(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5833288号
(P5833288)

(45)発行日　平成27年12月16日(2015.12.16)　(24)登録日　平成27年11月6日(2015.11.6)

(51)Int.Cl.		F I		
H01L 21/304	(2006.01)	H01L	21/304	622C
B24B 37/00	(2012.01)	H01L	21/304	622D
C09K 3/14	(2006.01)	B24B	37/00	H
		C09K	3/14	550D
		C09K	3/14	550Z

請求項の数 9　(全 13 頁)

(21)出願番号	特願2009-501432(P2009-501432)
(86)(22)出願日	平成19年3月6日(2007.3.6)
(65)公表番号	特表2009-530848(P2009-530848A)
(43)公表日	平成21年8月27日(2009.8.27)
(86)国際出願番号	PCT/US2007/005592
(87)国際公開番号	WO2007/108925
(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3日(2010.2.3)
審判番号	不服2014-40(P2014-40/J1)
審判請求日	平成26年1月6日(2014.1.6)
(31)優先権主張番号	11/384,538
(32)優先日	平成18年3月20日(2006.3.20)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　500397411
キャボット　マイクロエレクトロニクス　コーポレイション
アメリカ合衆国，イリノイ　６０５０４，オーロラ，ノース　コモンズ　ドライブ　８７０
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100128495
弁理士　出野　知

最終頁に続く

(54)【発明の名称】酸化に対して安定化されたＣＭＰ組成物及びＣＭＰ方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（ａ）アミノ化合物、

（ｂ）ラジカル発生型酸化剤、

（ｃ）該アミノ化合物のラジカル誘発型酸化を抑制できるラジカル捕捉剤、及び

（ｄ）上記成分のための水性キャリヤー

を含む化学機械研磨（ＣＭＰ）組成物であって、

該アミノ化合物は、第四級アンモニウム置換ポリマーであり、かつ

該ラジカル捕捉剤は、芳香族ニトロ化合物、複素環式芳香族ニトロ化合物、脂肪族ニトロ化合物、ニトロソ化合物、窒素フリーラジカル型化合物、Ｎ‐オキシド化合物、Ｎ‐ヒドロキシル‐イミン化合物、アシルアミノ置換芳香族化合物、Ｎ‐アシル‐エナミン化合物、及びこれらの窒素化合物の２つ以上の組み合わせからなる群から選択される窒素化合物を含む、

前記ＣＭＰ組成物。

【請求項２】

ラジカル発生型酸化剤が、ペルオキシ化合物及びハロゲン化合物からなる群から選択される少なくとも１つの酸化剤を含む請求項１に記載のＣＭＰ組成物。

【請求項３】

ラジカル発生型酸化剤が過酸化水素を含む請求項１又は２に記載のＣＭＰ組成物。

【請求項４】

ラジカル発生型酸化剤が過硫酸塩を含む請求項１又は２に記載のＣＭＰ組成物。
【請求項５】
ラジカル発生型酸化剤がヨウ素を含む請求項１又は２に記載のＣＭＰ組成物。
【請求項６】
シリカ、アルミナ、チタニア、セリア、ジルコニア、及びこれらの研磨剤の２つ以上の組み合わせからなる群から選択される金属酸化物研磨剤をさらに含む請求項１～５のいずれか１項に記載のＣＭＰ組成物。
【請求項７】
（ａ）研磨パッド及び請求項１～６のいずれか１項に記載の水性ＣＭＰ組成物を基板の表面に接触させる工程、並びに
（ｂ）前記表面の少なくとも一部を研磨するのに十分な時間、ＣＭＰ組成物の一部をパッド及び基板の間の前記面と接触させながら、研磨パッド及び基板の間に相対運動を起こす工程
を含む基板を研磨する化学機械研磨（ＣＭＰ）方法。
【請求項８】
アミノ化合物及びラジカル発生型酸化剤を含むＣＭＰ組成物の可使時間を増加させる方法であって、
該方法は、アミン酸化を抑制する量のラジカル捕捉剤を該ＣＭＰ組成物に添加する工程を含み、
該アミノ化合物は、第四級アンモニウム置換ポリマーであり、かつ
該ラジカル捕捉剤は、芳香族ニトロ化合物、複素環式芳香族ニトロ化合物、脂肪族ニトロ化合物、ニトロソ化合物、窒素フリーラジカル型化合物、Ｎ‐オキシド化合物、Ｎ‐ヒドロキシル‐イミン化合物、アシルアミノ置換芳香族化合物、Ｎ‐アシル‐エナミン化合物、及びこれらの窒素化合物の２つ以上の組み合わせからなる群から選択される窒素化合物を含む、
前記方法。
【請求項９】
ラジカル発生型酸化剤が、ペルオキシ化合物及びハロゲン化合物からなる群から選択される少なくとも１つの酸化剤を含む請求項８に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は研磨組成物及び該組成物を用いて基板を研磨する方法に関する。より詳細には、本発明はアミン及びラジカル発生型酸化剤を含む安定化された化学機械研磨組成物、並びにこの組成物を利用する化学機械研磨組成物及び方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
基板の表面を化学機械研磨（ＣＭＰ）する組成物及び方法は当技術分野で周知である。典型的には、半導体基板（例えば集積回路）の金属含有表面のＣＭＰ用研磨組成物（研磨スラリー、ＣＭＰスラリー、及びＣＭＰ組成物としても知られている）は、酸化剤、様々な添加化合物、研磨剤などを含む。
【０００３】
従来のＣＭＰ法では、基板支持体又は研磨ヘッドを支持体の集成体に取り付け、ＣＭＰ装置の研磨パッドと接触させて配置する。この支持体の集成体は基板に制御可能な圧力を加え、この基板を研磨パッドに押し付ける。外部駆動力によってこのパッドを基板と相対的に動かす。パッド及び基板の相対運動は、基板の表面を磨耗させて基板表面から物質の一部を除去するのに役立ち、その結果として基板を研磨する。典型的には、パッド及び基板の間の相対運動による基板の研磨は、研磨組成物の化学的活性（例えばＣＭＰ組成物に存在している酸化剤）及び／又は研磨組成物中に懸濁している研磨剤の機械的活性によってさらに促進される。

