以上。 ζ 电位例如可以用激光多普勒法（例如マル

パーン社制造的ゼータサイザ—3000HS 型装置)测定。 ζ 电位处于 0mV 以下抛光速度低。据认为这是因为抛光剂中粒子的化学作用减小造成的。此外 ζ 电位的绝对值大时,由于粒子难于凝聚沉降而分散性好。为使 ζ 电位为正值,例如可以举出将抛光剂的 pH 调整到粒子的等电位点以下的方法达到。

本发明的抛光方法,其特征在于用上述本发明的抛光剂抛光基片。作为基片优选采用半导体元件制造工序中的基片。而且优选的是,对基片上形成的氧化硅膜进行抛光。

基片可以使用形成电路元件和配线图案阶段的半导体基片、形成电路元件的半导体基片等在半导体基片上形成氧化硅膜、或氧化硅膜和氮化硅膜的基片。

利用一边向在这种基片上形成的氧化硅膜或氮化硅膜层供给上述抛光剂一边抛光的方法,能够消除氧化硅膜层表面的凹凸不平,使得基片整个表面变成平滑无伤的表面。以下就形成有氧化硅膜的半导体基片说明本发明基片的抛光方法,但是丝毫不受此方法的限定。

抛光装置可以使用其中具有保持半导体基片的支架,和贴有抛光垫(抛光布)并安装有转数可调的马达等的抛光固定盘的一般抛光装置。

附图 1 是表示使用 CMP 装置的本发明实施方式的一个实例的示意图。附图 1 装置的结构如下:由抛光剂供给机构 15,向贴附在抛光固定盘 18 上的抛光垫 17 上,供给包含粒子和介质的本发明的抛光剂 16。另一方面,将形成了氧化硅绝缘膜 14 的半导体基片 13,贴附在晶片支架 11 上,用护圈 12 固定。使作为被抛光面的氧化硅绝缘膜 14 与抛光垫 17 接触,使被抛光面与抛光垫作相对运动,具体讲是使晶片支架 11 和抛光定盘 18 旋转,进行 CMP 抛光。

作为抛光定盘 18 上的抛光垫 17,一般可以使用无纺布、发泡聚氨酯、多孔氟树脂等,但是并无特别限制。而且优选对抛光垫实施能积存抛光剂 16 式之类的沟道加工。虽然对抛光条件没有限制,但是抛光定盘的旋转速度优选采用 100 转/分钟以下的低转速,使得半导体基片 13 不会飞出。作为被抛光面的并有氧化硅绝缘膜 14 的半导体基片 13 对抛光垫 17

施加的压力(加工负荷),优选处于10~100 kPa(102~1020 克力/厘米)范围内。为了使抛光速度满足被抛光面内均一性和图案平坦性的要求,更优选处于20~50 kPa(204~510 克力/厘米)范围内。抛光期间,利用泵等抛光剂供给机构15,向抛光垫17连续供给本发明的抛光剂16。对于这种供给机构和供给量并无特别限制,但是优选使抛光垫表面经常被抛光剂所覆盖。

抛光基片所用抛光垫的硬度,优选肖氏D硬度处于50以上,更优选肖氏D为硬度55~99,特别优选肖氏D硬度为60~95。抛光垫硬度小于50时,抛光垫的机械硬度减小,抛光速度降低。其中肖氏D硬度从定义上讲不能取100以上的数值,而且一旦过硬往往使被抛光面产生损伤。抛光垫的肖氏D硬度可以用肖氏D硬度计(例如高分子计器(株)制造,アスカ—ゴムD型硬度计)测定。

肖氏D硬度50以上的抛光垫,可以采用发泡体以及,布、无纺布等非发泡体中的任何一种;作为抛光垫材料可以使用聚氨酯、丙烯酸、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、尼龙及蜜胺等聚酰胺、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。

而且优选使抛光垫表面形成由微小突起造成的凹凸不平。此外,也可以加工成具有各种沟。

当抛光垫表面形成凹凸不平的场合下,凸起上部的面积优选小于 0.25mm^2 ,更优选处于 $100\mu\text{m}^2$ 以上和 0.25mm^2 以下。大于 0.25mm^2 时,导致抛光速度降低,而小于 $100\mu\text{m}^2$ 时难于制作微小凹凸。

凹凸微小突起的高度应当波动小。高度波动(1σ /平均高度)优选小于10%。高度波动(1σ /平均高度)一旦超过10%,就会使微小突起在抛光时与基片上的被抛光膜脱离接触,缺乏抛光特性的稳定性。

