

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6673954号
(P6673954)

(45) 発行日 令和2年4月1日(2020.4.1)

(24) 登録日 令和2年3月9日(2020.3.9)

(51) Int.Cl.	F I
C09K 3/14 (2006.01)	C09K 3/14 550D
C09G 1/02 (2006.01)	C09K 3/14 550Z
B24B 37/00 (2012.01)	C09G 1/02
H01L 21/304 (2006.01)	B24B 37/00 H
	H01L 21/304 622D
請求項の数 20 外国語出願 (全 26 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2018-35003 (P2018-35003)
 (22) 出願日 平成30年2月28日 (2018.2.28)
 (65) 公開番号 特開2018-150520 (P2018-150520A)
 (43) 公開日 平成30年9月27日 (2018.9.27)
 審査請求日 平成30年5月10日 (2018.5.10)
 (31) 優先権主張番号 62/464,680
 (32) 優先日 平成29年2月28日 (2017.2.28)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 15/901,317
 (32) 優先日 平成30年2月21日 (2018.2.21)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 517114182
 バーサム マテリアルズ ユーエス, リミ
 ティド ライアビリティ カンパニー
 アメリカ合衆国, アリゾナ 85284,
 テンピ, サウス リバー パークウェイ
 8555
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100123582
 弁理士 三橋 真二
 (74) 代理人 100195213
 弁理士 木村 健治
 (74) 代理人 100173107
 弁理士 胡田 尚則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 元素状ケイ素を含む膜の化学機械平坦化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

元素状ケイ素を含む少なくとも1つの表面を含む基材を研磨するための研磨組成物であって、

0.01質量%～15質量%の範囲の研磨剤粒子；

0.01質量%～0.5質量%の範囲の、元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める化合物、前記元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める化合物は、イソチアゾリノンおよびその誘導体、チアゾリノンおよびその誘導体からなる群から選択される；ならびに、

液体キャリア；を含んでなり、前記研磨組成物のpHが2～12の範囲であり、

前記研磨剤粒子が、ヒュームドシリカ、コロイド状シリカ、ヒュームドアルミナ、コロイド状アルミナ、酸化セリウム、セリア-シリカ複合粒子、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、マイカ、水和ケイ酸アルミニウムおよびそれらの混合物からなる群から選択される、

研磨組成物。

【請求項2】

前記イソチアゾリノンおよび誘導体が、メチルイソチアゾリノン(MIT)、クロロメチルイソチアゾリノン(CMIT)、ベンズイソチアゾリノン(BIT)、オクチルイソチアゾリノン(OIT)、ジクロロオクチルイソチアゾリノン(DCOIT)およびブチルベンズイソチアゾリノン(BBIT)およびそれらの組み合わせからなる群から選択され、そして前記チアゾリノンおよび誘導体が、2-ベンゾチアゾール-1,1,3-トリオ

ン（サッカリン）、N - メチル 2 - ベンゾチアゾリノン、チアゾリノン、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 記載の研磨組成物。

【請求項 3】

前記液体キャリアが、水であり、そして前記研磨組成物の pH が、4 ~ 10 の範囲である、請求項 1 記載の研磨組成物。

【請求項 4】

前記研磨剤粒子が、セリア - シリカ複合粒子およびコロイド状シリカ粒子を含む、請求項 3 記載の研磨組成物。

【請求項 5】

0 . 1 ppm ~ 0 . 5 質量%の、500 ~ 100000 の範囲の分子量を有する、アクリル酸基を含むポリマーまたは共重合体から選択された化合物、有機カルボン酸、アミノ酸、アミドカルボン酸、N - アシルアミノ酸、およびそれらの塩；有機スルホン酸およびそれらの塩；有機ホスホン酸およびそれらの塩；高分子量カルボン酸およびそれらの塩；高分子量スルホン酸およびそれらの塩；高分子量ホスホン酸およびそれらの塩；アリールアミン、アミノアルコール、脂肪族アミン、ヘテロ環式アミン、ヒドロキサム酸、置換フェノール、スルホンアミド、チオール、ヒドロキシル基を有するポリオール、ならびにそれらの組み合わせからなる群から選択される官能基を有する化合物、を更に含む、請求項 1 記載の研磨組成物。

10

【請求項 6】

アクリル酸基を含み、500 ~ 100000 の範囲の分子量を有するポリマーまたは共重合体を更に含む、請求項 1 記載の研磨組成物。

20

【請求項 7】

アクリル酸基を含む前記ポリマーまたは共重合体が、ポリアクリル酸アンモニウムである、請求項 5 記載の研磨組成物。

【請求項 8】

(1) 有機カルボン酸およびそれらの塩、アミノ酸およびそれらの塩、アミドカルボン酸およびそれらの塩、N - アシルアミノ酸およびそれらの塩、有機スルホン酸およびそれらの塩；有機ホスホン酸およびそれらの塩；高分子量カルボン酸およびそれらの塩；高分子量スルホン酸およびそれらの塩；高分子量ホスホン酸およびそれらの塩；アリールアミン、アミノアルコール、脂肪族アミン、ヘテロ環式アミン、ヒドロキサム酸、置換フェノール、スルホンアミド、チオール、ヒドロキシル基を有するポリオール、ならびにそれらの組み合わせからなる群から選択される官能基を有する添加剤、前記添加剤は、0 . 1 ppm ~ 0 . 5 質量%の範囲である、

30

(2) 水酸化ナトリウム、水酸化セシウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化アンモニウム、水酸化第四級有機アンモニウム（例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム）：ポリアクリル酸、クエン酸、酢酸、炭酸、ピシン、トリシン、トリス 4 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1 - ピペラジンエタンスルホン酸、N - シクロヘキシル - 3 - アミノプロパンスルホン酸、3 - (N - モルフォリノ)プロパンスルホン酸、およびピペラジン - N , N - ビス(2 - エタンスルホン酸)の塩、およびそれらの混合物からなる群から選択される pH 調整剤、前記 pH 調整剤は、0 . 0005 質量% ~ 1 質量%の範囲である、

40

(3) a) 非イオン性表面湿潤剤、b) アニオン性表面湿潤剤、c) カチオン性表面湿潤剤、d) 両性表面湿潤剤、およびそれらの混合物からなる群から選択される界面活性剤、前記界面活性剤は、0 . 001 質量% ~ 約 1 質量%の範囲である、

(4) 貯蔵の間の細菌および真菌の成長を防止するための生物学的成長阻害剤または保存料、

の少なくとも 1 つを更に含む、請求項 1 記載の研磨組成物。

【請求項 9】

元素状ケイ素を含む少なくとも 1 つの表面を含む半導体基材の化学機械平坦化のための研磨方法であって、以下の工程、

元素状ケイ素を含む前記少なくとも 1 つの表面を研磨パッドと接触させる工程；

50

研磨組成物を、元素状ケイ素を含む前記少なくとも1つの表面に供給する工程、
前記研磨組成物は、

0.01質量%～15質量%の範囲の研磨剤粒子；

0.01質量%～0.5質量%の範囲の、元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める化合物、前記元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める化合物は、イソチアゾリノンおよびその誘導体、チアゾリノンおよびその誘導体からなる群から選択される；ならびに、

液体キャリア、を含み、

前記研磨組成物のpHは2～12の範囲であり、

前記研磨剤粒子は、ヒュームドシリカ、コロイド状シリカ、ヒュームドアルミナ、コロイド状アルミナ、酸化セリウム、セリア-シリカ複合粒子、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、マイカ、水和ケイ酸アルミニウムおよびそれらの混合物からなる群から選択される、ならびに、

元素状ケイ素を含む前記少なくとも1つの表面を、前記研磨組成物で研磨する工程、
を含んでなる研磨方法。

【請求項10】

元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める前記化合物が、(i)メチルイソチアゾリノン(MIT)、クロロメチルイソチアゾリノン(CMIT)、ベンズイソチアゾリノン(BIT)、オクチルイソチアゾリノン(OIT)、ジクロロオクチルイソチアゾリノン(DCOIT)およびブチルベンズイソチアゾリノン(BBIT)およびそれらの組合わせからなる群から選択されるイソチアゾリノンおよび誘導体、ならびに(ii)2-ベンゾチアゾール-1,1,3-トリオン(サッカリン)、N-メチル2-ベンゾチアゾリノン、チアゾリノンおよびそれらの組合わせからなる群から選択されるチアゾリノンおよび誘導体、

からなる群から選択される、請求項9記載の研磨方法。

【請求項11】

前記研磨組成物が、メチルイソチアゾリノン(MIT)を含み、前記液体キャリアが水であり、そして前記研磨組成物のpHが4～10の範囲である、請求項9記載の研磨方法。

【請求項12】

前記半導体基材が、酸化ケイ素、窒化ケイ素またはそれらの組合わせを含む少なくとも1つの表面を更に含み、そして、

前記研磨組成物が、0.1ppm～0.5質量%の、(i)500～100000の範囲の分子量を有するポリアクリル酸またはその塩、(ii)有機カルボン酸およびそれらの塩、アミノ酸およびそれらの塩、アミドカルボン酸およびそれらの塩、N-アシルアミノ酸およびそれらの塩、有機スルホン酸およびそれらの塩；有機ホスホン酸およびそれらの塩；高分子量カルボン酸およびそれらの塩；高分子量スルホン酸およびそれらの塩；高分子量ホスホン酸およびそれらの塩；アリールアミン、アミノアルコール、脂肪族アミン、ヘテロ環式アミン、ヒドロキサム酸、置換フェノール、スルホンアミド、チオール、ヒドロキシ基を有するポリオール、ならびにそれらの組合わせ、あるいは(i)および(ii)の組み合わせ、を更に含む、

請求項9記載の研磨方法。

【請求項13】

前記研磨組成物が、メチルイソチアゾリノン(MIT)、500～100000の範囲の分子量を有するポリアクリル酸アンモニウムを含み、前記液体キャリアが水であり、そして前記研磨組成物のpHが4～10の範囲である、請求項12記載の研磨方法。

【請求項14】

前記研磨組成物が、

(1)水酸化ナトリウム、水酸化セシウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化アンモニウム、水酸化第四級有機アンモニウム(例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム)；ポリアクリル酸、クエン酸、酢酸、炭酸、ピシン、トリシン、トリス4-(2-ヒ

10

20

30

40

50

ドロキシエチル) - 1 - ピペラジンエタンスルホン酸、N - シクロヘキシル - 3 - アミノプロパンスルホン酸、3 - (N - モルフォリノ) プロパンスルホン酸、およびピペラジン - N, N - ビス(2 - エタンスルホン酸) の塩、およびそれらの混合物からなる群から選択される pH 調整剤、前記 pH 調整剤は、0.0005 質量% ~ 1 質量% の範囲である、

