

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5524607号
(P5524607)

(45) 発行日 平成26年6月18日(2014.6.18)

(24) 登録日 平成26年4月18日(2014.4.18)

(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

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 C

C O 9 K 3/14 5 5 O D

請求項の数 8 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2009-500376 (P2009-500376)
 (86) (22) 出願日 平成19年3月6日(2007.3.6)
 (65) 公表番号 特表2009-530811 (P2009-530811A)
 (43) 公表日 平成21年8月27日(2009.8.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/005594
 (87) 国際公開番号 W02007/108926
 (87) 国際公開日 平成19年9月27日(2007.9.27)
 審査請求日 平成22年2月25日(2010.2.25)
 (31) 優先権主張番号 11/374,238
 (32) 優先日 平成18年3月13日(2006.3.13)
 (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】 窒化ケイ素及び酸化ケイ素を含む基材を研磨するための組成物、化学機械研磨用システム及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) 縮合重合シリカである研磨剤、
- (b) マロン酸 0.1 mM ~ 10 mM、
- (c) グリシンであるアミノカルボン酸 0.1 mM ~ 100 mM、
- (d) 硫酸イオン 1 mM ~ 50 mM、及び
- (e) 水、

を含む化学機械研磨用組成物であって、pHが1~6である窒化ケイ素及び酸化ケイ素を含む基材用の化学機械研磨用組成物。

【請求項 2】

縮合重合シリカの研磨剤が0.5 wt% ~ 10 wt%の量で存在している、請求項1に記載の研磨用組成物。

【請求項 3】

グリシンが10 mM ~ 30 mMの濃度で存在する、請求項1又は2に記載の研磨用組成物。

【請求項 4】

研磨用パッド及び請求項1~3のいずれか一つに記載の研磨用組成物を含む化学機械研磨システム。

【請求項 5】

基材を化学機械研磨する方法であって、

(i) 窒化ケイ素及び酸化ケイ素を含む基材を、研磨用パッド及び請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の研磨用組成物と接触させること、

(i i) 研磨用パッドを基材に対し相対的に移動させること、及び

(i i i) 基材の少なくとも一部分を摩滅させて基材を研磨すること、を含む化学機械研磨方法。

【請求項 6】

(a) 研磨剤、

(b) スズ酸カリウム 0 . 0 0 1 m M ~ 1 0 0 m M、及び

(c) 水、

を含む、窒化ケイ素及び酸化ケイ素を含む基材用の化学機械研磨用組成物であって、p H が 1 ~ 6 である化学機械研磨用組成物。

【請求項 7】

研磨剤が縮合重合シリカである、請求項 6 に記載の研磨用組成物。

【請求項 8】

基材を化学機械研磨する方法であって、

(i) 窒化ケイ素及び酸化ケイ素を含む基材を、研磨用パッド及び請求項 6 又は 7 に記載の研磨用組成物と接触させること、

(i i) 研磨用パッドを基材に対し相対的に移動させること、及び

(i i i) 基材の少なくとも一部分を摩滅させて基材を研磨すること、

を含む化学機械研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学機械研磨用の組成物及び方法に関する。

【背景技術】

【0002】

集積回路は、シリコンウェーハといったような基材に又はその上に形成された多数の能動素子から構成される。能動素子は化学的及び物理的に基材に接続され、多層配線を使用して相互接続されて機能的回路を形成する。標準的な多層配線は、第 1 の金属層、層間絶縁膜層、そして時として第 2 及びそれ以降の金属層（単数又は複数）を含む。層間絶縁膜、例えばドーブ及び非ドーブ二酸化ケイ素（ SiO_2 ）及び／又は低誘電体が、異なる金属層を電氣的に絶縁する目的で使用される。各層が形成されると、標準的に層は平坦化され、新たに形成された層の上面に後続する層を形成することができるようになっている。

【0003】

集積回路デバイス内の配線を形成するためには、導電性材料としてタングステンが増々使用されている。二酸化ケイ素基材上に平面タングステン回路パターンを製作するための一つの方法は、ダマシンプロセスと呼ばれる。このプロセスに従うと、窒化ケイ素層が上に被着された二酸化ケイ素誘電体表面を、フォトレジストを適用し、該フォトレジストをパターンを通して放射線照射に曝露してトレンチ及び／又はビアを画定し、その後通常のドライエッチングプロセスを用いて垂直及び水平配線用のホール及びトレンチを形成することによってパターン化する。窒化ケイ素は、トレンチ及び／又はビアの一部ではない二酸化ケイ素表面をエッチング中の損傷から保護するための「ハードマスク」として機能する。パターン化された表面は、チタンといったような付着促進層及び／又は窒化チタンといったような拡散バリア層でコーティングされる。付着促進層及び／又は拡散バリア層は、その後タングステン層でオーバーコートされる。このタングステンオーバーコート層の厚み、そしてまた付着促進層及び／又は拡散バリア層の厚みを、窒化ケイ素表面の高い部分を曝露する平面が得られるまで減らすために、化学機械研磨が用いられる。ビア及びトレンチは、回路配線を形成する導電性タングステンを充填したまま残る。

