

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5357021号  
(P5357021)

(45) 発行日 平成25年12月4日(2013.12.4)

(24) 登録日 平成25年9月6日(2013.9.6)

(51) Int.Cl.

F 1

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

請求項の数 17 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2009-520758 (P2009-520758)  
 (86) (22) 出願日 平成19年7月10日 (2007.7.10)  
 (65) 公表番号 特表2009-545134 (P2009-545134A)  
 (43) 公表日 平成21年12月17日 (2009.12.17)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2007/015714  
 (87) 國際公開番号 WO2008/013668  
 (87) 國際公開日 平成20年1月31日 (2008.1.31)  
 審査請求日 平成22年7月6日 (2010.7.6)  
 (31) 優先権主張番号 11/491,055  
 (32) 優先日 平成18年7月21日 (2006.7.21)  
 (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  
 コーポレイション  
 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 敏  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100128495  
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】酸化物の除去速度向上のためのガリウム及びクロムイオン

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

- (a) シリカと、  
 (b) ガリウム(III)を0.2 mM ~ 10 mM 提供するのに十分な量の化合物と、  
 (c) 水と

を含み、2.1超6以下のpHを有する化学機械研磨用組成物であって、

前記シリカが0.1wt% ~ 10wt%の量で存在する、化学機械研磨用組成物。

## 【請求項2】

pHが2.6以上6以下である、請求項1に記載の化学機械研磨用組成物。

## 【請求項3】

前記シリカが縮重合シリカである、請求項1に記載の化学機械研磨用組成物。

## 【請求項4】

前記シリカが10nm ~ 80nmの平均粒子サイズを有する、請求項3に記載の化学機械研磨用組成物。

## 【請求項5】

前記化合物が、酢酸塩、塩化物、硝酸塩及び硫酸塩からなる群より選択されるアニオンを含む塩を含む、請求項1に記載の化学機械研磨用組成物。

## 【請求項6】

前記化合物が硝酸ガリウムである、請求項1に記載の化学機械研磨用組成物。

## 【請求項7】

10

20

前記硝酸ガリウムが 1 mM ~ 8 mM の濃度で存在する、請求項 6 に記載の化学機械研磨用組成物。

【請求項 8】

キレート剤をさらに含む、請求項 1 に記載の化学機械研磨用組成物。

【請求項 9】

pH が 2.1 超 5 以下 である、請求項 1 に記載の化学機械研磨用組成物。

【請求項 10】

pH が 2.1 超 4 以下 である、請求項 9 に記載の化学機械研磨用組成物。

【請求項 11】

(a) 基材を用意する工程、

10

(b) 該基材を、研磨パッド及び請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の化学機械研磨用組成物と接触させる工程、

(c) 前記基材に対して前記研磨パッドを該化学機械研磨用組成物をそれらの間に置いて動かす工程、並びに

(d) 該基材の少なくとも一部を削って該基材を研磨する工程を含む、基材を化学機械研磨する方法。

【請求項 12】

前記基材が誘電体層を含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記誘電体層が、二酸化ケイ素、炭素ドープ二酸化ケイ素、及び有機修飾ケイ素ガラスからなる群より選択される、請求項 12 に記載の方法。

20

【請求項 14】

前記基材が少なくとも 1 つの金属層をさらに含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記少なくとも 1 つの金属層が、アルミニウム、銅、タンクステン及びそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記基材が少なくとも 1 つのバリア層をさらに含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記少なくとも 1 つのバリア層が、タンタル、チタン、それらの窒化物、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 16 に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学機械研磨用組成物及び方法に関する。

【背景技術】

【0002】

集積回路は、シリコンウェハなどの基材の中又はその上に形成された何百万もの能動素子から構成される。能動素子は、基材に化学的及び物理的に接続され、多層配線の使用を介して相互接続され機能回路を形成する。典型的な多層配線は、第 1 の金属層、中間の誘電体層、及び時に第 3 とそれ以降の金属層を含む。中間の誘電体、例えば、ドープ及び非ドープ型の二酸化ケイ素 (SiO<sub>2</sub>) 及び / 又は低 k 誘電体は、異なる金属層を絶縁するのに用いられる。各層が形成されると、典型的には、新たに形成された層の上部に次の層を形成できるよう層が平坦化される。

