

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5363338号  
(P5363338)

(45) 発行日 平成25年12月11日(2013.12.11)

(24) 登録日 平成25年9月13日(2013.9.13)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 21/304 (2006.01)  
B24B 37/00 (2012.01)  
C09K 3/14 (2006.01)H01L 21/304 622C  
B24B 37/00 H  
H01L 21/304 622X  
H01L 21/304 622F  
C09K 3/14 550C

請求項の数 8 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-543056 (P2009-543056)  
 (86) (22) 出願日 平成19年12月10日 (2007.12.10)  
 (65) 公表番号 特表2010-514222 (P2010-514222A)  
 (43) 公表日 平成22年4月30日 (2010.4.30)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2007/086955  
 (87) 國際公開番号 WO2008/079651  
 (87) 國際公開日 平成20年7月3日 (2008.7.3)  
 審査請求日 平成22年12月9日 (2010.12.9)  
 (31) 優先権主張番号 11/613,646  
 (32) 優先日 平成18年12月20日 (2006.12.20)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 505005049  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133  
 -3427, セント ポール, ポスト オ  
 フィス ボックス 33427, スリーエ  
 ム センター  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敏  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100111903  
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】化学機械平坦化組成物、システム、及びその使用方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

プロリンと、  
 フルオロケミカル界面活性剤と、  
 を含む、固定研磨化学機械平坦化用の作動液体であって、  
 前記作動液体が研磨粒子を含まず、かつ前記プロリン及び前記フルオロケミカル界面活性剤がそれぞれ、前記作動液体が二酸化ケイ素を含む第1領域及び窒化ケイ素を含む第2領域を有するウエハの化学機械平坦化で用いられるとき、少なくとも500オングストローム/分( / 分)での酸化物除去速度及び少なくとも5の選択比を得るのに有効な量で存在する、作動液体。

## 【請求項2】

作動液体のpHが9~11である、請求項1に記載の作動液体。

## 【請求項3】

フルオロケミカル界面活性剤が、式  $R_1 C H_2 C H_2 O (C H_2 C H_2 O)_x H$  (式中、 $R_1$  は  $F (C F_2 C F_2)_3 \sim 8$  であり、 $x$  は 1 の整数である) を有する、請求項1に記載の作動液体。

## 【請求項4】

フルオロケミカル界面活性剤の濃度が、0.005重量%超過かつ1.0重量%未満である、請求項1に記載の作動液体。

## 【請求項5】

10

20

プロリンの濃度が、1 . 0 重量% ~ 4 重量% である、請求項 1 に記載の作動液体。

【請求項 6】

複数の研磨粒子及び結合剤を含む三次元、構造化、固定化研磨物品と、

プロリン及びフルオロケミカル界面活性剤を含む作動液体と、

を含むウエハ平坦化システムであって、

前記作動液体の pH が 9 ~ 11 でありかつ研磨粒子を含まない、ウエハ平坦化システム

。

【請求項 7】

誘電性酸化物を含む第 1 表面領域と、バリア窒化物を含む第 2 表面領域と、を有するウエハを提供する工程と、

10

前記第 1 及び第 2 表面領域を、複数の研磨粒子及び結合剤を含む三次元、構造化、固定化研磨物品と接触させる工程と、

プロリン及びフルオロケミカル界面活性剤を含む液体媒質の存在下で、前記ウエハと前記固定化研磨物品を相対的に移動させる工程と、

を含む、ウエハの化学機械平坦化方法。

【請求項 8】

酸化物除去速度が少なくとも 700 / 分である、請求項 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本開示は、一般に、化学機械平坦化 (CMP) 用組成物に関する。より具体的には、本開示は、CMP システム及び方法で固定化研磨物品とともに用いることができる組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

集積回路の製造中、半導体工程で用いられる半導体ウエハは、典型的には、成膜、パターニング、及びエッチング工程を含む多くの製造工程に付される。半導体ウエハのこれらの製造工程の詳細は、トンショフ (Tonshoff) らの「ケイ素の砥粒加工 (Abrasive Machining of Silicon)」(生産加工国際研究会議年報 (the Annals of the International Institution for Production Engineering Research)、39巻、2号、1990年、621 ~ 635 頁) に報告されている。各製造工程では、ウエハをその後の製作又は製造工程に向けて準備するために、ウエハの露出面を修正する又は磨くことが、多くの場合必要であり又は望ましい。例えば、浅溝型素子分離 (STI) 構造を有する半導体ウエハは、更なる加工の前に誘電体材料の平坦化を必要とする。

30

【0003】

ウエハの露出面を修正する又は磨く 1 つの方法は、ウエハ表面を、液体中に分散した複数個の遊離研磨粒子を含有するスラリーによって処理するプロセスを使用する。典型的には、このスラリーは研磨パッドに適用され、次いでウエハ表面は、ウエハ表面から物質を除去する又は取り去るために、磨かれる又はパッドに対して動かされる。一般に、スラリーは、ウエハ表面と化学的に反応する添加剤も含有し、これは CMP プロセスに選択性、例えば、「窒化物での停止 (stop on nitride)」選択性を提供することができる。この種のプロセスは、一般的に、スラリー系化学機械平坦化 (CMP) プロセスと呼ばれる。

40

【0004】

しかしながら、スラリー系 CMP プロセスの 1 つの制限は、所望のウエハ表面トポグラフィーを達成し、ウエハ表面のディッシングを避けるために、スラリー研磨プロセスを注意深く監視しなければならないことである。2 番目の制限は、遊離研磨スラリーの使用に関連するウエハ表面のスクラッチの可能性である。別の制限は、スラリーに関連する混乱状態 (mess) と、ウエハ表面から取り除き、ウエハ処理に従って廃棄しなければならない多数の粒子である。これらのスラリーの取り扱い及び廃棄により、半導体ウエハ製造業者には追加の加工費用が発生する。