(2) a) 非イオン性表面湿潤剤、b) アニオン性表面湿潤剤、c) カチオン性表面湿潤剤、d) 両性表面湿潤剤、およびそれらの混合物からなる群から選択される界面活性剤、前記界面活性剤は、0.001 質量% ~ 約 1 質量% の範囲である、ならびに、

(3) 貯蔵の間の細菌および真菌の成長を防止するための生物学的成長阻害剤または保存料、

の少なくとも 1 つを含む、請求項 9 記載の研磨方法。

10

【請求項 15】

元素状ケイ素を含む少なくとも 1 つの表面を含む半導体基材の化学機械研磨装置であって、

前記半導体基材、

研磨パッド、および、

研磨組成物であって、

0.01 質量% ~ 1.5 質量% の範囲の研磨剤粒子；

0.01 質量% ~ 0.5 質量% の範囲の、元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める化合物、前記元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める化合物は、イソチアゾリノンおよびその誘導体、チアゾリノンおよびその誘導体からなる群から選択される；ならびに、

20

液体キャリア、を含む研磨剤組成物を含んでなり、

前記研磨組成物の pH が 2 ~ 12 の範囲であり、

前記研磨剤粒子が、ヒュームドシリカ、コロイド状シリカ、ヒュームドアルミナ、コロイド状アルミナ、酸化セリウム、セリア - シリカ複合粒子、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、マイカ、水和ケイ酸アルミニウムおよびそれらの混合物からなる群から選択され、そして

前記半導体基材が、前記研磨組成物および前記パッドと接触される、装置。

【請求項 16】

元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める前記化合物が、(i) メチルイソチアゾリノン(MIT)、クロロメチルイソチアゾリノン(CMIT)、ベンズイソチアゾリノン(BIT)、オクチルイソチアゾリノン(OIT)、ジクロロオクチルイソチアゾリノン(DCOIT)、ブチルベンズイソチアゾリノン(BBIT) およびそれらの組み合わせからなる群から選択されるイソチアゾリノンおよび誘導体、ならびに(ii) 2 - ベンゾチアゾール - 1, 1, 3 - トリオン(サッカリン)、N - メチル 2 - ベンゾチアゾリノン、チアゾリノンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択されるチアゾリノンおよび誘導体、ならびにそれらの組み合わせ、からなる群から選択される、請求項 15 記載の装置。

30

【請求項 17】

前記研磨組成物が、メチルイソチアゾリノン(MIT) を含み、前記液体キャリアが水であり、そして前記研磨組成物の pH が 4 ~ 10 の範囲である、請求項 15 記載の装置。

40

【請求項 18】

前記半導体基材が、酸化ケイ素、窒化ケイ素またはそれらの組み合わせを含む少なくとも 1 つの表面を更に含み、そして、

前記研磨組成物が、0.1 ppm ~ 0.5 質量% の、(i) 500 ~ 100000 の範囲の分子量を有するポリアクリル酸またはその塩、(ii) 有機カルボン酸およびそれらの塩、アミノ酸およびそれらの塩、アミドカルボン酸およびそれらの塩、N - アシルアミノ酸およびそれらの塩、有機スルホン酸およびそれらの塩；有機ホスホン酸およびそれらの塩；高分子量カルボン酸およびそれらの塩；高分子量スルホン酸およびそれらの塩；高分子量ホスホン酸およびそれらの塩；アリールアミン、アミノアルコール、脂肪族アミン、ヘテロ環式アミン、ヒドロキサム酸、置換フェノール、スルホンアミド、チオール、ヒ

50

ドロキシ基を有するポリオール、ならびにそれらの組み合わせからなる群から選択される官能基を有する添加剤、あるいは(i)および(ii)の組み合わせ、を更に含む、請求項15記載の装置。

【請求項19】

前記研磨組成物が、メチルイソチアゾリノン(MIT)、500~100000の範囲の分子量を有するポリアクリル酸アンモニウムを含み、前記液体キャリアが水であり、そして前記研磨組成物のpHが4~10の範囲である、請求項18記載の装置。

【請求項20】

前記研磨組成物が、

(1)水酸化ナトリウム、水酸化セシウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化アンモニウム、水酸化第四級有機アンモニウム(例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム):ポリアクリル酸、クエン酸、酢酸、炭酸、ピシン、トリシン、トリス4-(2-ヒドロキシエチル)-1-ピペラジンエタンスルホン酸、N-シクロヘキシル-3-アミノプロパンスルホン酸、3-(N-モルフォリノ)プロパンスルホン酸、およびピペラジン-N,N-ビス(2-エタンスルホン酸)の塩、およびそれらの混合物からなる群から選択されるpH調整剤、前記pH調整剤は、0.0005質量%~1質量%の範囲である、

(2)a)非イオン性表面湿潤剤、b)アニオン性表面湿潤剤、c)カチオン性表面湿潤剤、d)両性表面湿潤剤、およびそれらの混合物からなる群から選択される界面活性剤、前記界面活性剤は、0.001質量%~約1質量%の範囲である、ならびに、

(3)貯蔵の間の細菌および真菌の成長を防止するための生物学的成長阻害剤または保存料、

の少なくとも1つを更に含む、請求項15記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本願は、2017年2月28日出願の米国仮出願第62/454680号の非仮出願であり、ここに参照することによってその全体を本明細書の内容とする。

【背景技術】

【0002】

本発明は、半導体装置の製造に用いられる化学機械平坦化(「CMP」)研磨組成物(CMPスラリー、CMP組成物(単数)またはCMP組成物(複数)は同じ意味で用いられる)、ならびに化学機械平坦化を実施するための研磨方法に関する。特に、本発明は、元素の形態のケイ素、例えばポリ-Si、アモルファスSiまたはSi-Geを含む膜の研磨のための研磨組成物に関する。

【0003】

Si含有膜は、長期間に亘って半導体工業において用いられてきている。Si含有膜を高除去速度で研磨するために多くの取り組みがなされている。

【0004】

米国特許第3429080号明細書には、結晶性Si膜の除去速度を増加させるために酸化剤を用いることが開示されている。米国特許出願公開第2013/109182号明細書には、ポリ-Si膜を窒化珪素に対して高い速度で研磨するためのジ第四級カチオンを含む組成物が開示されている。米国特許第6533832号明細書には、アルコールアミン化合物を用いたポリ-Si研磨への向上した選択性が記載されている。米国特許第7585340号明細書には、他の膜に対して、高いポリSi除去速度をもたらす、ポリエーテルアミン化合物を含む組成物が開示されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

それらの研磨組成物および方法にもかかわらず、元素状ケイ素を含む膜に対する高い除

10

20

30

40

50

去速度ならびに、元素状ケイ素を含む膜ならびに他の膜、例えば酸化ケイ素および窒化ケイ素の間の除去速度の制御された選択性を与えることができる研磨組成物および方法に対する必要性が当技術分野においてはなお存在する。本発明の組成物および方法は、ここに提供される本発明の説明から明らかとなるように、それらの発明性の特徴を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本明細書には、そのような必要性を満足する、ケイ素含有材料のCMP研磨組成物、方法および装置が記載されている。

【0007】

1つの態様では、本明細書には、研磨剤粒子、液体キャリアならびに、(i)硫黄または窒素または硫黄と窒素の両方をヘテロ原子として含み、そして環構造に結合されたカルボニル基を含むヘテロ環式炭素化合物、(ii)硫黄または窒素または硫黄と窒素の両方をヘテロ原子として含むヘテロ環式炭素化合物、(iii)アルデヒドまたはケトン化合物、からなる群から選択される、元素状ケイ素を含む膜の除去速度を増加させる化合物、を含む研磨組成物が記載されている。

10

【0008】

好ましい態様では、元素状ケイ素を含む膜の除去速度を増加させる化合物は、硫黄および窒素ヘテロ原子の両方を、炭素環に結合下カルボニル基とともに含むヘテロ環式炭素化合物である。

【0009】

更に好ましい態様では、元素状ケイ素を含む膜の除去速度を増加させる化合物は、イソチアゾリノン化合物である。化学薬品イソチアゾリノン化合物の例としては、メチルイソチアゾリノン(MIT)、クロロメチルイソチアゾリノン(CMIT)、ベンズイソチアゾリノン(BIT)、オクチルイソチアゾリノン(OIT)、ジクロロオクチルイソチアゾリノン(DCOIT)およびブチルベンズイソチアゾリノン(BBIT)が挙げられるが、それらには限定されない。

20

【0010】

更なる態様では、研磨組成物は、酸化ケイ素、酸化セリウム、または酸化ケイ素と酸化セリウムを含む複合粒子からなる群から選択された1種もしくは2種以上の研磨剤粒子、ならびに元素状ケイ素を含む膜の除去速度を増加させる化合物としてメチルイソチアゾリノンを含んでいる。

30

【0011】

更なる態様では、研磨組成物は、酸化ケイ素、酸化セリウム、または酸化ケイ素と酸化セリウムを含む複合粒子からなる群から選択された1種もしくは2種以上の研磨剤粒子、元素状ケイ素を含む膜の除去速度を増加させる化合物としてメチルイソチアゾリノン、ならびに窒化ケイ素膜の除去速度を抑制する添加剤を含んでいる。

【0012】

更なる態様では、研磨組成物は、酸化ケイ素、酸化セリウム、または酸化ケイ素と酸化セリウムを含む複合粒子からなる群から選択された1種もしくは2種以上の研磨剤粒子、元素状ケイ素を含む膜の除去速度を増加させる化合物としてメチルイソチアゾリノン、ならびにアクリル酸基を含むポリマーまたは共重合体を含んでいる。

40

【0013】

更なる態様では、研磨組成物は、酸化セリウム含有研磨剤、シリカ研磨剤、元素状ケイ素を含む膜の除去速度を増加させる化合物としてメチルイソチアゾリノン、および窒化ケイ素膜の除去速度を抑制する添加剤としての、アクリル酸基を含むポリマーもしくは共重合体を含んでいる。

【0014】

また、研磨組成物は、他の種類の添加剤、例えば界面活性剤、分散剤、腐食防止剤、殺生物剤、pH調整剤、pH緩衝化合物などを含むことができる。

【0015】

50

本発明の研磨組成物は、研磨剤粒子を、0.01質量%～約15質量%の濃度範囲、またはより好ましくは0.1質量%～約5質量%の範囲、または最も好ましくは0.2質量%～約3質量%の範囲で含むことができる。

【0016】

元素状ケイ素を含む膜の除去速度を増加させる化合物は、0.0001質量%～1質量%の範囲、またはより好ましくは0.001質量%～0.5質量%の範囲、または最も好ましくは0.01質量%～0.2質量%の範囲で存在することができる。