40

【0003】

誘電体基材上に平坦な金属の回路トレースを製造する 1 つの方法はダマシンプロセスと呼ばれている。このプロセスによれば、誘電体表面が従来のドライエッチプロセスによってパターニングされ、垂直及び水平方向の相互接続のためのホール及びトレンチを形成する。パターニングされた表面は、チタン若しくはタンタルなどの接着促進層及び / 又は窒化チタン若しくは窒化タンタルなどの拡散バリア層でコーティングされる。次いで、接着

50

促進層及び／又は拡散バリア層が銅層又はタングステン層で上塗りされる。化学機械研磨を用いて、二酸化ケイ素表面の隆起部分を露出する平坦な表面が得られるまで、銅層又はタングステンの上張層の厚さと、任意の接着促進層及び／又は拡散バリア層の厚さを低減する。ビア及びトレーニングは、回路の相互接続を形成する導電性の銅又はタングステンで満たされたままである。

#### 【0004】

用途によっては、誘電体表面を十分に平坦化するため、金属層及び／又はバリア層の研磨後に追加の研磨工程を利用することが望ましい。典型的には、金属層及び／又はバリア層の化学機械研磨に適した研磨用組成物及び方法は、二酸化ケイ素を含む誘電体層の研磨には適していない。

10

#### 【0005】

二酸化ケイ素層の研磨を要する別の半導体製造方法は、シャロートレンチアイソレーション（STI）プロセスである。STIプロセスによれば、窒化ケイ素層がシリコン基材上に形成され、シャロートレンチがエッチング又はフォトリソグラフィにより形成され、誘電体層、典型的には二酸化ケイ素が堆積してトレーニングを埋める。このようにして形成されるトレーニングの深さは様々であるため、基材の上部に誘電体材料を余分に堆積させて、すべてのトレーニングを完全に満たすことが典型的に必要である。

#### 【0006】

誘電体材料は下地の基材の形状に従う。したがって、基材の表面は、トレーニング間を覆っている酸化物の高くなっている領域によって特徴づけられる。次いで、トレーニングの外にある余分な誘電体は、化学機械平坦化プロセスによって典型的に除去され、さらなる処理のための平坦な表面をさらに提供する。

20

#### 【0007】

現在、二酸化ケイ素の化学機械平坦化に利用される主な方法は2つある。第1の方法は、pHが10を超える高固形分（10～20wt%）のシリカ系研磨用組成物を使用するものである。高固形分のため、そのような研磨用組成物のコストは高くなる。第2の方法は、研磨用組成物に酸化セリウムの研磨剤を使用するものである。酸化セリウム系研磨用組成物は、二酸化ケイ素層の研磨に使用する場合、高い除去速度を示すが、酸化セリウムの研磨剤から誘導されるセリウムイオンが基材の構造を汚染することがあり、強力なCMP後洗浄プロセスを必要とする。これらの研磨用組成物の欠点としては、シリカ含量が低い場合の低い研磨速度、シリカ含量を上げ研磨速度を上げた場合の高いコスト、及びタンタルなどの基材表面の他の成分に対して典型的に示される低い研磨速度が挙げられる。

30

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

したがって、二酸化ケイ素に関して有用な除去速度を与える二酸化ケイ素含有基材の化学機械平坦化のための組成物及び方法が当技術分野で必要とされている。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

