

明 細 書

発明の名称：

化学機械研磨用水系分散体およびそれを用いた化学機械研磨方法

技術分野

[0001] 本発明は、化学機械研磨用水系分散体およびそれを用いた化学機械研磨方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、シリコン酸化膜やポリシリコン膜の化学機械研磨（以下、「CMP」ともいう）において実用的な研磨速度を達成できる化学機械研磨用水系分散体はありふれていたが、その一方で、シリコン窒化膜のCMPにおいて実用的な研磨速度を達成できる化学機械研磨用水系分散体は、ほとんど存在しないという実態があった。このような実態から、シリコン窒化膜をストッパーとし、該シリコン窒化膜の上に形成されたシリコン酸化膜をCMPにより除去する方法が利用されている。そして、最終的には、ストッパーであるシリコン窒化膜についても除去する必要がある。

[0003] シリコン窒化膜を除去する方法としては、従来から熱リン酸でエッチング処理する方法が用いられている。しかしながら、この方法は、エッチング処理を時間で制御するため、シリコン窒化膜の残膜が発生したり、シリコン窒化膜の下層にダメージを与えてしまうことがあった。そこで、シリコン窒化膜についてもCMPにより除去する方法が望まれていた。

[0004] シリコン窒化膜をCMPにより選択的に除去するためには、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜の研磨速度比（以下、「選択比」ともいう）を十分に大きくしなければならない。このような特性を備えた化学機械研磨用水系分散体は、以下に示すようにいくつか提案されている。

[0005] 例えば、特開平 1 1 - 1 7 6 7 7 3 号公報には、リン酸またはリン酸誘導体と、粒径が 1 0 n m 以下のシリカと、を含有する研磨液を用いて、シリコン窒化膜を選択的に研磨する方法が開示されている。特開 2 0 0 4 - 2 1 4

667号公報には、リン酸、硝酸、フッ酸を含有し、pHを1～5に調整した研磨液を用いてシリコン窒化膜を研磨する方法が開示されている。特開2006-120728号公報には、エッチング作用を抑制させた酸性添加剤を含有し、シリコン窒化膜を選択的に研磨し得る研磨液が開示されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、前述した特開平11-176773号公報および特開2004-214667号公報に記載の化学機械研磨用水系分散体では、選択比は満足できるレベルではあるが、貯蔵安定性が不良であるため、産業上利用することが困難であった。

[0007] 一方、前述した特開2006-120728号公報に記載の化学機械研磨用水系分散体では、シリコン窒化膜のCMPにおいて実用的な研磨速度を達成するためには5psi程度の高研磨圧を要するという点や、高選択比が示されているpH領域では研磨液の貯蔵安定性が悪いためポットライフの問題や凝集した砥粒によるスクラッチ等の問題があった。

[0008] そこで、本発明に係る幾つかの態様は、前記課題を解決することで、高研磨圧を要せずに、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜の研磨速度比を十分に大きくできると共に、貯蔵安定性が良好な化学機械研磨用水系分散体、およびそれを用いた化学機械研磨方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は前述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下の態様または適用例として実現することができる。

[0010] [適用例1]

本発明に係る化学機械研磨用水系分散体の一態様は、

(A) スルホ基およびその塩からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有するシリカ粒子と、

(B) 酸性化合物と、

を含有することを特徴とする。

[0011] [適用例 2]

適用例 1 において、

前記 (B) 酸性化合物は、有機酸であることができる。

[0012] [適用例 3]

適用例 1 または適用例 2 において、

pH が、1 以上 6 以下であることができる。

[0013] [適用例 4]

適用例 3 において、

化学機械研磨用水系分散体中における前記 (A) シリカ粒子のゼータ電位が、 -20 mV 以下であることができる。

[0014] [適用例 5]

適用例 1 ないし適用例 4 のいずれか一例において、

前記 (A) シリカ粒子の平均粒子径が、動的光散乱法を用いて測定した場合において、 15 nm 以上 100 nm 以下であることができる。

[0015] [適用例 6]

適用例 1 ないし適用例 5 のいずれか一例に記載の化学機械研磨用水系分散体は、

半導体装置を構成する複数の基板のうち、化学機械研磨の際に正電荷を帯びる基板を研磨するために用いることができる。

[0016] [適用例 7]

適用例 6 において、

前記正電荷を帯びる基板が、シリコン窒化膜であることができる。

[0017] [適用例 8]