50

**【0005】**

スラリー系 C M P プロセスの代替手段では、研磨物品を使用して、半導体ウエハを修正する又は磨く。研磨物品を使用する C M P プロセスは、例えば、ブルックスヴォート (Bruxvoort) らによる米国特許第 5,958,794 号及びカイサキ (Kaisaki) らによる同第 6,194,317 号に報告されている。

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

開示する研磨物品は、結合剤中に分散した研磨粒子を含む構造化研磨表面を有することができる。使用中、研磨物品は、平面的で均一なウエハ表面を提供するために、しばしば流体又は作動液体の存在下で、半導体ウエハ表面と接触する場合がある。研磨物品の使用により制限の一部は克服されるが、C M P スラリーに関連する全ての制限が克服される訳ではない。この分野では、新規かつ改良された研磨組成物及びスラリーを使わない C M P プロセスのための方法を絶えず探し求めている。

10

**【課題を解決するための手段】****【0007】**

本開示は、一般に、半導体ウエハの露出面を修正するための組成物、システム及び方法に関する。より具体的には、本開示は、固定研磨 C M P プロセスを用いて半導体ウエハを修正するために、酸化物除去速度及び選択比を制御するよう調節され得る組成物に関する。

20

**【0008】**

1 つの態様では、本開示は、研磨粒子を実質的に含まず、プロリン及びフルオロケミカル界面活性剤を含む作動液体を提供する。ある実施形態では、作動液体は、固定化研磨物品を用いる化学機械平坦化 (C M P) において有用である。

**【0009】**

別の態様では、本開示は、三次元、構造化、固定化研磨物品と、プロリン及びフルオロケミカル界面活性剤を含む作動液体と、を含むウエハ平坦化システムを提供する。ある実施形態では、固定化研磨物品は、多数の研磨粒子及び結合剤を含む。特定の実施形態では、作動液体の pH は 9 ~ 11 であり、実質的に研磨粒子を含まない。あるシステムでは、研磨物品は、正確に成形された研磨複合体を含む。

30

**【0010】**

更なる態様では、本開示は、二酸化ケイ素を含む第 1 領域及び窒化ケイ素を含む第 2 領域を備えるウエハを提供し、ウエハを、複数の研磨粒子及び結合剤を含む三次元、構造化、固定化研磨物品と接触させ、プロリン及びフルオロケミカル界面活性剤を含む液体媒質の存在下で b ウエハ及び固定化研磨物品を相対的に移動させることにより、ウエハを研磨する方法を提供する。ある実施形態では、作動液体の pH は 9 ~ 11 である。特定の実施形態では、作動液体の pH は 10 ~ 10.5 である。

**【0011】**

本開示の組成物及び方法は、研磨パッド及びスラリーよりはむしろ固定化研磨材を使用する化学機械平坦化プロセスの性能を予想以上に強化する。固定研磨 C M P プロセスにおいて、プロリンを含む溶液中でフルオロケミカル界面活性剤を使用すると、窒化物での停止選択性を維持しながら、高誘電性酸化物材除去速度を達成することが見出されている。

40

**【0012】**

誘電性物質 (二酸化ケイ素のような金属酸化物) の除去速度は、ある実施形態では、作動液体の組成、特にフルオロケミカル界面活性剤の濃度に影響を受ける、固定研磨 C M P プロセスの重要な特徴である可能性がある。ある実施形態では、作動液体は、少なくとも約 500 オングストローム / 分 ( / 分) の酸化物除去速度を有するよう選択される。他の実施形態では、作動液体は、少なくとも約 700 オングストローム / 分 ( / 分) の酸化物除去速度を有するよう選択される。

**【0013】**

50

更なる実施形態では、作動流体の組成は、少なくとも部分的に、酸化物除去速度及び選択比を上昇させるように選択される。本開示の1つの実施形態では、浅溝型素子分離（S T I）における窒化物除去速度を維持し、それによりS T I用固定研磨C M Pプロセスの作動液体中でプロリンを使用することに関連する窒化物に対する酸化物の選択比を上昇させながら、アルカリp H条件下でプロリンとともにフルオロケミカル界面活性剤を使用することにより酸化物除去速度を上昇させる。特定の実施形態では、本開示の組成は、少なくとも約500 /分の酸化物除去速度及び少なくとも5の窒化物に対する酸化物の選択比を実現することができる。他の代表的な実施形態では、本開示の組成物は、少なくとも700 /分の酸化物除去速度及び少なくとも30の選択比を実現することができる。

## 【0014】

10

ある実施形態では、フルオロケミカル界面活性剤の濃度は、少なくとも部分的に、酸化物除去速度を制御するよう選択される。代表的な実施形態では、フルオロケミカル界面活性剤の濃度は、作動液体の、0.005重量%超、特定の実施形態では、少なくとも0.02重量%であるように選択される。他の代表的な実施形態では、フルオロケミカル界面活性剤の濃度は、1.0重量%未満、特定の実施形態では、0.6重量%以下である。

## 【0015】

本開示のある実施形態は、スラリー系C M Pに関する分野全体に特定の利点を提供する。ある実施形態では、本開示の組成物、システム及び方法は、ウエハ表面のディッシングの減少、下方のC M Pパッド圧を使用する能力、及びスラリー系C M Pプロセスに対して改良されたC M Pプロセスの制御を提供することができる。本開示の他の実施形態は、固定研磨C M Pに関する分野全体に特定の利点を提供する。ある実施形態では、本開示の組成物、システム及び方法は、急速な酸化物除去速度及び例えばp H 9 ~ 11のような、弱アルカリp H条件下でさえ、窒化物に対する酸化物の選択比の上昇を提供することができる。

20

## 【0016】

上記課題を解決するための手段は、各開示される実施形態又は本開示の全ての実施及びそれらの利点を記載することを目的とするものではない。以下の発明を実施するための形態は、具体的な実施形態をより具体的に例証する。他の利点は、本開示から当業者に明らかになるであろう。

