

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成17年12月8日(2005.12.8)

【公表番号】特表2002-511192(P2002-511192A)

【公表日】平成14年4月9日(2002.4.9)

【出願番号】特願平10-550537

【国際特許分類第7版】

H 01 L 21/304

C 09 K 3/14

H 01 L 21/306

【F I】

H 01 L 21/304 6 2 1 D

C 09 K 3/14 5 5 0 C

H 01 L 21/304 6 2 2 D

H 01 L 21/304 6 2 2 X

H 01 L 21/304 6 2 2 R

H 01 L 21/306 M

【誤訳訂正書】

【提出日】平成17年4月28日(2005.4.28)

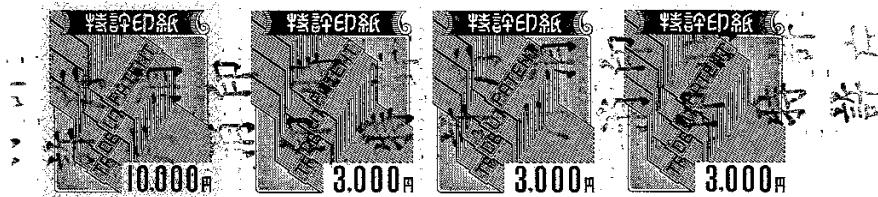
【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】補正の内容のとおり

【訂正方法】変更

【訂正の内容】



## 誤 訳 訂 正 書

(19,000 円) 適

平成17年4月28日

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

平成10年特許願第550537号



## 2. 特許出願人

名 称 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ  
シーエムピー ホウルディングス インコーポレイテッド

## 3. 代 理 人

住 所 〒105-0001 東京都港区虎ノ門 1-22-12 SVAX TSビル  
氏 名 弁理士 (7866) 津 国 肇  
電話 (3502) 7212



#### 4. 訂正の内容

##### I. 請求の範囲の欄

別紙 1 のとおり補正する。

##### II. 明細書の欄

別紙 2 のとおり補正する。

#### 5. 訂正の理由等

本誤訳訂正書における訂正の理由は、平成 11 年 11 月 11 日に提出した特許法第 184 条の 5 第 1 項の規定による書面中の「明細書」及び「請求の範囲」の翻訳文（第 1 ~ 8 頁）において、国際出願日における明細書及び請求の範囲（原文）に用いられている用語の誤訳を訂正する誤訳訂正である。

訂正の理由につき、本誤訳訂正前の請求の範囲及び明細書の該当箇所、原文の対応箇所と対比させて、以下の表に示す。

誤訳訂正前請求の範囲		原文		誤訳訂正後請求の範囲		備考
訂正箇所 頁/行	訂正前 訳語	原文対 象箇所 頁/行	原文用語	訂正後 頁/行	誤訳訂正後 訳語	
7/2	からなる	8/3	comprising	別紙 1, 1/2	を含む	以下同
7/4	を用いて	8/6	in the presence of	同, 1/4	の存在下で	以下同
7/10	が現れたと きには	8/16	is present	同, 1/10	が存在するとき	
7/12-13	使用される スラリー	8/22	the used slurry	同, 1/12-13	使用済みスラリー	

誤訳訂正前明細書		原文		誤訳訂正後明細書		備考
1/5	からなる	1/8	comprising	別紙 2, 1/5	を含む	以下同
1/6	シリカ	1/10	silicon dioxide	同, 1/6-7	二酸化ケイ素	以下同
1/14	シリカ	1/18	silicon oxide	同, 1/14-15	ケイ素酸化物	以下同
1/26	オキシダン ト	1/30	oxidant	同, 1/最下行	酸化剤	以下同
2/3	溶着	17/14	deposition	同, 2/4	被着	
2/7	合成物	4/9	compounds	同, 2/9	組成物	以下同
2/18	酸化物	17/25	oxidant	同, 2/19	酸化剤	以下同

(別紙1)