【0004】

タングステンの平坦化又は研磨に有用な研磨用組成物及び方法は標準的に窒化ケイ素の

10

20

30

40

50

平坦化又は研磨にとって有効でないことから、一般に、窒化ケイ素層はプラズマドライエッチングを使用して、又は適切な研磨用組成物を用いる第2の研磨作業を利用して除去される。更に、タングステンの研磨に適した研磨用組成物及び窒化ケイ素及び酸化ケイ素の研磨に適した研磨用組成物は標準的に相容性がないことから、第2の研磨工程は通常、異なる研磨装置を用いて実施され、かくして作業全体の複雑さ及びコストが追加される。その上、窒化ケイ素及び酸化ケイ素を含む基材を研磨するために現在使用されている研磨用組成物は標準的に、窒化ケイ素に比べて速い除去速度を酸化ケイ素について示す。かくして、窒化ケイ素が除去されて下にある酸化ケイ素が露出するにつれて、酸化ケイ素は過剰研磨される可能性があり、その結果基材表面の平坦度は不十分なる。

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、当該技術分野においては、酸化ケイ素に比べ窒化ケイ素に対して改善された選択性を有しかつ既存のタングステン研磨用組成物との相容性をもつ研磨用組成物及び方法に対する必要性が依然として存在する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、(a)研磨剤、(b)酸化ケイ素と比較して窒化ケイ素の除去速度を増進する単数又は複数の構成成分、及び(c)水、を含む化学機械研磨用組成物であって、pHが1～6である研磨用組成物を提供する。

20

【0007】

本発明の化学機械研磨用組成物の第1の態様は、(a)研磨剤、(b)マロン酸0.1mM～10mM、(c)アミノカルボン酸0.1mM～100mM、(d)硫酸イオン0.1mM～100mM、及び(e)水、を含み、ここで該研磨用組成物のpHは1～6である。

【0008】

本発明の化学機械研磨用組成物の第2の態様は、(a)研磨剤、(b)アリールジカルボン酸、フェニル酢酸、及びそれらの組合せからなる群から選択される有機酸0.1mM～25mM、及び(c)水、を含み、ここで該研磨用組成物のpHは1～6である。

【0009】

30

本発明の化学機械研磨用組成物の第3の態様は、(a)研磨剤、(b)スズ酸カリウム0.001mM～100mM、及び(c)水、を含み、ここで該研磨用組成物のpHは1～6である。

【0010】

本発明の化学機械研磨用組成物の第4の態様は、(a)研磨剤、(b)尿酸0.001wt%～1wt%、及び(c)水、を含み、該研磨用組成物のpHは1～6である。

【0011】

本発明はまた、本発明の化学機械研磨用組成物で基材を化学機械的に研磨するための方法も提供する。

【0012】

40

基材を化学機械研磨するための本発明の方法の第1の態様は、(i)窒化ケイ素及び酸化ケイ素を含む基材を、(a)研磨剤、(b)マロン酸0.1mM～10mM、(c)アミノカルボン酸0.1mM～100mM、(d)硫酸イオン0.1mM～100mM、及び(e)水、を含む研磨用組成物及び研磨用パッドと接触させること、(ii)基材に対し相対的に研磨用パッドを移動させること、及び(iii)基材の少なくとも一部分を摩滅させて研削基材を研磨すること、を含み、ここで研磨用組成物のpHは1～6である。

【0013】

基材を化学機械研磨するための本発明の方法の第2の態様は、(i)窒化ケイ素及び酸化ケイ素を含む基材を、(a)研磨剤、(b)アリールジカルボン酸、フェニル酢酸、及びそれらの組合せからなる群から選択される有機酸0.1mM～25mM、及び(c)水

50

、を含む研磨用組成物及び研磨用パッドと接触させること、(i i) 研磨用パッドを基材に対し相対的に移動させること、及び(i i i) 基材の少なくとも一部分を摩滅させて基材を研磨すること、を含み、ここで研磨用組成物のp Hは1 ~ 6である。

【 0 0 1 4 】

基材を化学機械研磨するための本発明の方法の第3の態様は、(i) 窒化ケイ素及び酸化ケイ素を含む基材を、(a) 研磨剤、(b) スズ酸カリウム0 . 0 0 1 m M ~ 1 0 0 m M、及び(c) 水、を含む研磨用組成物及び研磨用パッドと接触させること、(i i) 研磨用パッドを基材に対し相対的に移動させること、及び(i i i) 基材の少なくとも一部分を摩滅させて基材を研磨すること、を含み、ここで研磨用組成物のp Hは1 ~ 6である。

10

【 0 0 1 5 】

基材を化学機械研磨するための本発明の方法の第4の態様は、(i) 窒化ケイ素及び酸化ケイ素を含む基材を、(a) 研磨剤、(b) 尿酸0 . 0 0 1 w t % ~ 1 w t %、及び(c) 水、を含む研磨用組成物及び研磨用パッドと接触させること、(i i) 研磨用パッドを基材に対し相対的に移動させること、及び(i i i) 基材の少なくとも一部分を摩滅させて基材を研磨すること、を含み、ここで研磨用組成物のp Hは1 ~ 6である。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 6 】