【０００４】
パッド及び表面の間にＣＭＰスラリーを保持しながら、表面に研磨パッドを接触させて、表面と相対的に研磨パッドを動かすことにより、基板の表面を磨耗させて表面を研磨する典型的な研磨剤物質としては、二酸化ケイ素、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、及び酸化スズが挙げられる。
【０００５】
例えば、Nevilleらの米国特許第５，５２７，４２３号明細書には、水媒体に懸濁している高純度の微小な金属酸化物粒子を含む研磨スラリーを金属層の表面に接触させることにより金属層を化学機械的に研磨する方法が開示されている。また、研磨物質を研磨パッドに含めてもよい。Cookらの米国特許第５，４８９，２３３号明細書には表面組織又はパターンを有する研磨パッドの使用が、またBruxvoortらの米国特許第５，９５８，７９４号明細書には固定された研磨パッドが開示されている。
【０００６】
多くの集積回路では、回路の様々な部分同士の電気的接続のために金属を利用する。典型的には相互接続集積回路は、絶縁体で囲まれているマイクロメーター以下の断面と三次元的な金属線からなる。一般に、相互接続回路として使用するのに選択される金属としては、水平型相互接続用のアルミニウム及び銅、並びに垂直型相互接続（中間層）用のタングステン及び銅が挙げられる。同様に、タンタル及び様々なタンタル化合物（例えば窒化タンタル）は、銅が下層のケイ素中に移行するのを防ぐバリアー層として頻繁に利用される。相互接続集積回路は幾つかの１μｍ厚の層からなるであろう。一般に金属含有表面を研磨するためのＣＭＰ組成物は、過剰な金属、バリアー層、ポリシリコン、及び酸化剤、研磨剤など、並びにベンゾトリアゾールなどのようなアミノ型腐食防止剤を除去するのに役立つ様々な他の成分を含む。
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
通常は、アミン化合物（例えばベンゾトリアゾール）及びラジカル発生型酸化剤（例えば過酸化水素）を含む従来の研磨組成物の可使時間は、アミンがラジカル発生型酸化剤によって頻繁に酸化されるから、完全に満足できるというわけではない。通常は、アミンが酸化するとそれらの本来の目的（例えば腐食防止）を達成するアミンの有効性が減る。
【０００８】
それ故に、アミン及びラジカル発生型酸化剤を含み、従来のＣＭＰ組成物より長い可使時間を有する新規なＣＭＰ組成物の開発が継続的に必要とされている。本発明は、そのような改良されたＣＭＰ組成物を提供する。本発明のこれらの利点及び他の利点、並びに付加的な発明の性質が本書に示されている発明の説明から明らかになるであろう。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明は、アミノ化合物、ラジカル発生型酸化剤、アミノ化合物のラジカル誘発型酸化を抑制できるラジカル捕捉剤、及びこれらのための水性キャリヤーを含む化学機械研磨（ＣＭＰ）組成物を提供する。ラジカル捕捉剤はヒドロキシル置換ポリ不飽和環状化合物、窒素化合物、又はこれらの組み合わせを含む。所望により、この組成物は金属酸化物研磨剤（例えばシリカ、アルミナ、チタニア、セリア、ジルコニア、又はこれらの研磨剤の２つ以上の組み合わせ）、並びに他のＣＭＰ添加剤を含む。
【００１０】
幾つかの実施形態では、ラジカル捕捉剤は、芳香族ニトロ化合物、複素環式芳香族ニトロ化合物、脂肪族ニトロ化合物、ニトロソ化合物、窒素フリーラジカル型化合物、Ｎ‐オキシド化合物、Ｎ‐ヒドロキシル‐イミン化合物、アシルアミノ置換芳香族化合物、Ｎ‐アシル‐エナミン化合物、及びこれら窒素化合物の２つ以上の組み合わせからなる群から選択される窒素化合物である。
【００１１】

他の実施態様では、ラジカル捕捉剤はヒドロキシル置換ポリ不飽和環状化合物である。適切なヒドロキシル置換ポリ不飽和環状化合物の非制限的な例としては、ヒドロキノン型化合物、ヒドロキシル置換キノン化合物、ヒドロキシル置換クマリン化合物、ヒドロキシル置換ナフタレン化合物、アルキルオキシ置換フェノール化合物、アルキル置換フェノール化合物、ヒドロキシル置換複素環式芳香族化合物、スルホン酸置換フェノール化合物、これらの塩、及びこれらの化合物の２つ以上の組み合わせが挙げられる。

【００１２】

好ましくは、ラジカル発生型酸化剤は、ペルオキシ化合物（例えば、過酸化水素、過硫酸塩など）及びハロゲン化合物（例えばヨウ素）からなる群から選択される少なくとも１つの酸化剤を含む。

