

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-157195
(P2018-157195A)

(43) 公開日 平成30年10月4日(2018.10.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/304 (2006.01)	HO 1 L 21/304	6 2 1 D 3 C 1 5 8
B 2 4 B 37/00 (2012.01)	HO 1 L 21/304	6 2 2 D 5 F 0 5 7
B 2 4 B 37/24 (2012.01)	HO 1 L 21/304	6 2 2 F
B 2 4 B 37/22 (2012.01)	B 2 4 B 37/00	H
B 2 4 B 37/10 (2012.01)	B 2 4 B 37/24	C

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L 外国語出願 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-12179 (P2018-12179)
 (22) 出願日 平成30年1月29日 (2018.1.29)
 (31) 優先権主張番号 62/452, 796
 (32) 優先日 平成29年1月31日 (2017.1.31)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 504089426
 ローム アンド ハース エレクトロニク
 マテリアルズ シーエムピー ホウル
 ディングス インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 デラウェア州 1971
 3、ニューアーク、ベルヴュー・ロード
 451
 (74) 代理人 110001508
 特許業務法人 津国
 (72) 発明者 リン・チェン・ホ
 台湾、35053 ミャオリー、チューナ
 ン、シンチュウ・サイエンス・ベースド・
 インダストリアル・パーク、チューナン・
 サイト、ケシ・2エヌディー・ロード、ナ
 ンバー6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリグリコール及びポリグリコール誘導体を使用する、タングステンのための化学機械研磨法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 コロージョン速度を低減し、タングステンのディッシング及び下層の絶縁体のエロージョンを抑制できるタングステンのための化学機械研磨法を提供する。

【解決手段】 タングステンおよび絶縁体を含有する基材を提供する工程と、初期成分として、水、酸化剤、ポリグリコール又はポリグリコール誘導体、ジカルボン酸、鉄イオンの供給源、コロイダルシリカ砥粒、及び任意選択でpH調整剤を含有する研磨組成物を提供する工程と、研磨面を有する化学機械研磨パッドを提供する工程と、研磨パッドと基材との間の界面で動的接触を生じさせる工程と、並びに研磨面上、研磨パッドと基材との間の界面又はその近くに研磨組成物を計量分配する工程を含む。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

タングステン及び絶縁体を含む基材を提供する工程；
 初期成分として、
 水；
 酸化剤；
 少なくとも 50 ppmの量のポリグリコール又はポリグリコール誘導体；
 コロイダルシリカ砥粒；
 ジカルボン酸；
 鉄(III)イオンの供給源；及び
 任意選択で pH調整剤
 を含む化学機械研磨組成物を提供する工程；
 研磨面を有する化学機械研磨パッドを提供する工程；
 前記化学機械研磨パッドと前記基材との間の界面で動的接触を生じさせる工程；並びに
 前記化学機械研磨パッドの前記研磨面上、前記化学機械研磨パッドと前記基材との間の
 前記界面又はその近くに前記化学機械研磨組成物を計量分配して前記タングステンの少な
 くともいくらかを除去する工程
 を含む、タングステンを化学機械研磨する方法。

10

【請求項 2】

提供される前記化学機械研磨組成物が、200mm研磨機上、毎分80回転のプラテン速
 度、毎分81回転のキャリヤ速度、125mL/minの化学機械研磨組成物流量、21.4kPa
 の公称ダウンフォースで1,000/minのタングステン除去速度を有し；前記化学
 機械研磨パッドが、ポリマー中空コア微粒子を含有するポリウレタン研磨層及びポリウレ
 タン含浸不織布サブパッドを含む、請求項1記載の方法。

20

【請求項 3】

提供される前記化学機械研磨組成物が、初期成分として、
 水；
 過酸化水素である酸化剤0.01～10重量%；
 ポリグリコール又はポリグリコール誘導体50～1000ppm；
 コロイダルシリカ砥粒0.01～10重量%；
 ジカルボン酸1～2,600ppm；
 硝酸第二鉄九水和物である鉄(III)イオンの供給源100～1,000ppm；及び
 任意選択で pH調整剤
 を含み、
 1～7のpHを有する、請求項1記載の方法。

30

【請求項 4】

提供される前記化学機械研磨組成物が、200mm研磨機上、毎分80回転のプラテン速
 度、毎分81回転のキャリヤ速度、125mL/minの化学機械研磨組成物流量、21.4kPa
 の公称ダウンフォースで1,000/minのタングステン除去速度を有し；前記化学
 機械研磨パッドが、ポリマー中空コア微粒子を含有するポリウレタン研磨層及びポリウレ
 タン含浸不織布サブパッドを含む、請求項3記載の方法。

40

【請求項 5】

提供される前記化学機械研磨組成物が、初期成分として、
 水；
 過酸化水素である酸化剤0.1～5重量%；
 ポリグリコール又はポリグリコール誘導体50～800ppm；
 コロイダルシリカ砥粒0.05～7.5重量%；
 ジカルボン酸100～1,400ppm；
 硝酸第二鉄である鉄(III)イオンの供給源150～750ppm；及び
 任意選択で pH調整剤

50

を含み；

1.5 ~ 4.5 の pH を有する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

提供される前記化学機械研磨組成物が、200mm 研磨機上、毎分 80 回転のプラテン速度、毎分 81 回転のキャリア速度、12.5mL/min の化学機械研磨組成物流量、21.4kPa の公称ダウンフォースで 1,000 /min のタングステン除去速度を有し；前記化学機械研磨パッドが、ポリマー中空コア微粒子を含有するポリウレタン研磨層及びポリウレタン含浸不織布サブパッドを含む、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

提供される前記化学機械研磨組成物が、初期成分として、
水；

過酸化水素である酸化剤 0.1 ~ 3 重量%；

ポリグリコール又はポリグリコール誘導体 100 ~ 500 ppm；

コロイダルシリカ砥粒 0.1 ~ 5 重量%；

マロン酸であるジカルボン酸 120 ~ 1,350 ppm；

硝酸第二鉄である鉄(III)イオンの供給源 200 ~ 500 ppm；及び

任意選択で pH 調整剤

を含み；

1.5 ~ 3.5 の pH を有する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

提供される前記化学機械研磨組成物が、200mm 研磨機上、毎分 80 回転のプラテン速度、毎分 81 回転のキャリア速度、12.5mL/min の化学機械研磨組成物流量、21.4kPa の公称ダウンフォースで 1,000 /min のタングステン除去速度を有し；前記化学機械研磨パッドが、ポリマー中空コア微粒子を含有するポリウレタン研磨層及びポリウレタン含浸不織布サブパッドを含む、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

