

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2023-506487

(P2023-506487A)

(43)公表日 令和5年2月16日(2023.2.16)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 K 3/14 (2006.01)	C 0 9 K 3/14 5 5 0 D	3 C 1 5 8
C 0 9 G 1/02 (2006.01)	C 0 9 K 3/14 5 5 0 Z	5 F 0 5 7
B 2 4 B 37/00 (2012.01)	C 0 9 G 1/02	
H 0 1 L 21/304 (2006.01)	B 2 4 B 37/00 H	
	H 0 1 L 21/304 6 2 2 D	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全32頁)

(21)出願番号 特願2022-535706(P2022-535706)	(71)出願人 517114182
(86)(22)出願日 令和2年10月21日(2020.10.21)	バーサム マテリアルズ ユーエス, リミ
(85)翻訳文提出日 令和4年7月25日(2022.7.25)	ティド ライアビリティ カンパニー
(86)国際出願番号 PCT/US2020/056673	アメリカ合衆国, アリゾナ 8 5 2 8 4
(87)国際公開番号 WO2021/118694	, テンピ, サウス リバー パークウェイ
(87)国際公開日 令和3年6月17日(2021.6.17)	8 5 5 5
(31)優先権主張番号 16/711,818	(74)代理人 100099759
(32)優先日 令和1年12月12日(2019.12.12)	弁理士 青木 篤
(33)優先権主張国・地域又は機関 米国(US)	(74)代理人 100123582
(31)優先権主張番号 109135359	弁理士 三橋 真二
(32)優先日 令和2年10月13日(2020.10.13)	(74)代理人 100195213
(33)優先権主張国・地域又は機関 台湾(TW)	弁理士 木村 健治
(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA	(74)代理人 100173107
最終頁に続く	弁理士 胡田 尚則
	(74)代理人 100202441
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低酸化物トレンチディッシングシャロートレンチアイソレーション化学的機械平坦化研磨

(57)【要約】

本発明は、研磨剤としてセリア被覆シリカ粒子などのセリア無機酸化物粒子、及びポリ(メタクリル酸)、その誘導体、その塩、又はそれらの組み合わせの酸化物トレンチディッシング低減添加剤の独自の組み合わせを使用することにより、酸化物トレンチディッシングを著しく低下させ、オーバーポリッシングウインドウ安定性を改善し、加えて、高いかつ可変の酸化ケイ素除去速度、低い窒化ケイ素除去速度、及び可変の高いSiO₂:SiN選択性を提供する、STI CMP研磨組成物、方法及びシステムを開示する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セリア被覆無機酸化物粒子；

有機酸ポリマー、そのエステル誘導体、その塩、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される酸化物トレンチディッシング低減剤；

水系溶媒；及び

任意に

殺生物剤；及び

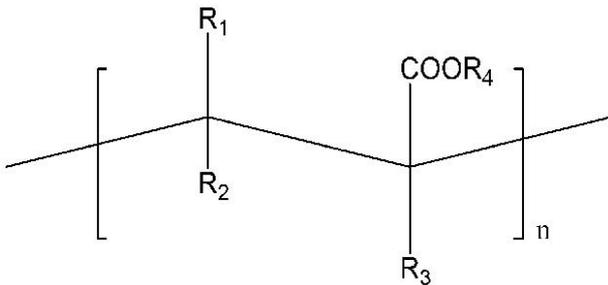
pH調整剤；

を含む化学的機械研磨組成物であって、

前記組成物は3～10のpHを有し；及び

前記酸化物トレンチディッシング低減剤は、以下に示す一般的な分子構造を有し、

【化 1】



R1及びR2は、それぞれ水素及びmが1～4であるアルキル基 C_mH_{2m+1} からなる群から独立して選択され；R3は、mが1～4であるアルキル基 C_mH_{2m+1} であり；R4は、水素、mが1～4であるアルキル基 C_mH_{2m+1} 、金属イオン、及びアンモニウムイオンからなる群から選択され；nは、1,000～1,000,000の分子量になるように選択される、化学的機械研磨組成物。

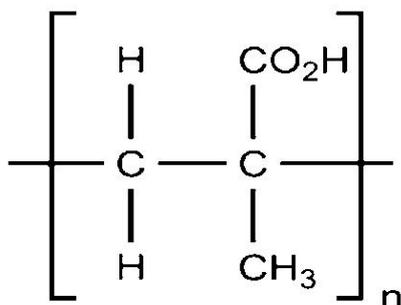
【請求項 2】

前記セリア被覆無機酸化物粒子は、セリア被覆コロイダルシリカ粒子、セリア被覆高純度コロイダルシリカ粒子、セリア被覆アルミナ粒子、セリア被覆チタニア粒子、セリア被覆ジルコニア粒子及びそれらの組み合わせからなる群から選択され；

前記酸化物トレンチディッシング低減剤は、

(a) R1、R2、及びR4が水素であり、R3がメチルである場合のポリ(メタクリル酸)；

【化 2】



(b) R1及びR2が水素であり、R3がメチルであり、R4が金属イオン又はアンモニウム M^+ である場合のポリ(メタクリル酸)の塩；

10

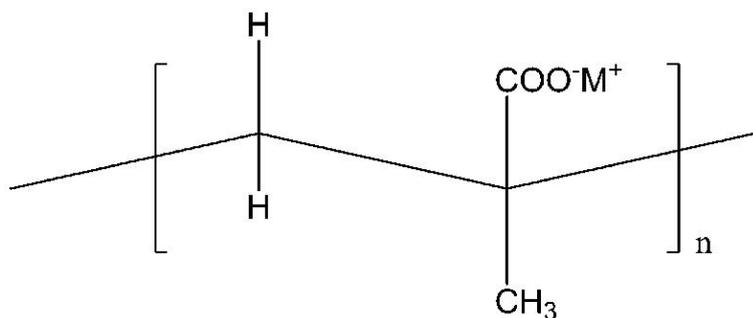
20

30

40

50

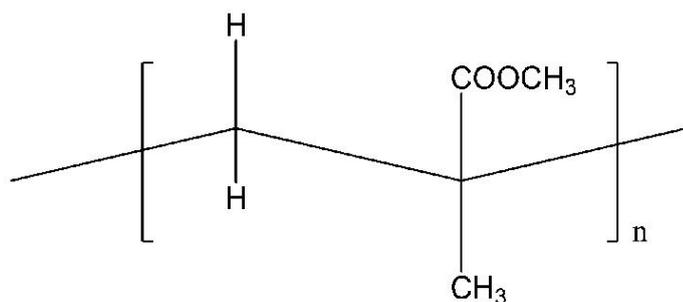
【化 3】



10

(c) R 1 及び R 2 が水素であり、R 3 及び R 4 がメチルである場合のポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)；

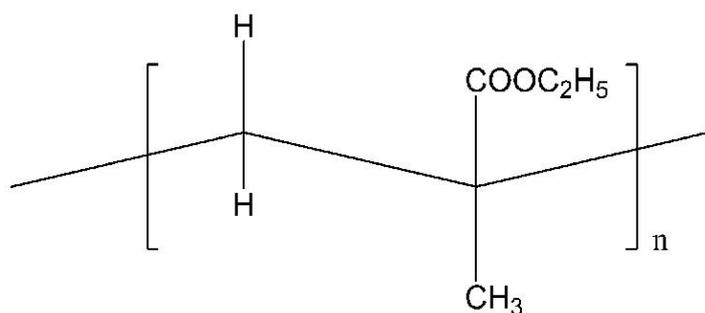
【化 4】



20

(d) R 1 及び R 2 が水素であり、R 3 がメチルであり、R 4 がエチルである場合のポリ(エチルメタクリレート)(PEMA)；

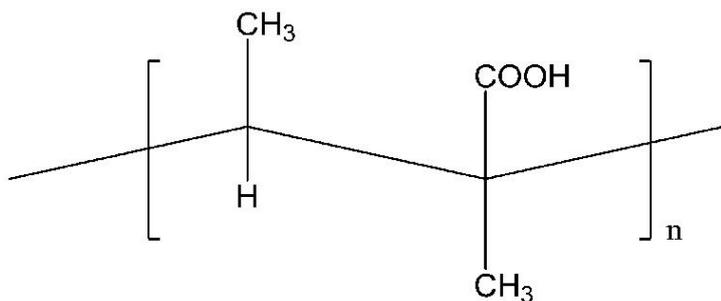
【化 5】



30

(e) R 1 及び R 4 が水素であり、R 2 及び R 3 がメチルである場合の2-メチル-ポリ(メタクリル酸)；

【化 6】



40

及びそれらの組み合わせからなる群から選択される一般的な分子構造を有し；

前記水系溶媒は、脱イオン(DI)水、蒸留水、及びアルコール性有機水系溶媒からなる群から選択される、請求項1に記載の化学的機械研磨組成物。

【請求項 3】

50

前記化学的機械研磨組成物は、

5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有効成分を有する前記殺生物剤；及び

酸性の pH 条件では硝酸、塩酸、硫酸、リン酸、及びそれらの組み合わせからなる群から選択され；又はアルカリ性の pH 条件では水素化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、有機第四級アンモニウムヒドロキシド化合物、有機アミン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、前記 pH 調整剤

のうち少なくとも 1 つを更に含む、請求項 1 に記載の化学的機械研磨組成物。

10

【請求項 4】

前記セリア被覆無機酸化物粒子は、セリア被覆コロイダルシリカ、セリア被覆高純度コロイダルシリカ、及びそれらの組み合わせからなり；

前記酸化物トレンチディッシング低減剤は、1, 200 ~ 100, 000 の分子量を有し、ポリ(メタクリル酸)、ポリ(メタクリル酸)の塩、及びそれらの組み合わせからなる群から選択され；

前記水系溶媒は、脱イオン(DI)水であり；及び

前記化学的機械研磨組成物は 3.5 ~ 9 の pH を有する、請求項 1 に記載の化学的機械研磨組成物。

20

【請求項 5】

前記化学的機械研磨組成物は、

セリア被覆コロイダルシリカ、セリア被覆高純度コロイダルシリカ、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される前記セリア被覆無機酸化物粒子；

1, 500 ~ 15, 000 の分子量を有し、ポリ(メタクリル酸)、ポリ(メタクリル酸)の塩、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される前記酸化物トレンチディッシング低減剤；

