

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5314019号

(P5314019)

(45) 発行日 平成25年10月16日 (2013.10.16)

(24) 登録日 平成25年7月12日 (2013.7.12)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 21/304 (2006.01)

B 2 4 B 37/00 (2012.01)

C O 9 K 3/14 (2006.01)

H O 1 L 21/304 6 2 2 D

H O 1 L 21/304 6 2 2 X

B 2 4 B 37/00 H

C O 9 K 3/14 5 5 O Z

C O 9 K 3/14 5 5 O D

請求項の数 24 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2010-519924 (P2010-519924)
 (86) (22) 出願日 平成20年7月31日 (2008.7.31)
 (65) 公表番号 特表2010-535424 (P2010-535424A)
 (43) 公表日 平成22年11月18日 (2010.11.18)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/009245
 (87) 国際公開番号 W02009/017782
 (87) 国際公開日 平成21年2月5日 (2009.2.5)
 審査請求日 平成23年7月20日 (2011.7.20)
 (31) 優先権主張番号 11/888,406
 (32) 優先日 平成19年8月1日 (2007.8.1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 500397411
 キャボット マイクロエレクトロニクス
 コーポレーション
 アメリカ合衆国, イリノイ 60504,
 オーロラ, ノース コモンズ ドライブ
 870
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (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】 ルテニウムCMP組成物及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ルテニウム配位酸化窒素配位子 (N - O 配位子) を含有する水性キャリア中に懸濁された粒状研磨材を含み、研磨プロセス中に毒性レベルの四酸化ルテニウム (RuO_4) を形成することなく酸化剤の存在下でルテニウム含有基板を研磨するための化学機械研磨 (CMP) 組成物であって、前記酸化剤の存在下で、前記 N - O 配位子が、前記基板の表面に I V 以上の酸化状態を有するルテニウム種が堆積するのを防止することができるのと同時に前記基板の CMP 中に形成される酸化ルテニウムとの可溶性 $\text{Ru}(\text{II})$ N - O 配位錯体を形成することができる、CMP 組成物。

【請求項 2】

0.01 ~ 0.5 質量パーセントのニトロキシド化合物を含有する水性キャリア中に懸濁された 1 ~ 10 質量パーセントの粒状研磨材を含み、研磨プロセス中に毒性レベルの四酸化ルテニウム (RuO_4) を形成することなく過酸化水素の存在下でルテニウム含有基板を研磨するための化学機械研磨 (CMP) 組成物であって、前記過酸化水素の存在下で、前記ニトロキシド化合物が、前記基板の表面に I V 以上の酸化状態を有するルテニウム種が堆積するのを防止することができるのと同時に基板の CMP 中に形成される酸化ルテニウムとの可溶性 $\text{Ru}(\text{II})$ ニトロキシド配位錯体を形成することができる、CMP 組成物。

【請求項 3】

前記粒状研磨材が、前記組成物の 1 ~ 10 質量パーセントを構成する、請求項 1 に記載

10

20

の C M P 組成物。

【請求項 4】

前記粒状研磨材が、アルミナ、チタニア、シリカ、及びこれら研磨材の 2 種以上の組合せからなる群から選択される、請求項 1 または 2 に記載の C M P 組成物。

【請求項 5】

前記粒状研磨材がコロイダルシリカ及びチタニアを含む、請求項 1 または 2 に記載の C M P 組成物。

【請求項 6】

前記 N - O 配位子が、0.01 ~ 0.5 質量パーセントの範囲内の濃度で前記組成物中に存在する、請求項 1 に記載の C M P 組成物。

10

【請求項 7】

前記 N - O 配位子がニトロキシド化合物を含む、請求項 1 に記載の C M P 組成物。

【請求項 8】

アスコルビン酸を更に含む、請求項 1 または 2 に記載の C M P 組成物。

【請求項 9】

アスコルビン酸を更に含み、前記アスコルビン酸が、前記組成物中の N - O 配位子の量と等モルの量で前記組成物中に存在する、請求項 1 に記載の C M P 組成物。

【請求項 10】

前記酸化剤が過酸化水素である、請求項 1 に記載の C M P 組成物。

【請求項 11】

過酸化水素を更に含む、請求項 1 に記載の C M P 組成物。

20

【請求項 12】

1 ~ 5 質量パーセントの過酸化水素を更に含む、請求項 2 に記載の C M P 組成物。

【請求項 13】

アスコルビン酸を更に含み、前記アスコルビン酸が、前記組成物中のニトロキシド化合物の量と等モルの量で前記組成物中に存在する、請求項 2 に記載の C M P 組成物。

【請求項 14】

過酸化水素の存在下で請求項 1 または 2 に記載の C M P 組成物を用いて基板の表面を磨耗する工程を含む、ルテニウム含有基板の研磨方法。

【請求項 15】

基板の表面から二酸化ケイ素よりもルテニウムを選択的に除去するための化学機械研磨 (C M P) 方法であって、

30

(a) 基板の表面を、酸化剤の存在下で研磨パッド及び水性 C M P 組成物に接触させる工程；及び

(b) 前記基板中に存在するルテニウムの少なくとも一部を前記表面から磨耗するのに十分な時間、前記 C M P 組成物及び酸化剤の一部を前記研磨パッドと前記基板との間の前記表面に接触させたまま前記基板と前記研磨パッドとの間で相対運動を起こす工程、