提供される前記化学機械研磨組成物がさらにポリスチレンスルホネートを含む、請求項 7 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリグリコール又はポリグリコール誘導体を使用して、タングステンのディッシングを抑制するとともに下層の絶縁体のエロージョンを抑制し、コロージョン速度を低減するためのタングステンの化学機械研磨の分野に関する。より具体的に、本発明は、タングステンを含む基材を提供し；初期成分として、水；酸化剤；ポリグリコール又はポリグリコール誘導体；ジカルボン酸、鉄イオンの供給源；コロイダルシリカ砥粒；及び任意選択で pH 調整剤を含有する研磨組成物を提供し；研磨面を有する化学機械研磨パッドを提供し；研磨パッドと基材との間の界面で動的接触を生じさせ；並びに研磨面上、研磨パッドと基材との間の界面又はその近くに研磨組成物を計量分配して、タングステンのいくらかが基材から研磨除去されることによる、タングステンのディッシングを抑制するとともに下層の絶縁体のエロージョンを抑制し、コロージョン速度を低減するためのタングステンの化学機械研磨の方法に関する。

【背景技術】

【0002】

集積回路及び他の電子デバイスの作製においては、導電材料、半導電材料及び絶縁材料の複数の層を半導体ウェーハの表面に堆積させたり、半導体ウェーハの表面から除去したりする。導電材料、半導電材料及び絶縁材料の薄層は、いくつかの堆積技術を使用して堆積させることができる。最新の加工において一般的な堆積技術としては、スパッタリングとも知られる物理蒸着法(PVD)、化学蒸着法(CVD)、プラズマ増強化学蒸着法(PECVD)及び電気化学的めっき法(ECP)がある。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 3 】

材料層が順次に堆積され、除去されるにつれ、ウェーハの最上面は非平坦になる。後続の半導体加工（例えばメタライゼーション）は、ウェーハが平坦面を有することを要するため、ウェーハは平坦化されなければならない。平坦化は、望まれない表面トポグラフィー並びに表面欠陥、例えば粗面、凝集した材料、結晶格子の損傷、スクラッチ及び汚染された層又は材料を除去するのに有用である。

【 0 0 0 4 】

化学機械平坦化又は化学機械研磨（CMP）は、半導体ウェーハのような基材を平坦化するために使用される一般的な技術である。従来のCMPにおいては、ウェーハは、キャリアアセンブリに取り付けられ、CMP装置中で研磨パッドと接する状態に配置される。キャリアアセンブリは、制御可能な圧をウェーハに提供して、ウェーハを研磨パッドに押し当てる。パッドは、外部駆動力によってウェーハに対して動かされる（例えば回転させられる）。それと同時に、研磨組成物（「スラリー」）又は他の研磨溶液は、ウェーハと研磨パッドとの間に提供される。したがって、ウェーハ表面は、パッド表面及びスラリーの化学的かつ機械的作用によって研磨され、平坦化される。

10

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

エレクトロニクス産業における基材は高い集積度を有し、その中では、半導体ベースが相互接続構造の多層を含む。層及び構造は、多種多様な材料、例えば単結晶シリコン、多結晶シリコン、オルトケイ酸テトラエチル、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、タングステン、チタン、窒化チタン並びに様々な他の導電材料、半導電材料及び絶縁材料を含む。これらの基材は、最終的な多層化相互接続構造を形成するために、CMPを含む様々な加工工程を要するため、多くの場合、所期の用途に依存して特定の材料に関して選択的である研磨組成物及び加工を利用することが非常に望ましい。残念ながら、そのような研磨組成物は導電材料の過度なディッシングを引き起こし得、それが絶縁材料のエロージョンを招くおそれがある。さらには、そのようなディッシング及びエロージョンから生じ得るトポグラフィー欠陥が、基材表面からのさらなる材料、例えば導電材料又は絶縁材料の下に配置されたバリア層材料の不均一な除去を招き、集積回路の性能にマイナスの影響を及ぼし得る、望ましいとはいえない品質を有する基材表面を作り出すおそれがある。

20

30

【 0 0 0 6 】

化学機械研磨は、集積回路設計におけるタングステン配線及びコンタクトプラグの形成中にタングステンを研磨するのに好ましい方法となっている。タングステンは、集積回路設計においてコンタクト／ビアプラグのために使用されることが多い。一般に、コンタクト又はビアホールは、下層の部品、例えば第一レベルメタライゼーション又は配線の領域を露出させるために、基材上の絶縁層中に形成される。残念ながら、タングステンを研磨するために使用される多くのCMPスラリーは、ディッシングの問題を引き起こす。ディッシングの深さは様々であり得るが、一般に、TEOSのような下層の絶縁材料のエロージョンを引き起こすのに十分深刻である。

40

【 0 0 0 7 】

タングステンのような金属の研磨に伴う別の問題がコロージョンである。金属のコロージョンはCMPの一般的な副作用である。CMP加工中、基材の表面に残る金属研磨スラリーは、CMPの効果を超えて基材を侵食し続ける。コロージョンが望まれるときもあるが、大部分の半導体加工において、コロージョンは低減又は抑制されるべきである。コロージョンはまた、孔食及びキーホールリングのような表面欠陥に寄与し得る。このような表面欠陥は、半導体デバイスの最終的性質に有意に影響し、その有用性を損なう。したがって、タングステンのディッシング及び下層の絶縁材料、例えばTEOSのエロージョンを抑制し、かつコロージョン速度をも低減する、タングステンのためのCMP研磨法及び組成物の必要性がある。

50

【 課題を解決するための手段 】

【0008】

発明の概要

本発明は、タングステン及び絶縁体を含む基材を提供する工程；初期成分として、水；酸化剤；少なくとも50ppmの量のポリグリコール又はポリグリコール誘導体；コロイダルシリカ砥粒；ジカルボン酸又はその塩；鉄(III)イオンの供給源；及び任意選択でpH調整剤を含む化学機械研磨組成物を提供する工程；研磨面を有する化学機械研磨パッドを提供する工程；化学機械研磨パッドと基材との間の界面で動的接触を生じさせる工程；並びに化学機械研磨パッドの研磨面上、化学機械研磨パッドと基材との間の界面又はその近くに化学機械研磨組成物を計量分配する工程を含み；タングステンのいくらかが基材から研磨除去される、タングステンを化学機械研磨する方法を提供する。

10

【0009】

本発明は、タングステン及び絶縁体を含む基材を提供する工程；初期成分として、水；酸化剤；50ppm～1000ppmの量のポリグリコール又はポリグリコール誘導体；コロイダルシリカ砥粒；ジカルボン酸又はその塩；鉄(III)イオンの供給源；及び任意選択でpH調整剤を含む化学機械研磨組成物を提供する工程；研磨面を有する化学機械研磨パッドを提供する工程；化学機械研磨パッドと基材との間の界面で動的接触を生じさせる工程；並びに化学機械研磨パッドの研磨面上、化学機械研磨パッドと基材との間の界面又はその近くに化学機械研磨組成物を計量分配する工程を含み；タングステンのいくらかが基材から研磨除去され；提供される化学機械研磨組成物が、200mm研磨机上、毎分80回転のプラテン速度、毎分81回転のキャリア速度、125mL/minの化学機械研磨組成物流量、21.4kPaの公称ダウンフォースで1,000/minのタングステン除去速度を有し；化学機械研磨パッドが、ポリマー中空コア微粒子を含有するポリウレタン研磨層及びポリウレタン含浸不織布サブパッドを含む、タングステンを研磨する化学機械法を提供する。

