

(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2011-502362

(P2011-502362A)

(43) 公表日 平成23年1月20日 (2011.1.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01L 21/304 (2006.01)</b>	H01L 21/304 622C	5F057
<b>C09K 3/14 (2006.01)</b>	C09K 3/14 550Z	
	H01L 21/304 621B	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2010-532097 (P2010-532097)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成20年8月25日 (2008.8.25)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成22年6月24日 (2010.6.24)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/074199		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02009/058463		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成21年5月7日 (2009.5.7)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	60/984, 217		ム センター
(32) 優先日	平成19年10月31日 (2007.10.31)	(74) 代理人	100099759
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウエハを研磨するための組成物、方法及びプロセス

## (57) 【要約】

ウエハを研磨するときに使用されるための組成物が開示されている。組成物は、初期成分が遊離研磨粒子を実質的に含まず、約 2 ~ 7 の範囲内の pH を有する水溶液を含み、水溶液は、少なくとも 1 つの高分子電解質及び界面活性剤を含む。ある実施形態では、ウエハ研磨組成物は、固定研磨化学機械研磨 (CMP) プロセスを使用して半導体ウエハを修正するために、カット速度及び選択比を制御するよう調節され得る。また、研磨組成物を使用した CMP 方法及びウエハを研磨するためのプロセスが開示されている。

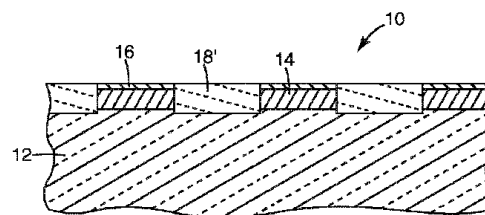


Fig. 2

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

半導体デバイスの製作に好適なウエハの表面改質に有用な作動液であって、該液体が遊離研磨粒子を実質的に含まない初期構成成分の水溶液であって、該構成成分が、

- a . 水と、
- b . 高分子電解質と、
- c . 界面活性剤とを含み、

前記作動液が 3 ~ 7 の pH を示す、作動液。

**【請求項 2】**

錯化剤を更に含む、請求項 1 に記載の作動液。

10

**【請求項 3】**

前記錯化剤が、多座酸性錯化剤を含む、請求項 2 に記載の作動液。

**【請求項 4】**

前記多座酸性錯化剤が、アミノ酸又はアミノ酸から形成されたジペプチドの少なくとも 1 つを含む、請求項 3 に記載の作動液。

**【請求項 5】**

前記アミノ酸が、アラニン、プロリン、グリシン、ヒスチジン、リジン、アルギニン、オルニチン、システイン、チロシン、及びこれらの組み合わせから選択される、請求項 4 に記載の作動液。

**【請求項 6】**

前記アミノ酸が、L - プロリンである、請求項 5 に記載の作動液。

20

**【請求項 7】**

前記多座酸性錯化剤が、前記作動液の 0 . 1 重量 % ~ 5 重量 % の量で存在する、請求項 2 に記載の作動液。

**【請求項 8】**

前記界面活性剤が、非イオン性界面活性剤である、請求項 1 に記載の作動液。

**【請求項 9】**

前記非イオン性界面活性剤が、少なくとも 8 の親水性親油性比 ( H L B ) を示す、請求項 8 に記載の作動液。

**【請求項 10】**

前記非イオン性界面活性剤が、アセチレン第 1 級アルコールエトキシレート、アセチレン第 1 級ジアルコールエトキシレート、フルオロ脂肪族高分子エステル、及びそれらの混合物から選択される、請求項 8 に記載の作動液。

30

**【請求項 11】**

前記非イオン性界面活性剤が、前記作動液の少なくとも約 0 . 0 2 5 重量 % かつ最大約 0 . 5 重量 % の量で存在する、請求項 8 に記載の作動液。

**【請求項 12】**

前記高分子電解質が、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸の塩、ポリメタクリル酸の塩、及びその混合物からなる群より選択される、請求項 1 に記載の作動液。

**【請求項 13】**

前記高分子電解質が、 $1.66 \times 10^{-2} \sim 4.98 \times 10^{-2} \text{ g (1,000} \sim 30,000 \text{ Da)}$  の重量平均分子量を示す、請求項 1 に記載の作動液。

40

**【請求項 14】**

前記高分子電解質が、前記作動液の 0 . 0 0 1 重量 % ~ 5 . 0 重量 % の量で存在する、請求項 1 に記載の作動液。

**【請求項 15】**

前記作動液が、4 ~ 7 の pH を示す、請求項 1 に記載の作動液。

**【請求項 16】**

浅溝型素子分離 ( S T I ) ウエハの化学機械平坦化のための固定研磨物品と共に使用するとき、前記界面活性剤が、少なくとも 200 オングストローム / 分の酸化物除去速度

50

を得るために有効な量で存在し、前記高分子電解質が、少なくとも 10 の、窒化物に対する酸化物の選択比を得るために有効な量で存在する、請求項 1 に記載の作動液。

【請求項 17】

半導体デバイスの製作に好適なウエハ表面を改質する方法であって、

a. 少なくとも、エッチングしてパターン形成される表面を有する第 1 材料、該第 1 材料表面の少なくとも一部分の上に配置される第 2 材料、及び該第 2 材料表面の少なくとも一部分の上に配置される第 3 材料を含むウエハを提供する工程と、

b. 前記ウエハの第 3 材料を、請求項 1 に記載の作動液の存在下にて、結合剤内に固定及び分散させた複数の研磨粒子を含む 3 次元研磨複合材料であって、研磨物品に固定した複数の該 3 次元研磨複合材料と接触させる工程と、

c. 前記ウエハの露出面が平面になり、かつ少なくとも、第 3 材料の 1 つの露出領域及び第 2 材料の 1 つの露出領域を備えるようになるまで、前記第 3 材料を前記複数の研磨複合材料に接触させながら、前記ウエハと前記研磨物品との間に相対的運動を提供する工程と、を含む方法。

10

【請求項 18】

半導体デバイスの製作に好適なウエハ表面を研磨するプロセスであって、

a. ウエハの少なくとも一部分の上に配置されたバリア材料、及び該バリア材料の少なくとも一部分の上に配置された誘電体材料を含むウエハを提供する工程と、

b. 3 ~ 7 の pH を示し、水、高分子電解質及び界面活性剤を含み、遊離研磨粒子を実質的に含まない水性作動液の存在下で、前記ウエハの誘電性材料を、結合剤内に固定及び分散させた複数の研磨粒子を含む 3 次元研磨複合材料であって、研磨物品に固定した複数の該 3 次元研磨複合材料と接触させる工程と、

c. ウエハの露出面が平面になり、かつ誘電性材料の少なくとも 1 つの露出領域及びバリア材料の少なくとも 1 つの露出領域を備えるようになるまで、前記誘電性材料を前記複数の研磨複合材料に接触させながら、前記ウエハと前記研磨物品との間に相対的運動を提供する工程と、を含むプロセス。

