

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年8月8日(08.08.2019)



(10) 国際公開番号

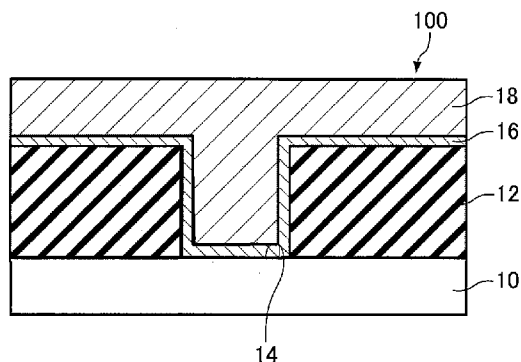
WO 2019/151144 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) *C09K 3/14* (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01)
- (71) 出願人: J S R 株式会社(JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/002526
- (72) 発明者: 山田 裕也 (YAMADA, Yuuya);
〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 野田 昌宏(NODA, Masahiro); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 山中 達也(YAMANAKA, Tatsuya); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 石牧 昂輝(ISHIMAKI, Kouki); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2019年1月25日(25.01.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- | | | |
|----------------|-----------------------|----|
| 特願 2018-018153 | 2018年2月5日(05.02.2018) | JP |
| 特願 2018-018154 | 2018年2月5日(05.02.2018) | JP |
| 特願 2018-018155 | 2018年2月5日(05.02.2018) | JP |

(54) Title: CHEMICAL MECHANICAL POLISHING COMPOSITION AND POLISHING METHOD

(54) 発明の名称: 化学機械研磨用組成物及び研磨方法

[図2]



(57) Abstract: Provided are: a chemical mechanical polishing composition which can polish a semiconductor substrate (particularly, a ruthenium film-containing substrate) at high speed and reduce polishing scratches on a surface to be polished while suppressing the generation of ruthenium tetraoxide which is highly toxic to the human body; and a polishing method by using said composition. This chemical mechanical polishing composition contains titanium oxide-containing particles (A) and an organic acid (B), wherein the titanium oxide-containing particles (A) have a full width at half maximum of a peak portion, at which the diffraction intensity in a powder X-ray diffraction pattern is maximum, of less than 1°.

(57) 要約: 人体への毒性が強い四酸化ルテニウムの発生を抑制するとともに、半導体基板(特にルテニウム膜含有基板)を高速研磨でき、かつ、被研磨面の研磨傷を低減できる化学機械研磨用組成物、及びこれを用いた研磨方法を提供する。本発明に係る化学機械研磨用組成物は、(A)酸化チタン含有粒子と、(B)有機酸とを含有し、前記(A)酸化チタン含有粒子が、粉末X線回折パターンにおける回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が1°未満のものである。

WO 2019/151144 A1

(74) 代理人: 大 淵 美 千 栄, 外 (OFUCHI, Michie et al.); 〒1010064 東京都千代田区神田猿樂町二丁目 8 番 1 6 号 平田ビル 8 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, 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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, 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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：化学機械研磨用組成物及び研磨方法

技術分野

[0001] 本発明は、化学機械研磨用組成物及びそれを用いた研磨方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体集積回路の製造技術の向上に伴い、半導体素子の高集積化、高速動作が求められている。これに伴い、半導体素子における微細回路の製造工程において要求される半導体基板表面の平坦性はより厳しくなっており、化学機械研磨（Chemical Mechanical Polishing：CMP）が半導体素子の製造工程に不可欠な技術となっている。

[0003] CMPは、砥粒や試薬を含む研磨組成物を研磨パッド上に供給しながら、定盤上に貼り付けた研磨パッドに半導体基板を押し当てて、半導体基板と研磨パッドとを相互に摺動させて、半導体基板を化学的かつ機械的に研磨する技術である。CMPでは、試薬による化学的な反応と砥粒による機械的な研磨により半導体基板表面の凹凸を削り、その表面を平坦化することができる。

[0004] 微細化の進む半導体市場では現在、回路線幅10nm台の先端ノードの半導体基板が主流となってきている。そして、回路線幅10nm台以降の微細配線を実現するために、低抵抗で銅との相性が良いルテニウム膜を銅膜の下地に施すことにより、銅膜の埋め込み性を改善する技術が検討されている。

[0005] このような背景のもとで、次世代半導体材料であるルテニウム膜をCMPにより平坦化するためのルテニウム膜研磨用組成物（スラリー）が検討されている（例えば、特許文献1～2参照）。このようなルテニウム膜研磨用組成物としては、ルテニウム膜の研磨速度を向上させるために、アルミナや酸化チタン等の砥粒及び酸化剤を併用したスラリーが検討されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表2009-514219号公報

特許文献2：特表2010-535424号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、CMPにおいてルテニウム膜の研磨速度を向上させるためには、高酸化力の酸化剤及び／又は高硬度の砥粒を含有するルテニウム膜研磨用組成物を用いる必要があった。ところが、高酸化力の酸化剤を含有するルテニウム膜研磨用組成物を用いたCMPでは、人体への毒性が強い四酸化ルテニウムが発生しやすく、生産プロセスに支障をきたすという課題があった。また、高硬度の砥粒を含有するルテニウム膜研磨用組成物を用いたCMPでは、研磨後の被研磨面に研磨傷が生じやすいという課題があった。