【0017】

典型的には、研磨組成物のpHは、1～13の範囲、好ましくは2～12の範囲、そしてより好ましくは3～11の範囲である。

【0018】

本発明は、
0.01質量%～15質量%の範囲の研磨剤粒子、
0.001質量%～0.5質量%の範囲の、元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める化合物、および、
液体キャリア、
を含む研磨組成物を提供し、そして、

この研磨組成物のpHは、2～12の範囲であり、

1種もしくは2種以上の研磨剤は、ヒュームドシリカ、コロイド状シリカ、ヒュームドアルミナ、コロイド状アルミナ、酸化セリウム、セリア-シリカ複合粒子、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、雲母、水和ケイ酸アルミニウム、およびそれらの混合物からなる群から選択され、そして、

元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める化合物は、(i)硫黄または窒素または硫黄と窒素の両方をヘテロ原子として含み、そして環構造に結合されたカルボニル基を含むヘテロ環式炭素化合物、(ii)硫黄または窒素または硫黄と窒素の両方をヘテロ原子として含むヘテロ環式炭素化合物、(iii)アルデヒドまたはケトン化合物、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0019】

本発明は、以下の工程を含む、元素状ケイ素を含む少なくとも1つの表面を含む半導体基材の化学機械平坦化のための研磨方法を提供する。

元素状ケイ素を含む少なくとも1つの表面を研磨パッドと接触させる工程；

研磨組成物を、前記元素状ケイ素を含む少なくとも1つの表面へと供給する工程；

前記研磨組成物は、

0.01質量%～15質量%の範囲の研磨剤粒子；

元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高めるための、0.001質量%～0.5質量%の範囲の化合物；および、

液体キャリア、

を含んでおり、そして

前記研磨組成物のpHは2～12の範囲である；

ここで、1種もしくは2種以上の研磨剤は、ヒュームドシリカ、コロイド状シリカ、ヒュームドアルミナ、コロイド状アルミナ、酸化セリウム、セリア-シリカ複合粒子、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、雲母、水和ケイ酸アルミニウムおよびそれらの混合物からなる群から選択され；そして、

元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める化合物は、イソチアゾリノンおよび誘導体、チアゾリノンおよび誘導体、イミダゾリジンおよび誘導体、ピロゾリジン(pyroolidine)および誘導体、イミダゾールおよび誘導体、ピラゾールおよび誘導体、チアゾールおよび誘導体、イソチアゾールおよび誘導体、チアゾリジンおよび誘導体、イソチアゾリジンおよび誘導体、ジチオランおよび誘導体、トリアゾールおよび誘導体、テトラゾールおよび誘導体、チアジアゾールおよび誘導体、ならびにそれらの組み合わせ；アセトン、ベンゾフェノン、アセトフェノン、アセチルアセトン、ブタノール、3-ヒドロキシブタノール

10

20

30

40

50

、p-nitrobenzenzaaldehyde、シンナムアルデヒド、バニリン、およびそれらの組合せからなる群から選択される；ならびに、

前記元素状ケイ素を含む少なくとも1つの表面を前記研磨組成物で研磨する工程。

【0020】

本発明は、以下のものを含む、元素状ケイ素を含む少なくとも1つの表面を含む半導体基材の化学機械平坦化のための研磨装置を提供する。

半導体基材；

研磨パッド；ならびに、

0.01質量%～15質量%の範囲の研磨剤粒子；

元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高めるための、0.001質量%～0.5質量%の範囲の化合物；および、

液体キャリア、

を含む研磨組成物；そして

前記研磨組成物のpHは2～12の範囲である；

ここで、前記研磨剤は、ヒュームドシリカ、コロイド状シリカ、ヒュームドアルミナ、コロイド状アルミナ、酸化セリウム、セリア-シリカ複合粒子、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、雲母、水和ケイ酸アルミニウムおよびそれらの混合物からなる群から選択され；そして、

元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める化合物は、イソチアゾリノンおよび誘導体、チアゾリノンおよび誘導体、イミダゾリジンおよび誘導体、ピロゾリジン (pyroolidine) および誘導体、イミダゾールおよび誘導体、ピラゾールおよび誘導体、チアゾールおよび誘導体、イソチアゾールおよび誘導体、チアゾリジンおよび誘導体、イソチアゾリジンおよび誘導体、ジチオランおよび誘導体、トリアゾールおよび誘導体、テトラゾールおよび誘導体、チアジアゾールおよび誘導体、ならびにそれらの組合せ；アセトン、ベンゾフェノン、アセトフェノン、アセチルアセトン、ブタノール、3-ヒドロキシブタナール、p-nitrobenzenzaaldehyde、シンナムアルデヒド、バニリン、およびそれらの組合せからなる群から選択される；

ここで、前記半導体基材は、前記研磨組成物および前記パッドと接触される。

【0021】

元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める化合物は、(i)メチルイソチアゾリノン (MIT)、クロロメチルイソチアゾリノン (CMIT)、ベンゾイソチアゾリノン (BIT)、オクチルイソチアゾリノン (OIT)、ジクロロオクチルイソチアゾリノン (DCOIT)、ブチルベンズイソチアゾリノン (BBIT)、およびそれらの組合せからなる群から選択されるイソチアゾリノンおよび誘導体、ならびに(ii)2-ベンゾチアゾール-1,1,3-トリオン (サッカリン)、N-メチル2-ベンゾチアゾリノン、チアゾリノン、およびそれらの組合せからなる群から選択されるチアゾリノンおよび誘導体、ならびにそれらの組合せからなる群から選択することができる。

【0022】

半導体基材は、酸化ケイ素、窒化ケイ素またはそれらの組合せを含む少なくとも1つの表面を更に含み；そして研磨組成物は、0.1ppm～0.5質量%の、有機カルボン酸およびそれらの塩、アミノ酸およびそれらの塩、アミドカルボン酸およびそれらの塩、N-アシルアミノ酸およびそれらの塩、有機スルホン酸およびそれらの塩、有機ホスホン酸およびそれらの塩、高分子量カルボン酸およびそれらの塩、高分子量スルホン酸およびそれらの塩、高分子量ホスホン酸およびそれらの塩、アリーールアミン、アミノアルコール、脂肪族アミン、ヘテロ環式アミン、ヒドロキサム酸、置換フェノール、スルホンアミド、チオール、ヒドロキシシル基を有するポリオール、ならびにそれらの組合せからなる群から選択される官能基を有する添加剤、或いは(i)および(ii)の組み合わせを更に含んでいる。

【0023】

開示された方法および装置は、0.1～110の範囲の、元素状ケイ素および酸化ケイ

10

20

30

40

50

素もしくは窒化ケイ素の間の調整可能な除去速度選択性を与えることができる。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明の研磨組成物は、元素状ケイ素を含む膜を高い除去速度で研磨するために有用である。

【0025】

元素状ケイ素を含む膜は、種々の種類のケイ素を含む膜を含んでおり、その中では、ケイ素の他の元素との化学結合は実施的にない。元素状ケイ素を含む膜は、ケイ素の種々の結晶形態、例えば多結晶ケイ素（ポリSiとも表される）、無定形ケイ素（Siと表される）または単結晶を含んでいる。

10

【0026】

また、元素状ケイ素を含む膜は、種々のドーパ添加剤または合金添加剤を含むことができる。ドーパ添加剤または合金添加剤の例としては、ゲルマニウム、リン、ホウ素、アルミニウム、窒素、ガリウム、インジウム、ヒ素、アンチモン、リチウム、キセノン、金、白金が挙げられるが、それらには限定されない。ドーピング添加剤もしくは合金添加剤と膜中の1ケイ素との間の元素の相対的な比率は、 1×10^{-9} ~ 99.99999の範囲であることができる。

【0027】

1つの態様では、研磨組成物は、2種もしくは3種以上の膜を同時に研磨するのに用いられ、それらの膜の少なくとも1つは、元素状のケイ素を含み、そして他の膜の少なくとも1つはケイ素の化合物を含んでいる。

20

【0028】

ケイ素の化合物を含む膜は、酸化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、オキシ炭化ケイ素、オキシ窒化ケイ素が挙げられるが、それらには限定されない種々の種類の膜を含むことができる。酸化ケイ素膜の例としては、熱酸化物、テトラエチルオルソシリケート（TEOS）、高密度プラズマ（HDP）酸化物、高アスペクト比プロセス（HARP）膜、フッ素化酸化物膜、ドーパ酸化物膜、有機ケイ酸塩ガラス（OSG）Low-K誘電体膜、スピノンガラス（SOG）、流動性化学蒸気堆積（CVD）膜、光学ガラス、ディスプレイガラスが挙げられるが、それらには限定されない。

【0029】

本発明の研磨組成物は、元素状ケイ素を含む膜とケイ素の化合物を含む膜との間の、ある範囲の除去速度選択性を達成することができる。

30

【0030】

幾つかの態様では、元素状ケイ素を含む膜の除去速度は、ケイ素の化合物を含む膜と比較して非常に高いことができる。例えば、研磨組成物は、ポリSiを、酸化ケイ素および/または窒化ケイ素膜に比べて、20超の除去速度選択性で、非常に高い速度で研磨することができる。

【0031】

幾つかの他の態様では、研磨組成物は、ポリSiおよび酸化ケイ素の両方を、5未満のポリSiと酸化ケイ素の間の除去速度選択性で、非常に高い速度で研磨することができる。

40

【0032】

特定の態様では、3つの膜、ポリSi、酸化ケイ素および窒化ケイ素の全てが、匹敵する除去速度で全て研磨され、いずれかの2つの膜の間の除去速度の比率は、5未満である。

【0033】

特定の態様では、ポリSi膜は、酸化ケイ素除去速度の1.5倍以上、好ましくは2倍超の除去速度で研磨され、一方で、ポリSiおよびSiNの間の除去速度選択性は2.5超である。

【0034】

50

幾つかの態様では、本発明の研磨組成物は、元素状のケイ素を含む膜を、500 /分超、またはより好ましくは1000 /分超、または最も好ましくは1500 /分超の除去速度で、研磨するのに用いることができる。幾つかの態様では、元素状のケイ素を含む膜の除去速度は、1000 /分超であり、一方で、酸化ケイ素の除去速度は、50 /分未満である。幾つかの態様では、元素状のケイ素を含む膜の除去速度は、1000 /分超であり、一方で、酸化ケイ素除去速度は、500 /分超である。

【0035】

それらの組成物は、素子分離法(Shallow Trench Isolation)(STI)、層間誘電体(ILD)研磨、金属間誘電体(IMD)研磨、シリコン貫通ビア(TSV)研磨およびベアウエ八研磨が挙げられるが、それらには限定されない種々の用途に用いることができる。