凹凸微小突起的平均高度,优选1微米以上和200微米以下。大于200微米时,抛光液过流使抛光速度降低。另一方面,一旦小于1微米,抛光面就会被吸附在微小突起上面妨碍顺利抛光。微小突起的形状可以

举出棱锥形、圆锥形、棱柱形、圆柱形、半球形等，没有特别限制。而且微小突起的平均间距，优选 30 微米以上和 1000 微米以下。小于 30 微米时，突起与突起间隙过窄，抛光屑等将会堵塞孔隙。而且大于 1000 微米的场合下，与抛光面接触的微小突起少，抛光速度低。

具有微小突起的抛光垫的制作方法，可以举出凹凸辊法、金属成形法和转印法等，其中优选以光固化性树脂作原料，利用具有微小凹凸的模具转印的方法。对于光固化性树脂层所用的光固化性树脂组合物没有特别限制。

将抛光垫制成带状的场合下，优选制成布匹（卷筒）状。这种形状的抛光垫，例如可以举出在双向拉伸的聚对苯二甲酸乙二醇酯支持体层上，借助于光固化作用用模具转印微小突起，在表面上形成有光固化性树脂层的抛光垫。

而且利用肖氏 D 硬度 50 以上的抛光垫抛光的抛光方法，不仅可以用于氧化硅膜等的抛光，而且还能用于在半导体基片上形成的铜、铝等金属膜的抛光。

本发明抛光方法中，优选采用一边向抛光定盘的抛光垫上供给抛光剂，一边使至少形成氧化硅绝缘膜，例如形成氧化硅膜或氧化硅膜和氮化硅膜等的半导体基片的被抛光面与抛光垫之间作相对运动的方式进行抛光。相对运动，除了使抛光定旋转外，也可以使支架旋转或摇动的方式抛光。而且可以举出使抛光定盘作行星式旋转的方法，以及使带状抛光垫沿着长度方向的一个方向作直线运动的抛光方法。其中支架也可以处于固定、旋转和摇动的任何状态下。这些抛光方法，只要是抛光垫与基片作相对运动，就可以适当选择使用。

优选利用这种抛光方法对氧化硅绝缘膜进行抛光，使抛光速度处于 200 纳米/分钟以上和 2000 纳米/分钟以下。特别优选含有四价金属氢氧化物粒子的抛光剂进行抛光。

由于抛光垫的表面状态通常相同，所以在用 CMP 抛光基片前优选附加抛光垫状态调节工序。例如应当使用带金刚石粒子的修整工具至少用含水液体进行抛光。接着实施本发明的抛光工序，而且优选附加由：

- 1) 刷洗除去附着在抛光后基片上的粒子等异物
- 2) 用水置换抛光剂等用的超声（メガソニック）洗涤
- 3) 从基片表面除去水的旋转干燥

组成的基片洗涤工序。

附图 2 的 (a) ~ (c) 表示能用本发明的半导体基片抛光工序的一个实例的断面示意图。图 2 的 (a) 是硅基片上形成沟道的阶段，(b) 是在 (a) 的沟道中嵌埋氧化硅膜的阶段，(c) 是抛光 (b) 的氧化硅膜使元件分离的阶段。

正如在图 2 (a) 的硅基片 1 的沟道中嵌埋了氧化硅膜 3 的图 2 (b) 所示，当形成氧化硅膜 3 和氮化硅膜 2 的基片 1 上的凹部・沟道分离时，由于抛光一边消除氧化硅膜 3 层的凹凸，一边能抛光直到下层的氮化硅膜 2 层，所以仅仅残留嵌埋在元件分离部中的氧化硅膜 3 (参见图 2(c))。此时如果氧化硅与变成挡块的氮化硅的抛光速度之比大，则抛光过程裕度增大。

这样，用本发明的抛光剂抛光氧化硅绝缘膜和氮化硅绝缘膜的情况下，氧化硅膜抛光速度与氮化硅膜抛光速度之比优选大于 5。上述抛光速度比更优选 15 以上和 300 以下，特别优选 30 以上和 100 以下。

例如当抛光剂中含有上述那种被抛光面处理剂的情况下，在中性 pH 区域内由于氧化硅膜带负电，氮化硅膜电位为 0，所以被抛光面处理剂选择性吸附在氮化硅膜上，能够更有效地发挥挡块膜的功能，因而能够得到上述的优选抛光速度比，使抛光过容易管理。