### 請求の範囲

1. 絶縁層、金属、チタニウムを含む複合物を研磨する方法であって、(a) 前記複合物を研磨パッドを備えた研磨機に載置する段階と、(b) 水、極微細研磨粒、ヨウ素酸塩及び過酸化物を含むスラリーの存在下で、前記複合物を前記研磨パッドで研磨する段階とを含むことを特徴とする方法。
2. 絶縁層、金属、チタニウムを含む複合物を研磨する方法であって、(a) 前記複合物を研磨パッドを備えた研磨機に載置する段階と、(b) 水、極微細研磨粒、金属の酸化剤としてのヨウ素酸塩を含むスラリーの存在下で、前記複合物を前記研磨パッドで研磨する段階とを含み、研磨される前記複合物の表面にチタニウムが存在するとき、前記スラリーがさらに0.5から10重量%の過酸化水素を含むことを特徴とする方法。
3. さらに、(c) 塩基を研磨機から流出するスラリーの流れに添加して使用済みスラリーのpHを7以上にする段階を含む、請求項1又は2記載の方法。
4. 前記スラリーがさらに、シリカの除去速度を抑制する化合物を含む、請求項1～3のいずれか1項記載の方法。
5. 前記金属がタンクステンである、請求項1～4のいずれか1項記載の方法。
6. 前記金属がアルミニウムである、請求項1～4のいずれか1項記載の方法。
7. 前記金属が銅である、請求項1～4のいずれか1項記載の方法。

(別紙2)

## 明細書

## 絶縁体、金属及びチタニウムを含む複合物の研磨方法

## 発明の背景

発明の技術分野

この発明は、基板、特に絶縁体、金属及びチタニウムを含む基板のケミカル-メカニカルポリッシング方法に関する。より詳細には、この発明は、二酸化ケイ素、タングステン及びチタニウムを含む基板の研磨に関する。

関連技術の説明

金属のケミカル-メカニカルポリッシング（以下、CMP）は、半導体ウェーハの製造において一般的である。ヴァイア（回路）がシリコンウェーハにエッチングされ、ウェーハ表面がその後で金属で被覆されることによりヴァイアが充填される。この表面はその後CMPで平坦化されて、ウェーハの更なる工程のために完全に平坦な表面が形成される。このように形成される回路構造にしばしば選択される金属はタングステンである。図1に示すように、チタニウム22がケイ素酸化物21の絶縁ベース上に被覆され、絶縁層へのタングステン24の拡散を防止している。ここで、構造体（ストラクチャー）へのタングステン24の付着を促進するために窒化チタン23が使用される。この構造体は、集積回路の製造における次の段階に進む前に、平坦化されて絶縁ベースを露出することが理想的である。ラッテン他(Rutten et al)（「タングステンCMPにおけるパターン密度の効果」1995年6月27-29日のVMIC会議、ISMIC-104/95/0491）は、タングステン、チタニウム及び窒化チタンが使用されている構造体の平坦化のときに生じる問題について記載している。理想的には、チタニウムと窒化チタンの層は、タングステンの除去速度に匹敵する速度で除去されるのがよい。

金属層を効果的に除去するためには、金属の表面を酸化させ、その後、酸化物がCMPによって除去される。ヨウ素酸カリウム等のヨウ素酸塩が、タングステンの平坦化に使用する一般的な酸化剤となっており、酸化剤として早くから使用

されていた過酸化水素、 $H_2O_2$ 、に取って変わっている。なぜなら、 $H_2O_2$ はタンクステン及びチタニウムの双方に対して高い除去速度をもたらすが、ヴァイア中のタンクステンの中心部分から大きく除去するので、図1 bに示す凹み(ディッシング)が起こるからである。また、被着中に金属層に生じたボイドが図1 cに示すように露出し、金属構造中に「キーホール(鍵穴)」を作る。このことは、特に、好ましくない。

また、金属及びチタニウム層の平坦化において、絶縁層すなわち二酸化ケイ素の除去速度はできるだけ低い方がよい。しばしば、シリカの除去速度を抑制する組成物が、研磨スラリーに使用される。このような組成物については、ブランカラオニ他(Brancaleoni et al)の米国特許第5,391,248号及び同第5,476,606号に記載されている。

### 発明の概要

絶縁層、金属及びチタニウムを含む複合物の研磨方法は、研磨パッドを備えた研磨機に複合物を載置する段階、及び、水、極微細(サブミクロン)研磨粒、ヨウ素酸塩並びに過酸化物を含むスラリーの存在下で、この複合物を研磨パッドを使用して研磨する段階を含む。

絶縁層、金属及びチタニウムを含む複合物の研磨方法は、研磨パッドを備えた研磨機に複合物を載置する段階、及び、水、極微細(サブミクロン)研磨粒、金属の酸化剤としてのヨウ素酸塩を含むスラリーの存在下で、この複合物を研磨パッドを使用して研磨する段階を含み、研磨される複合物の表面にチタニウムが存在するとき、スラリーがさらに約0.5から約10重量%の過酸化水素を含むものである。