脱イオン(DI)水；

5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有効成分を有する前記殺生物剤；

30

硝酸又は水酸化アンモニウムを含み；

前記化学的機械研磨組成物は 4 ~ 7 の pH を有する、請求項 1 に記載の化学的機械研磨組成物。

【請求項 6】

セリア被覆コロイダルシリカ、1, 200 ~ 100, 000 の分子量を有するポリ(メタクリル酸)、脱イオン(DI)水を含み、前記化学的機械研磨組成物は 3.5 ~ 9 の pH を有する、請求項 1 に記載の化学的機械研磨組成物。

【請求項 7】

前記化学的機械研磨組成物は、

セリア被覆コロイダルシリカ；

40

1, 200 ~ 100, 000 の分子量を有するポリ(メタクリル酸)；

脱イオン(DI)水；

5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有効成分を有する前記殺生物剤；

硝酸又は水酸化アンモニウムを含み；

前記化学的機械研磨組成物は 4 ~ 7 の pH を有する、請求項 1 に記載の化学的機械研磨組成物。

【請求項 8】

酸化ケイ素膜を含む少なくとも 1 つの表面を有する半導体基板の化学的機械研磨(CM

50

P)方法であって、

前記半導体基板を提供すること；

研磨パッドを提供すること；

前記化学的機械研磨(CMP)組成物を提供することであって、前記化学的機械研磨組成物は、

セリア被覆無機酸化物粒子；

有機酸ポリマー、そのエステル誘導体、その塩、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される酸化物トレンチディッシング低減剤；

水系溶媒；及び

任意に

殺生物剤；及び

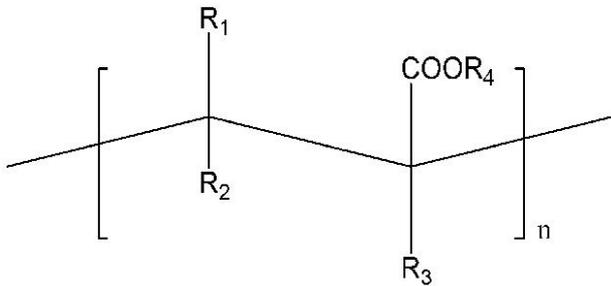
pH調整剤；

を含み、

前記組成物は3～9のpHを有し；及び

前記酸化物トレンチディッシング低減剤は、以下に示す一般的な分子構造を有し、

【化7】



R1及びR2は、それぞれ水素及びmが1～4であるアルキル基 C_mH_{2m+1} からなる群から独立して選択され；R3は、mが1～4であるアルキル基 C_mH_{2m+1} であり；R4は、水素、mが1～4であるアルキル基 C_mH_{2m+1} 、金属イオン、及びアンモニウムイオンからなる群から選択され；nは、1,000～1,000,000の分子量になるように選択される、化学的機械研磨組成物を提供すること；

前記半導体基板の前記少なくとも1つの表面に、前記研磨パッド及び前記化学的機械研磨組成物を接触させること；及び

前記酸化ケイ素膜を含む前記少なくとも1つの表面を研磨すること；

を含み、

前記酸化ケイ素膜は、化学気相成長(CVD)、プラズマCVD(PECVD)、高密度蒸着CVD(HDP)、又はスピノン酸化膜からなる群から選択される、半導体基板の化学的機械研磨方法。

【請求項9】

前記セリア被覆無機酸化物粒子は、セリア被覆コロイダルシリカ粒子、セリア被覆高純度コロイダルシリカ粒子、セリア被覆アルミナ粒子、セリア被覆チタニア粒子、セリア被覆ジルコニア粒子及びそれらの組み合わせからなる群から選択され；

前記酸化物トレンチディッシング低減剤は、

(a)R1、R2、及びR4が水素であり、R3がメチルである場合のポリ(メタクリル酸)；

10

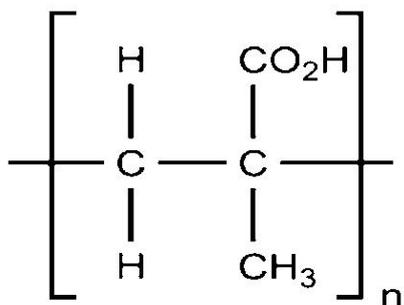
20

30

40

50

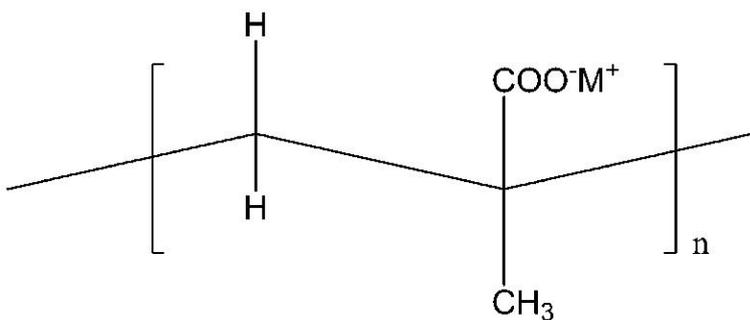
【化 8】



10

(b) R 1 及び R 2 が水素であり、R 3 がメチルであり、R 4 が金属イオン又はアンモニウム M^+ である場合のポリ(メタクリル酸)の塩；

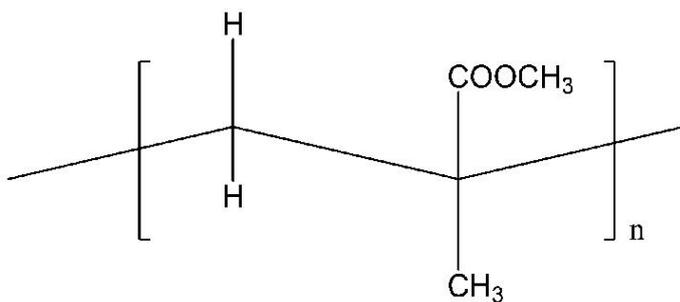
【化 9】



20

(c) R 1 及び R 2 が水素であり、R 3 及び R 4 がメチルである場合のポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)；

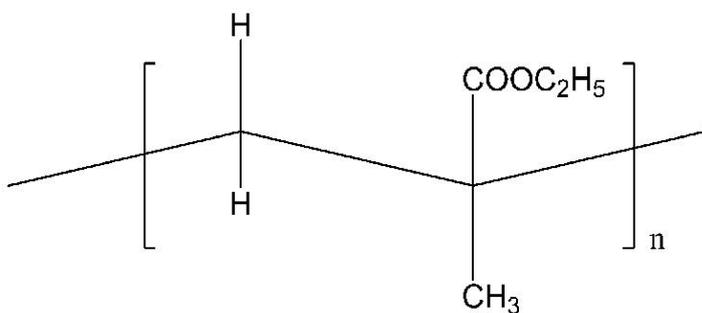
【化 10】



30

(d) R 1 及び R 2 が水素であり、R 3 がメチルであり、R 4 がエチルである場合のポリ(エチルメタクリレート)(PEMA)；

【化 11】

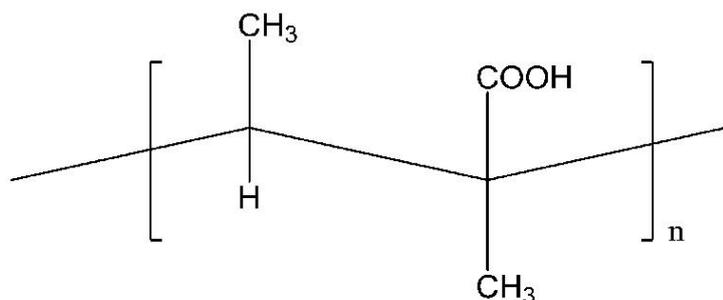


40

(e) R 1 及び R 4 が水素であり、R 2 及び R 3 がメチルである場合の 2 - メチル - ポリ(メタクリル酸)；

50

【化 1 2】



10

及びそれらの組み合わせからなる群から選択される一般的な分子構造を有し；

前記水系溶媒は、脱イオン（D I）水、蒸留水、及びアルコール性有機水系溶媒からなる群から選択される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 1 0】

前記化学的機械研磨組成物は、

5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有効成分を有する前記殺生物剤；及び

酸性の pH 条件では硝酸、塩酸、硫酸、リン酸、及びそれらの組み合わせからなる群から選択され；又はアルカリ性の pH 条件では水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、有機第四級アンモニウムヒドロキシド化合物、有機アミン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、前記 pH 調整剤

20

のうち少なくとも 1 つを更に含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 1 1】

前記化学的機械研磨組成物は、

セリア被覆コロイダルシリカ、セリア被覆高純度コロイダルシリカ、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される前記セリア被覆無機酸化物粒子；

1, 200 ~ 100, 000 の分子量を有し、ポリ（メタクリル酸）、ポリ（メタクリル酸）の塩、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、前記酸化物トレンチディッシング低減剤；及び

30

脱イオン（D I）水

を含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記化学的機械研磨組成物は、

セリア被覆コロイダルシリカ、セリア被覆高純度コロイダルシリカ、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される前記セリア被覆無機酸化物粒子；

1, 500 ~ 15, 000 の分子量を有し、ポリ（メタクリル酸）、ポリ（メタクリル酸）の塩、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される前記酸化物トレンチディッシング低減剤；

40

脱イオン（D I）水；

5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有効成分を有する前記殺生物剤；

硝酸又は水酸化アンモニウムを含み；

前記化学的機械研磨組成物は 4 ~ 7 の pH を有する、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記化学的機械研磨組成物が、セリア被覆コロイダルシリカ、1, 200 ~ 100, 000 の分子量を有するポリ（メタクリル酸）、及び脱イオン（D I）水を含む、請求項 8 に記載の方法。

50

【請求項 14】

前記化学的機械研磨組成物が、
セリア被覆コロイダルシリカ；

1,500～15,000の分子量を有するポリ(メタクリル酸)；

脱イオン(DI)水；

5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有効成分を有する前記殺生物剤；

硝酸又は水酸化アンモニウムを含み；

前記化学的機械研磨組成物は4～7のpHを有する、請求項8に記載の方法。

10

【請求項 15】

前記酸化ケイ素膜は、SiO₂膜であり；

少なくとも1つの表面を更に有する前記半導体基板は、窒化ケイ素膜を含み；及び

酸化ケイ素：窒化ケイ素の除去選択性は、10よりも大きい、請求項8に記載の方法。

【請求項 16】

酸化ケイ素膜を含む少なくとも1つの表面を有する半導体基板の化学的機械研磨(CMP)システムであって、

a. 前記半導体基板；

b. セリア被覆無機酸化物粒子；

有機酸ポリマー、そのエステル誘導体、その塩、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される酸化物トレンチディッシング低減剤；