而且一旦抛光剂含有分散剂，就会吸附在抛光剂的粒子上，在立体稳定化作用下能够提高分散稳定性。

再有，为了使用抛光剂完成凹部・沟道分离，还要求抛光时损伤发生少。而且也能用于嵌埋金属配线的平坦化工序之中。

通过这样抛光，能够在硅基片上形成凹部・沟道分离后，形成氧化硅绝缘膜层及其上的铝配线，进而用上述抛光方法，使其上形成的氧化硅绝缘膜平坦化。在被平坦化的氧化硅绝缘膜层上形成第二层铝配线，在该配线间及配线上再形成氧化硅绝缘膜后，利用上述抛光方法消

除绝缘膜表面的凹凸不平，就能制成半导体基片整面全面平滑面。通过将此工序重复预定次数，能够制造具有所需层数的半导体元件。

作为能采用本发明的制造无机绝缘膜的方法，可以举出低压 CVD 法、等离子 CVD 法等。用低压 CVD 法形成氧化硅绝缘膜时，以单甲硅烷： SiH_4 作 Si 源，用氧气： O_2 作氧源。利用在低于 400°C 左右温度下的低温进行这种 $\text{SiH}_4\text{—O}_2$ 反应就能得到。为了用高温软溶法实现表面平坦化，掺杂磷：P 时，优选采用 $\text{SiH}_4\text{—O}_2\text{—PH}_3$ 系反应气体。等离子 CVD 法具有能够在低温下进行在通常热平衡下必须高温进行的化学反应。等离子发生法可以举出电容耦合型和电感耦合型两种。作为反应气体可以举出，使用 SiH_4 作 Si 源、用 N_2O 作氧源的 $\text{SiH}_4\text{—N}_2\text{O}$ 系气体，以及将四乙氧基甲硅烷 (TEOS) 用于 Si 源的 TEOS—O_2 系气体 (TEOS—等离子 CVD 法)。基片温度优选 $250\sim 400^\circ\text{C}$ ，反应压力优选 $67\sim 400\text{Pa}$ 范围内。这样可以在氧化硅绝缘膜中掺杂磷、硼等元素。同样能用低压 CVD 法形成氮化硅膜，即以二氯甲硅烷 (SiH_2Cl_2) 作 Si 源，以氨 (NH_3) 作氮源，通过在 900°C 高温下进行这种 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{—NH}_3$ 系氧化反应实现。等离子 CVD 法可以举出，用 SiH_4 作 Si 源、以氨 (NH_3) 作氮源的 $\text{SiH}_4\text{—NH}_3$ 系气体。基片温度优选 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 。

本发明的抛光剂和抛光方法，不仅能用于在半导体基片上形成有氧化硅膜和氮化硅膜的抛光，而且还能用于在具有预定配线的配线板上形成的氧化硅膜、玻璃、氮化硅膜等无机绝缘膜抛光，以及光掩膜、透镜、棱镜等光学玻璃、ITO 等无机导电膜、由玻璃和结晶材料构成的光集成回路、光开关元件、光导元件、光纤端面、闪烁器等光学用单晶、固体激光器单晶、蓝色激光器用 LED 蓝宝石基片、SiC、GaP、GaAS 等半导体单晶、磁盘用玻璃基片、磁头等抛光。此外，本发明的抛光剂和抛光方法也适用于金属膜。

实施例

以下用实施例进一步说明本发明，但是本发明不受这些实施例的丝毫限制。

实施例 1

(抛光剂的制备)

将 430 克 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 溶解在 7300 克纯水中，进而在此溶液中混合 240 克氨水（25%水溶液）并搅拌，得到含有 160 克氢氧化铈（黄白色）的悬浮液。得到的氢氧化铈悬浮液经离心分离（4000rpm，5 分钟）进行固液分离，除去液体后加入新鲜纯水。再于上述条件下进行离心分离，重复此操作四次后洗涤。用 BET 法测定得到粒子的比表面积，为 200 平方米/克。将 160 克粒子与 15840 克纯水混合，实施超声波分散处理，再用 1 微米的膜过滤器过滤，得到固态成为 1 重量%的抛光剂。利用光子相关法测定此抛光剂的粒径，次级粒子的平均粒径为 170 纳米。而抛光剂的 pH 为 5.4。