本発明に係る化学機械研磨方法の一態様は、

適用例 1 ないし適用例 7 のいずれか一例に記載の化学機械研磨用水系分散体を用いて、

半導体装置を構成する複数の基板のうち、化学機械研磨の際に正電荷を帯びる基板を研磨することを特徴とする。

発明の効果

[0018] 半導体装置を構成する基板の中でも、シリコン窒化物の表面は化学機械研磨の際に正電荷を帯びており、シリコン酸化物の表面は化学機械研磨の際に負電荷を帯びていることが知られている。したがって、本発明に係る化学機械研磨用水系分散体によれば、(A) スルホ基およびその塩から選択される少なくとも1種の官能基を有するシリカ粒子の表面が負の電荷を帯びているため、化学機械研磨の際に正電荷を帯びる基板（例えば、シリコン窒化膜）を選択的に研磨することができる。さらに、(B) 酸性化合物との相乗効果により、特にシリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜の研磨速度比をより大きくすることができる。

[0019] また、本発明に係る化学機械研磨用水系分散体は、シリコン窒化膜をストッパーとし、CMPによりシリコン窒化膜に対してシリコン酸化膜がディッシングしているような半導体装置において、シリコン窒化膜を研磨除去する用途で特に効果を発揮することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1] 図1は、本実施の形態に係る化学機械研磨方法の使用に適した被処理体を模式的に示した断面図である。

[図2] 図2は、第1研磨工程終了時の被処理体を模式的に示した断面図である。

[図3] 図3は、第2研磨工程終了時の被処理体を模式的に示した断面図である。

[図4] 図4は、化学機械研磨装置を模式的に示した斜視図である。

[図5] 図5は、実験例で使用した被処理体を模式的に示した断面図である。

[図6] 図6は、予備研磨終了時の被処理体を模式的に示した断面図である。

[図7] 図7は、本研磨終了時の被処理体を模式的に示した断面図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明に係る好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、下記の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しな

い範囲において実施される各種の変型例も含む。

[0022] 1. 化学機械研磨用水系分散体

本発明の一実施の形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、(A) スルホ基およびその塩からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有するシリカ粒子（以下、単に「(A) シリカ粒子」ともいう）と、(B) 酸性化合物と、を含有することを特徴とする。以下、本実施の形態に係る化学機械研磨用水系分散体に含まれる各成分について、詳細に説明する。

[0023] 1. 1. (A) シリカ粒子

本実施の形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、砥粒として(A) スルホ基およびその塩からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有するシリカ粒子を含有する。すなわち、本実施の形態において使用されるシリカ粒子は、その表面にスルホ基およびその塩からなる群から選択される少なくとも1種の官能基が共有結合を介して表面に固定されたシリカ粒子であり、その表面にスルホ基およびその塩からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有する化合物が物理的あるいはイオンの吸着したようなものは含まれない。また、本発明において、「スルホ基の塩」とは、スルホ基（ $-SO_3H$ ）に含まれている水素イオンを金属イオンやアンモニウムイオン等の陽イオンで置換した官能基のことをいう。

[0024] 本実施の形態において使用されるシリカ粒子は、以下のようにして製造することができる。

[0025] まず、シリカ粒子を用意する。シリカ粒子としては、例えば、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ等が挙げられるが、スクラッチ等の研磨欠陥を低減する観点から、コロイダルシリカが好ましい。コロイダルシリカは、例えば、特開2003-109921号公報等に記載されているような公知の方法で製造されたものを使用することができる。このようなシリカ粒子の表面を修飾することにより、本実施の形態で使用可能な(A) スルホ基およびその塩からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有するシリカ粒子を製造することができる。以下にシリカ粒子の表面を修飾する方法を例示す