を含み；

前記 C M P 組成物が、ルテニウム配位酸化窒素配位子 (N - O 配位子) を含有する水性キャリア中に懸濁された粒状研磨材であって、アルミナ、チタニア、及びその組合せからなる群から選択される粒状研磨材を含有し；前記酸化剤の存在下で、前記 N - O 配位子が、前記基板の前記表面に I V 以上の酸化状態を有するルテニウム種が堆積するのを防止することができるのと同時に前記基板の C M P 中に形成される酸化ルテニウムとの可溶性 Ru (I I) N - O 配位錯体を形成することができる、

40

方法。

【請求項 16】

基板の表面からルテニウムよりも二酸化ケイ素を選択的に除去するための化学機械研磨 (C M P) 方法であって、

(a) 基板の表面を、酸化剤の存在下で研磨パッド及び水性 C M P 組成物に接触させる工程；及び

50

(b) 前記基板中に存在するルテニウムの少なくとも一部を前記表面から磨耗するのに十分な時間、前記CMP組成物及び酸化剤の一部を前記研磨パッドと前記基板の間の前記表面に接触させたまま前記基板と前記研磨パッドの間で相対運動を起こす工程、を含み；

前記CMP組成物が、ルテニウム配位酸化窒素配位子(N-O配位子)を含有する水性キャリア中に懸濁されたコロイダルシリカを含む粒状研磨材を含有し；前記酸化剤の存在下で、前記N-O配位子が、前記基板の前記表面にIV以上の酸化状態を有するルテニウム種が堆積するのを防止することができるのと同時に前記基板のCMP中に形成される酸化ルテニウムとの可溶性Ru(III)N-O配位錯体を形成することができる、方法。

【請求項17】

10

前記粒状研磨材が、1～10質量パーセントの範囲内の濃度で前記組成物中に存在する、請求項15または16に記載の方法。

【請求項18】

前記N-O配位子が、0.01～0.5質量パーセントの範囲内の濃度で前記組成物中に存在する、請求項15または16に記載の方法。

【請求項19】

前記N-O配位子がニトロキシド化合物を含む、請求項15または16に記載の方法。

【請求項20】

前記組成物がアスコルビン酸を更に含む、請求項15または16に記載の方法。

【請求項21】

20

前記アスコルビン酸が、前記組成物中のN-O配位子の量と等モルの量で前記組成物中に存在する、請求項20に記載の方法。

【請求項22】

前記酸化剤が過酸化水素を含む、請求項15または16に記載の方法。

【請求項23】

前記過酸化水素が、前記組成物と過酸化水素との合計質量を基準にして1～5質量パーセントの濃度で存在する、請求項22に記載の方法。

【請求項24】

前記粒状研磨材が更にチタニアを含む、請求項16に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、研磨組成物及びそれを用いた基板の研磨方法に関する。より具体的には、本発明は、ルテニウム含有基板を研磨するための化学機械研磨(CMP)組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体ウエハは通常、基板の上に複数のトランジスタが形成された複雑な構造を有する。集積回路は、金属、絶縁体、及び半導体を含む種々の材料を用いて基板及び基板上の層中に領域をパターンニングすることで、基板に化学的及び物理的に結合されている。作動可能な半導体ウエハを製造し、ウエハの歩留まり、性能、及び信頼性を最大にするためには、その下の構造体又はトポグラフィーに悪影響を与えずに、選択されたウエハ表面(例えば金属含有表面)を研磨することが望ましい。この複雑さが、半導体ウエハの効果的な研磨システムの設計を困難にしている。実際、適切な平面性及び均一性を有する(平坦化された)ウエハ表面にプロセス工程が実施されないと、半導体作製時に種々の問題が起こり得る。半導体ウエハの性能はその表面の平坦性に直接関連するため、高い研磨効率、均一性を実現し、大きな材料除去速度を提供し、表面欠陥が最小限である高品質な最終仕上げをもたらす研磨組成物及び研磨方法を用いることが重要である。多くの場合、ウエハを構成する種々の材料の硬度及び化学的安定性が大きく異なり得るため、研磨プロセスは更に複雑になる。

40

【0003】

50

従来の研磨システム及び研磨方法は概して、金属含有半導体ウエハの平坦化に完全に満足に行くものではない。特に、研磨組成物及び研磨パッドは、所望の研磨速度を有していないことがあり、半導体表面の化学機械研磨（CMP）で使用すると、表面品質が不良になり得る。これは特に、ダイナミックランダムアクセスメモリ（DRAM）デバイス中の高性能の半導体デバイス及びコンデンサーの製造に利用されるルテニウム等の貴金属に当てはまる。

【0004】

現行のルテニウム研磨組成物は通常、適当なルテニウム除去速度（例えば少なくとも100オングストローム/分（ $\text{\AA}/\text{min}$ ）のRu除去速度）を得るために、 γ -アルミナ等の比較的硬い研磨材、及びオキソン又は硝酸セリウムアンモニウム等の強力な酸化剤に頼っている。これは、少なくとも一部には、ルテニウムバリア層が高度の化学的不活性及び機械的磨耗に対する強い応答を示すためである。通常、過酸化水素等の比較的弱い酸化剤はルテニウム研磨プロセスにおいてあまり効率的でなく、ルテニウムを適切に平坦化するためには長い研磨時間及び大きな研磨圧が必要になる。

