

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-518940

(P2006-518940A)

(43) 公表日 平成18年8月17日(2006.8.17)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H O 1 L 21/304 (2006.01)</b>	H O 1 L 21/304 6 2 2 F	3 C O 4 7
<b>B 2 4 B 37/00 (2006.01)</b>	B 2 4 B 37/00 C	3 C O 5 8
<b>B 2 4 B 53/02 (2006.01)</b>	B 2 4 B 37/00 A	
	B 2 4 B 53/02	
	H O 1 L 21/304 6 2 2 X	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 41 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2006-503725 (P2006-503725)  
 (86) (22) 出願日 平成16年2月19日 (2004. 2. 19)  
 (85) 翻訳文提出日 平成17年10月24日 (2005. 10. 24)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2004/004987  
 (87) 国際公開番号 W02004/076126  
 (87) 国際公開日 平成16年9月10日 (2004. 9. 10)  
 (31) 優先権主張番号 10/370, 781  
 (32) 優先日 平成15年2月24日 (2003. 2. 24)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

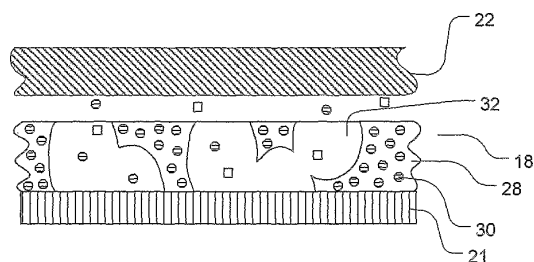
(71) 出願人 502141050  
 ダウ グローバル テクノロジーズ イン  
 コーポレイティド  
 アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 7 4,  
 ミッドランド, ワシントン ストリート,  
 1 7 9 0 ビルディング  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100082898  
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学機械的平坦化のための材料及び方法

## (57) 【要約】

連続気泡フォーム構造を有する固定研磨平坦化パッドを用いた、半導体装置製造時に半導体基板上に形成される酸化層又は金属のような材料層の化学機械的平坦化のための材料及び方法を提供する。固体研磨平坦化パッドからは、コンディショニングによって遊離研磨粒子が生成され、遊離研磨粒子はキャリア液体と混合して、平坦化パッドの研磨面上でその場で ( i n s i t u ) スラリーを形成する。このスラリーは、半導体基板と平坦化パッドの相対運動と組合さって、半導体基板の表面から材料層を除去するのに役立つ。材料層の組成に応じて、半導体基板からの材料除去速度を、キャリア液体の pH 又は酸化剤含量の操作によって制御できる。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

複数の相互連絡気泡を規定する熱硬化性ポリマーマトリックスの連続気泡構造及びポリマーマトリックス全体に分散された研磨粒子を有する研磨パッドの研磨面にキャリア液体を適用し；

前記基板主面と前記研磨面とを接触させるのに役立つ力を適用しながら、前記基板主面に概ね平行な平面において前記基板と前記研磨パッドとを相対運動させ、；

前記研磨面をコンディショニングし、それによってポリマーマトリックスから遊離研磨粒子を放出させ；そして

前記基板主面を前記遊離研磨粒子で研磨して、前記基板主面から材料の一部を除去することを含んでなる基板の主面からの材料除去方法。 10

**【請求項 2】**

前記遊離粒子が研磨粒子、複合研磨粒子／ポリマー複合粒子及びポリマー粒子から選ばれた少なくとも 2 つの型の粒子を含む請求項 1 に記載の基板主面からの材料除去方法。

**【請求項 3】**

前記遊離研磨粒子がキャリア液体と混合して平坦化スラリーを形成する請求項 1 に記載の基板主面からの材料除去方法。

**【請求項 4】**

前記平坦化スラリーが研磨粒子、複合研磨粒子／ポリマー複合粒子及びポリマー粒子から選ばれた少なくとも 2 つの型の粒子を含む請求項 3 に記載の基板主面からの材料除去方法。 20

**【請求項 5】**

キャリア液体の適用；基板と研磨パッドとの相対運動；研磨面のコンディショニング；及び基板主面の研磨を実質的に同時に実施する請求項 1 に記載の基板主面からの材料除去方法。

**【請求項 6】**

研磨面のコンディショニングを実質的に連続的に実施する請求項 5 に記載の基板主面からの材料除去方法。

**【請求項 7】**

研磨を実質的に停止させることを更に含む請求項 1 に記載の基板主面からの材料除去方法。 30

**【請求項 8】**

研磨の実質的停止が、基板と研磨パッドとの相対運動の停止；研磨パッドとの接触からの基板の除去；研磨面のコンディショニングの停止；キャリア液体の pH の調整；及びキャリア液体の酸化剤濃度の低減からなる群から選ばれた 1 つ又はそれ以上の操作をさらに含む請求項 7 に記載の基板主面からの材料除去方法。

**【請求項 9】**

前記気泡が 250  $\mu\text{m}$  未満の平均気泡径を有する請求項 1 に記載の基板主面からの材料除去方法。

**【請求項 10】**

前記研磨粒子が約 2  $\mu\text{m}$  未満の平均粒径を有する請求項 9 に記載の基板主面からの材料除去方法。 40

**【請求項 11】**

前記研磨粒子がアルミナ、セリア、シリカ、チタニア及びジルコニアからなる群から選ばれる 1 種又はそれ以上の粒子材料である請求項 10 に記載の基板主面からの材料除去方法。

**【請求項 12】**

前記研磨粒子がポリマーマトリックスの約 20 重量％～約 70 重量％を占める請求項 10 に記載の基板主面からの材料除去方法。

**【請求項 13】**

前記研磨粒子が  $1\ \mu\text{m}$  以下の平均粒径を有する請求項 11 に記載の基板主面からの材料除去方法。

【請求項 14】

研磨面のコンディショニングが、  
研磨面に隣接して、コンディショニング要素のコンディショニング面を配置し；且つ  
前記コンディショニング面と前記研磨面とを接触させるのに役立つ力を適用しながら、  
前記研磨面に概ね平行な平面において前記コンディショニング要素と前記研磨パッドとを  
相対運動させる  
ことを更に含む請求項 1 に記載の基板主面からの材料除去方法。

【請求項 15】

研磨面のコンディショニングが研磨される各基板に対して研磨面から約  $0.01 \sim 0.5\ \mu\text{m}$  のポリマーマトリックスを除去することを更に含む請求項 14 に記載の基板主面からの材料除去方法。

【請求項 16】

前記ポリマーマトリックスが約  $0.5 \sim 1.5\ \text{g/cm}^3$  の密度を有し；約  $30 \sim 90$  のショアー A 硬度を有し； $5\ \text{psi}$  におけるリバウンド%が約  $30 \sim 90$  であり；  
且つ  $5\ \text{psi}$  における圧縮率%が約  $1 \sim 10$  である請求項 12 に記載の基板主面からの材料除去方法。

【請求項 17】

前記ポリマーマトリックスが、約  $0.7 \sim 1.5\ \text{g/cm}^3$  の密度を有し；約  $70 \sim 85$  のショアー A 硬度を有し； $5\ \text{psi}$  におけるリバウンド%が約  $50 \sim 80$  であり；  
且つ  $5\ \text{psi}$  における圧縮率%が約  $2 \sim 6$  である請求項 16 に記載の基板主面からの材料除去方法。

【請求項 18】

前記ポリマーマトリックスが約  $0.9 \sim 1.5\ \text{g/cm}^3$  の密度を有し；約  $75 \sim 85$  の Shore A 硬度を有し； $5\ \text{psi}$  におけるリバウンド%が約  $50 \sim 75$  であり；  
且つ  $5\ \text{psi}$  における圧縮率%が約  $2 \sim 4$  である請求項 17 に記載の基板主面からの材料除去方法。

【請求項 19】

多数の相互連絡気泡を規定する熱硬化性ポリマーマトリックスの連続気泡構造及びポリマーマトリックス全体に分散された研磨粒子を有する研磨パッドの研磨面に、約  $5 \sim 8$  の pH を有するキャリア液体を適用し；

酸化物層と前記研磨面とを接触させるのに役立つ力を適用しながら、前記酸化物層と概ね平行な平面において、前記基板と前記研磨パッドとを相対運動させ；

前記研磨面をコンディショニングし、それによってポリマーマトリックスから研磨粒子を放出させて、遊離研磨粒子を形成し；

前記キャリア液体と前記遊離研磨粒子とを混合して、平坦化スラリーを形成し；そして  
前記酸化物を前記平坦化スラリーで研磨して、前記基板から酸化物の一部を除去することを含んでなる半導体基板の主面からの酸化物の除去方法。

【請求項 20】

前記研磨粒子がセリアを含み且つ  $1.5\ \mu\text{m}$  未満の平均粒径を有する請求項 19 に記載の半導体主面からの酸化物除去方法。

【請求項 21】

前記研磨粒子の実質的に全てがセリアであり且つ約  $1\ \mu\text{m}$  未満の平均粒径を有する請求項 20 に記載の半導体主面からの酸化物除去方法。

【請求項 22】

前記研磨粒子が  $0.6\ \mu\text{m}$  未満の平均粒径を有する請求項 21 に記載の半導体主面からの酸化物除去方法。

【請求項 23】

第 1 の速度で半導体主面から窒化物を除去し、第 1 の速度の少なくとも 4 倍の速さの第

10

20

30

40

50

2の速度で半導体主面から酸化物を除去する、請求項19に記載の半導体主面からの酸化物除去方法。

【請求項24】

第2の速度が第1の速度の少なくとも6倍の速さである請求項23に記載の半導体主面からの酸化物除去方法。

【請求項25】

キャリア液体のpHを低下させることによって研磨を遅延させ、それによって半導体主面からの酸化物除去速度を少なくとも約70%減少させることを更に含む請求項19に記載の半導体主面からの酸化物除去方法。

【請求項26】

キャリア液体のpHを4又はそれ以下に低下させ、且つ主面からの酸化物除去速度を少なくとも約85%減少させる請求項25に記載の半導体主面からの酸化物除去方法。

【請求項27】

キャリア液体のpHを増加させることによって研磨を遅延させ、それによって半導体主面からの酸化物除去速度を少なくとも約50%減少させることを更に含む請求項19に記載の半導体主面からの酸化物除去方法。

【請求項28】

キャリア液体のpHを10又はそれ以上に増加させ、且つ主面からの酸化物除去速度を少なくとも約75%減少させる請求項27に記載の半導体主面からの酸化物除去方法。

【請求項29】

多数の相互連絡気泡を規定する熱硬化性ポリマーマトリックスの連続気泡構造及びポリマーマトリックス全体に分散された研磨粒子を有する研磨パッドの研磨面に、酸化剤濃度を有するキャリア液体を適用し；

金属層と前記研磨面とを接触させるのに役立つ力を適用しながら、酸化物層に概ね平行な平面において前記基板と前記研磨パッドとを相対運動させ；

前記研磨面をコンディショニングし、それによってポリマーマトリックスから遊離研磨粒子を放出させ；

前記キャリア液体と前記遊離研磨粒子とを混合して、平坦化スラリーを形成し；そして

前記金属を前記平坦化スラリーで研磨して、前記基板から金属の一部を除去する

ことを含んでなる半導体基板の主面からの金属の除去方法。

【請求項30】

前記キャリア液体中の酸化剤濃度が約1～約10重量%である請求項29に記載の半導体主面からの金属除去方法。

【請求項31】

前記酸化剤が過酸化水素を含む請求項30に記載の半導体主面からの酸化物除去方法。

【請求項32】

前記研磨粒子がセリアを含み且つ2μm未満の平均粒径を有する請求項31に記載の半導体主面からの金属除去方法。

【請求項33】

第1の速度で半導体主面からバリア層を除去し、第1の速度の少なくとも4倍の速さの第2の速度で半導体主面から金属を除去する請求項29に記載の半導体主面からの金属除去方法。

【請求項34】

第2の速度が第1の速度の少なくとも6倍の速さである請求項33に記載の半導体主面からの金属除去方法。

【請求項35】

キャリア液体中の酸化剤濃度を低下させることによって研磨を遅延させ、それによって半導体主面からの金属除去速度を少なくとも約70%減少させることを更に含む請求項29に記載の半導体主面からの金属除去方法。

【請求項36】

10

20

30

40

50

キャリア液体の酸化剤濃度を 0.25 重量%未満に低下させ且つ半導体主面からの金属除去速度を少なくとも約 85%低下させる請求項 35 に記載の半導体主面からの金属除去方法。

【請求項 37】

前記金属が銅を含み、且つ前記バリア層が窒化タンタル (Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>) 及び窒化チタン (TiN) からなる群から選ばれた材料を含む請求項 33 に記載の半導体主面からの金属除去方法。

【請求項 38】

前記酸化剤が約 2 ~ 約 5 重量%の過酸化水素を含む請求項 37 に記載の半導体主面からの金属除去方法。

【請求項 39】

前記キャリア液体が酸、塩基、キレート化剤及び界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の成分を含む請求項 38 に記載の半導体主面からの金属除去方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は一般的に半導体基板 (substrate) の平坦化のための材料及び方法に関し、更に詳しくは平坦化パッドへの使用に適した固定 (fixed) 研磨材及びそのようなパッドを用いて半導体基板表面からのプロセス材料 (process material) 層を除去する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

超大規模集積 (ULSI) 半導体装置、例えばダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ (DRAM) 及びシンクロナス・ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー (SDRAM) は、望ましい電子機能性を生じるように設計された特定のパターンで層内及び層間において相互連絡された導電性、半導電性及び絶縁性材料の多層からなる。これらの材料は、材料のマスキング及びエッチングを含むリソグラフィ技術を用いて、装置の各層上で選択的にパターン形成される。特に、装置構造のサイズは減少し続け且つ回路の複雑さは増加し続けているので、これは非常に精密な方法である。下側 (underlying) 層の表面に存在する高低差、ピッチ及び反射能の変動並びに他の欠陥は、他のプロセス層の形成及び / 又は次のリソグラフィプロセスにおいて形成されるフォトレジストパターンを正確に位置付け且つ必要な大きさにする能力を損なうおそれがある。

【0003】

製造プロセスにおいて層の平坦性を増加させるために種々の方法が開発された。このような方法としては、堆積酸化物を用いたリフロー法、スピンオングラス (SOG) 法、エッチバック法及び化学機械的平坦化 (CMP) 法 (化学機械的研磨とも称する) が挙げられる。CMP 法は、酸化物、窒化物、ケイ化物及び金属を含む種々の材料を半導体基板の表面から除去するために開発された。本明細書中で使用する用語「平坦化 (planarization)」及び「研磨 (polishing)」は、方法の同じ一般的カテゴリーに関する、互いに包括的な用語とする。

【0004】

種々の異なる機械コンフィギュレーションが、種々の CMP 法の実施のために開発された。CMP 加工に使用される機械は、ウェブ供給又は固着パッドのカテゴリーに大別することができる。しかし、いずれのカテゴリーにおいても、基本的プロセスは、主に機械的作用を用いて又は化学的及び機械的作用の組合せによって半導体基板表面から材料を除去するために、平坦化パッドと平坦化液体との組合せを用いる。

【0005】

そしてまた、平坦化パッドは、固定研磨材 (FA) 又は非研磨材 (NA) のカテゴリーに大まかに分類することができる。固定研磨パッドにおいては、研磨粒子がパッドの平坦化表面の少なくとも一部を形成する材料中に分散されるのに対し、非研磨パッド組成は研

10

20

30

40

50

磨粒子を含まない。固定研磨パッドは既に研磨粒子を含んでいるので、典型的には、追加の研磨粒子を添加しない「クリーンな」平坦化液体と共に使用される。しかし、非研磨パッドの場合には、平坦化プロセスに使用される研磨粒子の実質的に全てが、平坦化液体の成分として、典型的にはパッドの平坦化表面に適用されるスラリーとして取り入れられる。「クリーンな」液体及び研磨性平坦化液体はいずれも、半導体基板からの目標とする材料層の除去に望ましい液性を得るために且つ／又は欠陥率低下のための減摩のために、例えば酸化剤、界面活性剤、粘度調整剤、酸及び／塩基のような他の化学成分を含むこともできる。

#### 【0006】

CMP法は典型的に、ウェーハ表面から1種又はそれ以上の材料を除去し且つ実質的に平坦なウェーハ表面を生成するために、平坦化スラリー又は平坦化液体及び平坦化パッドの作用によって提供される化学的反応と機械的研磨とを併用する。非研磨パッドと併用される、特に酸化物層除去のための平坦化スラリーは一般に、シリカ研磨粒子を含む、KOHのような水酸化物の塩基性水溶液を含む。平坦化スラリー、特に銅のような金属層の除去のための平坦化スラリーは一般に、過酸化水素のような1種又はそれ以上の酸化剤の水溶液を含み、対応する金属酸化物を形成し、それはその後基板表面から除去する。