[0008] さらに、砥粒として酸化チタン粒子を用いた場合には、その表面が化学的に活性であるため、水、酸素、窒素等と反応しやすく、起泡が発生するなどして生産時のハンドリングが損なわれやすいという課題があった。

[0009] そこで、本発明に係る幾つかの態様は、人体への毒性が強い四酸化ルテニウムの発生を抑制するとともに、半導体基板（特にルテニウム膜含有基板）を高速研磨でき、かつ、被研磨面の研磨傷を低減できる化学機械研磨用組成物、及びこれを用いた研磨方法を提供することを目的とする。また、本発明に係る幾つかの態様は、前記目的に加えて、さらに起泡の発生が低減された安定性に優れた化学機械研磨用組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は上述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下の態様または適用例として実現することができる。

[0011] [適用例1]

本発明に係る化学機械研磨用組成物の一態様は、

(A) 酸化チタン含有粒子と、

(B) 有機酸と、

を含有し、

前記（A）酸化チタン含有粒子が、粉末X線回折パターンにおける回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が 1° 未満のものである。

[0012] [適用例2]

上記適用例の化学機械研磨用組成物において、
前記（A）酸化チタン含有粒子がアルミニウムをさらに含有し、
前記（A）酸化チタン含有粒子における、チタンのモル数を M_{Ti} 、アルミニウムのモル数を M_{Al} としたときに、 M_{Ti}/M_{Al} の値が6～70であることができる。

[0013] [適用例3]

上記適用例の化学機械研磨用組成物において、
前記（A）酸化チタン含有粒子の長径（ R_{max} ）と短径（ R_{min} ）との比率（ R_{max}/R_{min} ）が1.1～4.0であることができる。

[0014] [適用例4]

上記適用例の化学機械研磨用組成物において、
さらに、化学機械研磨用組成物の全質量に対して、（C）酸化剤を0.001質量%以上5質量%以下含有することができる。

[0015] [適用例5]

上記適用例の化学機械研磨用組成物において、
前記（C）酸化剤が、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸カリウムおよび過酸化水素から選択される少なくとも1種であることができる。

[0016] [適用例6]

上記適用例の化学機械研磨用組成物において、
化学機械研磨用組成物の全質量に対して、前記（A）酸化チタン含有粒子の含有量が0.1質量%以上10質量%以下であることができる。

[0017] [適用例7]

上記適用例の化学機械研磨用組成物において、
pHが7以上13以下であることができる。

[0018] [適用例8]

上記適用例の化学機械研磨用組成物は、
ルテニウム膜を含む半導体基板を研磨するために用いられることができる
。

[0019] [適用例 9]

本発明に係る研磨方法の一態様は、
上記適用例の化学機械研磨用組成物を用いて半導体基板を研磨する工程を
含む。

[0020] [適用例 10]

上記適用例の研磨方法において、
前記半導体基板がルテニウム膜を含むことができる。

発明の効果

[0021] 本発明に係る化学機械研磨用組成物の一態様によれば、人体への毒性が強い四酸化ルテニウムの発生を抑制するとともに、半導体基板、特にルテニウム膜含有基板を高速研磨でき、かつ、被研磨面の研磨傷を低減することができる。また、本発明に係る化学機械研磨用組成物の一態様によれば、前記の効果に加えて、さらに起泡の発生が低減された安定性に優れたものとする
ことができる。また、本発明に係る研磨方法の一態様によれば、上記化学機械
研磨用組成物を用いることで、半導体基板、特にルテニウム膜含有基板を高
速研磨し、平坦かつ高スループットで研磨することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]図1は、(A)酸化チタン含有粒子の長径 (R_{max}) 及び短径 (R_{min}) を模式的に示した概念図である。

[図2]図2は、本実施形態に係る研磨方法の使用に適した被処理体を模式的に
示した断面図である。

[図3]図3は、第1研磨工程終了時での被処理体を模式的に示した断面図であ
る。

[図4]図4は、第2研磨工程終了時での被処理体を模式的に示した断面図であ
る。

[図5]図5は、化学機械研磨装置を模式的に示した斜視図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、下記の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変形例も含む。

[0024] 本明細書において、「～」を用いて記載された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味である。

[0025] 1. 化学機械研磨用組成物

本実施形態に係る化学機械研磨用組成物は、(A)酸化チタン含有粒子と、(B)有機酸とを含有し、前記(A)酸化チタン含有粒子が、粉末X線回折パターンにおける回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が 1° 未満のものである。以下、本実施形態に係る化学機械研磨用組成物に含まれる各成分について詳細に説明する。

[0026] 1. 1. (A)酸化チタン含有粒子

本実施形態に係る化学機械研磨用組成物は、(A)酸化チタン含有粒子を含む。本発明における「(A)酸化チタン含有粒子」は、酸化チタンのみから形成される粒子であってもよいし、酸化チタン以外の他の化合物を含有する粒子であってもよい。(A)酸化チタン含有粒子に含まれる酸化チタンは、ルチル型、アナターゼ型、無定形及びそれらの混合物のいずれも使用することができる。

[0027] (A)酸化チタン含有粒子は、粉末X線回折パターンにおける回折強度が最大となるピーク部分の半値幅の上限値が 1° 未満であり、 0.7° 未満であることが好ましい。当該半値幅の下限値は、 0.2° 以上であることが好ましい。回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が前記範囲であると、(A)酸化チタン含有粒子の結晶子が均質となり研磨に最適な硬度となる。その結果、ルテニウム膜含有基板を高速研磨でき、かつ、被研磨面の研磨傷を低減することができる。