【００１３】

アミノ化合物は少なくとも１つの第一級アミン基、少なくとも１つの窒素含有複素環基、少なくとも１つの第四級アンモニウム基、又はこれらの基の２つ以上の組み合わせを含むことが好ましい。

【００１４】

別の態様では、本発明は基板を化学機械的に研磨する方法を提供する。本方法は、基板の表面に研磨パッド及び水性ＣＭＰ組成物を接触させる工程、並びにＣＭＰ組成物の一部をパッド及び基板の間の面と接触させながら研磨パッド及び基板の間に相対運動を起こす工程を含む。相対運動は、表面の少なくとも一部を研磨するのに十分な時間は保持される。このＣＭＰ組成物はアミノ化合物、ラジカル発生型酸化剤、アミノ化合物のラジカル誘発型酸化を抑制できるラジカル捕捉剤、これらのための水性キャリヤー、及び所望により金属酸化物研磨剤を含む。ラジカル捕捉剤はヒドロキシル置換ポリ不飽和環状化合物、窒素化合物、又はこれらの組み合わせでよく、ラジカル発生型酸化剤によるアミンの酸化を抑制できる。

【００１５】

さらに別の態様では、本発明は、アミノ化合物及びラジカル発生型酸化剤を含むＣＭＰ組成物の可使時間を増加させる方法を提供する。本方法は、アミン酸化を抑制できる量のラジカル捕捉剤（ヒドロキシル置換ポリ不飽和環状化合物、窒素化合物、又はこれらの組み合わせを含む）をＣＭＰ組成物に添加する工程を含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１６】

本発明は、増加した保存寿命の安定性を有する化学機械研磨（ＣＭＰ）組成物を提供する。ＣＭＰ組成物は水性キャリヤー中にアミノ化合物、ラジカル発生型酸化剤、及びラジカル捕捉剤を含む。ラジカル捕捉剤はアミノ化合物のラジカル誘発型酸化を抑制できる。ラジカル捕捉剤はヒドロキシル置換ポリ不飽和環状化合物、窒素化合物、又はこれらの組み合わせでよい。一当業者であれば容易に理解できるように、個々のラジカル捕捉剤を前述の分類の１つ又は両方に含めてよい（すなわち、例えば２‐ヒドロキシピリジンのようなラジカル捕捉剤は窒素化合物及びヒドロキシル置換ポリ不飽和環状化合物の両方となり得る）。

【００１７】

アミノ化合物は、当技術分野で周知の様々な目的で（例えば腐食防止剤、分散剤などとして）本発明のＣＭＰ組成物に利用される。本発明のＣＭＰ組成物に存在するアミノ化合物としては、限定されるものではないが、少なくとも１つの第一級アミノ基を有する化合物、少なくとも１つの窒素含有複素環基を有する化合物、少なくとも１つの第四級アンモニウム基を有する化合物、又は前述の基の２つ以上の組み合わせを有する化合物が挙げられる。ＣＭＰ組成物のアミノ化合物成分はラジカル捕捉剤成分とは別個の、また異なるものであることが好ましいが、アミノ置換化合物でもよい。

【００１８】

適切なアミノ化合物の例としては、第一級アミノ基を有する化合物、窒素含有複素環式化合物（例えば、ベンゾトリアゾール（ＢＴＡ）、１，２，４‐トリアゾール、イミダゾ

ール化合物など）、及び第四級アンモニウム化合物（例えば第四級アンモニウム置換ポリマー）が挙げられる。

【００１９】

本発明のＣＭＰ組成物に用いるのに適切な第四級アンモニウム置換ポリマーは、少なくとも１つの第四級アンモニウム置換モノマー単位を含むホモポリマー又はコポリマーでよい。また、第四級アンモニウム置換ポリマーは、少なくとも１つの第四級アンモニウム置換モノマー単位を含む両性ポリマーでよい。

【００２０】

第四級アンモニウム置換ホモポリマーは、基本的に第四級アンモニウム置換モノマーの繰り返し単位からなる適切なホモポリマーのいずれかでよい。第四級アンモニウム置換基は非環式でもよいし、又は環状構造の中に組み込まれていてもよい。カチオン性ポリマーの溶解度、粘度、又は他の物理パラメータを変えるために、アルキル化、アシル化、エトキシル化、又は他の化学反応によって第四級アンモニウム置換ポリマーをさらに改質することも適切である。第四級アンモニウム置換ホモポリマーの非制限的な例としては、ハロゲン化ポリジアリルジメチルアンモニウム、塩化ポリ（メタクリルオキシルオキシエチルトリメチルアンモニウム）、及び塩化ポリ（メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウム）が挙げられる。

【００２１】

また、幾つかの実施形態では、第四級アンモニウム置換ポリマーは、少なくとも１つの第四級アンモニウム置換モノマー及び少なくとも１つの非イオン性モノマーを含むコポリマーでよく、少なくとも１つの第四級アンモニウム置換モノマーは、モル基準でコポリマーの５０％を超えるか、モル基準でコポリマーの５０％以下のいずれかを構成する。第四級アンモニウムで置換された及び非イオン性のモノマーは、いかなる適切な第四級アンモニウムで置換された及び非イオン性のモノマーでもよい。

【００２２】

例えば、第四級アンモニウム置換モノマーは、いかなる適切な四級化窒素を含む第四級アンモニウム置換モノマーでもよい。モノマー単位中の四級化アンモニウム基は、非環式でもよいし、又は環状構造に組み込まれていてもよい。本発明に関して有用な第四級アンモニウム置換モノマーの例としては、限定されるものではないが、ハロゲン化ジアリルジメチルアンモニウム、塩化メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム、及び塩化メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムが挙げられる。