この発明の他の態様は、上記方法がさらに、研磨機から流出するスラリーの流れに塩基を添加して、研磨方法において使用済みスラリーのpHを約7以上にする段階を含む方法である。

この発明の更なる態様は、スラリーがシリカの除去速度を抑制する化合物を更に含む方法である。

チタニウムを含む複合物の金属は、タンクステン、銅またはアルミニウムであ

ることができる。

#### 図面の簡単な説明

図1 aは、絶縁体に金属、窒化チタン、チタニウムを含む半導体ウェーハヴァイアの断面図である。

図1 bは、凹みが生じている研磨後の図1 aの断面図である。

図1 cは、キーホールが形成されている研磨後の図1 aの断面図である。

図2は、この発明の方法を実施するのに使用する装置の概略図である。

#### 好ましい実施態様の詳細な説明

タンクスチーン等の金属を研磨する際にヨウ素酸カリウム ( $KI O_3$ ) を酸化剤として使用する利益、チタニウムと窒化チタンを研磨する際に過酸化水素 ( $H_2O_2$ ) を酸化剤として使用する利益を奏するために、これら酸化剤の双方を使用する方法が開発された。図2に示す以下の一般的な方法は、二酸化ケイ素等の絶縁層と、金属、チタニウム、窒化チタン層とを有する複合物を研磨するための安全で非常に効果的な方法を提供する。集積回路半導体ウェーハ3の形態とした複合構造体は、研磨パッド2が装着されている図2の概略図に示すようなプラテン1を有する標準的なウェーハ研磨機に載置される。ウェーハキャリヤ4のウェーハ3は、パッドとウェーハが相互に動く間、研磨パッド2の表面に押し当てられる。研磨スラリーが、手段5を介して、研磨パッドの表面に注がれる。研磨方法に注がれたスラリーは、この例に示されているように、円形回転パッドを横切って流れ、パッドの縁からキャッチベースン(排水マス)6へと流れ出る。キャッチベースンは、使用済みスラリーを廃水貯蔵タンク8へ導く。図1 aに示すように、この発明の方法において除去される層は、まず、タンクスチーン24、次に窒化チタン23、そしてチタニウム22である。最初の段階で、酸化剤として $KI O_3$ をスラリーに使用すると最も都合がよい。研磨機から流出するスラリーを通してチタニウムが見え始めると、流入してくるスラリー9が研磨パッド上に注入される直前に、そのスラリーに $H_2O_2$ の水溶液10が添加される。このことによって、容易には酸化しないのでケミカルーメカニカルポリッシング方法

で簡単には除去されないチタニウム又は窒化チタンの層の研磨を速める。研磨方法のこの段階をできるだけ短時間にすることが好ましく、こうすると、研磨方法のこの段階で露出しているタングステンに凹みや「キーホール」ができる。絶縁ベース（シリコン酸化物）が露出すると、方法は完了する。

研磨方法の全段階において、この発明で使用するスラリーに過酸化水素を添加することも可能である。例えば、ヨウ素酸塩と過酸化物の両方を含む一定の組成物を含むスラリーを、研磨方法を通して使用することができる。これによって、方法中に組成物を変えることが不要になる。この場合、研磨機からの流出物を中和させて、ヨウ素酸塩が排出流の中で容易には酸化しないようにすると都合がよい。

チタニウム及び／又は窒化チタンの研磨の際にのみ過酸化水素を添加する場合、何時研磨方法に注入されるスラリーに過酸化水素を添加するかを決める方法としては幾つかある。それまでの経験に基づいて、金属層が除去される時間を見積もるという方法が可能である。また、ウェーハの表面を観察する検知器を使用して、チタニウム又はチタニウムイオンの有無を検知することもできる。第三の可能性としては、流出しているスラリーにインジケータ（指示薬）を使用してチタニウムイオンの有無を検知する方法であろう。最後の方法によると、容易に、チタニウム層の研磨の始期と終期を検知することができる。

#### 例

上述した方法を使用する効果を示すために、ストラウスバー (Strausbaugh) 6 D S - S P 研磨機を用いて以下の条件の下に、6 インチウェーハを研磨した。

プレッシャー	8 p s i
キャリヤー (速度)	5 0 r p m
プラテン (速度)	4 0 r p m
バックプレッシャー	3 p s i
使用パッド	I C 1 4 0 0 - K / S u b a T M I V パッド (デラウェア州ニューアークのロデールインコーポ レイテッド製造)