[0028] なお、粉末X線回折パターンとは、粉体X線回折による試料測定を行った

際の、入射角を横軸、回折強度を縦軸とする2次元グラフにおける、各入射角で測定される回折強度のプロット線のことを指す。

[0029] 本実施形態における(A)酸化チタン含有粒子は、(A)酸化チタン含有粒子の長径を R_{max} と短径を R_{min} としたときに、長径と短径との比率(R_{max}/R_{min})が1.1~4.0であることが好ましく、1.5~3.8であることがより好ましく、2.0~3.5であることが特に好ましい。長径と短径との比率(R_{max}/R_{min})が1.1以上であれば、ルテニウム膜含有基板を高速研磨でき、長径と短径との比率(R_{max}/R_{min})が4.0以下であれば、(A)酸化チタン含有粒子の端部での引っ掛かりが抑制できるので、ルテニウム膜含有基板の被研磨面の研磨傷を低減することができる。

[0030] (A)酸化チタン含有粒子の長径と短径との比率(R_{max}/R_{min})は、製造上の加熱処理条件、酸添加条件、粉碎条件等を適宜制御することにより調整することができる。

[0031] (A)酸化チタン含有粒子の長径(R_{max})及び短径(R_{min})は、以下のようにして測定することができる。例えば、図1に示すように透過型電子顕微鏡により撮影された一つの独立した酸化チタン含有粒子1の像が楕円形状である場合、楕円形状の長軸aを酸化チタン含有粒子1の長径(R_{max})と判別し、楕円形状の短軸bを酸化チタン含有粒子1の短径(R_{min})と判別する。このような判別手法により、例えば50個の酸化チタン含有粒子の長径(R_{max})及び短径(R_{min})を測定し、長径(R_{max})及び短径(R_{min})の平均値を算出した後、長径と短径との比率(R_{max}/R_{min})を計算して求めることができる。

[0032] (A)酸化チタン含有粒子が酸化チタン以外の化合物を含有する場合、酸化チタン以外の化合物としては、例えば、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム(アルミナ)、塩化アルミニウム、窒化アルミニウム、酢酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム等のアルミニウム化合物が挙げられる。本明細書において

、アルミニウム化合物を含有する（A）酸化チタン含有粒子を「アルミニウム／酸化チタン含有粒子」ともいう。

[0033] （A）酸化チタン含有粒子がアルミニウム／酸化チタン含有粒子である場合、アルミニウム／酸化チタン含有粒子における、チタンのモル数を M_{Ti} 、アルミニウムのモル数を M_{Al} としたときに、 M_{Ti}/M_{Al} の値が6～70であることが好ましく、10～65であることがより好ましく、20～60であることが特に好ましい。 M_{Ti}/M_{Al} の値が6以上であれば、研磨するのに十分な硬度が得られるために、ルテニウム膜含有基板を高速研磨することができ、酸化チタン含有粒子が化学的に不活性となる結果、起泡の発生を抑制することができる。 M_{Ti}/M_{Al} の値が70以下であれば、アルミニウム／酸化チタン含有粒子の凝集を抑制できるので、被研磨面の研磨傷を低減することができる。

[0034] なお、 M_{Ti}/M_{Al} の値は、アルミニウム／酸化チタン含有粒子を希フッ化水素酸で溶解させ、ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析計：例えばパーキンエルマー製、型番「ELAN DRC PLUS」）にて、アルミニウム／酸化チタン含有粒子中のチタン及びアルミニウムの含有量を測定し、その測定値から算出して求めることができる。

[0035] アルミニウム／酸化チタン含有粒子は、pH7以上13以下の化学機械研磨用組成物中において容易に分散し、その安定性にも優れている。その理由としては、pH7以上13以下の化学機械研磨用組成物中において、アルミニウム／酸化チタン含有粒子のゼータ電位が大きくなるので、粒子同士の静電反発力によって分散性が向上するものと考えられる。

[0036] このような観点から、pH7以上13以下の化学機械研磨用組成物中におけるアルミニウム／酸化チタン含有粒子のゼータ電位の絶対値は、好ましくは25mV以上であり、より好ましくは30mV以上であり、特に好ましくは35mV以上である。上記のpH領域にある化学機械研磨用組成物中において、アルミニウム／酸化チタン含有粒子のゼータ電位の絶対値が25mV以上であれば、アルミニウム／酸化チタン含有粒子の分散性が向上するとと

もに、半導体基板（特にルテニウム膜含有基板）の研磨傷を低減しながら高速研磨することができる。

[0037] (A) 酸化チタン含有粒子の平均粒子径は、好ましくは10nm以上300nm以下であり、より好ましくは20nm以上200nm以下であり、特に好ましくは25nm以上150nm以下である。上記範囲の平均粒子径を有する(A)酸化チタン含有粒子であれば、十分な研磨速度が得られると共に、粒子の沈降・分離を生ずることのない安定性に優れた化学機械研磨用組成物が得られるため、良好なパフォーマンスを達成できる。なお、(A)酸化チタン含有粒子の平均粒子径は、例えば流動式比表面積自動測定装置（株式会社島津製作所製、「micrometricsFlowSorb112300」）を用いてBET法による比表面積を測定し、その測定値から算出して求めることができる。