#### 【0007】

このような方法に使用される平坦化パッドは、典型的には、平坦化スラリーを施すことができる比較的順応性のある表面を提供する、ウレタン樹脂のような多孔質又は繊維材料を含む。上を覆う材料層の充分な除去を示す一貫して測定可能な終点に対応して平坦化を停止させ、典型的には、それに続いて、材料層の厚さのばらつきを相殺する簡単な「オーバーエッチ」又は「オーバーポリッシュ」がなされるようにプロセスを自動化することによって、CMP法の一貫性を著しく改善することができる。

#### 【0008】

ウェーハ表面を平坦化するための粒子の粒径及び濃度は、得られる表面仕上げ及びCMP法の生産性に直接影響を与えるおそれがある。例えば、研磨粒子濃度が低すぎるか又は研磨粒子の粒径が小さすぎる場合には、材料の除去速度は一般に遅くなり、また、プロセス処理能力が低下する。逆に、研磨粒子濃度が高すぎたり、研磨粒子が大きすぎたり、又は研磨粒子が凝集し始める場合には、ウェーハ表面は損傷を受けるおそれが高く、CMP法はより変動しやすくなるおそれがあり、そして／又は材料の除去速度が低下し、その結果、処理量が低下し、収率が低下し、又は装置信頼性が低下し、且つ／又はスクラップが増加するおそれがある。

#### 【0009】

CMP法は、性能が経時的にかなり変動する場合があります、この変動がさらにウェーハの処理を複雑にし、プロセス処理量を低下させる。多くの場合、性能の変動は、CMP法自体の結果としての平坦化パッドの特性の変化のせいである可能性がある。このような変化は、粒子が凝集し且つ／又はパッド表面中にとどまるか又はパッド表面上で硬化することによって起こり得る。このような変化はまた、パッドの摩耗、艶出 (glazing) 又は変形の結果又は単純にパッド材料の経時的劣化の結果である可能性がある。

#### 【0010】

典型的な平坦化方法において、平坦化装置は、半導体基板上の1つ又はそれ上のパターン上に形成された材料層の非平坦表面を、平坦化パッドの平坦化表面と接触させる。平坦化プロセスにおいて、平坦化パッドの表面は典型的には、所望の平坦化表面を形成するために、研磨スラリー及び／又は平坦化液体で連続的に湿潤される。次いで、基板及び／又はパッドの平坦化表面が接触させられ、相互に動かされ、それによって、平坦化表面が材料層の上部を除去し始める。この相対運動 (relative movement) は簡単であっても複雑であってもよく、基板表面の全域で材料層を概ね均一に除去するための、平坦化パッド及び／又は基板による、1種又はそれ以上の側方運動、自転運動、回転運動又は軌道運動を含むことができる。

#### 【0011】

本明細書中で使用する「側方運動」は、単一方向の運動であり、「自転運動」は、回転物体の中心点を通る軸を中心とする回転運動であり、「回転運動」は、非心軸を中心とする回転物体の回転運動であり、「軌道運動」は、振動と組合さった自転又は回転運動である。前述のように、基板と平坦化パッドとの相対運動は異なる型の運動を組み込むことができるが、平坦化基板表面を得るためには、運動は典型的には、基板表面に実質的に平行な平面に限定されなければならない。

【 0 0 1 2 】

固定研磨パッドの型は、半導体ウェーハ処理の業界において知られており、例えば、特許文献 1 , 2 及び 3 に開示されている。これらの型の固定研磨パッドは典型的には、CMP 法への使用前のプレコンディショニング並びに平坦化能力を維持するために平坦化表面上の凹凸数を適当にする定期的プレコンディショニング及び使用時の現場 ( i n - s i t u ) 表面コンディショニングを必要とする。 10

【 0 0 1 3 】

CMP 加工の主目的は、平坦化基板の全表面にわたって高さが均一である材料層又は材料層の部分有する、欠陥のない平坦化基板表面を形成することである。CMP 法の処理量の最大化及びウェーハ 1 枚当たりのコストの削減のような他の目的は、時として、実現し得る最良の平坦化表面の製造とは相容れない場合がある。平坦化表面の均一性及びプロセス処理量は、平坦化液体、平坦化パッド、機械のメンテナンス及び一連の他の運転パラメーターを含む CMP 法全体の有効性及び再現性に直接関連する。除去すべき 1 層若しくはそれ以上の材料層の組成及び / 又は使用している平坦化パッドの組成に若干特異的な、種々の平坦化スラリー及び液体が開発された。用途に合わせて製造される、これらのスラリー及び液体は、個々の CMP 法に適した材料除去速度及び選択性を提供するものである。 20

【 0 0 1 4 】

CMP のメリットは、単一の半導体基板上に露出した種々の材料層の化学的材料除去速度と機械的材料除去速度の間に存在し得る又は生じ得る不均衡のような、このような組合せ法に付きもののばらつきによって若干相殺されるおそれがある。さらに、典型的な CMP 法に使用される研磨粒子及び他の薬品はいずれも比較的高価である可能性があり、また、再使用及び循環使用には一般的に適さない。この問題は、パッド全体にわたって移動する際にウェーハ表面のどの点でも十分な材料が利用できることを確実にするために平坦化パッド表面に過剰の材料を供給する必要性によって複雑化される。従って、使用前の材料の購入及び貯蔵に関連するコストを削減し且つ更なる廃棄材料の廃棄に関連する問題及び経費を低減するために、CMP 法に使用される研磨材及び他の薬品の量を減少させるのが望ましい。 30

【 0 0 1 5 】

CMP 法のばらつきを減少させ且つ CMP 法の質を高める多くの取り組みは、これまでも開示されている。例えば、特許文献 4 は、内面というよりむしろ平坦化パッド全体にわたって動く回転ウェーハの端から生じるばらつきを相殺することを目的とする非円形の平坦化パッドを開示している。特許文献 5 は、ウェーハ表面全体にわたる幅広及び狭小構造物をより均一に研磨することを目的とする、平坦化表面を提供するためのテクスチャード加工された平坦化表面を有する平坦化パッドを開示している。特許文献 6 は、過度の平坦化、又は下にあるより硬質の部品の間からの材料の「ディッシング ( d i s h i n g ) 」を低減するために、平坦化表面の反対側に硬質層を有し且つ硬質層に隣接して弾性層を有する複合平坦化パッドを開示している。 40

【 0 0 1 6 】

ウェーハのむらのある平坦化を最小限に留めるための、先行技術の他の取り組みは、過度の平坦化を制御するために、「ストップ」層として作用する追加の材料層をウェーハ表面上に形成することに向けられた。特許文献 7、8 及び 9 は、いずれも、下にある回路構造を保護するために、CMP 法に対する抵抗性が増大された追加材料層を除去中の層の下に設ける。しかし、これらの追加材料層はいずれも、半導体製造プロセスの流れを複雑に 50

し、D a w s o n らによって認識されるように、「ディッシング」の問題を完全には克服しない。

【 0 0 1 7 】

平坦化パッドの組成及び構造に関する、より最近の取り組みは、特許文献 1 0 (デュアルマテリアル平坦化パッド)、特許文献 1 1 (特定の性質を有するマトリックス材料を含む固定研磨パッド)、特許文献 1 2 (多相セルフドレッシング平坦化パッド)、特許文献 1 3 (架橋ポリマー結合剤中に粒状ポリマーを有する平坦化パッド)、特許文献 1 4 (独立気泡エラストマーフォームの平坦化パッド)、特許文献 1 5 (研磨突起及び親水性凹部を有する平坦化パッド)、特許文献 1 6 (微粒状物質を含むエラストマー組成物)及び特許文献 1 7 (ポリエステル及びポリエーテルポリウレタンの両者から製造された平坦化パッド)に開示されている。 10

【 0 0 1 8 】

前記参考文献は、いずれも、引用することによって全体を本発明の開示に引用する。

【 0 0 1 9 】

- 【特許文献 1】米国特許第 5, 6 9 2, 9 5 0 号 (R u t h e r f o r d ら)
- 【特許文献 2】米国特許第 5, 6 2 4, 3 0 3 号 (R o b i n s o n )
- 【特許文献 3】米国特許第 5, 3 3 5, 4 5 3 号 (B a l d y ら)
- 【特許文献 4】米国特許第 5, 4 2 1, 7 6 9 号 (S c h u l t z ら)
- 【特許文献 5】米国特許第 5, 4 4 1, 5 9 8 号 (Y u ら)
- 【特許文献 6】米国特許第 5, 2 8 7, 6 6 3 号 (P i e r c e ら) 20
- 【特許文献 7】米国特許第 5, 3 5 6, 5 1 3 号 (B u r k e ら)
- 【特許文献 8】米国特許第 5, 5 1 0, 6 5 2 号 (B u r k e ら)
- 【特許文献 9】米国特許第 5, 5 1 6, 7 2 9 号 (D a w s o n ら)
- 【特許文献 1 0】米国特許第 6, 4 2 5, 8 1 5 B 1 号 (W a l k e r ら)
- 【特許文献 1 1】米国特許第 6, 0 6 9, 0 8 0 号 (J a m e s ら)
- 【特許文献 1 2】米国特許第 6, 4 5 4, 6 3 4 B 1 号 (J a m e s ら)
- 【特許文献 1 3】W O 0 2 / 2 2 3 0 9 A 1 (S w i s h e r ら)
- 【特許文献 1 4】米国特許第 6, 3 6 8, 2 0 0 B 1 号 (M e r c h a n t ら)
- 【特許文献 1 5】米国特許第 6, 3 6 4, 7 4 9 B 1 号 (W a l k e r ら)
- 【特許文献 1 6】米国特許第 6, 0 9 9, 9 5 4 号 (U r b a n a v a g e ら) 30
- 【特許文献 1 7】米国特許第 6, 0 9 5, 9 0 2 号 (R e i n h a r d t ら)

【発明の開示】

【 0 0 2 0 】

本発明は、半導体装置の製造に有用な材料及び方法、更に詳しくは半導体基板上に堆積又は形成された1層又はそれ以上の層を平坦化するための材料及び方法であって、

複数の相互連絡気泡を規定する熱硬化性ポリマーマトリックスの連続気泡構造及びポリマーマトリックス全体に分散された研磨粒子を有する研磨パッドの研磨面にキャリア液体を適用し；

基板主面と前記研磨面とを接触させるのに役立つ力を適用しながら、前記基板主面に概ね平行な平面において前記基板と前記研磨パッドとを相対運動させ； 40

前記研磨面をコンディショニングし、それによってポリマーマトリックスから研磨粒子を放出させて、遊離研磨粒子を形成し；そして

前記基板主面を前記遊離研磨粒子で研磨して、前記基板主面から材料の一部を除去することを含んでなる、材料と方法を提供する。

【 0 0 2 1 】

好ましくは、研磨パッドは、研磨粒子約 5 ~ 8 5 重量%を含み且つ乾燥嵩密度が約 3 5 0 ~ 1 2 0 0 k g / m<sup>3</sup> (約 2 1 . 8 ~ 7 5 l b s / f t<sup>3</sup>) である連続気泡フォーム構造を有する固定研磨材を含む。

【 0 0 2 2 】

本発明の方法は、平坦化プロセスの制御能の改善、生成される平坦化表面の均一性の向 50



上、コストの低減及び処理量の増大のうち１つ又はそれ以上の改良を含む、公知の方法を上回るメリットを与えることが判明した。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２３】

図１Ａ、１Ｂ及び１Ｃは、本発明の代表的実施態様に係る連続処理段階における、凸状パターン、前記パターン上に形成された材料層及び平坦化基板を示す半導体基板の横断面図であり；

図２Ａ及び２Ｂは、本発明の代表的実施態様に従って平坦化パッドを用いて基板を平坦化するのに使用できる平坦化装置の平面図及び側面図であり；

図３Ａは、本発明の代表的実施態様に係る固定研磨材組成物にほぼ相当する横断面図であり； 10

図３Ｂは、パッド表面のコンディショニングがなされなかった、本発明の代表的に実施態様に係る平坦化パッドの一部にほぼ相当する横断面図であり、図３Ｃは、パッド表面がコンディショニングされた、本発明の代表的実施態様に係る平坦化パッドの一部にほぼ相当する横断面図であり；

図４Ａ及び４Ｂは、本発明の代表的実施態様に従って製造された固定研磨材のＳＥＭ顕微鏡写真であり；

図４Ｃは、本発明の代表的実施態様に関する、測定された細孔径分布を示すグラフであり；

図５Ａ、５Ｂ及び５Ｃは、種々のｐＨを有するキャリア液体で湿潤された、本発明の代表的実施態様に係る固定研磨パッドのコンディショニングからの廃液の粒度分布を示すグラフであり； 20

図６Ａ及び６Ｂは、従来のＣＭＰ法と本発明の代表的実施態様に係るＣＭＰ法とを比較する横断面図であり；

図７Ａ、７Ｂ、７Ｃ及び７Ｄは、本発明の代表的実施態様に従って固定研磨パッドのコンディショニングによって製造された粒子組成物の並びを示すＳＥＭ顕微鏡写真であり；

図８は、本発明の代表的実施態様に係る平坦化パッドを用いた種々の材料に関する摩擦係数の評価を示すグラフであり；

図９は、異なる平坦化パッドコンディショニング法を用いた二酸化珪素ウェーハ上の摩擦係数への影響を示すグラフであり； 30

図１０は、本発明の代表的実施態様に係る平坦化パッド及び方法を用いた、種々のｒｐｍにおける二酸化珪素層に関する除去速度を示すグラフであり；

図１１は、現場で（ｉｎ ｓｉｔｕ）コンディショニングを行った及び行わない、本発明の代表的実施態様に係る平坦化パッドを用いた二酸化珪素層に関する除去速度を示すグラフであり；

図１２は、本発明の代表的実施態様に係る平坦化パッドを用いたＰＥＴＥＯＳ層に関する除去速度を示すグラフであり；

図１３は、本発明の代表的実施態様に係る平坦化パッドを用いた、種々の線幅を有するウェーハからのＰＥＴＥＯＳ層の除去速度を示すグラフであり；

図１４は、種々のｐＨのキャリア液体を用い、本発明の代表的実施態様に係る平坦化パッドを用いたＰＥＴＥＯＳ層の除去速度を示すグラフであり； 40

図１５は、種々のｐＨのキャリア液体を用い、本発明の代表的実施態様に係る平坦化パッドを用いた、種々の線幅を有するウェーハからのＰＥＴＥＯＳ層の除去速度を示すグラフであり；

図１６は、２段平坦化プロセスを用い、本発明の代表的実施態様に係る平坦化パッドを用いたパターン化ウェーハからのＰＥＴＥＯＳ層の平坦化を示す１組のグラフであり；

図１７は、本発明の代表的実施態様に係る平坦化パッドを用いた二酸化珪素及び窒化珪素層に関する相対的除去速度を示すグラフである。

【００２４】

前記図のグラフ及び説明図は、本発明の代表的実施態様を説明するために、このような 50

実施態様の方法及び材料の一般的特徴を示すものであることに留意されたい。これらのグラフ及び説明図は、示された実施態様の特徴を完全には示しているとは限らず、実施態様の値及び特性の範囲を本発明の範囲内に必ずしも充分には規定も限定もしない。

#### 【0025】

以下に記載し、また、添付図面に示すのは、本発明に係る代表的実施態様の一部である。これらの代表的実施態様は、当業者が本発明を実施できるように十分に詳細に記載してあるが、添付した「特許請求の範囲」の範囲を必要以上に限定するものと解してはならない。実際には、当業者には、他の実施態様を使用できること及び記載された本発明の精神及び範囲から逸脱しなければ、方法の又は機械的な変更が可能であることがわかるであろう。

10

#### 【0026】

本発明は、半導体装置の製造に有用な方法を提供する。本明細書中で述べるように、このような装置は、任意のウェーハ、基板又は導電性、半導電性及び絶縁性材料を含む1層又はそれ以上の層を含んでなる他の構造を含む。用語「ウェーハ」及び「基板 ( s u b s t r a t e )」は、本明細書中において最も広い意味で用い、金属 - 酸化物 - シリコン ( M O S )、シャロートレンチ分離 ( S T I )、シリコン・オン・サファイヤ ( S O S )、シリコン・オン・インシュレータ ( S O I )、薄膜トランジスタ ( T F T )、ドーパされた及びドーパされていない半導体、エピタキシャルシリコン、I I I - V 半導体組成物、ポリシリコン並びにそれらの製造の任意の段階の他の半導体構造のような、任意のベース半導体構造を含む。(本明細書中で使用する用語「含む」及びその変形は、非限定的であるものとし、従って、リスト中の項目の列挙は、本発明の材料、組成物、装置及び方法において有用であることもできる他の同様な、対応する又は同等な項目を除外しない。)

20

図1Aは、第1層10とパターン化された第2層12を有する典型的な基板1を示す。典型的な半導体加工において、第1層10は、単結晶シリコンのウェーハ若しくは他のベース半導体層、第2のパターン化層12を他の層から隔てる絶縁層、又は前記加工工程の間に形成される複数の層の組合せを含むことができる。図1Bに示される通り、次に、実際には1種又はそれ以上の材料の複数の層を含むことができる材料層14が、典型的にパターン化層12上に形成又は堆積され、ウェーハ上に非平坦表面を生成する。