本発明は、(a) 研磨剤、(b) 酸化ケイ素と比較して窒化ケイ素の除去速度を増進する単数又は複数の構成成分、及び(c) 水、を含む化学機械研磨用組成物であって、p Hが1 ~ 6である研磨用組成物を提供する。酸化ケイ素と比較して窒化ケイ素の除去速度を増進する構成成分をここでは「窒化物増進剤」と呼ぶ。

20

【 0 0 1 7 】

研磨用組成物は研磨剤を含む。研磨剤は、任意の適切な研磨剤であることができ、その多くが当該技術分野において周知である。研磨剤は望ましくは金属酸化物を含む。適切な金属酸化物には、アルミナ、セリア、シリカ、ジルコニア、及びそれらの組合せからなる群から選択される金属酸化物が含まれる。好ましくは、金属酸化物はシリカである。シリカは、任意の適切な形態のシリカでよい。シリカの有用な形態としては、ヒュームドシリカ、沈降シリカ、及び縮合重合シリカが挙げられるが、これらに制限されるわけではない。最も好ましくは、シリカは縮合重合シリカである。縮合重合シリカ粒子は、標準的に、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 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 $\text{Si}(\text{OH})_4$ は、例えば、高純度アルコキシシランの加水分解によって、又はケイ酸塩水溶液の酸性化により得ることができる。このような研磨剤粒子は、米国特許第5 2 3 0 8 3 3号明細書に従って調製可能であり、あるいは、F u s o P L - 1、P L - 2及びP L - 3製品や、N a l c o 1 0 5 0、2 3 2 7及び2 3 2 9製品や、そしてまたデュポン、バイエル、アプライドリサーチ、日産化学、クラリアント各社から入手可能なその他の類似の製品などの、様々な市販の製品のいずれかとして得ることができる。

30

【 0 0 1 8 】

当該技術分野において周知であるように、研磨剤粒子は、最も低い構造レベルにおいて、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り形成され、ほとんど最も厳しい条件に対して安定している。次の構造レベルでは、一次粒子は結びついて、一般に凝集体と呼ばれる二次粒子になる。凝集体粒子は一次粒子を含み、共有結合と静電的相互作用により共に結合されて、そして標準的に、例えば高せん断混合といったような機械的エネルギーの投入による分解に対して耐性をもつ。次の構造レベルでは、凝集体はより緩く結びついて凝集塊となる。標準的には、凝集塊は機械的エネルギーの投入により構成成分の凝集体へと分離することができる。特定の組成物と製造方法に応じて、一次粒子及び二次粒子(例えば凝集体)は、球形から楕円形の範囲内の形状を有することができる、一部の凝集体は、伸長した鎖状構造を有することができる。例えば、熱分解法シリカ又はヒュームドシリカは標準的に、鎖状構造をもつ凝集体の形で存在する。沈降シリカ、例えばケイ酸ナトリウムの中和により調製されたシリカは、ほぼ球形の一次粒子が結びつ

40

50

いて「ブドウの房」に似た凝集体となった凝集体構造を有する。一次研磨剤粒子及び凝集した一次粒子（例えば二次粒子）の両方とも、平均の粒径を有するものとして特徴づけることができる。この点について、粒径というのは、その粒子を囲む最小の球の直径を指すものである。

【0019】

研磨剤は標準的には、5 nm以上（例えば10 nm以上、又は15 nm以上、又は20 nm以上）の一次粒径を有する。好ましくは、研磨剤は150 nm以下（例えば100 nm以下、又は75 nm以下、又は50 nm以下、又は更には30 nm以下）の一次粒径を有する。より好ましくは、研磨剤は、5 nm～50 nm、又は10 nm～40 nm、又は15 nm～35 nm、又は20 nm～30 nmの一次粒径を有する。

10

【0020】

研磨剤が一次粒子の凝集体を含む場合、該研磨剤は標準的に20 nm以上（例えば30 nm以上、又は40 nm以上、又は50 nm以上）の凝集体粒径を有する。好ましくは、研磨剤は250 nm以下（例えば200 nm以下、又は150 nm以下、又は100 nm以下、又は更には75 nm以下）の凝集体粒径を有する。より好ましくは、研磨剤は、20 nm～125 nm、又は30 nm～100 nm、又は40 nm～90 nm、又は50 nm～80 nmの凝集体粒径を有する。

【0021】

研磨剤は望ましくは、研磨用組成物中に、より具体的には研磨用組成物の水中に、懸濁される。研磨剤が研磨用組成物中に懸濁される場合、研磨剤は好ましくはコロイド的に安定している。コロイドという用語は、水中の研磨剤粒子の懸濁を言うものである。コロイド的な安定性は、その懸濁の経時的な維持を指すものである。本発明に関して言えば、研磨剤は、それが100 mlのメスシリンダに入れられて2時間にわたり未攪拌状態で放置されたときに、メスシリンダの低部50 ml中の粒子濃度（g/ml単位で[B]）とメスシリンダの上部50 ml中の粒子濃度（g/ml単位で[T]）との差を研磨剤組成物中の初期粒子濃度（g/ml単位で[C]）で除したものが0.5以下（すなわち $\{[B] - [T]\} / [C] \leq 0.5$ ）である場合に、コロイド的に安定であるとみなされる。 $[B] - [T] / [C]$ の値は、望ましくは0.3以下であり、好ましくは0.1以下である。