【００２３】

非イオン性モノマーは、いかなる適切な非イオン性モノマーでもよく、例えば、限定されるものではないが、エチレン、プロピレン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、スチレン、エピクロロヒドリン、アクリルアミド、これらの混合物が挙げられる。

【００２４】

第四級アンモニウム置換コポリマーは、任意の適切な方法で調製できる。例えば、このコポリマーは、フリーラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、又は縮重合によって製造できる。このコポリマーは、ランダムコポリマー、交互コポリマー、周期コポリマー、ブロックコポリマー（例えばＡＢ、ＡＢＡ、ＡＢＣなど）、グラフトコポリマー、又は櫛型コポリマーでよい。第四級アンモニウム置換コポリマーは、コポリマーの溶解度、粘度、又は他の物理パラメータを変えるために、アルキル化、アシル化、エトキシル化、又は他の化学反応によってさらに改質してよい。

【００２５】

ここでは、用語「第四級アンモニウム置換ポリマー」は、ポリ［（Ｎ‐３‐スルホプロピル）‐Ｎ‐メタクリルアミドプロピル‐Ｎ，Ｎ‐ジメチルアンモニウムベタイン］、ポリ［（Ｎ‐３‐スルホプロピル）‐Ｎ‐メタクリルオキシエチル‐Ｎ，Ｎ‐ジメチルアンモニウムベタイン］、これらのコポリマーなどのような両性ポリマー（すなわち、同一ポリマー内に第四級アンモニウムで置換された基及びアニオン性の基を有するポリマー）をも包含する。

【００２６】
第四級アンモニウム置換ポリマー（すなわち、ホモポリマー又はコポリマー）は、任意の適切な重量平均分子量を有することができる。好ましくは、カチオン性ポリマーは、ゲル浸透クロマトグラフィー、光散乱、動粘性率、又はポリオキソメタレート錯体に利用される特定のポリマーに適した他の方法のいずれかによって決められた１，０００ダルトン以上の重量平均分子量を有するであろう。ポリマーの分子量及び分子量分布を決定する方法は、ポリマー技術分野で周知である。
【００２７】
本発明の組成物及び方法に有用な他のアミノ化合物としては、限定されるものではないが、窒素含有複素環式化合物（例えばベンゾトリアゾール、置換ベンゾトリアゾール、１，２，４‐トリアゾール、及び置換１，２，４‐トリアゾール）、第一級アミン化合物（例えば、エチレンジアミンのようなジアミン、１，４‐ビス（３‐アミノプロピル）ピペラジン、４，７，１０‐トリオキサトリデカン‐１，１３‐ジアミン）などが挙げられる。
【００２８】
好ましくは、アミノ化合物は、本発明のＣＭＰ組成物中に０．００１～０．１質量％、より好ましくは０．００５～０．０５質量％の範囲の量で存在する。
【００２９】
本発明のＣＭＰ組成物及び方法に用いるのに適したラジカル発生型酸化剤としては、ペルオキシ化合物及びハロゲンが挙げられる。好ましいペルオキシ化合物としては、過酸化水素及び過硫酸塩（例えば、モノ過硫酸アンモニウム、二過硫酸アンモニウム、モノ過硫酸カリウム、及び二過硫酸カリウム）が挙げられる。好ましいハロゲンとしてはヨウ素が挙げられる。好ましくは、ラジカル発生型酸化剤は、組成物中に０．００５～１０質量％、より好ましくは０．０１～５質量％の範囲の量で存在する。
【００３０】
ラジカル捕捉剤は本発明のＣＭＰ組成物中に、アミノ化合物の酸化を抑制するくらいの量で、例えば、大気室温（例えば２０～２５℃）でラジカル発生型酸化剤を加えた後に、アミノ基の酸化の量を５日間の貯蔵期間に亘って２０％以上まで、好ましくは５日間の貯蔵期間に亘って５０％以上まで減らすくらいの量で存在する。好ましくは、ラジカル捕捉剤はＣＭＰ組成物中に０．００００１～０．１モル、より好ましくは０．００１～０．０５モルの範囲の量で存在する。
【００３１】
適切な窒素含有ラジカル捕捉剤の非制限的な例としては、芳香族ニトロ化合物（例えば３，５‐ジニトロ安息香酸）、複素環式芳香族ニトロ化合物（例えば２‐メチル‐４‐ニトロイミダゾール）、脂肪族ニトロ化合物（例えばトリス（ヒドロキシメチル）ニトロメタン）、ニトロソ化合物（例えば１‐ニトロソ‐２‐ナフトール）、窒素フリーラジカル型化合物（例えば、ＴＥＭＰＯとしても知られる２，２，６，６‐テトラメチル‐１‐ピペリジニルオキシフリーラジカル、及び４‐ヒドロキシ‐ＴＥＭＰＯのようなニトロキシド化合物）、Ｎ‐オキシド化合物（例えばイミダゾール‐Ｎ‐オキシド、１‐（２‐ヒドロキシメチル）ピペラジン‐Ｎ‐オキシド、及びＮ‐メチルモルホリン‐Ｎ‐オキシド）、Ｎ‐ヒドロキシル‐イミン化合物（例えばＮ‐ヒドロキシフタルイミド）、アシルアミノ置換芳香族化合物（例えば、アセトアニリド及びＮ‐アセチル‐５‐メトキシトリプタミン）、Ｎ‐アシル‐エナミン化合物（例えば尿酸）、並びにこれらの窒素化合物の２つ以上の組み合わせが挙げられる。窒素フリーラジカル型ラジカル捕捉剤（例えばＴＥＭＰＯなど）では、２０～２５℃の範囲の大気室温における水溶液中のフリーラジカル半減期が０．０１秒以上、より好ましくは１秒以上、最も好ましくは１０秒以上であることが好ましい。窒素含有ラジカル捕捉剤はアセトアニリドであることが好ましい。当業者であれば容易に理解できるであろうが、それぞれの窒素含有ラジカル捕捉剤を１つ又は２つ以上の前述の種別の中に含めてよい。
【００３２】