[0038] (A) 酸化チタン含有粒子の含有量は、半導体基板を高速で研磨する観点から、化学機械研磨用組成物の全質量に対して、0.1質量%以上が好ましく、0.3質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が特に好ましい。
(A) 酸化チタン含有粒子の含有量は、被研磨面の研磨傷の発生を低減する観点から、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下が特に好ましい。

[0039] 1. 2. (B) 有機酸

本実施形態に係る化学機械研磨用組成物は、(B)有機酸を含有する。(B)有機酸を含有することにより、ルテニウム膜含有基板をさらに高速で研磨することができる。

[0040] (B) 有機酸としては、ルテニウム等の金属を含む半導体材料の元素からなるイオンまたは半導体材料等の表面に対し、配位能力を有する有機酸が好ましい。このような有機酸としては、ヒドロキシル基及びカルボキシル基の少なくとも1種を有する有機酸が好ましい。このような有機酸であれば、ルテニウム等の金属を含む半導体材料等の表面に対する配位能力が高まり、研磨速度を向上させることができる。

[0041] (B) 有機酸の具体例としては、ステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、ミリスチン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、アルケニルコハク酸、乳酸、酒石酸、フマル酸、グリコール酸、フタル酸、マレイン酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、マロン酸、グルタル酸、コハク酸、安息香酸、キノリン酸、キナルジン酸、アミド硫酸；グリシン、アラニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、リシン、アルギニン、トリプトファン、芳香族アミノ酸及び複素環型アミノ酸等のアミノ酸が挙げられる。これらの中でも、四酸化ルテニウムの発生抑制等を考慮すると、ステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、ミリスチン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、アルケニルコハク酸及びマレイン酸から選択される少なくとも1種であることが好ましい。これらの(B)有機酸は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0042] また、(B)有機酸は、上記有機酸の塩であってもよく、化学機械研磨用組成物中で別途添加した塩基と反応して上記有機酸の塩となってもよい。このような塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属の水酸化物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)、コリン等の有機アルカリ化合物、及びアンモニア等が挙げられる。

[0043] (B)有機酸の含有量は、ルテニウム等の金属を含む半導体基板を高速研磨する観点から、化学機械研磨用組成物の全質量に対して、0.001質量%以上が好ましく、0.003質量%以上がより好ましく、0.005質量%以上が特に好ましい。(B)有機酸の含有量は、四酸化ルテニウムが発生することを防ぐ観点から、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下が特に好ましい。

[0044] 1.3. (C)酸化剤

本実施形態に係る化学機械研磨用組成物は、CMP工程中にルテニウム膜が酸化されて四酸化ルテニウムを生成しない範囲内で、(C)酸化剤を含有してもよい。(C)酸化剤を含有することにより、ルテニウム等の金属を酸

化して研磨液成分との錯化反応を促すことにより、被研磨面に脆弱な改質層を作り出すことができるため、研磨しやすくする効果がある。

[0045] (C) 酸化剤としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、硝酸第二鉄、硝酸二アンモニウムセリウム、次亜塩素酸カリウム、オゾン、過ヨウ素酸カリウム、過酢酸等が挙げられる。これらの酸化剤のうち、四酸化ルテニウムの発生を抑制する観点から、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸カリウムおよび過酸化水素から選択される少なくとも1種が好ましく、過酸化水素がより好ましい。これらの(C)酸化剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0046] (C) 酸化剤を含有する場合、(C) 酸化剤の含有量は、ルテニウム等の金属の酸化が不十分となり研磨速度が低下することを防ぐ観点から、化学機械研磨用組成物の全質量に対して、0.001質量%以上が好ましく、0.005質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上が特に好ましい。(C) 酸化剤の含有量は、ルテニウムの過度の酸化により四酸化ルテニウムが発生することを防ぐ観点から、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下が特に好ましい。

[0047] 1. 4. その他の添加剤

本実施形態に係る化学機械研磨用組成物は、主要な液状媒体である水の他、必要に応じて、含窒素複素環化合物、界面活性剤、無機酸及びその塩、水溶性高分子等を含有してもよい。

[0048] <水>

本実施形態に係る化学機械研磨用組成物は、水を主要な液状媒体として含有する。水としては、特に制限されるものではないが、純水が好ましい。水は、上述した化学機械研磨用組成物の構成材料の残部として配合されていればよく、水の含有量については特に制限はない。

[0049] <含窒素複素環化合物>

本実施形態に係る化学機械研磨用組成物は、含窒素複素環化合物を含有してもよい。含窒素複素環化合物を含有することにより、ルテニウム等の金属

の過剰なエッチングを抑制し、かつ、腐食等の研磨後の表面荒れを防ぐことができる。

[0050] 含窒素複素環化合物は、少なくとも1個の窒素原子を有する、複素五員環及び複素六員環から選択される少なくとも1種の複素環を含む有機化合物である。前記複素環としては、ピロール構造、イミダゾール構造、トリアゾール構造等の複素五員環；ピリジン構造、ピリミジン構造、ピリダジン構造、ピラジン構造等の複素六員環が挙げられる。該複素環は縮合環を形成していてもよい。具体的には、インドール構造、イソインドール構造、ベンゾイミダゾール構造、ベンゾトリアゾール構造、キノリン構造、イソキノリン構造、キナゾリン構造、シンノリン構造、フタラジン構造、キノキサリン構造、アクリジン構造等が挙げられる。このような構造を有する複素環化合物のうち、ピリジン構造、キノリン構造、ベンゾイミダゾール構造、ベンゾトリアゾール構造を有する複素環化合物が好ましい。