20

水系溶媒；及び

任意に

殺生物剤；及び

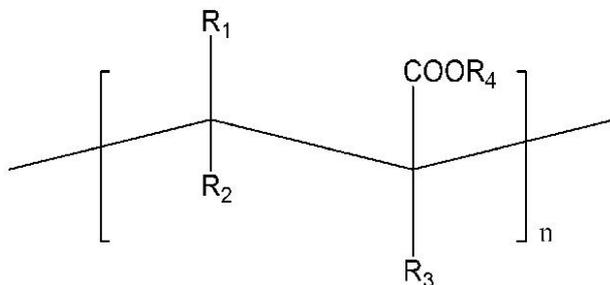
pH調整剤；

を含む前記化学的機械研磨組成物(CMP)であって、

前記組成物は3.5～9のpHを有し；

前記酸化物トレンチディッシング低減剤は、以下に示す一般的な分子構造を有し、

【化 13】



30

R1及びR2は、それぞれ水素及びmが1～4であるアルキル基C_mH_{2m+1}からなる群から独立して選択され；R3は、mが1～4であるアルキル基C_mH_{2m+1}であり；R4は、水素、mが1～4であるアルキル基C_mH_{2m+1}、金属イオン、及びアンモニウムイオンからなる群から選択され；nは、1,000～1,000,000の分子量になるように選択される、化学的機械研磨組成物；

40

c. 研磨パッド；

を含み、

前記酸化ケイ素膜は、化学気相成長(CVD)、プラズマCVD(PECVD)、高密度蒸着CVD(HDP)、又はスピノン酸化膜からなる群から選択され、前記酸化ケイ素膜を含む前記少なくとも1つの表面に、前記研磨パッド及び前記化学的機械研磨組成物を接触させる、半導体基板の化学的機械研磨システム。

【請求項 17】

前記セリア被覆無機酸化物粒子は、セリア被覆コロイダルシリカ粒子、セリア被覆高純

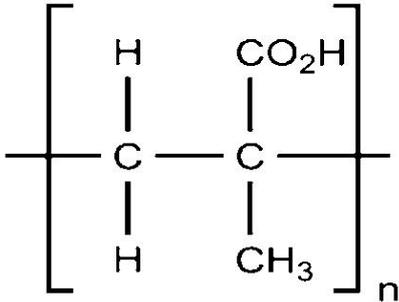
50

度コロイダルシリカ粒子、セリア被覆アルミナ粒子、セリア被覆チタニア粒子、セリア被覆ジルコニア粒子及びそれらの組み合わせからなる群から選択され；

前記酸化物トレンチディッシング低減剤は、

(a) R 1、R 2、及びR 4 が水素であり、R 3 がメチルである場合のポリ(メタクリル酸)；

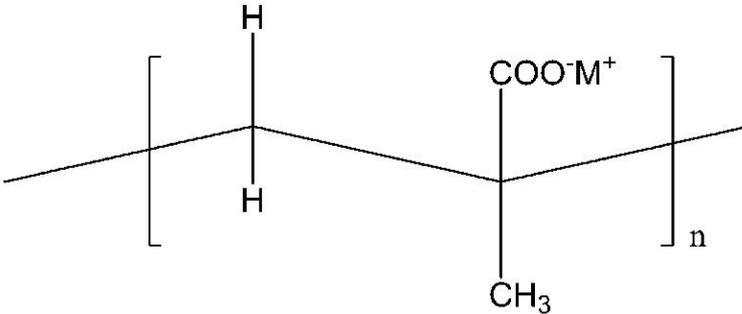
【化14】



10

(b) R 1 及びR 2 が水素であり、R 3 がメチルであり、R 4 が金属イオン又はアンモニウムM⁺である場合のポリ(メタクリル酸)の塩；

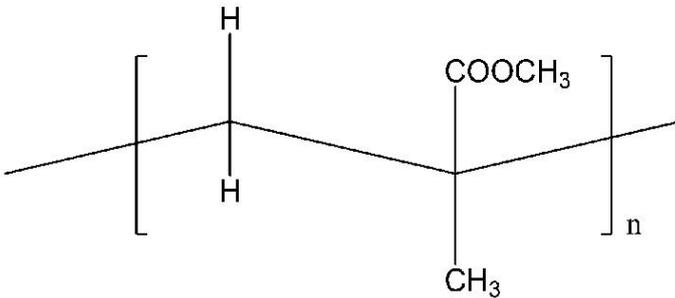
【化15】



20

(c) R 1 及びR 2 が水素であり、R 3 及びR 4 がメチルである場合のポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)；

【化16】

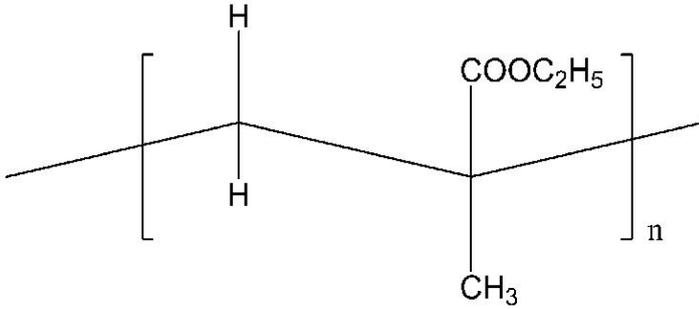


30

(d) R 1 及びR 2 が水素であり、R 3 がメチルであり、R 4 がエチルである場合のポリ(エチルメタクリレート)(PEMA)；

40

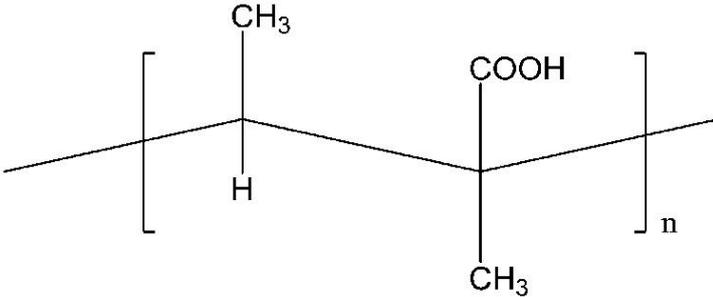
【化 17】



10

(e) R 1 及び R 4 が水素であり、R 2 及び R 3 がメチルである場合の 2 - メチル - ポリ (メタクリル酸) ;

【化 18】



20

及びそれらの組み合わせからなる群から選択される一般的な分子構造を有し ;

前記水系溶媒は、脱イオン (DI) 水、蒸留水、及びアルコール性有機水系溶媒からなる群から選択される、請求項 16 に記載のシステム。

【請求項 18】

前記化学的機械研磨組成物は、

5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有効成分を有する前記殺生物剤 ; 及び

30

酸性の pH 条件では硝酸、塩酸、硫酸、リン酸、及びそれらの組み合わせからなる群から選択され ; 又はアルカリ性の pH 条件では水素化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、有機第四級アンモニウムヒドロキシド化合物、有機アミン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、前記 pH 調整剤

のうち少なくとも 1 つを更に含む、請求項 16 に記載のシステム。

【請求項 19】

前記化学的機械研磨組成物は、

セリア被覆コロイダルシリカ、セリア被覆高純度コロイダルシリカ、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される前記セリア被覆無機酸化物粒子 ;

40

1, 200 ~ 100, 000 の分子量を有し、ポリ (メタクリル酸)、ポリ (メタクリル酸) の塩、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、前記酸化物トレンチディング低減剤 ; 及び

脱イオン (DI) 水

を含む、請求項 16 に記載のシステム。

【請求項 20】

前記化学的機械研磨組成物は、

セリア被覆コロイダルシリカ、セリア被覆高純度コロイダルシリカ、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される前記セリア被覆無機酸化物粒子 ;

1, 500 ~ 15, 000 の分子量を有し、ポリ (メタクリル酸)、ポリ (メタクリル

50

酸)の塩、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される前記酸化物トレンチディッシング低減剤；

脱イオン(DI)水；

5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有効成分を有する前記殺生物剤；

硝酸又は水酸化アンモニウム

を含み；

前記化学的機械研磨組成物は4~7のpHを有する、請求項16に記載のシステム。

【請求項21】

10

前記化学的機械研磨組成物は、

セリア被覆コロイダルシリカ；1,500~15,000の分子量を有するポリ(メタクリル酸)；5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有効成分を有する殺生物剤；硝酸又は水酸化アンモニウム；脱イオン(DI)水を含み；前記化学的機械研磨組成物は4~7のpHを有する、請求項16に記載のシステム。

【請求項22】

前記酸化ケイ素膜は、SiO₂膜であり；

少なくとも1つの表面を更に有する前記半導体基板は、窒化ケイ素膜を含み、窒化ケイ素膜を含む前記少なくとも1つの表面に、前記研磨パッド及び前記化学的機械研磨組成物を接触させ；及び

20

酸化ケイ素膜を含む前記少なくとも1つの表面及び窒化ケイ素膜を含む前記少なくとも1つの表面を、前記研磨パッド及び前記化学的機械研磨組成物で研磨する場合、酸化ケイ素：窒化ケイ素の除去選択性は、10よりも大きい、請求項16に記載のシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2019年12月12日に出願された米国特許出願番号16/711,818に対する優先権の利益を主張し、その内容は、参照により本明細書に全体的に組み込まれる。

30

【0002】

本発明は、シャロートレンチアイソレーション(STI)化学的機械平坦化(CMP)研磨組成物に関する。

【背景技術】

【0003】

より具体的には、STI化学的機械平坦化(CMP)研磨組成物は、シャロートレンチアイソレーション(STI)工程に対する低酸化物トレンチディッシングを達成するために、研磨剤として、セリア被覆シリカ粒子などのセリア被覆複合粒子と、化学添加剤として、分子量が1,000~1,000,000の範囲のポリ(メタクリル酸)(PMAA)、その誘導体、若しくはその塩、又はそれらの組み合わせとを使用する。

40

【0004】

マイクロエレクトロニクス装置の製造において、関係する重要な工程は研磨であり、特に表面に対して選択された材料の回復及び/又は構造の平坦化のために化学的機械研磨を行う。

【0005】

例えば、SiN層はSiO₂層の下に堆積し、研磨停止としての役目をする。このような研磨停止の役割は、シャロートレンチアイソレーション(STI)構造に特に重要である。選択性は、窒化物研磨速度に対する酸化物研磨速度の比として特徴的に表される。例えば、二酸化ケイ素(SiO₂)は窒化ケイ素(SiN)と比較して研磨選択速度が増加する。