20

【0022】

研磨用組成物中には、任意の適切な量の研磨剤が存在することができる。一般的には、研磨用組成物中に0.01 wt%以上の研磨剤（例えば0.05 wt%以上、又は0.1 wt%以上、又は1 wt%以上）が存在することができる。研磨用組成物中の研磨剤の量は好ましくは10 wt%を超えず、より好ましくは8 wt%を超えない（例えば6 wt%を超えない）。更に一層好ましくは、研磨剤は研磨用組成物の0.5 wt%～10 wt%（例えば1 wt%～6 wt%）を構成する。

30

【0023】

研磨用組成物は水を含む。水は、研磨又は平坦化すべき適切な基材の表面への研磨剤粒子、窒化物増進剤、及びその他の任意の添加剤の適用を容易にするために用いられる。好ましくは、水は脱イオン水である。

40

【0024】

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、研磨用組成物のpHは1以上（例えば2以上）である。更に一層好ましくは、研磨用組成物のpHは1～5（例えば2～4）である。研磨用組成物は、場合により、pH調整剤、例えば水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、水酸化アルキルアンモニウム、及び/又は硝酸、を含む。研磨用組成物は、場合により、pH緩衝系を含む。数多くのそのようなpH緩衝系が当該技術分野で周知である。pH緩衝剤は、任意の適切な緩衝剤、例えばリン酸塩、硫酸塩、酢酸塩、ホウ酸塩、アンモニウム塩など、でよい。研磨用組成物は、研磨用組成物の適切な範囲内のpHを得るため及び/又は維持するために適切な量を使用されることを条件として、任意の適切な量のpH調整剤及び/又はpH緩衝剤を含むことができ

50

る。

【 0 0 2 5 】

第 1 の態様において、本発明は、(a) 研磨剤、(b) マロン酸 0 . 1 m M ~ 1 0 m M、(c) アミノカルボン酸 0 . 1 m M ~ 1 0 0 m M、(d) 硫酸イオン 0 . 1 m M ~ 1 0 0 m M、及び(e) 水、を含む化学機械研磨用組成物を提供し、この研磨用組成物は 1 ~ 6 の p H を有する。

【 0 0 2 6 】

第 1 の態様の研磨用組成物はマロン酸を含む。マロン酸には、遊離酸も、そのモノ及びジ塩も含まれる。マロン酸の塩を研磨用組成物で用いる場合、その塩は任意のカチオン、又はカチオンの混合物を含むことができる。適切なカチオンの例としては、カリウム、アンモニウム、テトラアルキルアンモニウムなどが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

研磨用組成物は、任意の適切な濃度のマロン酸を含むことができる。標準的には、研磨用組成物中のマロン酸の濃度は 0 . 1 m M 以上 (例えば 0 . 5 m M 以上) である。研磨用組成物中のマロン酸の濃度は、好ましくは 1 0 m M 以下 (例えば 7 . 5 m M 以下又は 5 m M 以下) である。より好ましくは、研磨用組成物中のマロン酸の濃度は 0 . 5 m M ~ 5 m M である。マロン酸の所望の濃度は、研磨用組成物の調製において水及びそれに溶解又は懸濁した構成成分の重量に基づいて 0 . 0 0 1 w t % ~ 0 . 1 w t % のマロン酸を使用することなどの、任意の適切な手段により得ることができる。

【 0 0 2 8 】

第 1 の態様の研磨用組成物はアミノカルボン酸を含む。アミノカルボン酸は、利用される濃度で研磨用組成物の水中にそれが実質的に溶解されるような水溶解度を有していることを条件として、任意の適切なアミノカルボン酸でよい。好ましくは、アミノカルボン酸は、グリシン、 - アラニン、 - アラニン、セリン、ヒスチジン、それらの誘導体及びそれらの塩からなる群から選択される。より好ましくは、アミノカルボン酸はグリシンである。上述のアミノカルボン酸は、カルボン酸基の塩 (例えば金属塩、アンモニウム塩など) の形で、アミノカルボン酸が両性イオンである酸の形で、存在することができることが理解されよう。更に、アミノカルボン酸は、アミン基の酸の塩 (例えば塩酸塩又は硫酸塩) の形で存在することができる塩基性アミン官能基を含む。

【 0 0 2 9 】

研磨用組成物は、任意の適切な濃度のアミノカルボン酸を含むことができる。標準的には、研磨用組成物中のアミノカルボン酸の濃度は 0 . 1 m M 以上 (例えば 0 . 5 m M 以上である) 。研磨用組成物中のアミノカルボン酸の濃度は、好ましくは 1 0 0 m M 以下 (例えば 7 5 m M 以下又は 5 0 m M 以下) である。より好ましくは、研磨用組成物中のアミノカルボン酸の濃度は 0 . 5 m M ~ 5 0 m M (例えば 1 m M ~ 4 0 m M 又は 1 0 m M ~ 3 0 m M) である。アミノカルボン酸の所望の濃度は、研磨用組成物の調製において水及びそれに溶解又は懸濁した構成成分の重量に基づいて 0 . 0 0 1 w t % ~ 0 . 1 w t % のアミノカルボン酸を使用することなどの、任意の適切な手段により得ることができる。