20

【請求項 19】

前記バリア材料が、窒化ケイ素を含み、前記誘電体材料が、酸化ケイ素を含む、請求項 18 に記載のプロセス。

【請求項 20】

前記研磨が、少なくとも約 200 オングストローム / 分の二酸化ケイ素除去速度を有する、請求項 19 に記載のプロセス。

30

【請求項 21】

前記研磨が、最高約 100 オングストローム / 分の窒化ケイ素除去速度を有する、請求項 19 に記載のプロセス。

【請求項 22】

前記研磨が、少なくとも約 10 の、窒化ケイ素に対する二酸化ケイ素の選択比を有する、請求項 19 に記載のプロセス。

【請求項 23】

半導体デバイスの製作に好適なウエハ表面の改質に有用な作動液であって、該液体が、遊離研磨粒子を実質的に含まない初期構成成分の水溶液であって、該構成成分が、

40

a. 水と、

b. 高分子電解質と、

c. 非イオン性界面活性剤とを含み、

前記作動液が約 2 ~ 7 の pH を示し、浅溝型素子分離 (STI) ウエハの化学機械平坦化のための固定研磨物品と共に使用するとき、前記非イオン性界面活性剤が、少なくとも約 200 オングストローム / 分の酸化物除去速度を得るために有効な量で存在し、前記高分子電解質が、少なくとも約 10 の、窒化物に対する酸化物の選択比を得るために有効な量で存在する、作動液。

【発明の詳細な説明】

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本開示は、一般に、半導体ウエハの露出面を修正するための組成物に関するものである。特に、本開示は、半導体ウエハを固定研磨化学機械平坦化プロセスにより修正する方法において、カット速度及び選択比を制御するよう調節され得る組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

集積回路の製造中、半導体製作にて使用される半導体ウエハは、典型的には、成膜、パターンニング、及びエッチング工程を含む多くの製造工程に付される。半導体ウエハのこれらの製造工程の詳細は、Tonshoff et al., 「Abrasive Mac  
hining of Silicon», the Annals of the International Institution for Production Engineering Research, (Volume 39/2/1990), pp. 621~635) に報告されている。それぞれの製造工程では、ウエハをその後の製作又は製造工程に向けて準備するために、ウエハの露出面を修正する又は磨くことが、多くの場合必要であり又は望ましい。例えば、浅溝型素子分離(STI)構造を有するダイナミックランダムアクセスメモリ(DRAM)での応用のための半導体ウエハは、更なる処理を行う前に、誘電性材料を平坦化する必要があることが多い。

10

## 【0003】

ウエハの露出面を修正する又は磨く1つの方法は、ウエハ表面を、液体中に分散した複数の遊離研磨粒子を含有するスラリーによって処理するプロセスを使用する。典型的には、このスラリーは研磨パッドに適用され、次いでウエハ表面は、ウエハ表面から物質を除去するか又は取り去るために、磨かれるか又はパッドに対して動かされる。一般に、スラリーはまたウエハ表面と化学的に反応する剤を含有する。この種のプロセスは一般に、化学機械平坦化(CMP)プロセスと呼ばれる。

20

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかしながら、CMPのスラリーの1つの限界は、望ましいウエハ表面トポグラフィーを得るにはスラリー研磨プロセスが慎重に監視されなければいけないことである。第2の限界は、遊離研磨剤スラリーによって汚れることである。別の限界は、スラリーが、ウエハ表面から除去されなければならず、以下のウエハ処理で廃棄しなければならない多数の粒子を発生させることである。これらのスラリーの取扱い及び廃棄により、半導体ウエハ製造業者には追加の処理コストが発生する。

30

## 【0005】

CMPスラリー法の代替手段では、半導体表面を改質又は改良するために、研磨物品を使用する。研磨物品を使用するCMPプロセスは、例えば、ブルックスヴォート(Bruxvort)らによる米国特許第5,958,794号及びカイサキ(Kaisaki)らによる同第6,194,317号に報告されている。開示する研磨物品は、結合剤中に分散した研磨粒子を含むテクスチャード加工された研磨表面を有する。使用中、研磨物品は、平面的で均一なウエハ表面を提供するために、しばしば流体又は液体の存在下で、半導体ウエハ表面と接触する。研磨物品の使用によりCMPスラリーに関連する限界の一部が克服される。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本開示は、一般に、半導体ウエハの露出面を修正するための組成物及び方法に関する。特に、本開示は、半導体ウエハを固定研磨CMPプロセスにより修正する方法において、カット速度及び選択比を制御するよう調節され得る組成物に関する。いくつかの実施形態では、本開示はパターン形成された半導体ウエハを修正するために研磨物品を使用することにより得られる利点を活用する。

## 【0007】

50

1つの態様として、本開示は作動液に関し、作動液は約2～7のpHを示し、水、高分子電解質、及び界面活性剤からなる成分を含み、初期成分が遊離研磨粒子を実質的に含まない水溶液を含む。代表的な実施形態では、作動液はDRAM用STIウエハの化学機械平坦化のための固定研磨物品と共に使用するとき、界面活性剤が、少なくとも約200オンGSTローム/分の酸化物除去速度を得るために有効な量で存在し、高分子電解質が、少なくとも約10の、窒化物に対する酸化物の選択比を得るために有効な量で存在し、半導体デバイスの作製に好適なウエハの表面を修正するのに有用である。ある実施形態では、作動液は、アミノ酸若しくはアミノ酸から形成されたジペプチドなどの多座酸性錯化剤であり得る錯化剤を更に含んでよい。

【0008】

10

別の態様として、本開示は半導体デバイスの作製に好適なウエハの表面を修正する方法に関し、ウエハは、エッチングしてパターン形成される表面を有する第1材料、少なくとも第1材料の表面の一部に配置される第2材料、及び少なくとも第2材料の表面の一部に配置される第3材料を含む。この方法は、ウエハを提供し、作動液の存在下にて、ウエハの露出面が平面になり、少なくとも、第3材料の1つの露出領域及び第2材料の1つの露出領域を備えるようになるまで、第3材料を複数の研磨複合材料に接触させながら、ウエハと複数の3次元研磨複合材料との間に相対運動を提供する工程を含む。

【0009】

代表的な実施形態では、研磨複合材料は研磨物品の表面に固定される。別の代表的な実施形態では、研磨複合材料はバインダ内に固定及び分散された複数の研磨粒子を含む。更なる代表的な実施形態では、作動液は約2～7のpHを示し、水、高分子電解質、及び界面活性剤を含む成分である初期成分が遊離研磨粒子を実質的に含まない水溶液を含む。ある代表的な実施形態では、半導体デバイスの作製に好適なウエハの表面を修正するのに有用であり、DRAM用STIウエハの化学機械平坦化のための固定研磨物品と共に使用するとき、界面活性剤が、少なくとも約200オンGSTローム/分の酸化物除去速度を得るために有効な量で存在し、高分子電解質が、少なくとも約10の、窒化物に対する酸化物の選択比を得るために有効な量で存在する。

20

【0010】

別の態様として、本開示は、二酸化ケイ素などの誘電性材料を有する第1領域と窒化ケイ素などの障壁材料を有する第2領域とを含むウエハを提供することによってウエハを研磨する方法を提供する。ある代表的な実施形態では、第2部分が水溶液の存在下で複数の研磨複合材料と接触しているときに、ウエハと研磨物品との間に相対運動を提供しつつ、ウエハを複数の研磨粒子及びバインダを有する3次元構造化固定研磨物品と接触させる。ある代表的な実施形態では、水溶液は約2～7の範囲内のpHを示し、少なくとも1つの高分子電解質及び少なくとも1つの界面活性剤を含む。更なる代表的な実施形態では、DRAM用STIウエハの化学機械平坦化のための固定研磨物品と共に使用するとき、界面活性剤が、少なくとも約200オンGSTローム/分の酸化物除去速度を得るために有効な量で存在し、高分子電解質が、少なくとも約10の、窒化物に対する酸化物の選択比を得るために有効な量で存在する。