（绝缘膜层的抛光）

将利用 TEOS—等离子 CVD 法形成了氧化硅绝缘膜的直径 200 毫米硅晶片，装在抛光装置中贴附有基片用吸附垫的支架上。使绝缘膜面朝下装在贴附有多孔聚氨酯树脂制的直径 600 毫米抛光装置定盘的支架上，进而将加工负荷设定为 30Kpa（306 克力/平方厘米）。一边以 200cc/分钟速度向定盘上滴下上述抛光剂（固态成分：1 重量%），一边以 50rpm 的速度使定盘和晶片旋转 2 分钟，对绝缘膜进行抛光。抛光后的晶片用纯水充分洗涤后，进行干燥。用光干涉型膜厚测定装置测定抛光前后膜厚的变化，结果通过这种抛光，氧化硅绝缘膜为 800 纳米（抛光速度：400 纳米/分钟）。而且用光学显微镜观察绝缘膜表面时，没有发现明显的抛光伤痕。

实施例 2

（抛光剂的制备）

将 43 克 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 溶解在 7300 克纯水中，进而在此溶液中混合 24 克氨水（25%水溶液）并搅拌，得到了含有 16 克氢氧化铈（黄白色）的悬浮液。得到的氢氧化铈悬浮液经离心分离（4000rpm，5 分钟）进行固液分离，除去液体后加入新鲜纯水。进而作超声波处理制成分散液。得到粒子的密度为 4.7 克/立方厘米，比表面积为 180 平方米/克。将分散液中粒子浓度调节成 1.0 重量%，将 pH 调节到 6.0 后得到抛光剂。测定用此抛光剂原液，用光子相关法测定次级粒子平均粒径，为 100 纳

米。

（绝缘膜层的抛光）

用上述得到的抛光剂，与实施例 1 同样对氧化硅绝缘膜进行抛光、干燥和洗涤，抛光前后膜厚变化的测定结果为，经这种抛光氧化硅绝缘膜被抛光了 1430 纳米（抛光速度：715 纳米/分钟）。而且用光学显微镜观察绝缘膜表面时，没有发现明显的抛光伤痕。

实施例 3

（抛光剂的制备）

将 430 克 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 溶解在 5000 克纯水中，进而在此溶液中混合 240 克氨水（25%水溶液）搅拌，得到了含有 160 克氢氧化铈（黄白色）的悬浮液。此后与实施例 2 同样处理制作分散液。得到的粒子的密度为 4.2 克/立方厘米，比表面积为 240 平方米/克。将分散液中粒子浓度调节成 1.0 重量%，将 pH 调节到 7.3 后得到抛光剂。用光子相关法对此抛光剂原液的次级粒子平均粒径进行测定，为 230 纳米。

（绝缘膜层的抛光）

用上述方法制备的抛光剂，与实施例 2 同样对氧化硅绝缘膜进行抛光、干燥和洗涤，结果氧化硅绝缘膜被抛光了 802 纳米（抛光速度：401 纳米/分钟）。而且在氧化硅绝缘膜表面上没有发现明显的抛光伤痕。

实施例 4

（抛光剂的制备）

将 430 克 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 溶解在 7300 克纯水中，进而在此溶液中混合 240 克氨水（25%水溶液）搅拌，得到了含大约 160 克氢氧化铈（黄白色）的悬浮液。与实施例 2 同样对其处理，制作分散液。得到的粒子的密度为 4.5 克/立方厘米，比表面积为 200 平方米/克。将分散液中粒子浓度调节成 1.0 重量%，将 pH 调节到 4.9 后得到抛光剂。用光子相关法测定次级粒子平均粒径，为 170 纳米。

（绝缘膜层的抛光）

使用上述方法制备的抛光剂，与实施例 2 同样对氧化硅绝缘膜进行抛光、洗涤和干燥。氧化硅绝缘膜被抛光 560 纳米（抛光速度：280 纳米

/分钟)。而且在氧化硅绝缘膜表面上没有发现明显的抛光伤痕。

实施例 5

(抛光剂的制备)

将 430 克 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 溶解在 7300 克纯水中, 进而在此溶液中混合 240 克氨水 (25%水溶液) 并搅拌, 得到了含有 160 克氢氧化铈的悬浮液。得到的氢氧化铈悬浮液经离心分离 (4000rpm, 5 分钟) 固液分离后, 除去液体加入新鲜纯水。重复此操作四次后洗涤。对洗涤后得到的悬浮液中氢氧化铈粒子的平均微晶尺寸进行测定, 为 9.5 纳米。用 BET 法测定比表面积, 为 200 平方米/克。

将 160 克氢氧化铈粒子与 15840 克纯水混合, 实施超声波分散处理, 再用 1 微米的膜过滤器过滤, 得到抛光剂。用光子相关法测定此抛光剂的次级粒子的平均粒径, 为 170 纳米。而分抛光剂 pH 为 5.4。

(绝缘膜层的抛光)