【0005】

オキソン又は硝酸セリウムアンモニウム等の強力な酸化剤を利用する従来のルテニウムCMP組成物は、ルテニウムを比較的高い酸化状態のルテニウム種、例えば毒性があり望ましくない四酸化ルテニウム（ VII ）（ RuO_4 ）に酸化すると同時に硬い研磨材（例えば γ -アルミナ）の助けを借りてこの基板の表面から前記酸化ルテニウム種を溶解除去することで作用する。より穏やかな酸化剤（例えば過酸化水素）の使用及びより柔らかい研磨材（例えばシリカ又はチタニア）の使用は一般的に、そのような条件下で達成されるルテニウム除去速度が比較的低いため（例えば $< 100 \text{ \AA}/\text{min}$ ）実用的でない。そのため、ルテニウム除去に通常要求される厳しい条件では二酸化ケイ素等のその他の材料（例えば、プラズマ強化テトラエチルオルトシリケート由来の二酸化ケイ素であるPETEOS）が過剰に除去されて表面品質が不良になり得るため、パターン形成されたウエハの均一なCMPの達成は困難であり得る。

【0006】

基板の表面を化学機械研磨（CMP）するための多くの組成物及び方法が当該技術分野で公知である。研磨組成物（研磨スラリー、CMPスラリー、及びCMP組成物としても知られる）は通常、水性キャリア中に研磨材材料を含有する。選択された力（下向きの力）で基板の表面を研磨パッドに接触させ、パッドと基板表面の間にCMPスラリー及び酸化剤を維持しながら研磨パッドを表面に対して相対的に動かすことで、基板の表面を磨耗してその表面を研磨する。典型的な研磨材材料としては、二酸化ケイ素（シリカ）、酸化セリウム（セリア）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ジルコニウム（ジルコニア）、二酸化チタン（チタニア）、及び酸化スズが含まれる。例えば、Neவில்le等の米国特許第5,527,423号明細書には、水性媒体中に高純度の微細な金属酸化物粒子を含む研磨スラリーに金属層の表面を接触させることで金属層を化学機械研磨する方法が記載されている。あるいは、研磨材材料を研磨材パッド中に導入してもよい。Cook等の米国特許第5,489,233号明細書には、表面テクスチャー又はパターンを有する研磨パッドの使用が開示されており、Bruxvoort等の米国特許第5,958,794号明細書には、固定砥粒研磨パッドが開示されている。

【0007】

従来のCMP技術では、CMP装置中において、基板キャリア又は研磨ヘッドが、キャリア組立品に取り付けられ、研磨パッドに接触して配置される。基板は研磨ヘッドに取り付けられる。キャリア組立品は、制御可能な圧力（下向きの力）を印加して基板を研磨パッドに押しつける。パッドは、外部駆動力によって基板に対して相対的に動く。基板とパッドの相対運動は、基板の表面を磨耗して基板表面から材料の一部を除去するように働き、それによって基板が研磨される。パッドと基板の相対運動による基板の研磨は概して、研磨組成物の化学的活性及び/又は研磨材組成物中に懸濁された研磨材の機械的活性によって更に助けられる。本明細書に記載されるように、CMP装置と適合する研磨組成物の

10

20

30

40

50

利用が非常に望ましい。

【 0 0 0 8 】

ルテニウム除去に概して要求される厳しい条件は、中間層の絶縁層からのルテニウム層の不所望の分離並びに中間層に隣接するルテニウム層へのディッシング及びエロージョン効果を生じることがある。また、多くの場合、RuのCMP組成物は、比較的大きなRu除去速度及び低い欠陥性に加えて、比較的大きな二酸化ケイ素除去速度（例えば、PETEOSの除去について少なくとも100 /min、好ましくは200 /min以上）も提供することが望ましい。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

10

【 0 0 0 9 】

強力なRuO₄生成酸化剤を用いずに半導体基板、特にルテニウム含有基板を研磨でき、比較的大きなルテニウム除去速度を示すCMP組成物の開発に対して継続的なニーズがある。本発明はそのようなCMP組成物を提供する。本発明の上記及びその他の利点並びに更なる発明の構成は、本明細書中の本発明の記載から明確になる。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

本発明は、過酸化水素等の酸化剤の存在下で毒性レベルのRuO₄を発生させることなくルテニウム含有基板を研磨するのに有用なCMP組成物を提供する。本発明の組成物は、ニトロソ化合物、ニトロキシド、イミノニトロキシド、ニトロニルニトロキシド、オキシム、ヒドロキサム酸等のルテニウム配位酸化窒素配位子（N-O配位子）を含有する水性キャリア中に懸濁された粒状研磨材を含む。酸化剤の存在下で、N-O配位子は、酸化状態が比較的高いルテニウム種（すなわち、Ru（IV）以上）の基板表面への堆積を防止すると同時に可溶性Ru（III）N-O配位錯体を形成して基板表面からルテニウムを除去するのを助ける。酸化剤及びN-O配位子を合わせた化学的活性により、所望であれば、チタニア及びコロイダルシリカ等の比較的可磨性材料を使用することが可能になる。好ましくは、本発明の組成物は、1～10質量パーセントの粒状研磨材（例えば、シリカ、チタニア、又はアルミナ）、及び0.01～0.5質量パーセントのN-O配位子を含む。ルテニウム含有基板の研磨に用いる場合、組成物は、好ましくは、組成物と酸化剤との合計質量を基準にして1～5質量パーセントの範囲内の濃度の酸化剤と組み合わせられる。

20

30

【 0 0 1 1 】

いくつかの好ましい実施形態では、本発明の組成物は、粒状研磨材としてアルミナ又はチタニアを使用する。別の好ましい実施形態では、本発明の組成物は、研磨材としてコロイダルシリカ又はコロイダルシリカとチタニアとの組合せを使用する。

【 0 0 1 2 】

いくつかの好ましい実施形態では、本発明の組成物は、ニトロキシド化合物及びアスコルビン酸を含み、好ましくはモル比1：1のアスコルビン酸とニトロキシド化合物とを含む。