30

【0011】

40

別の態様として、本開示は、本開示による水性作動流体並びに複数の研磨粒子及びバインダを有する3次元構造化固定研磨物品を含むウエハ平坦化プロセスを提供する。いくつかの代表的なプロセスでは、研磨物品は精密に成形された研磨複合材料を有する。ある代表的な実施形態では、水溶液は約2～7の範囲内のpHを示し、少なくとも1つの高分子電解質及び少なくとも1つの界面活性剤を含む。更なる代表的な実施形態では、半導体デバイスの作製に好適なウエハの表面を修正するのに有用であり、DRAM用STIウエハの化学機械平坦化のための固定研磨物品と共に使用するとき、界面活性剤が、少なくとも約200オンGSTローム/分の酸化物除去速度を得るために有効な量で存在し、高分子電解質が、少なくとも約10の、窒化物に対する酸化物の選択比を得るために有効な量で存在する。

50

## 【 0 0 1 2 】

ある代表的な実施形態では、本開示の組成物及び方法は、研磨パッド及びスラリーよりはむしろ固定化研磨材を使用する化学機械平坦化プロセスの性能を予想以上に強化する。

## 【 0 0 1 3 】

上記要約は、本発明の開示されたそれぞれの実施形態又はあらゆる実施を記述するようには意図されていない。次に続く図、「発明を実施するための形態」及び請求項が、説明に役立つ実施形態を更に特別に例証する。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 4 】

【 図 1 】 表面改質前の構造化ウエハの一部の概略断面図。

10

【 図 2 】 本開示を使用した表面改質の後の図 1 の構造化ウエハの概略断面図。

## 【 0 0 1 5 】

これらの図は、理想化されていて、原寸に比例しておらず、単に限定されない本発明のいくつかの実施形態の実例となることを目的とする。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 6 】

本開示において、

「研磨複合材料」とは、複数の成型された物体の 1 つであり、総じて研磨粒子及びバインダを有する 3 次元構造化固定研磨物品を提供し、その研磨粒子は研磨疑集体の形であり得るものを指し、

20

「固定研磨物品」とは、平面化プロセス時に発生してもよい場合を除いて、結合していない研磨粒子を実質的に含まない、一体化している研磨粒子を指し、

ウエハと「相互作用する」ということは、極性相互作用（例えば、ファンデルワールス力）又は化学反応であり得る相互作用を指し、

「高分子電解質」とは、少なくとも 1 つのイオン化官能基を有するポリマー及びコポリマーを指し、メタクリル酸のポリマー及びコポリマー、アクリル酸のエステル及び / 又は少なくとも 1 つのイオン化官能基を有するメタクリル酸が挙げられ、

「精密に成形された研磨複合材料」とは、型の窪みの逆の合成体が型から除去された後に維持された成形の形を有する研磨複合材料を指し、その複合材料は、米国特許第 5, 152, 917 号（P i e p e r ら）に開示されているように、研磨物品が使用される前に形の露出面から突き出る研磨粒子を実質的に含まないものであり得、

30

「選択比」とは、CMP プロセス中にウエハ表面から、第 1 材料（例えば二酸化ケイ素のような誘電性酸化物材）を除去できる速度と、第 2 材料（例えば、窒化ケイ素のようなバリア材料）を除去できる速度との比を指し、

「界面活性剤」は、例えば、分子界面活性剤、オリゴマー界面活性剤、ポリマー界面活性剤、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、双極性界面活性剤、及びフッ素性化学物質界面活性剤を含む界面活性化化合物を意味する。

## 【 0 0 1 7 】

「テクスチャード加工された研磨物品」とは、少なくとも、突起部分が研磨粒子及びバインダを有する、突起部分と凹部分とを有する研磨物品を指し、

40

「3 次元研磨物品」とは、平坦化中の一部の粒子が除去されると、平坦化作用を実行することができる追加の研磨粒子が露出するように、厚さの少なくとも一部にわたり延在する多数の研磨粒子を有する研磨物品を指し、

「ウエハ」とは、ブランクウエハ（すなわち、金属化及び絶縁部分などの局所特性を加えることを目的とする加工をする前のウエハ）又は加工されたウエハ（すなわち、ウエハの表面に局所特性を加えるための 1 つ以上の加工工程を受けた後のウエハ）の形の半導体ウエハを指す。

## 【 0 0 1 8 】

本開示の様々な実施形態が、図面の特定の参照により以下に記載される。図 1 は、本開示の実施形態に従ったプロセスでの使用に好適なパターン形成されたウエハ 10 の代表図

50

である。明確にするために、ドーブ域、活性デバイス、エピタキシャル層、キャリア及びフィールド酸化物層などの既知の構造は、省略した。ウエハ 10 は、ベース 12 及び複数の浅溝型素子分離構造 14 を有する。浅溝型素子分離構造は、典型的には、窒化ケイ素層を成膜及びパターン形成して、ウエハの表面にマスク層 16 を形成し、次いで当業者に既知である任意のエッチングプロセスを用いて溝を形成することにより、形成される。

#### 【0019】

誘電体層 18 は、浅溝型素子分離構造の表面上及び浅溝型素子分離構造間の空隙に被着される。例えば二酸化ケイ素のような種々の誘電性材料を用いることができる。本開示の文脈で用いるとき、「二酸化ケイ素」は、二酸化ケイ素、並びに、例えば、フッ素、ホウ素及び / 又はリンのドーブされた二酸化ケイ素のような、二酸化ケイ素のドーブされた別形を指す。

10

#### 【0020】

次いで誘電体層 18 の一部が、図 2 に例示した望ましいパターンを形成するために、本開示の CMP プロセスを使用して除去される。図 2 に示したように、研磨された誘電性材料 18' 及びマスク層 16 は、概ね平らな表面を形成する。マスク層は、浅溝型素子分離構造 14 が CMP プロセスにさらされるのを防ぐ、CMP プロセスの停止層として機能する。

#### 【0021】

本開示のプロセスで有用な CMP 装置は、市販されており、当業者に既知である。代表的な CMP マシンは、アプライド・マテリアルズ社 (Applied Materials)、カルフォニア州サンタクララ (Santa Clara) から市販で入手され、リフレキシオン (Reflexion) (商標) ウェブポリッシャの商品名で販売されている。固定研磨物品は、CMP マシンのプラテン又はキャリアに取り付けることができ、研磨されるべきウエハは、対応する CMP マシンのキャリア又はプラテンに取り付けることができる。好ましくは、固定研磨物品がプラテンに取り付けられ、ウエハがキャリアに取り付けられる。

20

#### 【0022】

CMP マシンで用いられる加工条件は、約 5 ~ 10,000 毎分回転数 (RPM) のキャリア及びプラテンの回転速度を含む。好ましくは、約 10 ~ 1,000 RPM の回転速度が用いられる。より好ましくは、回転速度は約 10 ~ 250 RPM となるように選択される。最も好ましくは、約 10 ~ 100 RPM の回転速度が使用される。いくつかの実施形態では、プラテン及びキャリアは同じ方向に回転する。他の実施形態では、プラテン及びキャリアは逆方向に回転する。