20

【0010】

本発明は、タングステン及び絶縁体を含む基材を提供する工程；初期成分として、水；酸化剤；50ppm～800ppmの量のポリグリコール又はポリグリコール誘導体；コロイダルシリカ砥粒；マロン酸又はその塩；鉄(III)イオンの供給源；及び任意選択でpH調整剤を含む化学機械研磨組成物を提供する工程；研磨面を有する化学機械研磨パッドを提供する工程；化学機械研磨パッドと基材との間の界面で動的接触を生じさせる工程；並びに化学機械研磨パッドの研磨面上、化学機械研磨パッドと基材との間の界面又はその近くに化学機械研磨組成物を計量分配する工程を含み；タングステンのいくらかが基材から研磨除去され；提供される化学機械研磨組成物が、200mm研磨机上、毎分80回転のプラテン速度、毎分81回転のキャリア速度、125mL/minの化学機械研磨組成物流量、21.4kPaの公称ダウンフォースで1,000/minのタングステン除去速度を有し；化学機械研磨パッドが、ポリマー中空コア微粒子を含有するポリウレタン研磨層及びポリウレタン含浸不織布サブパッドを含む、タングステンを研磨する化学機械法を提供する。

30

【0011】

本発明は、タングステン及び絶縁体を含む基材を提供する工程；初期成分として、水；過酸化水素である酸化剤0.01～10重量%；ポリグリコール又はポリグリコール誘導体100ppm～500ppm；コロイダルシリカ砥粒0.01～10重量%；マロン酸又はその塩100～1,400ppm；硝酸第二鉄九水和物である鉄(III)イオンの供給源100～1,000ppm；及び任意選択でpH調整剤を含み；1～7のpHを有する化学機械研磨組成物を提供する工程；研磨面を有する化学機械研磨パッドを提供する工程；化学機械研磨パッドと基材との間の界面で動的接触を生じさせる工程；並びに化学機械研磨パッドの研磨面上、化学機械研磨パッドと基材との間の界面又はその近くに化学機械研磨組成物を計量分配する工程を含み；タングステンのいくらかが基材から研磨除去される、タングステンを化学機械研磨する方法を提供する。

40

【0012】

本発明は、タングステン及び絶縁体を含む基材を提供する工程；初期成分として、水；

50

過酸化水素である酸化剤 1 ~ 3 重量% ; ポリグリコール又はポリグリコール誘導体 5 0 ~ 5 0 0 ppm ; コロイダルシリカ砥粒 0 . 2 ~ 5 重量% ; マロン酸 1 2 0 ~ 1 , 3 5 0 ppm ; 硝酸第二鉄九水和物である鉄 (III) イオンの供給源 2 5 0 ~ 4 0 0 ppm ; 及び任意選択で pH 調整剤を含み ; 2 ~ 3 の pH を有する化学機械研磨組成物を提供する工程 ; 研磨面を有する化学機械研磨パッドを提供する工程 ; 化学機械研磨パッドと基材との間の界面で動的接触を生じさせる工程 ; 並びに化学機械研磨パッドの研磨面上、化学機械研磨パッドと基材との間の界面又はその近くに化学機械研磨組成物を計量分配する工程を含み ; タングステンのいくらかが基材から研磨除去される、タングステンを化学機械研磨する方法を提供する。

【 0 0 1 3 】

本発明の前記方法は、特定量のポリグリコール又はポリグリコール誘導体を含む化学機械研磨組成物を使用して、タングステンを研磨し、タングステンのディッシングを抑制するとともに下層の絶縁体のエロージョンを抑制する。方法はまた、コロージョン速度を低減する。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 4 】

発明の詳細な説明

本明細書全体を通して使用される場合、文脈が別段指示しない限り、以下の略号は以下の意味を有する : ° = 摂氏度 ; g = グラム ; L = リットル ; mL = ミリリットル ; μ = μ m = ミクロン ; kPa = キロパスカル ; ° = オングストローム ; mV = ミリボルト ; DI = 脱イオン ; ppm = 1 0 0 万分の 1 = mg/L ; mm = ミリメートル ; cm = センチメートル ; min = 分 ; rpm = 毎分回転数 ; lb = ポンド ; kg = キログラム ; W = タングステン ; H O = ヒドロキシル ; P O = プロピレンオキシド ; E O = エチレンオキシド ; P E G = ポリエチレングリコール ; M_w = 重量平均分子量 ; I C P - O E S = 誘導結合プラズマ発光分光分析法 ; P S = 研磨スラリー ; C S = 対照スラリー ; wt % = 重量百分率 ; 及び R R = 除去速度。

【 0 0 1 5 】

用語「化学機械研磨」又は「CMP」とは、化学的及び機械的な力だけによって基材を研磨する方法をいい、電気バイアスを基材に印加する電気化学的機械研磨 (E C M P) とは区別される。用語「TEOS」は、オルトケイ酸テトラエチル (Si (O C₂H₅)₄) から形成される二酸化ケイ素を意味する。用語「ポリグリコール」は、一より多いエーテル結合を有し、そのエーテル結合の加水分解によって一つ以上のグリコールを生じさせる有機化合物を意味する。用語「ポリグリコール誘導体」は、ポリグリコールから誘導され、そのポリグリコールの一つ以上の水素原子が有機官能性部分で置き換えられている有機化合物を意味する。用語「アルキル」は、一般式 : C_nH_{2n+1} で示される有機基を意味する (式中、「n」は整数であり、語尾の「イ(キ)ル」は、水素を除去することによって形成されるアルカンの残り部分を意味する) 。式又は部分中の「」は化学結合を示す。用語「部分」は、分子の一部又は官能基を意味する。単数形不定冠詞 (The terms “ a ” and “ an ”) は単数及び複数の両方を指す。別段記されない限り、すべての % 値は重量 % である。すべての数値範囲は包括的であり、そのような数値範囲が合計で 1 0 0 % となるように制約されることが論理的である場合を除き、任意の順序で組み合わせ可能である。

【 0 0 1 6 】

本発明の基材研磨法は、酸化剤 ; 5 0 ppm 以上の量のポリグリコール又はポリグリコール誘導体 ; コロイダルシリカ砥粒 ; ジカルボン酸又はその塩 ; 鉄 (III) イオンの供給源 ; 及び任意選択で pH 調整剤を含有する化学機械研磨組成物を使用して、タングステンのディッシングを抑制し、下層の絶縁材料のエロージョンを抑制し、コロージョン速度を低減しながら、基材表面からのタングステンの除去を提供する。

【 0 0 1 7 】

好ましくは、本発明のポリグリコール及びポリグリコール誘導体は一般式 :