本発明は、(a)シリカと、(b)ガリウム(III)、クロム(II)及びクロム(III)からなる群より選択される金属のカチオンを0.2mM～10mM提供するのに十分な量の化合物と、(c)水とを含むか、それらから本質的になるか、又はそれらからなり、1～6のpHを有する化学機械研磨用組成物を提供する。本発明はまた、(i)基材を用意する工程、(ii)該基材を、研磨パッド及び化学機械研磨用組成物であって、(a)シリカと、(b)ガリウム(III)、クロム(II)及びクロム(III)からなる群より選択される金属のカチオンを0.2mM～10mM提供するのに十分な量の化合物と、(c)水とを含むか、それらから本質的になるか、又はそれらからなり、1～6のpHを有する化学機械研磨用組成物と接触させる工程、(iii)前記基材に対して前記研磨パッドを該化学機械研磨用組成物をそれらの間に置いて動かす工程、並びに(iv)該基材の少なくとも一部を削って該基材を研磨する工程を含む、基材を化学機械研磨す

40

50

る方法を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明は、(a)シリカと、(b)ガリウム(II)、クロム(II)及びクロム(III)からなる群より選択される金属のカチオンを0.2 mM~10 mM提供するのに十分な量の化合物と、(c)水とを含むか、それらから本質的になるか、又はそれらからなり、1~6のpHを有する化学機械研磨用組成物を提供する。望ましくは、研磨用組成物は、誘電体材料、特には二酸化ケイ素系誘電体材料を含む基材の研磨に使用される場合に向上した除去速度を可能にする。

【0011】

研磨用組成物はシリカを含む。シリカは任意の好適な形態のシリカであることができる。有用な形態のシリカとしては、限定されないが、ヒュームドシリカ、沈降シリカ、及び縮重合シリカが挙げられる。最も好ましくは、シリカは縮重合シリカである。縮重合シリカの粒子は、典型的にはSi(OH)<sub>4</sub>を縮合させてコロイド粒子を形成することによって調製される。前駆体のSi(OH)<sub>4</sub>は、例えば、高純度アルコキシランの加水分解又は水性ケイ酸塩溶液の酸性化によって得ることができる。縮重合シリカは、ゾル-ゲルシリカとも称される。このような研磨剤粒子は、米国特許第5,230,833号明細書に従って調製することができるか、又は種々の商業的に入手可能な製品、例えば、Fuso PL-1、PL-2及びPL-3製品、Nalco 1034A、1050、2327及び2329製品、並びにDuPont、Bayer、Applied Research、Nissan Chemical及びClarifiantから入手可能な他の類似の製品のいずれかとして得ることができる。

【0012】

シリカは、一次粒子の形態及び/又は一次粒子の集合体の形態であることができる。当技術分野でよく知られているように、研磨剤粒子は、最も低いレベルの構造で、一次粒子を含む。一次粒子は、粒子を構成する原子間の共有結合によって形成され、最も厳しい条件を除けば安定である。次のレベルの構造では、一次粒子が結合して二次粒子になり、一般に集合体と称される。集合粒子は、一次粒子を含み、共有結合及び静電相互作用によって互いに結合し、典型的には、例えば、高せん断混合などの機械的なエネルギーの入力による分解に対して抵抗性がある。次のレベルの構造では、集合体はよりゆるく結合して凝集体になる。典型的には、凝集体は、機械的なエネルギーの入力によって構成要素の集合体に分離することができる。特定の組成物及び調製方法に応じて、一次粒子及び二次粒子(例えば、集合体)は、球から橢円の形状を有することができ、また、一部の集合体は、延長した鎖状構造を有することができる。例えば、焼成シリカ又はヒュームドシリカは、典型的には鎖状構造を有する集合体の形態で存在する。沈降シリカ、例えば、ケイ酸ナトリウムの中和によって調製されたシリカは、ほぼ球形の一次粒子が結合して「ブドウの房」に似た集合体になった構造を有する。一次研磨剤粒子と集合一次粒子(例えば、二次粒子)の両方は、ある平均粒子サイズを有するものとして特徴づけることができる。これに関連して、粒子サイズとは、粒子を囲む最も小さい球の径を言うものである。