【 0 0 3 0 】

第 1 の態様の研磨用組成物は硫酸イオンを含む。研磨用組成物の p H に応じて、硫酸イオンも、モノプロトン化形態 (すなわち硫酸水素塩) でもジプロトン化形態 (すなわち硫酸) でも存在することができるということが理解されよう。従って、本発明に関しては、硫酸イオンという用語は SO_4^{2-} 種もそのモノ及びジプロトン化した酸の形態の種をも意味する。

【 0 0 3 1 】

硫酸イオンは、任意の適切な硫酸根含有化合物を使用することで提供することができる。例えば、研磨用組成物に適量の硫酸を加え、その後研磨用組成物の p H を現場で調整することができる。あるいはまた、研磨用組成物は、適量の硫酸の添加により研磨用組成物の p H がここに記載されているとおりとなるように、適切な量の塩基性化合物を含むことができる。硫酸イオンは、式 M_2SO_4 をもつ一価のカチオンの塩の形で供給することがで

10

20

30

40

50

き、この式中のMは任意の適切な1価のカチオン、例えば1価の金属イオン(例としてNa、K、Li)、アンモニウムカチオン、テトラアルキルアンモニウムカチオン、又は研磨用組成物のアミノカルボン酸の酸付加塩、であることができる。硫酸イオンは、式 MHSO_4 をもつ1価のカチオンのモノ塩の形で供給することができ、この式のMはここに記載されているとおりであることができる。硫酸イオンは、式 MSO_4 をもつ2価のカチオンの塩の形で供給することができ、この式のMは、塩が研磨用組成物に実質的に溶解されるような水への溶解度を有することを条件として、適切な任意の2価のカチオンであることができる。硫酸イオンは、一部又は全部を、アミノカルボン酸の硫酸塩又は硫酸水素塩として供給することができる。硫酸イオンはまた、カチオンポリマーの硫酸塩の形で供給することもできる。カチオンポリマーの非限定的な例としては、アミン含有ポリマー及びコポリマーが挙げられ、その多くは当該技術分野において周知である。

10

【0032】

研磨用組成物は、任意の適切な濃度の硫酸イオンを含むことができる。標準的には、研磨用組成物中の硫酸イオンの濃度は0.1mM以上(例えば0.5mM以上又は1mM以上)である。好ましくは、研磨用組成物中の硫酸イオンの濃度は100mM以下(例えば75mM以下又は50mM以下)である。より好ましくは、研磨用組成物中の硫酸イオンの濃度は1mM~50mM(例えば2.5mM~25mM)である。

【0033】

第2の態様において、本発明は、(a)研磨剤、(b)アリールジカルボン酸、フェニル酢酸、及びそれらの組合せからなる群から選択される有機酸0.1mM~25mM、及び(c)水、を含む化学機械研磨用組成物を提供し、この研磨用組成物は1~6のpHを有する。

20

【0034】

第2の態様の研磨用組成物は、アリールジカルボン酸、フェニル酢酸、及びそれらの組合せからなる群から選択される有機酸を含む。アリールジカルボン酸の好ましい例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、及び2,3-ナフタレンジカルボン酸が挙げられる。より好ましくは、アリールジカルボン酸はフタル酸である。フェニル酢酸の好ましい例としては、フェニル酢酸、2-ヒドロキシフェニル酢酸、3-ヒドロキシフェニル酢酸、4-ヒドロキシフェニル酢酸、及びマンデル酸が含まれる。より好ましくは、フェニル酢酸はマンデル酸である。好ましい態様においては、研磨用組成物はフタル酸とマンデル酸の混合物を含む。何らかの特定の理論により束縛されることを望まないが、アリールジカルボン酸及びフェニル酢酸は窒化ケイ素表面と、その上に電気二重層が形成するのを抑制又は妨害するよう相互作用するものと考えられる。

30

【0035】

第2の態様の研磨用組成物は、任意の適切な濃度のアリールジカルボン酸及び/又はフェニル酢酸を含むことができる。標準的には、研磨用組成物は、0.1mM以上(例えば0.5mM以上、又は1mM以上、又は2mM以上、又は5mM以上)のアリールジカルボン酸及び/又はフェニル酢酸を含む。好ましくは、研磨用組成物は、25mM以下(例えば20mM以下又は15mM以下)のアリールジカルボン酸及び/又はフェニル酢酸を含む。より好ましくは、研磨用組成物は1mM~25mM(例えば2mM~20mM又は5mM~15mM)のアリールジカルボン酸及び/又はフェニル酢酸を含む。

40

【0036】

第3の態様では、本発明は、(a)研磨剤、(b)スズ酸カリウム0.001mM~100mM、及び(c)水、を含む化学機械研磨用組成物を提供し、この研磨用組成物は1~6のpHを有する。

【0037】

第3の態様の研磨用組成物は、スズ酸カリウムを含む。スズ酸カリウムは式 K_2SnO_3 を有し、三水和物として市販されている。

【0038】

第3の態様の研磨用組成物は、任意の適切な濃度のスズ酸カリウムを含むことができる

50

。標準的には、研磨用組成物は0.001mM以上（例えば0.01mM以上又は0.1mM以上）のスズ酸カリウムを含む。好ましくは、研磨用組成物は100mM以下（例えば50mM以下、又は25mM以下、又は10mM以下）のスズ酸カリウムを含む。より好ましくは、研磨用組成物は0.01mM～50mMのスズ酸カリウム（例えば0.1mM～10mM）を含む。