[0051] 含窒素複素環化合物の具体例としては、アジリジン、ピリジン、ピリミジン、ピロリジン、ピペリジン、ピラジン、トリアジン、ピロール、イミダゾール、インドール、キノリン、イソキノリン、ベンゾイソキノリン、プリン、プテリジン、トリアゾール、トリアゾリジン、ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール等が挙げられ、さらに、これらの骨格を有する誘導体が挙げられる。これらの中でも、ベンゾトリアゾール及びトリアゾールから選択される少なくとも1種であることが好ましい。これらの含窒素複素環化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0052] 含窒素複素環化合物を含有する場合、含窒素複素環化合物の含有量は、化学機械研磨用組成物の全質量に対して、好ましくは0.05～2質量%であり、より好ましくは0.1～1質量%である。

[0053] <界面活性剤>

本実施形態に係る化学機械研磨用組成物は、界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤には、化学機械研磨用組成物に適度な粘性を付与する効果があ

るほか、ルテニウム等の金属の過剰なエッチングを抑制し、かつ、腐食等の研磨後の表面荒れを防ぐことができる場合がある。

[0054] 界面活性剤としては、特に制限されず、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等が挙げられる。アニオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪酸石鹼、アルキルエーテルカルボン酸塩等のカルボン酸塩；アルキルナフタレンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩；高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩等の硫酸塩；パーフルオロアルキル化合物等の含フッ素系界面活性剤等が挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪族アミン塩および脂肪族アンモニウム塩などが挙げられる。非イオン性界面活性剤としては、例えば、アセチレングリコール、アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物、アセチレンアルコール等の三重結合を有する非イオン性界面活性剤；ポリエチレングリコール型界面活性剤等が挙げられる。これらの界面活性剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0055] 界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、化学機械研磨用組成物の全質量に対して、好ましくは0.001質量%以上5質量%以下であり、より好ましくは0.001質量%以上3質量%以下であり、特に好ましくは0.01質量%以上1質量%以下である。

[0056] <無機酸及びその塩>

本実施形態に係る化学機械研磨用組成物は、無機酸及びその塩を含有してもよい。無機酸及びその塩を含有することにより、ルテニウム等の金属に対する研磨速度がさらに向上する場合がある。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、及びリン酸から選ばれる少なくとも1種が好ましい。無機酸の塩としては、上述の無機酸の塩であってもよく、化学機械研磨用組成物中で別途添加した塩基と上述の無機酸とが塩を形成してもよい。このような塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属の水酸化物；テトラメチルアンモニウムヒドロ

キシド（TMAH）、コリン等の有機アルカリ化合物、及びアンモニア等が挙げられる。

[0057] 無機酸及びその塩を含有する場合、無機酸及びその塩の含有量は、化学機械研磨用組成物の全質量に対して、好ましくは3～8質量%であり、より好ましくは3～6質量%である。

[0058] <水溶性高分子>

本実施形態に係る化学機械研磨用組成物は、水溶性高分子を含有してもよい。水溶性高分子を含有することにより、半導体基板（特にルテニウム膜含有基板）の表面に吸着して研磨摩擦を低減できる場合がある。このような水溶性高分子としては、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリビニルメチルエーテル、ポリアリルアミン、ヒドロキシエチルセルロース等が挙げられる。

[0059] 水溶性高分子の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは1,000以上1,500,000以下であり、より好ましくは10,000以上500,000以下であり、特に好ましくは30,000以上100,000以下である。水溶性高分子の重量平均分子量が上記範囲内であれば、水溶性高分子が半導体基板（特にルテニウム膜含有基板）に吸着しやすくなり、研磨摩擦がより低減する。その結果、被研磨面の研磨傷の発生をより効果的に低減することができる。なお、本明細書中における「重量平均分子量（Mw）」とは、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によって測定されたポリエチレングリコール換算の重量平均分子量のことを指す。

[0060] 水溶性高分子の含有量は、被研磨面の研磨傷の発生を低減する効果を効果的に得る観点から、化学機械研磨用組成物の全質量に対して、0.001質量%以上が好ましく、0.003質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上が特に好ましい。水溶性高分子の含有量は、被研磨面の研磨傷の発生を抑制しつつ、十分な研磨速度で研磨する観点から、1質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下が特に好ましい。

[0061] なお、水溶性高分子の含有量は、水溶性高分子の重量平均分子量（Mw）にも依存するが、化学機械研磨用組成物の粘度が10 mPa・s未満となるように調整することが好ましい。化学機械研磨用組成物の粘度が10 mPa・s未満であると、半導体基板（特にルテニウム膜含有基板）を高速で研磨しやすく、粘度が適正であるため研磨布上に安定して化学機械研磨用組成物を供給することができる。

[0062] 1. 5. pH

本実施形態に係る化学機械研磨用組成物のpHは、7～13であることが好ましく、8～12.5であることがより好ましい。pHが7以上であると、化学機械研磨用組成物中の（A）酸化チタン含有粒子のゼータ電位の絶対値が大きくなり、分散性が向上するため、半導体基板（特にルテニウム膜含有基板）の研磨傷を低減しながら高速研磨することができる。中でも、アルミニウム／酸化チタン含有粒子の場合、pHが7以上であると、特にゼータ電位の絶対値が大きくなり、分散性が向上する。また、pHが13以下であれば、生産時のハンドリング性が向上する。