30

#### 【0023】

ウエハの研磨圧力 (実際又は設定値) は、約 0.7 ~ 138 kPa (0.1 ~ 20 psi)、好ましくは約 6.9 ~ 69 kPa (1 ~ 10 psi)、より好ましくは約 13.8 ~ 41.4 kPa (2 ~ 6 psi) であり得る。

#### 【0024】

本開示のプロセス及び方法に有用である代表的な CMP マシンは、例えば、上記参照の Bruxvortら及び Kaisakらなどに開示されている固定研磨物品で装備され得る。固定研磨物品は、ウエハの露出面を液状媒質 (すなわち、作動液) の存在下で研磨するために使用される。

40

#### 【0025】

##### 固定研磨物品

本開示の CMP プロセスに有用である代表的な固定研磨物品は、米国特許第 5,958,794 号 (Bruxvortら) 及び米国特許第 6,194,317 号 (Kaisakら) に開示されているものを含み、本開示に参照文献として組み込まれている。特定の実施形態では、3次元構造化固定化研磨物品が用いられる。ある実施形態では、研磨物品はセリア研磨粒子を含む。更なる実施形態では、研磨物品は、精密に成形された研磨複合材料を含む。本開示のプロセスで有用なセリア粒子を含む、精密に成形された研磨複合材料を有する代表的な研磨物品としては、3M 社 (3M Company) (ミネソタ州、セントポ

50

ール (St. Paul) ) から市販されており、「3 M スラリーフリー C M P 固定研磨材 3 1 5 2」及び「3 M スラリーフリー C M P 固定研磨材 3 1 5 4」として販売されているものが挙げられる。

#### 【0026】

好適な研磨物品は、例えば、シート、ウェブ、ロール、又はベルトなどを含む、様々な形状で提供され得る。これらの形状では、研磨物品は、研磨作業中又は研磨作業直前に C M P プロセスに連続的に送り込むことができる。現在好ましい 1 つの形状では、ウェブ状の固定研磨物品が、ウェブが C M P マシンのプラテンをまたぐようにロールからロールへの方式で台車に取り付けられる。加工中は、プラテン及び台車が同時に回転し、固定研磨物品が回転できるようにする。この研磨中の形状では、研磨物品は通常、吸引によってプラテンに固定され、プラテンの表面は吸引と研磨物品との間の連通を容易にするための穴、ポート及び / 又はチャネルがあるように設計される。研磨作業が終了すると、吸引を取り除くことができ、研磨材のウェブを前進させることができる、すなわち設定した量をインクリメントさせ、プラテン上に研磨材の新しい部分を露出させる。

10

#### 【0027】

いくつかの実施形態では、ウェブのインクリメントは、好ましくはプラテンの幅又は直径より狭く、より好ましくは 50 mm 未満、更に 10 mm 未満及び最も好ましくは 6 mm 未満である。研磨物品が、例えば、円形のディスクのような独特な形の形状であるとき、C M P マシンのプラテンに、例えば、接着剤、フック・ループ式ファスナーなどを含む ( がこれらに限定されない ) 機械的ファスナー及び磁性アタッチメントなどを使用して、取り外し可能な状態で取り付けることができる。このような取り外し可能な状態で取り付けられた研磨物品は、ロータリ C M P プロセスでの使用において特に好適であり得る。

20

#### 【0028】

ある代表的な実施形態では、研磨物品は裏材を含み得る。研磨粒子は、バインダ内に分散されて、裏材に固定、付着又は結合したテクスチャード加工され、かつ 3 次元の研磨複合材料を形成し得る。所望により、固定研磨物品は、別個の裏材を有する必要はない。

#### 【0029】

本開示の方法に有用な研磨物品は、通常約 250 ~ 約 1,000 ミリメートル ( mm ) の範囲内の直径又は幅を有する。現在用いられている 100 ~ 500 mm 直径ウエハと共に使用する研磨物品は通常、約 10 ~ 200 mm、好ましくは約 20 ~ 150 mm、より好ましくは約 25 ~ 100 mm の直径を有する。

30

#### 【0030】

更なる代表的な実施形態では、研磨物品を長持ちするように選択され得る、例えば、研磨物品は、少なくとも、部分的に、最少数の異なるウエハを研磨するように選択され得る。研磨物品はまた、カット速度に基づいて選択され得る。加えて、研磨物品は、所望の平坦性、表面仕上げ、及び最低限のディッシングを有する半導体ウエハを得る能力に基づいて選択されてよい。材料、所望の構造及び研磨物品を製造するために用いられるプロセスは、これらの基準が満たされても満たされなくとも、全て影響を及ぼす。

#### 【0031】

更なる代表的な実施形態では、本開示に参照文献として組み込まれている米国特許第 5,692,950 号、同第 6,007,407 号、同第 6,632,129 号、同第 7,160,178 号及び同第 7,163,444 号に開示されているように、少なくとも 1 つの剛性の成分又は剛性のセグメント及び / 又は少なくとも 1 つの弾力的成分を含むサブパッドが固定研磨材とプラテンとの間に介在している。いくつかの実施形態では、研磨物品を C M P マシンのプラテンに取り付ける前に、例えば、接着剤又は積層体などを用いて、サブパッドを固定研磨材に取り付けることができる。吸引が研磨物品をプラテンに固定するのに使用され、サブパッドが固定研磨材とプラテンとの間に介在しているときに、プラテンの穴、ポート及び / 又はチャネルの間の連通を容易にするために、サブパッドは少なくとも 1 つの穴、ポート及び / 又はチャネルを有し、吸引がプラテンの上の位置に研磨物品を固定できるようにする。

40

50



## 【 0 0 3 2 】

## 作動液

本開示の方法を使用するCMPプロセス中、作動液は、研磨物品とウエハとの間の境界面に存在し得る。作動液は研磨物品との併用で、化学的及び／又は機械的な効果によって研磨を助ける。典型的には、平坦化中、作動液は研磨物品とウエハとの間の境界面へ一貫して流れている。液体の流速は通常、約10～10,000ミリリットル／分の範囲である。いくつかの実施形態では、液体の流速は約10～500ミリリットル／分の範囲であり得る。更なる実施形態では、液体の流速は約25～250ミリリットル／分の範囲であり得る。

## 【 0 0 3 3 】

いくつかの代表的な実施形態では、作動液は通常、水を含み、この水は、水道水、蒸留水又は脱イオン水であり得る。作動液のpHは、特定のウエハ表面材料及びCMPプロセスに応じて有利に調節し得る。例えば、本開示の特定の実施形態による高い除去速度での表面オキシド材料の除去では、pHは一般に7以下であり、より好ましくは6未満であり、最も好ましくは5未満である。表面オキシド材料の除去に使用されるpHの下限は、一般に約2以上であり、好ましくは約3以上であり、より好ましくは約4以上である。通常、作動液は約2～7の範囲内のpHを示す。

