

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6196155号
(P6196155)

(45) 発行日 平成29年9月13日 (2017.9.13)

(24) 登録日 平成29年8月25日 (2017.8.25)

(51) Int. Cl.	F I
C09K 3/14 (2006.01)	C09K 3/14 550Z
H01L 21/304 (2006.01)	H01L 21/304 622D
B24B 37/00 (2012.01)	H01L 21/304 622X
	B24B 37/00 H
	C09K 3/14 550C
請求項の数 10 (全 24 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2013-527720 (P2013-527720)
 (86) (22) 出願日 平成23年9月6日 (2011.9.6)
 (65) 公表番号 特表2013-540851 (P2013-540851A)
 (43) 公表日 平成25年11月7日 (2013.11.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2011/053896
 (87) 国際公開番号 W02012/032469
 (87) 国際公開日 平成24年3月15日 (2012.3.15)
 審査請求日 平成26年9月1日 (2014.9.1)
 (31) 優先権主張番号 61/380,723
 (32) 優先日 平成22年9月8日 (2010.9.8)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ
 イヒスハーフェン・アム・ライン カール
 -ボッシュ-シュトラッセ 38
 Carl-Bosch-Strasse
 38, 67056 Ludwigsha
 fen am Rhein, Germa
 ny
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性研磨剤組成物、並びに電気、機械及び光学デバイス用の基板材料を研磨する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 電気泳動移動度により示される3~9の範囲のpHを有する水性媒体中に分散した際に、正に帯電している少なくとも一種の研磨粒子と、

(B)

(b1) 少なくとも2個の炭素原子、少なくとも一つのヒドロキシ基、及び少なくとも一つのカルボン酸基を分子に有し、該カルボン酸基に対する水酸基のモル比が少なくとも2である脂肪族及び脂環式ヒドロキシカルボン酸；

(b2) ラクトン基、エステル化ヒドロキシ基、エステル化カルボン酸基、及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも一つの基を有するヒドロキシカルボン酸 (b1) エステル (ただし、一つ以上のヒドロキシ基が (b2) 中に存在する) ；、更に

(b3) これらの混合物；

から成る群から選択される成分を含有する一種以上の水溶性及び水分散性のヒドロキシ基と、

並びに、

(C) カチオンポリマー凝集剤である少なくとも一種の水溶性及び水分散性のポリマー成分としてのカチオン変性ポリアクリルアミドと、

を含有する水性研磨剤組成物であって、

(B) 成分が、キナ酸、グルコノ- -ラクトン、グルクロン酸、ラクトビオン酸、及びこれらの混合物から成る群れから選ばれ、

pH値が2.5～4であることを特徴とする水性研磨剤組成物。

【請求項2】

研磨粒子(A)が、無機粒子である請求項1に記載の水性研磨剤組成物。

【請求項3】

無機研磨粒子(A)が、セリアを含有するか、又はセリアから成る請求項1又は2に記載の水性研磨剤組成物。

【請求項4】

成分(A)、(B)及び(C)とは異なる少なくとも一種の官能性成分(D)を含み、官能性成分(D)が、粒子(A)とは異なる有機、無機、及び有機-無機混合の研磨粒子、少なくとも2つのヒドロキシル基を有する多価アルコール、下限臨界溶液温度LCST又は上限臨界溶液温度UCSTを有する材料、酸化剤、不動態化剤、電荷反転剤、錯化剤又はキレート剤、摩擦調整剤、安定化剤、レオロジー調整剤、界面活性剤、金属カチオン、並びに有機溶媒から成る群から選択される請求項1～3の何れか1項に記載の水性研磨剤組成物。

10

【請求項5】

成分(A)、(B)及び(C)とは異なる少なくとも一種のpH調節剤又は緩衝剤(E)を含有する請求項1～4の何れか1項に記載の水性研磨剤組成物。

【請求項6】

電気、機械、及び光学デバイス用の基板材料を、水性研磨剤組成物に1回以上接触させ、所望の平面度が実現されるまで研磨する方法であって、請求項1～5の何れか1項に記載の水性研磨剤組成物を使用する方法。

20

【請求項7】

基板材料が、少なくとも一種の絶縁体酸化ケイ素材料を含むか、又は該絶縁体酸化ケイ素材料から成る少なくとも一層の層と、窒化ケイ素を含むか、又は窒化ケイ素から成る少なくとも一層の層と、を有する請求項6に記載の方法。

【請求項8】

電気デバイスが、集積回路装置であり、該集積回路装置が、50nm未満の大きさの構造を有し、大規模集積回路又は超大規模集積回路を有する集積回路を含む請求項6又は7に記載の方法。

30

【請求項9】

電気、機械、及び光学デバイスを製造するために、請求項1～5の何れか1項に記載の水性研磨剤組成物を使用する方法。

【請求項10】

100000ダルトン未満の重量平均分子量を有し、電気泳動移動度により示される3～9の範囲のpHを有する水性媒体中に分散されたときに正に帯電される少なくとも一種の研磨粒子(A)を含む、分散物安定化用のカチオンポリマー凝集剤(c3)としてのカチオン変性ポリアクリルアミドを、ラクトビオン酸と共に、研磨ウェーハを得るためにpH値が2.5～4の範囲で使用する方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気、機械及び光学デバイス用の基板材料の研磨に特に好適な新規の水性研磨剤組成物に関する。

【0002】

また、本発明は、電気、機械及び光学デバイス用の基板材料を研磨する新規な方法に関する。

【0003】

最後に、本発明は、電気、機械及び光学デバイスの製造のための新規な水性研磨剤組成物の新規な使用方法に関する。

50

【 0 0 0 4 】

引用された文献

本出願で引用した文献は、それら全てが本明細書に参考として組み込まれる。

【 背景技術 】

【 0 0 0 5 】

化学的・機械的な平面化又は研磨（CMP）は、集積回路（IC）デバイスの局所的及び全体的な平面度を実現するための主要なプロセスである。この技術は、一般的には、回転基板の表面と研磨パッドとの間において、研磨剤及び活性化学物質である他の添加剤を含有する組成物又はCMPスラリーを、負荷の下で施す。従って、CMPプロセスは、研磨等の物理的方法に、例えば、酸化又はキレート化等の化学的方法を組み合わせる。基板材料の除去又は研磨においては、単純に物理的な作用或いは単純に化学的な作用を含むべきであるが、上記技術は、高速で均一な除去を実現するために、むしろ両者の相乗的組み合わせで構成されるので望ましくない。

10

【 0 0 0 6 】

この方法では、所望の平面度が達成されるまで、又はバリアサプレイヤー若しくは停止層が露出するまで、基板材料が取り除かれる。最終的には、平面状の欠陥のない表面が得られる。この表面は、その後のフォトリソグラフィ、パターンニング、エッチング及び薄膜処理によって、適切な多層ICデバイスの製造が可能となす。

【 0 0 0 7 】

シャロートレンチアイソレーション（STI）は、一般的にパターンニングされたウェーハ基板上において、二酸化ケイ素を選択的に取り除き、窒化ケイ素とすることを要求する特定のCMP用途の一つである。この場合、エッチングされたトレンチは、絶縁体材料（二酸化ケイ素）で過剰に充填され、例えば、停止層としての窒化ケイ素バリア膜を用いて研磨される。CMPプロセスでは、露出した窒化ケイ素及びトレンチの酸化ケイ素の除去を最小限としつつ、バリア膜から二酸化ケイ素を取り除いて終了する。

20

【 0 0 0 8 】

この方法では、窒化ケイ素の除去量に対する二酸化ケイ素材料の除去量の比を高くすることのできるCMPスラリーが要求される。当該技術分野ではこの比は、窒化物に対する酸化物の選択度とも呼ばれている。

【 0 0 0 9 】

セリア系CMPスラリーは、セリアの二酸化ケイ素への化学的親和性が高いことにより相対的に高い窒化物に対する酸化物の選択度を実現するので、STI用途において相当の注目を受けている。なお、当該技術分野において、上記化学的親和性は、セリアの化学歯作用（chemical tooth action）とも呼ばれている。

30

【 0 0 1 0 】

それにもかかわらず、セリア系CMPスラリーの窒化物に対する酸化物の選択度は、選択度を調整する添加剤により改善されなければならない。

【 0 0 1 1 】

セリア系CMPスラリーの選択度を調整するための多くの試みがなされている。

【 0 0 1 2 】

Jaе-Dong Leeらは、「Journal of the Electrochemical Society, 149 (8) G477 - G481, 2002 - Effects of Nonionic Surfactants on Oxide-To-Polysilicon Selectivity during Chemical Mechanical Polishing」において、酸化物からポリシリコンへの選択度における、ポリエチレンオキシド（PEO）やエチレンオキシド-プロピレンオキシド-エチレンオキシドトリブロックコポリマー等の界面活性剤の影響について開示されている。しかしながら、窒化物に対する酸化物の選択度については対処されていない。