#### 【0027】

残すことができるのであれば、この平坦性の欠如は、続いて行われる加工工程において、致命的ではないとしても重大なプロセスの問題を提起するであろう。その結果、必ずしも全てではないが、ほとんどの半導体製造方法は、ウェーハに更なる加工を行う前に実質的に平坦な表面を形成するために、1つ又はそれ以上の平坦化プロセス、例えばスピン・オン・ガラス ( S O G )、エッチバック (又はブランケットエッチ) 又は化学機械的平坦化 ( C M P ) を含む。典型的な C M P 法は、パターン化層12の孔に堆積された材料層14の部分14Aを残しながら、パターン化層12上に位置する材料層14の一部を除去して、図1Cに示すような、実質的により平坦な表面を形成する。プロセスによっては、平坦化プロセスの間じゅう、下側にあるパターンを保護するために、より C M P 抵抗性の材料を含むストップ層をパターン化層12の上面に組み込むことができる。第1層10、第2層12及び材料層14の実際の組成及び構造は、半導体装置製造時に組み立てられる半導体、絶縁体又は導体材料の任意の組合せを含むことができる。

30

40

#### 【0028】

図2A及び図2Bに示するように、固定研磨材平坦化パッドと共に使用するための典型的な C M P 装置は、平坦化パッド18を支持する少なくとも1つのプラテン16、ウェーハ22を支持し且つウェーハの主面を平坦化パッド18の主面に隣接して配置するウェーハキャリア20並びに平坦化パッドの主面をコンディショニングするためのコンディショニング装置24及びパッドの主面にキャリア液体を適用するためのキャリア液体供給ライン26を含む。プラテン16及びウェーハキャリア20は、ウェーハ22と平坦化パッド18を互いに逆方向に動かすのに役立つ力を適用しながら、平坦化パッド18の主面とウェーハ22の主面とを相対運動をさせるように作られる。

50

## 【 0 0 2 9 】

研磨パッド：

本発明の方法は、固定研磨材を含む研磨パッドの使用を含む。このような固定研磨材は、多数の相互連絡気泡を規定する熱硬化性ポリマーマトリックスの連続気泡構造と前記ポリマーマトリックス全体に分散された研磨粒子を含む。本発明において有用な固定研磨材は好ましくは、ポリウレタン、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアクリレートポリオール及びポリスチレン/ポリアクリレートラテックスのような１種又はそれ以上の組成物の水性分散液又は乳濁液を含むポリマー組成物から製造される。このポリマー組成物はまた、重合触媒、連鎖延長剤、例えばアミン及びジオール、イソシアネート、脂肪族及び芳香族界面活性剤及び粘度調整剤を含む１種又はそれ以上の添加剤を含むことができる。（本明細書中で使用する用語「好ましい」及び「好ましくは」は、一定の条件下で一定の利益を与える本発明の実施態様のことを言う。更に、１つ又はそれ以上の好ましい実施態様の列挙は、他の実施態様が有用ではないことを示さず、また、本発明の範囲から他の実施態様を排除するものではない。）

10

## 【 0 0 3 0 】

固定研磨材の製造に有用なポリウレタン分散液の代表的実施態様は、水、研磨粒子及びポリウレタン（並びに／又はポリウレタンを形成できる混合物）を含む。ポリウレタン分散液は一般に、起泡助剤の役割をすることができる界面活性剤、湿潤剤及び／又は気泡安定剤並びに粘度調整剤のような１種又はそれ以上の添加剤を含む。ポリウレタン形成材料は、例えば分散された後にある程度の時間、ある程度の小さなイソシアネート反応性を持ち続けるポリウレタンプレポリマーを含むことができるが、本明細書中で言及するように、ポリウレタンプレポリマー分散液はすでに実質的に完全に反応して、ポリウレタンポリマー分散液を形成しているであろう。また、用語「ポリウレタンプレポリマー」及び「ポリウレタンポリマー」は、例えば尿素基のような他の型の構造を含むことができる。

20

## 【 0 0 3 1 】

ポリウレタンプレポリマーは、活性水素化合物をイソシアネートと、典型的には化学量論的に過剰な量のイソシアネートと反応させることによって製造できる。ポリウレタンプレポリマーは、約 0.2 ~ 20 % の量のイソシアネート官能価を示すことができ、約 100 ~ 約 10,000 の範囲の分子量を有することができ、分散条件下では典型的に実質的に液体状態である。

30

## 【 0 0 3 2 】

プレポリマー配合物は典型的に、ポリオール成分、例えば少なくとも２個のヒドロキシル又はアミン基を有する活性水素含有化合物を含む。代表的なポリオールは一般に知られており、High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", Saunders and Frisch, Interscience Publishers, New York, Vol. I, pp. 32 - 42, 44 - 54 (1962) 及び Vol. II, pp. 5 - 6, 198 - 199 (1964); Organic Polymer Chemistry, K. J. Saunders, Chapman and Hall, London, pp. 323 - 325 (1973); 並びに Developments in Polyurethanes, Vol. I, J. M. Burst 編, Applied Science Publishers, pp. 1 - 76 (1978) のような出版物に記載されている。プレポリマー配合物中に使用できる活性水素含有化合物はまた、(a) ポリヒドロキシアルカンのアルキレンオキシド付加物；(b) 非還元糖及び糖誘導体のアルキレンオキシド付加物；(c) 燐及びポリ燐酸のアルキレンオキシド付加物；並びに (d) ポリフェノールのアルキレンオキシド付加物を単独で又は混合物として含む。この型のポリオールは本明細書中では一般に、「ベースポリオール」と称する場合がある。

40

## 【 0 0 3 3 】

有用な、ポリヒドロキシアルカンのアルキレンオキシド付加物の例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ジヒドロキシプロパン、1,4-ジヒドロ

50

キシブタン、及び 1, 6 - ジヒドロキシヘキサン、グリセロール、1, 2, 4 - トリヒドロキシブタン、1, 2, 6 - ジヒドロキシヘキサン、1, 1, 1 - トリメチロールエタン、1, 1, 1 - トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリカプロラクトン、キシリトール、アラビトール、ソルビトール、マンニトールの付加物が挙げられる。他の有用な、ポリヒドロキシアルカンのアルキレンオキシド付加物としては、ジヒドロキシ - 及びトリヒドロキシアルカンのプロピレンオキシド付加物及びエチレンオキシドキャップドプロピレンオキシド付加物が挙げられる。更に他の有用なアルキレンオキシド付加物としては、エチレンジアミン、グリセリン、ピペラジン、水、アンモニア、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロキシブタン、フルクトース、スクロースの付加物が挙げられる。また、ポリ(オキシプロピレン)グリコール、トリオール、テトロール及びヘキソール並びにエチレンオキシドでキャップされたこれらの化合物全て、例えばポリ(オキシプロピレンオキシエチレン)ポリオールも有用である。存在する場合には、オキシエチレン含量は、総ポリオールの約 40 ~ 約 80 重量%をなすことができる。エチレンオキシドは、使用する場合には、形はどうあれポリマー鎖に沿って、例えば内部ブロック、末端ブロックとして、ランダム分布ブロック又はそれらの任意の組合せとして取り込まれることができる。

10

20

30

40

50

#### 【0034】

ポリエステルポリオールもまた、ポリウレタン分散液の製造に使用できる。ポリエステルポリオールは一般に、芳香族又は脂肪族であることができる反復エステル単位及び末端第一又は第二ヒドロキシル基の存在を特徴とするが、少なくとも 2 つの活性水素基を末端とする多くのポリエステルを使用できる。例えばポリ(エチレンテレフタレート)によるグリコール類のエステル交換の反応生成物を使用して、ポリウレタン分散液を製造できる。ポリウレタン分散液の製造に有用な他の成分としては、アクリル基又はアミン基を有するポリオール類、アクリレートプレポリマー、アクリレート分散液及びハイブリッドプレポリマーが挙げられる。

#### 【0035】

好ましくは、ポリウレタン又はポリウレタンプレポリマーの製造に使用する活性水素化合物の少なくとも 50 重量%は、分子量が約 600 ~ 20,000、より好ましくは約 1,000 ~ 10,000、最も好ましくは約 3,000 ~ 8,000 であって、また、ヒドロキシル官能価が少なくとも 2.2、好ましくは約 2.2 ~ 5.0、より好ましくは約 2.5 ~ 3.8、最も好ましくは約 2.6 ~ 3.5 である 1 種又はそれ以上のポリエーテルポリオールである。本明細書中で使用する「ヒドロキシル官能価」は、ポリオール製造時に官能価に影響を及ぼす可能性がある任意の公知の副反応の調整後における全てのポリオール開始剤の平均計算官能価と定義する。

#### 【0036】

ポリウレタン又はポリウレタンプレポリマー配合物のポリイソシアネート成分は、1 種又はそれ以上の有機ポリイソシアネート、改質ポリイソシアネート、イソシアネートを基材とするプレポリマー又はそれらの混合物を含むことができる。ポリイソシアネートは、脂肪族及び脂環式イソシアネートを含むことができるが、芳香族、特に多官能価芳香族イソシアネート、例えば 2, 4 - 及び 2, 6 - トルエンジイソシアネート及び対応する異性体混合物；4, 4' - 、2, 4' - 及び 2, 2' - ジフェニル - メタンジイソシアネート (MDI) 及び対応する異性体混合物；4, 4' - 、2, 4' - 及び 2, 2' - ジフェニルメタンジイソシアネートとポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート (PMDI) との混合物；並びに PMDI とトルエンジイソシアネートとの混合物が好ましい。最も好ましくは、本発明のプレポリマー配合物の製造に使用するポリイソシアネートは、MDI、PMDI 又はそれらの混合物である。

#### 【0037】

ポリウレタンプレポリマーは、連鎖延長剤又は架橋剤を含むことができる。連鎖延長剤は、連鎖延長剤とポリウレタンプレポリマー中のイソシアネート官能基との反応によってポリウレタンプレポリマーの分子量を増加させる、即ち、ポリウレタンプレポリマーを「連鎖延長する」のに用いる。適当な連鎖延長剤及び架橋剤は典型的に、分子当たり 2 個又

はそれ以上の活性水素基を有する、低当量の活性水素含有化合物を含む。連鎖延長剤は、典型的には、少なくとも2個の活性水素基を含み、架橋剤は典型的に、少なくとも3個の活性水素基、例えばヒドロキシル、メルカプチル又はアミノ基を含む。アミン連鎖延長剤は、ブロックされ、カプセル化され、又は他の方法で反応性が低下されることができる。他の材料、特に水もまた、鎖長を延長させることができ、従って、それらもまた、ポリウレタンプレポリマー配合物中において連鎖剤として使用できる。

#### 【0038】

連鎖延長剤及び/又は架橋剤として好ましいのは、ポリアミン、特にアミンを末端とするポリエーテル、例えばHuntsmann Chemical Company製のJEFFAMINE D-400、アミノエチルピペラジン、2-メチルピペラジン、1,5-ジアミノ-3-メチル-ペンタン、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、アミノエチルエタノールアミン、トリエチレン、テトラアミン、トリエチレンペンタアミン、エタノールアミン、任意の立体異性体型のリジン及びその塩、ヘキサレンジアミン、ヒドラジン並びにピペラジンである。連鎖延長剤は水溶液として使用でき、また、イソシアネート1当量が連鎖延長剤1当量と反応することに基づき、プレポリマー中に存在するイソシアネート官能価100%までと反応するのに十分な量で存在できる。水は連鎖延長剤として働くと共に、存在するイソシアネート官能価の一部又は全てと反応することができる。連鎖延長剤とイソシアネートとの間の反応を促進するために触媒を含ませることもでき、3個又はそれ以上の活性水素基を有する連鎖延長剤は、同時に架橋剤としての役割を果たすこともできる。

#### 【0039】

本発明において使用するポリウレタン及びポリウレタンプレポリマーの製造に使用するのに適当な触媒は、例えば第三級アミン、有機金属化合物及びそれらの混合物を含む。例えば、適当な触媒としては、ジ-n-ブチル錫ビス(メルカプト酢酸イソオクチルエステル)、ジメチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫スルフィド、オクタン酸第一錫、オクタン酸鉛、アセチルアセトン酸第二鉄、カルボン酸ビスマス、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン及びそれらの混合物が挙げられる。触媒の添加は、ポリウレタンプレポリマー分散液を不粘着状態まで硬化させるのに必要な時間を減少させることができ、ポリウレタンプレポリマー100重量部当たり約0.01~約5重量部の量の触媒を使用できる。

#### 【0040】

分散液中で有用な界面活性剤としては、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤又は非イオン界面活性剤が挙げられる。陰イオン界面活性剤としては、例えばスルホネート、カルボキシレート及びホスフェートが挙げられ、陽イオン界面活性剤としては第四級アミンが挙げられ、非イオン界面活性剤としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はそれらの組合せを含むブロックコポリマー及びシリコーン界面活性剤が挙げられる。本発明において有用な界面活性剤は、外部界面活性剤、即ち、分散液の製造時にはポリマーと化学的に反応しない界面活性剤、例えばドデシルベンゼンスルホン酸及びラウリルスルホン酸の塩を含む。本発明において有用な界面活性剤はまた、分散液の製造時にポリマーと化学的に反応することができる内部界面活性剤、例えば、2,2-ジメチロールプロピオン酸(DMPA)及びその塩又は塩化アンモニウムで中和されたスルホン化ポリオールを含む。ポリウレタン分散液には、1種又はそれ以上の界面活性剤をポリウレタン成分100重量部当たり約0.01~約20重量部の範囲の量で含ませることができる。ポリウレタン分散液中の界面活性剤の選択及び使用については、米国特許第6,271,276号中で扱われており、この特許の内容の全てを、引用することによって本明細書中に組み入れるものとする。

#### 【0041】

平均粒径が約5ミクロン未満のポリウレタン分散液は一般に、保存安定性又は貯蔵安定性であると考えられるが、平均粒径が約5ミクロン超のポリウレタン分散液はそれほど安定性でない傾向がある。ポリウレタン分散液は、ポリウレタンプレポリマーと水との混合

10

20

30

40

50

及びミキサーを用いた水中へのプレポリマーの分散によって製造できる。別法として、ポリウレタン分散液は、プレポリマー及び水を静的混合装置中に供給し、そして水及びプレポリマーを静的混合装置中で分散させることによって製造できる。ポリウレタンの水性分散液を製造するための連続方法もまた、公知であり、例えば米国特許第4,857,565号；第4,742,095号；第4,879,322号；第3,437,624号；第5,037,864号；第5,221,710号；第4,237,264号；第4,092,286号及び第5,539,021号に開示されており、これらの特許の内容は全て、引用することによって本明細書中に組み入れるものとする。

#### 【0042】

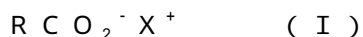
研磨パッドの形成に有用なポリウレタン分散液は一般に、ポリウレタン成分；研磨粒子；並びに耐摩耗性、引張特性、引裂特性、伸び（TTE）、圧縮永久歪、フォーム回復、湿潤強度、靱性及び密着性のような所望のフォーム特性を保持しながら、起泡を制御し且つ及び得られるフォーム（発泡体）を安定化して $350\text{ kg/m}^3 \sim 1200\text{ kg/m}^3$ の密度を有する硬化フォームを生成する1種又はそれ以上の界面活性剤を含む。当業者にはわかることであるが、これらの種々の特性のうちいくつかは相関しているもので、1つの特性を調整すると、1つ又はそれ以上の他の特性の値に影響が及ぶ傾向にある。しかし、当業者は、本発明の開示に導かれて、種々の目的に適当な値の組み合わせを有する一連の組成物を生成できる。硬化フォームは約 $350\text{ kg/m}^3 \sim 1200\text{ kg/m}^3$ の密度を有することができるが、好ましいフォームは約 $600 \sim 1100\text{ kg/m}^3$ の密度を有し、より好ましいフォームは約 $700 \sim 1000\text{ kg/m}^3$ の密度を有し、最も好ましいフォームは約 $750 \sim 950\text{ kg/m}^3$ の密度を有するであろう。

#### 【0043】

前述の通り、界面活性剤は、ポリウレタン分散液の製造に有用であることができ、また、ポリウレタン分散液からの泡の製造においても有用であることができる。泡の製造に有用な界面活性剤を本明細書中では起泡性界面活性剤と称する。これらは典型的には、起泡プロセスに使用される起泡剤、典型的には気体、通常は空気をポリウレタン分散液全体により均一且つ効率的に分散させることによって作用する。起泡性界面活性剤は、種々の陰イオン、陽イオン及び両性イオン界面活性剤から選ぶことができ、好ましくは、硬化後には泡立たないフォーム（発泡体）を生じる。一般に使用される陰イオン界面活性剤、ラウリル硫酸ナトリウムは、例えばそれほど好ましくはないが、これは、硬化後に最終フォーム生成物中で若干の泡立ちを生じる傾向があるためである。

#### 【0044】

好ましい起泡性界面活性剤としては、一般式：



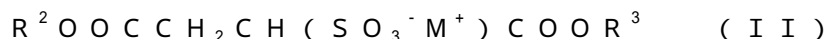
[式中、Rは、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{20}$ 直鎖又は分岐鎖アルキル（芳香族、脂環式、複素環式を含むことができる）を表し；Xは対イオン、一般にNa、K又はアミン、例えば、 $\text{NH}_4^+$ 、モルホリン、エタノールアミン若しくはトリエタノールアミンである]