10

【0036】

1つの態様では、ここに記載されているのは、研磨剤粒子、液体キャリアおよび、元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める化合物を含む研磨組成物であり、この化合物は、(i)ヘテロ原子として硫黄または窒素または硫黄と窒素の両方を含み、そして環構造に結合されたカルボニル基を含むヘテロ環式炭素化合物、(ii)ヘテロ原子として硫黄または窒素または硫黄と窒素の両方を含むヘテロ環式炭素化合物、(iii)アルデヒドもしくはケトン化合物からなる群から選択される。

【0037】

ヘテロ環式炭素化合物は、炭素を含む少なくとも2種の異なる元素を有する環式化合物または環構造と定義することができる。ヘテロ原子は、炭素、窒素および酸素から選択される1種もしくは2種以上の原子を含むことができる。ヘテロ環式環は、環員として3~7個の原子を含むことができる。また、ヘテロ環式環は、ベンゼン環と縮合されていることができる。

20

【0038】

炭素および窒素そして環に結合されたカルボニル基の両方を有するヘテロ環式炭素化合物の例としては、イソチアゾリノン、チアゾリノンおよびそれらの誘導体化合物が挙げられるが、それらには限定されない。

【0039】

化学物質イソチアゾリノン化合物の例としては、メチルイソチアゾリノン(MIT)、クロロメチルイソチアゾリノン(CMIT)、ベンゾイソチアゾリノン(BIT)、オクチルイソチアゾリノン(OIT)、ジクロロオクチルイソチアゾリノン(DCOIT)およびブチルベンズイソチアゾリノン(BBIT)が挙げられるが、それらには限定されない。

30

【0040】

チアゾリノン化合物の例としては、2-ベンゾチアゾール-1,1,3-トリオン(サッカリン)、N-メチル2-ベンゾチアゾリノンおよびチアゾリノンが挙げられるが、それらには限定されない。

【0041】

硫黄または窒素または両方をヘテロ原子として含むヘテロ環式炭素化合物の例としては、イミダゾリジン、ピロゾリジン(pyroolidine)、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、イソチアゾール、チアゾリジン、イソチアゾリジン、ジチオラン、トリアゾール、テトラゾール、チアジアゾール、およびそれらの誘導体が挙げられるが、それらには限定されない。

40

【0042】

アルデヒドまたはケトン化合物の例としては、アセトン、ベンゾフェノン、アセトフェノン、アセチルアセトン、ブタノール、3-ヒドロキシブタナール、p-nitrobenzenzaaldehyde、シンナムアルデヒド、バニリンが挙げられるが、それらには限定されない。

【0043】

元素状のSiを含む膜の除去速度を高める化合物は、0.0001質量%~1質量%の

50

範囲、またはより好ましくは0.001質量%~0.5質量%の範囲、または最も好ましくは0.01質量%~0.2質量%の範囲で、CMP組成物中に存在することができる。

【0044】

本発明のCMP組成物は、研磨剤粒子を含んでいる。

【0045】

研磨剤粒子は、広範囲の粒子、ヒュームドシリカ、コロイド状シリカ、アルミナがドーブされたシリカ、ヒュームドアルミナ、コロイド状アルミナ、酸化セリウム、セリア-シリカ複合粒子、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、雲母、水和ケイ酸アルミニウムおよびそれらの混合物から選ぶことができるが、それらには限定されない。

10

【0046】

シリカまたはアルミナ粒子を含む研磨組成物は、元素状ケイ素を含む膜を、酸化ケイ素膜に対してより高い除去速度選択性で研磨するのに好適である可能性がある。

【0047】

シリカまたはアルミナ粒子を含む研磨組成物は、例えば、元素状ケイ素を含む膜と酸化ケイ素膜との間の所望の除去速度選択性が20より大きい、またはより好ましくは30より大きい、または最も好ましくは50より大きい場合には、ウエハを研磨するのに用いることができる。

【0048】

酸化セリウムまたはセリア-シリカ複合粒子を含む研磨組成物は、元素状ケイ素膜および酸化ケイ素膜の両方について高い除去速度を必要とする用途により好適である可能性がある。

20

【0049】

酸化セリウムまたはセリア-シリカ複合粒子を含む研磨組成物は、例えば、元素状ケイ素を含む膜と酸化ケイ素膜との間の所望の除去速度選択性が10未満、またはより好ましくは5未満、または最も好ましくは2未満である場合に、ウエハを研磨するのに用いることができる。

【0050】

研磨剤粒子の平均粒子径は、好適な技術、例えば動的光散乱法によって測定することができる。

30

【0051】

シリカおよびアルミナ粒子の平均粒子径は、10nm~500nmの範囲、より好ましくは20nm~150nmの範囲、最も好ましくは30nm~80nmの範囲であることができる。

【0052】

セリアまたはセリア-シリカ複合粒子の平均粒子径は、10nm~5000nmの範囲、またはより好ましくは50nm~300nm、そして最も好ましくは75nm~200nmの範囲であることができる。

【0053】

セリア粒子は、いずれかの好適な技術、例えば、焼成-ミル粉碎または液体処理によるコロイド形成によって製造することができる。セリア粒子は、単結晶または多結晶であることができる。特定の場合には、表面はまた、ヒドロキシル化された形態であることができる。

40

【0054】

幾つかの態様では、複合粒子、例えばシリカ粒子の芯の表面上にセリアがコーティングされたセリア-シリカ複合粒子が好ましい可能性がある。

【0055】

シリカ芯へのセリアコーティングは、シリカ粒子の表面上への連続した殻(shell)状構造の形態または分離したセリアナノ粒子の形態であることができる。

【0056】

50

幾つかの態様では、シリカ芯粒子は、アモルファスであり、そしてセリアナノ粒子は単結晶である。

【0057】

幾つかの好ましい態様では、セリアコーティングされたシリカ粒子は、透過型電子顕微鏡画像処理によって測定して、1 nm ~ 30 nmの範囲、またはより好ましくは10 nm ~ 20 nmの範囲のサイズのセリアナノ粒子で装飾された、50 ~ 200 nmの範囲の平均粒子径を有するシリカ芯を含むことができる。

【0058】

特定の態様では、シリカ芯粒子を被覆するセリアナノ粒子は、表面上に部分的なシリカコーティングを有することができる。

10

【0059】

セリア-シリカ複合粒子は、いずれかの好適な方法によって、記載された方法によって製造することができる。国際公開第2016/159167号に記載された方法は、向上した性能のためのセリアコーティングされたシリカ粒子の製造に特に好適である可能性がある。

【0060】

本発明の他の態様は、研磨力の下で崩壊しないセリアコーティングされたシリカ粒子の使用を含んでいる。粒子が、研磨力(すなわち、崩壊性力)の下で崩壊せず、そして当初の粒子径の特徴を維持する場合には、それゆえに除去速度は高く維持されることが仮定される。一方で、粒子が研磨力の下で崩壊する場合には、除去速度は、有意により小さな研磨剤粒子径のために、低下する。また、粒子の破壊は、不規則な形状の粒子をもたらす可能性があり、それは引掻き傷欠陥に望ましくない影響を有する可能性がある。また、崩壊性力の下での粒子安定性は、組成物を、超音波処理に30分間付し、そしてサイズ分布の変化を測定することによって測定することができる。

20

【0061】

超音波処理の好ましい条件は、100 Wの出力での42 KHzの周波数を備えた浴中への1/2時間の浸漬である。粒子径分布は、いずれかの好適な技術、例えばディスク遠心分離(DC)法または動的光散乱法(DLS)を用いることによって測定することができる。サイズ分布における変化は、平均粒子径またはD50(50%の粒子がこのサイズ未満)またはD99(99%の粒子がこのサイズ未満)、あるいはいずれかの同様のパラメータにおける変化によって特徴付けることができる。

30

【0062】

好ましくは、セリアコーティングされたシリカ粒子の、超音波処理後の粒子径分布における変化は、例えば、DCおよび平均粒子径、D50、D75および/またはD99を用いることによって、10%未満、より好ましくは5%未満、または最も好ましくは2%未満である。CMPスラリー組成物中でそのような安定な粒子を用いることは、膜材料の除去のために研磨力のより効果的な使用を可能にし、そしてまた、引掻き欠陥の原因となるいずれかの不規則な形状の発生を防止することができる。

【0063】

進歩したCMP用途では、研磨の後に誘電体表面上に、ナトリウムなどの金属の非常に低い水準を必要とするので、研磨組成物中に非常に低い微量金属、特にナトリウムを有することが望ましい。特定の好ましい態様では、この組成物は、この組成物中の粒子のそれぞれのパーセントに対して、質量基準で、5 ppm未満、より好ましくは1 ppm未満、最も好ましくは0.5 ppm未満のナトリウム不純物水準を有する研磨剤粒子を含んでいる。

40

【0064】

本発明の研磨組成物は、0.001質量% ~ 約15質量%、またはより好ましくは0.01質量% ~ 約5質量%、または最も好ましくは0.05質量% ~ 約3質量%の濃度範囲で、研磨剤粒子を含むことができる。

【0065】

特定の態様では、元素状Si含有膜および酸化ケイ素膜の両方が、高い速度(4 psi

50

の下向き力で、 > 500 /分)で研磨され、一方で、同時に元素状ケイ素膜を、酸化ケイ素膜の除去速度よりも好ましくは 1.5 倍、またはより好ましくは 2 倍超速い速度で除去することが必要である。

【0066】

この態様のための研磨組成物は、少なくとも2種の研磨剤粒子(第1の粒子は酸化セリウム含有の研磨剤粒子であり、そして第2の粒子はシリカである)、元素状ケイ素膜のための除去速度増進剤、例えばイソチアゾリノンおよびチアゾリノン、を含む。酸化セリウムを含む研磨剤粒子の濃度は、好ましくは $0.01 \sim 5$ 質量%の範囲、またはより好ましくは $0.02 \sim 1$ 質量%の範囲であることができる。シリカ粒子の濃度は、好ましくは $0.01 \sim 5$ 質量%の範囲、またはより好ましくは $0.1 \sim 2$ 質量%の範囲である。