るが、本発明はこの具体例により何ら限定されるものではない。

- [0026] シリカ粒子の表面の修飾は、特開2010-269985号公報や、J. Ind. Eng. Chem., Vol. 12, No. 6, (2006) 911-917等に記載されているような公知の方法を適用することが可能である。例えば前記シリカ粒子とメルカプト基含有シランカップリング剤を酸性媒体中で十分に攪拌することにより、前記シリカ粒子の表面にメルカプト基含有シランカップリング剤を共有結合させることで達成できる。メルカプト基含有シランカップリング剤としては、例えば、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。
- [0027] 次に、さらに過酸化水素を適量添加して十分に放置することにより、スルホ基およびその塩からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有するシリカ粒子を得ることができる。
- [0028] (A) シリカ粒子の平均粒子径は、本実施の形態に係る化学機械研磨用水系分散体を動的光散乱法で測定することによって得られる。かかる場合、(A) シリカ粒子の平均粒子径は、15 nm以上100 nm以下であることが好ましく、30 nm以上70 nm以下であることがより好ましい。(A) シリカ粒子の平均粒子径が前記範囲であると、実用的な研磨速度を達成することができる場合がある。さらに、シリコン酸化膜の研磨速度が抑制できる傾向がある。動的光散乱法による粒子径測定装置としては、ベックマン・コールター社製のナノ粒子アナライザー「Delsa Nano S」、Malvern社製の「Zetasizer nano zs」等が挙げられる。なお、動的光散乱法を用いて測定した平均粒子径は、一次粒子が複数個凝集して形成された二次粒子の平均粒子径を表している。
- [0029] (A) シリカ粒子のゼータ電位は、化学機械研磨用水系分散体のpHが1以上6以下の場合、化学機械研磨用水系分散体中において負電位であり、その負電位は-20 mV以下であることが好ましい。負電位が-20 mV以下であると、粒子間の静電反発力によって効果的に粒子同士の凝集を防ぐと共

に、化学機械研磨の際に正電荷を帯びる基板を選択的に研磨できる場合がある。なお、ゼータ電位測定装置としては、大塚電子株式会社製の「ELS Z-1」、Malvern社製の「Zetasizer nano zs」等が挙げられる。(A) シリカ粒子のゼータ電位は、前述したメルカプト基含有シランカップリング剤の添加量を増減することにより適宜調整することができる。

[0030] (A) シリカ粒子の含有量は、化学機械研磨用水系分散体の全質量に対して、好ましくは1質量%以上10質量%以下、より好ましくは2質量%以上8質量%以下、特に好ましくは3質量%以上6質量%以下である。

[0031] 1. 2. (B) 酸性化合物

本実施の形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、(B) 酸性化合物を含有する。(B) 酸性化合物としては、有機酸および無機酸が挙げられる。したがって、本実施の形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、有機酸および無機酸から選択される少なくとも1種を使用することができる。(B) 酸性化合物は、(A) シリカ粒子との相乗効果により、特にシリコン窒化膜の研磨速度を大きくする作用効果を奏する。

[0032] 有機酸としては、特に制限されないが、例えば、マロン酸、マレイン酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、シュウ酸、乳酸等、およびこれらの塩が挙げられる。

[0033] 無機酸としては、特に制限されないが、例えば、リン酸、硫酸、塩酸、硝酸等、これらの塩および誘導体が挙げられる。

[0034] 前記例示した(B) 酸性化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0035] (B) 酸性化合物としては、シリコン窒化膜を研磨する用途においては、有機酸が好ましく、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸がより好ましく、酒石酸が特に好ましい。前記例示した酒石酸、リンゴ酸およびクエン酸は、分子内に2以上のカルボキシル基および1以上のヒドロキシル基を有している。このヒドロキシル基は、シリコン窒化膜中に存在する窒素原子と水素結合するこ

とができるので、シリコン窒化膜の表面に前記例示した有機酸が多く存在するようになる。これにより、前記例示した有機酸中のカルボキシル基がエッチング作用することで、シリコン窒化膜の研磨速度を大きくすることができる。

[0036] 以上のように、(B) 酸性化合物として前記例示した酒石酸、リンゴ酸、クエン酸を使用することで、シリコン窒化膜に対する研磨速度をより大きくすることができる。

[0037] (B) 酸性化合物の含有量は、化学機械研磨用水系分散体の全質量に対して、好ましくは0.1質量%以上5質量%以下であり、より好ましくは0.2質量%以上1質量%以下であり、特に好ましくは0.2質量%以上0.5質量%以下である。

[0038] 1. 3. 分散媒

本実施の形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、分散媒を含有する。分散媒としては、水、水およびアルコールの混合媒体、水および水との相溶性を有する有機溶媒を含む混合媒体等が挙げられる。これらの中でも、水、水およびアルコールの混合媒体を用いることが好ましく、水を用いることがより好ましい。

[0039] 1. 4. その他の添加剤

本実施の形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、さらに必要に応じて界面活性剤、水溶性高分子、防蝕剤、pH調整剤等の添加剤を添加してもよい。以下、各添加剤について説明する。