【 0 0 1 3 】

40

本発明の組成物は望ましくは、所与の研磨用途での必要性に応じてルテニウムの除去又は二酸化ケイ素の除去のいずれかを優先（favor）する、ルテニウムと二酸化ケイ素の除去選択性を提供するように調整することができる。いくつかの好ましい実施形態、例えばアルミナ又はチタニアの研磨材を使用する実施形態では、本発明の組成物は、典型的なCMPプロセスで用いた時、ルテニウム除去を優先するルテニウムと酸化ケイ素の除去選択性を提供し、少なくとも100 /min、好ましくは200 /min以上の比較的大きなルテニウム除去速度を提供する。別の好ましい実施形態、例えば、コロイダルシリカ又はコロイダルシリカとチタニアとの混合物を使用する実施形態では、本発明の組成物は、二酸化ケイ素（例えばPETEOS）の除去を優先しつつも適切なルテニウムの除去速度を提供する、ルテニウムと酸化ケイ素の除去選択性を提供する。

50

【 0 0 1 4 】

別の態様では、本発明は、ルテニウム含有基板を研磨するためのCMP方法を提供する。好ましい方法は、基板（例えばルテニウム含有基板）の表面を、過酸化水素等の酸化剤の存在下で研磨パッド及び本発明の水性CMP組成物に接触させる工程、並びに基板の表面からルテニウムの少なくとも一部が摩耗されるのに十分な時間、CMP組成物及び酸化剤の少なくとも一部を研磨パッドと基板との間の表面に接触させたまま、研磨パッドと基板との間で相対運動を起こす工程を含む。

【 0 0 1 5 】

一方法の実施形態では、本発明は、基板の表面から、二酸化ケイ素（例えばP E T E O S）の除去よりも優先してルテニウムを選択的に除去する方法を提供する。この実施形態では、研磨材はアルミナ又はチタニアであることができる。

10

【 0 0 1 6 】

別の方法の実施形態では、本発明は、基板の表面からルテニウムの除去よりも優先して二酸化ケイ素（例えばP E T E O S）を選択的に除去する方法を提供する。この実施形態では、研磨材はコロイダルシリカを含む。いくつかの好ましい実施形態では、研磨材はチタニア及びコロイダルシリカを含む。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 7 】

【図1】従来のアルミナ系CMP組成物及び従来のチタニア系CMP組成物と比較した、チタニア及びアルミナ研磨材を含む本発明の組成物を用いて達成されるルテニウム及びP E T E O Sの除去速度の棒グラフである。

20

【図2】従来のアルミナ系CMP組成物と比較した、アルミナ研磨材を含む本発明の組成物を用いて達成されるルテニウム及びP E T E O Sの除去速度の棒グラフである。

【図3】従来のシリカ系CMP組成物及び従来のアルミナ系CMP組成物と比較した、コロイダルシリカ含有研磨材又は混合シリカ／チタニア研磨材を含む本発明の組成物を用いて達成されるルテニウム及びP E T E O Sの除去速度の棒グラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 8 】

本発明は、研磨プロセス中に毒性レベルの四酸化ルテニウムを形成することなく、過酸化水素、有機過酸化物、有機ヒドロペルオキシド、過ヨウ素酸塩、過ホウ酸塩等の酸化剤の存在下でルテニウム含有基板を研磨するためのCMP組成物を提供する。組成物は、ルテニウム配位酸化窒素配位子（N - O配位子）を含有する水性キャリア中に懸濁された粒状研磨材を含む。酸化剤の存在下では、N - O配位子は、酸化状態がIV以上のルテニウム種が基板の表面に堆積するのを防止することができると同時に基板のCMP中に形成される酸化ルテニウムとの可溶性Ru（II）N - O配位錯体を形成することができる。N - O配位子は、酸化状態の比較的高いルテニウム（すなわち、Ru（IV）以上）をRu（II）に還元し、次いで、このようにして形成されたRu（II）との可溶性錯体を形成すると考えられる。Ru（II）錯体は、配位子のN原子及びO原子の両方に配位を有すると考えられる。

30

【 0 0 1 9 】

本発明の好ましいCMP組成物は、0.01～0.5質量パーセントのN - O配位子（好ましくはニトロキシド化合物）を含有する水性キャリア中に懸濁された1～10質量パーセントの粒状研磨材を含む。

40

【 0 0 2 0 】

本明細書において、「酸化窒素配位子」及び「N - O - 配位子」という用語は、酸化ルテニウム（例えばRu（II））と直接配位するか、又は（例えば過酸化水素との反応により）その場で（in situ）配位する配位子等を形成する酸素原子又はその他の酸素官能基（例えばヒドロキシル基）を有する窒素系官能基を含む有機化合物を指す。N - O配位子の非限定的な例としては、ニトロキシド、イミノニトロキシド、ニトロニルニトロキシド、オキシム、ヒドロキサム酸等が含まれる。ニトロキシドの非限定的な例として