【0013】

望ましくは、シリカは実質的に凝集していない。典型的には、シリカは5 nm以上(例えば、10 nm以上、15 nm以上又は20 nm以上)の平均粒子サイズを有する。好ましくは、シリカは150 nm以下(例えば、100 nm以下、80 nm以下又は50 nm以下)の平均粒子サイズを有する。より好ましくは、シリカは5 nm~150 nm、10 nm~1000 nm又は20 nm~80 nmの平均粒子サイズを有する。これに関連して、平均粒子サイズとは、(例えば、一次粒子又は一次粒子の集合体であるような)特定の構造を有することについて粒子の限定なく研磨用組成物中に存在するシリカ粒子の平均サ

イズを言うものである。

【0014】

シリカは、望ましくは研磨用組成物中に懸濁され、より具体的には研磨用組成物の水溶

10

20

30

40

50

液中に懸濁される。シリカが研磨用組成物中に懸濁される場合、シリカは、好ましくはコロイド状で安定である。コロイドという用語は、水中のシリカ粒子の懸濁を言うものである。コロイド安定性とは、時間を通しての懸濁の維持を言うものである。本発明の範囲内で、シリカの懸濁水溶液を 100 ml のメスシリンダーに入れて 2 時間攪拌しないまま放置したときに、メスシリンダーの下部 50 ml における粒子濃度 ([B] (g / ml)) とメスシリンダーの上部 50 ml における粒子濃度 ([T] (g / ml)) の差をシリカ組成物の初期粒子濃度 ([C] (g / ml)) で除したものが 0.5 以下 (即ち、{[B] - [T]} / [C] 0.5) であれば、シリカはコロイド状で安定しているとみなされる。{[B] - [T]} / [C] の値は、望ましくは 0.3 以下、好ましくは 0.1 以下である。

10

#### 【0015】

任意の好適な量のシリカが研磨用組成物中に存在することができる。典型的には、0.01 wt % 以上 (例えば、0.05 wt % 以上、0.1 wt % 以上、又は 1 wt % 以上) のシリカが研磨用組成物中に存在することができる。研磨用組成物中のシリカの量は、好ましくは 10 wt % 以下、より好ましくは 8 wt % 以下 (例えば、6 wt % 以下) である。さらにより好ましくは、シリカは、研磨用組成物の 0.5 wt % ~ 10 wt % (例えば、1 wt % ~ 6 wt %) である。

#### 【0016】

研磨用組成物は、ガリウム (III)、クロム (II) 及びクロム (III) からなる群より選択される金属カチオンを含む化合物を含む。この化合物は、ガリウム (III)、クロム (II) 又はクロム (III) を含む任意の好適な化合物であることができる。好ましくは、化合物は、任意の好適なアニオンと組み合わせた、ガリウム (III)、クロム (II) 又はクロム (III) を含む塩である。アニオンは、有機カルボン酸塩、塩化物、硝酸塩及び硫酸塩からなる群より選択されるのが望ましい。好適な塩の例としては、限定されないが、酢酸ガリウム、塩化ガリウム、硝酸ガリウム、硫酸ガリウム、酢酸クロム (II)、塩化クロム (II)、硝酸クロム (II)、硫酸クロム (II)、酢酸クロム (III)、塩化クロム (III)、硝酸クロム (III)、及び硫酸クロム (III) が挙げられる。最も好ましくは、塩は硝酸ガリウムである。ガリウム (III)、クロム (II) 又はクロム (III) の塩は無水物でも、その水和物でもよい。さらに、ガリウム (III)、クロム (II) 又はクロム (III) の塩は、ガリウム (III)、クロム (II) 又はクロム (III) のカチオン錯体でもよい。例えば、好適なガリウム (III) 化合物としては、ガリウム (III) のアクア、ピリジン、ビピリジン及びフェントロリン (phenthroline) 錯体が挙げられる。好適なクロム (II) 及びクロム (III) の錯体としては、限定されないが、それらのアクア及びヘキサンモニオ錯体が挙げられる。カチオン錯体は、本明細書で記載されるように、任意の好適な対アニオンを有することができる。