[0040] 1. 4. 1. 界面活性剤

本実施の形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、さらに必要に応じて界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤には、化学機械研磨用水系分散体に適度な粘性を付与する効果がある。化学機械研磨用水系分散体の粘度は、25℃において0.5mPa・s以上10mPa・s未満となるように調製することが好ましい。

[0041] 界面活性剤としては、特に制限されず、アニオン性界面活性剤、カチオン

性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等が挙げられる。

[0042] アニオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪酸石鹼、アルキルエーテルカルボン酸塩等のカルボン酸塩；アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩；高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩等の硫酸塩；アルキルリン酸エステル等のリン酸エステル塩；パーフルオロアルキル化合物等の含フッ素系界面活性剤等が挙げられる。

[0043] カチオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪族アミン塩、脂肪族アンモニウム塩等が挙げられる。

[0044] 非イオン性界面活性剤としては、例えば、アセチレングリコール、アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物、アセチレンアルコール等の三重結合を有する非イオン性界面活性剤；ポリエチレングリコール型界面活性剤等が挙げられる。また、ポリビニルアルコール、シクロデキストリン、ポリビニルメチルエーテル、ヒドロキシエチルセルロース等を用いることもできる。

[0045] 前記例示した界面活性剤の中でも、アルキルベンゼンスルホン酸塩が好ましく、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウムがより好ましい。

[0046] これらの界面活性剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0047] 界面活性剤の含有量は、化学機械研磨用水系分散体の全質量に対して、好ましくは0.001質量%以上5質量%以下、より好ましくは0.01質量%以上0.5質量%以下、特に好ましくは0.05質量%以上0.2質量%以下である。

[0048] 1. 4. 2. 水溶性高分子

本実施の形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、さらに必要に応じて水溶性高分子を添加してもよい。水溶性高分子には、シリコン窒化膜の表面に

吸着し研磨摩擦を低減させる効果がある。この効果により、シリコン窒化膜のディッシングの発生を低減することができる。

[0049] 水溶性高分子としては、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース等が挙げられる。

[0050] 水溶性高分子の含有量は、化学機械研磨用水系分散体の粘度が $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満となるように調整することができる。

[0051] 1. 4. 3. 防蝕剤

本実施の形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、さらに必要に応じて防蝕剤を添加してもよい。防蝕剤としては、例えば、ベンゾトリアゾールおよびその誘導体が挙げられる。ここで、ベンゾトリアゾール誘導体とは、ベンゾトリアゾールの有する1個または2個以上の水素原子を、例えば、カルボキシル基、メチル基、アミノ基、ヒドロキシル基等で置換したものをいう。ベンゾトリアゾール誘導体としては、4-カルボキシルベンゾトリアゾールおよびその塩、7-カルボキシベンゾトリアゾールおよびその塩、ベンゾトリアゾールブチルエステル、1-ヒドロキシメチルベンゾトリアゾールまたは1-ヒドロキシベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0052] 防蝕剤の添加量は、化学機械研磨用水系分散体の全質量に対して、好ましくは1質量%以下であり、より好ましくは0.001質量%以上0.1質量%以下である。

[0053] 1. 4. 4. pH調整剤

本実施の形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、さらに必要に応じてpH調整剤を添加してもよい。pH調整剤としては、例えば、水酸化カリウム、エチレンジアミン、TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）、アンモニア等の塩基性化合物が挙げられる。本実施の形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、前述したように（B）酸性化合物を含有しているので、通常前記例示した塩基性化合物を用いてpHの調整を行うことができる。

[0054] 1. 5. pH

本実施の形態に係る化学機械研磨用水系分散体のpHは、特に制限されないが、好ましくは1以上6以下、より好ましくは2以上4以下である。pHが前記範囲にあると、シリコン窒化膜の研磨速度をより大きくすることができる一方で、シリコン酸化膜の研磨速度をより小さくすることができる。その結果、シリコン窒化膜を選択的に研磨することができる。さらに、pHが2以上4以下であると、化学機械研磨用水系分散体の貯蔵安定性が良好となるためより好ましい。

[0055] 1. 6. 用途

本実施の形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、主として半導体装置を構成する複数の基板のうち、化学機械研磨の際に正電荷を帯びる基板を研磨するための研磨材として使用することができる。化学機械研磨の際に正電荷を帯びる代表的な基板としては、シリコン窒化膜、ドーパされたポリシリコン等が挙げられる。本実施の形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、これらの中でもシリコン窒化膜を研磨する用途に特に適している。