使用上述抛光剂 (固态成分: 1 重量%), 与实施例 1 同样对氧化硅绝缘膜进行抛光、洗涤和干燥。用光干涉型膜厚测定装置测定抛光前后膜厚的变化, 结果这种抛光使氧化硅绝缘膜减少 800 纳米 (抛光速度: 400 纳米/分钟)。而且用光学显微镜观察绝缘膜表面时, 没有发现明显的抛光伤痕。

实施例 6

(抛光剂的制备)

将 50 克 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 溶解在 10 千克纯水中, 进而在此溶液中混合氨水 (25%水溶液) 并搅拌, 使此溶液 pH 约等于 6, 得到含有氢氧化铈的悬浮液。得到的氢氧化铈悬浮液经离心分离 (4000rpm, 5 分钟) 固液分离后, 除去液体并加入新鲜纯水。重复此操作三次后进行洗涤。对洗涤后得到悬浮液中氢氧化铈粒子的初级粒子平均直径 (平均微晶尺寸) 进行测定, 为 3.5 纳米。用 BET 法测定比表面积, 为 220 平方米/克。

用水将氢氧化铈粒子浓度调整到 0.2%, 加入氨水 (25%水溶液) 将 pH 调整到 6 后, 实施超声波分散处理, 再用 1 微米的膜过滤器过滤得到抛光剂。用光子相关法测定此抛光剂的次级粒子的平均粒径, 为 100 纳

米。

（绝缘膜层的抛光）

使用上述抛光剂，除了使定盘和晶片分别以 75rpm 旋转 2 分钟以外，与实施例 1 同样对氧化硅绝缘膜进行抛光、洗涤和干燥。用光干涉型膜厚测定装置测定抛光前后膜厚的变化，结果这种抛光使氧化硅膜减少了 1040 纳米（抛光速度：520 纳米/分钟）。而且用光学显微镜观察绝缘膜表面时，没有发现明显的抛光伤痕。

实施例 7

（抛光剂的制备）

将 430 克 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 溶解在 7300 克纯水中，进而在此溶液中混合 240 克氨水（25%水溶液）并搅拌，得到含有 160 克氢氧化铈（黄白色）的悬浮液。得到的氢氧化铈悬浮液经离心分离（4000rpm，5 分钟）进行固液分离，除去液体并加入新鲜纯水。再以上述条件进行离心分离，进而重复此操作四次后进行洗涤。得到的粒子的比表面积用 BET 法测定，为 200 平方米/克。将 16 克此粒子、1 克 N-甲基哌嗪和 1440 克纯水混合后，加入市售硝酸将 pH 调整到 5.4。然后实施超声波分散处理，再用 1 微米的膜过滤器过滤得到抛光剂。用光子相关法测定抛光剂次级粒子的平均粒径，为 170 纳米。而在常温下储藏 4 个月后，抛光剂的 pH 为 5.3。

（绝缘膜层的抛光）

使用上述抛光剂（固态成分 1 重量%），与实施例 1 同样对氧化硅绝缘膜进行抛光、洗涤和干燥。用光干涉型膜厚测定装置测定抛光前后膜厚的变化，结果这种抛光使氧化硅绝缘膜厚度变化了 800 纳米（抛光速度：400 纳米/分钟）。而且用光学显微镜观察抛光后的绝缘膜表面，没有发现明显的抛光伤痕。

实施例 8

将实施例 7 得到的 16 克粒子与 1440 克纯水混合后，加入市售氨水将 pH 调整到 5.4。然后实施超声波分散处理，再用 1 微米的膜过滤器过滤得到抛光剂。与实施例 7 同样测定粒子的比表面积，为 200 平方米/克，次级粒子的平均粒径为 200 纳米。将此抛光剂在常温下储藏 4 个月后，

抛光剂的 pH 降低到 4.5。与实施例 7 同样对氧化硅绝缘膜进行抛光后，氧化硅绝缘膜的厚度变化为 600 纳米（抛光速度：300 纳米/分钟）。而且用光学显微镜观察抛光后的绝缘膜表面，没有发现明显的抛光伤痕。

实施例 9

（抛光剂的制备）

将 430 克 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 溶解在 7300 克纯水中，进而在此溶液中混合 240 克氨水（25%水溶液）并搅拌，得到了含有 160 克氢氧化铈（黄白色）的悬浮液。得到的氢氧化铈悬浮液经离心分离（4000rpm，5 分钟）固液分离后，除去液体加入新鲜纯水。再于上述条件下进行离心分离。近一步重复此操作三次后洗涤。对洗涤后得到的氢氧化铈悬浮液中粒子的表面积用 BET 法测定，为 200 平方米/克。