## 【 0 0 3 4 】

当業者には、使用し得るpHの下限は特定のCMP機器及び材料並びにそれらの材料に左右されることが理解されよう。例えば、あるCMPの適用では、pH2は、金属又はCMP機器及びCMPプロセスに使用される物品（例えば固定研磨物品及び取り付け部品）を製造するために用いられる他の素材の損傷又は腐食の原因とならずに使用するには低すぎる場合もある。したがって、ある実施形態では、例えば、約4～約6の、より狭いpHの範囲が好ましい場合がある。pHは、例えば、KOH、NaOH、NH<sub>4</sub>OH、HCl、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、及び／又はH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を加えることを含む、当業者には既知である方法及び溶液を用いることによって調節し得る。いくつかの実施形態では、作動液は緩衝されたものであり得る。

## 【 0 0 3 5 】

本開示のある実施形態で有用な代表的な作動液は、約2～7のpHを示し、水、高分子電解質、界面活性剤を含む成分である、初期成分が遊離研磨粒子を実質的に含まない水溶液を含む。ある実施形態では、作動液は、酸性錯化剤であり得る、任意の錯化剤（例えば金属イオンなどの別の化学種にキレート化する又は別の化学種と錯体を形成する化学物質など）を更に含むことができる。

## 【 0 0 3 6 】

前述のように、本開示の代表的な実施形態では、作動液は無機微粒子、例えば、固定研磨物品と関連していない離研磨粒子、を実質的に含まない。いくつかの実施形態では、作動液は、固定研磨物品と関連していない無機微粒子を1重量%未満、又は0.1重量%未満含む。

## 【 0 0 3 7 】

本開示のいくつかの実施形態では、高分子電解質は一般に、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸の塩、ポリメタクリルの塩、及びこれらの混合物のポリマー又はコポリマーから選択され得る。ある代表的な実施形態では、高分子電解質は、少なくとも8.30E-22g（500ダルトン（Da））、より好ましくは少なくとも約1.66E-21g（1,000Da）、更により好ましくは少なくとも約3.32E-21g（2,000Da）、最も好ましくは少なくとも約8.30E-21g（5,000Da）の平均の重量平均分子量（M<sub>w</sub>）を示す。他の代表的な実施形態では、高分子電解質は、最高でも4.98E-20g（30,000Da）、より好ましくは最高でも約3.32E-20g（20,000Da）、更により好ましくは最高でも約2.49E-20g（15,000Da）、最も好ましくは最高でも約1.66E-20g（10,000Da）の平均の重量平均分子量（M<sub>w</sub>）を示す。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 8 】

更なる代表的な実施形態では、高分子電解質は作動液内に、少なくとも 0 . 0 0 1 重量 %、より好ましくは少なくとも約 0 . 0 1 重量 %、より好ましくは少なくとも約 0 . 0 2 5 重量 %、最も好ましくは少なくとも約 0 . 1 重量 % の量で存在し得る。他の代表的な実施形態では、高分子電解質は作動液内に、最高でも 5 . 0 重量 %、より好ましくは最高でも約 3 . 0 重量 %、より好ましくは最高でも約 2 . 5 重量 % の量で存在し得る。

## 【 0 0 3 9 】

界面活性剤は一般に水溶性界面活性剤から選択され得るが、非イオン性界面活性剤が好ましい。一般に、非イオン性界面活性剤は、少なくとも約 4、より好ましくは少なくとも約 6、更により好ましくは少なくとも約 8、最も好ましくは少なくとも約 10 の、計算された親水性親油性比（すなわち、H L B）（5 で除した界面活性剤分子中の親水性物質の重量 % として計算）を示す。一般に、計算された H L B は 20 以下である。

10

## 【 0 0 4 0 】

いくつかの実施形態では、界面活性剤は、フルオロケミカル界面活性剤であり、すなわち、界面活性剤分子は、1 つ以上のフッ素原子を含む。非イオン性界面活性剤は、有利には、直鎖 1 級アルコールエトキシレート、二級アルコールエトキシレート、分枝二級アルコールエトキシレート、オクチルフェノールエトキシレート、アセチレン系 1 級アルコールエトキシレート、アセチレン系 1 級ジアルコールエトキシレート、アルカンジアルコール、ヒドロキシル末端処理エチレンオキシド - プロピレンオキシドランダムコポリマー、フルオロ脂肪族高分子エステル、及びこれらの混合物から選択されてよい。

20

## 【 0 0 4 1 】

一般に、非イオン性界面活性剤は、少なくとも約 0 . 0 2 5 重量 %、より好ましくは少なくとも約 0 . 0 5 重量 %、更により好ましくは約 0 . 1 重量 % の量で作動液中に存在してよい。作動液中の界面活性剤濃度の上限は、作動液の重量を基準にして、一般に最高でも約 1 重量 %、より好ましくは最高でも約 0 . 5 重量 %、更により好ましくは最高でも約 0 . 2 % である。

## 【 0 0 4 2 】

現在好まれているある実施形態では、界面活性剤は、フッ素性化学物質界面活性剤であるように選択され得る。1 つの代表的な実施形態では、作動液は、4 . 5 の p H を示し、作動液の 0 . 5 重量 % の濃度の  $2.217 \text{ E} - 20 \text{ g} (13, 350 \text{ Da}) (M_w)$  フッ素性化学物質界面活性剤（例えば 3 M 社（ミネソタ州、セントポール（St. Paul））より市販の L - 19909）及び作動液の 0 . 0 2 5 重量 % の濃度の  $1.66 \text{ E} - 20 \text{ g} (10, 000 \text{ Da}) (M_w)$  ポリアクリル酸高分子電解質（例えばポリサイエンス社（Poly sciences, Inc.）（ペンシルベニア州、ワーリングトン（Warrington）より市販の L - 19457）を含む。他の代表的な実施形態では、界面活性剤は、非イオン性界面活性剤であり、作業液は更に任意の錯化剤を含むように選択され得る。このような実施形態においては、好ましい p H は一般に、約 4 ~ 7 であり得る。

30

## 【 0 0 4 3 】

更なる代表的な実施形態では、作動液は、約 2 ~ 7 の p H を示し、水、高分子電解質、界面活性剤を含む成分である、初期成分が遊離研磨粒子を実質的に含まない水溶液を含む。ある代表的な実施形態では、半導体デバイスの作製に好適なウエハの表面を修正するのに有用であり、D R A M 用 S T I ウエハの化学機械平坦化のための固定研磨物品と共に使用するとき、界面活性剤が、少なくとも約 200 オングストローム / 分の酸化物除去速度を得るために有効な量で存在し、高分子電解質が、少なくとも約 10 の、窒化物に対する酸化物の選択比を得るために有効な量で存在する。

40

## 【 0 0 4 4 】

本開示による更なる代表的な実施形態では、任意の錯化剤が作動液に含まれる。任意の錯化剤は、好ましくは、作動液の酸性 p H と相応する酸性錯化剤である。好ましくは、酸性錯化剤は、多座酸性錯化剤であり、より好ましくは、アミノ酸又はアミノ酸から形成されたジペプチドの少なくとも 1 つであることが好ましい。好適なアミノ酸としては、アラ

50

ニン、プロリン、グリシン、ヒスチジン、リジン、アルギニン、オルニチン、システイン、チロシン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。好ましい酸性多座錯化剤は、アミノ酸プロリンであり、より好ましくはL-プロリンである。

【0045】

一般に、酸性錯化剤は、作動液の重量を基準にして、約0.1重量%（すなわち、作動液を基準とした重量%）、より好ましくは少なくとも約1重量%、更により好ましくは少なくとも約2重量%、最も好ましくは約2.5重量%、かつ一般に約5重量%以下、より好ましくは4重量%以下、更により好ましくは約3重量%未満の量で存在し得る。