【0039】

第4の態様では、本発明は、(a)研磨剤、(b)尿酸0.001wt%～1wt%、及び(c)水、を含む化学機械研磨用組成物を提供し、この研磨用組成物は1～6のpHを有する。

【0040】

第4の態様の研磨用組成物は、任意の適切な量の尿酸を含むことができる。標準的には、研磨用組成物は0.001wt%以上（例えば0.05wt%以上）の尿酸を含む。好ましくは、研磨用組成物は1wt%以下（例えば0.5wt%以下）の尿酸を含む。より好ましくは、研磨用組成物は0.01wt%～0.5wt%の尿酸を含む。

【0041】

本発明の研磨用組成物は、多くが当業者にとって既知である任意の適切な技術により調製することができる。該研磨用組成物は、バッチプロセスか又は連続プロセスで調製可能である。一般に、研磨用組成物はその構成成分を任意の順序で一緒にすることによって調製することができる。ここで使用する「構成成分」という用語には、個々の成分（例えば、研磨剤、窒化物増進剤など）も、成分（例えば、研磨剤、窒化物増進剤、緩衝剤など）の任意の組合せも含まれる。

【0042】

例えば、一つの態様においては、研磨剤を水中に分散させることができる。次にアミノカルボン酸とマロン酸を加え、該構成成分を研磨用組成物中に取込むことができる任意の方法により混合することができる。硫酸イオンは、このプロセスの任意の時点で添加することができる。硫酸イオンは、硫酸又はその水溶液の形で、研磨剤、マロン酸及びアミノカルボン酸の混合物に加えることができる。あるいはまた、硫酸イオンは、アミノカルボン酸の硫酸塩又は硫酸水素塩の形で供給することができる。研磨用組成物の調製においては、その他の窒化物増進剤を同様に利用することができる。研磨用組成物は、使用直前（例えば使用前7日以内、又は使用前1時間以内、又は使用前1分以内）に研磨用組成物に、pH調整用成分といったような1種又は2種以上の構成成分を添加して、使用前に調製することができる。研磨用組成物はまた、研磨作業中に基材の表面で構成成分を混合することにより調製することもできる。

【0043】

研磨用組成物はまた、使用に先立ち適量の水で希釈されるよう意図されている濃縮物として提供することもできる。このような態様においては、研磨用組成物濃縮物は、適量の水で濃縮物を希釈すると、研磨用組成物の各構成成分が各構成成分について上述した適切な範囲内の量で研磨用組成物中に存在することになるような量で、例えば研磨剤、マロン酸、アミノカルボン酸、硫酸イオン及び水を含むことができる。例えば、研磨剤、マロン酸、アミノカルボン酸、及び硫酸イオンはそれぞれ、各構成成分について上述した濃度より2倍（例えば3倍、4倍、又は5倍）多い量で、濃縮物中に存在することができ、このとき各構成成分は、濃縮物を等体積分の水（例えばそれぞれ2等体積分の水、3等体積分の水、又は4等体積分の水）で希釈したときに、各構成成分について上述した範囲内の量で、研磨剤濃縮物中に存在するようにされる。更に、当業者には理解されるように、濃縮物は、マロン酸、アミノカルボン酸、硫酸イオン及びその他の適切な添加剤が少なくとも部分的に又は完全に濃縮物において溶解するのを確実にするため、最終の研磨用組成物中に存在する水のうちのしかるべき分を含有することができる。その他の窒化物増進剤も同様に、濃縮物において使用可能である。

【0044】

本発明は更に、基材を化学機械研磨する方法であって、(i)基材をここに記載される

10

20

30

40

50

研磨用組成物及び研磨用パッドと接触させること、(i i) 研磨用パッドを基材に対し相対的に、それらの間に研磨用組成物がある状態で、移動させること、及び(i i i) 基材の少なくとも一部分を摩滅させて基材を研磨すること、を含む方法を提供する。

【 0 0 4 5 】

本発明の方法は、任意の適切な基材を研磨するために使用可能であり、窒化ケイ素及び酸化ケイ素を含む基材を研磨するために特に有用である。適切な基材には、半導体産業において用いられるウェーハが含まれる。研磨用組成物は、いわゆるダマシン加工を受けた、タングステン、窒化ケイ素及び酸化ケイ素を含む基材を平坦化又は研磨するのに特によく適している。ダマシン加工には標準的に、上に酸化ケイ素層が被着されその後窒化ケイ素層が被着されるシリコン基材を供給することが含まれる。トレンチ及び／又はビアのパターンをフォトリソグラフィにより基材の上層に画定し、次にパターン化された領域をエッチングして基材表面にトレンチ及び／又はビアを提供する。基材をタングステンでオーバーコートしてトレンチ及び／又はビアを充てんし、余剰のタングステンを、トレンチ及び／又はビア内のタングステンが基材表面上に存在している窒化ケイ素と実質的に同じ高さとなるようにタングステンを研磨するのに適した研磨用組成物を用いる化学機械的平坦化により除去する。望ましくは、窒化ケイ素を除去し酸化ケイ素を露出させるための窒化ケイ素の平坦化又は研磨は、本発明の研磨用組成物を用いて、好ましくは基材表面の二酸化ケイ素の過剰のエロージョンなしに窒化ケイ素が実質的に除去され二酸化ケイ素が適切に平坦化されるように、行われる。有利なことに、本発明の研磨用組成物は、タングステンを研磨又は平坦化後に本発明の研磨用組成物での窒化ケイ素の研磨を同じ研磨装置で及び同じ研磨用パッドを用いて実施できるように、タングステンの研磨又は平坦化に適した研磨用組成物と相容性である。