50

は、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル (TEMPO)、4 - ヒドロキシ - TEMPO等が含まれる。イミノニトロキシドの非限定的な例としては、2 - ピリジル - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3 - ジアザシクロペンタ - 2 - エン - 1 - オキシル、4 - ヒドラゾノメチル - 1 - ヒドロキシ - 2, 2, 5, 5 - テトラメチル - 3 - イミダゾリン - 3 - オキシド等が含まれる。好適なニトロニルニトロキシドの非限定的な例としては、2 - ピリジル - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3 - ジアザシクロペンタ - 2 - エン - 1 - オキシル - 3 - オキシド等が含まれる。オキシムの非限定的な例としては、ピナコロンオキシム、プロゲステロン 3 - (O - カルボキシメチル) オキシム、プロピオンアルデヒド O - ペンタフルオロフェニルメチル - オキシム、(E) - ベンズアルデヒドオキシム、1, 2 - インダンジオン - 2 - オキシム、1 - インダノンオキシム、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 3 - ペンタノンオキシム、2 - アダマンタノンオキシム、2 - ブタノンオキシム、2 - クロロベンズアルデヒドオキシム等が含まれる。ヒドロキサム酸の非限定的な例としては、アセチルヒドロキサム酸、サリチルヒドロキサム酸等が含まれる。いくつかの特に好ましい実施形態では、本発明の組成物の N - O 配位子は、4 - ヒドロキシ - TEMPO等のニトロキシド化合物を含む。N - O 配位子は、本発明の組成物中に 0.01 ~ 0.5 質量パーセントの範囲内の濃度で存在することが好ましい。

【0021】

本発明のCMP組成物は、過酸化水素等の酸化剤の存在下でルテニウム基板を研磨するために使用される。好ましくは、酸化剤は、CMPプロセスの間、1 ~ 5 質量パーセントの範囲内の濃度で存在する。酸化剤は、CMPプロセスの開始直前にCMP組成物に添加されることが好ましい。過酸化水素に加え、その他の有用な穏やかな酸化剤としては、過ホウ酸塩、過ヨウ素酸塩、有機過酸化物、及びヒドロペルオキシド（例えば、ジ - tert - ブチルペルオキシド、ジ - tert - アミルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、tert - ブチル - ヒドロペルオキシド、及び tert - アミル - ヒドロペルオキシド）等が含まれるが、これらに限定されるものではない。

【0022】

本発明のCMP組成物には粒状研磨材も含まれる。研磨材はまた、CMPプロセスにおける使用に適した任意の研磨材材料であることができ、例えばシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、セリア、ドーブシリカ、及びこれらの組合せであることができる。好ましくは、研磨材は、アルミナ、二酸化チタン、シリカ（例えば、コロイダルシリカ若しくはヒュームドシリカ）、又はこれらの研磨材の2種以上の組合せを含む。いくつかの実施形態では、チタニアとコロイダルシリカとの組合せが好ましい。粒状研磨材の平均粒径は、例えばレーザー光散乱法によって測定され、30 ~ 200 nmの範囲内が好ましい。好ましくは、粒状研磨材は、組成物中に1 ~ 10 質量パーセントの範囲内の濃度で存在する。

【0023】

研磨材は望ましくはCMP組成物に懸濁され、より具体的にはCMP組成物の水性成分中に懸濁される。研磨材がCMP組成物に懸濁される場合、研磨材はコロイド的に安定であることが好ましい。コロイドという用語は、液体キャリア中に研磨材粒子を含む懸濁液を意味する。コロイド的な安定性とは、その懸濁が長時間維持されることを意味する。本発明の文脈では、粒状研磨材の懸濁液を100 mLメスシリンダー中に入れて攪拌せずに2時間静置した場合に、メスシリンダーの下部50 mL中に懸濁した研磨材粒子の濃度（[B] g/mL）とメスシリンダーの上部50 mL中に懸濁した研磨材粒子の濃度（[T] g/mL）との差を研磨材組成物中の初期の粒子濃度（[C] g/mL）で割ったものが0.5以下（すなわち、（[B] - [T]）/[C] < 0.5）であれば、粒状研磨材の懸濁液はコロイド的に安定であると見なされる。（[B] - [T]）/[C]の値は、0.3以下が望ましく、0.1以下が好ましい。

【0024】

本発明のCMP組成物のpHは、酸化剤によるルテニウムの酸化に関わるレドックス化学反応に適合し且つRu(II) N - O配位子錯体の形成に適合する任意のpHであるこ

10

20

30

40

50

とができる。好ましくは組成物のpHは2～10の範囲内である。

【0025】

水性キャリアは、CMPプロセス中での使用に適した任意の水性液体であることができる。そのような組成物としては、水、アルコール水溶液等が含まれる。好ましくは、水性キャリアは脱イオン水を含む。

【0026】

本発明のCMP組成物は、必要に応じて、1又は複数の添加剤、例えば界面活性剤、レオロジー調整剤（例えば粘度増強剤又は凝固剤）、防食剤（例えばベンゾトリアゾール（BTA）又は1, 2, 4 - トリアゾール（TAZ））、分散剤、殺生物剤等を含むことができる。いくつかの実施形態（例えば、チタニア系組成物）では、本発明の組成物は、研磨材表面と電荷輸送錯体を形成できるアスコルビン酸等の材料を含むことができる。CMP組成物中にアスコルビン酸が存在する場合、アスコルビン酸は研磨材（例えばチタニア）の表面と電荷輸送錯体を形成し、過酸化水素と比べてより効率的なRuの酸化剤であるスーパオキシドラジカルアニオン等のより大きなエネルギーの酸化剤を生成することができる。

【0027】

本発明のCMP組成物は、任意の好適な技術で調製することができ、その多くは当業者に公知である。例えば、CMP組成物はバッチ又は連続プロセスで調製することができる。概して、CMP組成物は、その成分を任意の順で混合することで調製することができる。本明細書において「成分」という用語は、個々の材料（例えば、研磨材、N - O配位子、酸、塩基等）及び材料の任意の組合せを含む。例えば、N - O配位子を水に溶解させてもよく、得られた溶液に研磨材を分散してもよく、その後、レオロジー調整剤、緩衝剤等の任意の更なる添加剤材料を添加及び混合してもよく、これは、成分をCMP組成物中に均一に導入できる任意の方法で行うことができる。必要であれば、任意の好適な時点でpHを調整することができる。CMPプロセスの直前及び/又はCMPプロセス中に酸化剤、例えば過酸化水素を添加してもよい。