ＣＭＰ工程中のラジカル捕捉剤及び１つ又は２つ以上の金属イオンの間の錯体の形成は研磨速度の好ましくない増加を導き、及び／又はラジカル捕捉剤を不活性化し得る（すなわち、アミン酸化を抑制する有効性を減少させる）。それ故に、窒素含有ラジカル捕捉剤は銅のような金属イオンと容易に錯形成しないことが好ましい。好ましい実施形態では、窒素含有ラジカル捕捉剤は８未満、より好ましくは５未満の銅‐配位子の錯生成定数を有する。

【００３３】

適切なヒドロキシル置換ポリ不飽和環状ラジカル捕捉剤の非制限的な例としては、ヒドロキノン型化合物（例えば、１，４‐ヒドロキノン、没食子酸プロピル）、ヒドロキシル置換キノン化合物（例えば、２，５‐ジヒドロキシベンゾキノン、１，５‐ジアミノ‐４，８‐ジヒドロキシ‐アントラキノンジスルホン酸、ヒドロキシキノンスルホン酸、及びこれらの塩）、ヒドロキシル置換クマリン化合物（例えば、４‐メチルウンベリフェロンとしても知られる４‐メチル‐７‐ヒドロキシクマリン、）、ヒドロキシル置換ナフタレン化合物（例えば、３‐ヒドロキシ‐２‐ナフトエ酸及びその塩）、アルキルオキシ置換フェノール化合物（例えば４‐メトキシフェノール）、アルキル置換フェノール化合物、ヒドロキシル置換複素環式芳香族化合物（例えば２‐ヒドロキシピリジン）、スルホン酸置換フェノール化合物、これらの塩（すなわち、前述の化合物のいずれかの塩）及び前述の化合物の２つ以上の組み合わせが挙げられる。好ましいヒドロキシル置換ポリ不飽和環状ラジカル捕捉剤としては、前述のようなヒドロキノン型化合物、ヒドロキシル置換キノン化合物、アルキルオキシ置換フェノール化合物、及びスルホン酸置換フェノール化合物が挙げられる。当業者であれば容易に理解できるであろうが、それぞれのヒドロキシル置換ポリ不飽和環状ラジカル捕捉剤を１つ又は２つ以上の前述の種別の中に含めてよい。

【００３４】

ヒドロキシル置換ポリ不飽和環状ラジカル捕捉剤は容易に金属イオンと錯形成しないことが好ましい。好ましい実施形態では、ヒドロキシル置換ポリ不飽和環状ラジカル捕捉剤の銅‐配位子の錯生成定数が１０未満、より好ましくは８未満、最も好ましくは５未満である。

【００３５】

所望により、本組成物は金属酸化物研磨剤を含む。適切な研磨剤としては、ＣＭＰの技術分野で周知であるシリカ、アルミナ、チタニア、セリア、ジルコニア、又はこれらの研磨剤の２つ以上の組み合わせが挙げられる。好ましい金属酸化物研磨剤としてはコロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、及びアルミナが挙げられる。

【００３６】

研磨剤は本発明のＣＭＰ組成物中に０．００１～２０質量％の範囲の量で存在することが好ましい。幾つかの実施形態では、ＣＭＰ組成物中に存在する研磨剤の量は０．０１～５質量％の範囲である。他の実施形態では、研磨剤の量は０．１～１質量％の範囲である。

【００３７】

研磨剤はＣＭＰ組成物に、より具体的にはＣＭＰ組成物の水性成分に懸濁していることが望ましい。研磨剤がＣＭＰ組成物に懸濁している場合には、その研磨剤はコロイド的に安定していることが好ましい。用語「コロイド」とは、キャリヤー液中の研磨剤粒子の懸濁をいう。コロイド安定性とは、長期的にその懸濁が持続することをいう。本発明に関しては、研磨剤を１００ｍＬメスシリンダーの中に入れて撹拌せずに２時間立たせたときの、メスシリンダーの底から５０ｍＬまでの粒子の濃度（［Ｂ］ｇ／ｍＬ）及びメスシリンダーの上部から５０ｍＬまでの粒子の濃度（［Ｔ］ｇ／ｍＬ）の差を研磨剤組成物中の粒子の初期濃度（［Ｃ］ｇ／ｍＬ）で割った値が０．５以下（すなわち、｛［Ｂ］－［Ｔ］｝／［Ｃ］≦０．５）であるならば、研磨剤はコロイド的に安定であると考えられる。［Ｂ］－［Ｔ］／［Ｃ］の値は、望ましくは０．３以下、好ましくは０．１以下である。