将 16 克氢氧化铈悬浮液中的粒子、1.5 克聚氧乙烯辛基胺（数均分子量为 10,000）和 1440 克纯水混合，实施超声波分散处理。然后加入 3 克苹果酸，用市售氨水将 pH 调整到 5.4。再用超声波进行分散处理。进而用 1 微米的膜过滤器过滤得到抛光剂。用光子相关法测定得到的抛光剂中次级粒子的平均粒径，为 115 纳米。

（绝缘膜层的抛光）

使用上面得到的抛光剂（固态成分：1 重量%），与实施例 1 同样对氧化硅绝缘膜进行抛光、洗涤和干燥。用光干涉型膜厚测定装置测定抛光前后膜厚的变化，结果显示这种抛光使氧化硅膜厚度减少了 760 纳米（抛光速度：380 纳米/分钟）。而且用光学显微镜观察氧化硅绝缘膜表面时，没有发现明显的抛光伤痕。

实施例 10

（抛光剂的制备）

将 430 克 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 溶解在 7300 克纯水中，进而在此溶液中混合 240 克氨水（25%水溶液）并搅拌，得到了含有 160 克氢氧化铈（黄白色）的悬浮液。得到的氢氧化铈悬浮液经离心分离（4000rpm，5 分钟）固液分离后，除去液体并加入新鲜纯水。再于上述条件下进行离心分离。再重复三次此操作后进行洗涤。洗涤后得到的氢氧化铈悬浮液中粒子的

比表面积用 BET 法测定，为 200 平方米/克。

将 16 克氢氧化铯悬浮液中的粒子、6 克聚乙烯醇（数均分子量为 60,000, 皂化度 96%）和 1440 克纯水混合，实施超声波分散处理。然后用市售氨水将 pH 调整到 5.4。再用超声波进行分散处理后，用 1 微米的膜过滤器过滤得到抛光剂。用光子相关法测定得到的抛光剂次级粒子的平均粒径，为 170 纳米。

（绝缘膜层的抛光）

使用上面制备的抛光剂（固态成分：1 重量%），与实施例 1 同样对氧化硅绝缘膜进行抛光、洗涤和干燥。用光干涉型膜厚测定装置测定抛光前后膜厚的变化，结果这种抛光使氧化硅膜厚度减少了 800 纳米（抛光速度：400 纳米/分钟）。

另外，准备利用低压 CVD 法形成氮化硅绝缘膜的直径 200 毫米的硅片，同样抛光后，氮化硅绝缘膜厚度减少了 20 纳米（抛光速度：10 纳米/分钟）。由此得出氧化硅绝缘膜与氮化硅绝缘膜抛光速度比为 40。而且用光学显微镜观察氧化硅绝缘膜和氮化硅绝缘膜表面时，没有发现明显的抛光伤痕。

实施例 11

除了用聚乙烯基吡咯烷酮（数均分子量为 20,000）代替聚乙烯醇，而且还加入了 1.5 克聚氧乙烯辛胺（数均分子量为 10,000）之外，与实施例 10 同样制备抛光剂。这种抛光剂中粒子的比表面积为 220 平方米/克，次级粒子的平均粒径为 125 纳米。使用这种抛光剂与实施例 10 同样，对在硅晶片表面用 TEOS-CVD 法形成的氧化硅膜以及用低压 CVD 法形成的氮化硅绝缘膜进行抛光。通过 2 分钟抛光，氧化硅绝缘膜被抛光了 760 纳米（抛光速度：380 纳米/分钟），而氮化硅绝缘膜被抛光了 22 纳米（抛光速度：11 纳米/分钟）。

而且在氧化硅绝缘膜和氮化硅绝缘膜表面上，没有观察到明显的抛光伤痕。

实施例 12

（抛光剂的制备）

将 200 克 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 溶解在 18 千克纯水中，进而在此溶液中混合氨水（25%水溶液）并搅拌，得到了含有氢氧化铈的悬浮液。得到的氢氧化铈悬浮液经离心分离（4000rpm，5 分钟）固液分离后，除去液体并加入新鲜纯水。再重复此操作两次。用 BET 法测定洗涤后得到的悬浮液中氢氧化铈粒子的比表面积，为 190 平方米/克。用水将氢氧化铈粒子浓度调整到 1.3%，实施超声波分散处理。然后用 1 微米的膜过滤器过滤得到抛光剂。用光子相关法测定这种抛光剂次级粒子的平均粒径，为 105 纳米。