【0046】

CMP方法及びプロセス

1つの実施形態では、本開示は、二酸化ケイ素などの誘電性材料を含む第1領域、及び窒化ケイ素などのバリア材料を含む第2領域を備えるウエハを提供し、ウエハを、複数の研磨粒子及び結合剤を含む3次元、構造化、固定化研磨物品と接触させ、ウエハ及び固定化研磨物品を相対的に移動させることにより、ウエハを研磨する方法を提供する。

【0047】

1つの特定の実施形態では、本開示は、半導体デバイスの作製に好適なウエハの表面を修正する方法を提供し、その方法は次の工程を含む。

【0048】

a. 少なくとも、エッチングしてパターン形成される表面を有する第1材料、第1材料表面の少なくとも一部分の上に配置される第2材料、及び第2材料表面の少なくとも一部分の上に配置される第3材料を含むウエハを提供する工程と、

b. 約2~7のpHを示し、水、高分子電解質、界面活性剤を含む成分である初期成分が、遊離研磨粒子を実質的に含まない水溶液を含む作動液の存在下で、ウエハの第3材料を、結合剤内に固定及び分散させた複数の研磨粒子を含む3次元研磨複合材料であって、研磨物品に固定した複数の3次元研磨複合材料と接触させる工程と、

c. ウエハの露出面が平面になり、かつ第3材料の少なくとも1つの露出領域及び第2材料の少なくとも1つの露出領域を備えるようになるまで、第3材料を複数の研磨複合材料に接触させながら、ウエハと研磨物品との間に相対的運動を提供する工程。

【0049】

1つの代表的な実施形態では、第1材用はパターン形成された材料を含み、第2材料はバリア材料を含み、第3材料は誘電性材料を含む。現在好まれている代表的な実施形態では、第1材料は金属を含み、第2材料は窒化ケイ素を含み、第3材料は酸化ケイ素を含む。更なる代表的な実施形態では、作動液は、約2~7のpHを示し、水、高分子電解質、界面活性剤を含む成分である、初期成分が遊離研磨粒子を実質的に含まない水溶液を含む。ある代表的な実施形態では、半導体デバイスの作製に好適なウエハの表面を修正するのに有用であり、DRAM用STIウエハの化学機械平坦化のための固定研磨物品と共に使用するとき、界面活性剤が、少なくとも約200オンゲストローム/分の酸化物除去速度を得るために有効な量で存在し、高分子電解質が、少なくとも約10の、窒化物に対する酸化物の選択比を得るために有効な量で存在する。

【0050】

他の実施形態では、本開示は、半導体デバイスの作製に好適なウエハの表面を修正するプロセスを提供し、そのプロセスは次の工程を含む。

【0051】

a. ウエハの少なくとも一部分の上に配置されたバリア材料、及びバリア材料の少なくとも一部分の上に配置された誘電体材料を含むウエハを提供する工程と、

b. 約2~7のpHを示し、水、高分子電解質、界面活性剤を含み、遊離研磨粒子を実質的に含まない水性作動液の存在下で、ウエハの誘電性材料を、結合剤内に固定及び分散させた複数の研磨粒子を含む3次元研磨複合材料であって、研磨物品に固定した複数の3次元研磨複合材料と接触させる工程と、

c. ウエハの露出面が平面になり、かつ誘電性材料の少なくとも1つの露出領域及びバ

10

20

30

40

50

リア材料の少なくとも１つの露出領域を備えるようになるまで、誘電性材料を複数の研磨合成体に接触させながら、ウエハと研磨物品との間に相対的運動を提供する工程。

【００５２】

現在好まれているある代表的な実施形態では、バリア材料は窒化ケイ素を含み、誘電性材料は酸化ケイ素を含む。更なる代表的な実施形態では、作動液は、約２～７のｐＨを示し、水、高分子電解質、界面活性剤を含む成分である、初期成分が遊離研磨粒子を実質的に含まない水溶液を含む。ある代表的な実施形態では、半導体デバイスの作製に好適なウエハの表面を修正するのに有用であり、ＤＲＡＭ用ＳＴＩウエハの化学機械平坦化のための固定研磨物品と共に使用するとき、界面活性剤が、少なくとも約２００オングストローム／分の酸化物除去速度を得るために有効な量で存在し、高分子電解質が、少なくとも約１０の、窒化物に対する酸化物の選択比を得るために有効な量で存在する。

10

【００５３】

本開示の代表的な方法及びプロセスの処理パラメータは、所望の除去速度及び／又は選択比を得るように本開示によって当業者に選択され得る。例えば、組成物、濃度、及び作動液のｐＨは、誘電性材料の除去速度を制御するように調節できる。いくつかの実施形態では、誘電性材料又はマスク層の除去速度を制御するために組成物が修正される。所望の除去速度又は選択比を達成するのに必要な組成物の濃度を決定するために、異なる濃度を有する一連の少なくとも２種の作動液を試験し、最適濃度を決定することができる。同様に、所望の除去速度又は選択比のための作動液のｐＨを決定するために、異なるｐＨレベルを有する一連の少なくとも２種の作動液を試験し、最適ｐＨレベルを決定することができる。

20

【００５４】

例えば、いくつかの代表的な実施形態では、少なくとも約２００オングストローム／分の誘電体除去速度を有するように、作動液が選択され得る。他の実施形態では、少なくとも約５００オングストローム／分の誘電体除去速度を有するように、作動液が選択され得る。他の実施形態では、少なくとも約１，０００オングストローム／分の誘電体除去速度を有するように、作動液が選択され得る。他の実施形態では、少なくとも約１，５００オングストローム／分の誘電体除去速度を有するように、作動液が選択され得る。また更なる実施形態では、少なくとも約２，０００オングストローム／分の誘電体除去速度を有するように、作動液が選択され得る。

30

【００５５】

更なる代表的な実施形態では、約１００オングストローム／分以下の窒化ケイ素除去速度を有するように、作動液が選択され得る。他の実施形態では、５０オングストローム／分以下の窒化ケイ素除去速度を有するように、作動液が選択され得る。更なる実施形態では、３０オングストローム／分以下の窒化物除去速度を有するように、作動液が選択され得る。また更なる実施形態では、１０オングストローム／分以下の窒化物除去速度を有するように、作動液が選択され得る。

【００５６】

誘電性除去速度とバリア除去速度との比率は、ＣＭＰプロセスの選択比、すなわち、バリア層に対する誘電体層の選択比を確定するために使用され得る。ある代表的な実施形態では、作動液は、バリア層に対する誘電体層の選択比が少なくとも約１０であるように選択される。他の実施形態では、作動液は、バリア層に対する誘電体層の選択比が少なくとも約５０であるように選択される。他の実施形態では、作動液は、バリア層に対する誘電体層の選択比が少なくとも約１００であるように選択される。また更なる実施形態では、作動液は、バリア層に対する誘電体層の選択比が少なくとも約１５０であるように選択される。

40

【００５７】

作動液の量は、好ましくは、ウエハの表面から誘電体及びその他の堆積物の除去を助けるのに十分な量である。多くの場合、基本的な作動液から十分な液体が存在する。しかし、場合によっては、第１作動液に加えて平坦化境界面で第２作動液を有することが好まし