## 【発明を実施するための形態】

30

## 【0017】

本開示の文脈では、

「研磨複合体」とは、結合剤内に分布する研磨粒子を含む、構造化、三次元研磨物品を集合的に提供する複数の成形体のうち1つを指し、

「固定化研磨物品」とは、平坦化プロセス中に発生する可能性のあるものを除いて、非付着研磨粒子を実質的に含まない一体研磨物品を指し、

「正確に成形された研磨複合体」とは、ピーパー（Pieper）らによる米国特許第5,152,917号に記載されているように、複合体を型から取り外した後に保持されている型穴の反転した成形形状を有する研磨複合体であって、複合体が、研磨物品を使用する前に造形品の露出面を越えて突出する研磨粒子を実質的に含まない場合がある研磨複合体を指し、

40

「構造化研磨物品」とは、少なくとも隆起部が研磨粒子及び結合剤を含有する、隆起部と陥凹部を有する研磨物品を指し、

「三次元研磨物品」とは、平坦化中の一部の粒子を除去して、平坦化作用を実行することができる追加の研磨粒子が露出するように、厚さの少なくとも一部にわたり延在する多数の研磨粒子を有する研磨物品を指し、

「ウエハ」とは、ブランクウエハ（即ち、金属化及び絶縁領域のようなトポグラフィー特性を付加する目的のために加工する前のウエハ）又は加工ウエハ（即ち、ウエハ表面にトポグラフィー特性を付加する1つ以上の加工工程に供した後のウエハ）の形態の半導体ウエハを指し、

50

「酸化物除去速度」とは、C M P プロセス中に、ウエハから誘電性酸化物材を除去することができる、一般にオングストローム／分（／分）で表される速度又は速さを指す。

【0018】

「選択比」とは、C M P プロセス中にウエハから、第1物質（例えば、二酸化ケイ素のような誘電性酸化物材）を除去できる速度と、第2物質（例えば、窒化ケイ素のようなバリア物質）を除去できる速度との比を指す。

【0019】

ある実施形態では、本開示は、実質的に研磨粒子を含まず、プロリン及びフルオロケミカル界面活性剤を含む作動液体が、固定研磨C M P プロセスで用いられる、組成物、システム及び方法を提供する。ある実施形態では、組成物は、固定研磨C M P システムで固定化研磨物品とともに用いられる作動液体である。固定研磨C M P 組成物、システム及び方法は、パターン化ウエハの浅溝型素子分離（S T I ）にとって有用であり、それは、米国特許第6,997,785号（ルーブ（Rueb）ら）に記載されているように、「窒化物での停止」酸化物除去選択性を得るために作動液体中で選択的化学作用を用いることが望ましい場合がある。

10

【0020】

S T I では、基材と複数の浅溝型素子分離構造を有するウエハが提供される。浅溝型素子分離構造は、典型的には、窒化ケイ素層を成膜及びパターン形成して、ウエハの表面上にマスクを形成し、次いで当業者に既知である任意のエッチングプロセスを用いて溝を形成することにより、形成される。誘電層は、浅溝型素子分離構造の表面上及び浅溝型素子分離構造間の空隙に成膜することができる。例えば二酸化ケイ素のような種々の誘電性物質を用いることができる。本開示の文脈で用いるとき、「二酸化ケイ素」は、二酸化ケイ素、並びに、例えば、フッ素、ホウ素及び／又はリンのドープされた二酸化ケイ素のような、二酸化ケイ素のドープされた別形を指す。

20

【0021】

誘電層の一部は、次いで、本開示のC M P プロセスを用いて除去されて、所望のパターンを形成する。研磨された誘電物質及び窒化物マスク層は、一般に、平面を形成する。マスク層は、浅溝型素子分離構造がC M P プロセスにさらされるのを防ぐ、C M P プロセスの停止層として機能する。マスク層は、典型的には、窒化物材料、例えば窒化ケイ素を用いて製造される。本開示による固定化研磨物品及び作動液体の使用すると、スラリー系C M P プロセスと比較して、固定研磨C M P プロセスにおけるウエハのディッシングを低減できていることが示されている。

30

【0022】

本開示のプロセスで有用なC M P 装置は、市販されており、当業者に既知である。代表的なC M P 装置は、アプライド・マテリアルズ社（Applied Materials）（カリフォルニア州サンタクララ（Santa Clara））から市販されており、例えば、「アプライド・マテリアルズ（Applied Materials Mirra）Mirra（商標）C M P ポリッシャー」及び「リフレクション・ウェブ（REFLECTION WEB）（商標）」として販売されている装置がある。本開示のプロセスで有用なC M P 装置は、例えば、ブルックスヴォート（Bruxvoort）らによる、米国特許第5,958,794号及びカイサキ（KAISAKI）らによる米国特許第6,194,317号に報告されているように、固定化研磨物品に取り付けることができる。

40

【0023】

研磨物品を用いて、液体媒質（即ち、作動液体）の存在下で、ウエハの露出面を研磨することができる。本開示の方法で有用な研磨物品は、典型的には、250～1,000ミリメートルの範囲の直径を有する。研磨物品は、少なくとも5回転／分（RPM）、より好ましくは10RPMの速度で回転することができる。研磨物品は、好ましくは、最大10,000RPM、より好ましくは最大1,000RPM、更により好ましくは最大250RPM、最も好ましくは最大60RPMの速度で回転する。ある実施形態では、研磨物品及びウエハは、同じ方向に回転することができる。他の実施形態では、ウエハ及び研磨

50

物品は、反対方向に回転することができる。

【0024】

研磨物品はまた、例えばシート、ロール、又はベルトを含む他の形状で提供することができる。これらの形状では、研磨物品は、例えば、研磨作業中、CMPプロセスに連続的に送り込むことができる。