50

【 0 0 0 6 】

パターン化された S T I 構造のグローバルプラナリゼーションにおいて、酸化物トレンチディッシングを低減することは、考慮される主要因である。トレンチ酸化物の損失が低いほど、隣接するトランジスタ間の電流リークが防止される。ダイ間（ダイ内）での不均一なトレンチ酸化物の損失は、トランジスタの性能と装置の生産収率に影響を及ぼす。トレンチ酸化物の損失が激しい（酸化物トレンチディッシングが大きい）と、トランジスタの絶縁不良を引き起こし、装置の故障をもたらす。したがって、S T I C M P 研磨組成物において、酸化物トレンチディッシングを低減することにより、トレンチ酸化物の損失を低減させることは重要である。

【 0 0 0 7 】

米国特許第 5 8 7 6 4 9 0 号は、研磨粒子を含み、正常な応力効果を示す研磨組成物を開示する。スラリーは、凹部における研磨速度の低減をもたらす非研磨粒子を更に含み、一方で研磨粒子は高所で高い研磨速度を維持する。このことは、平坦化を向上させる。より具体的には、スラリーは酸化セリウム粒子及び高分子電解質を含み、シャロートレンチアイソレーション（S T I）研磨用途に使用することができる。

【 0 0 0 8 】

米国特許第 6 9 6 4 9 2 3 号は、シャロートレンチアイソレーション（S T I）研磨用途の酸化セリウム粒子及び高分子電解質を含む研磨組成物を教示する。使用される高分子電解質は、米国特許第 5 8 7 6 4 9 0 号のものと同様な、ポリアクリル酸の塩を含む。セリア、アルミナ、シリカ、及びジルコニアは、研磨剤として使用される。このような列挙された高分子電解質の分子量は、3 0 0 から 2 0 , 0 0 0 であるが、全体としては 1 0 0 , 0 0 0 未満である。

【 0 0 0 9 】

米国特許第 6 6 1 6 5 1 4 号は、化学的機械研磨によって窒化ケイ素に優先して物品の表面から第一物質を除去する際に使用するための化学的機械研磨スラリーを開示する。当該発明による化学的機械研磨は、研磨剤、水性媒体、及びプロトンを解離しない有機ポリオールを含み、前記有機ポリオールは、水性媒体中で解離しない少なくとも 3 つのヒドロキシ基を有する化合物、又は水性媒体中で解離しない少なくとも 3 つのヒドロキシ基を有する少なくとも 1 つのモノマーから形成されるポリマーを含む。

【 0 0 1 0 】

しかし、これらの先に開示されたシャロートレンチアイソレーション（S T I）研磨組成物は、酸化物トレンチディッシング低減の重要性に対処していなかった。

【 0 0 1 1 】

二酸化ケイ素の除去速度が高く、かつ窒化ケイ素に対して二酸化ケイ素の選択性が高いことに加えて、S T I 化学的機械研磨（C M P）工程において、低減された酸化物トレンチディッシング及び改善された研磨ウインドウ安定性を与えることができる、化学的機械研磨の組成物、方法及びシステムに対する必要性が当該技術分野に残っていることは、上記から容易に明らかである。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 2 】

本発明は、酸性、中性及びアルカリ性を含む広い p H 範囲において、シャロートレンチアイソレーション（S T I）C M P 用途に対する低減された酸化物トレンチディッシング及び改善された研磨ウインドウ安定性を提供する、化学的機械研磨（C M P）組成物を開示する。

【 0 0 1 3 】

C M P 組成物はまた、良好な酸化膜除去速度、抑制された S i N 膜除去速度及び可変かつより高い S i O₂ : S i N 選択性を提供する。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 4 】

10

20

30

40

50

開示されたシャロートレンチアイソレーション (S T I) C M P 用途の化学的機械研磨 (C M P) 組成物は、セリア被覆無機酸化物研磨粒子と、分子量が 1, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0 の範囲のポリ (メタクリル酸) (P M A A)、その誘導体、その塩、又はそれらの組み合わせを含む酸化物トレンチディッシング低減剤とを使用する独自の組み合わせを有する。

【 0 0 1 5 】

ある側面において、
セリア被覆無機酸化物粒子；
有機酸ポリマー、そのエステル誘導体、その塩、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される酸化物トレンチディッシング低減剤；
水系溶媒；及び
任意に
殺生物剤；及び
p H 調整剤；
を含む S T I C M P 研磨組成物が提供され、
前記組成物は、2 ~ 12、3 ~ 10、3.5 ~ 9、又は 4 ~ 7 の p H を有し；
酸化物トレンチディッシング低減剤の分子量は、1, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0、好ましくは 1, 2 0 0 ~ 1 0 0, 0 0 0、より好ましくは 1, 5 0 0 ~ 1 5, 0 0 0 である。

10

【 0 0 1 6 】

セリア被覆無機酸化物粒子としては、セリア被覆コロイダルシリカ粒子、セリア被覆高純度コロイダルシリカ粒子、セリア被覆アルミナ粒子、セリア被覆チタニア粒子、セリア被覆ジルコニア粒子、又はその他のセリア被覆無機金属酸化物粒子が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましいセリア被覆無機金属酸化物粒子は、セリア被覆コロイダルシリカである。

20

【 0 0 1 7 】

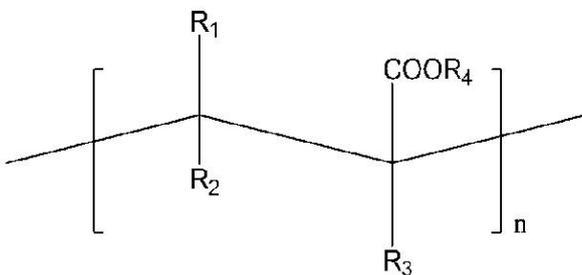
水系溶媒としては、脱イオン (D I) 水、蒸留水、及びアルコール性有機水系溶媒が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 1 8 】

酸化物トレンチディッシング低減剤として使用される有機酸ポリマー、そのエステル誘導体、又はその塩は、以下の一般的な分子構造を示す。

30

【 化 1 】



【 0 0 1 9 】

ここで、R 1、R 2、及び R 4 は、それぞれ水素、アルキル基からなる群から独立して選択することができ、R 4 はまた、Na⁺、K⁺又は NH₄⁺などの金属イオン又はアンモニウムイオンとすることができ、R 3 はアルキル基から選択される。ここで、メチル基やエチル基などのアルキル基 C_mH_{2m+1} は、m が 1 ~ 10、1 ~ 6、1 ~ 4、又は 1 ~ 2 である。

40

【 0 0 2 0 】

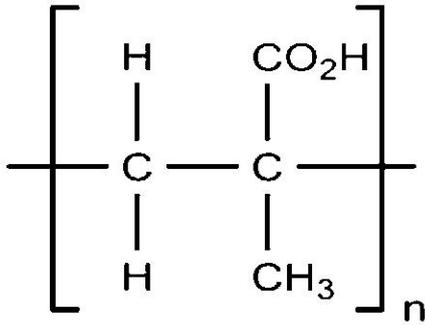
n は、酸化物トレンチディッシング低減剤の分子量が 1, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0、好ましくは 1, 2 0 0 ~ 1 0 0, 0 0 0、より好ましくは 1, 5 0 0 ~ 1 5, 0 0 0 の範囲になるように選択される。

【 0 0 2 1 】

50

R 1、R 2、及びR 4が水素原子であり、R 3がメチル基である場合、ポリ(メタクリル酸)は、以下の分子構造を示す。

【化2】



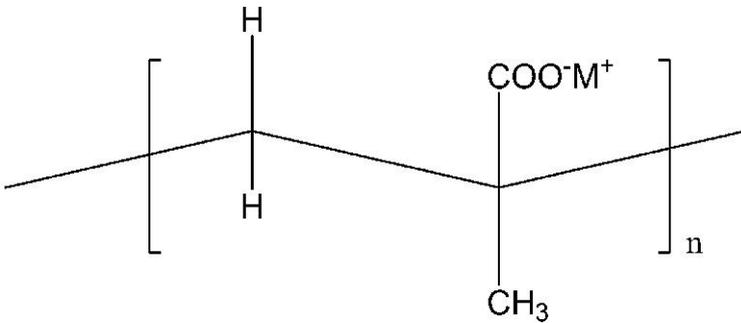
(a)

10

【0022】

R 1及びR 2が水素原子であり、R 3がメチル基であり、及びR 4がアンモニウムイオン又はナトリウムイオンやカリウムイオンなどの金属イオンである場合、ポリ(メタクリル酸)塩は、以下の分子構造を示す。

【化3】



(b)

20

30

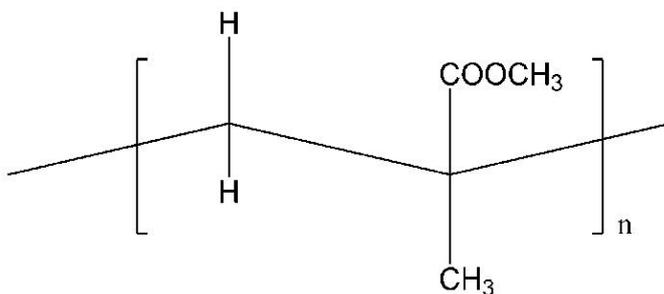
【0023】

ポリ(メタクリル酸)塩としては、ポリ(メタクリル酸)アンモニウム塩、ポリ(メタクリル酸)ナトリウム塩、ポリ(メタクリル酸)カリウム塩、又はそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましいポリ(メタクリル酸)塩は、ポリ(メタクリル酸)アンモニウム塩である。

【0024】

R 1及びR 2が水素原子であり、R 3及びR 4がメチル基である場合、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)は、以下の分子構造を示す。

【化4】



(c)

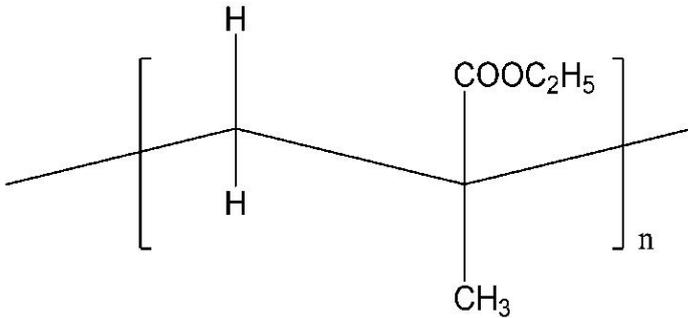
40

50

【 0 0 2 5 】

R 1 及び R 2 が水素原子であり、R 3 がメチル基であり、及び R 4 がエチル基である場合、ポリ（エチルメタクリレート）（P E M A）は、以下の分子構造を示す。