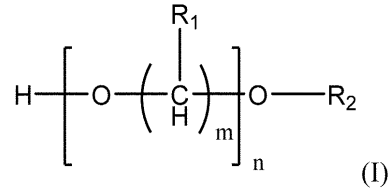
10

20

30

40

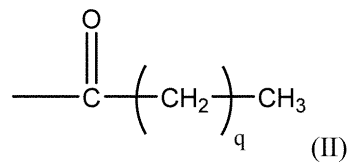
【化 1】



を有する。式中、 R_1 は、水素又は直鎖状もしくは分岐状 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$) アルキルであり、好ましくは、 R_1 は、水素又は ($\text{C}_1 \sim \text{C}_2$) アルキルであり、より好ましくは、 R_1 は水素であり； m 及び n は整数であり、 m は2～4の整数であり、好ましくは、 m は2～3であり、より好ましくは、 m は2であり、 n は3以上の整数であり、好ましくは、 n は3～200の整数であり、より好ましくは、 n は3～150の整数であり、さらに好ましくは、 n は3～100の整数であり、なおさらに好ましくは、 n は3～50の整数であり、 m が2であるとき、好ましくは、 R_1 は、水素又は ($\text{C}_1 \sim \text{C}_2$) アルキルであり、より好ましくは、 R_1 は水素又はメチルであり、最も好ましくは、 m が2であるとき、 R_1 は水素であり； R_2 は、水素又は直鎖状もしくは分岐状 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$) アルキルである、又は、 R_2 は、式：

10

【化 2】

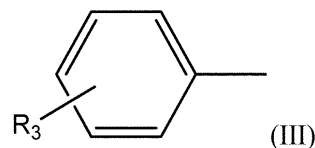


20

(式中、 q は1以上の整数であり、好ましくは、 q は10～20の整数であり、より好ましくは、 q は12～20の整数であり、さらに好ましくは、 q は15～16の整数である)

を有する部分である、又は、 R_2 は、式：

【化 3】



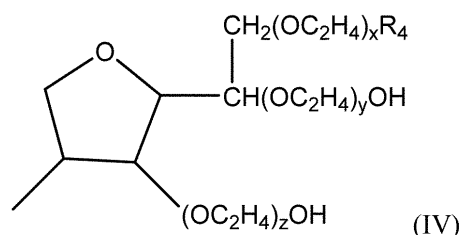
30

(式中、 R_3 は、直鎖状もしくは分岐状 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$) アルキルであり、好ましくは、 R_3 は、直鎖状もしくは分岐状 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_{15}$) アルキルであり、より好ましくは、 R_3 は、直鎖状もしくは分岐状 ($\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$) アルキルである)

を有する部分である、又は、 R_2 は、一般式：

40

【化 4】



(式中、 R_4 は、10～20個の炭素原子、好ましくは12～18個の炭素原子を有する

50

脂肪酸であり、より好ましくは、 R_4 はラウリン酸又はオレイン酸部分であり、さらに好ましくは、 R_4 はオレイン酸部分であり、 x 、 y 及び z は、合計が20に等しい整数である)

を有する部分である。好ましくは、 R_2 は、水素又は式(II)を有する部分もしくは式(IV)を有する部分であり、より好ましくは、 R_2 は、水素又は式(II)を有する部分であり、さらに好ましくは、 R_2 は、水素又は式(II) (q は15~16の整数である)を有する部分であり、なおさらに好ましくは、 R_2 は、水素又は式(II) (q は16である)を有する部分であり、最も好ましくは、 R_2 は水素である。

【0018】

本発明の好ましいポリグリコールは、150以上、好ましくは200以上、より好ましくは200~100,000、さらに好ましくは200~20,000、なおさらに好ましくは200~10,000、なおさらに好ましくは200~10000の重量平均分子量を有するポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールである。ポリグリコールは、200~100,000、より好ましくは200~10,000の重量平均分子量を有するポリエチレングリコールであることが最も好ましい。好ましいポリグリコールはまた、1000を超える、好ましくは10,000を超える、より好ましくは50,000を超える重量平均分子量を有するランダムEO/POコポリマーを含む。

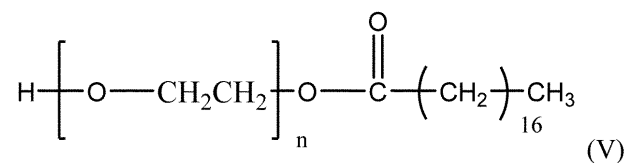
10

【0019】

好ましいポリグリコール誘導体の例は、ポリアルキレングリコールエステルである。好ましいポリアルキレングリコールエステルの例は、一般式：

20

【化5】



(式中、 n は10~100、好ましくは10~50の整数である)を有するポリエチレングリコールモノステアレート化合物である。

【0020】

30

また、好ましいポリグリコール誘導体の例は、 R_2 が上記部分(IV)であるポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル(ポリソルベート化合物)である。そのようなエステルの例は、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及びポリオキシエチレンソルビタンモノオレエートである。

【0021】

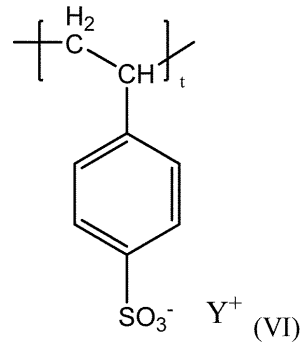
ポリグリコール及びポリグリコール誘導体は、当技術分野及び文献において公知の方法によって調製することができる。ポリグリコール及びポリグリコール誘導体の多くは、例えばSIGMA-ALDRICH(登録商標)から購入することができる。

【0022】

40

任意選択で、本発明の化学機械研磨組成物は、ポリスチレンスルホネート又はその誘導体を含む。ポリスチレンスルホネートは一般式：

【化6】



10

(式中、tは、2以上の整数であり、Y⁺は、H⁺又はアルカリ金属イオン、例えばNa⁺もしくはK⁺である)

を有する部分をその構造中に含む化合物である。ポリスチレンスルホネート誘導体の好ましい例は、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)-ポリ(スチレンスルホネート)である。好ましくは、ポリスチレンスルホネート及びその誘導体は、ポリエチレングリコールを含有する化学機械研磨組成物に含まれる。好ましくは、ポリスチレンスルホネート及びその誘導体は、本発明の化学機械研磨組成物に含まれ、化学機械研磨組成物は、ポリエチレングリコール及び(-)ゼータ電位を有するコロイダルシリカ砥粒を含む。好ましくは、ポリスチレンスルホネート及びその誘導体は、100ppm以上、より好ましくは100ppm~3000ppm、さらに好ましくは200ppm~2500ppmの量で含まれる。

