

(43) 国際公開日
2006 年 6 月 8 日 (08.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/059627 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) B24B 37/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/021963
- (22) 国際出願日: 2005 年 11 月 30 日 (30.11.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-348577 2004 年 12 月 1 日 (01.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 太田 亮 (OHTA, Ryo) [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 中川路 孝行 (NAKAKAWAJI, Takayuki) [JP/JP];

〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 芦沢 寅之助 (ASHIZAWA, Toranosuke) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 小山 直之 (KOYAMA, Naoyuki) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社 総合研究所内 Ibaraki (JP).

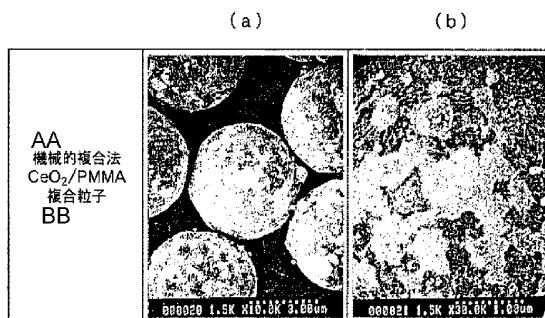
(74) 代理人: 特許業務法人 日東国際特許事務所 (NITTO INTERNATIONAL PATENT OFFICE P.P.C.); 〒1040033 東京都中央区新川一丁目 3 番 3 号第 1 7 荒井ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,

[続葉有]

(54) Title: SLURRY FOR CHEMICAL MECHANICAL POLISHING, COMPOSITE PARTICLE HAVING INORGANIC PARTICLE COATING, METHOD FOR PREPARATION THEREOF, CHEMICAL MECHANICAL POLISHING METHOD AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 化学機械研磨用スラリー、無機粒子被覆型複合粒子、その製造方法、化学機械研磨方法及び電子デバイスの製造方法



AA- MECHANICAL COMPOUNDING METHOD
BB- COMPOSITE PARTICLES

(57) Abstract: A slurry for chemical mechanical polishing which is composed of abrasive grains (A), water (B) and a water-soluble organic compound (C), characterized in that, as the abrasive grains (A), use is made of composite particles having an inorganic particle coating prepared by applying a pressuring force and a shearing force to a mixed powder prepared from organic base particles and inorganic particles, to thereby bind inorganic particles to the surface of the above organic base particles; a method for producing the above slurry for chemical mechanical polishing; a chemical mechanical polishing method; and a method for manufacturing an electronic device.

(57) 要約: 砥粒 (A) と、水 (B) と、水溶性有機化合物 (C) とから構成される化学機械研磨用スラリーにおいて、砥粒 (A) として有機母粒子と無機粒子との混合粉体に加圧力とせん断力とを付与して前記有機母粒子の表面に結合させて生成される無機粒子被覆型複合粒子を用いることを特徴とする化学機械研磨用スラリー。本発明は、無機粒子被覆型複合粒子、その製造方法、化学機械研磨方法及び電子デバイスの製造方法を開示する。



WO 2006/059627 A1



MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

化学機械研磨用スラリー、無機粒子被覆型複合粒子、その製造方法、化学機械研磨方法及び電子デバイスの製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、化学機械研磨用スラリー、無機粒子被覆型複合粒子、その製造方法、化学機械研磨方法及び電子デバイスの製造方法に関し、特に半導体デバイス等の電子デバイスの製造プロセス中の化学機械研磨(CMP)工程に適用されるCMP用スラリーに関し、被研磨材に対するスクラッチの低減及び高速研磨による加工能率向上に関する。

背景技術

- [0002] 近年の半導体デバイスの微細化と多層配線化に伴い、素子分離法はLOCOS(Local Oxidation of Silicon)技術から高集積化が可能なSTI(Shallow Trench Isolation)技術へと移行している。化学機械研磨(Chemical Mechanical Polishing;以下CMPと略す)はSTI技術に大きく貢献しており、単に加工能率や平坦性のみならず、異なる材料の研磨選択性、スラリーの洗浄性、取扱い易さ等も要求される。一般的なCMP用スラリーはコロイダルシリカ(酸化珪素 SiO_2)やフュームドシリカ砥粒をアルカリベースの溶液に分散し、シリカによる機械的研磨と同時に化学的なエッチング効果を用いて研磨している。しかし、平坦性やスクラッチ性及び研磨の終点管理等で問題も多い。一方、セリア(酸化セリウム CeO_2)砥粒は層間絶縁膜(酸化珪素)に対する研磨能力が優れることからアルカリ溶媒によるエッチング作用を必要とせず、使用済スラリーの廃棄性が良く、低スクラッチ性であり、かつ粒度分布を厳しく管理しなくとも良い等の利点も多い。
- [0003] 最先端半導体デバイス製造工程では更なる低スクラッチ性が要求されていることから砥粒を微細化する傾向にあり、そのため研磨加工能率が低下している問題がある。これを改善する手法の一つとして、CMPスラリー用の砥粒として複合粒子を用いる手法が提案されている(特許文献1)。これは弾性を持つ有機母粒子にスクラッチを発生させ難い微細化された無機粒子を複合化(無機粒子被覆型複合粒子)すること