【0025】

研磨物品は、長持ちするように選択してよい、例えば、研磨物品は、少なくとも部分的に、最少数の異なるウエハを研磨するように選択することができる。研磨物品はまた、酸化物除去速度に基づいて選択してもよい。更に、研磨物品は、所望の平坦性、表面仕上げ及び最低限のディッシングを有する半導体ウエハを得る能力に基づいて選択してよい。材料、所望の構造及び研磨物品を製造するために用いられるプロセスは、これらの基準を満たしていようと、全て影響を及ぼす。

【0026】

本開示のCMPプロセスで有用な研磨物品としては、ブルックスヴォート(BRUXVOORT)らによる米国特許第5,958,794号及びカイサキ(KAISAKI)らによる同第6,194,317号により報告されているものが挙げられる。特定の実施形態では、三次元、構造化、固定化研磨物品が用いられる。ある実施形態では、研磨物品はセリア研磨粒子を含む。更なる実施形態では、研磨物品は、正確に成形された研磨複合体を含む。

【0027】

本開示のプロセスで有用なセリア粒子を含む、正確に成形された研磨複合体を有する代表的な研磨物品としては、3M社(3M COMPANY)(ミネソタ州セントポール(ST. PAUL))から市販されており、「3MスラリーフリーCMP固定研磨材(3M SLURRYFREE CMP FIXED ABRASIVE)3152」とび「3MスラリーフリーCMP固定研磨材(3M SLURRYFREE CMP FIXED ABRASIVE)3154」として販売されているものが挙げられる。現在、正確に成形された研磨複合体を有する好ましい研磨物品は、3M社(3M COMPANY)(ミネソタ州セントポール(ST. PAUL))により商品名SWR542-125/10として販売されている固定化研磨パッドである。

【0028】

本開示のプロセスを用いるCMPプロセス中、作動液体は、研磨物品とウエハとの間の境界面に存在する。典型的には、平坦化中、作動液体は研磨物品とウエハとの間の境界面へ一貫して流れている。液体流量は、典型的には、少なくとも約10ミリリットル/分(ML/分)、より好ましくは少なくとも25ML/分である。液体流量は、典型的には、最大約10,000ML/分、より好ましくは最大約500ML/分、最も好ましくは最大250ML/分である。

【0029】

本開示の作動液体は、プロリン及びフルオロケミカル界面活性剤とを含み、実質的に研磨粒子を含まない。ある実施形態では、L-プロリンをフルオロケミカル界面活性剤とともに用いてよい。作動液体はまた、水及び添加剤(錯化剤、緩衝剤、分散剤等のような)を含んでよい。

【0030】

ある実施形態では、作動液体のPHは少なくとも約9に調節されている。他の実施形態では、作動液体のPHは少なくとも約10に調節されている。特定の現在の好ましい実施形態では、作動液体のPHは約10.5に調節されている。特定のこれらの実施形態では、作動液体のPHは約11以下に調節されている。ある実施形態では、作動液体のPHは約9~約11の範囲に調節されている。ある実施形態では、作動液体のPHは約10~約10.5の範囲に調節されている。PHは、例えばKOH又はNH<sub>4</sub>OHの添加を含む、当業者に既知である方法及び溶液を用いて調節することができる。ある実施形態では、作動液体は緩衝化されている。ある実施形態では、作動液体は、他のアミノ酸、例えばヒスチジン、グリシン、リジン、アルギニン等を用いて緩衝化してもよい。

10

20

30

40

50

## 【0031】

ある実施形態では、作動液体は少なくとも0.1重量%のプロリンを含む。他の実施形態では、作動液体は少なくとも0.5重量%のプロリンを含む。更なる実施形態では、作動液体は少なくとも1重量%のプロリンを含む。ある実施形態では、作動液体は約2.5重量%のプロリンを含む。特定のこれらの実施形態では、作動液体は最大8重量%のプロリンを含む。ある実施形態では、作動液体は最大5重量%のプロリンを含む。更なる実施形態では、作動液体は最大3重量%のプロリンを含む。

## 【0032】

フルオロケミカル界面活性剤は、実質上、界面活性特性を示す任意の高度に又は完全にフッ素化されている化合物であってよい。ある実施形態では、フルオロケミカル界面活性剤は非イオン性界面活性剤である。特定の現在の好ましい実施形態では、フルオロケミカル界面活性剤は、式 $R_1CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$  (式中、 $R_1$ は $F(CF_2CF_2)_3\cdots_8$ であり、 $x$ は1の整数である)を有する。好適なフルオロケミカル界面活性剤としては、ゾニール (Zonyl) (商標) 界面活性剤 (E.I.デュポン・ド・ヌムール社 (E.I. DuPont de Nemours Corp.))、デラウェア州ウィルミントン (Wilmington) により製造されている) 及びフルオラッド (Fluorad) (商標) 界面活性剤 (3M社 (3M COMPANY)、ミネソタ州セントポール (St. Paul) により製造されている) が挙げられる。好ましいフルオロケミカル界面活性剤としては、ゾニール (Zonyl) (商標) FSN並びに3M L19909、3M L19330及び3Mノベック (Novec) (商標) 4432界面活性剤が挙げられる。

10

20

## 【0033】

本開示のプロセスで有用なフルオロケミカル界面活性剤の濃度 (「濃度」) は、対照誘電体 (例えば二酸化ケイ素) 除去速度、誘電体のバリア層に対する (例えば、二酸化ケイ素の窒化ケイ素に対する) 選択性、又はこれらの組み合わせを制御するように選択することができる。ある代表的な実施形態では、フルオロケミカル界面活性剤濃度は、0.005%を超えるように選択される。特定の代表的な実施形態では、フルオロケミカル界面活性剤濃度は、作動液体の少なくとも0.01重量%であるように選択される。他の代表的な実施形態では、少なくとも0.02重量%のフルオロケミカル界面活性剤濃度を用いることができる。更なる代表的な実施形態では、少なくとも0.2重量%のフルオロケミカル界面活性剤濃度を用いることができる。更なる代表的な実施形態では、少なくとも0.6重量%のフルオロケミカル界面活性剤濃度を用いることができる。