40

【 0 0 1 3 】

50

US 5738800B、US 6042741B、US 6132637B、及びUS 6218305Bには、錯化剤を含有するセリア系CMPスラリーが開示されている。この錯化剤は、例えば、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、クエン酸、オルトジ - 及びポリヒドロキシ安息香酸、フタル酸、ピロカテコール、ピロガロール、没食子酸、タンニン酸、及びそれらの塩である。また、セリア系CMPスラリーは、アニオン性、カチオン性、両性、又は非イオン性界面活性剤を含んでいる。セリア系CMPスラリーは、高い窒化物に対する酸化物の選択度を有することが主張されている。

【0014】

US 5759917B1、US 6689692B1、及びUS 6984588B2には、カルボン酸を含有するセリア系CMPスラリーが開示されている。このカルボン酸は、例えば、酢酸、アジピン酸、酪酸、カプリン酸、カプロン酸、カプリル酸、クエン酸、グルタル酸、グリコール酸、ギ酸、フマル酸、乳酸、ラウリン酸、リンゴ酸、マレイン酸、マロン酸、ミリスチン酸、シュウ酸、パルミチン酸、フタル酸、プロピオン酸、ピルビン酸、ステアリン酸、コハク酸、酒石酸、吉草酸、2 - (2 - メトキシエトキシ) 酢酸、2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] 酢酸、ポリ(エチレングリコール) bis(カルボキシメチル) エーテル、並びにこれらの誘導体及び塩である。また、セリア系CMPスラリーは、例えば、硝酸塩、リン酸塩、及び硫酸塩等の水溶性の有機塩及び無機塩を含有する。セリア系CMPスラリーは、酸化ケイ素を研磨して窒化ケイ素膜で過剰充填することが主張されている。

10

【0015】

US 6299659B1には、セリア系CMPスラリーが開示されており、このセリア系CMPスラリーでは、窒化物に対する酸化物の選択度を向上させるために、研磨粒子が、シラン、チタネート、シクロエート、アルミニウム、及びリン酸の塩カップリング剤で処理される。

20

【0016】

US 2002/0034875A1、及びUS 6626968B2には、界面活性剤、pH調整剤及び疎水性官能基を含むセリア系CMPスラリーが開示されている。pH調整剤は、例えば、水酸化カリウム、硫酸、硝酸、塩酸又はリン酸、並びに親水性官能基及び疎水性官能基を含有するポリマーである。ポリマーは、例えば、ビニルメチルエーテル(PVME)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリオキシエチレン23ラウリルエーテル(POLE)、ポリプロパン酸(PPA)、ポリアクリル酸(PM)、及びポリエーテルグリコールビスエーテル(PEGBE)である。しかし、このセリア系CMPスラリーは、窒化物に対する酸化物の選択度を向上させる。

30

【0017】

US 6436835B1には、水溶性のカルボン酸又はカルボン酸塩又はスルホン酸又はスルホン酸基を有する有機化合物を含有する、シャロートレンチアイソレーションプロセスのためのセリア系CMPスラリーが開示されている。上記カルボン酸又はカルボン酸塩又はスルホン酸又はスルホン酸基は、例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、リンゴ酸、乳酸、酒石酸、グルコン酸、クエン酸、コハク酸、アジピン酸、フマル酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン4 - アミノ酪酸、6 - アミノヘキサン酸、12 - アミノラウリン酸、アルギニン、グリシルグリシン、ラウリルベンゼンスルホン酸、及びこれらのアンモニウム塩である。このセリア系CMPスラリーは、pHの値が4以下であっても良く、又はpHの値が4より大きくことが好ましく、高い窒化物に対する酸化物の選択度を有することが主張されている。

40

【0018】

US 6491843B1、US 6544892B2、及びUS 6627107B2には、窒化物に対する酸化物の選択度を改善するために、例えばリジン、アラニン、及びプロリン等の - アミノ酸を含むセリア系CMPスラリーが開示されている。

【0019】

US 6616514B1には、水性媒体中で解離しない少なくとも3つのヒドロキシル

50

基を有する有機ポリオールを含有するセリア系CMPスラリーが開示されている。或いは、少なくとも3つのヒドロキシル基を有する少なくとも一種のモノマーから形成されるポリマーが開示されており、このポリマーは、マンニトール、ソルビトール、マンノース、キシリトール、ソルボース、スクロース、及びデキストリン等の水性媒体で解離しない。

【0020】

これにより、窒化物に対する酸化物の選択度が改善される。

【0021】

US2006/0207188A1には、ポリマーの反応生成物を含有するセリア系CMPスラリーが開示されている。当該ポリマーは、例えば、ポリアクリル酸又はポリ(アルキルメタクリレート)、並びにアクリルアミド、メタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、ビニルピリジン又はビニルピロリドン等のモノマーである。また、反応生成物は、窒化物に対する酸化物の選択度を増大させると考えられている。

10

【0022】

US2006/0216935A1には、タンパク質、リジン及び/又はアルギニン並びにピロリドン化合物を含有するセリア系CMPスラリーが開示されている。なお、ピロリドン化合物は、例えば、ポリビニルピロリドン(PVP)、N-オクチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N-ブチル-2-ピロリドン、N-ヘキシル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-オクタデシル-2-ピロリドン、及びN-ヘキサデシル-2-ピロリドンである。さらに、セリア系CMPスラリーは、ポリアクリル酸、グリコール、及びポリグリコールのような分散剤を含んでいても良い。具体例としては、プロリン、ポリビニルピロリドン又はN-オクチル-2-ピロリドン、PPO/PEOブロックコポリマー、及びグルタルアルデヒドである。セリア系CMPスラリーは、積極的に、トレンチの二酸化ケイ素を除去することが無いと考えられ、これにより、最小段の高さをほぼ増加させることなく、端点を越えて拡張された研磨が可能となる。

20

【0023】

US2007/0077865A1には、ポリエチレンオキシド/ポリプロピレンオキシドコポリマー(BASF社によりPluronicシリーズとして販売されている)を含むセリア系CMPスラリーが開示されている。また、このセリア系CMPスラリーは、例えば、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール(DMAMP)、2-アミノ-2-エチル-1-プロパノール(AMP)、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、2-(イソプロピルアミノ)エタノール、2-(メチルアミノ)エタノール、2-(ジエチルアミノ)エタノール、2-(2-ジメチルアミノ)エトキシエタノール、1,1'-[[3-(ジメチルアミノ)プロピル]イミノ]bis-2-プロパノール、2-(2-ブチルアミノ)エタノール、2-(tert-ブチルアミノ)エタノール、2-(ジイソプロピルアミノ)エタノール、及びN-(3-アミノプロピル)モルホリンを含む。

30

【0024】

さらに、セリア系CMPスラリーは、水酸化テトラメチルアンモニウム等の第四級アンモニウム化合物、塗膜形成剤、及び錯化剤を含む。塗膜形成剤は、例えば、アルキルアミン、アルカノールアミン、ヒドロキシルアミン、リン酸エステル、ラウリル硫酸ナトリウム、脂肪酸、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリビニルホスホン酸塩、ポリリンゴ酸塩、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリビニル硫酸塩、ベンゾトリアゾール、トリアゾール、及びベンゾイミダゾールである。また、錯化剤は、例えば、アセチルアセトン、酢酸塩、グリコール酸塩、乳酸塩、グルコン酸塩、没食子酸、シュウ酸塩、フタル酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、酒石酸塩、リンゴ酸塩、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミングリコール、ピロカテコール、ピロガロール、タンニン酸、ホスホニウム塩、及びホスホン酸である。セリア系CMPスラリーは、ポリシリコンに対して、酸化ケイ素及び/又は窒化ケイ素の良好な選択度を提供すると考えられる。

40

【0025】

50

US 2007/0175104 A1には、水溶性ポリマー類から選択されるポリシリコン摩耗抑制剤を含むセリア系CMPスラリーが開示されている。上記水溶性ポリマー類は、アクリルアミド、メタクリルアミド、及びこれらの置換誘導体から選択される群からなる要素により置換される、N-モノ置換又はN,N-ジ-置換された骨格を有する。

【0026】

また、水溶性ポリマー類は、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、アルキルオキシレート直鎖脂肪族アルコール、及びアセチレン系ジオールのエチレンオキシド付加物である。更に、セリア系CMPスラリーは、アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、寒天、カードラン、プルラン等の多糖類；ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリイミド酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ(p-スチレンカルボン酸)、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド、ポリグリオキザル酸、及びこれらの塩等のポリカルボン酸；ポリビニルアルコール等のビニルポリマー；並びにポリアクロレインである。セリア系CMPスラリーは、ポリシリコンにおける酸化ケイ素の選択度が非常に高い。

【0027】

US 2007/0191244 A1には、重量平均分子量が30~500であり、ヒドロキシル基若しくはカルボキシル基又はこの両方を含むセリア系CMPスラリーが開示されている。ヒドロキシル基又はカルボキシル基は、クエン酸塩、リンゴ酸塩、グルコン酸塩、酒石酸塩、2-ヒドロキシイソ酪酸塩、アジピン酸塩、オクタン酸、コハク酸、EDTA含有化合物、グルタン酸塩、メチレンコハク酸塩、マンノース、グリセロ-ガラクトヘプトース、エリスロ-マンノ-オクトース、アラビノ-ガラクトノノース、及びグルタミンである。さらに、セリア系CMPスラリーは、直鎖ポリマー酸又はアルコキシグリコール側鎖を有するグラフト型ポリマー酸を含有してもよい。セリア系CMPスラリーは、研磨されたウェーハの全体的平面度の改善を実現すると記載されている。