[0056] なお、本実施の形態に係る化学機械研磨用水系分散体のシリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜の研磨速度比は、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜のそれぞれを同一の研磨条件で研磨した際に、〔シリコン窒化膜の研磨速度／シリコン酸化膜の研磨速度〕の値が3以上であることが好ましく、4以上であることがより好ましいといえる。

[0057] 1. 7. 化学機械研磨用水系分散体の調製方法

本実施の形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、水等の分散媒に前述した各成分を溶解または分散させることにより調製することができる。溶解または分散させる方法は、特に制限されず、均一に溶解または分散できればどのような方法を適用してもよい。また、前述した各成分の混合順序や混合方法についても特に制限されない。

[0058] また、本実施の形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、濃縮タイプの原液として調製し、使用時に水等の分散媒で希釈して使用することもできる。

[0059] 2. 化学機械研磨方法

本実施の形態に係る化学機械研磨方法は、前述した本発明に係る化学機械研磨用水系分散体を用いて、半導体装置を構成する複数の基板のうち、化学機械研磨の際に正電荷を帯びる基板（例えば、シリコン窒化膜）を研磨することを特徴とする。以下、本実施の形態に係る化学機械研磨方法の一具体例について、図面を用いて詳細に説明する。

[0060] 2. 1. 被処理体

図1は、本実施の形態に係る化学機械研磨方法の使用に適した被処理体を模式的に示した断面図である。被処理体100は、以下の工程（1）ないし（4）を経ることにより形成される。

[0061] （1）まず、シリコン基板10を用意する。シリコン基板10には、（図示しない）トランジスタ等の機能デバイスが形成されていてもよい。

[0062] （2）次に、シリコン基板10の上に、CVD法または熱酸化法を用いて第1酸化シリコン膜12を形成する。さらに、第1シリコン酸化膜12の上に、CVD法を用いてシリコン窒化膜14を形成する。

[0063] （3）次に、シリコン窒化膜14をパターニングする。それをマスクとして、リソグラフィー法またはエッチング法を適用してトレンチ20を形成する。

[0064] （4）次に、トレンチ20を充填するように、第2シリコン酸化膜16を高密度プラズマCVD法により堆積させると、被処理体100が得られる。

[0065] 2. 2. 化学機械研磨方法

2. 2. 1. 第1研磨工程

まず、図1に示すような被処理体100のシリコン窒化膜14上に堆積した第2シリコン酸化膜16を除去するために、シリコン酸化膜の選択比が大きい化学機械研磨用水系分散体を用いて第1研磨工程を行う。図2は、第1研磨工程終了時の被処理体を模式的に示した断面図である。第1研磨工程では、シリコン窒化膜14がストッパーとなり、シリコン窒化膜14の表面で研磨を停止することができる。このとき、酸化シリコンが充填されたトレン

チ 20 では、ディッシングが発生する。これにより、図 2 に示すように、シリコン窒化膜 14 が残るが、シリコン窒化膜 14 上には第 2 シリコン酸化膜 16 の研磨残渣がしばしば残存する。この研磨残渣は、その後のシリコン窒化膜 14 の研磨に影響を及ぼす場合がある。

[0066] 2. 2. 2. 第 2 研磨工程

次に、図 2 に示すシリコン窒化膜 14 を除去するために、前述した本実施の形態に係る化学機械研磨用水系分散体を用いて、第 2 研磨工程を行う。図 3 は、第 2 研磨工程終了時の被処理体を模式的に示した断面図である。本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜の研磨速度比が十分に大きく、シリコン酸化膜の研磨速度が極端に低すぎないために、シリコン酸化膜の研磨残渣の影響を受けることなく、シリコン窒化膜 14 を円滑に研磨除去することができる。このようにして、図 3 に示すようなトレンチ 20 に酸化シリコンが埋め込まれた半導体装置を得ることができる。本実施の形態に係る化学機械研磨方法は、例えば、トレンチ分離 (S T I) 等に適用することができる。

[0067] 2. 3. 化学機械研磨装置

前述した第 1 研磨工程および第 2 研磨工程には、例えば、図 4 に示すような化学機械研磨装置 200 を用いることができる。図 4 は、化学機械研磨装置 200 を模式的に示した斜視図である。各研磨工程は、スラリー供給ノズル 42 からスラリー（化学機械研磨用水系分散体）44 を供給し、かつ、研磨布 46 が貼付されたターンテーブル 48 を回転させながら、半導体基板 50 を保持したキャリアーヘッド 52 を当接させることにより行う。なお、図 4 には、水供給ノズル 54 およびドレッサー 56 も併せて示してある。