【 化 5 】



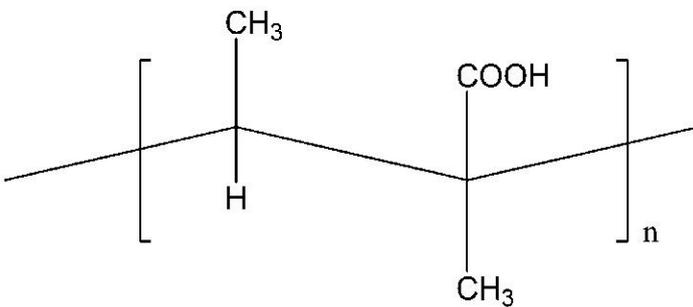
10

(d)

【 0 0 2 6 】

R 1 及び R 4 が水素原子であり、R 2 及び R 3 がメチル基である場合、2 - メチル - ポリ（メタクリル酸）は、以下の分子構造を示す。

【 化 6 】



20

(e)

30

【 0 0 2 7 】

別の側面において、シャロートレンチアイソレーション（S T I）工程において上記で説明された化学的機械研磨（C M P）組成物を用いて、二酸化ケイ素を含む少なくとも1つの表面を有する基板を化学的機械研磨（C M P）する方法が提供される。

【 0 0 2 8 】

別の側面において、シャロートレンチアイソレーション（S T I）工程において上記で説明された化学的機械研磨（C M P）組成物を用いて、二酸化ケイ素を含む少なくとも1つの表面を有する基板を化学的機械研磨（C M P）するシステムが提供される。

【 0 0 2 9 】

研磨された酸化ケイ素膜は、化学気相成長（C V D）、プラズマC V D（P E C V D）、高密度蒸着C V D（H D P）、又はスピノン酸化膜とすることができる。

40

【 0 0 3 0 】

上記で開示された基板は、窒化ケイ素表面を更に含むことができる。S i O₂ : S i Nの除去選択性は、10より大きく、好ましくは15より大きい。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 1 】

本発明は、研磨剤として、セリア被覆無機酸化物研磨粒子と、高い酸化膜除去速度、低いS i N膜除去速度、高いかつ可変の酸化物：S i N選択性を達成し、更に重要なことに、酸化物トレンチディッシングを著しく低減し、研磨ウインドウ安定性を改善する恩恵をもたらす適切な化学添加剤として、ポリ（メタクリル酸）（P M A A）、その誘導体、そ

50

の塩、又はそれらの組み合わせとを一般的に使用する、シャロートレンチアイソレーション（STI）CMP用途の化学的機械研磨（CMP）組成物に関する。

【0032】

パターン化されたSTI構造のグローバルプラナリゼーションにおいて、酸化物トレンチディッシングを低減することは、考慮される主要因である。トレンチ酸化物の損失が低いほど、隣接するトランジスタ間の電流リークが防止される。ダイ間（ダイ内）での不均一なトレンチ酸化物の損失は、トランジスタの性能と装置の生産収率に影響を及ぼす。トレンチ酸化物の損失が激しい（酸化物トレンチディッシングが大きい）と、トランジスタの絶縁不良を引き起こし、装置の故障をもたらす。したがって、STI CMP研磨組成物において、酸化物トレンチディッシングを低減することにより、トレンチ酸化物の損失を低減させることは重要である。

10

【0033】

ある側面において、
セリア被覆無機酸化物粒子；
有機酸ポリマー、そのエステル誘導体、その塩、及びそれらの組み合わせから選択される酸化物トレンチディッシング低減剤；
水系溶媒；及び
任意に
殺生物剤；及び
pH調整剤；
を含むSTI CMP研磨組成物が提供され、
前記組成物は、2～12、3～10、3.5～9、又は4～8のpHを有し；
酸化物トレンチディッシング低減剤の分子量は、1,000～1,000,000、好ましくは1,200～100,000、より好ましくは1,500～15,000である。

20

【0034】

酸化物トレンチディッシング低減剤としては、2-アルキル基が置換した有機酸ポリマーの誘導体もまた挙げられ、ここで2-アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基又はヘキシル基を含む。

【0035】

セリア被覆無機酸化物粒子としては、セリア被覆コロイダルシリカ、セリア被覆高純度コロイダルシリカ、セリア被覆アルミナ、セリア被覆チタニア、セリア被覆ジルコニア、又はその他のセリア被覆無機金属酸化物粒子が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【0036】

好ましいセリア被覆無機金属酸化物粒子は、セリア被覆コロイダルシリカ粒子である。

【0037】

本明細書で開示された発明における、動的光散乱法などの既知の方法で測定された、これらセリア被覆無機酸化物粒子の粒子径は、10nm～1000nmの範囲にあり、好ましい平均粒子径は、20nm～500nmの範囲にあり、より好ましい平均粒子径は、50nm～250nmの範囲にある。

40

【0038】

これらセリア被覆無機酸化物粒子の濃度は、0.01重量%～20重量%の範囲にあり、好ましい濃度は0.05重量%～10重量%の範囲にあり、より好ましい濃度は0.1重量%～5重量%の範囲にある。

【0039】

水系溶媒としては、脱イオン（DI）水、蒸留水、及びアルコール性有機水系溶媒が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0040】

好ましい水系溶媒は、DI水である。

【0041】

50

STI CMPスラリーは、0.0001重量%~0.05重量%、好ましくは0.0005重量%~0.025重量%、より好ましくは0.001重量%~0.01重量%の範囲にある殺生物剤を含んでもよい。

【0042】

殺生物剤としては、Dupont/Dow Chemical Co.のDupont/Dow Chemical Co. BiobanのKathon™、Kathon™ CG/ICP IIが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン及び2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンを有効成分として有する。

【0043】

STI CMPスラリーは、pH調整剤を含んでもよい。

【0044】

酸性又は塩基性のpH調整剤を使用して、STI CMP組成物を最適なpH値に調整することができる。

【0045】

酸性のpH調整剤としては、硝酸、塩酸、硫酸、リン酸、その他の無機酸又は有機酸、及びそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0046】

pH調整剤としては、水素化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、有機第四級アンモニウムヒドロキシド化合物、有機アミン、及びpHをよりアルカリ性側に調整するために使用できるその他の化学試薬のような、塩基性のpH調整剤もまた挙げられる。

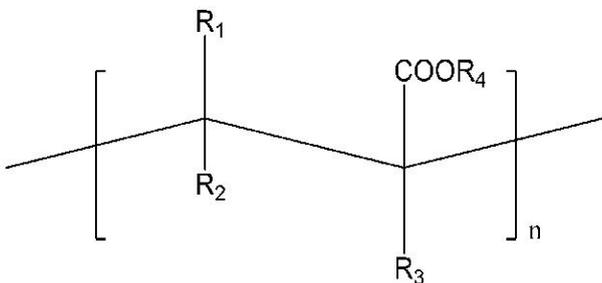
【0047】

STI CMPスラリーは、0重量%~1重量%、好ましくは0.01重量%~0.5重量%、より好ましくは0.1重量%~0.25重量%のpH調整剤を含む。

【0048】

酸化物トレンチディッシング低減剤として使用される、有機酸ポリマー、2-アルキル基が置換した誘導体(2-アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基又はヘキシル基から選択される)、又はその塩は、以下の一般的な分子構造を示す。

【化7】



【0049】

ここで、R1、R2、及びR4は、それぞれ水素、アルキル基からなる群から独立して選択することができ、R4はまた、Na⁺、K⁺又はNH₄⁺などの金属イオン又はアンモニウムイオンとすることができ、R3はアルキル基から選択される。ここで、メチル基やエチル基などのアルキル基C_mH_{2m+1}は、mが1~10、1~6、1~4、又は1~2である。

【0050】

nは、分子量が1,000~1,000,000、好ましくは1,200~100,000、より好ましくは1,500~15,000の範囲になるように選択される。

【0051】

R1、R2、及びR4が水素原子であり、R3がメチル基である場合、ポリ(メタクリ

10

20

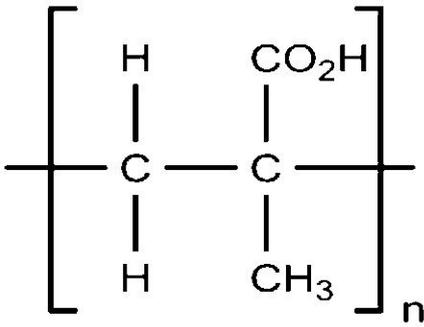
30

40

50

ル酸)は、以下の分子構造(a)を示す。

【化8】



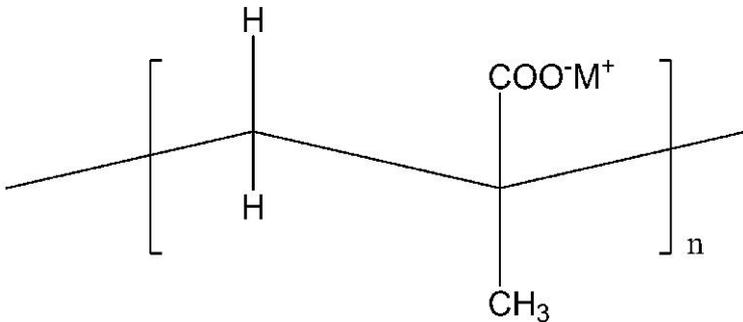
(a)

10

【0052】

R₁及びR₂が水素原子であり、R₃がメチル基であり、及びR₄が金属イオンである場合、ポリ(メタクリル酸)塩は、以下の分子構造(b)を示す。

【化9】



(b)

20

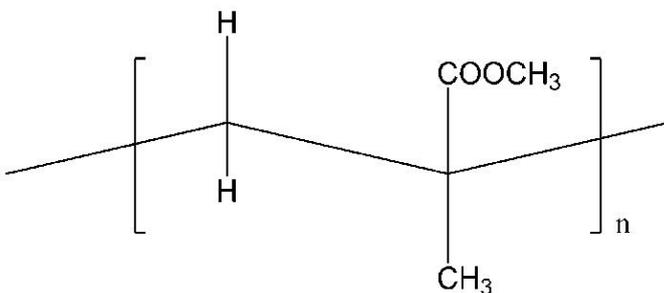
【0053】

ポリ(メタクリル酸)塩としては、ポリ(メタクリル酸)アンモニウム塩、ポリ(メタクリル酸)ナトリウム塩、ポリ(メタクリル酸)カリウム塩、又はそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましいポリ(メタクリル酸)塩は、ポリ(メタクリル酸)アンモニウム塩である。