【 0 0 4 6 】

本発明の研磨方法は、化学機械研磨(C M P) 装置とともに使用するのに特に適している。標準的に、該装置は、使用時に移動し、そして軌道状、線形又は円形運動の結果として生じる速度をもつ定盤、この定盤と接触し、そして移動時に定盤とともに動く研磨用パッド、及び研磨すべき基材を研磨用パッドの表面と接触しそれに対し相対的に移動することによって保持するキャリアを含んでなる。基材の研磨は、基材を本発明の研磨用組成物及び研磨用パッドと接触して配置し、その後研磨用パッドが、基材の少なくとも一部分を摩滅させて基材を研磨するよう、基材に対し相対的に動くことによって行なわれる。

【 0 0 4 7 】

基材は、任意の適切な研磨用パッド(例えば研磨用表面) を用いて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。適切な研磨用パッドとしては、例えば、製織及び不織研磨用パッドが挙げられる。更に、適切な研磨用パッドは、いろいろな密度、硬度、厚み、圧縮率、圧縮時の反発能力、及び圧縮弾性率の任意の適切なポリマーを含むことができる。適切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、それらの共生成物、及びそれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

望ましくは、C M P 装置は、多くが当該技術分野において既知であるインサイチュ研磨終点検出システムを更に含む。基材の表面から反射された光又はその他の放射線を分析することにより研磨プロセスを点検し監視するための技術が、当該技術分野において既知である。望ましくは、研磨中の基材に関して研磨プロセスの進行を点検又は監視することにより、研磨終点の判定、すなわち特定の基材に関して研磨プロセスを終了する時期を判定することが可能になる。そのような方法は、例えば、米国特許第 5 1 9 6 3 5 3 号、米国特許第 5 4 3 3 6 5 1 号、米国特許第 5 6 0 9 5 1 1 号、米国特許第 5 6 4 3 0 4 6 号、米国特許第 5 6 5 8 1 8 3 号、米国特許第 5 7 3 0 6 4 2 号、米国特許第 5 8 3 8 4 4 7 号、米国特許第 5 8 7 2 6 3 3 号、米国特許第 5 8 9 3 7 9 6 号、米国特許第 5 9 4 9 9 2 7 号、及び米国特許第 5 9 6 4 6 4 3 号各明細書に記載されている。

【実施例】

【0049】

以下の例は本発明を更に例示するものであるが、当然のことながらいかなる形であれその範囲を制限するものとみなされるべきものではない。

【0050】

以下の例では、研磨実験には一般に、研磨用パッドに対する基材の下向き圧力22.5 kPa (3.3 psi)、サブキャリア圧力22.5 kPa (3.3 psi)、背面側方圧力22.5 kPa (3.3 psi)、リング圧力20 kPa (2.9 psi)、定盤速度100 rpm、キャリア速度55 rpm、研磨用組成物流量150 mL/minの直径50.8 cm (20インチ)の研磨工具を使用し、そして同軸溝付きCMPパッドのエク

10

【0051】

〔例1〕

この例は、本発明の研磨用組成物を用いて観察される窒化ケイ素層及び二酸化ケイ素層についての除去速度に及ぼす硫酸イオンの効果を実証する。

【0052】

8つの異なる研磨用組成物を使用して、同様の窒化ケイ素層及び二酸化ケイ素層を別々に化学機械研磨した(組成物1A-1H)。研磨用組成物のおのおのは、水中に3.3のpHで、5wt%の縮合重合シリカ(25nmという一次粒径をもつ、Fuso Chemical CompanyのPL-2製品)、2.5mMのマロン酸、及び20mMのグリシンを含んでいた。組成物1A(対照)は、更なる成分を含有していなかった。組成物1B(比較用)は、10mMの硝酸カリウムを更に含有していた。組成物1C(比較用)は、10mMの硝酸アンモニウムを更に含有していた。組成物1D(比較用)は、10mMの硝酸カルシウムを更に含有していた。組成物1E(比較用)は、10mMの臭化カリウムを更に含有していた。組成物1F(比較用)は、10mMのリン酸二水素カリウムを更に含有していた。組成物1G(本発明)は、10mMの硫酸カリウムを更に含有していた。組成物1H(本発明)は、10mMの硫酸アンモニウムを更に含有していた。研磨用組成物の使用後に、窒化ケイ素除去速度(「窒化物RR」)及び二酸化ケイ素除去速度(「酸化物RR」)を測定し、選択率=窒化物RR/酸化物RRという式により定義される選択率を計算した。結果を表1に示す。