【0028】

US 2007/0218811 A1には、pHが4~7.5であり、分散剤、ポリカルボン酸、及び100~1000ppmの濃度での3.2以下のpKaを有する第一の非解離性酸性基を有する強酸を含有したセリア系CMPスラリーが開示されている。この例によれば、アクリル酸及びメタクリル酸のポリマーが、アニオン性分散剤として挙げられ、ポリオキシエチレン誘導体は、ノニオン性分散剤として挙げられており、及びポリビニルピロリドンがカチオン性分散剤として記載されている。特に上述の強酸は、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、シュウ酸、マレイン酸、ピクリン酸、亜硫酸、チオ亜硫酸、アミド硫酸、塩素酸、過塩素酸、亜塩素酸、ヨウ化水素酸、過ヨウ素酸、ヨウ素酸、臭化水素酸、過臭素酸、クロム酸、亜硝酸、ジホスホン酸、トリポリリン酸、ホスフィン酸、ピコリン酸、ホスホン酸、イソニコチン酸、ニコチン酸、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、クロロ酢酸、シアノ酢酸、オキサロ酢酸、ニトロ酢酸、プロモ酢酸、フルオロ酢酸、フェノキシ酢酸、o-プロモ安息香酸、o-ニトロ安息香酸、o-クロロ安息香酸、p-アミノ安息香酸、アントラニル酸、フタル酸、フマル酸、マロン酸、酒石酸、クエン酸、o-クロロアニリン、2,2'-ビピリジン、4,4'-ビピリジン、2,6-ピリジンジカルボン酸、ピルビン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリスルホン酸、グルタミン酸、サリチル酸、アスパラギン酸、2-アミノエチルホスホン酸、リジン、アルギニン、イソロイシン、サルコシン、オルニチン、グアノシン、シトルリン、チロシン、バリン、ヒポキサンチン、メチオニン、リジン、及びロイシンである。上記セリア系CMPスラリーによれば、効率的な高速操作、及び容易なプロセス管理が可能となり、パターン密度の差に起因する膜厚における変動を小さくすることができる。

【0029】

US 2008/0085602 A1及びUS 2008/0124913 A1には、0.001~0.1質量%の非イオン性界面活性剤を含有するセリア系CMPスラリーが開示されている。この非イオン性界面活性剤は、分散剤としてエチレン-プロピレン-エチレ

10

20

30

40

50

ンオキサイドトリブロックコポリマー及びポリアクリル酸から選択される。0.001～0.1質量%含有するセリア系CMPスラリーを開示している。このセリア系CMPスラリーは、ポリシリコンにおける酸化ケイ素及び窒化ケイ素の選択度が高いことが記載されている。

【0030】

電子デバイスの製造、特に、半導体集積回路(ICs)の製造においては、とりわけ高い選択度のCMPを用いた高精度な方法を必要とする。

【0031】

従来技術のセリア系CMPスラリーは、十分な窒化物に対する酸化物の選択度、ウェーハ面内の不均一性(WIWNУ)、及びウェーハとウェーハの間の不均一性(WTWNУ)によって例示される良好な全体及び局所的平面度を有するウェーハを提供するが、ICアーキテクチャの大きさが減少する場合であっても、特にLSI(大規模集積回路)又はVLSI(超大規模集積回路)を伴うICにおいては、集積回路デバイスにおける製造者に対して増加する技術的かつ経済的な要求を満たすために、セリア系CMPスラリーの一定の改善を必要とする。

【0032】

しかし、従来のセリア系CMPスラリーに対する差し迫った要求は、集積回路デバイスの分野にのみ当てはまるものではなく、他の電子機器の分野においても研磨及び平面化効果の改良が必要である。なお、他の電子機器とは、例えば、液晶パネル、有機エレクトロルミネッセンスパネル、プリント回路基板、マイクロマシン、DNAチップ、マイクロプラント、光電池、及び磁気ヘッドである。また、高精度の機械装置、及び光学デバイスとして、フォトマスク、レンズ及びプリズム、インジウムスズ酸化物(ITO)等の無機材料の導電性フィルム、光集積回路、光スイッチング素子、光導波管、例えば光ファイバ及びシンチレータの端面における光学単結晶、固体レーザー単結晶、青色レーザーLED用のサファイア基板、半導体単結晶、及び磁気ディスク用のガラス基板である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0033】

【特許文献1】US 5,738,800 B

【特許文献2】US 6,042,741 B

【特許文献3】US 6,132,637 B

【特許文献4】US 6,218,305 B

【特許文献5】US 5,759,917 B

【特許文献6】US 6,689,692 B 1

【特許文献7】US 6,984,588 B 2

【特許文献8】US 6,299,659 B 1

【特許文献9】US 2002/0034875 A 1

【特許文献10】US 6,626,968 B 2

【特許文献11】US 6,436,835 B 1

【特許文献12】US 6,491,843 B 1

【特許文献13】US 6,544,892 B 2

【特許文献14】US 6,627,107 B 2

【特許文献15】US 6,616,514 B 1

【特許文献16】US 2006/0207188 A 1

【特許文献17】US 2006/0216935 A 1

【特許文献18】US 2007/0077865 A 1

【特許文献19】US 2007/0175104 A 1

【特許文献20】US 2007/0191244 A 1

【特許文献21】US 2007/0218811 A 1

【特許文献22】US 2008/0085602 A 1

10

20

30

40

50

【特許文献 23】US 2008/0124913 A1

【特許文献 24】WO 90/01033 A

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0034】

従って、本発明の目的は、新規な水性研磨剤組成物を提供すること、特に、新規な化学機械研磨（CMP）組成物、特に従来の研磨剤組成物の不利益及び欠点を示さない新規なセリア系CMPスラリーを提供することである。

【0035】

特に、新規な水性研磨剤組成物、より詳細には新規な化学機械研磨（CMP）組成物、より詳細には新規なセリア系CMPスラリーは、大幅に改善された窒化物に対する酸化物の選択度を示し、良好な全体的及び局所的平面度を有する研磨ウェーハが得られる。このウェーハの良好な全体的及び局所的平面度は、ウェーハ内の不均一性（WIWNU）及びウェーハ間の不均一性（WTWNU）により例示されるものである。従って、ウェーハは、50nm以下のサイズを有する構造のICアーキテクチャ、特にLSI（大規模集積回路）又はVLSI（超大規模集積回路）を有するICsの製造において極めて好適である。

10

【0036】

また、新規な水性研磨剤組成物、より詳細には新規な化学機械研磨（CMP）組成物、より詳細には新規なセリア系CMPスラリーは、集積回路デバイスの分野において非常に有用であるだけでなく、他の電気デバイスの製造の分野においても最も効率的かつ有利となるべきである。なお、他の電気デバイスとは、例えば、液晶パネル、有機エレクトロルミネッセンスパネル、プリント回路基板、マイクロマシン、DNAチップ、マイクロプラント、及び磁気ヘッドであり、並びに高精度機械デバイス及び光学デバイス、特に光学ガラスとして、フォトマスク、レンズ及びプリズム、インジウムスズ酸化物（ITO）等の無機材料の導電性フィルム、光集積回路、光スイッチング素子、光導波管、光ファイバ及びシンチレータの端面等の光学単結晶は、固体レーザー単結晶、青色LEDレーザー用のサファイア基板、半導体単結晶、並びに磁気ディスク用のガラス基板である。

20

【0037】

更に、本発明の目的は、機械デバイス、電気デバイス及び光学デバイス用の基板材料（酸化ケイ素絶縁体膜及び窒化ケイ素膜を含む）を研磨するための新規な方法を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0038】

従って、新規な水性研磨剤組成物を発見した。この研磨剤組成物は、

(A) 電気泳動移動度により示される3~9の範囲のpHを有する水性媒体中に分散した際に、正に帯電している少なくとも一種の研磨粒子と、

(B)

(b1) 少なくとも2個の炭素原子、少なくとも一つのヒドロキシ基、及び少なくとも一つのカルボン酸基をその分子に有し、該カルボン酸基に対する水酸基のモル比が1以上である脂肪族及び脂環式ヒドロキシカルボン酸；

40

(b2) ラクトン基、エステル化ヒドロキシ基、エステル化カルボン酸基、及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも一つの基を有するヒドロキシカルボン酸(b1)のエステル（ただし、一つ以上のヒドロキシ基が(b2)中に存在する）；更に、

(b3) これらの混合物；

から成る群から選択される成分を含有する一種以上の水溶性及び水分散性のヒドロキシ基と、

並びに、

(C)