で、低スクラッチ性を得ると共に、研磨速度も維持できるというものである。一般的な無機粒子被覆型複合粒子は湿式の複合化方法であり、有機粒子と無機粒子のゼータ電位をpH調整によって逆符号とし、静電的に複合粒子を作製して砥粒に用いる方法である。

[0004] しかし、静電的に複合化されているため有機粒子に対する無機粒子の接着強度が弱く、研磨過程で無機粒子が脱落してしまい十分な研磨速度を維持できない問題がある。更には研磨面の平坦化剤としてアニオン系水溶性有機化合物を添加すると粒子間の静電作用が弱まり、複合化が外れてしまう問題がある。また、有機粒子と無機粒子との混合物を砥粒として用いる方法も提案されているが(特許文献2)、複合化されていない有機粒子が研磨を阻害するため十分な研磨速度が得られないといった問題があった。

[0005] 特許文献1:特開2001-152135号公報

特許文献2:特開2003-277730号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は上記に鑑み、CMP工程による被研磨物の低スクラッチ性を得ると共に、研磨速度も十分に維持でき、加工能率が低下しない化学機械研磨用スラリー、化学機械研磨用スラリー用無機粒子被覆型複合粒子、その製造方法、化学機械研磨方法及び電子デバイスの製造方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0007] 課題の具体的解決手段は、下記の通りである。

[0008] [1]砥粒(A)と、水(B)と、水溶性有機化合物(C)とを含み、該砥粒(A)が無機粒子として有機母粒子の表面に凝集して結合して形成された無機粒子被覆型複合粒子であり、該化学機械研磨用スラリーのpHが4～8の範囲であることを特徴とする化学機械研磨用スラリー。

[0009] [2]砥粒(A)と、水(B)と、水溶性有機化合物(C)とを含み、砥粒(A)として有機母粒子と無機粒子との混合粉体に加圧力とせん断力とを付与して前記有機母粒子の表面層を溶融して形成された無機粒子被覆型複合粒子を用いることを特徴とする

化学機械研磨用スラリー。

- [0010] [3] 上記化学機械研磨用スラリーにおいて、水(B)と砥粒(A)の合計量に対して砥粒(A)の量が、0.2から10重量%の濃度であることを特徴とする化学機械研磨用スラリー。上記スラリーは更に無機粒子を含むことができ、この無機粒子は複合粒子を製造するのに用いたものと同じものでよい。
- [0011] [4] 上記化学機械研磨用スラリーにおいて、砥粒(A)の平均粒径が0.5から10 μ mであることを特徴とする化学機械研磨用スラリー。
- [0012] [5] 上記化学機械研磨用スラリーにおいて、有機母粒子はポリメタクリル酸メチル粒子であり、無機子粒子が酸化セリウム粒子であることを特徴とする化学機械研磨用スラリー。
- [0013] [6] 上記化学機械研磨用スラリーにおいて、水溶性有機化合物(C)と水(B)に対する水溶性有機化合物(C)の量が0.05から5重量%の濃度であることを特徴とする化学機械研磨用スラリー。
- [0014] [7] 上記化学機械研磨用スラリーにおいて、水溶性有機化合物(C)がポリ(メタ)アクリル酸アンモニウム塩であることを特徴とする化学機械研磨用スラリー。
- [0015] [8] 有機母粒子の表面に無機子粒子が機械的結合により凝集して結合していることを特徴とする化学機械研磨用スラリーに用いる無機粒子被覆型複合粒子。有機母粒子表面の無機粒子による被覆率は20%以上が好ましく、特に25から50%が好ましい。
- [0016] [9] 上記無機粒子被覆型複合粒子において、砥粒(A)の平均粒径が0.5から10 μ mであることを特徴とする化学機械研磨用スラリーに用いる無機粒子被覆型複合粒子。
- [0017] [10] 有機母粒子と無機子粒子との混合粉体に加圧力とせん断力とを付与して前記有機母粒子の表面層を溶融して無機粒子被覆型複合粒子を形成することを特徴とする化学機械研磨用スラリーに用いる無機粒子被覆型複合粒子の製造方法。
- [0018] [11] 砥粒(A)と、水(B)と、水溶性有機化合物(C)とを含み、該砥粒(A)が無機子粒子として有機母粒子の表面に凝集して結合して形成された無機粒子被覆型複合粒子であり、該化学機械研磨用スラリーのpHが4～8の範囲で被研磨材と接触・化

学研磨することを特徴とする化学機械研磨方法。

- [0019] [12]砥粒(A)と、水(B)と、水溶性有機化合物(C)とを含み、該砥粒(A)が無機粒子として有機母粒子の表面に凝集して結合して形成された無機粒子被覆型複合粒子であり、該化学機械研磨用スラリーのpHが4～8の範囲で被研磨材と接触・化学研磨することを特徴とする電子デバイスの製造方法。

発明の効果

- [0020] 本発明は砥粒(A)と、水(B)と、水溶性有機化合物(C)とを含む化学機械研磨用スラリーにおいて、砥粒(A)に有機母粒子と無機粒子とが機械的に凝集して結合した無機粒子被覆型複合粒子を用いることにより、CMP工程による被研磨物の低スクラッチ性を得ると共に、高速研磨が可能であり加工能率が低下しない化学機械研磨用スラリーが得られる効果がある。