20

30

【0053】

【表1】

表1

窒化ケイ素及び二酸化ケイ素の除去速度に及ぼす異なる塩の効果

研磨用組成物	窒化物RR (Å/min)	酸化物RR (Å/min)	選択率
1 A (対照)	403	1434	0.281
1 B (比較用)	322	990	0.325
1 C (比較用)	338	1019	0.332
1 D (比較用)	352	946	0.372
1 E (比較用)	314	1086	0.289
1 F (比較用)	545	1141	0.478
1 G (本発明)	677	1176	0.576
1 H (本発明)	742	1108	0.670

40

【0054】

表1に示されている結果から明らかであるように、水中3.3のpHで、縮合重合シリカ、マロン酸及びグリシンを含む研磨用組成物に対し10mMの硫酸カリウム(組成物1G)又は10mMの硫酸アンモニウム(組成物1H)が存在することで、結果として、そ

50

れぞれ対照研磨用組成物で観測されるものの約 1.68 倍及び 1.84 倍の窒化ケイ素除去速度と、対照研磨用組成物で観測されるものの約 0.82 倍及び 0.77 倍の酸化ケイ素除去速度が得られた。組成物 1 F を除いて、その他の添加物は全て、対照研磨用組成物で観測されたように、低い窒化ケイ素除去速度をもたらした。更に、本発明の組成物 1 G 及び 1 H は、10 mM のリン酸水素カリウムを含有していた組成物 1 F と比べて、それぞれ約 24 % 及び 36 % 大きい窒化ケイ素除去速度と約 21 % 及び 40 % の窒化ケイ素 / 酸化ケイ素選択率の増加を示した。これらの結果は、本発明の研磨用組成物により示された改善された窒化ケイ素除去速度及び改善された窒化ケイ素対酸化ケイ素選択率を実証している。

【0055】

10

〔例 2〕

この例は、窒化ケイ素及び酸化ケイ素を含む基材の研磨に及ぼす、縮合重合シリカを含む研磨用組成物中に本発明の窒化物増進剤が存在することの効果の説明する。

【0056】

6 つの異なる研磨用組成物を使用して、同様の窒化ケイ素層及び二酸化ケイ素層を別々に化学機械研磨した (組成物 2 A - 2 F)。研磨用組成物のおおのは、水中に 3 ~ 4 の pH で、5 wt % の縮合重合シリカ (25 nm という一次粒径をもつ、F u s o C h e m i c a l C o m p a n y の P L - 2 製品) を含んでいた。組成物 2 A (対照) は、更なる成分を含有していなかった。組成物 2 B (本発明) は、10 mM のマンデル酸を更に含有していた。組成物 2 C (本発明) は、10 mM のフタル酸を更に含有していた。組成物 2 D (本発明) は、5 mM のマンデル酸と 5 mM のフタル酸を更に含有していた。組成物 2 E (本発明) は、10 mM の尿酸を更に含有していた。組成物 2 F (本発明) は、0.33 mM のスズ酸カリウムを更に含有していた。研磨用組成物の使用後に、窒化ケイ素除去速度 (「窒化物 RR」) 及び二酸化ケイ素除去速度 (「酸化物 RR」) を測定し、選択率 = 窒化物 RR / 酸化物 RR という式により定義される選択率を計算した。結果を表 2 に示す。

20

【0057】

【表 2】

30

表 2

窒化ケイ素及び二酸化ケイ素の除去速度に及ぼす窒化物増進剤の効果

研磨用組成物	窒化物RR (Å/min)	酸化物RR (Å/min)	選択率
2 A (対照)	403	1434	0.281
2 B (本発明)	616	945	0.652
2 C (本発明)	923	1069	0.864
2 D (本発明)	994	733	1.36
2 E (本発明)	663	187	3.55
2 F (本発明)	888	568	1.56

40

【0058】

表 2 に示されている結果から明らかであるように、本発明の研磨用組成物のおおのは、対照研磨用組成物が示した窒化ケイ素除去速度より約 1.5 ~ 2.5 倍高い窒化ケイ素除去速度を示した。本発明の研磨用組成物のおおのは更に、対照研磨用組成物が示した酸化ケイ素除去速度の約 0.13 ~ 0.75 の酸化ケイ素除去速度を示した。その上、本発明の研磨用組成物のおおのは、対照の研磨用組成物が示した窒化ケイ素 / 酸化ケイ素選択率の約 2.3 ~ 12.6 倍の窒化ケイ素 / 酸化ケイ素選択率を示した。これらの結果は、本発明の研磨用組成物が示す改善された窒化ケイ素除去速度及び改善された窒化ケイ素対酸化ケイ素選択率を実証している。

50

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 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 チェン, チャン

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 コーポレーション, ケア オブ リーガル デパートメント

(72)発明者 バカッシイ, ロバート

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 コーポレーション, ケア オブ リーガル デパートメント

(72)発明者 カーター, フィリップ

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 コーポレーション, ケア オブ リーガル デパートメント

(72)発明者 ダイサード, ジョフリー

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 コーポレーション, ケア オブ リーガル デパートメント

審査官 金丸 治之

(56)参考文献 特開2005-328043(JP, A)

国際公開第2004/069947(WO, A1)

国際公開第2004/107429(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/304

B24B 37/00

C09K 3/14