20

#### 【0017】

研磨用組成物中のガリウム (III)、クロム (II) 又はクロム (III) の濃度は 0.2 mM 以上 (例えば、1 mM 以上又は 2 mM 以上) であることが望ましい。研磨用組成物中のガリウム (III)、クロム (II) 又はクロム (III) の濃度は、10 mM 以下 (例えば、9 mM 以下、8 mM 以下、又は 7 mM 以下) であることが好ましい。これに関連して、ガリウム (III)、クロム (II) 又はクロム (III) の濃度は、ガリウム (III)、クロム (II) 又はクロム (III) が単純な溶媒和カチオンとして、それらの錯体として又はそれらのキレートとして存在しようと、研磨用組成物中に溶解して解離イオン種として溶液中に存在するガリウム (III)、クロム (II) 又はクロム (III) の式量濃度を意味する。研磨用組成物中のガリウム (III)、クロム (II) 又はクロム (III) の濃度が低すぎると、誘電体の研磨速度の向上は全く見られないであろう。研磨用組成物中のガリウム (III)、クロム (II) 又はクロム (III) の濃度が高すぎると、シリカ粒子が大きな凝集体を形成する傾向を示すことがある。シリカ粒子の大きな凝集体の形成は、大きな凝集体により研磨されている基材の表面にスクラ

30

40

50

ツチを生み出す傾向があり、同時に研磨用組成物のコロイド不安定性の一因ともなる。

【0018】

研磨用組成物は、ガリウム(III)、クロム(II)及びクロム(III)からなる群より選択される2種以上の異なる金属カチオンを与える2種以上の化合物を含むことができる。研磨用組成物がこのような2種以上の化合物を含む場合、各化合物は、0.2mM～10mMの金属カチオンそれぞれを与えるのに十分な量において存在することができる。好ましくは、研磨用組成物がこのような2種以上の化合物を含む場合、化合物は0.2mM～10mMの金属カチオンの合計濃度を与えるのに十分な量で存在する。

【0019】

研磨用組成物は、任意選択でキレート剤(例えば、錯化剤)を含む。本発明の範囲内で、キレート剤は、金属カチオンとキレート化する(即ち、ガリウム(III)、クロム(II)又はクロム(III)と錯化する)分子である。McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms(第3版、1984年)では、キレート剤は、原子が溶液中で金属と2以上の配位結合を形成する有機化合物として規定されている。キレート剤は別の成分として研磨用組成物に加えることができるか、又は化合物はそれ自体の一部としてキレート剤を含むことができる。キレート剤は、ガリウム(III)、クロム(II)又はクロム(III)とキレートを形成する任意の分子であることができる。あるいはまた、化合物は、ガリウム(III)、クロム(II)又はクロム(III)を含む任意の好適なキレート化合物であることができる。

【0020】

キレート剤は、アミノ基、アミド基、カルボン酸基、ヒドロキシ基、フェノール基及びそれらの塩からなる群より選択される1つ又は複数の官能基を典型的に含む。好適なキレート剤の限定的でない例としては、エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸(即ち、EDTA)、イミノ二酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、カルボン酸(例えば、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、-ケトカルボン酸)、-ジケトン、ピロカテコール、それらの塩、及びそれらの組み合わせが挙げられる。ガリウム(III)、クロム(II)及びクロム(III)の好適なキレート化合物の限定的でない例としては、Advanced Inorganic Chemistry、F. A. Cotton及びG. Wilkinson編、第4版、John Wiley and Sons、New York(1980)に記載のもの、及びそこで引用されている参考文献に記載のものが挙げられる。

【0021】

研磨用組成物は水を含む。水は、研磨又は平坦化されるべき好適な基材の表面への研磨剤粒子、塩及び他の任意の添加剤の適用を容易にするのに用いられる。水は脱イオン水であることが好ましい。