10

【0067】

幾つかの他の態様では、窒化ケイ素膜の除去速度が、元素状ケイ素および酸化ケイ素膜に比べて遥かに低くてよいことが、更に必要とされる可能性がある。

【0068】

それらの態様のための研磨組成物は、窒化ケイ素の除去速度を抑制させる化合物を更に含むことができる。

【0069】

それらの添加剤としては、有機カルボン酸、アミノ酸、アミドカルボン酸、N-アシルアミノ酸、およびそれらの塩；有機スルホン酸およびそれらの塩；有機ホスホン酸およびそれらの塩；高分子量カルボン酸およびそれらの塩；高分子量スルホン酸およびそれらの塩；高分子量ホスホン酸およびそれらの塩；アリールアミン、アミノアルコール、脂肪族アミン、ヘテロ環式アミン、ヒドロキサム酸、置換フェノール、スルホンアミド、チオール、ヒドロキシル基を有するポリオール、ならびにそれらの組み合わせからなる群から選択される官能基を有する化合物を挙げることができるが、しかしながらそれらには限定されない。好ましい添加剤は、アクリル酸基を含むポリマーまたはコポリマーである。好ましいポリマーは、ポリアクリル酸アンモニウムである。

20

【0070】

更に他の態様では、元素状ケイ素膜は、貫通ピアシリコン(TSV)CMPなどの研磨用途で必要とされるように、金属膜(例えば、銅、タングステン)と共に高い速度で研磨されることができる。

30

【0071】

CMP組成物中の液体キャリアは、水を含むことができる。

【0072】

また、研磨組成物は、更なる目的、例えば酸化物の速度を高める、窒化ケイ素の速度を低下させる、金属膜の除去速度を高める、ための他の種類の化学品添加剤、金属膜の腐食防止剤などを含むことができる。

【0073】

それらの添加剤としては、有機カルボン酸、アミノ酸、アミドカルボン酸、N-アシルアミノ酸、およびそれらの塩；有機スルホン酸およびそれらの塩；有機ホスホン酸およびそれらの塩；高分子量カルボン酸およびそれらの塩；高分子量スルホン酸およびそれらの塩；高分子量ホスホン酸およびそれらの塩；アリールアミン、アミドアルコール、脂肪族アミン、ヘテロ環式アミン、ヒドロキサム酸、置換フェノール、スルホンアミド、チオール、ヒドロキシル基を有するポリオール、チアゾール化合物ならびにそれらの組み合わせからなる群から選択される官能基を有する化合物を挙げることができるが、しかしながらそれらには限定されない。

40

【0074】

好ましい添加剤は、アクリル酸基を含むポリマーまたはコポリマーである。好ましいポリマーはポリアクリル酸アンモニウムである。ポリアクリル酸またはその塩の分子量は、 $100 \sim 5000000$ 、または好ましくは $500 \sim 1000000$ 、または最も好ましくは $1000 \sim 200000$ の範囲であることができる。

50

【 0 0 7 5 】

化学品添加剤の量は、バリア C M P 組成物の全質量に対して、約 0 . 1 p p m ~ 0 . 5 質量%の範囲である。この好ましい範囲は、約 2 0 0 p p m ~ 0 . 3 質量%、そしてより好ましい範囲は、約 5 0 0 p p m ~ 0 . 1 5 質量%である。

【 0 0 7 6 】

また、研磨組成物は、その組成物の p H を達成する、そして維持するために、p H 調整剤または p H 緩衝添加剤または両方を含むことができる。

【 0 0 7 7 】

p H 調整剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化セシウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化アンモニウム、水酸化第四級有機アンモニウム（例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム）およびそれらの混合物が挙げられるが、しかしながらそれらには限定されない。

10

【 0 0 7 8 】

p H 緩衝剤は、有機もしくは無機酸と塩基との塩を含むことができる。好適な p H 緩衝剤としては、ポリアクリル酸、クエン酸、酢酸、炭酸、ピシン、トリシン、トリス 4 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1 - ピペラジニエタンスルホン酸、N - シクロヘキシル - 3 - アミノプロパンスルホン酸、3 - (N - モルフォリノ) プロパンスルホン酸、およびピペラジン - N , N - ビス (2 - エタンスルホン酸) の塩が挙げられるが、しかしながらそれらには限定されない。

【 0 0 7 9 】

p H 調整剤または p H 緩衝剤または両方の量は、C M P 組成物の全質量に対して、約 0 . 0 0 0 1 質量% ~ 約 5 質量%の範囲である。好ましい範囲は、約 0 . 0 0 0 5 質量% ~ 約 1 質量%、そしてより好ましくは約 0 . 0 0 0 5 質量% ~ 約 0 . 5 質量%である。

20

【 0 0 8 0 】

典型的には、研磨組成物の p H は、1 ~ 1 3 の範囲、好ましくは 2 ~ 1 2 の範囲、そしてより好ましくは 3 ~ 1 0 の範囲である。より高い p H を有する研磨組成物は、より高いポリ S i 速度をもたらす可能性がある。しかしながら、より高い p H 、特に 8 超では、酸化ケイ素または窒化ケイ素膜の除去速度もまた増加する可能性がある。非常に低い酸化ケイ素または窒化ケイ素の除去速度を有することが必要な特定の用途では、好ましい p H 範囲は、4 ~ 1 0 の範囲である可能性がある。

30

【 0 0 8 1 】

C M P 組成物は、界面活性剤を含むことができる。

【 0 0 8 2 】

界面活性剤としては、a) 非イオン性表面湿潤剤、b) アニオン性表面湿潤剤、c) カチオン性表面湿潤剤、d) 両性表面湿潤剤、およびそれらの混合物が挙げられるが、それらには限定されない。

【 0 0 8 3 】

非イオン性界面活性剤は、長鎖アルコール、エトキシ化アルコール、エトキシ化アセチレンジオール界面活性剤、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテル、グルコシドアルキルエーテル、ポリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル、グリセロールアルキルエステル、ポリオキシエチレングリコールソルピタンアルキルエステル、ソルピタンアルキルエステル、ココミドモノエタノールアミン、ココミドジエタノールアミン、ドデシルジメチルアミンオキシド、ポリエチレングリコールとプロピレングリコールのブロック共重合体、ポリエトキシ化牛脂アミン、フルオロ界面活性剤が挙げられるが、しかしながらそれらには限定されない化学種の範囲から選択することができる。界面活性剤の分子量は、数百 ~ 百万超の範囲であることができる。また、それらの材料の粘度は、非常に広い分布を有している。

40

【 0 0 8 4 】

アニオン性界面活性剤としては、アルキルカルボン酸塩、アルキルポリアクリル酸塩、

50

アルキル硫酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルピカルボキシレート (bicarboxylate)、アルキル重硫酸塩 (bisulfate)、アルキル重リン酸塩 (biphosphate)、例えば、アルコキシカルボン酸塩、アルコキシ硫酸塩、アルコキシリン酸塩、アルコキシピカルボキシレート (bicarboxylate)、アルコキシ重硫酸塩、アルコキシ重リン酸塩、例えば、置換アリアルカルボン酸塩、置換アリアル硫酸塩、置換アリアルリン酸塩、置換アリアルピカルボキシレート、置換アリアル重硫酸塩、置換アリアル重リン酸塩などの、好適な疎水性尾部を有する塩が挙げられるが、しかしながらそれらには限定されない。この種類の表面湿潤剤の対イオンとしては、カリウム、アンモニウムおよび他の正イオンが挙げられるが、しかしながらそれらには限定されない。それらのアニオン性表面湿潤剤の分子量は、数百～数十万の範囲である。

10

【 0 0 8 5 】

カチオン性表面湿潤剤は、分子骨格の主要部分に正の正味の電荷を有している。カチオン性界面活性剤は、典型的には、疎水性鎖およびカチオン性電荷中心を含む分子、例えばアミン、第四級アンモニウム、ベンジアルコニウム (benzylalkonium) およびアルキルピリジニウムイオンを含む分子のハロゲン化物である。

【 0 0 8 6 】

更に、他の態様では、界面活性剤は、両性表面湿潤剤であることができ、正 (カチオン性) と負 (アニオン性) の電荷の両方を、分子の主鎖上に有し、そしてそれらの対応する対イオンを有している。カチオン性部分は、第 1 級、第 2 級、または第 3 級アミンまたは第 4 級アンモニウムカチオンに基づいている。アニオン性部分は、より可変性であり、そしてスルタイン C H A P S (3 - [(3 - コラミドプロピル) ジメチルアンモニオ] - 1 - プロパンスルホナート) およびコカミドプロピルヒドロキシルスルタインにおけるようにスルホン酸塩を含んでいる。ベタイン、例えばコカミドプロピルベタインは、アンモニウムとともにカルボキシル酸を有している。両性界面活性剤の幾つかは、アミンもしくはアンモニウムを備えてたリン酸塩アニオン、例えば、ホスホリピドホスファチジルセリン、ホスファチジルエタノールアミン、ホスファチジルコリン、およびスフィンゴミエリンを有することができる。

20

【 0 0 8 7 】

また、界面活性剤の例としては、硫酸ドデシルナトリウム塩、ラウリル硫酸ナトリウム、硫酸ドデシルアンモニウム塩、第 2 級アルカンスルホン酸塩、アルコールエトキシレート、アセチレン系界面活性剤、およびそれらのいずれかの組み合わせが挙げられるが、しかしながらそれらには限定されない。

30

【 0 0 8 8 】

商業的に入手可能な好適な界面活性剤の例としては、Dow Chemicalsによって製造された TRITON (商標)、Tergitol (商標)、DOWFAX (商標) の類の界面活性剤および Air Products and Chemicals によって製造された、SURFYNOL (商標)、DYNOLTM (商標)、Zetasperse (商標)、Nonidet (商標)、および Tomadol (商標) 界面活性剤の類の種々の界面活性剤が挙げられる。

【 0 0 8 9 】

また、好適な界面活性剤としては、エチレンオキシド (E O) およびプロピレンオキシド (P O) 機を含むポリマーを挙げることができる。E O - P O ポリマーの例としては、BASF Chemicals の Tetricon (商標) 90R4 がある。

40

【 0 0 9 0 】

分散剤および/または湿潤剤の機能を有する他の界面活性剤としては、アニオン性またはカチオン性またはノニオン性または両性の特徴を有することができる高分子量化合物が挙げられるが、しかしながらそれらには限定されない。例としては、官能基、例えばアクリル酸、マレイン酸、スルホン酸、ビニル酸 (vinyl acid)、エチレンオキシドなどを含むポリマーおよび/または共重合体がある。

【 0 0 9 1 】

界面活性剤の量は、C M P 組成物の全質量に対して、約 0 . 0 0 0 1 質量% ~ 約 1 0 質

50

量%の範囲である。好ましい範囲は、約0.001質量%～約1質量%、そしてより好ましくは約0.005質量%～約0.1質量%である。

【0092】

CMP組成物は、貯蔵の間の細菌および真菌の成長を防止するための生物学的成長阻害剤または保存料を含むことができる。

【0093】

生物学的成長阻害剤としては、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラプロピルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド、イソチアゾリン化合物、およびアルキルベンジルジメチルアンモニウムヒドロキシド（ここでアルキル鎖は、1～約20個の範囲の炭素原子）、亜塩素酸ナトリウム、および次亜塩素酸ナトリウムが挙げられるが、しかしながらそれらには限定されない。