によって表されるカルボン酸が挙げられる。好ましくは、Rは $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{18}$ 直鎖又は分岐鎖アルキル、より好ましくは $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ 直鎖又は分岐鎖アルキルを表す。界面活性剤は、多数の異なるR種（species）、例えば、脂肪酸の $\text{C}_8 \sim \text{C}_{20}$ アルキル塩の混合物を含むことができる。界面活性剤中の対イオンXとしては、アミンが好ましく、ステアリン酸アンモニウムのようなアンモニウム塩がより好ましい。起泡性界面活性剤の量は、ポリウレタン分散液固形分に対する界面活性剤中の乾燥固形分に基づくことができる（100部当たりの部）。一般に、ポリウレタン分散液100部当たり約1～20部の乾燥起泡性界面活性剤を使用できるが、1～10部が好ましい。

#### 【0045】

界面活性剤はまた、ポリウレタンの泡を安定化させるのに有用であることができ、本明細書中では一般にこれを「安定化界面活性剤」と称する。安定化界面活性剤は、アルキルベンゼンスルホネート、スクシナメート及びスルホスクシナメートを含むスルフェート（sulfates）のようなスルホン酸塩を基材とすることができる。好ましいスルフェ

ートは、一般式：



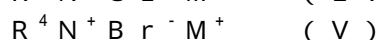
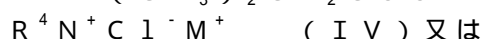
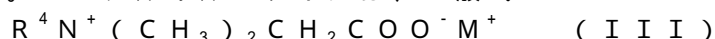
[ 式中、 $R^2$  及び  $R^3$  は、それぞれ、 $C_6 \sim C_{20}$  直鎖又は分岐鎖アルキル（芳香族、脂環式を含むことができる）を表し、 $M$  は対イオン、一般にはアンモニア又は周期表 1 A 族からの元素、例えばリチウム、カリウム若しくはナトリウムである ]

によって表すことができるスルホコハク酸エステルである。好ましくは、 $R^2$  及び  $R^3$  は、それぞれ、異なるか又は同一の  $C_8 \sim C_{20}$  直鎖又は分岐鎖アルキル、より好ましくは  $C_{10} \sim C_{18}$  直鎖又は分岐鎖アルキルを表す。界面活性剤は、多くの異なる  $R^2$  及び  $R^3$  種を含むことができ、アミンが好ましく、アンモニウム塩がより好ましい。オクタデシルスルホスクシネートの塩も好ましい。一般に、ポリウレタン分散液 100 部当たり約 0.01 ~ 20 部の乾燥安定化界面活性剤を使用できるが、約 0.1 ~ 10 部が好ましい。

10

#### 【0046】

1 種又はそれ以上の前記陰イオン界面活性剤の他に、ポリウレタン分散液はまた、起泡性及び / 又は泡の安定性を増加させるために両性イオン界面活性剤を含むことができる。適当な両性イオン界面活性剤としては、 $N$ -アルキルベタイン及び -アルキルプロピオン酸誘導体が挙げられる。 $N$ -アルキルベタインは、一般式：



[ 式中、 $R^4$  は  $C_6 \sim C_{20}$  直鎖又は分岐鎖アルキル（芳香族、脂環式を含むことができる）であり、 $M$  は前述の通りである ]

20

で表すことができる。ポリウレタン分散液には 1 種又はそれ以上の両性イオン界面活性剤を、ポリウレタン分散液 100 部当たり乾燥両性界面活性剤約 10 部以下、好ましくは約 0.05 ~ 4 部の割合で含ませることができる。

#### 【0047】

前に具体的に列挙した界面活性剤の他に、望ましい起泡性及びフォーム安定性を実現するために、ポリウレタン分散液中には他の界面活性剤を含ませることもできる。詳細には、追加の陰イオン、両性イオン又は非イオン界面活性剤を、前に列挙した界面活性剤と組合せて使用できる。

#### 【0048】

ポリウレタン分散液はまた、1 種又はそれ以上の粒状の研磨材組成物を含む。このような研磨材組成物は、乾燥粉末又は水性スラリーであって、研磨材粒子約 1 ~ 80 重量%、より好ましくは約 20 ~ 70 重量%を含む最終ポリウレタン分散液組成物を生成できる。研磨材粒子は、1 種又はそれ以上の微細研磨材、典型的にはシリカ、セリア、アルミナ、ジルコニア及びチタニアからなる群から選ばれる 1 種又はそれ以上の無機酸化物を含むことができ、約 10 nm ~ 1  $\mu$ m、好ましくは約 600 nm 未満の平均粒径を有する。

30

#### 【0049】

ポリウレタン分散液及び / 又は研磨材はまた、ポリウレタン分散液全体にわたって研磨粒子の相溶性及び分散性を改良するために湿潤剤を含むことができる。湿潤剤は、ヘキサメタリン酸ナトリウムのようなリン酸塩を含むことができ、ポリウレタン分散液中に、ポリウレタン分散液 100 部当たり 3 部以下の濃度で存在できる。

40

#### 【0050】

ポリウレタン分散液はまた、ポリウレタン分散液の粘度を調整するための粘度調整剤、特に増粘剤を含むことができる。このような粘度調整剤としては、ACUSOL 810 A (Rohm & Haas Company の商品名)、ALCOGUM (商標) VEP-II (Alco Chemical Corporation の商品名) 及び PARAGUM (商標) 241 (Para-Chem Southern, Inc. の商品名) が挙げられる。他の適当な増粘剤としては、セルロースエーテル、例えば、Methocel (商標) 製品 (The Dow Chemical Company の商品名) が挙げられる。粘度調整剤は、所望の粘度を達成するのに必要な量でポリウレタン分散液中に存在

50

できるが、好ましくは10重量%未満、より好ましくは5重量%未満で存在する。

#### 【0051】

得られるポリウレタン分散液は、約60重量%以下の有機固形分、約60重量%以下の無機固形分、例えば研磨粒子、約500~50,000cpsの粘度、約4~11のpHを有することができ、約25重量%以下の界面活性剤を含むことができる。このポリウレタン分散液はまた典型的に、その安定性を改良するために、約10nm~50μm、好ましくは約5μm未満の有機粒子平均粒径を有する。

#### 【0052】

ポリウレタン分散液からポリウレタンフォームを生成するためには、ポリウレタン分散液は典型的には、1種又はそれ以上の起泡剤、一般には例えば1種又はそれ以上の気体、例えば空気、二酸化炭素、酸素、窒素、アルゴン及びヘリウムの注入によって起泡させる。起泡剤は典型的には、起泡剤を加圧下でポリウレタン分散液中に注入することによってポリウレタン分散液中に取り入れることができる。次いで、メカニカルフローザーを用いてポリウレタン分散液に機械的剪断力を加えることによって、実質的に均一な泡を発生させる。起泡組成物の均一性を改良するために、起泡プロセスの前に過剰な量の気体を分散液中に取り込まない方法で、起泡剤を除いたポリウレタン分散液の全ての成分を混合するのが好ましい。機械的起泡は、OAKES、COWIE & RIDING及びFIRESTONEを含む製造業者から入手できるフローザーを含む種々の装置を用いて達成できる。

#### 【0053】

ポリウレタン分散液を発泡させたら、起泡組成物の層は、層を適用し且つ適用厚を調整するためのドクターナイフ若しくはロール、エアナイフ、又はドクターブレードのような適用装置を用いて適当な基体、例えばポリカーボネートシート又は他のポリマー材料に適用することができる。例えば米国特許第5,460,873号及び第5,948,500号（これらの特許の内容を全て、引用することによって本明細書中に組み入れる）を参照されたい。裏打ち材料又は基体はまた、起泡されたポリウレタン分散液の適用前に約25~50の温度に加熱することができる。

#### 【0054】

起泡されたポリウレタン分散液を基体に適用した後、泡を処理して、泡中に残っている水を実質的に全て除去し且つポリウレタン材料を硬化させて、気泡壁全体にほぼ均一に分散された微細研磨粒子を含む連続気泡構造を有する弾性ポリウレタンフォームを形成する。水は好ましくは、泡の加熱によってその少なくとも一部分を除去し、約50~200の温度を達成できる赤外線オーブン、従来式オーブン、電子レンジ又は加熱板のような1種又はそれ以上のエネルギー源を使用できる。泡はまた、温度を段階的に又は連続的に徐々に上昇させることによって硬化させることができる。例えば、泡の層の硬化は、それぞれ約70、125及び150の温度で各約30分間の3つの工程での加熱を含むことができる。

#### 【0055】

起泡されたポリウレタン分散液は、基体の特性、所望の被覆重量及び所望の厚さに応じて、乾燥重量約1~約14.4kg/m<sup>2</sup>（約3.3oz/ft<sup>2</sup>~約47.2oz/ft<sup>2</sup>）の範囲の一連の層厚さ及び重量を達成するように適用できる。例えば、厚さ約3~6mmのフォームに関しては、好ましい被覆重量は、乾燥重量で約2.1kg/m<sup>2</sup>~約5.7kg/m<sup>2</sup>（約6.9oz/ft<sup>2</sup>~約18.7oz/ft<sup>2</sup>）である。厚さ約12mmのフォームに関しては、好ましい被覆重量は、乾燥重量で約9kg/m<sup>2</sup>~約11.4kg/m<sup>2</sup>（約29.5oz/ft<sup>2</sup>~約37.4oz/ft<sup>2</sup>）である。

#### 【0056】

前記ポリウレタン分散液と組合せて、例えば、以下のような他の型の水性ポリマー分散液を使用することができる。スチレン-ブタジエン分散液；スチレン-ブタジエン-塩化ビニリデン分散液；スチレン-アクリル酸アルキル分散液；エチレンビニルアセテート分散液；ポリクロロプロピレンラテックス；ポリエチレンコポリマーラテックス；エチレンスチレンコポリマーラテックス；ポリ塩化ビニルラテックス；又はアクリル樹脂分散液、

10

20

30

40

50



類似化合物、及びそれらの混合物。適当な水性ポリマー分散液の製造において有用な他の成分としては、アクリル基又はアミン基を有するポリオール、アクリレートプレポリマー、エポキシ、アクリル樹脂分散液、アクリレート分散液及びハイブリッドプレポリマーが挙げられる。

【0057】

前記の起泡ポリウレタン分散液を硬化させることによって生成されるポリウレタンフォームは、典型的には、弾性連続気泡フォーム、即ちASTM D3574に従って試験した場合に少なくとも5%のレジリエンスを示すフォームである。ポリウレタンフォームは好ましくは少なくとも約5%、より好ましくは少なくとも約10%、最も好ましくは少なくとも約15%であって80%以下、好ましくは60%以下、より好ましくは50%以下のレジリエンスと、少なくとも約0.35 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは少なくとも約0.7 g/cm<sup>3</sup>、最も好ましくは少なくとも約0.75 g/cm<sup>3</sup>であって1.2 g/cm<sup>3</sup>以下、好ましくは1.0 g/cm<sup>3</sup>以下、より好ましくは0.95 g/cm<sup>3</sup>以下のフォーム密度を示す。

10

【0058】

図3Aに示すように、固定研磨材19は、研磨粒子30が実質的に均一に分布されたポリマー材料28を含む。ポリマー材料は、小さい隣接気泡32が互いにランダムに連絡して、固体研磨材表面から固定研磨材本体への及び固定研磨材本体を通る流体の流路を提供する連続気泡構造を有する。

【0059】

20

図3Bに示すように、好ましい実施態様において、固定研磨材19が、基体材料21上に実質的に均一な層として施されて、固定研磨材平坦化パッド18を形成する。好ましい方法において、材料はコンディショニングされて、固定研磨材19の露出主面上にナノサイズの凹凸33を形成する。固定研磨材19の連続気泡構造は、液体及び微粒子を、固定研磨材中に及び固定研磨材を通して、更に支持体21を通して流すことができる。基体材料21は、多層及び/又は複合構造を有することができる。裏打ち又は基体材料21及び固定研磨材19の層はいずれも、方法又は装置によって異なる接続、液体流及び/又は視覚的若しくは物理的アクセスを提供するための種々の流路又は開口部(図示せず)を含むように調整することができる。図3A~3Cは、本発明に係る、固定研磨材及び固定研磨材を用いた平坦化パッド構造の簡易化された実施態様を示すことのみを目的とするので正確な縮尺率で描かれておらず、従って、本発明を限定するものと考えてはならない。

30

【0060】

本発明に従って製造された固定研磨材を、SEM下で検査して、図4A及び4Bとして示した顕微鏡写真を作成した。図4Aは、本発明に従って製造した固定研磨材の高連続性構造を示すように、比較的低い倍率で平坦化パッドを示す。図4Bは、気泡壁を形成するポリマー組成物の全体にわたって、気泡構造の詳細を明らかにすると共に研磨粒子(すなわち、最も明るい点)の均一分布を示すように、はるかに高倍率で固定研磨材の一部を示す。

【0061】

ポリマーマトリックスは、密度が少なくとも約0.5 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは少なくとも約0.7 g/cm<sup>3</sup>、より好ましくは少なくとも約0.9 g/cm<sup>3</sup>、最も好ましくは少なくとも約1.1 g/cm<sup>3</sup>であることができる。密度は好ましくは約1.5 g/cm<sup>3</sup>未満、より好ましくは約1.4 g/cm<sup>3</sup>未満、より好ましくは約1.3 g/cm<sup>3</sup>未満、最も好ましくは1.25 g/cm<sup>3</sup>未満である。ポリマーマトリックスは、ショアー(Shore)A硬度が少なくとも約30、好ましくは少なくとも約70、より好ましくは少なくとも約75であって、好ましくは約90以下、より好ましくは約85以下であることができる。ポリマーマトリックスは、5psiにおけるリバウンド%が少なくとも約30、好ましくは少なくとも約50であって約90以下、好ましくは約80以下、より好ましくは約75以下であることができる。ポリマーマトリックスは、5psiにおける圧縮率%が少なくとも約1%、好ましくは少なくとも約2%であって、約10%以下、好ましくは

40

50

約 6 % 以下、より好ましくは約 4 % 以下であることができる。ポリマーマトリックスは、気孔率（又は多孔度）（porosity）がゼロであることもできるし、ある程度の気孔率を有することもできる。気孔率が存在する場合には、マトリックスの総容積に基づき 0 % 超、好ましくは少なくとも約 5 % 超、好ましくは少なくとも約 10 %、より好ましくは少なくとも約 20 % であって、約 60 % 以下、好ましくは 50 % 以下、より好ましくは 40 % 以下であることができる。ポリマーマトリックスは気泡を含まない場合があるが、気孔率が存在する場合には、それは好ましくは少なくとも約 5  $\mu\text{m}$ 、好ましくは少なくとも約 30  $\mu\text{m}$  であって、500  $\mu\text{m}$  以下、好ましくは 300  $\mu\text{m}$  以下、より好ましくは 200  $\mu\text{m}$  以下の平均気泡径を有する。

#### 【0062】

10

本発明に係る固定研磨材から製造される平坦化パッドは、

多数の相互連絡気泡を規定する熱硬化性ポリマーマトリックスの連続気泡構造及びポリマーマトリックス全体に分散された研磨粒子を有する研磨パッドの研磨面にキャリア液体を適用し；

半導体基板の主面と前記研磨面とを接触させるのに役立つ力を適用しながら、半導体基板の主面に概ね平行な平面において前記基板と研磨パッドの研磨面とを相対運動させ；

前記研磨面をコンディショニングし、それによってポリマーマトリックスから研磨粒子を放出させて、遊離研磨粒子を形成し；そして

前記基板の主面を前記遊離研磨粒子で研磨して、前記基板主面から材料の一部を除去する

20

方法において、半導体基板の主面から 1 種又はそれ以上の材料を除去するのに使用することができる。

#### 【0063】

この方法の工程は連続して、即ち、1 つ又はそれ以上の工程を実質的に同時に実施する連続法で実施できる。好ましい方法においては、キャリア液体を適用し、コンディショニングし且つ相対運動をさせる工程を同時に実施する。この方法は、当業界において CMP 法に常用される装置を含む種々の装置の任意のものを用いて実施できる。

#### 【0064】

本発明の方法は、研磨パッドの研磨面へのキャリア液体の適用を含んでなる。キャリア液体は、研磨パッドを湿潤させ且つそのコンディショニングを容易にすることができる任意の液体である。キャリア液体は溶液又は乳濁液であることができ、好ましくは水性である。キャリア液体又はキャリア乳濁液は、例えば湿潤剤、沈澱防止剤、pH 緩衝剤、酸化剤、キレート化剤、酸化剤及び / 又は研磨粒子を含むことができる。酸化物の除去に好ましいキャリア液体は、脱イオン（DI）水、及び液体の pH を約 4 ~ 約 10、好ましくは約 5 ~ 約 8 に調整するための酸又は塩基材料の適当な組合せ並びに 1 種又はそれ以上の他の成分を含む。逆に、銅（Cu）のような金属の除去に好ましいキャリア液体は、酸化剤溶液、例えば約 5 重量 % 過酸化水素を、キレート化剤及び 1 種又はそれ以上の界面活性剤と組合せて含むことができる。適当なキレート化剤としては、アミノカルボキシレート、例えばエチレンジアミン四酢酸（EDTA）、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸（HEDTA）、ニトリロ三酢酸（NTA）、ジエチレントリアミン五酢酸（DPTA）、エタノールジグリシネート及びそれらの混合物が挙げられる。