(c1) 直鎖及び分岐鎖のアルキレンオキシドホモポリマー及びコポリマー；

50

(c2) 直鎖及び分岐鎖の、脂肪族及び脂環式のポリ(N-ビニルアミド)ホモポリマー及びコポリマー；更に、

(c3) 100000ダルトン未満の重量平均分子量を有するカチオンポリマー凝集剤；
から成る群から選択される少なくとも一種の水溶性及び水分散性のポリマー成分と、を含有することを特徴とする。

【0039】

以下では、新規な水性研磨剤組成物は、「本発明の組成物」と記載する。

【0040】

本発明の新規な方法においては、電気、機械、及び光学デバイス用の基板材料を、本発明の組成物に1回以上接触させて研磨(特に機械及び化学研磨)し、所望の平面度が実現される。

【0041】

以下では、電気、機械、及び光学デバイス用の基板材料の新規な研磨方法を、「本発明の方法」と記載する。

【0042】

更に、電気、機械、及び光学デバイス製造用の本発明の組成物の使用方法、並びに粒子の水性分散物の安定化用のカチオン変性凝集剤の新規な使用方法であって、本発明において見出されたものは、以下では「本発明の使用方法」と記載する。

【発明の効果】

【0043】

本発明の目的が、本発明の組成物、本発明の方法及び本発明の使用方法によって解決できることは、驚きべきことであり、当業者にとって従来技術から容易に予測できるものではない。

【0044】

本発明の組成物は、驚くべきことに、窒化物に対する酸化物の選択度、並びにウェーハ面内の不均一性(WIWN)及びウェーハ間の不均一性(WTWN)によって例示される良好な全体的平面度及び局所的平面度を有する研磨ウェーハの収率について大幅な改善を示す。したがって、本発明の組成物は、50nm以下の大きさの構造を有するICアーキテクチャ、特にLSI(大規模集積回路)又はVLSI(超大規模集積回路)を備えるICsの製造に極めて適している。

【0045】

また、本発明の組成物は、長期間の輸送や貯蔵において安定的であって、物流管理及びプロセス管理において極めて安定した改善性が得られた。

【0046】

さらに、本発明の組成物は、集積回路デバイスの分野において非常に有用であるだけでなく、他の電気デバイスの製造の分野においても最も効率的かつ有利となる。なお、他の電気デバイスとは、例えば、液晶パネル、有機エレクトロルミネッセンスパネル、プリント回路基板、マイクロマシン、DNAチップ、マイクロプラント、及び磁気ヘッドであり、並びに高精度機械デバイス及び光学デバイス、特に光学ガラスとして、フォトマスク、レンズ及びプリズム、インジウムスズ酸化物(ITO)等の無機材料の導電性フィルム、光集積回路、光スイッチング素子、光導波管、光ファイバ及びシンチレータの端面等の光学単結晶は、固体レーザー単結晶、青色LEDレーザー用のサファイア基板、半導体単結晶、並びに磁気ディスク用のガラス基板である。

【0047】

最も具体的には、本発明の組成物は、本発明の使用方法に極めて良く適合する。

【0048】

従って、本発明の組成物は、特に、本発明の方法にもっとも有用である。本発明の方法は、電気デバイス用の基板材料の研磨、特に化学的機械研磨に最も好適に用いられる。なお、電気デバイスは、例えば、液晶パネル、有機エレクトロルミネッセンスパネル、プリ

10

20

30

40

50

ント回路基板、マイクロマシン、DNAチップ、マイクロプラント、及び磁気ヘッドであり、並びに高精度機械デバイス及び光学デバイス、特に光学ガラスとして、フォトマスク、レンズ及びプリズム、インジウムスズ酸化物（ITO）等の無機材料の導電性フィルム、光集積回路、光スイッチング素子、光導波管、光ファイバ及びシンチレータの端面等の光学単結晶は、固体レーザ単結晶、青色LEDレーザ用のサファイア基板、半導体単結晶、並びに磁気ディスク用のガラス基板である。

【0049】

しかし、最も具体的には、本発明の方法は、酸化ケイ素絶縁膜及び窒化ケイ素膜を含む半導体ウェーハの研磨に極めて適している。本発明の方法により、ウェーハ内の不均一性（WIWNU）及びウェーハ間の不均一性（WTWNU）に表されるディッシング、カップ

10

ピング、又はホットスポットが無く、良好な全体的平面度及び局所的平面度並びに良好なバランスを有する研磨ウェーハの収率において大幅な改善が示される。このウェーハは、50nm以下の大きさの構造を有するICアーキテクチャ、特にLSI（大規模集積回路）又はVLSI（超大規模集積回路）を備えるICsの製造に極めて適している。

【発明を実施するための形態】

【0050】

本発明の組成物は、水性組成物である。これは、組成物が主溶媒及び分散剤として水、特に超純水を含有することを意味する。それにもかかわらず、本発明の組成物は、本発明の組成物は、当該組成物の水性の性質を変えない程度の少量で少なくとも1種の水混和性有機溶媒を含有してもよい。

20

【0051】

本発明の組成物は、当該組成物の全質量を基準として、好ましくは、60～99.95質量%、より好ましくは70～99.9質量%、さらに好ましくは90～99.9質量%の水を含む。

【0052】

「水溶性」とは、関連する化合物（A）が、水溶性媒体に分子レベルで分散することを意味する。

【0053】

「水分散性」とは、化合物（A）が水性媒体中に微細に分散し、安定した状態の懸濁液又は乳濁液、好ましくは安定した懸濁液を形成することができることを意味する。最も好ましくは、化合物（A）は水溶性である。

30

【0054】

「ポリマー」又は「ポリマーの」とは、本発明の組成物の関連する成分又は構成要素が、すべて同一の構造を有していても良い12個以上の架橋モノマーの構造単位から成ることを意味する。しかしながら、構造単位は、少なくとも2つの異なる構造から選択されても良い。

【0055】

本発明の組成物の第一の必須成分は、少なくとも一種、好ましくは一種の研磨粒子（A）である。

【0056】

研磨粒子（A）は、3～9の範囲のpHを有する水性媒体中に分散されたときに正に帯電される。正電荷は、研磨粒子（A）の電気泳動移動度 μ （マイクロン/秒）（V/cm）により示される。電気泳動移動度 μ は、MAIVERN, Ltd製のゼータサイザーナノ等の装置を用いて直接的に測定することができる

40

【0057】

研磨粒子（A）の平均粒径は、大きく変更することができ、したがって、当該濃度は、本発明の特定の組成物、及び方法に合わせて、有利に調整することができる。好ましくは、動的レーザ光散乱により測定される平均粒径が、1～2000nm、好ましくは1～1000nm、より好ましくは1～750nm、及び最も好ましくは1～500nmである。

50

【0058】

研磨粒子(A)の粒径分布は、単峰性、二峰性、又は多峰性であってもよい。粒径分布は、本発明の方法において、研磨粒子(A)の適切な形状及び方法の条件の再現が容易になるように単峰性であることが好ましい。

【0059】

また、研磨粒子の粒度分布(A)は、狭くても良く、又は広くすることもできる。好ましくは、本発明の方法において、研磨粒子(A)の適切な形状及び方法の条件の再現が容易になるように、小径粒子及び大径粒子を少量のみとして粒径分布を狭くすることが好ましい。

【0060】

研磨粒子(A)は、種々の形状を有するようにすることができる。したがって、研磨粒子(A)は、一種又は実質的に一種の形状を有していても良い。しかし、研磨粒子(A)が異なる形状を有していても良い。特に、本発明の組成物中においては、2種類の異なる形状を有する研磨粒子(A)が存在してもよい。上記形状は、突起又は凹みを有しているか或いは有していない、立方体、面取りされた立方体、8面体、20面体、瘤状、球、及び立方体であっても良い。最も好ましくは、形状は、突起又は凹みが無いか或いはごく少数の球である。この形状が好ましい理由は、通常、CMPプロセス中においてさらされる機械的負荷に対する抵抗を増加させるためである。

【0061】

原則として、研磨粒子が上述の適切な形状を有する限り、任意の種類 of 研磨粒子(A)を本発明の組成物に使用することができる。従って、研磨粒子(A)は、有機若しくは無機粒子、又は有機粒子と無機粒子の混合粒子であってもよい。好ましくは、研磨粒子(A)は、無機粒子である。

【0062】

原則として、研磨粒子が上述の適切な形状を有する限り、任意の種類 of 研磨粒子(A)を本発明の組成物に使用することができる。しかし、最も好ましくは、セリアを含むか或いは含まない無機研磨粒子(A)が使用される。

【0063】

セリアを含有する研磨粒子(A)は、他の希土類金属酸化物を少量含有していても良い。

【0064】

セリアを含有する研磨粒子(A)は、好ましくは、少なくとも一種の他の研磨粒子を含む又は他の研磨粒子から成る複合粒子(B)である。なお、この研磨粒子は、特にアルミナ、シリカチタニア、ジルコニア、酸化亜鉛、及びこれらの混合物とは異なる材料である。