[0068] キャリアーヘッド 52 の押し付け圧は、10～1,000 hPa の範囲内で選択することができ、好ましくは 30～500 hPa である。また、ターンテーブル 48 およびキャリアーヘッド 52 の回転数は 10～400 rpm の範囲内で適宜選択することができ、好ましくは 30～150 rpm である。スラリー供給ノズル 42 から供給されるスラリー（化学機械研磨用水系分

散体) 44の流量は、10～1,000mL/分の範囲内で選択することができ、好ましくは50～400mL/分である。

[0069] 市販の研磨装置として、例えば、株式会社荏原製作所製、形式「EPO-112」、「EPO-222」；ラップマスターSFT社製、型式「LGP-510」、「LGP-552」；アプライドマテリアル社製、型式「Mirra」、「Reflexion」等が挙げられる。

[0070] 3. 実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

[0071] 3. 1. コロイダルシリカを含む水分散体の調製

容量2000cm³のフラスコに、25質量%濃度のアンモニア水70g、イオン交換水40g、エタノール175gおよびテトラエトキシシラン21gを投入し、180rpmで攪拌しながら60℃に昇温した。60℃のまま1時間攪拌した後冷却し、コロイダルシリカ/アルコール分散体を得た。次いで、エバポレータにより、80℃でこの分散体にイオン交換水を添加しながらアルコール分を除去する操作を数回繰り返すことにより分散体中のアルコールを除き、固形分濃度15%の水分散体を調製した。この水分散体の一部を取り出しイオン交換水で希釈したサンプルについて、動的光散乱式粒子径測定装置（株式会社堀場製作所製、形式「LB550」）を用い、算術平均径を平均粒子径として測定したところ、35nmであった。

[0072] 他の平均粒子径（10nm、50nm、70nm、130nm）のコロイダルシリカ水分散体は、上記の方法と同様の方法でテトラエトキシシランの添加量および攪拌時間を適宜調整することにより作製した。

[0073] なお、表中において、上記のようにして得られた通常のコロイダルシリカを含む水分散体を「シリカタイプB」と称する。

[0074] 3. 2. スルホ基修飾コロイダルシリカを含む水分散体の調製

イオン交換水50gに酢酸5gを投入し、攪拌しながらさらにメルカプト基含有シランカップリング剤（信越化学工業株式会社製、商品名「KBE8

03」) 5 g を徐々に滴下した。30分後、「3. 1. コロイダルシリカを含む水分散体の調製」において調製された水分散体を1000 g 添加し、さらに1時間攪拌を継続した。その後、31%過酸化水素水を200 g 投入し、48時間室温にて放置することにより、スルホ基およびその塩からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有するコロイダルシリカを得た。この水分散体の一部を取り出しイオン交換水で希釈したサンプルについて、動的光散乱式粒子径測定装置(株式会社堀場製作所製、形式「LB550」)を用い、算術平均径を平均粒子径として測定したところ35 nmであった。

[0075] 他の平均粒子径(10 nm、50 nm、70 nm、130 nm)のコロイダルシリカ水分散体についても、上記の方法と同様にしてコロイダルシリカの表面をスルホ基にて修飾することができた。上記以外のスルホ基修飾コロイダルシリカ水分散体の平均粒子径についても上記の方法と同様にして測定したところ、平均粒子径の増減は確認できなかった。

[0076] なお、表中において、上記のようにして得られたスルホ基修飾コロイダルシリカを含む水分散体を「シリカタイプA」と称する。

[0077] 3. 3. 化学機械研磨用水系分散体の調製

「3. 2. スルホ基修飾コロイダルシリカを含む水分散体の調製」において調製された水分散体の所定量を容量1000 cm³のポリエチレン製の瓶に投入し、これに表記載の酸性物質を表記載の含有量となるようにそれぞれ添加し十分に攪拌した。その後、攪拌しながらイオン交換水を加え、所定のシリカ濃度となるように調節した後、さらにアンモニアを使用して表に記載の所定のpHとした。その後、孔径5 μmのフィルタで濾過し、実施例1~10及び比較例1~5の化学機械研磨用水系分散体を得た。

[0078] 得られた化学機械研磨用水系分散体について、ゼータ電位測定装置(大塚電子株式会社製、形式「ELS Z-1」)を用いてスルホ基修飾コロイダルシリカのゼータ電位を測定した。その結果を表1および表2に併せて示す。