30

40

#### 【0065】

研磨パッドの研磨面へのキャリア液体の適用は好ましくは、研磨面のコンディショニングと実質的に同時に実施する。キャリア液体は、パッドの研磨面全体に十分な量及び分布のキャリア液体を提供する任意の適当な手段を用いて適用できる。このような手段は、コンディショニング又は平坦化スラリーの適用のために当業界で知られ且つ用いられるのと同様な方法及び装置を含む。

#### 【0066】

常用の研磨パッドの研磨面は好ましくは、「ブレイクイン（break-in）」工程の間にコンディショニングし、ダミーのウェーハを用いて修正してから、研磨パッドを半

50

導体装置の製造のために放出できる。常用の固定研磨材研磨パッドをブレイクインするプロセスは、研磨パッドと研磨すべき基板との間の摩擦を増加させ、研磨パッドの表面粗さを増加させ、且つ研磨面上に形成された任意のフィルム又は堆積物を除去するのに役立つ。材料の除去速度がある目標値未満に低下する場合又は他の何らかの監視パラメーター、例えば表面温度が所望の範囲から外れる場合にも、コンディショニングを一般に定期的を使用して、複数の半導体ウェーハを研磨後の研磨面を再生させる。常用の研磨パッドのブレイクイン及びプロセスイン・コンディショニングは、安定で十分に速い材料除去速度及び均一な研磨を提供する研磨面を生成することを目的とする。

【0067】

前に詳述したようにしてポリマーマトリックス中に固定された研磨材を上塗りした研磨パッドは、CMPプロセス時に低速度で基板表面から材料を除去することができるが、材料除去速度は、好ましい実施態様において、研磨面の現場 (in situ) コンディショニングによって遊離研磨粒子を作ることによって増加させることができる。好ましい実施態様において、固定研磨材の連続気泡構造は、研磨前の、研磨パッドの製造のための通常の「ブレイクイン」コンディショニングの必要性を低減するか又は排除する。好ましくは、遊離研磨粒子は、研磨粒子、複合研磨粒子/ポリマー粒子の混合物及びコンディショニングプロセスによってポリマーマトリックスから分離されたポリマー粒子を含む。好ましい方法において、遊離研磨粒子は、キャリア液体と組合さって、平坦化面と協力する平坦化スラリーを形成して、半導体基板表面から目標材料層を除去する。

【0068】

図6Aに示すように、比較的大きい(即ち、ミクロン規模の)凹凸42を有するように、常用の平坦化パッド、例えば、独立気泡フォーム層40を有するものを形成及びコンディショニングした。この場合には、研磨粒子38が堆積して、平坦化されている基板の表面を引っ掻くか又は他の方法で傷つける機会を増加させる場合があった。しかし、図6Bに示すように、本発明に係る平坦化パッドの組成物は、研磨粒子36及びポリマー粒子34の両者を放出し、また、基板表面を傷つける傾向のある研磨材が堆積する可能性を減少させる、はるかに小さいナノサイズの凹凸33を作ることによって、欠陥を減少させると考えられる。図6Bに示すように、研磨粒子とポリマー粒子と組合せは協力して、本発明に係る固定研磨パッド及び平坦化法を用いて達成できる平坦度を向上させると考えられる。

【0069】

また、好ましくは、遊離研磨粒子の大部分は、研磨粒子の粒径(一般には約0.5~1.0  $\mu\text{m}$ 又はそれ以下)と平坦化表面のコンディショニングによって放出される複合研磨材/ポリマー粒子の粒径(一般には約30~50  $\mu\text{m}$ )の中間の粒径であろう。本明細書中で言及する「複合研磨粒子/ポリマー粒子」は、研磨粒子が結合された又は埋め込まれたポリマーマトリックスの薄片を意味する。

【0070】

図7A~7DのSEM顕微鏡写真に示されるように、本発明の代表的実施態様に従って固定研磨パッドから放出された粒子は、研磨粒子、ポリマー粒子及びポリマーマトリックス内に研磨粒子を含む複合粒子の混合物を含むことができる。

【0071】

本発明のコンディショニング工程は、好ましくは、コンディショニング要素のコンディショニング面を、研磨面に隣接して配置し;そして前記コンディショニング面と前記研磨面とを接触させるのに役立つ力を適用しながら、前記研磨面にほぼ平行な平面において前記コンディショニング要素と前記研磨パッドとを相対運動させることを含んでなる。好ましくは、研磨される各基板に関して、コンディショニングの間に約0.01~約0.5  $\mu\text{m}$ のポリマーマトリックスが研磨面から除去される。

【0072】

コンディショニングによって研磨パッドの研磨面から除去された材料は、キャリア液体と混合して、約0.01~10重量%、好ましくは約0.1~5重量%、より好ましくは

10

20

30

40

50

約 0.1 ~ 2 重量 % の固形分を含む現場での ( i n s i t u ) スラリーを形成するであろう。現場生成スラリー内のポリマーの平均粒径は、約 1 ~ 25  $\mu\text{m}$ 、より典型的には約 0.1 ~ 10  $\mu\text{m}$ 、好ましくは約 0.5 ~ 5  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは約 0.5 ~ 2  $\mu\text{m}$  であることができる。スラリーを現場 ( i n s i t u ) で形成させることによって、本発明の代表的実施態様は、CMP 法で用いる別のスラリーの保持に付随する問題、例えば攪拌の必要性及び研磨粒子の凝集のおそれを回避する。

【 0 0 7 3 】

コンディショニング要素は典型的には、実質的に平坦な又は円筒形のコンディショニング面の反対側にある、コンディショニング装置への取付けのために作られた装置 (例えばメカニカル・アーム) を含んでなる。実際のコンディショニングは、コンディショニング面と研磨面とを圧縮力又は荷重によって合わせながら、コンディショニング面と研磨面とを相対運動させることを必要とする。多くの場合、コンディショニング面が直線的に又はアーチ状に研磨面を横切って移動すると同時に、コンディショニング面及び研磨面が回転する。

10

【 0 0 7 4 】

コンディショニング要素は、通常、コンディショニングに使用する研磨パッドよりもかなり直径が小さく、一般にディスク、リング又は円筒の形であることができる。コンディショニング要素は、固体及び/又はパターン化表面を含むことができ、また、「ブラシ」構造用の剛毛又はフィラメントを含むことができる。研磨面の実質的に全てをコンディショニングするために、コンディショニング装置はコンディショニング要素を研磨面の中央から端まで走行させ、そして中央に戻す (二方向コンディショニング) か、又はコンディショニング要素を研磨パッドの中央から端まで走行させる (一方向コンディショニング)。

20

【 0 0 7 5 】

一方向系において望ましい研磨面を達成するのに、コンディショニング要素の 1 回より多くの走行が必要な場合には、コンディショニング要素は、研磨面との接触を回避するために引き上げ、センタリングし、下ろし、そして再びパッドの端まで動かす。このような一方向のコンディショニングはまた、コンディショニング要素が研磨面の端まで移動することによると研磨面の端を通過する際に、破片 ( d e b r i s ) 及び他の物質を研磨面から一掃する役目をすることができる。

30

【 0 0 7 6 】

コンディショニング要素は、広範囲の形状、粒子型、粒径、表面トポグラフィー、粒子パターン又は要素表面若しくは粒子に加えられた変性を組み込むことができる。例えば、コンディショニング要素のコンディショニング面は、円形、線状、グリッド又は組み合わせパターンの溝を含むことができる。同様に、コンディショニング粒子は、コンディショニング面上に、円形、線状、グリッド、組合せ又はランダムパターンで配列されることができ、1 つより多い型のコンディショニング粒子を組み込むことができる。

【 0 0 7 7 】

コンディショニング要素のコンディショニング面は典型的には、研磨面を研磨するのに十分な硬度及び大きさを有する研磨粒子を含む。コンディショニング粒子は、1 種又はそれ以上のポリマー、ダイヤモンド、炭化珪素、窒化チタン、炭化チタン、アルミナ、アルミナ合金又は被覆アルミナ粒子を含むことができ、ダイヤモンド粒子が広く使用される。実質的に均一なコンディショニング材料の一部として形成されたコンディショニング粒子は、種々の方法、例えば化学気相蒸着 ( C V D ) を含む種々の方法を用いてコンディショニング面上に施すことができ、又は別の材料中に埋め込むことができる。コンディショニング粒子をコンディショニング面上に施す方法は、コンディショニング面を、コンディショニングされている面上に所望の効果を生じることが可能にするのに充分でありさえすればよい。

40

【 0 0 7 8 】

多くのコンディショニング要素が、ディスク又はリングとして供給され、約 1 ~ 約 16

50

インチ ( 2 . 5 ~ 4 0 . 6 c m ) の範囲の直径で形成することができ、より一般には約 2 ~ 4 インチ ( 5 . 1 ~ 1 0 . 2 c m ) の直径で供給する。ダイヤモンド・コンディショニング要素、具体的にはコンディショニング・ディスクは、Dimonex, Inc. ( Allentown, PA )、3M ( Minneapolis, MN ) などから得ることができる。コンディショニング要素がリングとして供給される場合には、コンディショニング要素の環部分の幅は、約 0 . 5 ~ 2 インチ ( 1 . 3 ~ 5 . 1 c m ) の範囲であることができる。

#### 【 0 0 7 9 】

コンディショニング面上に供給したコンディショニング粒子の大きさ、密度及び分布は、コンディショニングする面の各走行の間にコンディショニング要素が除去する材料の量に影響を与える。その結果、コンディショニング粒子は、一般的に、約 1 ~ 5 0  $\mu\text{m}$ 、より典型的には約 2 5 ~ 4 5  $\mu\text{m}$  の粒径を示す。同様に、コンディショニング面上に施されたコンディショニング粒子の数 ( すなわち、粒子密度 ) は、粒子約 5 ~ 1 0 0 個 /  $\text{mm}^2$ 、より典型的には粒子約 4 0 ~ 6 0 個 /  $\text{mm}^2$  である傾向がある。

10

#### 【 0 0 8 0 】

当業者にはわかるように、コンディショニング面と研磨面との間の必要な接触度を保持するためにある程度の力又は下方圧を適用しながら、コンディショニング面を研磨面と接触させることが、コンディショニングに必要である。加えられる力の量はコンディショニングプロセスに影響を及ぼす。これは一般に、コンディショニングプロセス時に一定の範囲内に維持される。コンディショニング要素に加えられる下方圧は、約 0 . 5 ~ 6 ポンド /  $\text{in}^2$  ( 約 3 . 4 5 ~ 4 1 . 4  $\text{kPa}$  )、好ましくは約 0 . 5 ~ 4 ポンド /  $\text{in}^2$  ( 約 3 . 4 5 ~ 2 7 . 6  $\text{kPa}$  )、より典型的には約 1 ~ 4 ポンド /  $\text{in}^2$  ( 約 6 . 9 ~ 2 7 . 6  $\text{kPa}$  ) の力であることができる。

20

#### 【 0 0 8 1 】

ブレイクイン及びインプロセスのコンディショニングプロセスにおける別の変数は、コンディショニング面が研磨面を通過する走行の数である。他の全ての条件が同一であるならば、走行数を増加させると、研磨面から除去される材料の厚さが増加することはわかる。ほとんどの常用のコンディショニングプロセスにおける目的は、所望の度合いの研磨面コンディショニングを達成するのに必要な走行数を減らして、研磨面の寿命を増加させると共に利用可能な生産時間を増加させることである。

30

#### 【 0 0 8 2 】

前述のように、種々の要因が、研磨面がコンディショニングプロセス時にコンディショニング面の作用によって除去される速度に影響を与える。従来のブレイクイン・コンディショニングは、研磨面を約 0 . 2 ~ 3 . 0  $\mu\text{m}$ 、より典型的には約 1 . 5 ~ 3 . 0  $\mu\text{m}$  除去し得る。インプロセス・コンディショニングも同様な量の研磨面を除去し得る。

#### 【 0 0 8 3 】

好ましい実施態様において、従来の及び先行技術の固定研磨材研磨パッドとは異なり、本発明に係る研磨パッドは、肉眼で見える三次元構造も、明瞭に異なる材料の代替領域も研磨面に含まない。図 3 B に示すように、コンディショニングがなされない場合には、固体研磨材が上塗りされたこのような研磨パッドは、十分な量の研磨粒子を放出も露出もしない傾向があり、従って、半導体基板の表面からの材料層の材料除去速度は比較的遅い。しかし、図 3 C に示すように、本発明に係る、固定研磨材が上塗りされた研磨パッドの研磨面のコンディショニングは、多量の固定研磨粒子及びポリマーマトリックスを放出する。次いで、これらの放出された粒子は遊離型になってキャリア液体と混合し、増大された速度で半導体基板から材料を除去できる現場生成 ( *in situ* ) 平坦化スラリーを形成する。

40

#### 【 0 0 8 4 】

一実施態様において、本発明の方法はさらに、研磨を停止させるか又は研磨速度を調整する工程を含む。好ましくは、研磨の停止又は研磨速度の調整は、

基板と研磨パッドとの相対運動の停止又は調整；

50

研磨パッドとの接触からの基板の除去；  
研磨面のコンディショニングの停止又は調整；  
キャリア液体のpHの調整；及び  
キャリア液体中の酸化剤濃度の低下

からなる群から選ばれた1つ又はそれ以上の操作を含む。

【0085】

好ましくは、キャリア液体のpHは、パッドにコンディショニング液を適用する工程の間にキャリア液に適当な酸又は塩基を添加することによって調整する。好ましい方法において、研磨速度は、キャリア液体のpHを増加させる、それによって酸化物を主面から除去する速度を少なくとも約50%減少させることによって減少させる。半導体の主面から酸化物を除去する好ましい方法は、キャリア液体のpHをpH10又はそれ以上に増加させる、好ましくは主面から酸化物を除去する速度を少なくとも約75%減少させることを含む。

10

【0086】

好ましくは、キャリア液体の酸化剤濃度は、キャリア液体への過酸化水素のような酸化剤の添加を遅くするか又は停止することによって；DI水のようなより酸化性の低いキャリア液体に取り替えることによって；あるいは過剰のDI水の添加によってキャリア液体を希釈することによって減少させる。好ましい方法において、研磨速度は、キャリア液体の酸化剤濃度を減少させ、それによって銅のような金属を半導体基板の主面から除去する速度を少なくとも約50%、より好ましくは少なくとも約75%減少させることによって減少させる。

20

【0087】

図5A～5Cに示すように、キャリア液体のpHは、50ml/分のキャリア液体を適用して4psiでコンディショニングされている本発明の代表的実施態様（例A1）に係る固定研磨パッドから除去する材料の粒度分布に有意な影響を示す。グラフ中に示すように、pHを4に低下させると、セリア研磨粒子の放出は効果的に停止されるが（1μm付近のピークの欠如によって示される）、pHを9に上昇させると、遊離セリア研磨粒子の数が増加すると共に、現場生成（in situ）スラリー中に存在する粒子の平均粒径が増加した。

【0088】

30

本発明に係る、酸化物層のCMPのための好ましい方法は、

多数の相互連絡気泡を規定する熱硬化性ポリマーマトリックスの連続気泡構造及びポリマーマトリックス全体に分散された研磨粒子を有する研磨パッドの研磨面に隣接して酸化物を配置し；

pHが約5～約8のキャリア液体を前記研磨面に適用し；

酸化物層と前記研磨面とを接触させるのに役立つ力を適用しながら、前記酸化物層と概ね平行な平面において基板と前記研磨パッドとを相対運動させ；

前記研磨面をコンディショニングし、それによってポリマーマトリックスから研磨粒子を放出させて、遊離研磨粒子を形成し；

前記キャリア液体と前記遊離研磨粒子とを混合して、平坦化スラリーを形成し；そして前記酸化物を前記平坦化スラリーで研磨して、前記基板から酸化物の一部を除去することを含む。

40

【0089】

本発明の方法はまた、基板表面から酸化物及び窒化物を選択的に除去する方法を提供する。このような方法は、第1の速度で半導体の主面から窒化物を除去し、第1の速度の少なくとも4倍、好ましくは少なくとも6倍の速さの第2の速度で主面から酸化物を除去することを含む。

【0090】

本発明に係る、金属層のCMPの好ましい方法は、

多数の相互連絡泡を規定する熱硬化性ポリマーマトリックスの連続気泡構造及びポリマ

50

ーマトリックス全体に分散された研磨粒子を有する研磨パッドの研磨面に、酸化剤濃度を有するキャリア液体を適用し；

金属層と前記研磨面とを接触させるのに役立つ力を適用しながら、酸化物層に概ね平行な平面において、前記基板と前記研磨パッドとを相対運動させ、；

前記研磨面をコンディショニングし、それによってポリマーマトリックスから遊離研磨粒子を放出させ；

前記キャリア液体と前記遊離研磨粒子とを混合して、平坦化スラリーを形成し；そして前記金属を前記平坦化スラリーで研磨して、前記基板主面から金属の一部を除去することを含む。