20

【0023】

好ましくは、本発明の基材研磨法は、タングステン及び絶縁体を含む基材を提供する工程；初期成分として、水；好ましくは少なくとも0.01重量%~10重量%、より好ましくは0.1重量%~5重量%、さらに好ましくは1重量%~3重量%の量の酸化剤；少なくとも50ppm、好ましくは50ppm~1000ppm、より好ましくは50ppm~800ppm、さらに好ましくは100ppm~500ppmの量のポリグリコール又はポリグリコール誘導体；好ましくは0.01重量%~10重量%、より好ましくは0.05重量%~7.5重量%、さらに好ましくは0.1重量%~5重量%、なおさらに好ましくは0.2重量%~5重量%、最も好ましくは0.2重量%~2重量%の量の、正又は負のゼータ電位を有するコロイダルシリカ砥粒；好ましくは100ppm~1400ppm、より好ましくは120ppm~1350ppmの量のジカルボン酸、その塩又はその混合物；好ましくは硝酸第二鉄九水和物である鉄(III)イオンの供給源；及び任意選択でpH調整剤を含み、好ましくはそれらから構成され、1~7；より好ましくは1.5~4.5；さらに好ましくは1.5~3.5；なおさらに好ましくは2~3、最も好ましくは2~2.5のpHを有する化学機械研磨組成物を提供する工程；研磨面を有する化学機械研磨パッドを提供する工程；化学機械研磨パッドと基材との間の界面で動的接触を生じさせる工程；並びに化学機械研磨パッドの研磨面上、化学機械研磨パッドと基材との間の界面又はその近くに化学機械研磨組成物を計量分配する工程を含み；タングステンの少なくともいくらかが基材から研磨除去される。

30

40

【0024】

好ましくは、本発明の基材研磨法において、基材はタングステン及び絶縁体を含む。より好ましくは、提供される基材は、タングステン及び絶縁体を含む半導体基材である。最も好ましくは、提供される基材は、TEOSのような絶縁体中に形成されたホール及びトレンチの少なくとも一つ内に堆積されたタングステンを含む半導体基材である。好ましくは、基材はニッケルリンを含まない。

【0025】

好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物中に初期成分として含有される水は、偶発的な不純物を制限するために、脱イオン水及び蒸留水の少

50

なくとも一つである。

【0026】

好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、初期成分として酸化剤を含有し、酸化剤は、過酸化水素 (H_2O_2)、一過硫酸塩、ヨウ素酸塩、過フタル酸マグネシウム、過酢酸及び他の過酸、過硫酸塩、臭素酸塩、過臭素酸塩、過硫酸塩、過酢酸、過ヨウ素酸塩、硝酸塩、鉄塩、セリウム塩、 $Mn(III)$ 、 $Mn(IV)$ 及び $Mn(VI)$ 塩、銀塩、銅塩、クロム塩、コバルト塩、ハロゲン、次亜塩素酸塩並びにこれらの混合物からなる群から選択される。より好ましくは、酸化剤は、過酸化水素、過塩素酸塩、過臭素酸塩；過ヨウ素酸塩、過硫酸塩及び過酢酸から選択される。最も好ましくは、酸化剤は過酸化水素である。

10

【0027】

好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、初期成分として、0.01～10重量%、より好ましくは0.1～5重量%、最も好ましくは1～3重量%の酸化剤を含有する。

【0028】

好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、初期成分として、鉄(III)イオンの供給源を含有する。より好ましくは、本発明の方法において、提供される化学機械研磨組成物は、初期成分として鉄(III)イオンの供給源を含有し、鉄(III)イオンの供給源は、鉄(III)塩からなる群から選択される。最も好ましくは、本発明の方法において、提供される化学機械研磨組成物は、初期成分として鉄(III)イオンの供給源を含有し、鉄(III)イオンの供給源は硝酸第二鉄九水和物 ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) である。

20

【0029】

好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、初期成分として、1～200ppm、好ましくは5～150ppm、より好ましくは7.5～125ppm、最も好ましくは10～100ppmの鉄(III)イオンを化学機械研磨組成物に導入するのに十分な鉄(III)イオンの供給源を含有する。10～150ppmmの鉄(III)を化学機械研磨組成物に導入するように、鉄(III)の供給源が含まれることが特に好ましい。

【0030】

好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、初期成分として鉄(III)イオンの供給源を含有する。より好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、初期成分として、100～1,000ppm、好ましくは150～750ppm、より好ましくは200～500ppm、最も好ましくは250～400ppmの鉄(III)イオンの供給源を含有する。最も好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、初期成分として、100～1,000ppm、好ましくは150～750ppm、より好ましくは200～500ppm、最も好ましくは250～400ppmの鉄(III)イオンの供給源を含有し、鉄(III)イオンの供給源は硝酸第二鉄九水和物 ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) である。

30

【0031】

好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、初期成分としてポリグリコール又はポリグリコール誘導体を含有する。好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、初期成分として、少なくとも50ppm、好ましくは50ppm～1000ppm、より好ましくは50ppm～800ppm、さらに好ましくは100ppm～500ppmのポリグリコール又はポリグリコール誘導体を含有する。

40

【0032】

好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、正又は負のゼータ電位を有するコロイダルシリカ砥粒を含有する。より好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、永久的な負のゼータ電位を有するコロイダルシリカ砥粒を含有し、化学機械研磨組成物は、1～7、好ましくは1.5～4.5；より好ましくは1.5～3.5；さらに好ましくは2～3、最も好ましくは2～2

50

． 5 の pH を有する。なおさらに好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、永久的な負のゼータ電位を有するコロイダルシリカ砥粒を含有し、化学機械研磨組成物は、 $-0.1\text{ mV} \sim -2.0\text{ mV}$ のゼータ電位によって示され、 $1 \sim 7$ 、好ましくは $1.5 \sim 4.5$ ；より好ましくは $1.5 \sim 3.5$ ；さらに好ましくは $2 \sim 3$ 、最も好ましくは $2 \sim 2.5$ の pH を有する。

【0033】

好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、初期成分としてコロイダルシリカ砥粒を含有し、コロイダルシリカ砥粒は、動的な光散乱技術によって計測して 100 nm 、好ましくは $5 \sim 100\text{ nm}$ ；より好ましくは $10 \sim 60\text{ nm}$ ；最も好ましくは $20 \sim 60\text{ nm}$ の平均粒子径を有する。

10

【0034】

好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、 $0.01 \sim 10$ 重量%、好ましくは $0.05 \sim 7.5$ 重量%、より好ましくは $0.1 \sim 5$ 重量%、さらに好ましくは $0.2 \sim 5$ 重量%、最も好ましくは $0.2 \sim 2$ 重量% のコロイダルシリカ砥粒を含有する。好ましくは、コロイダルシリカ砥粒は負のゼータ電位を有する。

【0035】

好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、初期成分としてジカルボン酸を含有し、ジカルボン酸は、マロン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、リンゴ酸、グルタル酸、酒石酸、それらの塩又はそれらの混合物を含むが、これらに限定されない。より好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、初期成分としてジカルボン酸を含有し、ジカルボン酸は、マロン酸、シュウ酸、コハク酸、酒石酸、それらの塩及びそれらの混合物からなる群から選択される。さらに好ましくは、提供される化学機械研磨組成物は、初期成分としてジカルボン酸を含有し、ジカルボン酸は、マロン酸、シュウ酸、コハク酸、それらの塩及びそれらの混合物からなる群から選択される。最も好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、初期成分としてジカルボン酸であるマロン酸又はその塩を含有する。