[0079] 3. 4. 化学機械研磨試験

「3. 3. 化学機械研磨用水系分散体の調製」において調製した化学機械研磨用水系分散体を用いて、直径8インチのシリコン窒化膜またはシリコン酸化膜付きシリコン基板を被研磨体として、下記の研磨条件1でそれぞれの膜について化学機械研磨を行った。

<研磨条件1>

- ・研磨装置：株式会社荏原製作所製、形式「EPO-112」
- ・研磨パッド：ロザール・ニッタ株式会社製、「IC1000/K-Groove」

- ・化学機械研磨用水系分散体供給速度：200mL/分

- ・定盤回転数：90rpm

- ・研磨ヘッド回転数：90rpm

- ・研磨ヘッド押し付け圧：140hPa

[0080]

- 3. 4. 1. 研磨速度の算出

被研磨体である直径8インチのシリコン窒化膜またはシリコン酸化膜付き基板のそれぞれについて、研磨前の膜厚をナノメトリクス・ジャパン株式会社製の光干渉式膜厚計「Nanospec 6100」を用いて予め測定しておき、上記の条件で1分間研磨を行った。研磨後の被研磨体の膜厚を、同様に光干渉式膜厚計を用いて測定し、研磨前と研磨後の膜厚の差、すなわち化学機械研磨により減少した膜厚を求めた。そして、化学機械研磨により減少した膜厚および研磨時間から研磨速度を算出した。この結果を表1～2に併せて示す。

[0081]

- 3. 4. 2. 貯蔵安定性の評価

「3. 3. 化学機械研磨用水系分散体の調製」の項で作製した化学機械研磨用水系分散体を、500ccのポリ瓶に500cc入れ、25℃の環境下で2週間貯蔵した。貯蔵前後の平均粒子径の変化について、動的光散乱式粒子径測定装置（株式会社堀場製作所製、形式「LB550」）を用い、算術平均径を平均粒子径として測定した。貯蔵前の粒子径に対し、貯蔵後の平均粒子径が5%未満の増大である場合には貯蔵安定性が非常に良好と判断し「

◎」、５％以上１０％未満の増大である場合は良好と判断し「○」、１０％以上の増大である場合は不良と判断し「×」と表に記載した。

[0082] ３．４．３．評価結果

実施例１～１０では、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜の研磨速度比が３以上に高められている。

[0083] 比較例１は、スルホ基修飾コロイダルシリカを用いているが、酸性物質を含まない例である。この場合には、研磨速度比が不十分であり適用できない。

[0084] 比較例２～４は、通常のコロイダルシリカを用い、酸性物質の種類を変更した例である。いずれの比較例においても、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜の研磨速度比が小さく、貯蔵安定性が不良であるため適用できない。

[0085] 比較例５は、平均粒子径の小さい通常のコロイダルシリカを用いた例である。研磨速度比は高められているが、研磨速度が小さすぎ、貯蔵安定性が不良であるため適用できない。

[0086]

[0087] [表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
(A) コロイダルシリカ	シリカタイプ	A	B	B	B	B
	平均粒子径 (nm)	70	50	70	70	10
	含有量 (質量%)	5	4	5	5	5
(B) 酸性物質 (質量%)	酒石酸	なし				
	クエン酸		0.5			
	マロン酸					
	酢酸					0.5
	硫酸			0.5		
	塩酸				0.5	
	リン酸					
pH		7.5	4.2	1.5	1.6	3.2
ゼータ電位 (mV)		-40	-5	2	2	-8
研磨速度 (Å/分)	シリコン窒化膜 (SiN)	25	412	581	318	135
	シリコン酸化膜 (TEOS)	175	586	666	714	25
研磨速度比	SiN/TEOS	0.14	0.7	0.9	0.4	5.4
スラリー貯蔵安定性		◎	×	×	×	×

[0088] 3. 5. 実験例

あらかじめシリコン窒化膜が埋め込まれたテスト用ウエハを用いて、化学機械研磨を行った。具体的には、被処理体300として、864CMP（アドバンスマテリアルズテクノロジー社製のテスト用ウエハであり、図5に示すような断面構造を有するもので、ベアシリコン110上に第1シリコン酸

化膜 1 1 2、シリコン窒化膜 1 1 4 を順次堆積させた後、リソグラフィ加工により溝加工を行い、さらに第 2 シリコン酸化膜 1 1 6 を高密度プラズマ CVD 法により堆積させたもの）を用いた。