30

## 【0034】

フルオロケミカル界面活性剤の最大好適濃度は、例えば、CMPプロセス中に摩擦の発生により誘発される聞き取れる程の「軋み音 (squeeling)」により、容易に確定され、この軋み音は数種のフルオロケミカル界面活性剤では約0.2重量%を超える濃度で生じる場合がある。あるいは、最大好適濃度は、例えば、固定化研磨パッドの表面からウエハを取り外す (即ち、「脱チャック (de-chucking)」) 間、ウエハの望ましくない滑りを目視観測することにより測定でき、この滑りは数種のフルオロケミカル界面活性剤では約0.5重量%を超える濃度で生じる場合がある。特定の代表的な実施形態では、1.0%未満のフルオロケミカル界面活性剤濃度を用いることができる。他の代表的な実施形態では、0.6%以下のフルオロケミカル界面活性剤濃度を用いることができる。更なる代表的な実施形態では、フルオロケミカル界面活性剤濃度は、作動液体の0.2重量%以下、特に代表的な実施形態では、0.02重量%以下である。

40

## 【0035】

本開示の加工パラメータは、本開示により導かれる当業者が所望の除去速度及び / 又は選択性を達成するように選択してよい。例えば、プロリン及びフルオロケミカル界面活性剤の濃度、並びに作動液体のpHは、誘電材料の除去速度を制御するように調節することができる。ある実施形態では、フルオロケミカル界面活性剤の濃度は、誘電材料の除去速度を制御するように調節される。所望の除去速度又は選択性を達成するのに必要なフルオロケミカル界面活性剤の適切な濃度を決定するために、異なる濃度を有する一連の少なく

50

とも 2 種の作動液体を試験し、最適濃度を決定することができる。同様に、所望の除去速度又は選択性のための作動液体の pH を決定するために、異なる pH 水準を有する一連の少なくとも 2 種の作動液体を試験し、最適 pH 水準を決定することができる。

【 0 0 3 6 】

誘電性材料（例えば、二酸化ケイ素のような金属酸化物）の除去速度は、ある実施形態では、作動液体の組成、具体的にはフルオロケミカル界面活性剤の濃度により影響を受ける、固定研磨 C M P プロセスの重要な特徴である可能性がある。ある実施形態では、作動液体は、少なくとも約 500 オングストローム / 分（ / 分）の酸化物除去速度を有するように選択される。他の実施形態では、作動液体は、少なくとも 1000 / 分の酸化物除去速度を有するように選択される。更なる実施形態では、作動液体は、少なくとも 2,000 / 分の酸化物除去速度を有するように選択される。更なる実施形態では、作動液体は、少なくとも 2,500 / 分の酸化物除去速度を有するように選択される。更なる実施形態では、作動液体は、少なくとも約 3,000 / 分の酸化物除去速度を有するように選択される。

10

【 0 0 3 7 】

選択比、つまり、酸化物除去速度と窒化物除去速度との比は、C M P で有用な、具体的には浅溝型素子分離で有用な窒化物での停止選択性の 1 つの指標として受け止めることができる。ある実施形態では、作動液体は、誘電体（例えば酸化物）のバリア層（窒化物）に対する選択比が少なくとも約 5 であるように選択される。他の実施形態では、作動液体は、誘電体のバリア層に対する選択比が少なくとも約 20 であるように選択される。特定の実施形態では、作動液体は、誘電体のバリア層に対する選択比が少なくとも約 50 であるように選択される。更なる実施形態では、作動液体は、誘電体のバリア層に対する選択比が少なくとも約 100 であるように選択される。更なる実施形態では、作動液体は、誘電体のバリア層に対する選択比が少なくとも約 250 であるように選択される。

20

【 0 0 3 8 】

更なる実施形態では、作動液体の組成は、少なくとも部分的に、酸化物除去速度及び選択比を上昇させるように選択される。本開示の 1 つの実施形態では、アルカリ pH 条件下で、プロリンとともにフルオロケミカル界面活性剤を使用すると、浅溝型素子分離（S T I ）における窒化物除去速度を保持し、それにより S T I 用固定研磨 C M P プロセスの作動液体中でプロリンを使用することに関連する窒化物に対する酸化物の選択比を上昇させながら、酸化物除去速度が上昇する。特定の実施形態では、本開示の組成物は、少なくとも約 500 / 分の酸化物除去速度及び少なくとも 5 の窒化物に対する酸化物の選択比を実現することができる。ある代表的な実施形態では、本開示の組成物は、少なくとも 700 / 分の酸化物除去速度及び少なくとも 30 の選択比を実現することができる。他の代表的な実施形態では、本開示の組成物は、少なくとも約 1000 / 分の酸化物除去速度及び少なくとも 50 の窒化物に対する酸化物の選択比を実現することができる。更なる実施形態では、本開示の組成物は、少なくとも 2000 / 分の酸化物除去速度及び少なくとも 100 の窒化物に対する酸化物の選択比を実現するように改変することができる。更なる実施形態では、本開示の組成物は、少なくとも約 3000 / 分の酸化物除去速度及び少なくとも 250 の窒化物に対する酸化物の選択比を実現するように改変することができる。

30

【 0 0 3 9 】

本発明の利点及び他の実施形態は、以下の実施例により更に例証されるが、これらの実施例に列挙される特定の材料及び量、並びに他の条件及び詳細が、本発明を過度に制限すると解釈してはならない。例えば、作動液体の組成並びにカチオン選択及び濃度は変化してもよい。全ての部及び百分率は、特に指定のない限り、重量によるものである。