図面の簡単な説明

- [0021] [図1]本発明による無機粒子被覆型複合粒子の模式的断面図。
[図2]従来法による複合粒子の電子顕微鏡写真。
[図3]本発明による無機粒子被覆型複合粒子の電子顕微鏡写真。

符号の説明

- [0022] 1…無機粒子、2…有機母粒子。

発明を実施するための最良の形態

- [0023] 本発明の無機複合粒子は有機重合体粒子とそれよりも粒径の小さい無機粒子との混合物を機械的せん断力を与えながら、混合することによって製造するのが有利である。このようにして製造された複合無機粒子は、図1に模式的に示すように、有機母粒子2の表面に無機粒子1が機械的に結合していると考えられる。しかも、本発明の複合無機粒子の無機粒子は、凝集して有機母粒子に結合しており、この点が特許文献1に開示された静電的に結合している複合粒子(図2参照)とは根本的に異なる点である。
- [0024] 図2は有機母粒子と無機粒子が静電的に結合した複合粒子の電子顕微鏡写真であり、図3が本発明による複合粒子の顕微鏡写真である。図2の(a)及び図3の(a)

の倍率は10,000倍で、図2の(b)、図3の(b)の倍率は30,000倍である。図2においては、無機粒子はそれぞれ点として存在し、凝集はしていない。これに対し、本発明の複合粒子の場合は、無機粒子が凝集して有機母粒子の表面に面として広がっている。なお、本発明における無機粒子が有機母粒子の表面でどのように存在しているか、図3に示した以上のことは断定できないが、図1に示すように無機粒子の一部が有機母粒子内にめり込んでいることも考えられる。しかし、有機母粒子の表面に結合している可能性も否定できない。後で述べる図2と図3に示す複合粒子を用いた化学機械研磨用スラリーの比較実験結果から、本発明の複合粒子は、化学機械研磨スラリーにおいて安定した複合状態を保っているのに対し、静電的に結合したに過ぎない図2の複合粒子は、実際の化学機械研磨において、その機能を発揮し得ないことから、本発明の複合粒子に関する前述の結合状態と静電的な結合による複合粒子との違いが生じるものと推測される。

[0025] 砥粒(A)の複合粒子を構成する有機母粒子としては、ポリメタクリル酸メチル粒子、ポリスチレン粒子、及びその共重合体粒子などが挙げられる。有機母粒子の耐熱温度及び硬度がある程度必要であるため、架橋された粒子が好ましい。有機母粒子の生成方法としてソープフリー乳化重合法や分散重合法等が挙げられ、これにより生成される単分散粒子がより好ましい。有機母粒子の粒径は $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5 \mu\text{m}$ 未満では無機粒子を複合化することは難しく、研磨速度が大幅に低下する等の問題がある。これに対して $10 \mu\text{m}$ 以上であるとスラリーの分散状態が非常に悪く、研磨面に砥粒濃度が均一なスラリーを供給できない問題がある。更に好ましくは $1 \sim 6 \mu\text{m}$ の有機母粒子が良い。

[0026] 砥粒(A)の複合粒子を構成する無機粒子としては、酸化セリウム(CeO_2)、酸化珪素(SiO_2)、三二酸化マンガ (Mn_2O_3)、水酸化セリウム($\text{Ce}(\text{OH})_4$)などが挙げられる。酸化セリウム砥粒は層間絶縁膜(酸化珪素)に対する研磨能力が優れていることや、STI-CMP工程のストップ膜である窒化珪素(Si_3N_4)膜と層間絶縁膜の研磨選択性($\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 研磨速度比)が平坦化剤によって得られ易いといった特長がある。無機粒子の平均粒径は $10 \sim 500\text{nm}$ の範囲であり、平均粒径が 10nm 以下では研磨速度が低下する問題がある。無機粒子の平均粒径が 500nm 以上で

あると、被研磨物に対するスクラッチ性が大きくなってしまうので好ましくない。また、無機粒子の製造方法には気相法、液相等があるが、本発明に用いる砥粒である複合粒子は乾式複合法であるため、生産性等を考慮すると気相法により生成される粒子が好ましい。なお、有機母粒子に対する無機粒子の表面被覆率は高いほど高速研磨が可能となり、表面被覆率が20%以上であることが好ましい。

[0027] 前記、複合粒子砥粒の濃度は水(B)と砥粒(A)の合計量に対して0.2~10重量%であり、0.2重量%以下では十分な研磨速度が得られない。これに対して10重量%以上であるとスラリーの分散状態が非常に悪くなる問題がある。更に好ましくは0.5~5.0重量%の砥粒濃度が良い。

[0028] 水溶性有機化合物(C)としては、CMP用スラリーが被研磨材である層間絶縁膜、例えば酸化珪素膜や窒化珪素膜に接触したときに、無機絶縁膜に吸着(加着)するものであれば特に制約はないが、例えば、水溶性高分子又は界面活性剤が好適に用いられる。また、水溶性有機化合物は、CMP研磨剤が被研磨膜である無機絶縁膜、例えば酸化珪素膜や窒化珪素膜に接触したときに吸着し、研磨面圧の増加によって脱離するものであることが好ましい。