50

い。この第2液体は、第1液体からの液体と同じであってもよいし、異なってもよい。

#### 【実施例】

##### 【0058】

本開示の利点及び他の実施形態は、次の実施例により更に例証されるが、これらの実施例に列挙される特定の材料及び量並びに他の条件及び詳細が、本発明を過度に制限すると解釈されてはならない。例えば、作動液の組成物及び濃度は異なり得る。全ての部及びパーセンテージは、特に記載されていない限り、重量に基づく。実施例全体を通して表1に示す材料表記を用いる。

##### 【0059】

##### 【表1】

表1

表記	材料
ダイノール (Dynol) 607	8のHLBを示すアセチレンジアルコール・エトキシレート界面活性剤であり、エア・プロダクツ&ケミカルズ社 (Air Products & Chemicals, Inc.) (ペンシルベニア州、アレタウン (Allentown)) より入手可能
L-19455	2.49E-20~4.98E-20g (15,000~30,000ダルトン) の重量平均分子量を有するポリメタクリル酸 (高分子電解質) のナトリウム塩であり、3M社 (ミネソタ州、セントポール (St. Paul)) より入手可能
L-19457	1.66E-20g (10,000Da) の平均の重量平均分子量を有するポリアクリル酸 (高分子電解質) であり、ポリサイエンス社 (Polysciences, Inc.) (ペンシルベニア州、ワーリントン (Warrington)) より入手可能
L-19909	12のHLBを示すフッ素性化学物質界面活性剤であり、<2% 1-メチル-2-ピロリドン/トルエン/2-プロペン酸ブレンド中の85~95重量%のフルオロ脂肪族高分子エステル及び5~10重量%のポリエーテルポリマーの溶液として提供され、3M社 (ミネソタ州、セントポール (St. Paul)) より入手可能
PAA-1	3.32E-21g (2,000Da) の平均の重量平均分子量を有するポリアクリル酸 (高分子電解質) であり、ポリサイエンス社 (Polysciences, Inc.) (ペンシルベニア州、ワーリントン (Warrington)) より入手可能

##### 【0060】

##### 作動液の評価

半導体デバイスの製作に好適なウエハ表面の改質に有用な各種作動液を評価するために、一連の実験を実施した。代表的な実施形態では、半導体デバイスの作製に好適なウエハの表面を修正するのに有用である様々な作動液に、高分子電解質と共に界面活性剤が使用された。作動液は、約2~7のpHを示し、水、高分子電解質、界面活性剤を含む成分である、初期成分が遊離研磨粒子を実質的に含まない水溶液であった。

##### 【0061】

固定研磨ウェブを使用した窒化物ストップ (stop-on-nitride) CMPプロセスにおいて、界面活性剤及び高分子電解質を含む作動液の酸化物除去速度の加速力又は保持力が評

価された。比較例として、7以上のpHを有し、水、酸性錯化剤（例えばL-プロリン）、塩基性pH調節剤（例えば水酸化アンモニウム）、並びに、任意に、フッ素性化学物質界面活性剤を含む対照作動液も評価された。

#### 【0062】

特に明記しない限り、全ての実験は、リフレキシオン（Reflexion）（商標）ポリッシャ（アプライド・マテリアルズ社（Applied Materials, Inc.）（カルフォニア州、サンタクララ（Santa Clara））にコンター（Contour）200mmキャリアで取り付けられた3MSWR550固定研磨ウェブ（3M社（ミネソタ州、セントポール（St. Paul）））及び60/90リブ付きサブパッド（3M社（ミネソタ州、セントポール（St. Paul）））を用いて実施された。膜圧力は約20.7kPa（3psi）に設定された。実施例3～7及び比較例I～Lでは、60/90スムーズサブパッドが使用され、膜圧力は13.8kPa（2psi）として設定された。キャリア及びプラテンの回転速度は、それぞれ、28RPM及び30RPMであった。5ミリメートル（mm）のインクリメントが使用され、作動液が100mL/分で固定研磨ウェブ表面に塗布された。

10

#### 【0063】

いずれも直径が200mmの、ブランケットテトラエチルオルトケイ酸塩（TEOS）ウエハ（ウエハの表面に酸化ケイ素誘電性材料が配置された）、及びクリアード0.17μmDRAM用STIウエハ（窒化ケイ素のバリアコーティングが、パターン加工されたウエハの表面の少なくとも一部に配置され、酸化ケイ素の誘電体コーティングが、窒化ケイ素のバリアコーティングの少なくとも一部に配置された）が、研磨された。実施例1～2及び比較例B、F、G、及びI～Lには、DRAM用STIウエハが使用された。研磨時間は、ブランケットTEOSウエハは1分、DRAM用STIウエハは30秒であった。酸化ケイ素ウエハ及び窒化ケイ素ウエハの研磨速度は、Thermawave Optiprobe（商標）2600（KLAテンコール社（KLA Tencor Corp.）（カルフォニア州、フリモント（Fremont））より入手可能）を使用して研磨の前後の皮膜厚さを測定することによって測定された。酸化ケイ素ウエハは、21ポイントエリアスキャンで測定された。窒化物研磨速度を測定するために、0.17μmDRAM用STIウエハが使用され、ウエハの表面に均等に分配された13ポイントテンプレートで測定された。

20

#### 【0064】

初めに、10.5のpHで2.5重量%のL-プロリンを含む対照作動液が使用され、次いで、脱イオン化DI水中の0.05重量%のL-19909フッ素性化学物質界面活性剤が、初めにpH7で、次いでpH4.75で使用された。次いで2種類の異なる高分子電解質（L-19455及びL-19457）が評価された。それぞれの高分子電解質は、界面活性剤の存在下で、作動液の2.5重量%で評価された。比較例J～Lでは、フッ素化する前に非フッ化の非イオン性界面活性剤の前駆体プルロニック（PLURONIC）（商標）XX（BASF社（ミシガン州、ワイアンドット（Wyandotte））より入手可能）の平均の重量平均分子量を変化させることによってフッ素化界面活性剤の分子量を変化させた。フッ素化界面活性剤が高分子電解質と組み合わせられて所望の窒化物除去速度及び選択比を得るときに、ウエハ表面から酸化物（例えばケイ素）の除去の速度を変化させるために、界面活性剤の分子量を変化させて使用方法は、これらを通常行う当業者に理解されよう。界面活性剤及び高分子電解質の両方を使用した作動流体の結果は表2に要約されている。