【００３８】

本発明のＣＭＰ組成物は２～１１の範囲のｐＨを有することが好ましい。所望により、

ＣＭＰ組成物は１つ又は２つ以上のｐＨ緩衝物質（例えば、酢酸アンモニウム、クエン酸二ナトリウムなど）を含んでよい。そのようなｐＨ緩衝物質の多くは当技術分野で周知である。銅ＣＭＰ用途では、組成物は５～１０の範囲のｐＨを有することが好ましい。タングステンＣＭＰ用途では、組成物は２～４の範囲のｐＨを有することが好ましい。

【００３９】

所望により、本発明のＣＭＰ組成物は界面活性剤、レオロジー制御剤（例えば、粘度増強剤又は凝固剤）、殺生剤など（その多くがＣＭＰ技術分野で周知である）のような１つ又は２つ以上の添加剤を含んでもよい。

【００４０】

本発明のＣＭＰ組成物は、その多くが当業者に知られているような適切な方法のいずれかで調製できる。ＣＭＰ組成物は回分法又は連続法で調製できる。一般にＣＭＰ組成物は、任意の順序でその成分を混合することにより調製できる。ここでの用語「成分」は、個別の原料（例えば、酸、塩基など）及び原料（例えば、酸、塩基、界面活性剤など）の任意の組み合わせを包含する。例えば、研磨剤を水に分散し、アミノ化合物及びラジカル捕捉剤を添加して、それらの成分をＣＭＰ組成物中に含めることができる任意の方法で混合してよい。典型的には、組成物がＣＭＰ工程で使える状態になるまではラジカル発生型酸化剤をＣＭＰ組成物に添加しない。例えば、酸化剤を研磨の開始直前に添加できる。ｐＨは適切な時ならいつでも調整してよい。

【００４１】

本発明のＣＭＰ組成物は、使用前に適切な量の水で希釈することを目的とした濃縮物として提供してもよい。そのような実施形態では、ＣＭＰ組成物の濃縮物は、適切な量の溶媒で濃縮物を希釈した状態で、研磨組成物の各成分が使用に適した範囲内の量でＣＭＰ組成物中に存在するような量で水溶液に分散している又は溶解している様々な成分を含むことができる。

【００４２】

本発明は

（ｉ）研磨パッド及びここで述べたＣＭＰ組成物を基板に接触させる工程、並びに

（ｉｉ）研磨パッドと基板との間に研磨組成物を存在させた状態で研磨パッドを基板と相対的に運動させ、基板の少なくとも一部分を磨耗させて基板を研磨する工程

を含む基板を化学機械的に研磨する方法も提供する。

【００４３】

本発明のＣＭＰ法は任意の適切な基板を研磨するのに使用でき、特にタングステン、銅、ルテニウム、タンタルなどのような金属成分を含む基板を研磨するのに有用である。

【００４４】

本発明のＣＭＰ法は化学機械研磨装置とともに使用するのに最適である。本発明の研磨方法は化学機械研磨装置とともに用いるのに特に適している。典型的には、ＣＭＰ装置は定盤（使用中には動いており、軌道の、直線の又は円の動きによる速度を有する）、研磨パッド（定盤と接触しており、運転中は定盤とともに動いている）及び支持体（基板が研磨パッドの表面と接触して相対的に動くことにより研磨されるように基板を支える）を含む。基板を研磨パッド及び本発明のＣＭＰ組成物と接触するように配置して、次に基板の少なくとも一部分を磨耗させて基板を研磨するために研磨パッドを基板と相対的に運動させることによって、基板の研磨を行なう。

【００４５】

任意の適切な研磨パッド（例えば、研磨表面）を用いて化学機械研磨組成物によって基板を平坦化又は研磨できる。適切な研磨パッドとしては、例えば、織布又は不織布の研磨パッドが挙げられる。さらに、適切な研磨パッドは、様々な密度、硬度、厚さ、圧縮率、圧縮に反発する能力、及び圧縮弾性率を変えているような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、フッ化炭素、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリエーテル、ポリエチレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリプロピレン、これら

の共重合体、及びこれらの混合物が挙げられる。

【００４６】

ＣＭＰ装置は、その場に研磨終点検出システム（そのシステムの多くは当技術分野で知られている）をさらに含むことが望ましい。被処理物の表面から反射された光又は他の放射線を分析することにより研磨工程を検査及び監視する技術が当技術分野で知られている。例えば、Sandhuらの米国特許第５，１９６，３５３号明細書、Lustigらの米国特許第５，４３３，６５１号明細書、Tangの米国特許第５，９４９，９２７号明細書、Birangらの米国特許第５，９６４，６４３号明細書にそのような技術が開示されている。研磨されている被処理物に関する研磨工程の進行を検査又は監視して、研磨終点の検出、すなわち特定の被処理物に関する研磨工程を終わらせる時の検出を可能にすることが望ましい。

【００４７】

本発明の別の態様は、アミノ化合物及びラジカル発生型酸化剤を含むＣＭＰ組成物の可使時間を増加させる方法である。この方法は、アミン酸化を抑制する量のラジカル捕捉剤（すなわち、ヒドロキシル置換ポリ不飽和環状化合物、窒素化合物、又はこれらの組み合わせ）をＣＭＰ組成物に添加する工程を含む。本発明に関して、アミン酸化を抑制するラジカル捕捉剤の量は、２０～２５℃の範囲の大気温度で組成物のアミン成分をラジカル発生型酸化剤に触れさせた後に、ＣＭＰ組成物中のアミン酸化の度合いを５日間に亘って２０％以上まで減らすのに十分な量である。