【0028】

本発明のCMP組成物は、濃縮物として提供されてもよく、これは使用前に適当な量の水性キャリアで希釈することが意図される。そのような実施形態では、CMP組成物の濃縮物は、適当な量の水性キャリア（例えば水）で濃縮物を希釈した際に研磨組成物の各成分が使用に適した範囲内の量でCMP組成物中に存在するような量で水性キャリアに分散又は溶解された研磨材、N - O配位子化合物、及び任意のその他の成分を含む。

【0029】

本発明はまた、ルテニウム含有基板の研磨方法を提供し、この方法は、本明細書に記載のように、過酸化水素（例えば1～5質量パーセントの過酸化水素）等の酸化剤の存在下で本発明のCMP組成物を用いて基板の表面を磨耗する工程を含む。

【0030】

好ましい方法の態様では、本発明は、基板の表面から二酸化ケイ素よりもルテニウムを選択的に除去するためのCMP方法を提供する。その方法は、(a)本明細書に記載のように、過酸化水素等の酸化剤の存在下で基板の表面を研磨パッド及び本発明の水性CMP組成物に接触させる工程；及び(b)基板表面からルテニウムを少なくともいくつか磨耗するのに十分な時間、CMP組成物と酸化剤の一部を研磨パッドと基板の間の表面に接触させたまま研磨パッドと基板の間で相対運動を起こす工程を含む。好ましくは、粒状研磨材はアルミナ、チタニア、又はその組合せを含む。

【0031】

別の好ましい方法の態様では、本発明は、基板の表面からルテニウムよりも二酸化ケイ素を選択的に除去するためのCMP方法を提供する。その方法は、(a)過酸化水素等の酸化剤の存在下で基板の表面を研磨パッド及び本発明の水性CMP組成物に接触させる工程；及び(b)基板中に存在するルテニウムの少なくとも一部を表面から磨耗するのに十分な時間、CMP組成物及び酸化剤の一部を、研磨パッド及び基板の間の表面に接触させ

10

20

30

40

50

たまま研磨パッドと基板との間で相対運動を起こす工程を含む。粒状研磨材は、コロイダルシリカ又はコロイダルシリカとチタニアとの組合せを含み、コロイダルシリカとチタニアとの組合せが特に好ましく、シリカ対チタニアの質量比が60：1～6：1の範囲内でチタニアが存在することが好ましい。

【0032】

本発明のCMP方法は、任意の好適な基板の研磨に用いることができ、ルテニウムを含む半導体基板の研磨に特に有用である。好適な基板としては、半導体分野で使用されるウエハが含まれるが、これに限定されるものではない。

【0033】

本発明のCMP方法は、化学機械研磨装置とともに使用するのに特に適している。概して、CMP装置は、定盤、研磨パッド、及びキャリアを備え、定盤は使用時に動き、軌道運動、直線運動、又は円運動から生じる速度を有し、研磨パッドは定盤に接触して動作時に定盤と共に動き、キャリアは、研磨パッドの表面に対して基板を接触させて動かすことで研磨される基板を保持する。本発明のCMP組成物及び過酸化水素等の酸化剤は、研磨パッド上に堆積され、一部のCMP組成物及び酸化剤は研磨パッドと基板との間に配置される。基板の研磨は、研磨パッド、本発明のCMP組成物、及び酸化剤の化学的作用と機械的作用の組合せにより起こり、これらが一緒に作用して基板表面を酸化及び磨耗する。

【0034】

基板は、任意の好適な研磨パッド（例えば研磨表面）を用いて、本発明のCMP組成物で平坦化又は研磨され得る。好適な研磨パッドとしては、例えば、織った又は不織の研磨パッドが含まれる。更に、好適な研磨パッドは、種々の密度、硬度、厚み、圧縮性、圧縮された際の反発性、及び圧縮係数を有する任意の好適なポリマーを含むことができる。好適なポリマーとしては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、ナイロン、フルオロカーボン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリエーテル、ポリエチレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリプロピレン、これらの共形成生成物、及びこれらの混合物が含まれる。

【0035】

望ましくは、CMP装置は、その場（*in situ*）研磨の終点検出システムを更に含み、このシステムの多くは当該技術分野で公知である。ワークピースの表面で反射する光又はその他の放射線を解析して研磨プロセスを検査及び監視するための技術は当該技術分野で公知である。そのような方法は、例えば、Sandhu等の米国特許第5,196,353号、Lustig等の米国特許第5,433,651号、Tangの米国特許第5,949,927号、及びBirang等の米国特許第5,964,643号に記載されている。望ましくは、研磨中のワークピースに関する研磨プロセスの進行を検査又は監視することで、研磨終点の決定、すなわち特定のワークピースに関して研磨プロセスを終える時点の決定が可能になる。

【0036】

以下の実施例で本発明を更に説明するが、当然ながら、多少なりとも本発明の範囲を限定するものとして解釈するべきではない。

【実施例1】

【0037】

本実施例は、ルテニウム及びPETO Sのブランケットウエハを研磨するための、チタニア研磨材及び4-ヒドロキシ-TEMPO（「4-HOT」）を含む本発明の組成物の使用を説明する。