【0054】

R₁及びR₂が水素原子であり、R₃及びR₄がメチル基である場合、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)は、以下の分子構造を示す。

【化10】



(c)

40

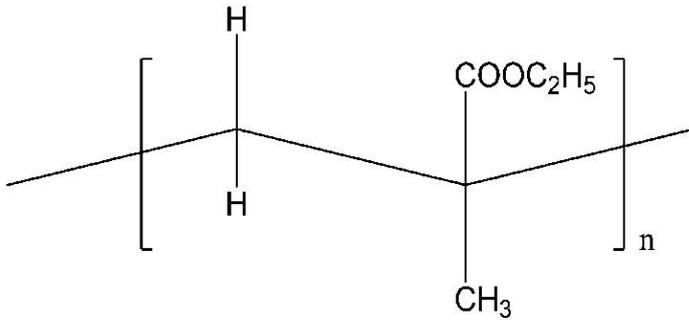
【0055】

R₁及びR₂が水素原子であり、R₃がメチル基であり、及びR₄がエチル基である場

50

合、ポリ(エチルメタクリレート)(PEMA)は、以下の分子構造を示す。

【化11】



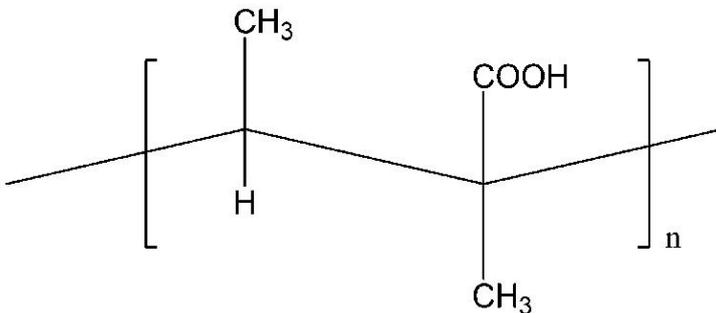
(d)

10

【0056】

R1及びR4が水素原子であり、R2及びR3がメチル基である場合、2-メチル-ポリ(メタクリル酸)は、以下の分子構造を示す。

【化12】



(e)

20

【0057】

STI CMPスラリーは、0.001重量%~2.0重量%、好ましくは0.005重量%~0.75重量%、より好ましくは0.01重量%~0.5重量%の酸化物トレンチディッシング低減剤を含む。

30

【0058】

別の側面において、シャロートレンチアイソレーション(STI)工程において上記で説明された化学的機械研磨(CMP)組成物を用いて、二酸化ケイ素を含む少なくとも1つの表面を有する基板を化学的機械研磨(CMP)する方法が提供される。

【0059】

別の側面において、シャロートレンチアイソレーション(STI)工程において上記で説明された化学的機械研磨(CMP)組成物を用いて、二酸化ケイ素を含む少なくとも1つの表面を有する基板を化学的機械研磨(CMP)するシステムが提供される。

40

【0060】

研磨された酸化膜は、化学気相成長(CVD)、プラズマCVD(PECVD)、高密度蒸着CVD(HDP)、又はスピノン酸化膜とすることができる。

【0061】

上記で開示された基板は、窒化ケイ素表面を更に含むことができる。SiO₂:SiNの除去選択性は、10より大きく、好ましくは20より大きく、より好ましくは30より大きい。

【0062】

別の側面において、シャロートレンチアイソレーション(STI)工程における上記で説明された化学的機械研磨(CMP)組成物を用いて、二酸化ケイ素を含む少なくとも1

50

つの表面を有する基板を化学的機械研磨（CMP）する方法が提供される。研磨された酸化膜は、CVD酸化物、PECVD酸化物、高密度酸化物、又はスピノン酸化膜とすることができる。

【0063】

本発明を更に説明するために、以下の非限定的な実施例を示す。

【0064】

CMPの手法

以下に示す例において、以下に示す手順及び実験条件でCMP実験を行った。

【0065】

用語集、構成要素

10

セリア被覆シリカ：約100ナノメートル（nm）の粒子径を有する研磨剤として使用され、このようなセリア被覆シリカ粒子は、約20ナノメートル（nm）～約500ナノメートル（nm）の範囲の粒子径を有することができる。

【0066】

セリア被覆シリカ粒子（様々な粒子径）は、日本の日揮触媒化成株式会社によって供給された。

【0067】

化学添加剤であるポリ（メタクリル酸）又はその塩は、ミズーリ州セントルイスのSigma-Aldrich社によって供給された。

【0068】

20

化学添加剤であるポリアクリル酸アンモニウム塩（PAAAS）は、日本の花王株式会社によって供給された。

【0069】

TEOS：オルトケイ酸テトラエチル

【0070】

研磨パッド：研磨パッド、IC1000、IC1010、及びその他のパッドは、CMPの際に使用し、DOW社によって供給された。

【0071】

パラメータ 一般

又はA：オングストローム（s）-長さの単位

30

【0072】

BP：背圧、単位はpsi

【0073】

CMP：化学的機械平坦化 = 化学的機械研磨

【0074】

CS：搬送速度

【0075】

DF：ダウンフォース：CMPの際にかかる圧力、単位はpsi

【0076】

min：分

40

【0077】

ml：ミリリットル

【0078】

mV：ミリボルト

【0079】

psi：重量ポンド毎平方インチ

【0080】

PS：研磨工具のプラテン回転速度、単位はrpm（1分間あたりの回転数）

【0081】

SF：スラリー流量、ml/min

50

【0082】

Wt. % : (記載された成分の)重量パーセント

【0083】

TEOS : SiN 選択性 : (TEOS の除去速度) / (SiN の除去速度)

【0084】

HDP : 高密度プラズマ蒸着TEOS

【0085】

TEOS 又はHDPの除去速度 : 所定のダウン圧で測定されたTEOS 又はHDPの除去速度。CMPツールのダウン圧は、上記の例では2.0 psi、3.0 psi、又は4.0 psiであった。

10

【0086】

SiNの除去速度 : 所定のダウン圧で測定されたSiNの除去速度。CMPツールのダウン圧は、上記の例では3.0 psiであった。

【0087】

計測学

膜は、Creative Design Engineering社(20565 Alveles Dr., Cupertino, CA, 95014)製のResMap CDE, モデル168を使用して測定した。ResMapツールは、4点プローブのシート抵抗ツールである。膜の5mmエッジエクスクルージョンで49点の直径スキャンを行った。

【0088】

CMPツール

CMPツールは、Applied Materials社(3050 Bowers Avenue, Santa Clara, California, 95054)製の200mm Mirra、又は300mm Reflexionを使用した。DOW社(451 Bellevue Rd., Newark, DE 19713)によって供給されたIC1000パッドは、ブランケット及びパターン付きウェーハの検討のために、プラテン1上で使用された。

20

【0089】

IC1010パッド又は他のパッドは、18分間パッドを調整することによって慣らした。コンディショナーのダウンフォースは7ポンドである。工具の設定とパッドの慣らしを確認するために、2つのタングステンモニター及び2つのTEOSモニターは、基準条件でVersum Materials社によって供給された、Versum(登録商標)STI2305スラリーで研磨された。

30

【0090】

ウェーハ

研磨実験は、PECVD又はLECVD又はHD TEOSウェーハを用いて行った。これらのブランケットウェーハは、Silicon Valley Microelectronics社(2985 Kifer Rd., Santa, CA 95051)から購入した。

【0091】

研磨実験

ブランケットウェーハの検討では、酸化物ブランケットウェーハ、及びSiNブランケットウェーハを基準条件で研磨した。工具基準条件は、テーブル速度が87rpm、ヘッド速度が93rpm、膜圧力が3.0 psi、スラリー流量が200ml/minであった。

40

【0092】

スラリーは、SWK Associates社(2920 Scott Blvd. Santa Clara, CA 95054)から供給された、パターン付きウェーハ(MIT860)上の研磨実験に使用された。これらのウェーハは、VeecoVX300型彫機/AFM装置で測定した。酸化膜ディッシングの測定には、2種類又は3種類の異なる

50

る大きさのピッチ構造を使用した。ウェーハは、中心、中間部、端のダイ位置で測定された。

【0093】

STI CMP 研磨組成物から得られたTEOS:SiN選択性： $(\text{TEOSの除去速度}) / (\text{SiNの除去速度})$ は、調整可能であった。

【実施例】

【0094】

以下の実施例において、0.2重量%のセリウム被覆シリカ、0.0001重量%~0.05重量%の範囲にある殺生物剤、及び脱イオン水を含むSTI研磨組成物は、基準組成物又は標準組成物として調製された。

【0095】

STI CMP 研磨組成物は、異なる分子量を有する構造(a)のポリ(メタクリル酸)(PMAA)及び/又は約3000の分子量を有するポリアクリル酸アンモニウム塩(PAAS)のような、追加の化学添加剤を含んだ。

【0096】

組成物のpHは、硝酸又は水酸化アンモニウムを使用して調整された。

【0097】

実施例1

実施例1において、研磨組成物は表1に示すように調製された。pHは、組成物に対して約5.35であった。

【0098】

約5000の分子量を有する化学添加剤であるポリ(メタクリル酸)(PMAA)又はポリ(メタクリル酸)脱イオン体(脱イオンPMAA)は、表1に示すようにそれぞれ、0.10重量%で使用された。

【0099】

種々の膜の除去速度($\text{\AA}/\text{min}$ でのRR)を試験した。その結果を表1に示した。

【0100】

膜除去速度及び選択性に対する5,000の分子量を有するPMAA又はその脱イオン体の効果を観察した。

【表1】

表1. 膜RR及び選択性に対する添加剤の効果

組成物	TEOS RR ($\text{\AA}/\text{min.}$)	HDP RR ($\text{\AA}/\text{min.}$)	SiN RR ($\text{\AA}/\text{min.}$)	TEOS:SiN 選択性
0.2%セリア被覆シリカ	3436	2929	337	10:1
+0.1xPMAA	1345	2220	157	9:1
+0.1x 脱イオン PMAA	1239	2063	137	9:1

【0101】

表1に示すように、ポリ(メタクリル酸)(PMAA)又はポリ(メタクリル酸)脱イオン体の化学添加剤の添加により、全ての試験膜で除去速度が低下した。同様のTEOS:SiN膜研磨選択性が得られた。