【実施例】

【００４８】

次の実施例は本発明をさらに説明するものであるが、当然のことながら、その範囲に何らかの制限を加えるものと解釈するべきではない。

【００４９】

実施例１

この実施例では、本発明のＣＭＰ組成物に有用な様々なラジカル捕捉剤のアミン酸化抑制効率を説明する。

【００５０】

１２質量％コロイダルシリカ、３質量の過酸化水素、１１００ｐｐｍのベンゾトリアゾール（ＢＴＡ）、０．５質量％の酢酸カリウム、及び８０ｐｐｍのポリエチレングリコールを含むスラリーに捕捉剤を添加した。評価したラジカル捕捉剤及び添加した各ラジカル捕捉剤の量を表１に示す。Ｗａｔｅｒｓ９９６光ダイオード・アレイ及び溶媒グラジエント分析データを用いて２２０ｎｍでのＵＶ検出器を備えたＷａｔｅｒｓ２６９５上のＨＰＬＣを用いて５日後のＢＴＡ濃度を測定した。評価された各ＣＭＰ組成物の５日後の残存ＢＴＡの割合（％）を表１に示す。

【００５１】

表１のデータによると、５日後にＢＴＡのわずか４９％が捕捉剤なしの対照ＣＭＰ組成物に残存している（実施例１Ａ）。一方で、ラジカル捕捉剤濃度が０．００１モルであった実施例（例えばラジカル捕捉剤としてＮ‐アセチル‐５‐メトキシトリプタミンを用いた実施例１Ｌ）のＢＴＡは最大７０％残存している。０．００５モル濃度のラジカル捕捉剤では、５日後の組成物（例えば、ラジカル捕捉剤として１‐ニトロソ‐２‐ナフトールを利用した実施例１Ｐ）中のＢＴＡの最大８８％が残存している。驚くべきことに、０．００９モル濃度のラジカル捕捉剤では、Ｎ‐アセチル‐５‐メトキシトリプタミン（実施例１Ｌ）又は１‐ニトロソ‐２‐ナフトール（実施例１Ｐ）がラジカル捕捉剤の場合にＢＴＡ酸化の進行は基本的に完全に抑制された。

【００５２】

【表１】

表１．ラジカル捕捉剤によるアミン酸化防止

実施例No.	捕捉剤 捕捉剤濃度：	H_2O_2添加から5日後に残存しているBTAの割合(%)			
		0.045M	0.009M	0.005M	0.001M
1A	なし(対照用)	49%	49%	49%	49%
1B	TEMPO		87%	77%	61%
1C	4-メトキシフェノール				62%
1D	没食子酸プロピル		70%		
1E	3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸	85%			
1F	4-メチル-7-ヒドロキシクマリン	75%			
1G	2-ヒドロキシピリジン		56%		
1H	2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゾキノン		85%	76%	59%
1I	アシッドブルー45		84%	84%	68%
1J	ヒドロキノン		72%		
1K	ヒドロキノンスルホン酸、カリウム塩		92%		
1L	N-アセチル-5-メトキシトリプタミン		98%	92%	70%
1M	2-メチル-4(5)-ニトロイミダゾール*	90%	67%	60%	
1N	トリス(ヒドロキシメチル)ニトロメタン	87%	69%	69%	
1O	3,5-ジニトロ安息香酸		57%	69%	
1P	1-ニトロソ-2-ナフトール		92%	88%	
1Q	N-ヒドロキシフタルイミド		102%		
1R	1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン*		92%		
1S	イミダゾール*		86%		
1T	アセトアニリド	76%	57%	54%	
1U	尿酸		58%		
1V	アスコルビン酸(比較用)		65%		
1W	3-ヒドロキシプロピオニトリル(比較用)	66%			

*過酸化水素の存在下でN-オキシドに酸化され得る

【００５３】

実施例２

この実施例では、ＣＭＰ組成物に存在しているコロイダルシリカ粒子のゼータ電位測定によって決定されたラジカル捕捉剤のアミン酸化を抑制する能力を説明する。シリカのゼータ電位は、シリカの表面上に残っているアミン化合物の量に関係し、同様に酸化剤の存在下におけるアミノ成分の保存寿命に関係する。

【００５４】

Malvern社製Ｚｅｔａｓｉｚｅｒ３０００（この装置には±５ｍＶの標準器械誤差がある）を用いて粒子の電気泳動移動度を測定することにより各組成物中のヒュームドシリカ粒子のゼータ電位を得た。評価したフェノール系及び窒素含有ラジカル捕捉剤としては、２‐ヒドロキシピリジン（２８５ｐｐｍ及び９５０ｐｐｍ濃度、それぞれ実施例２Ａ及び２Ｂとした）、尿酸（５０４ｐｐｍ、実施例２Ｃ）、Ｎ‐メチルモルホリン‐Ｎ‐オキシド（７０２ｐｐｍ、実施例２Ｄ）、４‐ヒドロキシＴＥＭＰＯ（５１６ｐｐｍ、実施例２Ｅ）、及びアセトアニリド（６７６ｐｐｍ、実施例２Ｆ）が挙げられる。アスコルビン酸を含む組成物（実施例２Ｇ）又はラジカル捕捉剤のない組成物（実施例２Ｈ）も対照用に試験した。評価したＣＭＰ組成物の処方は、この配合物に存在することができるラジカル捕捉剤のいずれかに加えて、０．５質量％のヒュームドシリカ、０．０４質量％の硝酸鉄九水和物、３４５ｐｐｍのマロン酸、１８０ｐｐｍの臭化ポリ（２‐メタクリルオキシエ