[0063] なお、本実施形態に係る化学機械研磨用組成物のpHは、例えば水酸化カリウム、エチレンジアミン、TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）、アンモニア等を添加することにより調整することができ、これらの1種以上を用いることができる。

[0064] 本発明において、pHは、水素イオン指数のことを指し、その値は、市販のpHメーター（例えば、株式会社堀場製作所製、卓上型pHメーター）を用いて測定することができる。

[0065] 1. 6. 用途

本実施形態に係る化学機械研磨用組成物は、上述したようにルテニウム膜含有基板のCMPにおいて、人体への毒性が強い四酸化ルテニウムの発生を抑制するとともに、ルテニウム膜含有基板を高速研磨でき、かつ、被研磨面の研磨傷を低減することができる。そのため、本実施形態に係る化学機械研磨用組成物は、次世代半導体材料であるルテニウム膜を銅膜の下地に施した

半導体基板において、ルテニウム膜含有基板を化学機械研磨するための研磨材料として好適である。

[0066] 1. 7. 化学機械研磨用組成物の調製方法

本実施形態に係る化学機械研磨用組成物は、水等の液状媒体に前述した各成分を溶解または分散させることにより調製することができる。溶解または分散させる方法は、特に制限されず、均一に溶解または分散できればどのような方法を適用してもよい。また、前述した各成分の混合順序や混合方法についても特に制限されない。

[0067] また、本実施形態に係る化学機械研磨用組成物は、濃縮タイプの原液として調製し、使用時に水等の液状媒体で希釈して使用することもできる。

[0068] 2. 研磨方法

本実施形態に係る研磨方法は、上述した化学機械研磨用組成物を用いて、半導体基板を研磨する工程を含む。上述した化学機械研磨用組成物は、ルテニウム膜含有基板を化学機械研磨する際に、人体への毒性が強い四酸化ルテニウムの発生を抑制するとともに、ルテニウム膜を高速研磨でき、かつ、被研磨面の研磨傷を低減することができる。そのため、本実施形態に係る研磨方法は、次世代半導体材料であるルテニウム膜を銅膜の下地に施した半導体基板を研磨する場合に好適である。以下、本実施形態に係る研磨方法の一具体例について、図面を用いて詳細に説明する。

[0069] 2. 1. 被処理体

図2は、本実施形態に係る研磨方法の使用に適した被処理体を模式的に示した断面図である。被処理体100は、以下の工程(1)ないし(4)を経ることにより形成される。

[0070] (1) まず、図2に示すように、基体10を用意する。基体10は、例えばシリコン基板とその上に形成された酸化シリコン膜とから構成されていてもよい。さらに、基体10には、(図示しない)トランジスタ等の機能デバイスが形成されていてもよい。次に、基体10の上に、熱酸化法を用いて絶縁膜である酸化シリコン膜12を形成する。

[0071] (2) 次いで、酸化シリコン膜 12 をパターニングする。得られたパターンをマスクとして、フォトリソグラフィ法により酸化シリコン膜 12 に配線用溝 14 を形成する。

[0072] (3) 次いで、酸化シリコン膜 12 の表面及び配線用溝 14 の内壁面にルテニウム膜 16 を形成する。ルテニウム膜 16 は、例えば、ルテニウムプレカーサを用いた化学気相成長法 (CVD) や原子層堆積法 (ALD)、またはスパッタリングなどの物理気相堆積法 (PVD) により形成することができる。

[0073] (4) 次いで、化学蒸着法または電気めっき法により、10,000~15,000 Å の銅膜 18 を堆積させる。銅膜 18 の材料としては、純度の高い銅だけでなく、銅を含有する合金を使用することもできる。銅を含有する合金中の銅含有量としては、95 質量%以上であることが好ましい。

[0074] 2. 2. 研磨方法

2. 2. 1. 第 1 研磨工程

図 3 は、第 1 研磨工程終了時での被処理体 100 を模式的に示した断面図である。図 3 に示すように、第 1 研磨工程は、銅膜用の化学機械研磨用組成物を用いてルテニウム膜 16 が露出するまで銅膜 18 を研磨する工程である。

[0075] 2. 2. 2. 第 2 研磨工程

図 4 は、第 2 研磨工程終了時での被処理体 100 を模式的に示した断面図である。図 4 に示すように、第 2 研磨工程は、上述の化学機械研磨用組成物を用いて酸化シリコン膜 12 が露出するまでルテニウム膜 16 及び銅膜 18 を研磨する工程である。第 2 研磨工程では、上述の化学機械研磨用組成物を用いるので、人体への毒性が強い四酸化ルテニウムの発生を抑制するとともに、ルテニウム膜を高速研磨でき、かつ、被研磨面の研磨傷を低減することができる。

[0076] 2. 3. 化学機械研磨装置

上述の第 1 研磨工程及び第 2 研磨工程には、例えば図 5 に示すような研磨

装置200を用いることができる。図5は、研磨装置200を模式的に示した斜視図である。上述の第1研磨工程及び第2研磨工程は、スラリー供給ノズル42からスラリー（化学機械研磨用組成物）44を供給し、かつ研磨布46が貼付されたターンテーブル48を回転させながら、半導体基板50を保持したキャリアヘッド52を当接させることにより行う。なお、図5には、水供給ノズル54およびドレッサー56も併せて示してある。