#### 【0091】

本発明の方法はまた、基板表面から金属層及び下側にあるバリヤ層を選択的に除去する方法であって、第1の速度でバリヤ層を半導体基板の主面から除去し、且つ第1の速度の少なくとも4倍の速さの第2の速度で金属層を前記主面から除去する方法を提供する。

#### 【実施例】

#### 【0092】

以下の代表的な実施例は、本発明を説明するために記載する。これらの実施例は、本発明の範囲を限定するものではないので、そのように解すべきでない。特に断らない限り、全ての百分率は重量基準である。

#### 【0093】

#### 例 A 1

代表的なポリウレタン、組成物 A 1 を、

WITCOBOND A - 100 (WITCO Corp.) 80 部；

WITCOBOND W - 240 (WITCO Corp.) 20 部；

界面活性剤 (9 部の STANFAX 320、3 部の STANFAX 590 及び 3 部の STANFAX 318 からなる) (Para-Chem Southern Inc.) 15 部；

ACUSOL 810A (粘度調整剤 / 増粘剤として) (Rohm & Haas) 8.5 部；並びに

500nm セリア粒子 100 部

を合することによって製造して、水性分散液を形成した (全ての部は乾燥重量を示す)。次いで、ポリウレタン分散液を約 1 時間放置して、粘度を約 9500 cps に安定化させた。次に、ポリウレタン分散液を、OAKES フローザーを用いて起泡させて、約 1040 g / リットルの密度を有する泡を生成し、これをポリカーボネート基体に約 1.5 mm の厚さまで適用した。次いで、泡を 70 において 30 分間、125 において 30 分間及び 150 において 30 分間硬化させて、約 0.75 ~ 0.95 g / cm<sup>3</sup> の泡密度を有する固定研磨材を含むフォーム生成物を形成した。

#### 【0094】

例には、適用に応じて、約 8000 ~ 10,000 cps の粘度が記載されているが、起泡されたポリウレタン分散液の粘度は約 5000 ~ 15,000 又は場合によっては、それ以上の範囲に及ぶこともでき、それでも本発明の利点を実現する固体研磨材を生成できた。同様に、適用に応じて、起泡されたポリウレタン分散液の密度は、約 500 ~ 約 1500 g / リットル又はそれ以上の範囲であることができる、より高密度又はより低密度の泡を生成するように調節できた。

#### 【0095】

#### 例 A 2

別の代表的なポリウレタン組成物、組成物 A 2 を、

WITCOBOND A - 100 60 部；

WITCOBOND W - 240 40 部；

界面活性剤 (9 部の STANFAX 320、3 部の STANFAX 590 及び 3 部の STANFAX 318 からなる) 15 部；

ACUSOL 810A (粘度調整剤 / 増粘剤として) 8.5部 ; 並びに  
500nmセリア粒子 70部

を合することによって製造して、水性分散液を形成した。次いで、ポリウレタン分散液を約1時間放置して、粘度を約10,000cpsに安定化させた。次に、ポリウレタン分散液を、OAKESフローザーを用いて起泡させて、約970g/リットルの密度を有する泡を生成し、これをポリカーボネート基体に約1.5mmの厚さまで塗布した。次いで、泡を70において30分間、125において30分間及び150において30分間硬化させて、約0.75~0.95g/cm<sup>3</sup>のフォーム密度を有する固定研磨材を含むフォーム生成物を形成した。

【0096】

10

#### 例 A 3

別の代表的なポリウレタン組成物、組成物A3を、

WITCOBOND A-100 20部 ;

WITCOBOND W-240 80部 ;

界面活性剤 (9部のSTANFAX 320、3部のSTANFAX 590及び3部のSTANFAX 318からなる) 15部 ;

ACUSOL 810A (粘度調整剤 / 増粘剤として) 8.5部 ; 並びに  
500nmセリア粒子 70部

を合することによって製造して、水性分散液を形成した。次いで、ポリウレタン分散液を約1時間放置して、粘度を約10,000cpsに安定化させた。次に、ポリウレタン分散液を、OAKESフローザーを用いて起泡させて、約970g/リットルの密度を有する泡を生成し、これをポリカーボネート基体に約1.5mmの厚さまで適用した。次いで、泡を70において30分間、125において30分間及び150において30分間硬化させて、約0.75~0.95g/cm<sup>3</sup>のフォーム密度を有する固定研磨材を含むフォーム生成物を形成した。

20

【0097】

#### 例 B 1

別の代表的なポリウレタン組成物、組成物B1を、

WITCOBOND A-100 40部 ;

WITCOBOND W-240 60部 ;

界面活性剤 (9部のSTANFAX 320、3部のSTANFAX 590及び3部のSTANFAX 318からなる) 15部 ;

ACUSOL 810A (粘度調整剤 / 増粘剤として) 8.5部 ; 並びに  
500nmセリア粒子 50部

を合することによって製造して、水性分散液を形成した。次いで、ポリウレタン分散液を約1時間放置して、粘度を約9660cpsに安定化させた。次に、ポリウレタン分散液を、OAKESフローザーを用いて起泡させて、約997g/リットルの密度を有する泡を生成し、これをポリカーボネート基体に約1.5mmの厚さまで適用した。次いで、泡を70において30分間、125において30分間及び150において30分間硬化させて、約0.75~0.95g/cm<sup>3</sup>の泡密度を有する固定研磨材を含むフォーム生成物を形成した。

30

40

【0098】

#### 例 B 2

別の代表的なポリウレタン組成物、組成物B2を、

WITCOBOND A-100 80部 ;

WITCOBOND W-240 20部 ;

界面活性剤 (9部のSTANFAX 320、3部のSTANFAX 590及び3部のSTANFAX 318からなる) 15部 ;

ACUSOL 810A (粘度調整剤 / 増粘剤として) 8.5部 ; 並びに  
1µmセリア粒子 100部

50



を合することによって製造して、水性分散液を形成した。次いで、ポリウレタン分散液を約 1 時間放置して、粘度を約 8 2 7 0 c p s に安定化させた。次に、ポリウレタン分散液を、O A K E S フローザーを用いて起泡させて、約 9 4 3 g / リットルの密度を有する泡を生成し、これをポリカーボネート基体に約 1 . 5 m m の厚さまで適用した。次いで、泡を 7 0 において 3 0 分間、1 2 5 において 3 0 分間及び 1 5 0 において 3 0 分間硬化させて、約 0 . 7 5 ~ 0 . 9 5 g / c m<sup>3</sup> の密度を有する固定研磨材を含んでなるフォーム生成物を形成した。

#### 【 0 0 9 9 】

前述の具体的な成分に関して、W I T C O B O N D A - 1 0 0 は脂肪族ウレタン / アクリルアロイの水性分散液であり、W I T C O B O N D W - 2 4 0 は脂肪族ウレタンの水性分散液であり、A C U S O L 8 1 0 A は陰イオン性アクリルコポリマーであり、S T A N F A X 3 1 8 は気泡安定剤として使用されるナトリウムスルホスクシニメートを含む陰イオン界面活性剤であり、S T A N F A X 3 2 0 は発泡剤として使用されるステアリン酸アンモニウムを含む陰イオン界面活性剤であり、S T A N F A X 5 1 9 は湿潤剤 / 浸透剤として使用されるジ - ( 2 - エチルヘキシル ) スルホスクシネートナトリウム塩を含む界面活性剤である。

#### 【 0 1 0 0 】

例 A 1 及び B 1 に対応する研磨材を、以下の表 I に示したように、更なる試験に供した。

#### 【 0 1 0 1 】

#### 【 表 1 】

表 I

パラメーター	例 A 1	例 B 1
ショアー A 硬度	7 8 . 2 ~ 8 4 . 4	7 9 . 1 ~ 8 8 . 6
5 p s i における圧縮率 (%)	2 . 0 3 ~ 3 . 6 3	2 . 0 0 ~ 4 . 0 9
5 p s i におけるリバウンド (%)	4 5 . 0 ~ 7 7 . 0	5 3 . 9 ~ 7 6 . 0
フォーム密度 (g / c m <sup>3</sup> )	0 . 7 9	0 . 7 6

#### 【 0 1 0 2 】

例 A 1、A 2、B 1 及び B 2 に従って製造した固定研磨材組成物のサンプルを用いて、水銀ボロシメトリー分析を含む、更なる特性決定試験を行った。水銀ボロシメトリー分析は、M i c r o m e r i t i c s A u t o p o r e I V 9 5 2 0 で行った。分析の前に、サンプルは室温において真空下でガス抜きして、材料の表面から全てのフィジオソープされた ( p h y s i o s o r b e d ) 種の大部分を除去し、次いで実質的に一定の面積基準を提供するのに役立つ長方形 ( 約 1 5 m m x 2 5 m m ) に切って、約 0 . 4 3 ~ 0 . 4 9 g のサンプルを生成した。

#### 【 0 1 0 3 】

試験条件は、0 . 4 1 p s i a の H g 充填圧、1 3 0 . 0 ° の H g 接触角、4 8 5 . 0 d y n e / c m の H g 表面張力、1 3 . 5 3 g / m l の H g 密度、5 分の排気時間、5 c c のバルブを有する小径針入度計 ( s m a l l b o r e p e n e t r o m e t e r ) ( 固体タイプ )、3 0 秒の平衡化時間、9 2 点圧力台 ( 浸入圧点 7 5 + 押出圧点 1 7 ) であり、機械的排気は 5 0 μ m H g 未満である。使用した圧力台は、0 . 5 ~ 6 0 , 0 0 0 p s i a の l o g スケールで圧力の均等増加分布を生じるようにした。

#### 【 0 1 0 4 】

試験中に、圧力を最初の真空から最高約 6 0 , 0 0 0 p s i a まで少しずつ増加させる

と、Hg がいっそう小さい気孔に押し込まれる。総浸入容量、中央値孔径 (median pore diameter) (容積) 及び嵩密度を含む Hg ポロシメトリーのデータが、この機器に関しては < 3 % RSD (相対標準偏差) の精度で得られる。

【0105】

直径 0.003 ~ 400  $\mu\text{m}$  (計算圧力範囲 0.5 ~ 60,000 psia) の気孔寸法を示す Hg ポロシメトリーのデータに関する最初の未修正結果を表 II に要約する。

【0106】

【表 2】

表II

サンプル	中央値孔径 (容積) $\mu\text{m}$	嵩密度 $\text{g}/\text{ml}$	見掛け (骨格) 密度 $\text{g}/\text{ml}$	気孔率 (%)
A 1	94.5036	0.8687	1.3765	36.8895
A 2	44.9445	0.9774	1.3566	27.9543
B 1	94.2876	0.8481	1.3354	36.4905
B 2	54.9848	0.9462	1.3312	28.9205

10

20

【0107】

Hg ポロシメトリーは、総気孔率のバルク分析であり、間隙 (空隙) 充填 (見掛け密度) は、Hg が低充填圧でサンプルの断片又は粒子の間を押し分けて進んでいる間に生じ得る。典型的に、これは、小さい網目のある又は粉末の材料の場合にのみ問題であり、これらのサンプルに関しては起こっていないようである。

【0108】

しかし、サンプルはポリウレタン / ポリカーボネート材料であるので、サンプルの圧縮の結果として Hg ポロシメトリー測定時に見掛けの浸入が若干あるであろう (Hg 充填圧の増加に伴うポリマーの圧縮による Hg 充填)。このため、粒子内気孔容積 (マクロポアによって生じる実際の気孔充填) を、見掛け気孔容積 (サンプルの圧縮によって生じる見掛けの気孔充填) から差し引いて、実際の気孔容積を測定しなければならない。この測定の実施によって、直径 5 ~ 400  $\mu\text{m}$  (0.5 ~ 35 psia の計算圧力範囲に対して) の気孔寸法を示す、表 III に要約したデータが得られた。

30

【0109】

【表 3】

表III

サンプル	中央値孔径 (容積) $\mu\text{m}$	嵩密度 $\text{g}/\text{ml}$	見掛け (骨格) 密度 $\text{g}/\text{ml}$	気孔率 (%)
A 1	98.4307	0.8687	1.2925	32.7868
A 2	49.5243	0.9774	1.2738	23.2691
B 1	102.0095	0.8481	1.2562	32.4893
B 2	58.1107	0.9462	1.2521	24.4332

40

【0110】

修正データの精度を、サンプル総気孔面積 (Hg ポロシメトリーを用いて測定) を < 0

50

・  $0.5 \text{ m}^2 / \text{g}$  のその測定 B . E . T . ( Bruner , Emmett , 及び Te l l e r ) 表面積 ( クリプトン吸収によって測定 ) と比較することによって確認した。試験サンプルに関する気孔率のデータを図 4 C のグラフで示す。

#### 【 0 1 1 1 】

図 5 A ~ 5 C は、種々の pH を有するキャリヤ液体で湿潤された本発明の代表的組成物 A 1 に係る固定研磨パッドのコンディショニングからの廃液の粒度分布を示すグラフである、4 から 9 へ pH が対応してシフトされた図 5 A のグラフと図 5 C のグラフとの比較は、コンディショニング・プロセスによって生成されている現場生成 ( i n s i t u ) スラリー内の放出研磨 ( セリア ) 粒子の濃度の増加に反映されている。図 5 B は、pH 7 のキャリヤ液体を用いたセリア粒子の放出を示すが、濃度は pH 9 において達成された濃度より低い。

10

#### 【 0 1 1 2 】

前記ポリウレタン分散液を代表的組成物 A 1 及び B 2 と共に用いて、サンプル平坦化パッドを製造した。次いで、これらの 2 つのポリウレタン分散液を、起泡剤として空気を用いて起泡させて、約  $850 \sim 1100 \text{ g} / \text{リットル}$  の密度を有するポリウレタンの泡を生成した。次に、厚さが約  $1 \sim 2 \text{ mm}$  の泡の層を、ポリカーボネートシートの基体に塗布した。次いで、泡の層を 70 において 30 分間、125 において 30 分間、150 において 30 分間硬化させて、開口表面構造を含む連続起泡構造及び約  $0.7 \sim 0.9 \text{ g} / \text{cm}^3$  の密度を有する固定研磨ポリウレタンフォームが上塗りされた複合材料を生成した。

20

#### 【 0 1 1 3 】

次に、ポリウレタン分散液 A 1 から形成された固定研磨ポリウレタンフォーム層を有する複合構造の、約  $4" \times 4"$  ( 約  $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$  ) の試験平坦化パッドを、硬化された固定研磨ポリマー組成物から切り取った。次いで、この試験平坦化パッドを CMP 装置に取り付け、これを用いて Cu、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$  又は  $\text{SiC}$  の均一表面層を有する一連の 2 インチ (  $5 \text{ cm}$  ) ウェーハを研磨して、これらの種々の材料上におけるパッドの摩擦係数 ( COF ) を評価した。

#### 【 0 1 1 4 】

これらの具体例に使用した CMP 装置は、 $2 \sim 4 \text{ psi}$  の荷重において  $60 \sim 200 \text{ rpm}$  のウェーハ及びプラテン回転速度を提供した。サンプルパッドを、プラテンに取り付けられた SUBA - IV ( R o d e l ) 発泡ポリマー層に取り付けた。 $2 \text{ psi}$  の荷重が適用されて  $60 \text{ rpm}$  で回転する 3 M ダイヤモンドディスク 0190 - 77499 3 M 49860 - 6 100203 コンディショニングディスクを用いた連続現場 ( i n s i t u ) ダイヤモンドコンディショニングを用いて、この評価の間にサンプル平坦化パッドの研磨面から研磨粒子及びポリマー粒子を放出させた。研磨操作に関する荷重は  $120 \text{ rpm}$  において  $4 \text{ psi}$  であった。この評価の開始前には、サンプル平坦化パッドにブレイクイン・コンディショニングを適用しなかった。

30

#### 【 0 1 1 5 】

##### 摩擦係数の評価

CMP 装置はまた、平坦化プロセス時にキャリヤ液体 / 湿潤液として使用するために DI 水 ( pH 7 )、酸性緩衝溶液 ( pH 4 ) 又は塩基性緩衝液 ( pH 9 ) を平坦化パッドに手選択的に適用した。図 8 のデータに示すように、種々の表面層のそれぞれに関して DI 水キャリヤ液体  $50 \text{ ml} / \text{分}$  を用いた場合の摩擦係数 ( COF ) は、試験中 ( 約 600 秒間 ) 実質的に一定であり続け、各材料は、約  $0.32 \sim 0.45$  の特有の COF を示した。

40

#### 【 0 1 1 6 】

代表的 A 1 ポリウレタン分散液を用いて製造した固定研磨ポリウレタンフォームの層を有するサンプル平坦化パッドを用いて、第 2 の COF 評価を行った。 $\text{SiO}_2$  ウェーハを用いて、これらのサンプル平坦化パッドを使用して、実質的に連続的な現場 ( i n s i t u ) コンディショニング、従来の「ブレイクイン」コンディショニング、即ち、研磨ブ