チルトリメチルアンモニウム、及び４質量％の過酸化水素である。この結果を図１に図示する。図１から明らかなように、ラジカル捕捉剤は長期に亘ってゼータ電位の落ち込みを著しく減らした。

【００５５】

実施例３

この実施例では、新たに調製したＣＭＰ組成物、及び過酸化水素を加えてから３日間及び７日間保存した組成物を用いてタングステンウエハーを研磨することにより得られたタングステン除去速度によって、アミン含有ＣＭＰ組成物を安定化するラジカル捕捉剤の能力を説明する。

【００５６】

利用した組成物は、実質的に実施例２で説明したように製造した。ラジカル捕捉剤の存在しない組成物（実施例２Ｈと同処方の実施例３Ａ）を６７５ｐｐｍのアセトアニリド（実施例３Ｂ）又は５００ｐｐｍのＴＥＭＰＯ（実施例３Ｃ）を含む組成物と比較した。ＩＣ１０００同心円状Ｋ溝付きの研磨パッド「Suba（登録商標）ＩＶ」、定盤速度：１００ｒｐｍ、支持体速度：５５ｒｐｍ、副支持体圧：２２５ヘクトパスカル（ｈＰａ）（３．２ポンド／平方インチ又は［ｐｓｉ］）、背面圧：２２５ｈＰａ（３．２ｐｓｉ）、リテーナリング圧：２００ｈＰａ（２．９ｐｓｉ）、スラリー流速：１５０ｍＬ／分の操作条件下で、Ebara社製ＦＲＥＸ２００㎜研磨器上でウエハーを研磨した。

【００５７】

結果を図２に図示する。図２のデータは、対照組成物と比較してＴＥＭＰＯがＣＭＰ組成物を最大７日間に亘って安定化できたのに対して、アセトアニリドが組成物を最大３日間に亘って安定化したことを示す。

【図面の簡単な説明】

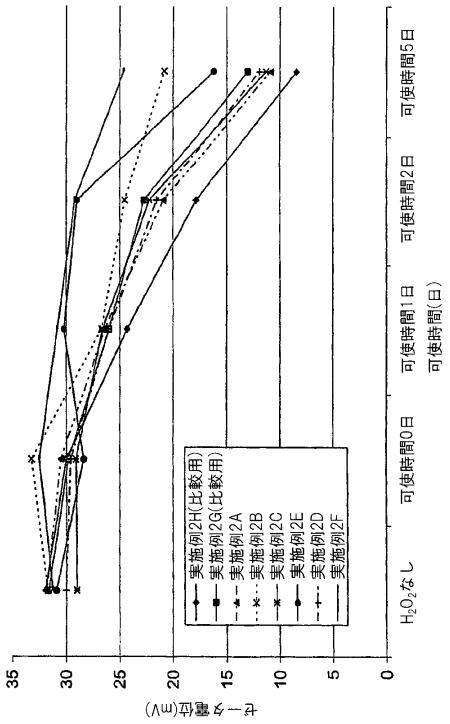
【００５８】

【図１】様々なラジカル捕捉剤を含む本発明の様々なＣＭＰ組成物について過酸化水素を加えた後の時間に対するヒュームドシリカのゼータ電位を、ラジカル捕捉剤を含まない対照組成物と比較したプロット図である。

【図２】過酸化水素を加えた後の時間を増やしたときの本発明の様々なＣＭＰ組成物のタングステン除去速度を、いかなるラジカル捕捉剤も存在しない対照組成物と比較した棒グラフである。

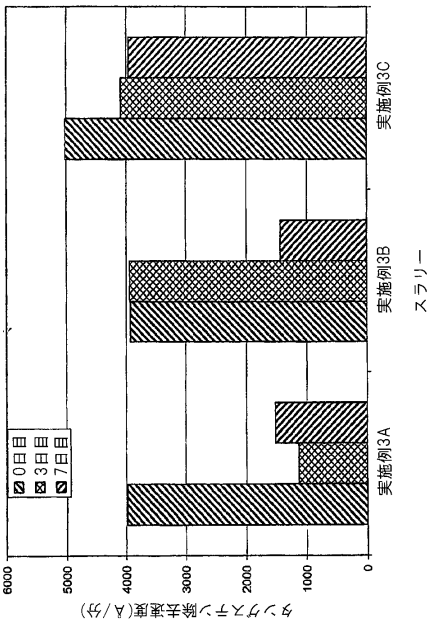
【図１】

Fig. 1



【図２】

Fig. 2



フロントページの続き

(74)代理人 100135895
弁理士 三間 俊介
(72)発明者 グランバイン, スティーブン
アメリカ合衆国, イリノイ ６０５０４, オーロラ, ノース コモンズ ドライブ ８７０, キャボット マイクロエレクトロニクス コーポレイション, シー／オー リーガル デパートメント
(72)発明者 チョウ, レンジー
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 コーポレイション, シー／オー リーガル デパートメント
(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 コーポレイション, シー／オー 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 コーポレイション, シー／オー リーガル デパートメント

合議体
審判長 平岩 正一
審判官 栗田 雅弘
審判官 刈間 宏信

(56)参考文献 特開２００４－１４６２３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００５／１１８７３６（WO，Ａ１）
特表２００８－５０１２４０（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２９９３２０（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－３２８０４３（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００２／００３１９８５（ＵＳ，Ａ１）
特開２００４－４８０３９（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－３０７１８７（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１８５５１４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01L21/304
B24B37/00
C09K3/14