[0029] このような水溶性有機化合物の例としては、下記のものが挙げられる。例えば、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸誘導体、ポリ(メタ)アクリル酸アンモニウム塩、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン-ヨウ素錯体、ポリビニル(5-メチル-2-ピロリジノン)、ポリビニル(2-ピペリジノン)、ポリビニル(3,3,5-トリメチル-2-ピロリジノン)、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリ(N-アルキル-ビニルカルバゾール)、ポリ(N-アルキル-3-ビニルカルバゾール)、ポリ(N-アルキル-4-ビニルカルバゾール)、ポリ(N-ビニル-3,6-ジブromoカルバゾール)、ポリビニルフェニルケトン、ポリビニルアセトフェノン、ポリ(4-ビニルピリジン)、ポリ(4-β-ヒドロキシエチルピリジン)、ポリ(2-ビニルピリジン)、ポリ(2-β-ビニルピリジン)、ポリ(4-ビニルピリジン)、ポリ(4-ヒドロキシエチルピリジン)、ポリ(4-ビニルピリジニウム塩)、ポリ(α-メチルスチレン-co-4-ビニルピリジニウム塩酸塩)、ポリ(1-(3-スルホニル)-2-ビニルピリジニウムベタイン-co-p-スチレンスルホン酸カリウム)、ポリ(N-ビ

ニルイミダゾール)、ポリ(4-ビニルイミダゾール)、ポリ(5-ビニルイミダゾール)、ポリ(1-ビニル-4-メチルオキサゾリジノン)、ポリビニルアセトアミド、ポリビニルメチルアセトアミド、ポリビニルエチルアセトアミド、ポリビニルフェニルアセトアミド、ポリビニルメチルプロピオンアミド、ポリビニルエチルプロピオンアミド、ポリビニルメチルイソブチルアミド、ポリビニルメチルベンジルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール誘導体、ポリアクロレイン、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリ(酢酸ビニル-co-メタクリル酸メチル)、ポリ(酢酸ビニル-co-ピロリジン)、ポリ(酢酸ビニル-co-アセトニトリル)、ポリ(酢酸ビニル-co-N, N-ジアリルシアニド)、ポリ(酢酸ビニル-co-N, N-ジアリルアミン)、ポリ(酢酸ビニル-co-エチレン)等の化合物が挙げられる。

[0030] 水溶性有機化合物の重量平均分子量は500以上であることが好ましく、その上限は特にはないが、5万以下であることが溶解性の面で好ましい。界面活性剤としては非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤が挙げられ、特にアルカリ金属を含まないものが好ましい。それらの中でも、ポリエチレングリコール型非イオン性界面活性剤、グリコール類、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビット脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステルから選ばれる少なくとも1種がより好ましい。水溶性有機化合物の添加量は、CMP用スラリー100重量部に対して0.05~10重量部の範囲が好ましい。添加量が少なすぎると添加効果が現れない場合があり、多すぎると研磨速度が低下してしまう場合がある。

[0031] なお、本発明では前記化学機械研磨用スラリーに分散剤、pH調整剤等を添加しても良い。分散剤としては、複合粒子を構成する無機粒子によって選択する必要があり、例えば、無機粒子に酸化セリウムを用いる場合には、ポリアクリル酸アンモニウム塩や、共重合成分としてアクリル酸アンモニウム塩を含む高分子分散剤等を添加することが好ましい。

[0032] この他に分散剤として、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン、特殊ポリカルボン酸型高分子、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル

、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、アルキルアルカノールアミド、ポリビニルピロリドン、ココナットアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルジメチルアミノキサイド、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン等が挙げられる。

[0033] これらの分散剤の添加量は、CMP研磨剤中の粒子の分散性及び沈降防止、さらに研磨傷と分散剤添加量との関係から、酸化セリウム粒子100重量部に対して、0.01重量部以上2.0重量部以下の範囲が好ましい。分散剤の分子量は、100～50,000が好ましく、1,000～10,000がより好ましい。分散剤の分子量が100未満の場合は、酸化珪素膜あるいは窒化珪素膜を研磨するときに、十分な研磨速度が得られないことがあり、分散剤の分子量が50,000を超えた場合は、粘度が高くなり、CMP用スラリーの保存安定性が低下することがあるからである。

[0034] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。有機母粒子と無機粒子との乾式複合粒子作製方法は、例えばホソカワミクロン株式会社製のメカノフュージョンシステム、並びに株式会社奈良機械製作所のハイブリダイゼーションシステムによる複合化方法がある。これらは複数の異なる素材粒子に対し、機械的エネルギー(圧力・せん断力)を加えてメカノケミカル的に分子レベルで結合させ複合粒子を作製する技術である。湿式複合粒子作製方法と比べてプロセスがシンプルであり、組み合わせに自由度が高いことが特徴である。こ

れら乾式複合粒子作製装置によって得られた複合粒子に関して下記の実施例において詳細に述べる。

(実施例1～5)