【0022】

研磨用組成物は6以下(例えば、5以下又は4以下)のpHを有する。好ましくは、研磨用組成物は1以上(例えば、2以上)のpHを有する。より好ましくは、研磨用組成物は1～6(例えば、2～5又は2～4)のpHを有する。pHが高すぎると、ガリウム、クロム(II)及びクロム(III)カチオンが対応する金属水酸化物を形成する傾向があり、場合により金属水酸化物と研磨される基材表面との間の相互作用により研磨効率が低下することがある。研磨用組成物は、任意選択でpH調整剤、例えば、硝酸、硫酸、リン酸、水酸化アンモニウム、又は水酸化カリウムを含む。研磨用組成物は、任意選択でpH緩衝系、例えば、リン酸二水素カリウム又は硫酸水素カリウムを含む。多くのこのようなpH緩衝系は当技術分野で周知である。研磨用組成物がpH調整剤及び/又は緩衝系を含む場合には、研磨用組成物は、本明細書に記載の範囲にpHを維持するのに十分な量のpH調整剤及び/又は緩衝系を含むであろう。

【0023】

研磨用組成物は、任意選択で1つ又は複数の他の添加剤をさらに含む。このような添加

10

20

30

40

50

剤としては、任意の好適な界面活性剤及び／又はレオロジー制御剤、例えば、粘度増強剤、凝固剤（例えば、高分子レオロジー制御剤、例えば、ウレタンポリマーなど）、1つ又は複数のアクリルサブユニットを含むアクリル酸塩（例えば、ビニルアクリレート及びステレンアクリレート）及びそれらのポリマー、コポリマー、オリゴマー並びにそれらの塩が挙げられる。好適な界面活性剤としては、例えば、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、アニオン性高分子電解質、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素化界面活性剤、それらの混合物などが挙げられる。

#### 【0024】

研磨用組成物は、任意選択で殺生物剤をさらに含む。殺生物剤は、任意の好適な殺生物剤、例えば、イソチアゾリノン殺生物剤であることができる。研磨用組成物中に用いられる殺生物剤の量は、典型的には1 ppm～500 ppm、好ましくは10 ppm～200 ppmである。

10

#### 【0025】

研磨用組成物は、ガリウム（III）化合物、クロム（II）化合物、又はクロム（III）化合物よりも標準還元電位の高い（即ち、より陽性の）成分を実質的に含んでいないことが望ましい。特には、研磨用組成物は、標準水素電極に対し約-0.3Vよりも高い標準還元電位を有する（即ち、より陽性の）成分を実質的に含んでいないか又は全く含んでいないことが望ましい。

#### 【0026】

本発明の研磨用組成物は、その多くが当業者に公知である任意の好適な技術によって調製することができる。研磨用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。一般的には、研磨用組成物は、それらの成分を任意の順序で組み合わせることによって調製することができる。本明細書で用いられる「成分」という語は、個々の成分（例えば、シリカ、化合物など）並びに複数の成分（例えば、シリカ、化合物、任意選択のキレート剤など）の任意の組み合わせを含む。

20

#### 【0027】

例えば、シリカは水に分散させることができる。次いで化合物を添加することができ、これらの成分を研磨用組成物に組み入れることができる任意の方法によって研磨用組成物を混合することができる。研磨用組成物は、使用の直前（例えば、使用前1分以内、使用前1時間以内又は使用前7日以内）に研磨用組成物に添加される1つ又は複数の成分、例えば、化合物とともに、使用前に調製することができる。pHは任意の好適な時間に調整することができる。研磨用組成物はまた、研磨操作の間に基材の表面でこれらの成分を混合することによって調製することもできる。

30

#### 【0028】

研磨用組成物はまた、使用前に適切な量の水で希釈されることを意図した濃縮物として提供することもできる。このような実施態様では、研磨用組成物の濃縮物は、濃縮物を適切な量の水で希釈した時に、研磨用組成物の各成分が各成分について上に記載した適切な範囲内の量で研磨用組成物中に存在するような量において、シリカ、化合物及び水を含むことができる。例えば、シリカ及び化合物のそれぞれは、各成分について上に記載した濃度の2倍（例えば、3倍、4倍又は5倍）の量で濃縮物中に存在して、濃縮物を等量の水（例えば、それぞれ2倍等量の水、3倍等量の水又は4倍等量の水）で希釈した時に、各成分が研磨用組成物中に各成分について上に記載した範囲内の量で存在するようになることができる。さらに、当業者であれば理解するように、化合物及び他の好適な添加剤が濃縮物中に少なくとも部分的に又は完全に溶解することを確実にするために、濃縮物は、最終的な研磨用組成物中に存在する適切な割合の水を含有することができる。