[0077] キャリアヘッド52の研磨荷重は、0.7～70psiの範囲内で選択することができ、好ましくは1.5～35psiである。また、ターンテーブル48及びキャリアヘッド52の回転数は10～400rpmの範囲内で適宜選択することができ、好ましくは30～150rpmである。スラリー供給ノズル42から供給されるスラリー（化学機械研磨用組成物）44の流量は、10～1,000mL/分の範囲内で選択することができ、好ましくは50～400mL/分である。

[0078] 市販の研磨装置としては、例えば、荏原製作所社製、型式「EPO-112」、「EPO-222」；ラップマスターSFT社製、型式「LGP-510」、「LGP-552」；アプライドマテリアル社製、型式「Mirra」、「Reflexion」；G&P TECHNOLOGY社製、型式「POLI-400L」；AMAT社製、型式「Reflexion LK」等が挙げられる。

[0079] 3. 実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、本実施例における「部」および「%」は、特に断らない限り質量基準である。

[0080] 3. 1. 砥粒の調製

<酸化チタン粒子Aの調製>

常法により硫酸チタニル溶液を加水分解し、ろ過洗浄した含水二酸化チタンケーキ（二酸化チタン水和物）35kg（TiO₂換算で10kg）に、48%水酸化ナトリウム水溶液40kgを攪拌しながら投入し、その後加熱し

て95～105℃の温度範囲で2時間攪拌した。次いで、このスラリーをろ過し、十分洗浄することにより塩基処理された二酸化チタン水和物を得た。この水和物ケーキに水を加えてスラリー化し、TiO₂換算濃度で110g/Lに調整した。このスラリーを攪拌しながら、35%塩酸を添加して、pH7.0とした。

[0081] 次いで、上記スラリーを50℃に加熱し、この温度で35%塩酸12.5kgを、攪拌しながら4分間で添加し、塩酸添加後のスラリー中における塩酸濃度が、100%HCl換算で40g/Lとなるようにした。塩酸添加速度は、TiO₂換算1kg当たり0.11kg/分とした。塩酸添加に引き続き、スラリーの加熱を行い、100℃で2時間熟成した。熟成後のスラリーに、アンモニア水を添加してpH=6.5に中和した。十分にろ過、水洗を行い、乾燥後、流体エネルギーミルで粉砕し、ルチル型酸化チタン粒子Aを得た。

[0082] <アルミニウム/酸化チタン含有粒子B, C, G～Iの調製>

上記で得られた酸化チタン粒子Aと水酸化アルミニウムを混合した粉末を100～1000℃の範囲で焼成した後に、1%水酸化ナトリウム水溶液を用いて洗浄した。次いで、水洗、乾燥、粉砕してアルミニウム/酸化チタン含有粒子を得た。この際、酸化チタン粒子Aと水酸化アルミニウムの混合割合を適宜調整し、焼成温度を100～1000℃の範囲内で適宜変更することにより、表1～表2に示すアルミニウム/酸化チタン含有粒子B, C, G～Iをそれぞれ得た。

[0083] <酸化チタン粒子Dの調製>

常法により硫酸チタニル溶液を加水分解し、ろ過洗浄した含水二酸化チタンケーキ（二酸化チタン水和物）35kg（TiO₂換算で10kg）に、48%水酸化ナトリウム水溶液40kgを攪拌しながら投入し、その後加熱して95～105℃の温度範囲で2時間攪拌した。次いで、このスラリーをろ過し、十分洗浄することにより塩基処理された二酸化チタン水和物を得た。この水和物ケーキに水を加えてスラリー化し、TiO₂換算濃度で110g/L

Lに調整した。このスラリーを攪拌しながら、35%塩酸を添加して、pH 7.0とした。

[0084] 次いで、上記スラリーを50℃に加熱し、この温度で35%塩酸9.1kgを、攪拌しながら4分間で添加し、塩酸添加後のスラリー中における塩酸濃度が、100%HC1換算で30g/Lとなるようにした。塩酸添加速度は、TiO₂換算1kg当たり0.08kg/分である。塩酸添加に引き続き、スラリーの加熱を行い、100℃で2時間熟成した。熟成後のスラリーに、アンモニア水を添加してpH=6.5に中和した。十分にろ過、水洗を行い、乾燥後、流体エネルギーミルで粉碎し、アナターゼ型酸化チタン粒子Dを得た。

[0085] <アルミニウム/酸化チタン含有粒子E, Fの調製>

常法により硫酸チタニル溶液を加水分解し、ろ過洗浄した含水二酸化チタンケーキ(二酸化チタン水和物)35kg(TiO₂換算で10kg)に、48%水酸化ナトリウム水溶液40kgを攪拌しながら投入し、その後加熱して95~105℃の温度範囲で2時間攪拌した。次いで、このスラリーをろ過し、十分洗浄することにより塩基処理された酸化チタン粒子を得た。得られた酸化チタン粒子と水酸化アルミニウムを混合した粉末を100~1000℃の範囲で焼成した後に、1%水酸化ナトリウム水溶液を用いて洗浄した。次いで、水洗、乾燥、粉碎してアルミニウム/酸化チタン含有粒子を得た。この際、酸化チタン粒子と水酸化アルミニウムの混合割合を適宜調整し、焼成温度を100~1000℃の範囲内で適宜変更することにより、表3に示すアルミニウム/酸化チタン含有粒子E, Fをそれぞれ得た。