【0102】

実施例2

実施例2において、研磨組成物は表2に示すように調製された。STI CMP 研磨組成物のpH値は、5.35である。

【0103】

約5,000の分子量を有する化学添加剤であるポリ(メタクリル酸)は、0.10重量%で使用された。

【0104】

10

20

30

40

50

酸化物トレンチ 100 μm 及び 200 μm ディッシング対オーバーポリッシング量を試験し、その結果を表 2 に示した。

【表 2】

表 2. 酸化物トレンチディッシング対オーバーポリッシング量に対する PMAA の効果

組成物	オーバーポリッシング量 (Å)	P100μm トレンチディッシング速度 (Å/min.)	P200μm トレンチディッシング速度 (Å/min.)
0.2%セリア被覆シリカ	3006 Å /60sec.	985	1165
	6012 Å /120sec.	913	1132
+0.1xPMAA	2377 Å /60sec.	224	327
	4754 Å /120sec.	295	388

10

【0105】

表 2 に示す結果のように、0.2 重量%のセリア被覆シリカ研磨剤を有する標準の STI CMP 研磨組成物の中に 5,000 の分子量を有する 0.1 重量%の PMAA の添加により、酸化物トレンチディッシングが著しく低下し、酸化物トレンチディッシングの低下は、両方の異なる大きさの酸化物トレンチ特徴に対して 100% 超であった。

【0106】

ディッシングは、酸化膜の酸化物トレンチディッシング低減剤対オーバーポリッシング厚さとして分子量 5,000 の PMAA の使用により、著しく低下した。

20

【0107】

実施例 3

実施例 3 において、研磨組成物は表 3 に示すように調製された。記載の研磨組成物において、0.2 重量%のセリア被覆シリカは、標準試料及び 3 つの試験試料全てにおいて研磨剤として使用された。pH は、それぞれの組成物に対して約 5.35 であった。

【0108】

5,000 の分子量を有する脱イオン PMAA は、それぞれ 0.05 重量%、0.1 重量%、及び 0.15 重量%で使用された。

30

【0109】

これら研磨組成物からの除去速度が試験され、その結果を表 3 に示した。

【表 3】

表 3. 異なる%で PMAA を有する研磨組成物からの膜 RR

組成物	TEOS RR (Å/min.)	HDP RR (Å/min.)	SiN RR (Å/min.)	TEOS:SiN 選択性
0.2%セリア被覆シリカ	3436	2929	337	10:1
+0.05xPMAA	1387	2083	111	12:1
+0.1xPMAA	1583	2164	130	12:1
+0.15xPMAA	1514	2027	116	13:1

40

【0110】

表 3 に示す結果のように、3 種類全ての膜除去速度は、異なる濃度の PMAA が研磨組成物の化学添加剤として使用された場合に、低下したが、試験範囲内での 5,000 の分子量を有する PMAA の濃度変化は、TEOS、HDP、SiN 膜除去速度に重要な影響を与えず、研磨組成物の化学添加剤として PMAA の使用により、TEOS:SiN 選択性がわずかに増加した。

【0111】

50

様々な大きさの酸化物トレンチ損失速度に対する P M A A 濃度の効果を表 4 に記載した。

【表 4】

表 4. 酸化物トレンチ損失速度に対する P M A A % の効果

組成物	P100 μ m トレンチ 損失速度 ($\text{\AA}/\text{sec.}$)	P200 μ m トレンチ 損失速度 ($\text{\AA}/\text{sec.}$)
0.2%セリア被覆シリカ	19.6	21.1
+0.05xPMAA	6.4	4.8
+0.1xPMAA	2.8	3.7
+0.15xPMAA	2.6	3.9

10

【0112】

表 4 に示すように、酸化物トレンチ損失速度は、0.2 重量%のセリア被覆シリカ標準試料のみを使用する研磨組成物と比較して、P M A A が 100 μ m 及び 200 μ m 酸化物トレンチ特徴に対する異なる重量%濃度で使用された場合に、著しく低下した。

【0113】

表 4 に示す結果はまた、P M A A 濃度が 0.1 重量%又は 0.15 重量%で使用された場合に、化学添加剤として 0.05 重量%の P M A A を使用した研磨組成物と比較して、著しい酸化物トレンチ損失速度が得られたことを示している。

20

【0114】

様々な大きさの酸化物トレンチディッシング速度に対する P M A A 濃度の効果を表 5 に記載した。

【表 5】

表 5. 酸化物トレンチディッシング速度に対する P M A A % の効果

組成物	P100 μ m トレンチ ディッシング速度 ($\text{\AA}/\text{sec.}$)	P200 μ m トレンチ ディッシング速度 ($\text{\AA}/\text{sec.}$)
0.2%セリア被覆シリカ	6.3	8.9
+0.05xPMAA	2.6	3.8
+0.1xPMAA	1.9	2.6
+0.15xPMAA	1.3	3.0

30

【0115】

表 5 に示す結果のように、酸化物トレンチディッシング速度は、0.2 重量%のセリア被覆シリカ研磨剤系の研磨組成物のみを使用する研磨組成物で得られた 100 μ m 及び 200 μ m 酸化物トレンチ特徴に対するディッシング速度を比較して、P M A A が 100 μ m 及び 200 μ m 酸化物トレンチ特徴に対して 0.05 重量%、0.1 重量%又は 0.15 重量%で使用された場合に、著しく低下した。

40

【0116】

実施例 4

実施例 4 において、膜除去速度、酸化物トレンチ損失速度、及び酸化物トレンチディッシング速度に対する pH 条件の効果は、5,000 の分子量を有する 0.1 重量%の P M A A 及び研磨剤として 0.2 重量%のセリア被覆シリカを使用する組成物で試験された。

【0117】

膜に対する pH の効果の結果を表 6 に記載した。

50

【表 6】

表 6. 膜 RR に対する pH の効果

0.2%セリア被覆シリカ +0.1%PMAA	TEOS RR (Å/min.)	HDP RR (Å/min.)	SiN RR (Å/min.)	TEOS:SiN 選択性
pH5.35	1583	2164	130	12:1
pH6	2125	2476	128	17:1
pH8	2037	1930	107	19:1

【0118】

表 6 に示す結果のように、TEOS 膜の除去速度は、pH が 5.35 から 6 へ又は 5.35 から 8 へと上がるにつれて向上した。HDP 膜の除去速度は、pH が 5.35 から 6 へと上がるにつれて向上し、その後、pH が 5.35 から 8 へと上がるにつれてわずかに低下した。TEOS:SiN 選択性は、それぞれ pH が 5.35 から 6 へ、及び 5.35 から 8 へと上がるにつれて向上した。

【0119】

様々な大きさの酸化物トレンチ損失速度に対する研磨組成物の pH 条件の効果を表 7 に記載した。

【表 7】

表 7. 酸化物トレンチ損失速度に対する pH 条件の効果

0.2%セリア被覆シリカ +0.1%PMAA	P100µm トレンチ 損失速度 (Å/sec.)	P200µm トレンチ 損失速度 (Å/sec.)
pH5.35	2.8	3.7
pH6	4.3	5.8
pH8	18.4	19.5

【0120】

様々な大きさの酸化物トレンチディッシング速度に対する pH 条件の効果を表 8 に記載した。

【表 8】

表 8. 酸化物トレンチディッシング速度に対する pH 条件の効果

0.2%セリア被覆シリカ +0.1%PMAA	P100µm トレンチ ディッシング速度 (Å/sec.)	P200µm トレンチ ディッシング速度 (Å/sec.)
pH5.35	1.9	2.6
pH6	3.1	4.3
pH8	7.8	9.5

【0121】

表 7 に示すように、全体として、pH が 5.35 の組成物は、試験した全ての酸化物トレンチ特徴において最も低い酸化物トレンチ損失速度を示した。

【0122】

表 8 に示すように、全体として、pH が 5.35 の組成物は、試験した全ての酸化物トレンチ特徴において最も低い酸化物トレンチディッシング速度を示した。

【0123】

実施例 5

実施例 5 において、試験は、5,000、15,000 及び 100,000 の異なる分

10

20

30

40

50

子量を有するPMAAで行われた。組成物は、0.1重量%のPMAA及び研磨剤として0.2重量%のセリア被覆シリカを含んだ。組成物のpHは、5.35であった。

【0124】

膜除去速度及びTEOS:SiN選択性に対する、異なる分子量のPMAA又はポリ(メタクリル酸)アンモニウム塩(PMAAM)からの結果を、表9に記載した。

【表9】

表9. 膜除去速度及びTEOS:SiN選択性に対する異なる分子量のPMAA又はその塩の効果

組成物	TEOS RR (Å/min.)	HDP RR (Å/min.)	SiN RR (Å/min.)	TEOS:SiN 選択性
0.2%セリア被覆シリカ	3867	2718	378	10:1
+0.1xPMAA 分子量 5000	1544	2377	141	11:1
+0.1xPMAAM 分子量 15000	1556	2403	123	13:1
+0.1xPMAA 分子量 100000	761	1178	104	7:1

【0125】

表9に示す結果のように、酸化物トレンチディッシング低減剤としてPMAA又はPMAAMの使用により、TEOS、HDP及びSiN除去速度が抑制された。TEOS:SiN選択性は、高く維持され、分子量が100,000未満のPMAAでは、5,000の分子量から15,000の分子量へと増加した。

【0126】

酸化物トレンチディッシングを低下させるための化学添加剤として、異なる分子量のPMAA又はポリ(メタクリル酸)アンモニウム塩(PMAAM)を試験した。その結果を表10に記載した。

【表10】

表10. 酸化物トレンチディッシング速度に対する異なる分子量のPMAA又はPMAAMの効果

組成物	P100µm トレンチ ディッシング速度(Å/sec.)	P200µm トレンチ ディッシング速度(Å/sec.)
0.2%セリア被覆シリカ	8.7	10.3
+0.1xPMAA 分子量 5000	1.9	2.6
+0.1xPMAAM 分子量 15000	3.0	7.6
+0.1xPMAA 分子量 100000	2.9	4.1

【0127】

表10に示す結果のように、酸化物トレンチディッシング低減剤としてPMAA又はPMAAMの使用により、100µm及び200µm酸化物トレンチ特徴に対する酸化物トレンチディッシング性能が低下した。