20

【0036】

好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、初期成分として、 $1 \sim 2, 600\text{ ppm}$ 、好ましくは $100 \sim 1,400\text{ ppm}$ 、より好ましくは $120 \sim 1,350\text{ ppm}$ 、さらに好ましくは $130 \sim 1,100\text{ ppm}$ のジカルボン酸を含有し、ジカルボン酸は、マロン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、リンゴ酸、グルタル酸、酒石酸、それらの塩又はそれらの混合物を含むが、これらに限定されない。より好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、初期成分として、 $1 \sim 2, 600\text{ ppm}$ のマロン酸、その塩又はその混合物を含有する。最も好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、初期成分として、 $100 \sim 1,400\text{ ppm}$ 、より好ましくは $120 \sim 1,350\text{ ppm}$ 、さらに好ましくは $130 \sim 1,350\text{ ppm}$ のジカルボン酸であるマロン酸又はその塩を含有する。

30

【0037】

好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は $1 \sim 7$ の pH を有する。より好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は $1.5 \sim 4.5$ の pH を有する。さらに好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は $1.5 \sim 3.5$ の pH を有する。なおさらに好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は $2 \sim 3$ の pH を有する。最も好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は $2 \sim 2.5$ の pH を有する。

40

【0038】

好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は任意選択で pH 調整剤を含有する。好ましくは、pH 調整剤は、無機及び有機 pH 調整剤からなる群から選択される。好ましくは、pH 調整剤は、無機酸及び無機塩基からなる群から選択

50

される。より好ましくは、pH調整剤は、硝酸及び水酸化カリウムからなる群から選択される。最も好ましくは、pH調整剤は水酸化カリウムである。

【0039】

好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨パッドは、当技術分野において公知の好適な研磨パッドであることができる。当業者は、本発明の方法で使用するのに適切な化学機械研磨パッドを選択することを知っている。より好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨パッドは、織布及び不織布研磨パッドから選択される。さらに好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨パッドはポリウレタン研磨層を含む。最も好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨パッドは、ポリマー中空コア微粒子を含有するポリウレタン研磨層及びポリウレタン含浸不織布サブパッドを含む。好ましくは、提供される化学機械研磨パッドは研磨面上に少なくとも一つの溝を有する。

10

【0040】

好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、提供される化学機械研磨パッドの研磨面上、化学機械研磨パッドと基材との間の界面又はその近くに計量分配される。

【0041】

好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨パッドと基材との間の界面で、研磨される基材の表面に対して垂直に0.69～34.5kPaのダウンフォースで動的接触を生じさせる。

20

【0042】

好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、1,000/min;好ましくは1,500/min;より好ましくは2,000/minのタングステン除去速度を有する。より好ましくは、本発明の基材研磨法において、提供される化学機械研磨組成物は、1,000/min;好ましくは1,500/min;より好ましくは2,000/minのタングステン除去速度;及び5のW/TEOS選択比を有する。さらに好ましくは、本発明の基材研磨法において、タングステンは、1,000/min;好ましくは1,500/min;より好ましくは2,000/minの除去速度;及び5～15のW/TEOS選択比で基材から除去される。最も好ましくは、本発明の基材研磨法において、タングステンは、200mm研磨机上、毎分80回転のプラテン速度、毎分81回転のキャリア速度、125mL/minの化学機械研磨組成物流量、21.4kPaの公称ダウンフォースで、1,000/min;好ましくは1,500/min;より好ましくは2,000/minの除去速度;及び6～14のW/TEOS選択比で基材から除去され、化学機械研磨パッドは、ポリマー中空コア微粒子を含有するポリウレタン研磨層及びポリウレタン含浸不織布サブパッドを含む。

30

【0043】

以下の実施例に示すように、本発明のポリグリコール及びポリグリコール誘導体CMP法は、タングステンのディッシングを抑制するとともに下層のTEOSのエロージョンを抑制し、さらにコロージョン速度を抑制する。

【実施例】

40

【0044】

実施例1

スラリー調合

表1に記された量の成分を合わせ(残余はDI水)、組成物のpHを4.5重量%水酸化カリウムによって表1に記された最終pHに調整することにより、本実施例の化学機械研磨組成物を調製した。

【0045】

【表 1】

表 1

スラリー #	砥粒 ¹ (重量%)	PEG (Mw)	PEG (ppm)	PSS ² (ppm)	Fe(NO ₃) ₃ (ppm)	マロン酸 (ppm)	H ₂ O ₂ (重量%)	pH
CS-1	2	-----	-----	-----	362	137	2	2.3
PS-1	2	1000	800	-----	362	137	2	2.3
PS-2	2	200	200	-----	362	137	2	2.3
PS-3	2	10,000	200	600	362	137	2	2.3
PS-4	2	10,000	800	2400	362	137	2	2.3
PS-5	2	1000	200	600	362	137	2	2.3
PS-6	2	1000	800	2400	362	137	2	2.3

10

¹ The Dow Chemical Companyから市販されている、AZ Electronics Materials製のKLEBO SOL (商標) 1598-B25 (-) ゼータ電位砥粒スラリー; 及び

² SIGMA-ALDRICH (登録商標) から市販されているポリ (3, 4 - エチレンジオキシチオフェン) - ポリ (スチレンスルホネート)、M_w = 7 0 0 0

20

【 0 0 4 6 】

実施例 2

ポリエチレングリコール C M P スラリーのコロージョン速度性能

W ブランケットウェーハ (1 cm x 4 cm) をスラリーサンプル 1.5 g 中に浸漬することによってコロージョン試験を実施した。10 分後、W ウェーハを試験スラリーから取り出した。その後、溶液を 9,000 rpm で 20 分間遠心分離処理してスラリー粒子を除去した。上清を ICP-OES によって分析してタンゲステン重量を測定した。4 cm² のエッチングウェーハ表面積を仮定して、W の質量からコロージョン速度 (/min) を換算した。コロージョン試験の結果を表 2 に示す。

30

【 0 0 4 7 】

【表 2】

表 2

スラリー #	Wコロージョン速度 (Å/min)
CS-1	25
PS-1	17
PS-2	23
PS-3	5
PS-4	9
PS-5	8
PS-6	16

40

【 0 0 4 8 】

コロージョン速度試験の結果は、ポリエチレングリコール及びポリエチレングリコールと PSS との混合物を含有する化学機械研磨スラリーが W 含有ウェーハにおけるコロージョンを対照スラリー (CS - 1) よりも効果的に低減することを示した。

50

【 0 0 4 9 】

実施例 3

スラリー調合

表 3 に記された量の成分を合わせ（残余は D I 水）、組成物の pH を 4.5 重量 % 水酸化カリウムによって表 3 に記された最終 pH に調整することにより、本実施例の化学機械研磨組成物を調製した。

【 0 0 5 0 】

【表 3】

表 3

スラリー #	砥粒 ¹ (重量%)	PEG ³ 、 Mw = 200 (ppm)	Fe(NO ₃) ₃ (ppm)	マロン酸 (ppm)	H ₂ O ₂ (重量%)	pH
CS-2	2	-----	362	137	2	2.3
PS-7	2	50	362	137	2	2.3
PS-8	2	200	362	137	2	2.3
PS-9	2	400	362	137	2	2.3
PS-10	2	600	362	137	2	2.3