【0065】

上述の複合粒子(B)は、例えば、WO2005/035688A1、US6110396、US6238469B1、US6645265B1、K.S.Choiらによる「Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 671, 2001 Materials Research Society, M5.8.1 to M5.8.10,」、S.-H.Leeらによる「J. Mater. Res., Vol. 17, No. 10, (2002), pages 2744 to 2749」、A. Jindalらによる「Journal of the Electrochemical Society, 150 (5) G314-G318 (2003)」、Z. Luによる「Journal of Materials Research, Vol. 18, No. 10, October 2003, Materials Research Society」、又はS. Hedgeらによる「Electrochemical and Solid-State Letters, 7 (12) G316-G318 (2004)」により知られている。

【0066】

10

20

30

40

50

最も好ましくは、複合粒子（Ｂ）が、アルミナ、シリカチタニア、ジルコニア、酸化亜鉛、及びこれらの混合物から成る群から選択されるコアを含むラズベリー形の被覆粒子であり、コアの径は20～100nmである。コアは、10nm未満の粒子径を有するセラミックス粒子により被覆される。

【0067】

本発明の組成物における研磨粒子（Ａ）の量は大きく変更することができ、したがって、当該平均粒径は、本発明の組成物、方法、及び使用方法の特定の要求に合わせて、有利に調整することができる。本発明の組成物は、当該組成物の全質量を基準として、好ましく、0.005～10質量%、より好ましくは0.01～8質量%、最も好ましくは0.01～6質量%の研磨粒子（Ａ）を含む。

10

【0068】

本発明の組成物は、少なくとも一種、好ましくは一種の水溶性又は水分散性、好ましくは、水溶性の成分（Ｂ）を含む。この成分（Ｂ）は、第2の必須成分である。

【0069】

成分（Ｂ）は、

（b1）分子に、

2個以上、好ましくは3個以上、より好ましくは4個以上、さらに好ましくは5個以上、及び最も好ましくは6個以上の炭素原子、

1個以上、好ましくは2個以上、より好ましくは3個以上、及び最も好ましくは4個以上のヒドロキシ基、及び

一種以上のカルボン酸基、

を含み、

カルボン酸基に対するヒドロキシ基のモル比が、1以上、好ましくは2以上、より好ましくは3以上、及び最も好ましくは4以上である脂肪族及び脂環式ヒドロキシカルボン酸；

20

（b2）ラクトン基、エステル化ヒドロキシ基、エステル化カルボン酸基、及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも一つの基を有するヒドロキシカルボン酸（b1）エステル（ただし、一つ以上のヒドロキシ基、好ましくは2個以上のヒドロキシ基、最も好ましくは3個以上のヒドロキシ基が、（b2）中に存在する）；、及び

（b3）これらの混合物；

から成る群から選択される。

30

【0070】

好ましくは、ヒドロキシカルボン酸（b1）は、グリコール酸、乳酸、キナ酸、糖酸、及びこれらの混合物からなる群から選択される。

【0071】

好ましくは、エステル（b2）は、グリコール酸、乳酸、キナ酸、糖酸エステル、ラクトン及びこれらの混合物からなる群から選択される。

【0072】

より好ましくは、糖酸（b1）は、アルドン酸、ウロン酸、グリクロン酸、アルダル酸、ウロソン酸、ノイラミン酸、シアル酸、及びこれらの混合物からなる群から選択される。

40

【0073】

より好ましくは、糖酸エステル（b2）は、アルドン酸、ウロン酸、グリクロン酸、アルダル酸、ウロソン酸、ノイラミン酸、シアル酸エステル、ラクトン、及びこれらの混合物からなる群から選択される。

【0074】

さらにより好ましくは、糖酸（b1）は、グリセリン酸、酒石酸、トレオン酸、エリトロン酸、キシロン酸、グルクロン酸、アスコルビン酸、グルコン酸、ガラクトロン酸、イズロン酸、マンヌロン酸、グルクロン酸、グルロン酸、グリクロン酸、グルカル酸、ウロソン酸、ノイラミン酸、シアル酸、ムラミン酸、ラクトビオン酸、及びこれらの混合物か

50

らなる群から選択される。

【0075】

さらにより好ましくは、糖酸エステル (b2) は、グリセリン酸、酒石酸、トレオン酸、エリトロン酸、キシロン酸、グルクロン酸、アスコルピン酸、グルコン酸、ガラクトン酸、イズロン酸、マンヌロン酸、グルクロン酸、グルロン酸、グリクロン酸、グルカル酸、ウロソニン酸、ノイラミン酸、シアル酸、ムラミン酸、ラクトビオン酸エステル、ラクトン、グルコノ-デルタ-ラクトン、パンガミン酸、及びこれらの混合物からなる群から選択される。

【0076】

最も好ましくは、成分 (B) は、キナ酸、グルクロン酸、ラクトビオン酸、グルコノデルタラクトン、及びこれらの混合物からなる群から選択される。

10

【0077】

本発明の組成物における成分 (B) の濃度は、大きく変更することができ、したがって、当該濃度は、本発明の特定の組成物、方法、及び使用方法に合わせて、有利に調整することができる。好ましくは、本発明の組成物は、該組成物全質量を基準として、0.005 ~ 5 質量%、より好ましくは 0.01 ~ 4 %、最も好ましくは 0.01 ~ 3 質量%の成分 (B) を含有する。

【0078】

第3の必須成分として、本発明の組成物は、少なくとも一種、好ましくは2種の、水溶性又は水分散性、好ましくは水溶性ポリマーを含み、該ポリマーはポリマー成分 (C) からなる群から選択される。

20

【0079】

成分 (C) は、

(c1) 直鎖及び分岐鎖のアルキレンオキシドのホモポリマー及びコポリマー；

(c2) 直鎖及び分岐鎖の、脂肪族及び脂環式ポリ (N-ビニルアミド) ホモポリマー及びコポリマー；並びに

(c3) 100000ダルトン未満、好ましくは75000ダルトン未満、さらに好ましくは50000ダルトン未満、最も好ましくは30000ダルトン未満の重量平均分子量を有するカチオン性高分子凝集剤；

からなる群から選択される。

30

【0080】

好ましくは、アルキレンオキシドのホモポリマー又はコポリマー (c1) は、直鎖及び分岐鎖のエチレンオキシド及びプロピレンオキシドホモポリマー及びコポリマー並びにこれらの混合物からなる群から選択される。

【0081】

エチレンオキシド-プロピレンオキシドのコポリマー (c1) は、ランダムコポリマー、交互コポリマー、又はポリエチレンオキシドブロック及びポリプロピレンオキシドブロックを含むブロックコポリマーであっても良い。エチレンオキシド-プロピレンオキシドのブロックコポリマー (c1) では、ポリエチレンオキシドブロックが、好ましくは10 ~ 15の親水親油バランス値 (HLB) を有する。ポリプロピレンオキシドブロックは、好ましくは28 ~ 約32のHLB値を有していても良い。

40

【0082】

好ましくは、アルキレンオキシドホモポリマー (c1) は、ポリエチレングリコール (PEG) 等のエチレンオキシドポリマーである。

【0083】

好ましくは、水溶性ポリマー (c1) は、2000 ~ 1000000ダルトン、より好ましくは、5000 ~ 500000ダルトン、及び最も好ましくは、10000 ~ 250000ダルトンの重量平均分子量を有する。

【0084】

水溶性ポリマー (c1) は、慣用及び公知の、市販の物質である。好適な水溶性ポリマ

50

ー(c1)は、特開2001-240850の段落[0007~0014]及び請求項2に、US2007/0077865A1の1ページの1欄の段落[0008]~2ページに、US2006/0124594A1の3ページの段落[0036]及び[0037]、並びにUS2008/0124913A1の3ページの段落[0031]~[0033]及び請求項14に記載されており、又は商標名「Pluronic」「Tetronic」、及び「Basensol」として、BASF社及びBASF SEによって販売されている。この販売については、BASF社の会社パンフレット「Pluronic™ & Tetronic™ Block Copolymer Surfactants, 1996」、又はUS2006/0213780A1又はUS2006/0213780A1に記載されている。

10

【0085】

最も好ましくは、ポリエチレングリコール(PEG)は、ポリマー(c1)として使用される。

【0086】

好ましくは、脂肪族又は脂環式N-ビニルアミドモノマーは、直鎖又は分岐鎖の脂肪族又は脂環式ポリ(N-ビニルアミド)ホモポリマー及びコポリマー(c2)のビルディングブロックであり、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルバレロラクタム、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルスクシンイミド、及びこれらの混合物からなる群から選択される。

20

【0087】

ポリ(N-ビニルアミド)コポリマー(c2)は、N-ビニルアミド以外の公知のオレフィン系不飽和モノマーを含有していても良く、当該オレフィン系不飽和モノマーは、例えば、ビニルエステル及びエーテル、アクリル酸及びメタクリル酸エステル、アリルエステル及びエーテル、ハロゲン原子又はニトリル基で置換可能なオレフィン、及びスチレンモノマーである。なお、上記モノマー単位は、水溶性が損なわれないような量でのみ含まれている。