50

ロセス中に継続的なコンディショニングを行わない初期コンディショニングを行いながら、また、研磨プロセス前または研磨プロセス中に研磨面のコンディショニングを行わずに、ウェーハを研磨した。図9のデータによって示されるように、現場 ( i n s i t u ) コンディショニングは、試験の間中、C O Rを維持し又は改良した、しかし、プレコンディショニングされた平坦化パッドに関する結果は、若干の初期改良を示したが、試験の間中、C O Fを継続的に減少させた。コンディショニングしなかった平坦化パッドは、最も低い出発C O Fを示し、それはまた、試験の間中、減少し続け、プレコンディショニングした平坦化パッドよりもさらに低いC O F値を示した。

#### 【0117】

##### 熱S i O<sub>2</sub>層のCMP

次に、前記例A1及びB2に示したポリウレタン分散液を用いて製造したサンプル平坦化パッドを用いて、材料除去速度の評価を行った。この個々の評価は、熱S i O<sub>2</sub>ウェーハを用いて、約4 p s iの荷重下で研磨面にD . I . 水キャリア液体50 m l /分を適用しながら、60、120及び200 r p mの回転速度で行った。この評価の間中、研磨面は、2 p s iの荷重を適用しながら、60 r p mで回転する前記の3 Mディスクを用いて実質的に連続的にコンディショニングした。現場 ( i n s i t u ) コンディショニングを用いたサンプル平坦化パッドに関する平均材料除去速度値は、r p mと実質的な直線関係を示した。この実験データを図10に示す。

#### 【0118】

前記の代表例A1に記載したポリウレタン分散液を用いて製造した平坦化パッドの材料除去速度をさらに、熱S i O<sub>2</sub>ウェーハを用いて、研磨面にD I 水キャリア液体50 m l /分を適用しながら120 r p mで評価して、2 p s iの荷重を適用しながら60 r p mで回転する前記3 Mディスクを用いた現場 ( i n s i t u ) コンディショニングの効果、コンディショニングをしない効果、又はブレークイン・コンディショニングの効果と比較した。図11のデータに示すように、現場 ( i n s i t u ) コンディショニングの場合の除去速度は、現場 ( i n s i t u ) コンディショニングせずに同一平坦化パッド組成物を用いて達成された材料除去速度よりも約10倍速かった。

#### 【0119】

##### P E T E O S 層のCMP

次に、前記の代表例A2及びB1に記載したポリウレタン分散液を用いて、サンプル平坦化パッドを製造し、P E T E O S ( プラズマ支援T E O S ) 層を有するウェーハに対する材料除去速度について評価した。P E T E O S 材料除去速度は、パッド表面に50 m l /分のキャリア液体 ( p H 7 ) を適用しつつ、60 r p m及び20 p s iで前記3 Mディスクを用いながら、種々の荷重圧力及びr p mにおいてA2組成物平坦化パッドを用いて評価した。集めたデータを図12に示す。これらのデータは、荷重圧力の増加に伴う、材料除去速度の予期された増加と、場合によってはハイドロプレーニングによる、高い方のr p m値における材料除去速度曲線のフラット化を示している。また、線幅が10 ~ 500 μ mのパターン化ウェーハからのP E T E O Sに関する材料除去速度を、パッド表面にキャリア液体 ( p H 7 ) を50 m l /分を適用ながら60 r p m及び2 p s iで前記3 Mディスクを用いて、ポリウレタン分散液A2から製造したサンプル平坦化パッドを用いて評価した。集めたデータを図13に示す。

#### 【0120】

P E T E O S 層に関する除去速度を、60 r p m及び2 p s iにおいて前記3 Mディスクを用いて現場 ( i n s i t u ) でコンディショニングしながら、120 r p m及び荷重4 p s iでA2組成物平坦化パッドを用いて評価した。しかし、この実験では、キャリア液体50 m l /分を、パッド表面への適用時に、p H 4、7又は9を有するように調整した。集めたデータを図14に示す。これは、酸性及び塩基性キャリア液体の場合の除去速度の劇的低下を示し、酸性キャリア液体が最も劇的な低下を示している。酸性キャリア液体の場合のP E T E O S 層の除去速度がこのように低下することを考慮に入れて、線幅が10 ~ 500 μ mのパターン化P E T E O S ウェーハを用い、p H 7及びp H 4のキャ

10

20

30

40

50

リヤ液体を用いて、更なる試験を行った。集めたデータを図 15 に示す。この図は、狭い線幅を用いるほど、選択性が一般的に増加することを示している。

#### 【0121】

##### 酸化物CMP法のpH制御

次に、pH7及びpH4のキャリア液体を用いて60rpm及び2psiで前記の3Mディスクを用いて現場(in situ)コンディショニングしながら、ポリウレタン分散液A2から製造したサンプル平坦化パッドを200rpm及び荷重2~4psiで用いて、2工程CMP法の実行可能性を評価した。パターン化PETEOSウェーハは、最初にpH7のキャリア液体を用いて20分間平坦化した。次いで、ウェーハを清浄にし、それらの表面プロフィールを評価した。次に、ウェーハをCMP装置に戻し、pH4のキャリア液体を用いて、更に10分間平坦化した。ウェーハを再び清浄にし、それらの表面プロフィールを評価した。

10

#### 【0122】

図16の段差プロフィール曲線に示すように、ウェーハの特徴形状及び段差は、第2の平坦化プロセスによって本質的には影響されなかった。このことは、キャリア液体のpHの単純なシフトが材料除去を効果的に停止させたことを示している。この結果に基づき、キャリア液体又は湿潤液のpH制御は、CMP法の別の有効な制御手段を提供する。セリアを基材とする固定研磨材に関しては、約5~8のpH範囲内においてより速い材料除去速度が達成され、これより高いpH及びこれより低いpHにおいては材料除去速度の低下が示される。

20

#### 【0123】

pHを用いて材料除去速度を制御する方法は、セリア以外の研磨材組成物にも拡張することができる。詳細には、例えばシリカを用いた固定研磨材に関しては、約5~12のpH範囲内でより速い材料除去速度が達成され、これより高いpH値及びこれより低いpH値においては材料除去速度の低下を示すことが予想される。同様に、例えば、アルミナを用いた固定研磨材に関しては、約2~7のpH範囲内においてより速い材料除去速度が達成され、これより高いpH値では材料除去速度の低下が示されることが予想される。

#### 【0124】

##### 窒化物/酸化物選択性

本発明に係る平坦化パッドの窒化物/酸化物選択性もまた、前記ポリウレタン分散液A1及びB2から製造されたサンプル平坦化パッドを用いて評価した。60rpm及び2psiにおいて前記3Mディスクを用いてコンディショニングされた研磨面に中性(pH7)のキャリア液体又は湿潤液を50ml/分適用しながら、約4psiの荷重を用いて種々のrpmで前記CMP装置について、熱酸化物( $\text{SiO}_2$ )及び窒化珪素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )に関する除去速度を評価した。集められたデータを図17に示す。これは、両方の平坦化パッド組成物に関してrpmが高いほど高い酸化物選択性及び窒化物層上において達成される、rpmとは比較的に無関係の材料除去速度を示している。

30

#### 【0125】

##### 銅層のCMP

サンプル平坦化パッドを、例示組成物A3と共に前記ポリウレタン分散液を用いて製造した。次いで、このポリウレタン分散液を、起泡剤として空気を用いて起泡させて、約850~1100g/リットルの密度を有するポリウレタン泡を生成した。次に、約1~約2mmの厚さを有する泡の層を、ポリカーボネートシートの基体に適用した。次いで、泡の層を70において30分間、125において30分間、150において30分間硬化させて、開口表面構造を含む連続起泡構造を有し且つ密度が約0.7~0.9g/m<sup>3</sup>の固定研磨ポリウレタンフォームで表面上塗りされた複合構造を形成した。

40

#### 【0126】

次いで、ポリウレタン分散液A3から形成された固定研磨ポリウレタンフォーム層を有する複合構造の約4"×4" (約10cm×10cm)の試験平坦化パッドを、硬化された固定研磨ポリマー組成物から切り取った。次に、これらの試験平坦化パッドをCMP装

50

置上に取り付け、これを用いて、窒化タンタル（T a N）のバリア層上にC uの層を有する一連の2インチ（5 c m）ウェーハを研磨して、材料除去速度及び選択性を評価した。評価にはT a Nを用いたが、窒化チタン（T i N）又はタングステン（W）化合物のような他の層も、バリア層としての第1金属層の下に用いることができる。

#### 【0127】

この代表例において使用したCMP装置は、2～4 p s iの荷重において60～200 r p mのウェーハ及びプラテン回転速度を提供した。サンプルパッドを、プラテンに取り付けられたS U B A - I V（R o d e l）発泡ポリマー層上に取り付けた。2 p s iの荷重を適用しながら60 r p mで回転する3 Mダイヤモンドディスク0190-77499 3 M 49860-6 100203コンディショニングディスクを用いた連続現場（i n s i t u）ダイヤモンド・コンディショニングを用いて、この評価の間じゅう、サンプル平坦化パッドの研磨面から研磨粒子及びポリマー粒子を放出した。研磨操作の荷重は、60、120及び200 r p mにおいて4 p s iであった。この評価の開始前には、サンプル平坦化パッドにブレークイン・コンディショニングを適用しなかった。

#### 【0128】

CMP装置はまた、3重量%過酸化水素を酸化剤として含むキャリア液体又はD I水（p H 7）を20 m l / 分の速度で選択的に適用する。以下の表I Vのデータに示すように、本発明に係る固定研磨パッドのこの具体的実施態様は、目標とする材料層、銅及びT a Nバリア層の間における優れた選択性を保持しながら、優れた材料除去速度を提供した。以下の表I Vのデータにさらに示されるように、酸化溶液からD I水すすぎへのキャリア液体の切り替えは、C u層を除去するCMP法の能力を劇的に低下させるのに十分なものであった。

#### 【0129】

#### 【表4】

表IV

サンプル	R P M	銅除去速度 Å/分	選択率 C u / T a N	C u 除去速度 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / D I
1	60	872	10	75
2	120	1160	9	6
3	200	1500	6	8

#### 【0130】

本発明の原理及び操作様式を、いくつかの代表的及び好ましい実施態様に関して前述した。しかし、添付した「特許請求の範囲」において規定した本発明の範囲から逸脱しないならば、上に具体的に図示し且つ記載した以外の方法で本発明を実施できることを留意されたい。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0131】

【図1 A】本発明の代表的実施態様に係る連続処理段階における、凸状パターンを示す半導体基板の横断面図である。

【図1 B】本発明の代表的実施態様に係る連続処理段階における、パターン上に形成された材料層を示す半導体基板の横断面図である。

【図1 C】本発明の代表的実施態様に係る連続処理段階における、平坦化基板を示す半導体基板の横断面図である。

【図2 A】本発明の代表的実施態様に従って平坦化パッドを用いて基板を平坦化するのに

使用できる平坦化装置の平面図。

【図 2 B】本発明の代表的実施態様に従って平坦化パッドを用いて基板を平坦化するのに使用できる平坦化装置の側面図である。

【図 3 A】本発明の代表的実施態様に係る固定研磨材組成物にほぼ相当する横断面図である。

【図 3 B】パッド表面のコンディショニングがなされなかった、本発明の代表的に実施態様に係る平坦化パッドの一部にほぼ相当する横断面図である。

【図 3 C】パッド表面がコンディショニングされた、本発明の代表的実施態様に係る平坦化パッドの一部にほぼ相当する横断面図である。

【図 4 A】本発明の代表的実施態様に従って製造された固定研磨材の図面に、代る S E M 顕微鏡写真である。 10

【図 4 B】本発明の代表的実施態様に従って製造された固定研磨材の図面に、代る S E M 顕微鏡写真である。

【図 4 C】本発明の代表的実施態様に関する測定された孔径分布を示すグラフである。

【図 5 A】種々の pH を有するキャリア液体で湿潤された、本発明の代表的実施態様に係る固定研磨パッドのコンディショニングからの廃液の粒度分布を示すグラフである。

【図 5 B】種々の pH を有するキャリア液体で湿潤された、本発明の代表的実施態様に係る固定研磨パッドのコンディショニングからの廃液の粒度分布を示すグラフである。

【図 5 C】種々の pH を有するキャリア液体で湿潤された、本発明の代表的実施態様に係る固定研磨パッドのコンディショニングからの廃液の粒度分布を示すグラフである。 20

【図 6 A】従来の C M P 法と本発明の代表的実施態様に係る C M P 法とを比較する横断面図である。

【図 6 B】従来の C M P 法と本発明の代表的実施態様に係る C M P 法とを比較する横断面図である。

【図 7 A】本発明の代表的実施態様に従って固定研磨パッドのコンディショニングによって製造された粒子組成物の並びを示す S E M 顕微鏡写真である。

【図 7 B】本発明の代表的実施態様に従って固定研磨パッドのコンディショニングによって製造された粒子組成物の並びを示す S E M 顕微鏡写真である。

【図 7 C】本発明の代表的実施態様に従って固定研磨パッドのコンディショニングによって製造された粒子組成物の並びを示す S E M 顕微鏡写真である。 30

【図 7 D】本発明の代表的実施態様に従って固定研磨パッドのコンディショニングによって製造された粒子組成物の並びを示す S E M 顕微鏡写真である。

【図 8】本発明の代表的実施態様に係る平坦化パッドを用いた種々の材料に関する摩擦係数の評価を示すグラフである。

【図 9】種々の平坦化パッドコンディショニング法を用いた二酸化珪素ウェーハ上の摩擦係数への影響を示すグラフである。

【図 10】本発明の代表的実施態様に係る平坦化パッド及び方法を用いた、種々の r p m における二酸化珪素層に関する除去速度を示すグラフである。

【図 11】現場コンディショニングを行った場及び行わない場合の本発明の代表的実施態様に係る平坦化パッドを用いた二酸化珪素層に関する除去速度を示すグラフである。 40

【図 12】本発明の代表的実施態様に係る平坦化パッドを用いた P E T E O S 層に関する除去速度を示すグラフである。

【図 13】本発明の代表的実施態様に係る平坦化パッドを用いた、種々の線幅を有するウェーハからの P E T E O S 層の除去速度を示すグラフである。

【図 14】種々の pH のキャリア液体を用い、本発明の代表的実施態様に係る平坦化パッドを用いた P E T E O S 層の除去速度を示すグラフである。

【図 15】種々の pH のキャリア液体を用い、本発明の代表的実施態様に係る平坦化パッドを用いた、種々の線幅を有するウェーハからの P E T E O S 層の除去速度を示すグラフである。