【0128】

実施例6

実施例6において、2つの化学添加剤である、ポリアクリル酸アンモニウム塩(PAAS)対PMAAについて、酸化物研磨組成物性能に及ぼす影響を比較した。

【0129】

当該組成物は、研磨剤として0.2重量%のセリア被覆シリカを含んだ。pHが5.35の組成物は、標準試料として使用された。

【0130】

HDP膜及びSiN膜除去速度に対する研磨組成物の化学添加剤としてPAAAS又はPMAAの効果を調査し、その結果を表11に記載した。

【0131】

表11に示す結果のように、同じpH条件及び同じ研磨剤濃度条件で、0.1重量%のPAAASは、研磨組成物の化学添加剤として0.1重量%のPMAAを使用して得られたHDP膜除去速度と比較して、HDP酸化膜除去速度が著しく抑制された。当該組成物で使用されるセリア被覆シリカ及び0.1重量%のPAAASの組成物は、HDPの許容除去速度を提供しない。

【表11】

表11. 膜除去速度に対するPAAAS対PMAAの効果

組成物	ブランケット HDP RR (Å/min)	ブランケット PECVD SiN RR(Å/min)
0.2%セリア被覆シリカ	2771	359
+0.01%PAAAS	2104	51
+0.1%PAAAS	570	107
+0.05%PMAA	2083	111
+0.1%PMAA	2164	130

10

20

【0132】

P200µmトレレンチ速度及びP200µmトレレンチRR/ブランケットHDP膜RR比に対する、研磨剤としてセリア被覆シリカ粒子を使用した研磨組成物の化学添加剤としてPAAAS又はPMAAの効果を調査し、その結果を表12に記載した。

【表12】

表12. P200トレレンチ速度及びP200トレレンチRR/ブランケットHDP膜RR比に対するPAAAS対PMAAの効果

組成物	P200トレレンチ 速度(Å/sec)	P200トレレンチ 速度(Å/min)	P200トレレンチRR /ブランケットRR比
0.2%セリア被覆シリカ、 pH5.35	19.2	1152	0.42
+0.01%PAAAS	17.6	1057	0.5
+0.1%PAAAS	4.2	250	0.44
+0.05%PMAA	4.8	285	0.14
+0.1%PMAA	3.7	224	0.1

30

【0133】

表12に示す結果のように、同じpH条件及び同じ研磨剤濃度条件で、化学添加剤塩として0.05重量%又は0.1重量%のPMAAを使用する研磨組成物は、化学添加剤を使用しない標準試料又は化学添加剤として0.01重量%又は0.1重量%のPAAASを使用する研磨組成物から得られた比よりも、P200mmトレレンチRR/ブランケットHDP RR比を著しく低下させた。

40

【0134】

異なる大きさの酸化物トレレンチRR/ブランケット酸化膜RR比は、酸化物研磨組成物が酸化物研磨CMP用途として使用される間、より低い酸化物ディッシングを与えることができるかどうかを判断する重要なパラメータである。一般的に、このような比が小さいほど、酸化物トレレンチディッシングは小さくなる。

【0135】

50

P 2 0 0 μm トレンチディッシング対オーバーポリッシング除去量に対する、研磨剤としてセリア被覆シリカ粒子を使用した研磨組成物の化学添加剤として P A A A S 又は P M A A の効果を調査し、その結果を表 1 3 に記載した。

【表 1 3】

表 1 3. P 2 0 0 トレンチディッシング対オーバーポリッシング除去量に対する P A A A S 対 P M A A の効果

組成物	ブランケット HDP RR ($\text{\AA}/\text{min}$)	P200 ディッシング (\AA)、1000A オーバー ポリッシング量	P200 ディッシング (\AA)、1500A オーバー ポリッシング量
0.19%セリア被覆 シリカ+0.14%PAAAS	1974	228	371
0.2%セリア被覆 シリカ+0.1%PMAA	2220	44	52

10

【0 1 3 6】

表 1 3 に示す結果のように、同じ pH 条件及び同じ研磨剤濃度条件で、H D P 膜除去速度は、トレンチディッシングデータ対オーバーポリッシング量除去量がより相対的に比較できるようにするために、同様の除去速度に調整した。

【0 1 3 7】

P 2 0 0 μm ディッシング対 2 つの異なるオーバーポリッシング除去量は、研磨組成物の化学添加剤として P A A A S を使用する場合のトレンチディッシング対オーバーポリッシング量よりも、化学添加剤として P M A A を使用する場合の酸化物トレンチディッシング対オーバーポリッシング量が著しく低いことを証明した。

20

【0 1 3 8】

実施例 6 は、化学添加剤として P M A A を使用した研磨組成物により、同じ pH 条件及び同じ研磨剤濃度条件で、化学添加剤として P A A A S を使用した研磨組成物よりも酸化物トレンチディッシングが著しく低下したことを示した。

【0 1 3 9】

実施例を含む、上記に記載の本発明の実施形態は、本発明を行うことができる多数の実施形態の例示である。当該工程の多数の他の構成が使用されてもよく、当該工程で使用される材料は具体的に開示されたもの以外多数の材料から選出されてもよいことが考えられる。

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2020/056673

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09G 1/02(2006.01)i; C09K 3/14(2006.01)i; H01L 21/762(2006.01)i; H01L 21/3105(2006.01)i; H01L 21/02(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09G 1/02(2006.01); B24D 3/02(2006.01); C09K 3/14(2006.01); H01L 21/306(2006.01) 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 Japanese utility models and applications for utility models Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal), STN(Registry, Caplus), Google & keywords: ceria-coated colloidal silica, polymethacrylic acid, shallow trench isolation(STI), polishing, semiconductor		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2017-0133236 A1 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.) 11 May 2017 (2017-05-11) claims 1-15, 21; paragraphs [0026], [0028], [0049], [0073], [0111]-[0113]; table 1	1-4,6,8-11,13,15-19,22 5,7,12,14,20,21
Y	US 2003-0196386 A1 (HATTORI, M. et al.) 23 October 2003 (2003-10-23) claim 1; paragraphs [0017], [0022], [0033], [0048], [0050], [0056]	5,7,12,14,20,21
A	US 2007-0186484 A1 (YAMASHITA, K. et al.) 16 August 2007 (2007-08-16) claims 1, 8, 14, 15, 20; paragraphs [0090]-[0094]	1-22
A	US 2002-0173243 A1 (COSTAS, W. D. et al.) 21 November 2002 (2002-11-21) claims 1,2, 8-10	1-22
A	WO 2008-078909 A1 (TECHNO SEMICHEM CO., LTD.) 03 July 2008 (2008-07-03) the whole document	1-22
<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 “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 09 February 2021		Date of mailing of the international search report 09 February 2021
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Jung, Da Won Telephone No. +82-42-481-5373

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2019)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/US2020/056673

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2017-0133236	A1	11 May 2017	CN	107109136	A	29 August 2017
				EP	3245262	A1	22 November 2017
				EP	3245262	A4	04 July 2018
				JP	2018-506618	A	08 March 2018
				JP	2019-199613	A	21 November 2019
				JP	6581198	B2	25 September 2019
				KR	10-2017-0105556	A	19 September 2017
				KR	10-2019-0091579	A	06 August 2019
				SG	11201705419	A	28 July 2017
				TW	201625767	A	16 July 2016
				TW	201817835	A	16 May 2018
				TW	1654288	B	21 March 2019
				US	10418247	B2	17 September 2019
				US	10669449	B2	02 June 2020
				US	2016-0200944	A1	14 July 2016
				US	2020-0115590	A1	16 April 2020
				WO	2016-115096	A1	21 July 2016
US	2003-0196386	A1	23 October 2003	CN	100516157	C	22 July 2009
				CN	1453328	A	05 November 2003
				EP	1357161	A2	29 October 2003
				EP	1357161	A3	03 December 2003
				JP	2003-313542	A	06 November 2003
				KR	10-0561994	B1	20 March 2006
				KR	10-2003-0084633	A	01 November 2003
				TW	200403318	A	01 March 2004
				TW	242590	A	01 November 2005
				TW	1242590	B	01 November 2005
				US	6786944	B2	07 September 2004
US	2007-0186484	A1	16 August 2007	EP	1813656	A2	01 August 2007
				EP	1813656	A3	02 September 2009
				JP	2007-207785	A	16 August 2007
				JP	2007-214270	A	23 August 2007
				JP	2007-220995	A	30 August 2007
				JP	2007-242734	A	20 September 2007
				JP	4920272	B2	18 April 2012
				JP	5030431	B2	19 September 2012
				KR	10-2007-0078814	A	02 August 2007
				TW	200734436	A	16 September 2007
				US	7857985	B2	28 December 2010
US	2002-0173243	A1	21 November 2002	JP	2004-532521	A	21 October 2004
				KR	10-0864617	B1	22 October 2008
				KR	10-2004-0002895	A	07 January 2004
				TW	583294	A	11 April 2004
				TW	583294	B	11 April 2004
				US	2002-0173241	A1	21 November 2002
				US	6568997	B2	27 May 2003
				WO	02-081584	A1	17 October 2002
WO	2008-078909	A1	03 July 2008	CN	101541913	A	23 September 2009
				JP	2010-512657	A	22 April 2010

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2019)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2020/056673

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		KR 10-0823457 B1	21 April 2008
		KR 10-2009-0011355 A	02 February 2009
		TW 200916545 A	16 April 2009
		US 2010-0015807 A1	21 January 2010
.....			

10

20

30

40

50

フロントページの続き

,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,D
K,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),O
A(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,B
B,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD
,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,
LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,
RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,Z
W

弁理士 岩田 純

- (72)発明者 シアオポー シー
アメリカ合衆国, アリゾナ 8 5 2 8 4 , テンピ, サウス リバー パークウェイ 8 5 5 5 , シー
ノオー 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
- (72)発明者 ジョーセフ ディー . ローズ
アメリカ合衆国, アリゾナ 8 5 2 8 4 , テンピ, サウス リバー パークウェイ 8 5 5 5 , シー
ノオー 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
- (72)発明者 ホンチュン チョウ
アメリカ合衆国, アリゾナ 8 5 2 8 4 , テンピ, サウス リバー パークウェイ 8 5 5 5 , シー
ノオー 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
- (72)発明者 クリシュナ ピー . ムレラ
アメリカ合衆国, アリゾナ 8 5 2 8 4 , テンピ, サウス リバー パークウェイ 8 5 5 5 , シー
ノオー 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
- (72)発明者 マーク レナード オニール
アメリカ合衆国, アリゾナ 8 5 2 8 4 , テンピ, サウス リバー パークウェイ 8 5 5 5 , シー
ノオー 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
- F ターム (参考) 3C158 AA07 CA01 DA12 EA11 EB01 ED10 ED11 ED12 ED22 ED23
ED26
5F057 AA09 AA28 BA15 BA24 BB16 CA12 DA03 EA01 EA09 EA22
EA23 EA26 EA29 EA31