研磨試験にはエンギス社製研磨装置(IMRTECH10DVT)を用い、層間絶縁膜(酸化珪素)の研磨速度を測定した。研磨定盤(直径200mm)上に研磨パッド(ニッタ・バース製IC1000/Suba400)を貼付けし、ガイドリングの底部にも同パッドを貼付けている。被研磨材の SiO_2 膜ウェハを研磨重りの底部にセットし、ガイドリング内で研磨パッド上に置き、定盤の回転に合わせて接触面の摩擦抵抗によりガイドリング及び研磨重りが定盤の回転と同じ方向に自転することで研磨を行う。研磨荷重は研磨重りの個数で調整し、荷重を30kPa、定盤の回転数を80/minとし、研磨時間を2minとした。研磨中はスラリーをチューブポンプにおいて連続的に滴下(20ml/min)し供給した。研磨後の SiO_2 膜ウェハは純水で15分間の超音波洗浄を行い乾燥した。 SiO_2 膜の膜厚は光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚差を測定し、研磨速度を計算した。

[0035] 実施例1～5で用いたスラリーにおいて、有機母粒子としてPMMA単分散粒子(5.2 μm)を、無機子粒子として CeO_2 粒子(14nm)を用いて乾式複合粒子作製方法にて複合化し、有機母粒子に対する無機子粒子の表面被覆率が30%以上の複合粒子砥粒を用いた。砥粒濃度は1重量%として、平坦化剤はポリ(メタ)アクリル酸アンモニウム塩を0.3重量%添加し、スラリーpHをアンモニアで4、5、6、7、8に調整した。

[0036] 比較例1、2では実施例1と同様のスラリーを用い、スラリーpHを3.5と10に調整した。また、比較例3は実施例1の複合粒子砥粒の無機子粒子単独で研磨試験を行った。実施例1～5および比較例1～3の結果を表1に示す。

[0037] [表1]

表 1

	複合粒子砥粒		複合粒子の粒径 (μm)	砥粒濃度 (wt%)	平坦化剤濃度 (wt%)	スラリー pH	研磨速度 (nm/min)	
	無機粒子	有機粒子						
実施例	1	CeO ₂	PMMA	5.2	1.0	0.3	4	29.2
	2	CeO ₂	PMMA	5.2	1.0	0.3	5	38.2
	3	CeO ₂	PMMA	5.2	1.0	0.3	6	58.7
	4	CeO ₂	PMMA	5.2	1.0	0.3	7	72.2
	5	CeO ₂	PMMA	5.2	1.0	0.3	8	61.5
比較例	1	CeO ₂	PMMA	5.2	1.0	0.3	3.5	9.4
	2	CeO ₂	PMMA	5.2	1.0	0.3	10	14.8
	3	CeO ₂ 単独		—	1.0	0.3	5	24.3

[0038] 表1から明らかなように、実施例1～5で示した本発明のCMPスラリーは、比較例1

、2のスラリーと比べて層間絶縁膜研磨速度が非常に速く、優れた研磨能力を有している。これに対して、比較例1、2は研磨速度が十分得られず、比較例3で示すようにナノセリア粒子単独砥粒でも研磨速度が遅いことがわかった。なお、実施例1～4の複合粒子砥粒でも有機母粒子に対する無機子粒子の表面被覆率が20%未満の場合、十分な研磨能力が得られないので好ましくない。本実施例で用いた砥粒は便宜上、複合粒子単独で試験したと記載してあるが、乾式複合粒子作製方法では100%複合化されることはないので実際には複合化されていない無機子粒子も含まれている。複合粒子の表面被覆率が同じであれば複合化されていない無機子粒子の量が多くなるほど、層間絶縁膜の研磨速度が速くなる傾向がある。したがって、複合粒子に無機子粒子を加えた砥粒を用いてスラリー化しても効果が得られる。

(実施例6～9)

次に、複合粒子砥粒の濃度における研磨速度依存性を評価した。研磨試験は実施例1と同様の条件で実施した。実施例6～9で用いたスラリーは、有機母粒子としてPMMA単分散粒子(5.2μ)と無機子粒子として CeO_2 粒子(14nm)との複合粒子砥粒を用いた。砥粒濃度は0.2、1、5、10重量%とし、平坦化剤としてポリ(メタ)アクリル酸アンモニウム塩を0.3重量%添加し、スラリーpHをアンモニアで7に調整した。

[0039] 比較例4、5では砥粒濃度を0.1、20重量%のスラリーを用い、スラリーpHを7に調整し実施例1と同様の研磨試験を行った。実施例6～9および比較例4、5の結果を表2に示す。

[0040] [表2]

表 2

	複合粒子砥粒		複合粒子の粒径 (μm)	砥粒濃度 (wt%)	平坦化剤濃度 (wt%)	スラリー pH	研磨速度 (nm/min)	
	無機粒子	有機粒子						
実施例	6	CeO ₂	PMMA	5.2	0.2	0.3	7	34.2
	7	CeO ₂	PMMA	5.2	1.0	0.3	7	72.2
	8	CeO ₂	PMMA	5.2	5	0.3	7	138.7
	9	CeO ₂	PMMA	5.2	10	0.3	7	182.1
比較例	4	CeO ₂	PMMA	5.2	0.1	0.3	7	9.4
	5	CeO ₂	PMMA	5.2	20	0.3	7	188.5

[0041] 表2から明らかなように、実施例6～9で示した本発明のCMPスラリーは、比較例4のスラリーと比べて層間絶縁膜研磨速度が非常に速く、優れた研磨能力を有してい