【0088】

好ましくは、水溶性ポリマー(c2)は、2000~1000000ダルトン、より好ましくは、5000~500000ダルトン、及び最も好ましくは、10000~250000ダルトンの重量平均分子量を有する。

30

【0089】

好ましくは、カチオン性高分子凝集剤(c3)(カチオンポリマー凝集剤(c3))は、カチオン変性ポリアクリルアミド、ポリアミン、ポリエチレンイミン、ポリ(ジアリル-N,N-ジアルキルアンモニウムハライド)、及びこれらの混合物からなる群から選択される。

【0090】

より好ましくは、カチオン性基は、第四級アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、及びこれらの混合物からなる群から選択される。最も好ましくは、第四級アンモニウム基が用いられる。

【0091】

より好ましくは、ポリ(ジアリル-N,N-ジアルキルアンモニウムハライド)(c3)のアルキル基が、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される。最も好ましくは、メチル基が用いられる。より好ましくは、ハロゲン化物が、フッ化物、塩化物、及び臭化物からなる群から選択される。最も好ましくは、塩化物が使用される。最も好ましくは、ポリ(ジアリル-N,N-ジメチルアンモニウムクロリド)(ポリDADMAC)が用いられる。

40

【0092】

本発明の組成物中のカチオン変性凝集剤(c3)(カチオンポリマー凝集剤(c3))の濃度は、大きく変更することができ、したがって、当該濃度は、本発明の特定の組成物及び方法に合わせて、有利に調整することができる。凝集剤(c3)は、本発明の組成物

50

の全質量を基準として、0.0001～1質量%、好ましくは0.0002～1質量%、及び最も好ましくは0.0003～1質量%の量で使用される。

【0093】

カチオン変性凝集剤(c3)は、慣用及び公知の市販の物質であり、例えば、商標Sedipur C.の下でBASF SEにより販売されている。

【0094】

本発明の使用方法の一つによれば、カチオン変性凝集剤(c3)を、研磨粒子(A)の水性分散液を安定化させるために使用することができる点が最も驚くべきことである。

【0095】

本発明の組成物は、成分(A)、(B)及び(C)とは異なる少なくとも一種の官能性成分(D)を含んでいても良い。

10

【0096】

官能性成分(D)は、好ましくは、通常、セリア系CMPスラリーに使用される化合物の群から選択される。このような化合物(D)の例は、例えば、Y.N. Prasadらによる「Electrochemical and Solid-State Letters, 9(12) G337-G339(2006)」、Hyun-Goo Kangらによる「Journal of Material Research, volume 22, No. 3, 2007の777～787ページ」、S. Kimらによる「Journal of Colloid and Interface Science, 319(2008)の48～52ページ」、S.V. Babuらによる「Electrochemical and Solid-State Letters, 7(12) G327-G330(2004)」、Jae-Dong Leeらによる「Journal of the Electrochemical Society, 149(8) G477-G481, 2002」、US5738800、US6042741、US6132637、US6218305B、US5759917、US6689692B1、US6984588B2、US6299659B1、US6626968B2、US6436835B1、US6491843B1、US6544892B2、US6627107B2、US6616514B1、US7071105B2、US2002/0034875A1、US2006/0144824A1、US2006/0207188A1、US2006/0216935A1、US2007/0077865A1、US2007/0175104A1、US2007/0191244A1、US2007/0218811A1、及びJP2005-336400Aに開示されている。

20

30

【0097】

また、官能性成分(D)は、粒子(A)とは異なる有機、無機、及び有機-無機混合の研磨粒子、少なくとも2つのヒドロキシル基を有する多価アルコール、下限臨界溶液温度LCST及び上限臨界溶液温度UCSTを有する材料、酸化剤、不動態化剤、電荷反転剤、錯化剤又はキレート剤、摩擦調整剤、安定化剤、レオロジー調整剤、界面活性剤、金属カチオン、並びに有機溶媒から成る群から選択される。

【0098】

好適な有機研磨粒子(D)及びその有効量は、例えば、US2008/0254628A1の4ページにおける段落[0054]に、又はWO2005/014753A1に記載されている。当該文献においては、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン及びジシアンジアミド等のメラミン及びメラミン誘導体から成る固体粒子が開示されている。

40

【0099】

好適な無機研磨粒子(D)及びその有効量は、例えばWO2005/014753A1の12ページにおける1～8行目、又はUS6068787Bの第6欄41行目～第7欄65行目において開示されている。

【0100】

好適な有機-無機混合の研磨粒子(D)及びその有効量は、例えば、US2008/0254628A1の4ページの段落[0054]、又はUS2009/0013609A1

50

の3ページの段落[0047]～6ページの段落[0087]に開示されている。

【0101】

好適な多価アルコール(D)は、エチレングリコール及びプロピレングリコール等のジオール、グリセロール、ペンタエリスリトール、アルジトール、シクリトール等のトリオール、並びにグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、アルジトール及びシクリトール等のダイマー及びオリゴマーである。

【0102】

好適な酸化剤(D)及びその有効量は、例えば、EP1036836A1の8ページの段落[0074]～[0075]、又はUS6068787Bの第4欄40行目～第7欄45行目、又はUS7300601B2の第4欄18行目～34行目において開示されている。好ましく、有機及び無機過酸化物、より好ましくは無機過酸化物が使用される。特に、過酸化水素が使用されている。

10

【0103】

好適な不動態化剤(D)及びその有効量は、例えば、US7300601B2の第3欄59行～第4欄9行目、又はUS2008/0254628A1の段落[0058]の4～5ページに亘って記載されている。

【0104】

摩擦調整剤(US2008/0254628A1の5ページの段落[0061]参照)、又はエッチング剤若しくはエッチャント剤(US2008/0254628A1の4ページの段落[0054])として指定されることのある錯化剤又はキレート剤(D)及びその有効量は、例えば、US7300601B2の第4欄の35行目～48行目に記載されている。アミノ酸、特にグリシン、さらには、ジシアンジアミド及びトリアジンであり、少なくとも1つ、好ましくは2つ、さらに好ましくは3つの第1級アミン基を含むものが、最も好ましく使用される。この3つの第1級アミン基を含むものは、例えば、メラミン及び水溶性グアナミン、特にメラミン、ホルモグアナミン、アセトグアナミン、及び2,4-ジアミノ-6-エチル-1,3,5-トリアジンである。

20

【0105】

好適な安定化剤(D)及びその有効な量は、例えば、US6068787Bの第8欄の4行目～56行目に開示されている。

【0106】

好適なレオロジー調整剤(D)及びその有効な量は、例えば、US2008/0254628A1の5ページの段落[0065]～6ページの段落[0069]に開示されている。

30

【0107】

好適な界面活性剤(D)及びその有効な量は、例えば、WO2005/014753A1の8ページの23行目～10ページの17行目、又はUS7300601B2の第5欄の4行目～第6欄の8行目に開示されている。

【0108】

好適な多価金属イオン(D)及びその有効な量は、例えば、EP1036836A1の8ページの段落[0076]～9ページの段落[0078]に開示されている。

40

【0109】

好適な有機溶媒(D)及びその有効な量は、例えば、US7361603B2の第7欄の行32行目～48行目、又はUS2008/0254628A1の5ページの段落[0059]に開示されている。

【0110】

下限臨界溶液温度LCST又は上限臨界溶液温度UCSTを示す好適な材料(D)は、例えば、H. Mori、H. Iwaya、A. Nagai、及びT. Endoによる論文「Controlled synthesis of thermoresponsive polymers derived from L-proline via RAFT polymerization, in Chemical Com

50

municAtion, 2005, 4872-4874」、若しくはD. Schmaljohann, Nによる論文「Thermo- And pH-responsive polymers And drug delivery, Advanced Drug Delivery Reviews, volume 58 (2006), 1655-1670」、US2002/0198328A1、US2004/0209095A1、US2004/0217009A1、US2006/0141254A1、US2007/0029198A1、US2007/0289875A1、US2008/0249210A1、US2008/0050435A1、若しくはUS2009/0013609A1、US5057560B、US578882B、及びUS6682642B2、WO01/60926A1、WO2004/029160A1、WO2004/0521946A1、WO2006/093242A2、若しくはWO2007/012763A1、EP0583814A1、EP1197587B1、及びEP1942179A1、若しくはDE2610705に記載されている。

【0111】

原則として、従来においてCMPの分野で使用される任意の公知の電荷反転剤(D)を用いることができる。電荷反転剤(D)は、好ましくは、モノマーの、オリゴマーの及びポリマーの化合物から成る群から選択される。また、この化合物は、カルボン酸塩、スルフィン酸、硫酸塩、ホスホン酸塩、及びリン酸基からなる群から選択される少なくとも1つのアニオン性基を含む。

【0112】

存在する場合には、官能性成分(D)の含有量を様々に変更することができる。好ましくは、(D)の合計量が、対応するCMP組成物の全質量に対して10wt%以下(wt%は質量%を意味する)、より好ましくは2質量%以下、最も好ましくは、0.5質量%以下、特に好ましくは0.1質量%以下、例えば0.01質量%以下である。