10

20

¹ The Dow Chemical Company から市販されている、AZ Electronics Materials 製の KLEBO SOL (商標) 1598-B25 (-) ゼータ電位砥粒スラリー；及び

³ SIGMA-ALDRICH (登録商標) から市販

【 0 0 5 1 】

実施例 4

化学機械研磨 - ポリエチレングリコール CMP スラリーのディッシング及びエロージョン性能

Applied Materials の 200 mm MIRRA (登録商標) 研磨機に設置した 200 mm ブランケットウェーハ上で研磨実験を実施した。研磨除去速度実験は、200 mm ブランケット 15 k 厚の T E O S シートウェーハ並びに Silicon Valley Microelectronics から市販されている W、T i 及び T i N ブランケットウェーハ上で実施した。別段指定しない限り、すべての研磨実験は、SP2310 サブパッドと合わせた IC1010 (商標) ポリウレタン研磨パッド (Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc. から市販) を使用して、一般的な 21.4 kPa (3.1 psi) のダウン圧、12.5 mL/min の化学機械研磨組成物流量、80 rpm のテーブル回転速度及び 81 rpm のキャリア回転速度で実施した。Kinik PDA33A-3 ダイヤモンドパッドコンディショナ (Kinik Company から市販) を使用して研磨パッドをドレスニングした。研磨パッドを、コンディショナにより、80 rpm (プラテン) / 36 rpm (コンディショナ) で、9.0 lb (4.1 kg) のダウンフォースを使用して 15 分間、7.0 lb (3.2 kg) のダウンフォースを使用して 15 分間、ならし運用した。研磨の前に、7 lb (3.2 kg) のダウンフォースを使用して 24 秒間、研磨パッドをエクスサイチャーでさらにコンディショニングした。研磨の前後で KLA-Tencor FX200 計測ツールを使用して膜厚さを計測することにより、T E O S エロージョン深さを測定した。KLA-Tencor RS100C 計測ツールを使用して W 除去及びディッシング速度を測定した。ウェーハは、表 4 A 及び 4 B に示すような異なる標準ライン幅形体を有するものであった。この実施例の表中、分子が W を表し、分母が T E O S を表す。

30

40

【 0 0 5 2 】

【表 4】

4 A

スラリー #	100/100 μm ディッ シング (Å)	100/100 μm エロー ジョン (Å)	50/50 μm ディッシン グ (Å)	50/50 μm エロージョ ン (Å)	10/10 μm ディッシン グ (Å)	10/10 μm エロージ ョン (Å)
CS-2	1520	30	1270	29	724	266
PS-7	1100	6	1003	12	577	99
PS-8	1083	4	1018	12	584	156
PS-9	1373	18	1213	41	666	277
PS-10	1393	17	1197	52	657	246

10

【 0 0 5 3 】

【表 5】

4 B

スラリー #	7/3 μm デ ィッシング (Å)	7/3 μm エ ロージョン (Å)	9/1 μm デ ィッシング (Å)	9/1 μm エ ロージョン (Å)	0.25/0.25 μm ディッ シング (Å)	0.25/0.25 μm エロー ジョン (Å)
CS-2	499	698	450	1143	75	357
PS-7	359	450	269	797	263	246
PS-8	359	415	263	762	165	252
PS-9	424	675	354	1140	99	273
PS-10	423	603	347	975	121	317

20

30

【 0 0 5 4 】

全体として、ポリエチレングリコールを含むスラリーは、Wのディッシングの抑制及びTEOSのエロージョンの低減において改善された性能を示した。

【 0 0 5 5 】

実施例 5

W、TEOS除去速度及びW、TEOS選択比

実質的に実施例 4 に記載されているように、同じ装置及びパラメータを使用して、W及びTEOS除去速度の研磨実験を実施した。ウェーハは、Silicon Valley Microelectronicsのものであった。結果を表 5 に示す。

40

【 0 0 5 6 】

【表 6】

表 5

スラリー #	W RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)	W/TEOS 選択比
CS-2	1654	188	9
PS-7	1832	215	9
PS-8	1760	209	8
PS-9	1812	184	10
PS-10	1790	156	11

10

【 0 0 5 7 】

本発明の化学機械研磨組成物は、1700 /minよりも高い良好なW除去速度及び良好なW/TEOS選択比を示した。

【 0 0 5 8 】

実施例 6

スラリー 調合

表 6 に記された量の成分を合わせ（残余はDI水）、組成物のpHを4.5重量%水酸化カリウムによって表 6 に記された最終pHに調整することにより、本実施例の化学機械研磨組成物を調製した。

20

【 0 0 5 9 】

【表 7】

表 6

スラリー #	砥粒 ⁴ (重量%)	PEG (Mw)	PEG (ppm)	Fe(NO ₃) ₃ (ppm)	マロン酸 (ppm)	H ₂ O ₂ (重量%)	pH
CS-3	0.6	-----	-----	362	137	2	2.3
PS-11	0.6	100,000	200	362	137	2	2.3
PS-12	0.6	10,000	200	362	137	2	2.3
PS-13	0.6	2000	200	362	137	2	2.3
PS-14	0.6	200	200	362	137	2	2.3
PS-15	0.6	200	800	362	137	2	2.3

30

⁴ Fuso Chemical Co., LTD製のFUSO HL-3 (+) ゼータ電位砥粒スラリー

【 0 0 6 0 】

実施例 7

ポリエチレングリコールCMPスラリーのコロージョン速度性能

Wブランケットウェーハ(1cm×4cm)をスラリーサンプル1.5g中に浸漬することによってコロージョン試験を実施した。10分後、Wウェーハを試験スラリーから取り出した。その後、溶液を9,000rpmで20分間遠心分離処理してスラリー粒子を除去した。上清をICP-OESによって分析してタングステン重量を測定した。4cm²のエッチングウェーハ表面積を仮定して、Wの質量からコロージョン速度(/min)を換算した。コロージョン試験の結果を表7に示す。

40

50

【 0 0 6 1 】

【 表 8 】

表 7

スラリー #	Wコロージョン速度 (Å/min)
CS-3	52
PS-11	30
PS-12	28
PS-13	28
PS-14	39
PS-15	43

10

【 0 0 6 2 】

コロージョン速度試験の結果は、ポリエチレングリコールを含有する化学機械研磨スラリーがW含有ウェーハにおけるコロージョンを対照スラリー（CS-3）よりも効果的に低減することを示した。

【 0 0 6 3 】

実施例 8

スラリー調合

表 8 に記された量の成分を合わせ（残余はDI水）、組成物のpHを4.5重量%水酸化カリウムによって表 8 に記された最終pHに調整することにより、本実施例の化学機械研磨組成物を調製した。