40

#### 【0029】

本発明は、(i)基材を用意する工程、(ii)該基材を研磨パッド及び本明細書に記載の研磨用組成物と接触させる工程、(iii)該基材に対して該研磨パッドを該研磨用組成物をそれらの間に置いて動かす工程、並びに(iv)該基材の少なくとも一部を削って該基材を研磨する工程を含む、基材を研磨する方法をさらに提供する。

50

## 【0030】

本発明の方法は、任意の適切な基材を研磨するのに使用することができ、少なくとも1つの誘電体層を含む基材を研磨するのに特に有用である。好適な基材としては、半導体産業で用いられるウェハが挙げられる。本発明の方法は、少なくとも1つの誘電体層に加えて、少なくとも1つの金属層をさらに含む基材を平坦化又は研磨するのによく適している。基材は、任意の好適な金属含有基材（例えば、集積回路）であることができ、さらに任意の好適なバリア層を含むことができる。

## 【0031】

少なくとも1つの誘電体層は、任意の好適な誘電体材料を含むことができる。好ましくは、少なくとも1つの誘電体層は、二酸化ケイ素、炭素ドープ二酸化ケイ素、及び有機修飾ケイ素ガラスからなる群より選択される材料を含む。好適な二酸化ケイ素材料の限定的でない例は、原料としてテトラエチルオルソシリケート（TEOS）を用いて化学気相成長（CVD）により生成した二酸化ケイ素である。

10

## 【0032】

少なくとも1つの金属層は、任意の好適な金属層であることができる。好ましくは、少なくとも1つの金属層は、アルミニウム、銅、タンクステン及びそれらの組み合わせからなる群より選択される。少なくとも1つのバリア層は、任意の好適なバリア材料を含むことができる。好ましくは、少なくとも1つのバリア層は、タンタル、チタン、それらの窒化物、及びそれらの組み合わせからなる群より選択されるバリア材料を含む。

## 【0033】

20

ある実施態様では、基材は、少なくとも1つの金属層、少なくとも1つのバリア層、及び少なくとも1つの誘電体層を含み、ダマシンプロセス又はデュアルダマシンプロセスが施されている。ダマシンプロセス又はデュアルダマシンプロセスでは、基材の少なくとも1つの金属層及び/又は少なくとも1つのバリア層が化学機械平坦化により除去されて少なくとも1つの下地の誘電体層が露出した後、この少なくとも1つの誘電体層は、以降のデバイス製造工程のために十分平坦な基材表面を与えるため、少なくとも1つの誘電体層の研磨に適した研磨用組成物による化学機械平坦化を必要とする場合がある。本発明の方法は、少なくとも1つの誘電体層の平坦化によく適している。

## 【0034】

30

研磨用組成物はまた、シャロートレンチアイソレーション（STI）処理を受けた基材を平坦化又は研磨するためにも利用可能である。STI処理は、窒化ケイ素の層が堆積されたシリコン基材を用意する工程を典型的に伴う。フォトリソグラフィに続いて、窒化ケイ素の上層を含む基材上にトレンチがエッチングされ、過剰な二酸化ケイ素がその上に堆積する。次いで、トレンチ中に残っている酸化ケイ素がトレンチのエッジとほぼ同じ高さになるように、酸化ケイ素の過剰な表面層が実質的に除去されるまで基材に平坦化が施される。