【0113】

本発明の組成物は、任意に、成分(A)、(B)及び(C)とは物質的に異なる少なくとも一種のpH調節剤又は緩衝剤(E)を含有していても良い。

【0114】

好適なpH調節剤又は緩衝剤(E)及びその有効な量は、例えば、EP1036836A1の8ページの段落[0080]、[0085]、及び[0086]、WO2005/014753A1の12ページの19行目~24行目、US2008/0254628A1の6ページの段落[0073]又はUS7300601B2の第5欄の33行目~63行目に記載されている。pH調整剤又は緩衝剤(E)は、例えば、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、硝酸、及び硫酸である。

【0115】

存在する場合には、pH調節剤又は緩衝剤(E)の含有量を様々に変更することができる。好ましくは、(E)の合計量が、対応するCMP組成物の全質量に対して20質量%以下、より好ましくは7質量%以下、最も好ましくは2質量%以下、特に0.5質量%以下、例えば0.1質量%以下である。好ましくは、(E)の合計量は、対応する組成物の全質量に対して少なくとも0.001質量%、より好ましくは少なくとも0.01質量%、最も好ましくは少なくとも0.05質量%、特に少なくとも0.1質量%、例えば少なくとも0.5質量%である。

【0116】

好ましくは、本発明の組成物のpHは、好ましくは上記pH調整剤(D)を用いて、2.5~4に設定される。

【0117】

本発明の組成物の製造について詳細は示さないが、当該製造は、上述の成分(A)、(B)、及び(C)並びに任意に(D)及び/又は(E)を、水性媒体(特に脱イオン水)中で溶解又は分散させることで実行することができる。このために、攪拌槽、インライン

溶解機、高切断インペラ、超音波ミキサー、ホモジナイザーノズル又は向流ミキサー等の従来の標準的な混合方法及び混合装置を使用することができる。従って、好ましくは、得られた本発明の組成物は、固体の塊又は凝集体等の粗い粒子を除去して細かく分散された研磨粒子(A)を得るために、適切なメッシュ開口のフィルターを通して濾過することができる。

【0118】

本発明の組成物は本発明の方法に極めて適している。

【0119】

本発明の方法においては、電気、機械、及び光学デバイス用、特に電気デバイス、最も好ましくは集積回路デバイス用の基板材料を、本発明の組成物に1回以上接触させて研磨(特に機械及び化学研磨)し、所望の平面度が実現される。

10

【0120】

本発明における方法は、low-k材料又はultra-low-kの酸化ケイ素層材料及び窒化ケイ素層から成る絶縁層(停止層又はバリア層である)を有するシリコン半導体ウェーハのCMPに対して特に有効である。

【0121】

好適なlow-k材料又はultra-low-k材料、及び好適な絶縁体層を製造する方法は、例えば、US2005/0176259A1の2ページの段落[0025]~[0027]、US2005/0014667A1の1ページの段落[0003]、US2005/0266683A1の1ページの段落[0003]及び2ページの段落[0024]、US2008/0280452A1の段落[0024]~[0026]、US7250391B2の第1欄の49行目~54行目、又はEP1306415A2の4ページの段落[0031]に記載されている。

20

【0122】

本発明の方法は、特にパターン化されたウェーハ基板で二酸化ケイ素を選択的に除去して窒化ケイ素とするシャロートレンチアイソレーション(STI)に適している。この方法においては、エッチングされたトレンチが、停止層としての窒化ケイ素バリア膜を用いて研磨される二酸化ケイ素等の絶縁体材料で過剰充填される。好ましい実施の形態において、本発明の方法が、さらされた窒化ケイ素及びトレンチの酸化ケイ素の除去を最小限に抑えつつ、バリア膜から二酸化ケイ素を除去して終了する。

30

【0123】

従って、本発明の方法では、50を超える、より好ましくは75を超える、最も好ましくは100を超える、窒化物に対する酸化物の選択度を示す。

【0124】

本発明における方法の詳細は示さないが、本発明の方法は、ICsとともに半導体ウェーハを製造する際におけるCMPに従来使用されていた方法及び設備を用いて行うことができる。

【0125】

当技術分野で知られているように、CMP用の典型的な装置は、研磨パッドで覆われて回転するプラテンから構成される。ウェーハは、その上面側が研磨パッドに対向するようにキャリア又はチャックに取付けられる。このキャリアは、ウェーハを水平に固定する。

40

【0126】

デバイスの研磨及び保持におけるこの特定の配置は、硬質プラテン設計として知られている。キャリアは、キャリアの保持面と研磨されていないウェーハの表面との間に位置するキャリアパッドを保持することができる。このパッドは、ウェーハ用のクッションとして機能させることができる。

【0127】

キャリアの下方には、より大きな直径のプラテンが概ね水平に配置され、研磨されるウェーハの面に対して平行な面を呈している。平面化プロセス中に、プラテンの研磨パッドにウェーハ表面が接触する。本発明のCMPプロセスの間に、本発明の組成物は、連続流

50

又は滴下方式で研磨パッドに塗布される。

【 0 1 2 8 】

キャリアとプラテンは双方とも、該キャリアとプラテンに対して直交して延びるそれぞれのシャフトの周りを回転するようになっている。回転キャリアのシャフトは、回転プラテンに対して固定されたままであるか、又はプラテンに対して水平に振動するようになっていても良い。キャリアの回転方向は、通常、プラテンの回転方向と同一であるが、必ずしもこれに限られない。キャリアとプラテンの回転速度は、通常、異なる値に設定されるが、必ずしもこれに限られない。

【 0 1 2 9 】

慣例的には、プラテンの温度は 1 0 ~ 7 0 の間の温度に設定される。

10

【 0 1 3 0 】

さらなる詳細は、W O 2 0 0 4 / 0 6 3 3 0 1 A 1 において、図 1 とともに、特に 1 6 ページの段落 [0 0 3 6] ~ 1 8 ページの段落 [0 0 4 0] に記載されている。

【 0 1 3 1 】

本発明の方法によれば、パターン化された low - k 材料及び ultra - low - k 材料の層、特に二酸化ケイ素層を含み、極めて良好な平面度を有する IC s の半導体ウェーハが得られる。従って、完成後の IC に優れた平面度及び優れた電気的機能を与える銅のダマシ模様を得られる。

【 0 1 3 2 】

(実施例及び比較例)

20

比較例 C 1 ~ C 5

酸化ケイ素コーティング及び窒化ケイ素コーティングされたブランケットウェーハの CMP (比較例の水性研磨剤組成物 C 1 ~ C 5)、及び窒化物に対する酸化物の選択度。

【 0 1 3 3 】

比較例の水性研磨剤組成物 C 1 ~ C 5 の組成を表 1 に示す。

【 0 1 3 4 】

表 1 : 比較例の水性研磨剤組成物 C 1 ~ C 5 の組成

【 0 1 3 5 】

【表 1】

30

組成物番号	セリア ^{a)} (質量%)	キナ酸 (質量%)	グルコノ-δ-ラクト ン (質量%)	グルクロン酸 (質量%)	ラクトビオン酸 (質量%)	pH
C1	0.5	-	-	-	-	3
C2	0.5	0.05	-	-	-	3
C3	0.5	-	0.05	-	-	3
C4	0.5	-	-	0.05	-	3
C5	0.5	-	-	-	0.05	3

a) 動的レーザー光回折法により測定される平均一次粒子径 : 6 0 n m

【 0 1 3 6 】

CMP は、以下のプロセスパラメータを使用した。

40

- 研磨装置 : A M A T ミラ (ロータリタイプ) ;
- プラテン速度 : 9 0 r p m ;
- キャリア速度 : 7 0 r p m ;
- I C 1 0 0 0 / S u b a 4 0 0 ロームアンドハース社製 K - グループ研磨パッド ;
- 3 M 社製の S 6 0 ダイヤモンドコンディショナーを使用した調節 ;
- スラリー流量 : 2 0 0 m l / 分 ;
- 基板 : 2 0 0 0 n m の S K W 社製の熱二酸化ケイ素でコーティングされたブランケットウェーハ及び 5 0 0 n m の M o n t c o S i l i c o n 社製の窒化ケイ素コーティングされたブランケットウェーハ ; 実施例 2 0 ~ 2 2 ; T E O S 二酸化ケイ素コーティングされたブランケットウェーハ ;

50

- 下方への力：3.5 PSI (240ミリバール)；
- 研磨時間：1分；

【0137】

材料除去率MRR Sを、反射率計を用いて測定した。得られた結果を表2に示す。

【0138】

表2：二酸化ケイ素コーティングされたブランケットウェーハ及び窒化シリコンコーティングされたブランケットウェーハのCMP、及び窒化物に対する酸化物の選択度

【0139】

【表2】

10

比較例番号	MRR ^{a)} 二酸化ケイ素	MRR ^{a)} 窒化ケイ素	窒化物に対する酸化物の選択度
C1	386	88	4
C2	2984	67	45
C3	2682	24	112
C4	3234	14	234
C5	3453	10	354