【0038】

表1に示す配合で本発明のCMP組成物を調製した。この組成物を用いて、D100研磨パッドを備えたロジテック社（Logitech）製の研磨機にて、1質量パーセントの過酸化水素の存在下でルテニウム及びPETO Sのブランケットウエハ（直径4インチ）を以下の研磨条件で研磨した：定盤速度が93回転/分（rpm）、キャリア速度が90rpm、下向きの圧力が3.1ポンド/平方インチ（psi）、及びスラリー流速が

10

20

30

40

50

180ミリリットル/分 (mL/min)。図1に、N-O配位子を添加していない0.7質量パーセントのアルミナ又は1質量パーセントのチタニアを含む対照組成物と比較した、各組成物で観察されたルテニウム及びPETEOSの除去速度のグラフを示す。

【表1】

表1

例	配合
1 A 対照	0.7 wt %アルミナ (平均粒径98 nm) ; 最終pH 8.5
1 B 対照	1 wt %のpH 9.5二酸化チタン水性分散体 (平均粒径120 nm) ; 最終pH 9.5
1 C 対照	1 wt %のpH 2.8二酸化チタン水性分散体 (平均粒径150 nm) ; 最終pH 4
1 D	1 wt %のpH 2.8二酸化チタン水性分散体 (平均粒径150 nm) 及び0.05 wt %の4-HOT ; 最終pH 4
1 E	1 wt %のpH 9.5二酸化チタン水性分散体 (平均粒径120 nm) 及び0.05 wt %の4-HOT ; 最終pH 9.5
1 F	1 wt %のpH 2.8二酸化チタン水性分散体 (平均粒径150 nm) 、0.05 wt %の4-HOT、及び4-HOTに対して1モル当量のアスコルビン酸 ; 最終pH 4
1 G	1 wt %のpH 9.5二酸化チタン水性分散体 (平均粒子サイズ120 nm) 、0.05 wt %の4-HOT、及び4-HOTに対して1モル当量のアスコルビン酸 ; 最終pH 4

【0039】

図1のデータは、チタニア研磨材を含む本発明の組成物 (1 D、1 E、1 F、及び1 G) が、従来のチタニア対照スラリー (対照組成物 (1 B 及び 1 C)) 及び従来のアルミナ対照スラリー (1 A) と比べて、ルテニウム除去速度を大幅且つ予想外に増加させたことを示している。更に、本発明の組成物は、対照と比べてPETEOS除去速度も大幅に増加させた。それぞれの場合で、本発明の組成物は驚くべきことに、ルテニウム除去と二酸化ケイ素除去において、対照組成物よりも著しく高い選択性を実現した。

【実施例2】

【0040】

本実施例は、ルテニウム及びPETEOSのブランケットウエハを研磨するための、アルミナ研磨材及び4-ヒドロキシ-TEMPOを含む本発明の組成物の使用を説明する。

【0041】

表2に示す配合及びpH 8.5を有する本発明のCMP組成物を調製した。これらの組成物を用いて、D100研磨パッドを備えたロジテック社製の研磨機にて、1質量パーセントの過酸化水素の存在下でルテニウム及びPETEOSのブランケットウエハ (直径4インチ) を以下の研磨条件で研磨した: 定盤速度が93 rpm、キャリア速度が90 rpm、下向きの圧力が3.1 psi、及びスラリー流速が180 mL/min。図2に、N-O配位子を添加していない0.7質量パーセントのアルミナを含む対照組成物と比較した、各組成物で観察されたルテニウム及びPETEOSの除去速度のグラフを示す。

【表 2】

表 2

例	配合
2 A 対照	0.7 wt % のアルミナ (平均粒径 98 nm)
2 B	0.7 wt % のアルミナ (平均粒径 98 nm) ; 0.05 wt % の 4-HOT
2 C	0.7 wt % のアルミナ (平均粒径 98 nm) ; 0.05 wt % の 4-HOT、 及び 4-HOT に対して 1 モル当量のアスコルビン酸
2 D	0.7 wt % のアルミナ (平均粒径 98 nm) ; 0.02 wt % の 4-HOT
2 E	0.7 wt % のアルミナ (平均粒径 98 nm) ; 0.25 wt % の 4-HOT、 及び 4-HOT に対して 1 モル当量のアスコルビン酸

10

【0042】

図 2 のデータは、アルミナ研磨材を含む本発明の組成物 (2 B、2 C、2 D、及び 2 E) が、従来のアルミナ対照組成物 (2 A) と比べて、ルテニウム除去速度を大幅且つ予想外に増加させ、一方で、P E T E O S 除去速度に悪影響を与えておらず、それにより、対照で観察された選択性と比べて、二酸化ケイ素除去に対するルテニウム除去の選択性を予想外に上昇させることができることを示している。

20

【実施例 3】

【0043】

本実施例は、ルテニウム及び P E T E O S のブランケットウエハを研磨するための、4 - ヒドロキシ - T E M P O と組み合わせたシリカ及び混合シリカ / チタニア研磨材を含む本発明の組成物の使用を説明する。

【0044】

表 3 に示す配合で本発明の C M P 組成物を調製した。各組成物の pH は 5 とした。これらの組成物を用いて、D 1 0 0 研磨パッドを備えたロジテック社製の研磨機にて、1 質量パーセントの過酸化水素の存在下でルテニウム及び P E T E O S のブランケットウエハ (直径 4 インチ) を以下の研磨条件で研磨した: 定盤速度が 93 rpm、キャリア速度が 90 rpm、下向きの圧力が 3.1 psi、及びスラリー流速が 180 mL / min。図 3 に、N - O 配位子を添加していない 3 つの対照組成物 (すなわち、3 A: 0.7 質量パーセントのアルミナ (pH 8.5); 3 B: 6 質量パーセントのコロイダルシリカ (pH 5); 及び 3 C: 0.5 質量パーセントの二酸化チタンと組み合わせた 6 質量パーセントのコロイダルシリカ、pH 5) と比較した、各組成物で観察されたルテニウム及び P E T E O S の除去速度のグラフを示す。