这种抛光剂的光线透过率，在波长 500 纳米、600 纳米和 700 纳米下分别为 22.3%、49.5%和 68.5%。此外，静置 24 小时后的光线透过率，在波长 500 纳米、600 纳米和 700 纳米下分别为 24.7%、53.9%和 73.7%（差级分别为 2.4%、4.4%和 5.2%）。

（绝缘膜层的抛光）

除了使用上面的抛光剂，并使定盘和晶片分别以 75rpm 旋转 2 分钟之外，与实施例 1 同样对氧化硅绝缘膜进行抛光、洗涤和干燥。用光干涉型膜厚测定装置测定抛光前后膜厚的变化，结果这种抛光使氧化硅膜厚度减少了 840 纳米（抛光速度：420 纳米/分钟）。而且用光学显微镜观察绝缘膜表面时，没有发现明显的抛光伤痕。

实施例 13

（抛光剂的制备）

将 1 千克 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 溶解在 18 千克纯水中，进而在此溶液中混合氨水（25%水溶液）并搅拌，得到了含有氢氧化铈的悬浮液。得到的氢氧化铈悬浮液经离心分离（4000rpm，5 分钟）固液分离后，除去液体并加入新鲜纯水。再重复此操作三次。

用 BET 法测定洗涤后得到的悬浮液中氢氧化铈粒子的比表面积，为 180 平方米/克。氢氧化铈粒子浓度用水调整到 0.2%，实施超声波分散处理。然后用 1 微米的膜过滤器过滤得到抛光剂。用光子相关法测定这种抛光剂次级粒子的平均粒径，为 210 纳米。

这种抛光剂的光线透过率，在波长 500 纳米、600 纳米和 700 纳米下

分别为 14.4%、32.7%和 48.1%。此外，静置 24 小时后的光线透过率，在波长 500 纳米、600 纳米和 700 纳米下分别为 24.1%、47.9%和 65.2%（差级分别为 9.7%、15.2%和 17.1%）。

（绝缘膜层的抛光）

除了使用上面的抛光剂之外，与实施例 12 同样对氧化硅绝缘膜进行抛光、洗涤和干燥。用光干涉型膜厚测定装置测定抛光前后膜厚的变化，结果这种抛光使氧化硅膜厚度减少了 800 纳米（抛光速度：400 纳米/分钟）。而且用光学显微镜观察绝缘膜表面时，没有发现明显的抛光伤痕。

实施例 14

（抛光剂的制备）

将 100 克 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 溶解在 18 千克纯水中，进而在此溶液中混合氨水（25%水溶液）并搅拌，将 pH 调整到 5.5，得到了含有氢氧化铈的悬浮液。得到的氢氧化铈悬浮液经离心分离（4000rpm，5 分钟）固液分离后，除去液体并加入新鲜纯水。再重复两次此操作，然后进行洗涤。用 BET 法测定洗涤后得到的悬浮液中氢氧化铈粒子的比表面积，为 180 平方米/克。

用水将氢氧化铈粒子浓度调整到 0.2%，加入氨水（25%水溶液）将 pH 调整到 5.5，实施超声波分散处理。然后用 1 微米的膜过滤器过滤得到抛光剂。用光子相关法测定这种抛光剂次级粒子的平均粒径，为 130 纳米。使用东亚电子社制造的 CM-20 型测定装置，测定这种抛光剂的电导率为 0.5mS/cm，按照激光多普勒法用マルバーン株式会社制造的ゼータサイザ—3000HS，测定的氢氧化铈粒子的 ζ 电位为 35mV。而且没有发现凝聚和沉降。

（绝缘膜层的抛光）

除了用上面的抛光剂，并使定盘和晶片分别以 75rpm 旋转 2 分钟之外，与实施例 1 同样对氧化硅绝缘膜进行抛光、洗涤和干燥。用光干涉型膜厚测定装置测定抛光前后膜厚的变化，结果这种抛光使氧化硅膜厚度减少了 880 纳米（抛光速度：440 纳米/分钟）。而且用光学显微镜观察绝缘膜表面时，没有发现明显的抛光伤痕。

实施例 15

（抛光剂的制备）

将 55 克 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 溶解在 10 千克纯水中，进而在此溶液中加入氨水（25%水溶液），将 pH 调整到 5.5，得到了含有氢氧化铈 21 克的悬浮液。得到的氢氧化铈悬浮液经离心分离（4000rpm，5 分钟）固液分离后，除去液体并加入新鲜纯水。再重复此操作三次后进行洗涤。用 BET 法测定洗涤后得到悬浮液中氢氧化铈粒子的比表面积，为 200 平方米/克。