20

a) オングストローム/分

【0140】

表2にまとめた結果によれば、ヒドロキシカルボン酸及びラク톤を単独で含有するヒドロキシ基により、窒化物に対する酸化物の選択度を高くすることができることは明確である。ただし、これらの添加剤のみを含有する比較例の水性研磨剤組成物では、STIプロセス及び分散安定性(ポットライフ)におけるトレンチ酸化物のディッシングや過剰研磨に関してかなりの改善を必要とした。

【0141】

実施例1~4、並びに比較例C6及びC7

30

酸化ケイ素及び窒化ケイ素のブランケットウェーハ及びパターン化ウェーハのCMP

実施例1~4の水性研磨剤組成物の組成、並びに比較例の水性研磨組成C6及びC7の水性研磨剤組成物の組成を表3にまとめる。

【0142】

表3：実施例1~4の水性研磨剤組成物の組成、並びに比較例の水性研磨組成C6及びC7の水性研磨剤組成物の組成

【0143】

【表3】

40

実施例の組成物又は比較例の組成物の番号	セリア ^{a)} (質量%)	グルクロン酸 (質量%)	PEG ^{b)} (質量%)	PVP ^{b)} (質量%)	pH
C6	1	0.1	-	-	3
1	1	0.1	0.02	-	3
2	1	0.1	0.04	-	3
C7	0.15	0.025	-	-	3
3	0.15	0.025	0.01	-	3
4	0.15	0.025	-	0.01	3

a) レーザ光回折法により測定される平均粒径：60nm；

b) 10000ダルトンの平均分子量を有するポリエチレングリコールPEG_{10K}；

50

c) 17000ダルトンの平均分子量を有するポリビニルピロリドンPVP_{17K}
【0144】

CMPのために、以下のプロセスパラメータを使用した。

- 実施例1及び2、並びに比較例C6における研磨装置：AMATミラ（ロータリー式）；
- 実施例3及び4、並びに比較例C7における研磨装置：Strasbaugh 6EG nHance；
- プラテン速度：90 rpm；
- キャリア速度：70 rpm；
- ロームアンドハース社製のIC1000/Suba 400K-グループ研磨パッド；
- ロームアンド・ハース又は3M社製のA160ダイヤモンドコンディショナーを使用した調整；
- スラリー流量：200 ml /分；
- 基板：2000nmのSKW社製の熱二酸化ケイ素でコーティングされたブランケットウェーハ及び500nmのMontco Silicon社製の窒化ケイ素コーティングされたブランケットウェーハ；
- 下方への力：3 PSI（205ミリバール）。

10

【0145】

材料除去率(MRRs)は、Therma Wave Optiprobe 2600によって、CMPの前後にoite測定した。

20

【0146】

窒化物フィールドにおいて酸化ケイ素が凹凸化されたウェーハSTI₃₋₂における初期の凹凸又は段差の高さを、当該凹凸を無くすために、市販のCMPスラリー(Cabot SS25、1:1希釈)を用いて研磨した。下方へ施される力は、5psi(341.66ミリバール)であった。このP1処理の目的は、窒化ケイ素の停止層の上に少量の酸化膜の厚みをとってほぼ平面化することであった。パターン化されたウェーハの測定を2か所で行った。すなわち、(i)残存している酸化物の測定のための活性酸化物部分と、(ii)トレンチの酸化物を測定するためのフィールド酸化物部分である。

【0147】

ブランケットウェーハを、上記条件で研磨した。得られた材料除去率MRRsを、P1処理後に窒化ケイ素の停止層の上に残存している活性酸化物を除去する時間を計算するために使用した。この時間は、「エンドポイント(EP)」と呼ばれ、エンドポイントの後に追加の研磨時間が、「余剰研磨(OP)」と呼ぶ。得られた結果を表4にまとめる。

30

【0148】

表4：実施例1～4の水性研磨剤組成物、並びに比較例のC6及びC7の水性研磨剤組成物の余剰研磨挙動

【0149】

【表4】

40

実施例の組成物又は比較例の組成物の番号	ブランケット二酸化ケイ素MRR ^{a)}	トレンチの酸化物の消費量 ^{b)} (100 X 100 μm 部分)		ディッシング ^{b)} (100 X 100 μm 部分)	
		EP	100% OP	EP	100% OP
C6	2839	456	1920	280	
1	2929	381	1527	150	1260
2	2889	282	1468	150	1200
C7	2850	224	713	377	865
3	2787	104	538	104	538
4	2461	150	530	150	532

50

a) オングストローム / 分

b) オングストローム

【0150】

表4を参照すれば、比較例C6及びC7と比較して、抗ディッシング剤PEG_{10K}及びPVP_{17K}の添加により、活性酸化物MRR用のブランケットの態様による顕著な差は生じていないが、トレンチ酸化の消費量及びディッシングがかなり減少したことは明らかである。

【0151】

実施例5

カチオン変性凝集剤を含むセリア系水性研磨剤組成物の安定化

10

カチオン変性凝集剤(BASF社製のSedipurTMCL520)を種々の量で、0.5質量%のセリア及び0.025質量%のグルクロン酸を含む水性研磨剤組成物(pHは3)に添加した。平均粒径を、Horiba Instrument社製の粒子径分析装置を用いて測定した。得られた結果を表5にまとめる。

【0152】

表5：SedipurTMCL520を用いてセリア系水性研磨剤組成物の安定化

【0153】

【表5】

Sedipur TM CLの濃度 520/ppm	初期の粒子径 /nm	96時間後の粒 子径/nm
0	106	1673
5	106	563
10	106	102
20	106	100
30	102	100
50	100	102
100	102	100
150	99	99
300	98	98

20

【0154】

表5により、10ppmのような少量の添加であっても、セリア粒子の凝集を制御するには十分であり、水性研磨剤組成物及びそのポットライフの安定性を高めることができることは明らかである。

【0155】

実施例6及び比較例C8

カチオン変性凝集剤を含む水性研磨剤組成物(実施例6)及びカチオン変性凝集剤を含まない水性研磨剤組成物(比較例8)、並びに窒化物に対する酸化物の選択度。

40

【0156】

0.5質量%のセリア及び0.025質量%のグルクロン酸を含む水性研磨剤組成物(pHは3)を、比較例C8に使用した。

【0157】

0.5質量%のセリア及び0.025質量%のグルクロン酸を含む水性研磨剤組成物(pHは3)、及び70ppmのSedipurTMCL520を実施例6に使用した。

【0158】

二酸化ケイ素コーティングされたブランケットウェーハ及び窒化ケイ素コーティングされたブランケットウェーハを、比較例C1~C5において上述のように研磨した。

50

得られた結果を表6にまとめる。

【0159】

表6：二酸化ケイ素コーティングされたブランケットウェーハ及び窒化ケイ素コーティングされたブランケットウェーハのCMP、並びに窒化物に対する酸化物の選択度。

【0160】

【表6】

実施例又は比較例の番号	二酸化ケイ素 MRR ^{a)}	窒化ケイ素 MRR ^{a)}	窒化物に対する酸化物の選択度
C8	2570	14	183
6	2413	15	160

10

a) オングストローム/分

【0161】

表6によれば、SedipurTMCL520を添加したことにより、研磨結果に悪影響を及ぼさなかったことは明らかである。しかしながら、実施例6の水性研磨剤組成物は、比較例C8の水性研磨剤組成物よりもはるかに長いポットライフを示した。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 3/14 5 5 0 D

- (72)発明者 リー, ユツホウ
ドイツ、69123 ハイデルベルク、ヴィープリンガー ヴェーク 33/4
- (72)発明者 チュー, チョア チュイ
台湾、タイペイ シティー 111、シーリン ディストリクト、ヤンピン エヌ.アール., セクシオン 6、アレイ 36. レーン 258、ナンバー 5、2エフ
- (72)発明者 ヴェンカタラマン, シアム, スンダール
台湾、タオユアン カウンティー 320、チュンリ シティー、ユワンホワ ロード
- (72)発明者 ウスマン イブラヒム, シェイク, アンサル
アメリカ合衆国、ニューヨーク州 13676、ポツダム、メイプル ストリート 32、アパートメント 11
- (72)発明者 ピンダー, ハーヴェイ ウェイン
アメリカ合衆国、イリノイ州 60659、シカゴ、エヌ. リンカーン アヴェニュー 5766、#301

審査官 柴田 啓二

- (56)参考文献 特開2006-019740(JP, A)
特開2005-048125(JP, A)
特表2009-544559(JP, A)
特開2009-231795(JP, A)
特表2005-518091(JP, A)
国際公開第2010/036358(WO, A1)
特開2010-028086(JP, A)
特開2010-087457(JP, A)
特開2010-171064(JP, A)
特開2007-213020(JP, A)
特表2009-532853(JP, A)
米国特許出願公開第2003/0034051(US, A1)
米国特許出願公開第2013/0171824(US, A1)
特開2009-010402(JP, A)
特開2006-339594(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 K 3 / 1 4
B 2 4 B 3 7 / 0 0
H 0 1 L 2 1 / 3 0 4