[0089] 前記テスト用ウエハは、あらかじめ J S R 株式会社製の CMS 4 3 0 1 および CMS 4 3 0 2 を使用して、下記の研磨条件 2 でシリコン窒化膜 1 1 4 の上面が露出するまで予備研磨を行った。シリコン窒化膜 1 1 4 の露出は、研磨機のテーブルトルク電流の変化を終点検出器により検知することで確認した。

<研磨条件 2>

- ・研磨装置：株式会社荏原製作所製、形式「EPO-112」
- ・研磨パッド：ロデール・ニッタ株式会社製、「IC1000/K-Groove」
- ・化学機械研磨用水系分散体供給速度：200mL/分
- ・定盤回転数：100rpm
- ・キャリアーヘッド回転数：110rpm
- ・キャリアー押し付け圧：210hPa

[0090] 図 6 は、予備研磨後の被処理体（864CMP）の状態を模式的に示す断面図である。化学機械研磨後の被研磨面は、図 6 に示すように、シリコン窒化膜 1 1 4 上に形成された第 2 シリコン酸化膜 1 1 6 が完全に除去されていた。光干渉式膜厚計「NanoSpec 6100」によりパターン密度 50% の 100 μ m ピッチ内におけるシリコン窒化膜 1 1 4 の厚さを測定したところ、シリコン窒化膜 1 1 4 の厚さは約 150nm であった。

[0091] また、シリコン窒化膜 1 1 4 に対する第 2 シリコン酸化膜 1 1 6 のディッシングの深さを触針式段差測定装置「HRP240」により測定したところ、ディッシングの深さは約 40nm であった。

[0092] 最後に、実施例 1 で使用した化学機械研磨用水系分散体を使用して、前記研磨条件 1 で 150 秒間本研磨を行った。図 7 は、本研磨後の被処理体（864CMP）の状態を模式的に示す断面図である。

[0093] 図7に示すように、本研磨後の被研磨面内におけるシリコン窒化膜114の厚さは、ほぼ0nmであった。パターン密度50%の100 μ mピッチ内におけるディッシングの深さは、約20nmであり、素子分離性能を期待する上で好適であることが分かった。

[0094] 以上のことから、本実施の形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、シリコン酸化膜に対するシリコン窒化膜の研磨速度比が十分に大きいため、シリコン酸化膜とシリコン窒化膜とが共存する半導体装置においてシリコン窒化膜を選択的に研磨できることが分かった。

符号の説明

[0095] 10・110…シリコン基板（ベアシリコン）、12・112…第1シリコン酸化膜、14・114…シリコン窒化膜、16・116…第2シリコン酸化膜、20…トレンチ、42…スラリー供給ノズル、44…スラリー、46…研磨布、48…ターンテーブル、50…半導体基板、52…キャリアヘッド、54…水供給ノズル、56…ドレッサー、100・200…被処理体、300…化学機械研磨装置

請求の範囲

- [請求項1] (A) スルホ基およびその塩からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有するシリカ粒子と、
 (B) 酸性化合物と、
を含有する、化学機械研磨用水系分散体。
- [請求項2] 請求項1において、
 前記(B) 酸性化合物は、有機酸である、化学機械研磨用水系分散体。
- [請求項3] 請求項1または請求項2において、
 pHが、1以上6以下である、化学機械研磨用水系分散体。
- [請求項4] 請求項3において、
 化学機械研磨用水系分散体中における前記(A) シリカ粒子のゼータ電位が、 -20 mV 以下である、化学機械研磨用水系分散体。
- [請求項5] 請求項1ないし請求項4のいずれか一項において、
 前記(A) シリカ粒子の平均粒子径が、動的光散乱法を用いて測定した場合において、 15 nm 以上 100 nm 以下である、化学機械研磨用水系分散体。
- [請求項6] 請求項1ないし請求項5のいずれか一項において、
 半導体装置を構成する複数の基板のうち、化学機械研磨の際に正電荷を帯びる基板を研磨するために用いられる、化学機械研磨用水系分散体。
- [請求項7] 請求項6において、
 前記正電荷を帯びる基板が、シリコン窒化膜である、化学機械研磨用水系分散体。
- [請求項8] 請求項1ないし請求項7のいずれか一項に記載の化学機械研磨用水系分散体を用いて、
 半導体装置を構成する複数の基板のうち、化学機械研磨の際に正電荷を帯びる基板を研磨することを特徴とする、化学機械研磨方法。