在这种氢氧化铈悬浮液（氢氧化铈浓度约 0.2 重量%）中加入氨水（25%水溶液），将 pH 调整到 5.5，实施超声波分散处理。然后用 1 微米的膜过滤器过滤得到了抛光剂。用光子相关法测定这种抛光剂次级粒子的平均粒径，为 100 纳米。

（绝缘膜层的抛光）

除了使用上面的抛光剂和肖氏 D 硬度 69 的非发泡聚氨酯抛光垫，并使定盘和晶片分别以 75rpm 旋转 2 分钟之外，与实施例 1 同样对氧化硅绝缘膜进行抛光、洗涤和干燥。用光干涉型膜厚测定装置测定抛光前后膜厚的变化，结果这种抛光使氧化硅膜厚度减少了 850 纳米（抛光速度：425 纳米/分钟）。而且用光学显微镜观察绝缘膜表面时，没有发现明显的抛光伤痕。

对照例 1

（抛光剂的制备）

在 800℃下煅烧 2 千克碳酸铈水合物后得到氧化铈。将氧化铈与纯水混合，用珠磨机粉碎和分散。然后用 1 微米膜过滤器过滤后得到了分散液。粒子密度为 7.0 克/立方厘米，比表面积为 280 平方米/克。将分散液的粒子浓度调整到 1.0 重量%，pH 调整到 8.3 后得到抛光剂。使用这种抛光剂原液，利用光子相关法测定的次级粒子的平均粒径为 200 纳米。

（绝缘膜层的抛光）

使用上述方法制备的抛光剂，与实施例 2 同样对氧化硅绝缘膜进行抛光、洗涤和干燥。氧化硅绝缘膜被抛光了 382 纳米（抛光速度 191 纳米/分钟），观察到抛光产生的少数损伤。

对照例 2

（抛光剂的制备）

在 350℃ 下煅烧 2 千克碳酸铈水合物后得到氧化铈。将氧化铈与纯水混合，用珠磨机粉碎和分散。然后用 1 微米膜过滤器过滤后得到抛光剂。粒子密度为 7.0 克/立方厘米，比表面积为 200 平方米/克。将分散液的粒子浓度调整到 1.0 重量%，pH 调整到 7, 9 后得到抛光剂。利用光子相关法测定的次级粒子的平均粒径为 320 纳米。

（绝缘膜层的抛光）

使用上述方法制备的抛光剂，与实施例 2 同样对氧化硅绝缘膜进行抛光、洗涤和干燥。氧化硅绝缘膜被抛光了 106 纳米（抛光速度 53 纳米/分钟），没有观察到抛光造成的损伤。

产业上利用的可能性

如上所述，本发明的抛光剂及基片的抛光方法，可以适用于 CMP 的基片表面的平坦化工序中，特别是层间绝缘膜的平坦化工序中，以及凹部和沟道元件分离形成工序中。

图 1

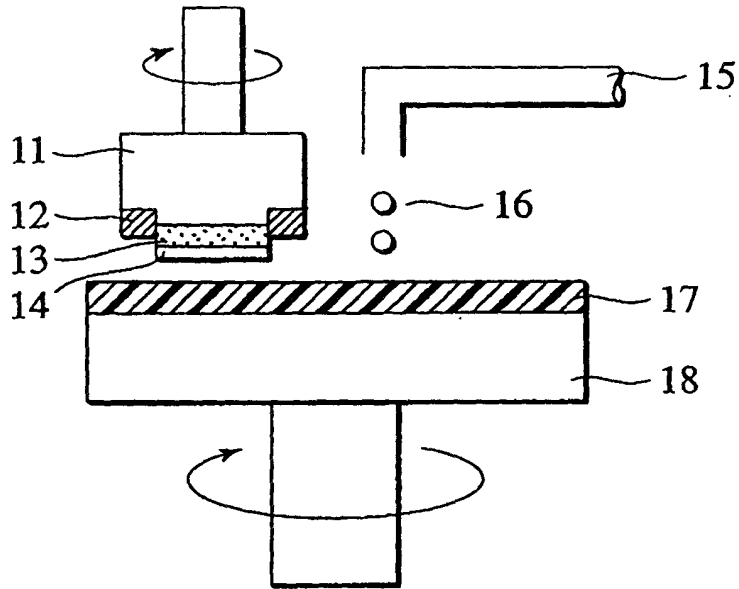


图 2