## 【0035】

40

本発明の研磨方法は、化学機械研磨（CMP）装置とともに使用するのに特に適している。典型的には、装置は、使用の際に動き、軌道、直線又は円運動から生じる速度を有するプラテンと、このプラテンと接触し、プラテンが動くとそれとともに動く研磨パッドと、研磨パッドの表面に対して接触し動くことにより研磨すべき基材を保持するキャリヤーとを含む。基材の研磨は、基材を研磨パッド及び本発明の研磨用組成物と接触させることにより行われ、次いで研磨パッドを基材に対して動かして基材の少なくとも一部を削って基材を研磨するようとする。

## 【0036】

50

基材は、任意の好適な研磨パッド（例えば、研磨表面）とともに化学機械研磨用組成物で平坦化又は研磨することができる。好適な研磨パッドとしては、例えば、織及び不織の研磨パッドが挙げられる。さらに、好適な研磨パッドは、種々の密度、硬度、厚さ、圧縮性、圧縮に対する反発力、及び圧縮弾性率の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、フッ

50

化炭素、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、それらの共形成製品、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0037】

望ましくは、C M P 装置は、その多くが当技術分野で公知である現場 (in situ) 研磨終点検出システムをさらに含む。ワークピースの表面から反射される光又は他の放射線を分析することによって研磨プロセスを点検及び監視する技術は当技術分野で公知である。このような方法は、例えば、米国特許第 5,196,353 号明細書、同第 5,433,651 号明細書、同第 5,609,511 号明細書、同第 5,643,046 号明細書、同第 5,658,183 号明細書、同第 5,730,642 号明細書、同第 5,838,447 号明細書、同第 5,872,633 号明細書、同第 5,893,796 号明細書、同第 5,949,927 号明細書、及び同第 5,964,643 号明細書に記載されている。望ましくは、研磨されるワークピースに関する研磨プロセスの進行の点検又は監視は、研磨終点の決定、即ち、特定のワークピースに関する研磨プロセスを終了するタイミングの決定を可能にする。

【0038】

以下の例によって本発明をさらに説明するが、当然ながら、これらの例は、何ら本発明の範囲を限定するものとして解されるべきではない。

【実施例】

【0039】

本例は、種々の pH 値における二酸化ケイ素基材の除去速度に関するガリウム塩の導入の有意性を示すものである。

【0040】

二酸化ケイ素を含む同様の基材を、8 個の異なる研磨用組成物 (組成物 A ~ H) で研磨した。組成物 A ~ D は 2 wt % の縮重合シリカを含み、組成物 A ~ D はそれぞれ pH が異なっていた。組成物 E ~ H は、組成物 A ~ D に対応し、5 mM の硝酸ガリウムをさらに加えたものである。各研磨用組成物の pH を表 1 に示す。

【0041】

基材は、I C 1000 研磨パッド (デラウェア州、ニューアークの Rohm and Haas Electronic Materials) で研磨し、下向き力が 13.8 kPa (2.0 psi)、研磨用組成物の流量が 100 mL / 分であった。研磨用組成物の使用に続いて、二酸化ケイ素の除去速度 (SiO<sub>2</sub> RR) を測定し、得られたデータを表 1 に示す。

【0042】

【表 1】

表 1

pH	組成物	SiO <sub>2</sub> RR (Å/分)	組成物	SiO <sub>2</sub> RR (Å/分)
2.1	A (比較)	240	E (参考)	195
2.6	B (比較)	138	F (本発明)	310
3.1	C (比較)	50	G (本発明)	255
3.6	D (比較)	45	H (本発明)	195

【0043】

表 1 に示す結果から明らかなように、5 mM の硝酸ガリウムを含み、pH がそれぞれ 2.6、3.1 及び 3.6 である組成物 F、G 及び H は、同じ pH 値で硝酸ガリウムを含まない比較組成物 B、C 及び D で観察されたものよりも 2.2 倍、5.1 倍及び 4.3 倍高い二酸化ケイ素の除去速度を示した。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(74)代理人 100144417

弁理士 堂垣 泰雄

(72)発明者 グルンビン, スティーブン

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, キャボット マイクロエレクトロニクス コーポレイション, シー/オー リーガル デパートメント

審査官 八木 敬太

(56)参考文献 特開2004-327952 (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