40

【 実施例 】

【 0 0 4 0 】

実施例全体を通して表 1 に示す材料表記を用いる。以下の実施例では全ての組成の百分率は、作動液体の重量 % として表される。

50

## 【0041】

## 【表1】

表1：実施例で用いるフルオロケミカル界面活性剤

表記	材料
ゾニール (Zonyl) (商標) F S N	一般式 $R_1CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$ (式中、 $R_1$ は、 $F(CF_2CF_2)_3\sim 8$ であり、 $x$ は $\geq 1$ の整数である) を有するフルオロケミカル界面活性剤。 E. I. デュポン・ド・ヌムール社 (E. I. DuPont de Nemours Corp.) (デラウェア州ウィルミントン (Wilmington) ) から入手可能。
3 M L 1 9 9 0 9	フルオロケミカル界面活性剤、 <2%の1-メチル-2-ピロリドン/トルエン/2-プロペン酸ブレンド中の、 85~95%w/wのフルオロ脂肪族高分子エステルと、 5~10%w/wのポリエーテルポリマーの溶液。 3 M社 (3M COMPANY) (ミネソタ州セントポール (St. Paul) ) から入手可能。
3 M L 1 9 3 3 0	フルオロケミカル界面活性剤、 酢酸エチル中の、 50%w/wのフルオロアクリレートコポリマー溶液。 3 M社 (3M COMPANY) (ミネソタ州セントポール (St. Paul) ) から入手可能。
3 M F C 4 4 3 2	フルオロケミカル界面活性剤、 <6%の1-メチル-2-ピロリドン/トルエン/2-プロペン酸ブレンド中の、 87~93%w/wのフルオロ脂肪族高分子エステルと、 5~10%w/wのポリエーテルポリマーの溶液。 3 M社 (3M COMPANY) (ミネソタ州セントポール (St. Paul) ) から入手可能。

10

20

## 【0042】

## 比較例 A

SWR542-125/10三次元、構造化、固定化研磨パッド (3 M社 (3M COMPANY) 、ミネソタ州セントポール (St. Paul) 製) を用いて、Mirra装置 (アプライド・マテリアルズ社 (Applied Materials, Inc.) 、カリフォルニア州サンタクララ (Santa Clara) ) 上で、以下の研磨試験を実施した。各11枚のウエハの試験手順を記載する前に、脱イオン水中で50回転/分 (rpm) 及び5走査/分で作動する、ダウンフォース4kg (9ポンド) の、モルガン (Morgan) CMP-20000TSコンディショナー (モルガン・アドバンスト・セラミックス社 (Morgan Advanced Ceramics, Inc.) 、カリフォルニア州ヘイワード (Hayward) ) により、36秒間表面をコンディショニングすることにより、既に用いた固定化研磨パッドを調製した。

30

## 【0043】

コンディショニングに続いて、水酸化カリウムを用いてpH10.5に調節されている、脱イオン水中の2.5%L-プロリン溶液を含む作動液体を用いて、20.7kPa (3psi) 及び30rpmで60秒間、10枚の200mmテトラエチルシリケート (TEOS) 膜付きウエハ (blanket tetraethylsilicate (TEOS) blanket wafers) を研磨した。研磨溶液は、200mL/分で供給した。次いで、試験する作動液体を用いて、10枚の200mm TEOS膜付きウエハを研磨し、酸化ケイ素除去速度を規定し、続いて、1枚の予め洗浄してある0.17ミクロンのDRAMウエハを研磨し、窒化ケイ素除去速度を規定した。オプティプローブ (Optiprobe) 2600 (サーマ・ウェイブ (Thermal Wave) 、カリフォルニア州フレモント (Fremont) ) を用いて、研磨前後のそれぞれの材料の厚さを測定することにより、除去速度を得た。固定研磨CMPプロセスでフルオロケミカル界面活性剤を用いず、pH10.5で2.5%L-プロリンを用いた研磨結果を

40

50

表2に示す。

【0044】

【表2】

表2：比較例Aのデータ

酸化物除去速度 (Å/分)	窒化物除去速度 (Å/分)	選択比 (酸化物/窒化物除去速度)
455.9	13	35.07
582.67	26	22.41
646.5	23	28.11
491.4	28	17.55
409.9	22	18.63
387.1	13	29.78
368.5	25	14.74
477.42	21.43	23.76
104.01	6.08	7.43

10

【0045】

(実施例1)

pH 10.5の、0.02%ゾニール(Zonyl)FSN及び2.5%L-プロリンを含有する作動液体では、平均酸化物除去速度が1006.90 /分、窒化物除去速度が12.0 /分、選択比が83.9であった。

20

【0046】

(実施例2)

pH 10.5の、0.2%ゾニール(Zonyl)FSN及び2.5%L-プロリンを含有する作動液体では、平均酸化物除去速度が1250.80 /分、窒化物除去速度が5.0 /分、選択比が250.16であった。

【0047】

(実施例3)

pH 10.5の、0.02%ゾニール(Zonyl)FSN及び2.5%L-プロリンを含有する作動液体では、平均酸化物除去速度が801.20 /分、窒化物除去速度が11.0 /分、選択比が72.83であった。

30

【0048】

(実施例4)

pH 10.5の、0.2%ゾニール(Zonyl)FSN及び2.5%L-プロリンを含有する作動液体では、平均酸化物除去速度が1050.38 /分、窒化物除去速度が29.0 /分、選択比が38.11であった。

【0049】

比較例B

10枚の200mmTEOS膜付きウエハ及び1枚の予め洗浄してある0.17ミクロンのダイナミックランダムアクセスマモリ(DRAM)ウエハの一連の7セットを、pH 10.5の2.5%L-プロリンを含有する作動液体を用いて研磨した。酸化物除去速度が477.42 ± 104.01 /分、窒化物除去速度が21.43 ± 6.08 /分、選択比が23.76 ± 7.43であった。