30

【表 3】

例	配合
3 A 対照	0. 7 w t % のアルミナ (平均粒径 9 8 n m)
3 B 対照	6 w t % のコロイダルシリカ (平均粒径 3 8 n m)
3 C 対照	6 w t % のコロイダルシリカ (平均粒径 3 8 n m) 及び 0. 5 w t % の二酸化チタン (平均粒径 1 5 0 n m)
3 D	6 w t % のコロイダルシリカ (平均粒径 3 8 n m) 及び 0. 5 w t % の二酸化チタン (平均粒径 1 5 0 n m)、0. 0 5 w t % の 4 - H O T
3 E	6 w t % のコロイダルシリカ (平均粒径 3 8 n m) 及び 0. 5 w t % の二酸化チタン (平均粒径 9 8 n m)、0. 0 5 w t % の 4 - H O T、並びに 4 - H O T に対して 1 モル当量のアスコルビン酸

10

【 0 0 4 5 】

図 3 のデータは、シリカとチタニアの組合せを含む本発明の組成物 (3 D 及び 3 E) が、少なくとも 1 0 0 / m i n のルテニウム除去速度を維持しつつ、ルテニウム除去よりも P E T E O S 除去に対する選択性をもたらしたことを示している。驚くべきことに、アスコルビン酸を含有する組成物 3 E は、対照 3 C と比べて R u 除去速度も 8 0 パーセント増加させた。

20

【 図 1 】

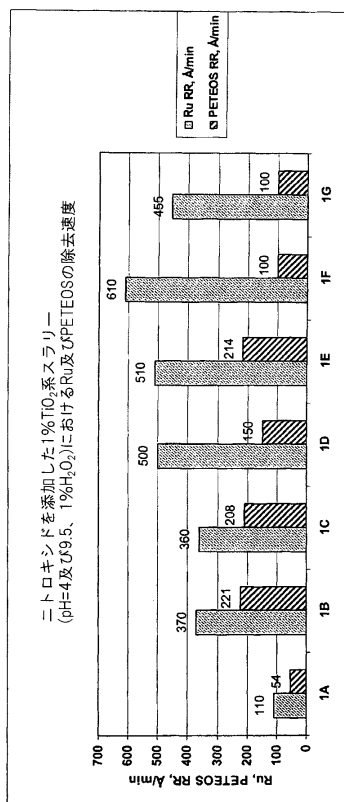


FIG. 1

【 図 2 】

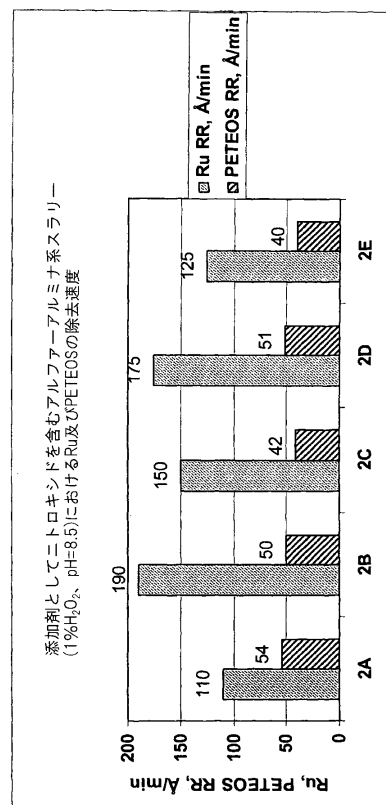


FIG. 2

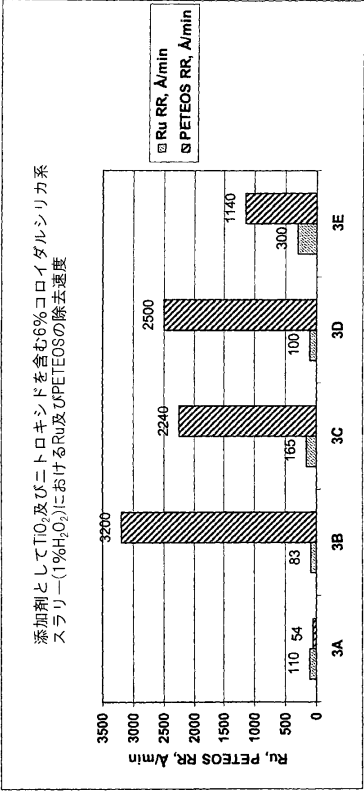


FIG. 3

フロントページの続き

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100160543

弁理士 河野上 正晴

(72)発明者 ホワイト, ダニエラ

アメリカ合衆国, イリノイ 60504, オーロラ, ノース コモンズ ドライブ 870, シー
/ オー キャボット マイクロエレクトロニクス コーポレーション

(72)発明者 パーカー, ジョン

アメリカ合衆国, イリノイ 60504, オーロラ, ノース コモンズ ドライブ 870, シー
/ オー キャボット マイクロエレクトロニクス コーポレーション

審査官 西中村 健一

(56)参考文献 特表2005-514778(JP, A)

特表2004-514266(JP, A)

特表2006-519490(JP, A)

特表2005-529485(JP, A)

国際公開第2006/044417(WO, A2)

国際公開第2007/108925(WO, A2)

特開2007-220759(JP, A)

特開2007-201012(JP, A)

特開2002-161267(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/304

B24B 37/00

C09K 3/14