10

【0094】

商業的に入手可能な保存料の幾つかとしては、Dow ChemicalsのKATHON（商標）およびNEOLENE（商標）製品群、およびLanxessのPreventol（商標）群が挙げられる。その他のものが米国特許第5,230,833号明細書（Rombergerら）および米国特許出願公開第2002/0025762号明細書中に開示されている。それらの内容をここに参照することによって、それらの全てを本明細書の内容とする。

【0095】

特定の態様では、スラリーは、濃縮された形態で製造することができ、そして使用の時点で水で希釈することができる。幾つかの他の態様では、スラリーは、潜在的な問題、例えばスラリー中の粒子の安定性、輸送コストなどを克服するために、2種もしくは3種以上の成分として製造することができ、それらを使用の時点で、随意選択的な水での希釈とともに混合することができる。

20

【実施例】

【0096】

Dow Corporationから供給された研磨パッドIC1010パッド、およびFujiboから供給された軟質フジボウ研磨パッドがCMPプロセスに用いられた。

【0097】

TEOS テトラエチルオルソシリケートを前駆体として用いた化学蒸気堆積（CVD）による酸化物膜

30

【0098】

HDP 高密度プラズマ（HDP）技術によって作られた酸化物膜

【0099】

SiN膜 窒化ケイ素膜

【0100】

パラメータ

【0101】

: オングストローム、長さの単位

【0102】

BP: 背圧、psi単位による

40

【0103】

CMP: 化学機械平坦化 = 化学機械研磨

【0104】

CS: 担体速度

【0105】

DF: 下向き力: CMPの間に加えられる圧力、単位psi

【0106】

min: 分間

【0107】

50

- m L : ミリリットル
- 【 0 1 0 8 】
- m V : ミリボルト
- 【 0 1 0 9 】
- p s i : ポンド毎平方インチ
- 【 0 1 1 0 】
- P S : 研磨装置のプラテン回転速度、r p m (回転 / 分)
- 【 0 1 1 1 】
- S F : 研磨組成物の流量、m L / 分
- 【 0 1 1 2 】 10
- 除去速度および選択性
- 【 0 1 1 3 】
- 除去速度 (R R) = (研磨前の膜厚 - 研磨後の膜厚) / 研磨時間
- 【 0 1 1 4 】
- T E O S / S i N の選択性 = T E O S R R / S i N R R ;
- T E O S / ポリ S i の選択性 = T E O S R R / ポリ S i R R
- 同じ下向き力 (p s i) において
- 【 0 1 1 5 】
- 全てのパーセントは、特に断りのない限り、質量パーセントである。
- 【 0 1 1 6 】 20
- 一般的な実験手順
- 以下に示される例では、C M P 実験が、下記の手順および実験条件を用いて実施された。
- 【 0 1 1 7 】
- これらの例で用いられた C M P 装置は、Applied Materials (3050 Boweres Avenue、Santa Clara、カリフォルニア州、95054) によって製造された Mirra (商標) である。Dow Electronic Chemicals から供給された IC1010 パッドが、ブランケットウエハ研磨検討のためにプラテン上で用いられた。パッドは、ダミーの酸化物 (T E O S 前駆体からのプラズマ促進 C V D によって堆積された、P E T E O S) ウエハを 2 5 回研磨することによって使い慣らされた。
- 【 0 1 1 8 】 30
- 例 1
- 研磨組成物は、表 1 に列挙された組成物に従って作られた。
- 【 0 1 1 9 】
- メチル - イソチアゾリノン は、Dow Chemicals (米国) から Neolone M-10 の商品名で購入された。
- 【 0 1 2 0 】
- P L - 2 および P L - 2 L シリカ研磨剤は、扶桑化学工業株式会社 (東京、日本) から購入された。
- 【 0 1 2 1 】 40
- 動的光散乱法によって測定された粒子径は、約 5 0 n m であった。
- 【 0 1 2 2 】
- セリアコーティングされたシリカ粒子は、JGC Catalysts and Chemicals Ltd (1 6 階、Solid Square East Tower、川崎市幸区堀川町 580、神奈川県、212-0013、日本) によって製造された。

【表 1】

表 1 組成物

組成物番号	1	2	3	4	5
メチルイソチアゾリノン(質量%)	0.05	0.05	0.015	0.05	0.05
Fuso PL-2 シリカ粒子(質量%)	1	1	1		
セリアコーティングされたシリカ粒子(質量%)	-	-		0.3	0.3
ポリアクリル酸アンモニウム(質量%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
水	残り	残り	残り	残り	残り
pH	5	6	5	5	5

10

【0123】

ウエハは、4 p s i の下向き力および 8 5 r p m のテーブル速度で研磨された。

【0124】

表 2 には、表 1 に示された研磨組成物での種々の膜の除去速度データがまとめられている。

【表 2】

表 2 除去速度

	ポリSi除去速度 (Å/分)	TEOS除去速度 (Å/分)	SiN除去速度 (Å/分)	ポリSi/TEOS除去速度 選択性	ポリSi/SiN除去速度 選択性
1	1451	43	11	44	132
2	1952	1	28	1952	70
3	1274	33	12	39	106
4	1573	2748	129	0.57	12
5	1626	1915	128	0.85	13

20

【0125】

組成物 1 と組成物 2 との間のポリ S i 速度の比較によって、増加されたポリ S i 除去速度をもたらす、p H の増加の有益な効果が示された。

【0126】

より高いメチル - イソチアゾリノン濃度 (0 . 0 5 質量%) を含む組成物 1 は、僅かに 0 . 0 1 5 質量% のメチル - イソチアゾリノン濃度しか含まない組成物 3 と比較して、より高い除去速度を示し、メチル - イソチアゾリノンが、ポリ S i 除去速度の促進剤として作用することを示している。

【0127】

セリアコーティングされたシリカ粒子およびメチル - イソチアゾリノンを含む組成物は、ポリ S i および T E O S 膜の両方の高い除去速度を示している。ポリアクリル酸アンモニウム濃度を好適に選択することによって、T E O S 速度を、所望の除去速度選択性を与えるように調整することができる。

40

【0128】

例 2

研磨組成物が、表 3 に列挙された組成物に従って作られた。これらの配合物には、焼成されたセリア粒子を研磨剤として用いた。

【表 3】

表 3 組成物

組成物番号	6 (比較例)	7	8
メチルイソチアゾリノン(質量%)	0	0.01	0.05
焼成セリア粒子(質量%)	0.5	0.5	0.5
ポリアクリル酸アンモニウム(質量%)	0.077	0.077	0.077
水	残り	残り	残り
pH	5.2	5.2	5.2

10

【0129】

ウエハは、4.7 psi の下向き力と 87 rpm のテーブル速度で研磨された。表 4 に除去速度のデータがまとめられている。

【表 4】

表 4 除去速度

	ポリSi除去 速度 (Å/分)	TEOS除去 速度 (Å/分)	ポリSi/TEOS 除去速度 選択性
6 (比較例)	272	2139	0.127
7	1617	1838	0.88
8	1824	1766	1.03

20

【0130】

比較の組成物 6 は、メチルイソチアゾリノン化合物を含んでおらず、非常に低いポリ Si 除去速度を与えるが、しかしながら高い TEOS 除去速度を与え、0.127 のポリ Si / TEOS 選択性をもたらした。

【0131】

これらのデータから明らかなように、組成物 7 および 8 はメチルイソチアゾリノン化合物を含んでおり、非常に高いポリ Si 除去速度を示した。また、組成物 7 および 8 は、ポリ Si および TEOS 膜の間で 1 : 1 の除去速度選択性を達成し、これは特定の用途では望ましい可能性がある。

30

【0132】

例 3

1 質量%のFuso PL2粒子、500 ppmのメチルイソチアゾリノン、0.2質量%のポリアクリル酸アンモニウム(分子量が1000~5000)、および水を含む組成物 9 ~ 12 が作られた。

【表 5】

表 5 除去速度

組成物	pH	ポリSi除去 速度 (Å/分)	TEOS除去 速度 (Å/分)	SiN除去 速度 (Å/分)
9	6	2046	40	32
10	7	2258	15	31
11	8	2423	13	25
12	10	3447	20	33

40

【0133】

これらの配合物の pH は、水酸化アンモニウムを用いて、それぞれ 6、7、8 および 1

50

0の値に調整された。

【0134】

表5に、4 p s iおよび85 r p mで得られた研磨データがまとめられている。

【0135】

表5から明らかのように、pHの増加によって、TEOSおよびSiN除去速度に悪影響を及ぼすことなく、ポリSi速度を増加させる。従って、ポリSiおよびTEOSもしくはSiNの間の除去速度選択性もまた増加する。

【0136】

例4

組成物13が作られ、1質量%の、30nmの粒子径を有するアルミニウム含有シリカ粒子、0.2質量%のポリアクリル酸アンモニウム（分子量が1000～5000）、および0.05質量%のメチルイソチアゾリノンを含み、5のpHを有していた。

【0137】

4 p s iの下向き力および85 r p mでの、ポリSi、TEOSおよびSiNの除去速度は、それぞれ1870 /分、29 /分および33 /分であった。

【0138】

アルミニウム含有シリカ粒子およびメチルイソチアゾリノンを含む組成物は、ポリSiの高い除去速度およびTEOSもしくはSiN膜の低い除去速度を示した。

【0139】

例5

組成物14が作られ、1質量%の、30nmの粒子径を有するFuso PL2シリカ粒子、0.05質量%のメチルイソチアゾリノンおよび水を含み、pH5に調整されたpHを有していた。

【0140】

4.5 p s iの下向き力および85 r p mでのポリSi、TEOSおよびSiNの除去速度は、それぞれ2363 /分、34 /分および23 /分であった。

【0141】

このことは、研磨剤粒子にメチルイソチアゾリノンを単独で添加すると、高いポリSi除去速度をもたらすことを示している。この組成物は、TEOSまたはSiN膜の低い除去速度を有している。

【0142】

例6

組成物が作られ、表6に記載されているように、セリア含有研磨剤粒子（セリアコーティングされたシリカ粒子）およびシリカ粒子の組み合わせを含んでいた。

【0143】

セリアコーティングされたシリカ粒子は、日揮触媒化成株式会社（神奈川県川崎市幸区堀川町580番地、ソリッドスクエア東館16階、212-0013、日本）によって製造された。

【表6】

表6 組成物

組成物番号	15	16	17
メチルイソチアゾリノン(質量%)	0.05	0.05	0.015
Fuso PL-2L シリカ粒子(質量%)	0	0.5	1
セリアコーティングされたシリカ粒子(質量%)	0.1	0.1	0.1
ポリアクリル酸アンモニウム(質量%)	0.05	0.05	0.05
水	残り	残り	残り
pH	6	6	6