る。これに対して、比較例4で示すように砥粒濃度0.2重量%以下では若干研磨速度が遅い。

また、比較例5で示すように砥粒濃度20重量%では実施例9の砥粒濃度10重量%と比較しても研磨速度に大差は見られずほぼ飽和している。表には記載していないが、20重量%のスラリーは砥粒の分散状態が非常に悪くなっていた。

(実施例10～13)

次に、複合粒子砥粒の粒径における研磨速度依存性を評価した。研磨試験は実施例1と同様の条件で実施した。実施例10～13で用いたスラリーは、有機母粒子としてPMMA0.3、1.5、5.2、10 μ mの各々単分散粒子を用い、無機子粒子としてCeO₂粒子(14nm)との複合粒子砥粒を用いた。砥粒濃度は1重量%として、平坦化剤としてポリ(メタ)アクリル酸アンモニウム塩を0.3重量%添加し、スラリーpHをアンモニアで7に調整した。研磨速度及び研磨後ウェハの傷観察を行った。

[0042] 比較例6、7では砥粒濃度を0.1、20重量%のスラリーを用い、スラリーpHを7として実施例1と同様の研磨試験を行った。実施例10～13および比較例6、7の結果を表3に示す。

[0043] [表3]

表 3

	複合粒子砥粒		複合粒子の粒径 (μm)	砥粒濃度 (wt%)	平坦化剤濃度 (wt%)	スラリー pH	研磨速度 (nm/min)	傷観察	
	無機粒子	有機粒子							
実施例	10	CeO ₂	PMMA	0.3	1.0	0.3	7	42.2	なし
	11	CeO ₂	PMMA	1.5	1.0	0.3	7	135.4	なし
	12	CeO ₂	PMMA	5.2	1.0	0.3	7	72.2	なし
	13	CeO ₂	PMMA	10	1.0	0.3	7	63.8	なし
比較例	6	CeO ₂	PMMA	0.15	1.0	0.3	7	22.1	なし
	7	CeO ₂	PMMA	20	1.0	0.3	7	64.2	あり

[0044] 表3から明らかなように、実施例10～13で示した本発明のCMPスラリーは、層間絶縁膜の研磨速度が非常に速く、かつ研磨後のウェハにも傷が確認されず優れた性能を示した。有機母粒子の粒径が $1.5\mu\text{m}$ の複合粒子砥粒に研磨の最速値があることがわかった。これに対して、比較例6で示すように複合粒子砥粒の粒径が $0.15\mu\text{m}$ では十分な研磨速度が得られなかった。また、比較例7で示すように複合粒子砥粒の粒径が $20\mu\text{m}$ では研磨速度は十分であるが傷が多く観察され、スラリーの分散状態も非常に悪かった。乾式複合粒子作製方法では有機母粒子の粒径が $1\mu\text{m}$ 未満であると複合化が困難となるため、 $1\sim6\mu\text{m}$ 程度が最も好ましい。複合粒子砥粒の粒径は、多孔質ウレタン樹脂製である研磨パッドのパターン並びに表面粗さに大きく関与しているため用いた研磨パッドに合致する粒径を選定する必要がある。

(実施例14～17)

次に、CMPスラリーにおける平坦化剤の濃度と研磨選択性との関係を調べた。研磨試験は実施例1と同様の条件で実施した。被研磨材には研磨選択性を調べるため層間絶縁膜として SiO_2 膜ウェハと研磨のストップ膜として Si_3N_4 膜ウェハを取り上げ、研磨速度の比較を行った。実施例14～17で用いたスラリーは、有機母粒子としてのPMMA($5.2\mu\text{m}$)単分散粒子と無機粒子としての CeO_2 粒子(14nm)とからなる複合粒子砥粒を用いた。砥粒濃度は1重量%として、平坦化剤はポリ(メタ)アクリル酸アンモニウム塩を0.05、0.3、1、5重量%添加し、スラリーpHをアンモニアで7に調整した。

[0045] 比較例8、9では平坦化剤濃度を0.01、10重量%のスラリーを用い、スラリーpHを7として実施例14と同様の研磨試験を行った。実施例14～17および比較例8、9の結果を表4に示す。

[0046] [表4]

表 4

	複合粒子砥粒		複合粒子の粒径 (μm)	砥粒濃度 (wt%)	平坦化剤濃度 (wt%)	スラリー pH	研磨速度 (nm/min)	研磨選択比 ($\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$)	
	無機粒子	有機粒子							
実施例	14	CeO ₂	PMMA	5.2	1.0	0.05	7	123.7	50
	15	CeO ₂	PMMA	5.2	1.0	0.3	7	72.2	60
	16	CeO ₂	PMMA	5.2	1.0	1.0	7	45.9	65
	17	CeO ₂	PMMA	5.2	1.0	5.0	7	30.8	70
比較例	8	CeO ₂	PMMA	5.2	1.0	0.01	7	182.1	5
	9	CeO ₂	PMMA	5.2	1.0	10	7	2.3	80