40

【0050】

追加試験を以下のように実施した。まず、新しいSWR542-125/10三次元、構造化、固定化研磨パッドを、脱イオン水中で50rpm及び12走査/分で作動する、ダウンフォース4kg(9ポンド)の、モルガン(Morgan)CMP-20000TSコンディショナーにより、300秒間コンディショニングした。コンディショニングに続いて

50

、水酸化カリウムを用いてpH10.5に調節されている、脱イオン水中の2.5%L-プロリン溶液を含む作動液体を用いて、20.7kPa(3psi)及び30rpmで60秒間、25枚の200mm膜付きTEOSウエハを研磨した。各6枚のウエハの試験手順の前に、脱イオン水中で50rpm及び12走査/分で作動する、ダウンフォース4kg(9ポンド)の、モルガン(Morgan)CMP-20000TSコンディショナーにより、5分間表面をコンディショニングすることにより、パッドを調製した。

#### 【0051】

コンディショニングに続いて、水酸化カリウムを用いてpH10.5に調節されている、脱イオン水中の2.5%L-プロリン溶液を含む作動液体を用いて、20.7kPa(3ポンド/平方インチ、psi)及び30rpmで60秒間、5枚の200mm膜付きTEOSウエハを研磨した。研磨溶液は200mL/分で供給した。次いで、試験する作動液体を用いて、3枚の200mm TEOS膜付きウエハを研磨して、酸化物除去速度を規定し、続いて1枚の予め洗浄してある0.17ミクロンのDRAMウエハを研磨して、窒化ケイ素除去速度を規定した。オプティプローブ2600を用いて、研磨前後のそれぞれの材料の厚さを測定することにより、除去速度を得た。

#### 【0052】

##### (実施例5)

pH10.5の、0.2%3M L19330フルオロケミカル界面活性剤及び2.5%L-プロリンを含有する作動液体では、平均酸化物除去速度が513.67/分、窒化物除去速度が2.0/分、選択比が256.83であった。

#### 【0053】

##### 比較例C

この比較例は、500/分の酸化物除去速度を得るのに有効な量を下回るフルオロケミカル界面活性剤の使用について示す。pH11.0の、0.005%3M L19909及び2.5%L-プロリンを含有する作動液体では、平均酸化物除去速度が260.33/分、窒化物除去速度が24.0/分、選択比が10.84であった。

#### 【0054】

##### (実施例6)

pH11.0の、0.02%3M L19909及び2.5%L-プロリンを含有する作動液体では、平均酸化物除去速度が705.33/分、窒化物除去速度が8.0/分、選択比が88.16であった。

#### 【0055】

##### (実施例7)

pH11.0の、0.2%3M L19909及び2.5%L-プロリンを含有する作動液体では、平均酸化物除去速度が547.00/分、窒化物除去速度が9.0/分、選択比が60.78であった。

#### 【0056】

実施例1~8及び比較例B及びCの結果を表3に要約する。

#### 【0057】

## 【表3】

表3：実施例1～8及び比較例B及びCのデータ

実施例	酸化物除去速度 (Å/分)	窒化物除去速度 (Å/分)	選択比 (酸化物/窒化物除去速度)
1	1006.90	12.0	83.90
2	1250.80	5.0	250.16
3	801.20	11.0	72.83
4	1050.38	29.0	38.11
5	513.76	2.0	256.83
6	547.0	9.0	88.16
7	547.0	9.0	60.78
比較例B	477.42	21.43	23.76
比較例C	260.33	24.0	10.84

## 【0058】

## 比較例D

3枚の200mmTEOS膜付きウエハの一連の3セットを、pH10.5の、2.5%L-プロリンを含有する作動液体を用いて研磨した。酸化物除去速度は475.55/分であった。 10

## 【0059】

## (実施例9)

3種のフルオロケミカル界面活性剤(表1の3M L19909、3M FC4432及びデュポンゾニール(DuPont Zonyl)FSN)を、pH10.5の、2.5%のL-プロリンを含む作動液体中の様々な濃度で、Mirra CMPポリッシャー(アプライド・マテリアルズ社(Applied Materials)、カリフォルニア州サンタクララ(Santa Clara))内のSWR542-125/10固定化研磨パッド(3M社(3M Company)、ミネソタ州セントポール(St. Paul)から入手可能)を用いて個々に評価した。用いたSWR542パッドをMirraキャリア内に定置した。このパッドを、まず、脱イオン水中で、フォース4kg(9ポンド)、50rpm、12走査/分で、5分間コンディショニングして慣らした。10枚の膜付きTEOSウエハを、pH10.5の、2.5%L-プロリンの作動液体中で、圧力20.7kPa(3psi)、30rpmで60秒間起動した。次いで、1連の作動液体を以下のように起動した。 20

1.5分間のコンディショニングサイクル(上記のような)を起動した。

2.5枚の膜付きTEOSウエハを、上記のように、L-プロリン化学物質中で起動した。

3.5枚の膜付きTEOSウエハを、

表4に示す濃度で添加されたフルオロケミカル界面活性剤を含む、L-プロリン化学物質中で、上記のように起動した。 40

## 【0060】

表4に示すように、0.02%の界面活性剤濃度では、3M L19909は、ゾニール(Zonyl)FSNと少なくとも同程度、フルオロケミカル界面活性剤を含まない対照の約2倍の研磨速度が得られた。0.2%の濃度では、酸化物除去速度は更に速かったが、FC4432及びL19909界面活性剤では強い摩擦がみられた。摩擦は、研磨中、うるさく甲高い「軋み」不快音を発生させた。更に、0.6%濃度の3M FC4432及び3M L19909では、脱チャック(パッド表面からウエハを取り外す)の間、幾つかのウエハが滑った。ゾニールFSNは、摩擦により誘発される軋みも、脱チャック中のウエハの滑りも示さなかった。