【0144】

4 p s i の下向き力および 8 5 r p m のテーブル速度で、ポリ S i 、 T E O S および S i N 膜で得られた除去速度が、表 7 にまとめられている。

【 0 1 4 5 】

例 1 5 に示されているように、セリア含有研磨剤粒子（セリアコーティングシリカ粒子）は、ポリ S i 除去速度に対して、高い酸化ケイ素除去速度を与えた。

【表 7】

表 7 除去速度

	ポリSi除去速度 (Å/分)	TEOS除去速度 (Å/分)	SiN除去速度 (Å/分)	ポリSi/TEOS除去速度選択性	ポリSi/SiN除去速度選択性
15	1079	1823	61	0.59	17.68
16	2969	1621	57	1.83	52.08
17	3027	1175	47	2.57	64.4

10

【 0 1 4 6 】

しかしながら、シリカ粒子（Fuso LtdのPL-2Lシリカ粒子）の添加によって、ポリ S i 除去速度の実質的な増加があり、2 . 5 7 までの T E O S に対するポリ S i の除去速度選択性をもたらす。また、セリア含有粒子（セリアコーティングされたシリカ粒子）およびシリカ粒子の組み合わせは、ポリ S i の窒化ケイ素に対する除去速度選択性の有意な向上を与えた。

20

【 0 1 4 7 】

実施例中の組成物は、0 . 1 ~ 1 1 0 の範囲の、元素状ケイ素および酸化ケイ素もしくは S i N の間の、優れた除去速度選択性を示している。この調整可能な選択性は、半導体プロセスにおいては、非常に有用である。

【 0 1 4 8 】

上述の例および態様の説明は、特許請求の範囲によって規定される本発明を限定するものではなく、例示として理解されなければならない。容易に理解されるように、特許請求の範囲に記載された本発明から逸脱することなく、上述した特徴の多くの変形および組み合わせを用いることができる。そのような変形は、以下の特許請求の範囲の範囲内に含まれることが意図されている。

30

本発明は、以下の態様を含んでいる。

(1) 0 . 0 1 質量% ~ 1 5 質量% の範囲の研磨剤粒子；

0 . 0 0 1 質量% ~ 0 . 5 質量% の範囲の、元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める化合物；および、

液体キャリア；を含んでなる研磨組成物であって、前記研磨組成物の p H が 2 ~ 1 2 の範囲であり、

前記研磨剤粒子が、ヒュームドシリカ、コロイド状シリカ、ヒュームドアルミナ、コロイド状アルミナ、酸化セリウム、セリア - シリカ複合粒子、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、マイカ、水和ケイ酸アルミニウムおよびそれらの混合物からなる群から選択され、そして、

40

元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める前記化合物が、(i) 硫黄または窒素または硫黄と窒素の両方をヘテロ原子として含み、かつ環構造に結合したカルボニル基を含むヘテロ環式炭素化合物、(i i) 硫黄または窒素または硫黄と窒素の両方をヘテロ原子として含むヘテロ環式炭素化合物、(i i i) アルデヒドまたはケトン化合物、ならびにそれらの組み合わせからなる群から選択される、

研磨組成物。

(2) 元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める前記化合物が、イソチアゾリノンおよび誘導体、チアゾリノンおよび誘導体からなる群から選択される、(1) 記載の研磨組成物

50

(3) 前記イソチアゾリノンおよび誘導体が、メチルイソチアゾリノン(MIT)、クロロメチルイソチアゾリノン(CMIT)、ベンズイソチアゾリノン(BIT)、オクチルイソチアゾリノン(OIT)、ジクロロオクチルイソチアゾリノン(DCOIT)およびブチルベンズイソチアゾリノン(BBIT)およびそれらの組合わせからなる群から選択され、そして前記チアゾリノンおよび誘導体が、2-ベンゾチアゾール-1,1,3-トリオン(サッカリン)、N-メチル2-ベンゾチアゾリノン、チアゾリノン、およびそれらの組合わせからなる群から選択される、(2)記載の研磨組成物。

(4) 元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める前記化合物が、イミダゾリジンおよび誘導体、ピロゾリジン(pyroolidine)および誘導体、イミダゾールおよび誘導体、ピラゾールおよび誘導体、チアゾールおよび誘導体、イソチアゾールおよび誘導体、チアゾリジンおよび誘導体、イソチアゾリジンおよび誘導体、ジチオランおよび誘導体、トリアゾールおよび誘導体、テトラゾールおよび誘導体、チアジアゾールおよび誘導体、およびそれらの組合わせからなる群から選択される、かあるいは、アセトン、ベンゾフェノン、アセトフェノン、アセチルアセトン、ブタノール、3-ヒドロキシブタノール、p-ニトロベンズアルデヒド、シンナムアルデヒド、バニリンおよびそれらの組合わせからなる群から選択される、(1)記載の研磨組成物。

(5) 前記液体キャリアが、水であり、そして前記研磨組成物のpHが、4~10の範囲である、(1)記載の研磨組成物。

(6) 前記研磨剤粒子が、セリア-シリカ複合粒子およびコロイド状シリカ粒子を含む、(5)記載の研磨組成物。

(7) 0.1ppm~0.5質量%の、500~100000の範囲の分子量を有する、アクリル酸基を含むポリマーまたは共重合体から選択された化合物、有機カルボン酸、アミノ酸、アミドカルボン酸、N-アシルアミノ酸、およびそれらの塩；有機スルホン酸およびそれらの塩；有機ホスホン酸およびそれらの塩；高分子量カルボン酸およびそれらの塩；高分子量スルホン酸およびそれらの塩；高分子量ホスホン酸およびそれらの塩；アリアルアミン、アミノアルコール、脂肪族アミン、ヘテロ環式アミン、ヒドロキサム酸、置換フェノール、スルホンアミド、チオール、ヒドロキシル基を有するポリオール、ならびにそれらの組合わせからなる群から選択される官能基を有する化合物、を更に含む、(1)記載の研磨組成物。

(8) アクリル酸基を含み、500~100000の範囲の分子量を有するポリマーまたは共重合体を更に含む、(1)記載の研磨組成物。

(9) アクリル酸基を含む前記ポリマーまたは共重合体が、ポリアクリル酸アンモニウムである、(7)記載の研磨組成物。

(10) (1) 有機カルボン酸およびそれらの塩、アミノ酸およびそれらの塩、アミドカルボン酸およびそれらの塩、N-アシルアミノ酸およびそれらの塩、有機スルホン酸およびそれらの塩；有機ホスホン酸およびそれらの塩；高分子量カルボン酸およびそれらの塩；高分子量スルホン酸およびそれらの塩；高分子量ホスホン酸およびそれらの塩；アリアルアミン、アミノアルコール、脂肪族アミン、ヘテロ環式アミン、ヒドロキサム酸、置換フェノール、スルホンアミド、チオール、ヒドロキシル基を有するポリオール、ならびにそれらの組合わせからなる群から選択される官能基を有する添加剤、前記添加剤は、0.1ppm~0.5質量%の範囲である、

(2) 水酸化ナトリウム、水酸化セシウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化アンモニウム、水酸化第四級有機アンモニウム(例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム)；ポリアクリル酸、クエン酸、酢酸、炭酸、ピシン、トリシン、トリス4-(2-ヒドロキシエチル)-1-ピペラジンエタンスルホン酸、N-シクロヘキシル-3-アミノプロパンスルホン酸、3-(N-モルフォリノ)プロパンスルホン酸、およびピペラジン-N,N-ビス(2-エタンスルホン酸)の塩、およびそれらの混合物からなる群から選択されるpH調整剤、前記pH調整剤は、0.0005質量%~1質量%の範囲である、

(3) a) 非イオン性表面湿潤剤、b) アニオン性表面湿潤剤、c) カチオン性表面湿潤剤、d) 両性表面湿潤剤、およびそれらの混合物からなる群から選択される界面活性剤

10

20

30

40

50

、前記界面活性剤は、0.001質量%～約1質量%の範囲である、

(4) 貯蔵の間の細菌および真菌の成長を防止するための生物学的成長阻害剤または保存料、

の少なくとも1つを更に含む、(1)記載の研磨組成物。

(11) 元素状ケイ素を含む少なくとも1つの表面を含む半導体基材の化学機械平坦化のための研磨方法であって、以下の工程、

元素状ケイ素を含む前記少なくとも1つの表面を研磨パッドと接触させる工程；

研磨組成物を、元素状ケイ素を含む前記少なくとも1つの表面に供給する工程、

前記研磨組成物は、

0.01質量%～15質量%の範囲の研磨剤粒子；

0.001質量%～0.5質量%の範囲の、元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める化合物；および、

液体キャリア、を含み、

前記研磨組成物のpHは2～12の範囲であり、

前記研磨剤粒子は、ヒュームドシリカ、コロイド状シリカ、ヒュームドアルミナ、コロイド状アルミナ、酸化セリウム、セリア-シリカ複合粒子、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、マイカ、水和ケイ酸アルミニウムおよびそれらの混合物からなる群から選択され、そして、

元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める前記化合物は、イソチアゾリノンおよび誘導体、チアゾリノンおよび誘導体、イミダゾリジンおよび誘導体、ピロゾリジン (pyrozoledine) および誘導体、イミダゾールおよび誘導体、ピラゾールおよび誘導体、チアゾールおよび誘導体、イソチアゾールおよび誘導体、チアゾリジンおよび誘導体、イソチアゾリジンおよび誘導体、ジチオランおよび誘導体、トリアゾールおよび誘導体、テトラゾールおよび誘導体、チアジアゾールおよび誘導体、アセトン、ベンゾフェノン、アセトフェノン、アセチルアセトン、ブタノール、3-ヒドロキシブタナール、p-nitrobenzenzaldehyde、シナムアルデヒド、バニリンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される、ならびに、

元素状ケイ素を含む前記少なくとも1つの表面を、前記研磨組成物で研磨する工程、を含んでなる方法。

(12) 元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める前記化合物が、(i) メチルイソチアゾリノン (MIT)、クロロメチルイソチアゾリノン (CMIT)、ベンズイソチアゾリノン (BIT)、オクチルイソチアゾリノン (OIT)、ジクロロオクチルイソチアゾリノン (DCOIT) およびブチルベンズイソチアゾリノン (BBIT) およびそれらの組み合わせからなる群から選択されるイソチアゾリノンおよび誘導体、ならびに (ii) 2-ベンゾチアゾール-1,1,3-トリオン (サッカリン)、N-メチル2-ベンゾチアゾリノン、チアゾリノンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択されるチアゾリノンおよび誘導体、