【図 16】2 段平坦化プロセスを用い、本発明の代表的実施態様に係る平坦化パッドを用 50

いたパターン化ウェーハからのP E T E O S層の平坦化を示す1組のグラフである。

【図17】本発明の代表的実施態様に係る平坦化パッドを用いた二酸化珪素及び窒化珪素層に関する相対的除去速度を示すグラフである。

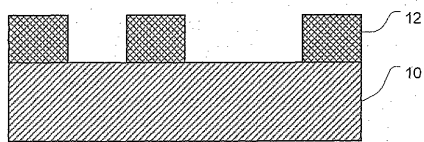


FIG. 1A

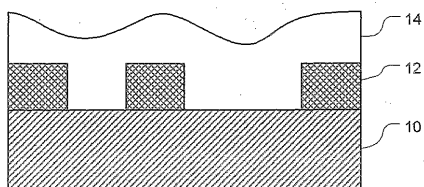


FIG. 1B

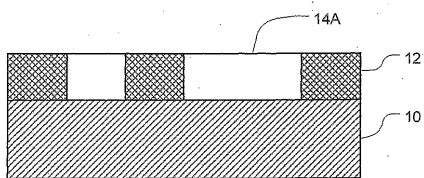


FIG. 1C

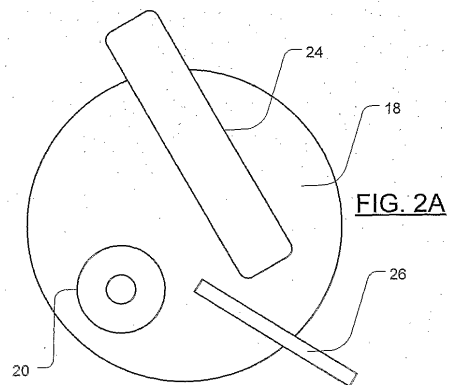


FIG. 2A

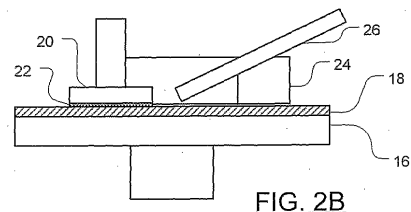


FIG. 2B



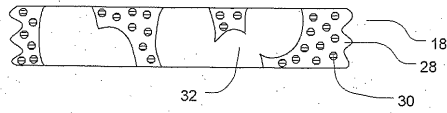


FIG. 3A

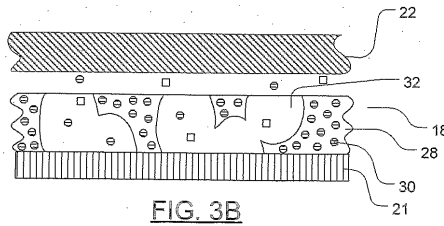


FIG. 3B

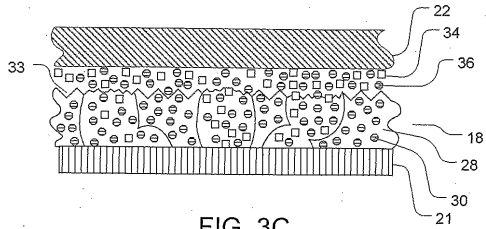


FIG. 3C

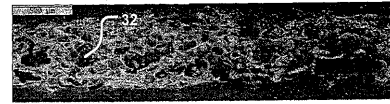


FIG. 4A

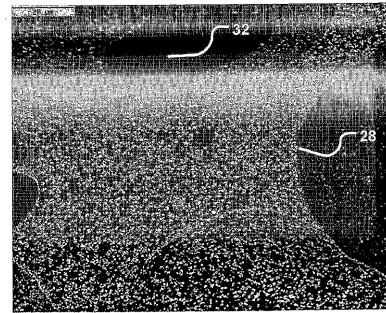


FIG. 4B

【図 4 C】

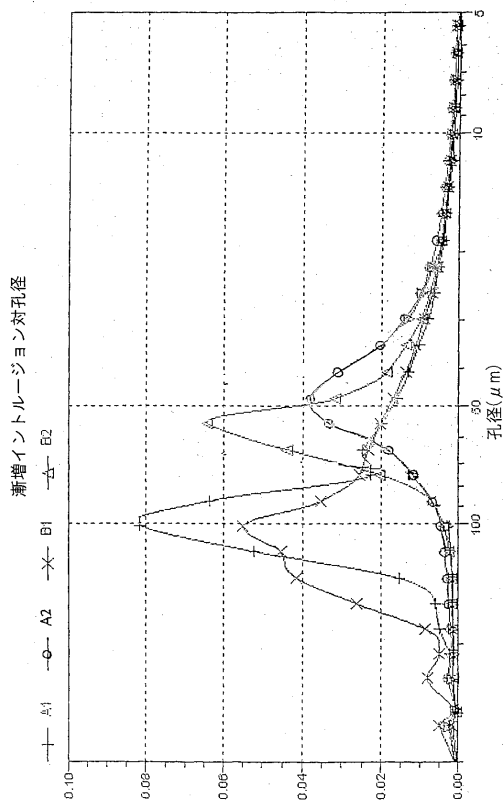


FIG. 4C

【図 5 A】

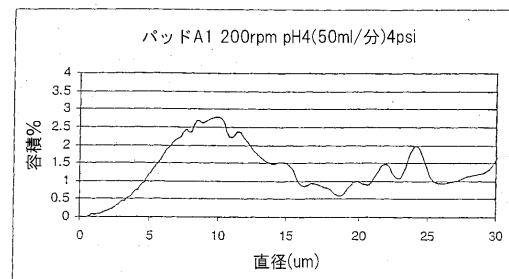


FIG. 5A

【図 5 B】

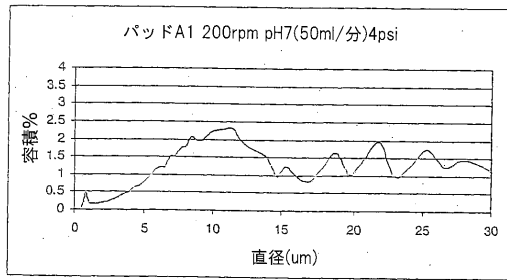


FIG. 5B

【図 5 C】

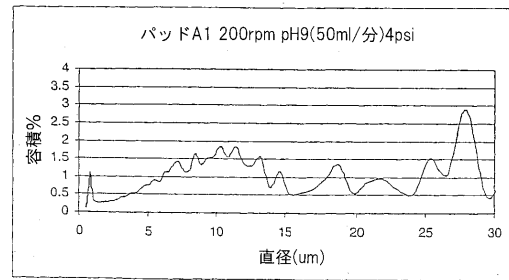


FIG. 5C

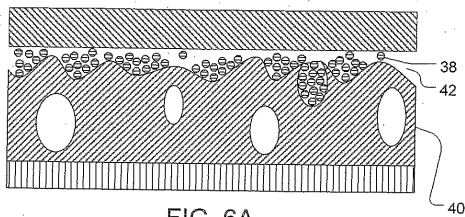


FIG. 6A

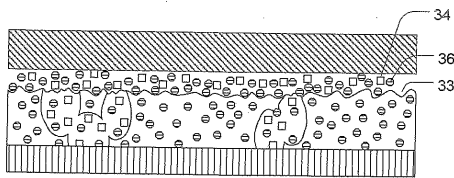


FIG. 6B

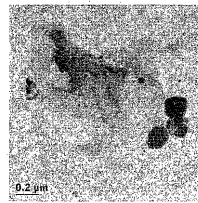


FIG. 7A

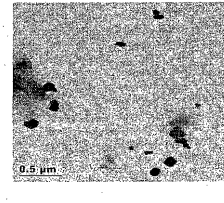


FIG. 7B

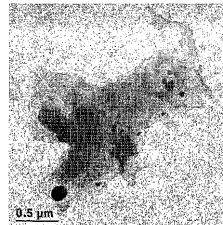


FIG. 7C

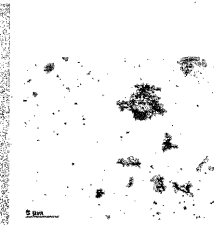
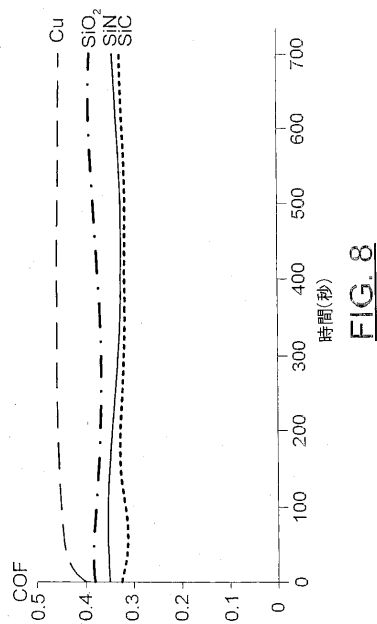


FIG. 7D

【図 8】



【図 9】

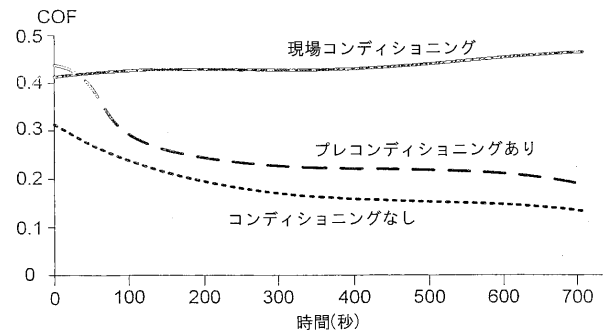


FIG. 9

【図 10】

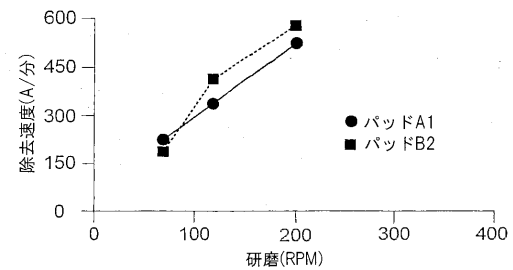


FIG. 10

【図 11】

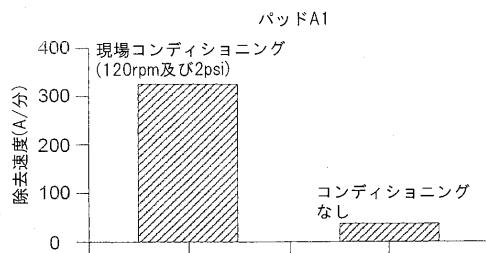


FIG. 11

【図 13】

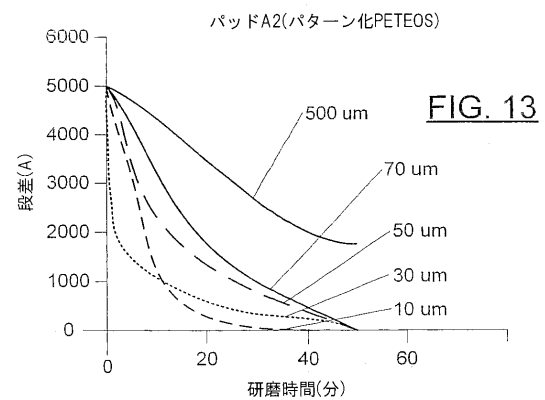


FIG. 13

【図 12】

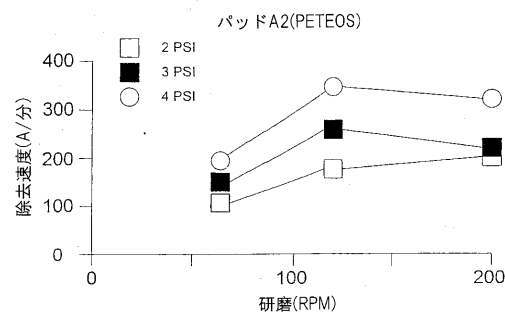


FIG. 12

【図 14】

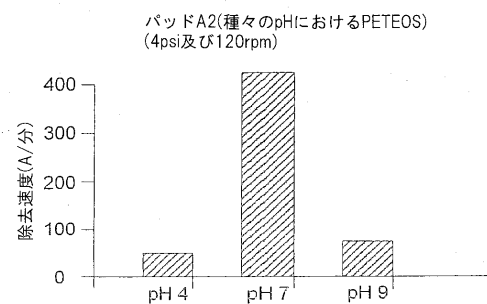


FIG. 14

【図 15】

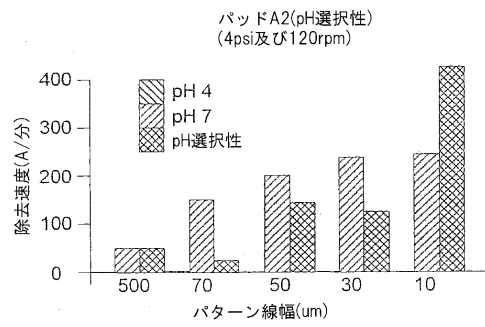


FIG. 15

【図 16】

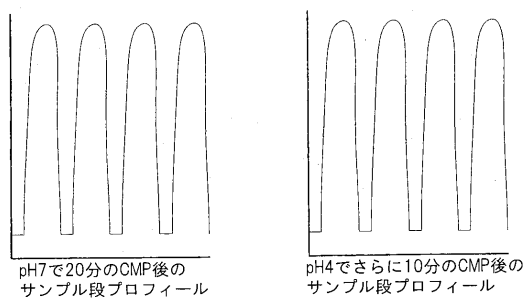


FIG. 16

【図 17】

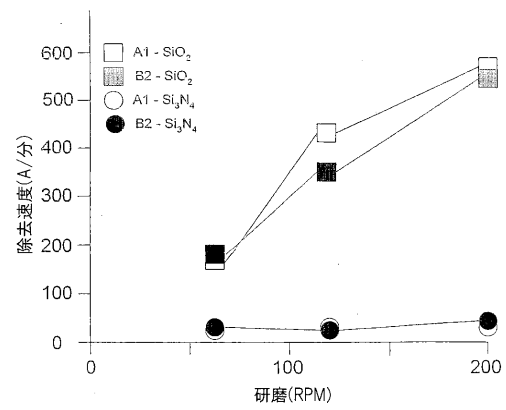


FIG. 17

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B24B37/04		International Application No. PCT/US2004/004987
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B24B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 069 080 A (LEVERING JR RICHARD M ET AL) 30 May 2000 (2000-05-30)	1-22, 29-32, 37,38
Y	column 1, line 52 - line 67; claim 13  column 3 column 5, line 32 - line 62	23-28, 33-36
Y	EP 0 777 266 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 4 June 1997 (1997-06-04) column 16, line 26 - line 37	23-28
Y	US 3 436 286 A (LANGE HERBERT) 1 April 1969 (1969-04-01) column 4, line 20 - column 5, line 15; claims 6,8	33-36
----- -/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  19 July 2004		Date of mailing of the international search report  27/07/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Do Huu Duc, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US2004/004987

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 514 301 B1 (LOMBARDO BRIAN) 4 February 2003 (2003-02-04) column 2, line 6 - line 13	1
A	US 6 390 890 B1 (MOLNAR CHARLES J) 21 May 2002 (2002-05-21) column 10, line 35 - line 65; figure 4	2
A	US 2002/052064 A1 (ERK HENRY F ET AL) 2 May 2002 (2002-05-02) paragraph '85.86!	23-26

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US2004/004987

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date			
US 6069080	A	30-05-2000	US 6099394 A	08-08-2000			
			US 6022264 A	08-02-2000			
			US 5578362 A	26-11-1996			
			CN 1277572 T	20-12-2000			
			EP 1035945 A1	20-09-2000			
			JP 2001522729 T	20-11-2001			
			TW 412462 B	21-11-2000			
			WO 9924218 A1	20-05-1999			
			US 6337281 B1	08-01-2002			
			US 2002098702 A1	25-07-2002			
			US 6375559 B1	23-04-2002			
			US 6245679 B1	12-06-2001			
			US 6210525 B1	03-04-2001			
			US 6488570 B1	03-12-2002			
			US 2002020495 A1	21-02-2002			
			US 2001036798 A1	01-11-2001			
			US 6099954 A	08-08-2000			
			US 6419556 B1	16-07-2002			
			US 2003068960 A1	10-04-2003			
			US 6439989 B1	27-08-2002			
			US 5900164 A	04-05-1999			
			AU 4798493 A	15-03-1994			
			CN 1082567 A ,B	23-02-1994			
			DE 69319435 D1	06-08-1998			
			DE 69319435 T2	25-02-1999			
			DE 69332490 D1	19-12-2002			
			DE 69332490 T2	25-09-2003			
			EP 0656031 A1	07-06-1995			
			EP 0829328 A2	18-03-1998			
			JP 3013105 B2	28-02-2000			
			JP 8500622 T	23-01-1996			
			KR 191227 B1	15-06-1999			
			SG 43335 A1	17-10-1997			
			WO 9404599 A1	03-03-1994			
			EP 0777266	A	04-06-1997	JP 3230986 B2	19-11-2001
						JP 9199455 A	31-07-1997
						CN 1156326 A ,B	06-08-1997
						CN 1161998 A ,B	15-10-1997
						DE 69619197 D1	21-03-2002
						DE 69619197 T2	26-09-2002
DE 69619207 D1	21-03-2002						
DE 69619207 T2	19-09-2002						
EP 0777266 A1	04-06-1997						
EP 0773269 A2	14-05-1997						
JP 3514908 B2	05-04-2004						
JP 9194823 A	29-07-1997						
KR 259936 B1	15-06-2000						
TW 438871 B	07-06-2001						
TW 428225 B	01-04-2001						
US 5861054 A	19-01-1999						
US 6069083 A	30-05-2000						
US 3436286	A	01-04-1969	DE 1219764 B	23-06-1966			
			DE 1216651 B	12-05-1966			
			CH 440907 A	31-07-1967			
			CH 440908 A	31-07-1967			
			FR 1389835 A	19-02-1965			

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2004/004987

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3436286	A	FR 1389877 A	19-02-1965
		GB 987556 A	31-03-1965
		GB 987971 A	31-03-1965
		NL 301526 A	
		NL 301665 A	
US 6514301	B1	04-02-2003	US 2003148722 A1
			07-08-2003
US 6390890	B1	21-05-2002	US 2001027018 A1
			04-10-2001
			US 6634927 B1
			21-10-2003
			US 2002002026 A1
			03-01-2002
			US 6641463 B1
			04-11-2003
US 2002052064	A1	02-05-2002	CN 1460043 T
			03-12-2003
			EP 1325514 A2
			09-07-2003
			JP 2004507085 T
			04-03-2004
			TW 546724 B
			11-08-2003
			WO 0215247 A2
			21-02-2002



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 L 21/304 6 2 2 D

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 バリジェパリ, スドハカール

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 4 0, ミッドランド, フォックスボーロ コート 6 0 0 9

(72)発明者 アルドリッチ, デール ジェイ.

アメリカ合衆国, テキサス 7 7 5 6 6, レイク ジャクソン, チェリーウッド ドライブ 2 0 6

(72)発明者 グライアー, ローラ エー.

アメリカ合衆国, テキサス 7 7 4 2 2, ブラゾリア, 2 7 8 0 シーアール 3 4 4

F ターム(参考) 3C047 AA34 BB01 FF03 FF08

3C058 AA02 AA07 AA09 AA19 CB01 CB03 DA12 DA17