[0047] 表4から明らかなように、実施例14～17で示した本発明のCMPスラリーは、層間絶縁膜に対する研磨速度が非常に速く、ストップ膜である Si_3N_4 膜ウェハに対する研磨速度が遅いため研磨選択性が大きく、CMPにより高平坦性が得られることがわかった。これに対して、比較例8で示すように平坦化剤濃度が0.01重量%であると層間絶縁膜の研磨速度は非常に速いが、ストップ膜まで研磨してしまうため十分な平坦性が得られない欠点がある。また、比較例9で示すように平坦化剤濃度が10重量%では研磨選択性は大きく優れた高平坦性が得られるが、層間絶縁膜の研磨速度が非常に遅くなるため加工能率が大幅に低下してしまう問題がある。

[0048] 以上の実施例の結果から、本発明の化学機械研磨スラリーは層間絶縁膜に対する研磨能力が優れて、かつ低スクラッチ性、研磨選択性を十分に満足する効果が得られることがわかる。本発明の化学機械研磨スラリーは、半導体デバイスのCMP以外にも傷低減が要求される被研磨物に用いる研磨剤に適用できる。

(実施例18)

特許文献1に記載された静電的複合粒子、特許文献2に記載された単純混合複合粒子及び本発明による複合粒子を用いて表1に示す化学機械研磨用スラリーを調整し、化学機械研磨実験を行った。その結果、表5に示すように、公知の方法(比較例10、11)による複合粒子は研磨速度が本発明の複合粒子を用いたときに比べてわずかに数分の1以下であった。

[0049] [表5]

表 5

	実施例 比較例	作製方法	粒子		砥粒濃度 (wt%)		平坦化剤濃度 (wt%)	スラリー pH	研磨速度 (nm/min)
			無機粒子	有機粒子	無機粒子	有機粒子			
	18	機械的複合	CeO ₂	PMMA (5.2 μm)	0.1	0.9	0.3	7	72.2
	10	電荷的複合	CeO ₂	PMMA (5.2 μm)	0.1	0.9	0.3	7	12.1
	11	單純混合	CeO ₂	PMMA (5.2 μm)	0.1	0.9	0.3	7	15.8

産業上の利用可能性

[0050] 本発明は半導体製造における半導体ウェファ等の電子デバイスの製造における化学機械的研磨に適用できる。

請求の範囲

- [1] 砥粒(A)と、水(B)と、水溶性有機化合物(C)とを含み、該砥粒(A)が無機粒子として有機母粒子の表面に凝集して結合して形成された無機粒子被覆型複合粒子であり、かつpHが4～8の範囲であることを特徴とする化学機械研磨用スラリー。
- [2] 砥粒(A)と、水(B)と、水溶性有機化合物(C)とを含み、砥粒(A)として有機母粒子と無機粒子との混合粉体に加圧力とせん断力とを付与して前記有機母粒子の表面層を溶融して形成された無機粒子被覆型複合粒子を用いることを特徴とする化学機械研磨用スラリー。
- [3] 上記有機母粒子の無機粒子による被覆率が20%以上である請求項1又は2記載の化学機械研磨用スラリー。
- [4] 上記有機母粒子の無機粒子による被覆率が25～50%である請求項1又は2記載の化学機械研磨用スラリー。
- [5] 上記スラリーが更に無機粒子を含有する請求項1又は2に記載の化学機械研磨用スラリー。
- [6] 請求項1又は2記載の化学機械研磨用スラリーにおいて、水(B)と砥粒(A)の合計量に対して砥粒(A)の量が、0.2から10重量%の濃度であることを特徴とする化学機械研磨用スラリー。
- [7] 請求項1～6のいずれかにおいて、砥粒(A)の平均粒径が0.5から10 μ mであることを特徴とする化学機械研磨用スラリー。
- [8] 請求項1又は2記載の化学機械研磨用スラリーにおいて、有機母粒子がポリメタクリル酸メチル粒子であり、無機粒子が酸化セリウム粒子であることを特徴とする化学機械研磨用スラリー。
- [9] 請求項1又は2記載の化学機械研磨用スラリーにおいて、水溶性有機化合物(C)と水(B)に対する水溶性有機化合物(C)の量が0.05から5重量%の濃度であることを特徴とする化学機械研磨用スラリー。
- [10] 請求項9記載の化学機械研磨用スラリーにおいて、水溶性有機化合物(C)がポリ(メタ)アクリル酸アンモニウム塩であることを特徴とする化学機械研磨用スラリー。
- [11] 有機母粒子の表面に無機粒子が機械的結合により凝集して結合していることを

特徴とする化学機械研磨用スラリーに用いる無機粒子被覆型複合粒子。

[12] 上記有機母粒子の無機子粒子による被覆率が20%以上である請求項11記載の化学機械研磨用スラリーに用いる無機粒子被覆型複合粒子。

[13] 上記有機母粒子の無機子粒子による被覆率が25～50%である請求項11記載の化学機械研磨用スラリーに用いる無機粒子被覆型複合粒子。

[14] 請求項11において、砥粒(A)の平均粒径が0.5から10 μ mであることを特徴とする化学機械研磨用スラリーに用いる無機粒子被覆型複合粒子。

[15] 有機母粒子と無機子粒子との混合粉体に、加圧力とせん断力とを付与して前記有機母粒子の表面層を熔融して無機粒子被覆型複合粒子を形成することを特徴とする化学機械研磨用スラリー無機粒子被覆型複合粒子の製造方法。