第一の研磨スラリー 9 は以下の組成物であった。

ヨウ素酸カリウム	約 3 重量%
フタル酸水素アンモニウム	約 2.5 重量%
極微細アルミナ	約 5.0 重量%
脱イオン水	(残量)

6インチウェーハは、タンゲステン、チタニウム又はケイ素酸化物でコーティングされた。各コーティングの除去速度は、設定時間経過後のコーティングの厚みの変化を測定することで行った。上述の研磨スラリー 9 およびこれに 30% 過酸化水素を添加して、使用スラリーが過酸化水素を約 1.5% 及び約 3% の含むものとして行った研磨の結果を表 1 に示す。

表 1

スラリー	$H_2O_2$ (重量%)	研磨速度 (オング' ストローム/分)			選択度	
		W	Ti	Oxide	W/Ti	W/Ox
9	0	1800	610	65	3.0	28
9+1.5	1.5	2400	1500	100	1.6	24
9+3	3	2650	>2360	130	<1.1	20

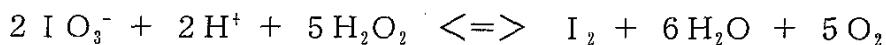
これらのデータから、Ti 除去速度が、スラリー 9 に単に過酸化水素を添加することによって、スラリー 9 を使用したときの W が除去される速度まで引き上げられた。これらの条件下で、タンゲステンの除去速度は幾らか高くなるが、タンゲステンとチタニウムの研磨速度は全体としては 1 対 1 に近い。

これらのデータは、流入するスラリーに添加される過酸化水素の量は、過酸化水素を約 0.5 から 1.0 重量% 含むスラリーを与える量であることを示している。流入するスラリーが約 1 から 5 重量% の過酸化水素を含むことことがさらに好ましい。

ケイ素酸化物の除去速度は低く保たれるので、ケイ素酸化物に対するタンゲステンの除去速度の選択度は、2.0 以上に維持されている。この発明に使用するスラリーは、適宜、ケイ素酸化物の除去速度を抑制する化合物を含むものとすることができる。SiO<sub>2</sub> の錯化剤またはキレート化剤として作用し、それ故に

ケイ素酸化物の除去速度を抑制する化合物は、米国特許第5,391,258号及び同第5,476,606号に記載されている。これらの化合物は、シリカを錯化させ得る少なくとも二つの酸基をその構造内に有していることが必要である。酸の種類は、ここでは、分離可能プロトンを有する官能基であると定義される。例えば、カルボキシル基、水酸基、スルfonyl基、ホスホン基があるが、これらに限定されるものではない。カルボキシル基および水酸基は、最も多様な効果的な種類に存在するので好ましい。特に効果的なのは、水酸基をアルファ位にもつ二つ以上のカルボキシル基を有する構造である。例えば、直鎖状モノ及びジカルボン酸と塩であり、例えば、リンゴ酸とリンゴ酸塩、酒石酸と酒石酸塩およびグルコン酸グルコン酸塩等が含まれる。また、カルボキシル基に対してアルファ位に第二又は第三水酸基を有するトリ及びポリカルボン酸と塩、例えばクエン酸とクエン酸塩も効果的である。またベンゼン環を有する化合物、例えば、オルトジー及びポリーヒドロキシ安息香酸と酸塩、フタル酸と酸塩、ピロカテコール、ピロガロール、没食子酸と没食子酸塩及びタンニン酸とタンニン酸塩等が効果的である。一般に、これらの錯化剤は、CMP用のスラリーに約2から約7重量%使用される。このような化合物の例としては、フタル酸水素カリウムとフタル酸水素アンモニウムがある。

ヨウ素酸塩が過酸化水素と反応して下記の反応が起こることが知られている。



この反応は酸性環境においては急速に進むが、アルカリ性あるいは中性の環境においては非常に緩やかに進むことが判っている。さらに、シリカの除去速度を抑制する化合物等の有機酸は、この反応を促進することが観察されている。従って、研磨方法からのスラリー排出流においてこの反応を抑制するためには、図2に示すように、塩基11を排出スラリー8に添加して、ヨウ素酸塩からヨウ素への還元が殆どあるいは全く起こらない中性あるいはアルカリ性の状態にスラリーを維持することが好ましい。

水酸化物等のどんな塩基も、この発明の研磨方法からでる排出スラリー流を中和するために使用することができる。水酸化カリウムや水酸化ナトリウム等の水酸化物が使用することができる。