## 【0061】

## 【表4】

表4：実施例9及び比較例Cのデータ

実施例	酸化物除去速度 (Å/分)	窒化物除去速度 (Å/分)	選択比 (酸化物/窒化物除去速度)
0.02% FC4432	1079.4	90.17	11.97
0.2% FC4432	2967.4	235.17	12.62
0.6% FC4432	2567.6	122.6	20.94
0.02% L19909	1729.8	63.76	27.13
0.2% L19909	2227.40	158.13	14.09
0.6% L19909	2248.2	264.84	8.49
0.02% ゾニール (Zonyl) FSN	1059.2	45.21	23.43
0.2% ゾニール (Zonyl) FSN	1307.6	180.85	7.23
比較例D	414.81	16.07	25.81

## 【0062】

本発明の構造及び機能の詳細とともに、上記開示で記載した本開示の多数の特徴及び利点においてさえも、本開示は例示のみであることを理解されたい。特に作動液体中の界面活性剤濃度及び使用方法において詳細に至るまで、本発明の原理の範囲内にて、添付の特許請求の範囲で表された用語の定義、並びにそれらの構造及び方法の等価物により示される最大限まで変更を行うことが可能である。

## 【0063】

本開示の範疇及び原理から逸脱することなく様々な修正を行えることが、上記の説明から当業者に明らかとなり、また、本開示が、先に記載した例示的な実施形態に過度に限定されるものではないことが、理解されるべきである。本開示の様々な実施形態について説明した。これら及び他の実施形態は、特許請求の範囲に含まれる。

本願発明に関連する発明の実施形態について以下に列挙する。

## [実施形態1]

プロリンと、

フルオロケミカル界面活性剤と、

を含む、固定研磨化学機械平坦化用の作動液体であって、

前記作動液体が実質的に研磨粒子を含まず、かつ前記プロリン及び前記フルオロケミカル界面活性剤がそれぞれ、前記作動液体が二酸化ケイ素を含む第1領域及び窒化ケイ素を含む第2領域を有するウエハの化学機械平坦化で用いられるとき、少なくとも500オングストローム/分(Å/分)での酸化物除去速度及び少なくとも5の選択比を得るのに有効な量で存在する、作動液体。

## [実施形態2]

前記酸化物除去速度が少なくとも700Å/分である、実施形態1に記載の作動液体。

## [実施形態3]

前記選択比が少なくとも30である、実施形態1に記載の作動液体。

## [実施形態4]

前記作動液体のpHが9~11である、実施形態1に記載の作動液体。

## [実施形態5]

前記作動液体のpHが10~10.5である、実施形態1に記載の作動液体。

## [実施形態6]

前記フルオロケミカル界面活性剤が非イオン性界面活性剤である、実施形態1に記載の作動液体。

## [実施形態7]

前記フルオロケミカル界面活性剤が、式 $R_1CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$ (式中、 $R_1$ は $F(CF_2CF_2)_{3~8}$ であり、 $x$ は1の整数である)を有する、実施

10

20

30

40

50

形態 1 に記載の作動液体。

[実施形態 8]

前記フルオロケミカル界面活性剤の濃度が、0.005重量%超過かつ1.0重量%未満である、実施形態 1 に記載の作動液体。

[実施形態 9]

前記フルオロケミカル界面活性剤の前記濃度が、0.2重量%～0.6重量%である、実施形態 1 に記載の作動液体。

[実施形態 10]

プロリンの前記濃度が、1.0重量%～4重量%である、実施形態 1 に記載の作動液体。

10

[実施形態 11]

プロリンの前記濃度が、2.0重量%～3重量%である、実施形態 1 に記載の作動液体。

[実施形態 12]

複数の研磨粒子及び結合剤を含む三次元、構造化、固定化研磨物品と、  
プロリン及びフルオロケミカル界面活性剤を含む作動液体と、  
を含むウエハ平坦化システムであって、

前記作動液体のpHが9～11でありかつ実質的に研磨粒子を含まない、ウエハ平坦化システム。

[実施形態 13]

20

前記研磨物品が、正確に成形された研磨複合体を含む、実施形態 1 2 に記載のウエハ平坦化システム。

[実施形態 14]

誘電性酸化物を含む第1表面領域と、バリア窒化物を含む第2表面領域と、を有するウエハを提供する工程と、

前記第1及び第2表面領域を、複数の研磨粒子及び結合剤を含む三次元、構造化、固定化研磨物品と接触させる工程と、

プロリン及びフルオロケミカル界面活性剤を含む液体媒質の存在下で、前記ウエハと前記固定化研磨物品を相対的に移動させる工程と、

を含む、ウエハの化学機械平坦化方法。

30

[実施形態 15]

前記液体媒質のpHが9～11である、実施形態 1 4 に記載の方法。

[実施形態 16]

前記フルオロケミカル界面活性剤が、式  $R_1CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$  (式中、 $R_1$  は  $F(CF_2CF_2)_3 \sim 8$  であり、 $x$  は 1 の整数である) を有する、実施形態 1 4 に記載の方法。

[実施形態 17]

前記液体媒質中の前記フルオロケミカル界面活性剤の前記濃度が、0.005重量%超過かつ1.0重量%未満である、実施形態 1 4 に記載の方法。

[実施形態 18]

40

前記液体媒質中のプロリン濃度が1.0重量%～5重量%である、実施形態 1 4 に記載の方法。

[実施形態 19]

前記酸化物除去速度が少なくとも700 / 分である、実施形態 1 4 に記載の方法。

[実施形態 20]

前記選択比が少なくとも5である、実施形態 1 9 に記載の方法。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 9 K 3/14 5 5 0 G

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 ガグリアルディ, ジョン ジェイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 サブ, パトリシア エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター

審査官 福島 和幸

(56)参考文献 特開2001-200242 (JP, A)

特開2006-295152 (JP, A)

特開2002-057130 (JP, A)

特表2001-501369 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 L 21/304

B 24 B 37/00

C 09 K 3/14