からなる群から選択される、(11)記載の方法。

(13) 前記研磨組成物が、メチルイソチアゾリノン (MIT) を含み、前記液体キャリアが水であり、そして前記研磨組成物のpHが4～10の範囲である、(11)記載の方法。

(14) 前記半導体基材が、酸化ケイ素、窒化ケイ素またはそれらの組み合わせを含む少なくとも1つの表面を更に含み、そして、

前記研磨組成物が、0.1ppm～0.5質量%の、(i) 500～100000の範囲の分子量を有するポリアクリル酸またはその塩、(ii) 有機カルボン酸およびそれらの塩、アミノ酸およびそれらの塩、アミドカルボン酸およびそれらの塩、N-アシルアミノ酸およびそれらの塩、有機スルホン酸およびそれらの塩；有機ホスホン酸およびそれらの塩；高分子量カルボン酸およびそれらの塩；高分子量スルホン酸およびそれらの塩；高分子量ホスホン酸およびそれらの塩；アリールアミン、アミノアルコール、脂肪族アミン、ヘテロ環式アミン、ヒドロキサム酸、置換フェノール、スルホンアミド、チオール、ヒ

10

20

30

40

50

ドロキシシル基を有するポリオール、ならびにそれらの組み合わせ、あるいは (i) および (i i) の組み合わせ、を更に含み、

元素状ケイ素および酸化ケイ素もしくは窒化ケイ素の間の除去速度選択性が、0.1 ~ 1.10 の範囲で調整可能である、

(1 1) 記載の研磨方法。

(1 5) 前記研磨組成物が、メチルイソチアゾリノン (M I T)、500 ~ 100000 の範囲の分子量を有するポリアクリル酸アンモニウムを含み、前記液体キャリアが水であり、そして前記研磨組成物の pH が 4 ~ 10 の範囲である、(1 3) 記載の研磨方法。

(1 6) 前記研磨組成物が、

(1) 水酸化ナトリウム、水酸化セシウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化アンモニウム、水酸化第四級有機アンモニウム (例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム) : ポリアクリル酸、クエン酸、酢酸、炭酸、ピシン、トリシン、トリス 4 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1 - ピペラジンエタンスルホン酸、N - シクロヘキシル - 3 - アミノプロパンスルホン酸、3 - (N - モルフォリノ) プロパンスルホン酸、およびピペラジン - N , N - ビス (2 - エタンスルホン酸) の塩、およびそれらの混合物からなる群から選択される pH 調整剤、前記 pH 調整剤は、0.0005 質量% ~ 1 質量% の範囲である、

(2) a) 非イオン性表面湿潤剤、b) アニオン性表面湿潤剤、c) カチオン性表面湿潤剤、d) 両性表面湿潤剤、およびそれらの混合物からなる群から選択される界面活性剤、前記界面活性剤は、0.001 質量% ~ 約 1 質量% の範囲である、ならびに、

(3) 貯蔵の間の細菌および真菌の成長を防止するための生物学的成長阻害剤または保存料、

の少なくとも 1 つを含む、(1 1) 記載の研磨方法。

(1 7) 元素状ケイ素を含む少なくとも 1 つの表面を含む半導体基材の化学機械研磨装置であって、

前記半導体基材、

研磨パッド、および、

研磨組成物であって、

0.01 質量% ~ 15 質量% の範囲の研磨剤粒子；

0.01 質量% ~ 0.5 質量% の範囲の、元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める化合物、および、

液体キャリア、を含む研磨剤組成物を含んでなり、

前記研磨組成物の pH が 2 ~ 12 の範囲であり、

前記研磨剤粒子が、ヒュームドシリカ、コロイド状シリカ、ヒュームドアルミナ、コロイド状アルミナ、酸化セリウム、セリア - シリカ複合粒子、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、マイカ、水和ケイ酸アルミニウムおよびそれらの混合物からなる群から選択され、そして元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める前記化合物が、イソチアゾリノンおよび誘導体、チアゾリノンおよび誘導体、イミダゾリジンおよび誘導体、ピロゾリジン (pyroolidine) および誘導体、イミダゾールおよび誘導体、ピラゾールおよび誘導体、チアゾールおよび誘導体、イソチアゾールおよび誘導体、チアゾリジンおよび誘導体、イソチアゾリジンおよび誘導体、ジチオランおよび誘導体、トリアゾールおよび誘導体、テトラゾールおよび誘導体、チアジアゾールおよび誘導体、ならびにそれらの組み合わせ；アセトン、ベンゾフェノン、アセトフェノン、アセチルアセトン、ブタノール、3 - ヒドロキシブタノール、p-nitrobenzenzaldehyde、シンナムアルデヒド、バニリンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択され、

前記半導体基材が、前記組成物および前記パッドと接触される、装置。

(1 8) 元素状ケイ素を含む膜の除去速度を高める前記化合物が、(i) メチルイソチアゾリノン (M I T)、クロロメチルイソチアゾリノン (C M I T)、ベンズイソチアゾリノン (B I T)、オクチルイソチアゾリノン (O I T)、ジクロロオクチルイソチアゾリノン (D C O I T)、ブチルベンズイソチアゾリノン (B B I T) およびそれらの組合

10

20

30

40

50

せからなる群から選択されるイソチアゾリノンおよび誘導体、ならびに (i i) 2 - ベンゾチアゾール - 1 , 1 , 3 - トリオン (サッカリン) 、 N - メチル 2 - ベンゾチアゾリノン、チアゾリノンおよびそれらの組合わせからなる群から選択されるチアゾリノンおよび誘導体、ならびにそれらの組合わせ、からなる群から選択される、前記 17) 記載の装置

(19) 前記研磨組成物が、メチルイソチアゾリノン (MIT) を含み、前記液体キャリアが水であり、そして前記研磨組成物の pH が 4 ~ 10 の範囲である、(17) 記載の装置。

(20) 前記半導体基材が、酸化ケイ素、窒化ケイ素またはそれらの組合わせを含む少なくとも 1 つの表面を更に含み、そして、

前記研磨組成物が、0.1 ppm ~ 0.5 質量% の、(i) 500 ~ 100000 の範囲の分子量を有するポリアクリル酸またはその塩、(i i) 有機カルボン酸およびそれらの塩、アミノ酸およびそれらの塩、アミドカルボン酸およびそれらの塩、N - アシルアミノ酸およびそれらの塩、有機スルホン酸およびそれらの塩；有機ホスホン酸およびそれらの塩；高分子量カルボン酸およびそれらの塩；高分子量スルホン酸およびそれらの塩；高分子量ホスホン酸およびそれらの塩；アリールアミン、アミノアルコール、脂肪族アミン、ヘテロ環式アミン、ヒドロキサム酸、置換フェノール、スルホンアミド、チオール、ヒドロキシ基を有するポリオール、ならびにそれらの組合わせからなる群から選択される官能基を有する添加剤、あるいは (i) および (i i) の組み合わせ、を更に含み、

0.1 ~ 110 の範囲で調整可能な、元素状ケイ素および酸化ケイ素もしくは窒化ケイ素の間の除去速度選択性を与える、

(17) 記載の装置。

(21) 前記研磨組成物が、メチルイソチアゾリノン (MIT) 、500 ~ 100000 の範囲の分子量を有するポリアクリル酸アンモニウムを含み、前記液体キャリアが水であり、そして前記研磨組成物の pH が 4 ~ 10 の範囲である、(20) 記載の装置。

(22) 前記研磨組成物が、

(1) 水酸化ナトリウム、水酸化セシウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化アンモニウム、水酸化第四級有機アンモニウム (例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム) : ポリアクリル酸、クエン酸、酢酸、炭酸、ピシン、トリシン、トリス 4 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1 - ピペラジンエタンスルホン酸、N - シクロヘキシル - 3 - アミノプロパンスルホン酸、3 - (N - モルフォリノ) プロパンスルホン酸、およびピペラジン - N , N - ビス (2 - エタンスルホン酸) の塩、およびそれらの混合物からなる群から選択される pH 調整剤、前記 pH 調整剤は、0.0005 質量% ~ 1 質量% の範囲である、

(2) a) 非イオン性表面湿潤剤、b) アニオン性表面湿潤剤、c) カチオン性表面湿潤剤、d) 両性表面湿潤剤、およびそれらの混合物からなる群から選択される界面活性剤、前記界面活性剤は、0.001 質量% ~ 約 1 質量% の範囲である、ならびに、

(3) 貯蔵の間の細菌および真菌の成長を防止するための生物学的成長阻害剤または保存料、

の少なくとも 1 つを更に含む、(17) 記載の装置。

10

20

30

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
 H 0 1 L 21/304 6 2 1 D
 H 0 1 L 21/304 6 2 2 X
- (72)発明者 ジェイムズ マシュー ヘンリー
 アメリカ合衆国, アリゾナ 8 5 2 6 8 , ファウンテン ヒル, イースト ロジータ ドライブ
 1 7 3 1 8
- (72)発明者 ホーンジュン ジョウ
 アメリカ合衆国, アリゾナ 8 5 2 4 8 , チャンドラー, ウェスト ザイオン プレイス 7 7 2
- (72)発明者 クリシュナ ピー・ムレッタ
 アメリカ合衆国, アリゾナ 8 5 0 4 4 , フェニックス, サウス フォーティセブンス ウェイ
 1 5 0 4 3
- (72)発明者 ドンヤネシュ チャンドラカント タンボリ
 アメリカ合衆国, アリゾナ 8 5 2 9 7 , ギルバート, サウス パーマ コート 4 4 5 5
- (72)発明者 ジョセフ ローズ
 アメリカ合衆国, アリゾナ 8 5 2 2 5 , チャンドラー, イースト オーキッド レーン 3 8 8

審査官 小久保 敦規

- (56)参考文献 特開2011-108811(JP, A)
 特開2003-313542(JP, A)
 特表2014-505358(JP, A)
 中国特許出願公開第104745093(CN, A)
 欧州特許出願公開第03101076(EP, A1)
 特開2016-030831(JP, A)
 特開2002-164308(JP, A)
 特開2012-182299(JP, A)
 中国特許出願公開第103965789(CN, A)
 米国特許出願公開第2009/0156006(US, A1)
 特表2004-526301(JP, A)
 特表2008-539581(JP, A)
 中国特許出願公開第102408836(CN, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 K 3 / 1 4
 C 0 9 G 1 / 0 2
 H 0 1 L 2 1 / 3 0 4
 H 0 1 L 2 1 / 4 6 3
 B 2 4 B 3 / 0 0 - 3 / 6 0
 B 2 4 B 2 1 / 0 0 - 3 9 / 0 6
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)