30

40

#### 【0065】

【表 2】

表 2

実施例	界面活性剤	錯化剤 又は 高分子電解質	pH	酸化物 除去速度 (Å/分)	窒化物 除去速度 (Å/分)	選択比
比較A (対照)	無し	無し	10.5	113	—	—
比較B	無し	2.5% L-プロリン	10.5	275	24	11.5
比較C	0.05重量% L-19909	無し	10.5	649	—	—
比較D	0.05重量% L-19909	2.5% L-プロリン	10.5	2,260	—	—
比較E	無し	無し	7.0	68	—	—
1	0.05重量% ダイノール607	2.5重量% L-19457	7.0	306	0	無限
比較F	0.05重量% L-19909	無し	7.0	308	90	3.4
2	0.05重量% L-19909	2.5重量% L-19455	7.0	591	10	59.1
比較G	0.05重量% L-19909	無し	4.75	362	166	2.2
比較H	無し	無し	4.5	0	—	—
比較I	0.5重量% L-19909	無し	4.5	925	148	6.3
3	0.5重量% L-19909	0.001重量% PAA-1	4.5	930	80	11.6
4	0.5重量% L-19909	0.005重量% PAA-1	4.5	989	44	22.5
5	0.2重量% L-19909 平均値 M <sub>w</sub> =13,350	0.025重量% L-19457	4.5	246	0	無限
6	0.5重量% L-19909 平均値 M <sub>w</sub> =13,350	0.025重量% L-19457	4.5	520	4	130.0
7	0.2重量% L-19909 平均値 M <sub>w</sub> =13,350	0.025重量% L-19457	3.5	243	2	121.5
比較J	0.2重量% L-19909 平均値 M <sub>w</sub> =13,350	無し	4.5	497	36	13.8
比較K	0.2重量% L-19909 平均値 M <sub>w</sub> =18,990	無し	4.5	881	42	21.0
比較L	0.2重量% L-19909 平均値 M <sub>w</sub> =34,370	無し	4.5	1065	60	17.8

## 【0066】

1つの特定の実施形態では、非イオン性界面活性剤（ダイノール607）がポリメチルアクリル酸（L-19457）の2.5%水溶液に加えられ、pH=7に調節された。酸化物除去速度の増加と共に、非常に遅い窒化ケイ素除去速度（すなわち、高い酸化物/窒

10

20

30

40

50

化物の選択比)が観測された。0.05%のL-19909フッ素性化学物質界面活性剤はまた、7.4、7.5及び4.5のpHでは比較的速い研磨速度を可能にするようである。これらのpH値では、L-19909フッ素性化学物質界面活性剤のみが、比較的低い酸化物/窒化物の選択比をもたらすようである。高分子電解質の追加は(例えば2.5重量%のL-19455又は0.005%PAA-1)大きく窒化物比を低下させ、向上した酸化物/窒化物の選択比をもたらす。

#### 【0067】

いくつかの代表的な実施形態では、CMPプロセスで酸性又は中性のpH(例えばpH=2~7)を使用することの利点として、例えば、窒化物ストップ選択比を保ちつつより速い酸化物除去速度を得ることなどを含み得る。他の代表的な実施形態では、CMPプロセスで酸性又は中性のpHを使用することの利点として、ウエハに、より低い研磨圧力をかけることにより、良い研磨速度を保ちつつ欠陥を減らし、産出を向上させることができることを含み得る。更なる代表的な実施形態では、CMPプロセスで酸性又は中性のpHを使用することの利点として、擦り傷などをよりつきにくくし、より硬質な酸化物表面を得ることができることを含み得る。

10

#### 【0068】

高分子電解質に基づいた別の窒化物ストップの化学的性質と共に使用された場合、酸性のpHと界面活性剤との組み合わせを用いることは、高速研磨を可能にし得る。このような別の窒化物ストップの化学的性質はまた、より強いアルカリ性の状態(例えばpH9~11)でアミノ酸などの多座錯化剤を使用した化学的性質に対して、より高い選択比をもたらす得る。このような別の窒化物ストップの化学的性質は、酸化物と窒化物との除去速度の間に高い選択比を保つことが望ましい浅溝型素子分離において、特に適してい得る。

20

#### 【0069】

更なる代表的な実施形態では、固定研磨材を使用したCMPで得られた少量のディッシングは、界面活性剤及び高分子電解質を含む酸性作動液を使用した高選択STIプロセスにおいて、ウエハのディッシングの危険性を実質的に減らし得る。例えば、L-19909界面活性剤の使用は、高分子電解質が選択的に窒化物ストップできるように保ちつつ、酸性の状態では、より高い酸化物除去速度を得るための固定研磨材の使用を可能にし得る。これは、スラリープロセスではスラリーが窒化物に近付くにつれて溝区域の酸化物を研磨し続けて表面のディッシングをもたらすため、固定研磨材の使用は、従来のスラリープロセスのSTIのCMPよりも相当な利点を提供し得る。ディッシングはスラリープロセスの非常に重要な難点である。固定研磨材の使用は、スラリープロセスに比べて少なくとも1桁少ないディッシングを引き起こし得る。

30

#### 【0070】

本開示の構造及び機能の詳細に加えて、上記説明及び実施例に記載される本開示の多数の特徴及び利点においてさえ、本開示は例示に過ぎないことを理解されたい。特に作動液の組成物及び濃度並びに使用方法において詳細に至るまで、本開示の原理の範囲内にて、添付の特許請求の範囲で表された用語の定義、並びにそれらの構造及び方法の等価物により示される最大限まで変更を行うことが可能である。

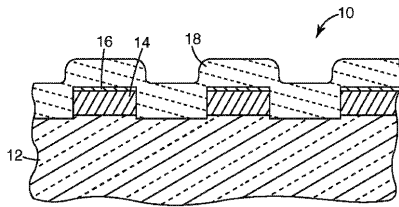
#### 【0071】

様々な修正が、本開示の範疇及び原理から逸脱することなくなされ得ることが、当業者には上記の説明から明らかとなり、また、本開示が、先に記載した例示的な実施形態に不当に限定されるものではないことが、理解されるべきである。本開示の様々な実施形態について説明した。これら及び他の実施形態は、下記の特許請求の範囲の範疇にある。

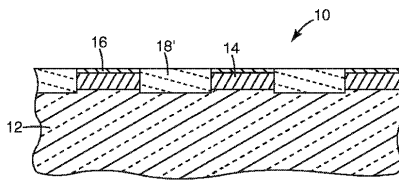
40





【 図 1 】

*Fig. 1*

【 図 2 】

*Fig. 2*

## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. <b>PCT/US2008/074199</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C09K 3/14(2006.01)i, C09G 1/02(2006.01)i, H01L 21/302(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 8 : C09K 3/14		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models since 1975 Japanese Utility models and applications for Utility models since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS (KIPO internal) "CMP" "polyelectrolyte" "surfactant" "water" "complexing agent"		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y --- A	US 6679928 B2, (Rodel Holdings, Inc.), 20 Jan. 2004 (20.01.2004) see columns 2 to 4	1, 2, 12-15, 17 and 18 ----- 3-11, 16 and 19-23
Y --- A	US 6602834 B1, (PPT Research, Inc.), 05 Aug. 2003 (05.08.2003) see columns 4, 7 and 8, and claims 1, 7 and 8	1, 2, 12-15, 17 and 18 ----- 3-11, 16 and 19-23
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 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 06 MARCH 2009 (06.03.2009)		Date of mailing of the international search report <b>06 MARCH 2009 (06.03.2009)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer LEE, Young Jae Telephone No. 82-42-481-8305 

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family membersInternational application No.  
**PCT/US2008/074199**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6679928	20.01.2004	US 2002-189169 A1	19.12.2002
US 6602834	05.08.2003	TW 281495 B	21.05.2007

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100160543

弁理士 河野上 正晴

(72)発明者 リ, ナイチャオ

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 ガグリアルディ, ジョン ジェイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 クラーク, フィリップ ジー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 サブ, パトリシア エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

F ターム(参考) 5F057 AA44 BA24 BB31 DA03 DA08 EA21 EA23 EA27 EA29 EA31

EB10