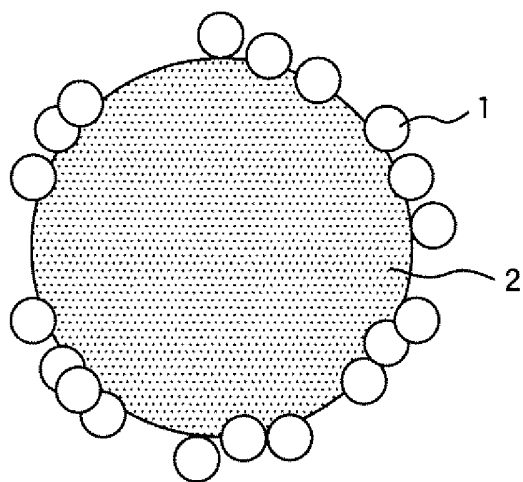
[16] 砥粒(A)と、水(B)と、水溶性有機化合物(C)とを含み、該砥粒(A)が無機子粒子として有機母粒子の表面に凝集して結合して形成された無機粒子被覆型複合粒子であり、かつpHが4～8の化学機械研磨用スラリーと被研磨材とを接触・研磨することを特徴とする化学機械研磨方法。

[17] 上記スラリーが更に無機粒子を含有する請求項16に記載の化学機械研磨方法。

[18] 砥粒(A)と、水(B)と、水溶性有機化合物(C)とを含み、該砥粒(A)が無機子粒子として有機母粒子の表面に凝集して結合して形成された無機粒子被覆型複合粒子であり、かつpHが4～8の化学機械研磨用スラリーと被研磨材とを接触・研磨する工程を含むことを特徴とする電子デバイスの製造方法。

[図1]

図 1

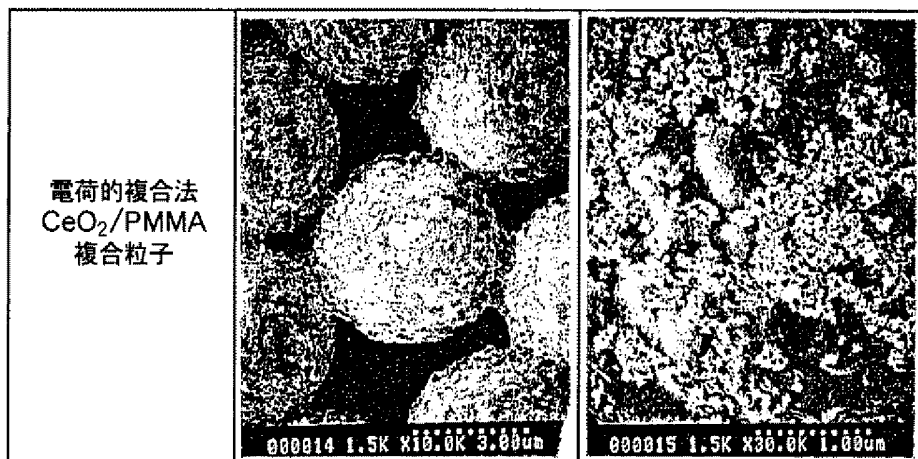


[図2]

図 2

(a)

(b)

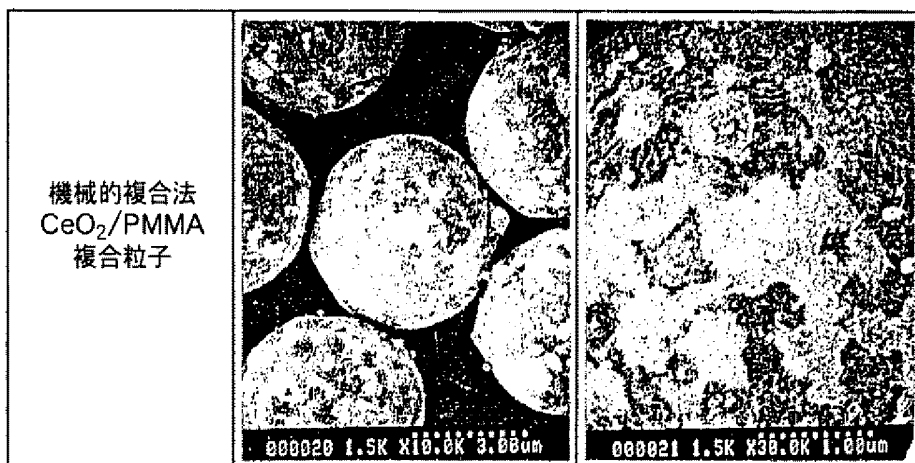


[図3]

図 3

(a)

(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304 (2006.01) , **B24B37/00** (2006.01)

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)

H01L21/304 (2006.01) , **B24B37/00** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-30271 A (Toshiba Corp.) , 31 January, 2002 (31.01.02) , Full text & US 2002/6728 A1	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family 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 application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 February, 2006 (15.02.06)

Date of mailing of the international search report
28 February, 2006 (28.02.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/304 (2006.01), B24B37/00 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/304 (2006.01), B24B37/00 (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-30271 A (株式会社東芝) 2002.01.31, 全文 & US 2002/6728 A1	1-18

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.02.2006

国際調査報告の発送日

28.02.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野田 達志

電話番号 03-3581-1101 内線 3364

3 P

3117