20

【 0 0 6 4 】

【 表 9 】

スラリー #	砥粒 ⁴ (重量%)	ポリソルビタン	量 (ppm)	Fe(NO ₃) ₃ (ppm)	マロン酸 (ppm)	H ₂ O ₂ (重量%)	pH
CS-4	0.6	-----	-----	362	137	2	2.3
PS-16	0.6	モノラウレート ⁵	200	362	137	2	2.3
PS-17	0.6	モノラウレート ⁵	800	362	137	2	2.3
PS-18	0.6	モノパルミテート ⁶	200	362	137	2	2.3
PS-19	0.6	モノパルミテート ⁶	800	362	137	2	2.3
PS-20	0.6	モノステアレート ⁷	200	362	137	2	2.3
PS-21	0.6	モノステアレート ⁷	800	362	137	2	2.3
PS-22	0.6	モノオレエート ⁸	200	362	137	2	2.3
PS-23	0.6	モノオレエート ⁸	800	362	137	2	2.3

30

40

⁴ Fuso Chemical Co., LTD製のFUSO HL-3 (+) ゼータ電位砥粒スラリー

⁵ M_w = 1228 ; ⁶ M_w = 1277 ; ⁷ M_w = 1309 ; ⁸ M_w = 1310

【 0 0 6 5 】

実施例 9

ポリソルビタンCMPスラリーのコロージョン速度性能

Wブランケットウェーハ（1 cm × 4 cm）をスラリーサンプル 1.5 g中に浸漬することに

50

よってコロージョン試験を実施した。10分後、Wウェーハを試験スラリーから取り出した。その後、溶液を9,000rpmで20分間遠心分離処理してスラリー粒子を除去した。上清をICP-OESによって分析してタングステン重量を測定した。4cm²のエッチングウェーハ表面積を仮定して、Wの質量からコロージョン速度(Å/min)を換算した。コロージョン試験の結果を表9に示す。

【0066】

【表10】

表9

スラリー #	Wコロージョン速度 (Å/min)
CS-4	52
PS-16	68
PS-17	38
PS-18	32
PS-19	33
PS-20	35
PS-21	39
PS-22	26
PS-23	31

10

20

【0067】

スラリーPS-16を除き、コロージョン速度試験の結果は、ポリソルビタンを含有する化学機械研磨スラリーがW含有ウェーハにおけるコロージョンを対照スラリー(CS-4)よりも効果的に低減することを示した。

【0068】

実施例10

スラリー調合

表10に記された量の成分を合わせ(残余はDI水)、組成物のpHを4.5重量%水酸化カリウムによって表10に記された最終pHに調整することにより、本実施例の化学機械研磨組成物を調製した。

30

【0069】

【表 1 1】

表 1 0

スラリー #	砥粒 ⁴ (重量%)	ポリエチレングリコ ールエステル ⁹	量 (ppm)	Fe(NO ₃) ₃ (ppm)	マロン酸 (ppm)	H ₂ O ₂ (重量%)	pH
CS-5	0.6	-----	-----	362	137	2	2.3
PS-24	0.6	モノステアレート、 n = 10, q = 16	50	362	137	2	2.3
PS-25	0.6	モノステアレート、 n = 10, q = 16	100	362	137	2	2.3
PS-26	0.6	モノステアレート、 n = 10, q = 16	200	362	137	2	2.3
PS-27	0.6	モノステアレート、 n = 25, q = 16	50	362	137	2	2.3
PS-28	0.6	モノステアレート、 n = 25, q = 16	100	362	137	2	2.3
PS-29	0.6	モノステアレート、 n = 25, q = 16	200	362	137	2	2.3
PS-30	0.6	モノステアレート、 n = 45, q = 16	50	362	137	2	2.3
PS-31	0.6	モノステアレート、 n = 45, q = 16	100	362	137	2	2.3
PS-32	0.6	モノステアレート、 n = 45, q = 16	200	362	137	2	2.3
PS-33	0.6	モノドデシル、 n = 25, q = 11	50	362	137	2	2.3
PS-34	0.6	モノドデシル、 n = 25, q = 11	100	362	137	2	2.3
PS-35	0.6	モノドデシル、 n = 25, q = 11	200	362	137	2	2.3

10

20

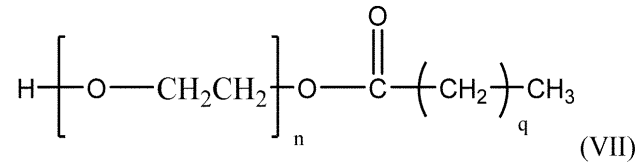
30

40

⁴ Fuso Chemical Co., LTD製のFUSO HL-3(+)ゼータ電位砥粒スラリー

⁹ 一般式：

【化 7】



を有するポリエチレングリコールエステル（ n 及び q は表 10 に定義される）

【0070】

実施例 11

ポリエチレングリコールエステル CMP スラリーのコロージョン速度性能

W ブランケットウェーハ（1 cm × 4 cm）をスラリーサンプル 1.5 g 中に浸漬することによってコロージョン試験を実施した。10 分後、W ウェーハを試験スラリーから取り出した。その後、溶液を 9,000 rpm で 20 分間遠心分離処理してスラリー粒子を除去した。上清を ICP-OES によって分析してタンゲステン重量を測定した。4 cm² のエッチングウェーハ表面積を仮定して、W の質量からコロージョン速度（Å/min）を換算した。コロージョン試験の結果を表 11 に示す。

【0071】

【表 12】

表 11

スラリー #	Wコロージョン速度 (Å/min)
CS-5	68
PS-24	84
PS-25	44
PS-26	47
PS-27	31
PS-28	52
PS-29	62
PS-30	34
PS-31	54
PS-32	58
PS-33	38
PS-34	67
PS-35	69

【0072】

スラリー PS-24 及び PS-35 を除き、コロージョン速度試験の結果は、式 (V) のポリエチレングリコールエステルを含有する化学機械研磨スラリーが W 含有ウェーハにおけるコロージョンを対照スラリー（CS-5）よりも効果的に低減することを示した。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
C 0 9 K	3/14	(2006.01)	B 2 4 B	37/22		
C 0 9 G	1/02	(2006.01)	B 2 4 B	37/10		
			C 0 9 K	3/14	5 5 0 D	
			C 0 9 K	3/14	5 5 0 Z	
			C 0 9 G	1/02		

(72)発明者 ウェイ - ウェン・ツァイ

アメリカ合衆国、デラウェア 1 9 7 1 3、ニューアーク、ベルビュー・ロード 4 5 1

(72)発明者 チェン - ピン・リー

台湾、3 5 0 5 3 ミャオリー、チューナン、シンチュウ・サイエンス - ベースド・インダストリアル・パーク、チューナン・サイト、ケシ・2エヌディー・ロード、ナンバー 6

Fターム(参考) 3C158 AA07 AB04 CB02 DA02 DA06 DA12 DA17 EA11 EB01 EB22
 EB29 ED02 ED10 ED23 ED26
 5F057 AA09 AA28 BA21 BB25 CA12 DA03 EA01 EA07 EA16 EA21
 EA22 EA26 EA29 EA32 EB03 EB04 EB09

【外国語明細書】

2018157195000001.pdf