[0086] <酸化チタン粒子Jの調製>

上記で得られた酸化チタン粒子Aをさらに550℃で焙焼し、ルチル型酸化チタン粒子Jを得た。

[0087] <シリカ粒子>

純水787.9g、26%アンモニア水786.0g、メタノール12924gの混合液に、テトラメトキシシラン1522.2g、メタノール41

3. 0 gの混合液を、液温を35℃に保ちつつ55分かけて滴下し、水とメタノールを液状媒体とするシリカゾルを得た。このシリカゾルを常圧下で5000 mLまで加熱濃縮し、シリカ粒子を得た。

[0088] <アルミナ粒子>

アルミナ粒子は、住友化学社製アドバンストアルミナシリーズAA-04を使用した。

[0089] 3. 2. 砥粒の物性評価

3. 2. 1. 砥粒のX線回折強度測定

上記で得られた砥粒の粉末X線回折パターンにおける回折強度が最大となるピーク部分の半値幅は以下の条件で測定した。

(測定条件)

- ・装置：全自動水平型多目的X線回折装置SmartLab（リガク社製）
- ・X線源：3kw（水冷）
- ・測定方法：ガラス試料板を用いた粉末法
- ・スリット：PB中分解能
- ・測定範囲：15～120deg
- ・ステップ：0.05deg
- ・スキャンスピード：0.5deg/min（連続）

[0090] 3. 2. 2. アルミニウム／酸化チタン含有粒子のTi／Alモル比分析

上記で得られたアルミニウム／酸化チタン含有粒子を希フッ化水素酸に溶解させて、ICP-MS（パーキンエルマー製、型番「ELAN DRC PLUS」）にてチタン（Ti）とアルミニウム（Al）の含有量を測定し、モル比（ M_{Ti}/M_{Al} ）を算出した。

[0091] 3. 2. 3. 砥粒の長径（Rmax）及び短径（Rmin）の測定

上記で得られた砥粒を乾燥させて透過型電子顕微鏡により観察した。上記で示した判断手法により、50個の砥粒の長径（Rmax）と短径（Rmin）を測定し、長径（Rmax）と短径（Rmin）の平均値を算出した後、長径と短径との比率（ R_{max}/R_{min} ）を計算して求めた。

[0092] 3. 3. 化学機械研磨用組成物の調製

上記で作製等した砥粒の所定量を容量1 Lのポリエチレン製の瓶に添加し、その後表1又は表2に示す組成となるように各成分を添加し、さらに必要に応じてアンモニアを加えて表1又は表2に示すpHとなるように調整し、全成分の合計量が100質量部となるように純水で調整することにより、各実施例及び各比較例の化学機械研磨用組成物を調製した。

[0093] 3. 4. 評価方法

3. 4. 1. 研磨速度評価

上記で得られた化学機械研磨用組成物を用いて、直径8インチのルテニウム膜50 nm付きウェハを被研磨体として、下記の研磨条件で30秒の化学機械研磨試験を行った。

[0094] <研磨条件>

- ・ 研磨装置：G & P TECHNOLOGY社製、型式「POLI-400L」
- ・ 研磨パッド：富士紡績社製、「多硬質ポリウレタン製パッド；H800-type 1 (3-1S) 775」
- ・ 化学機械研磨用組成物供給速度：100 mL / 分
- ・ 定盤回転数：100 rpm
- ・ ヘッド回転数：90 rpm
- ・ ヘッド押し付け圧：2 psi
- ・ 研磨速度 (Å / 分) = (研磨前の膜の厚さ - 研磨後の膜の厚さ) / 研磨時間

[0095] なお、ルテニウム膜の厚さは、抵抗率測定機 (NPS社製、型式「Σ-5」) により直流4探針法で抵抗を測定し、このシート抵抗値とルテニウムの体積抵抗率から下記式によって算出した。

$$\text{膜の厚さ (Å)} = [\text{ルテニウム膜の体積抵抗率 (Ω} \cdot \text{m)} \div \text{シート抵抗値 (Ω)}] \times 10^{10}$$

[0096] 研磨速度の評価基準は下記の通りである。ルテニウム膜の研磨速度及びそ

の評価結果を表1～表3に併せて示す。

(評価基準)

・研磨速度が300 Å/分以上である場合、研磨速度が大きいため、実際の半導体研磨において他材料膜の研磨との速度バランスが容易に確保でき、実用的であるから良好と判断し「A」と表記した。

・研磨速度が300 Å/分未満である場合、研磨速度が小さいため、実用困難であり不良と判断し「B」と表記した。

[0097] 3. 4. 2. 欠陥評価

被研磨体である直径12インチのルテニウム膜付きウェハを、下記条件で1分間研磨を行った。

<研磨条件>

・研磨装置：AMAT社製、型式「Reflexion LK」

・研磨パッド：富士紡績社製、「多硬質ポリウレタン製パッド；H800-type 1 (3-1S) 775」

・化学機械研磨用組成物供給速度：300 mL/分

・定盤回転数：100 rpm

・ヘッド回転数：90 rpm

・ヘッド押し付け圧：2 psi

[0098] 上記で研磨が行われたルテニウム膜付きウェハについて、欠陥検査装置（ケーエルエー・テンコール社製、型式「Surfscan SP1」）を用いて、90 nm以上の大きさの欠陥総数をカウントした。評価基準は以下の通りである。ウェハ当たりの欠陥総数及びその評価結果を表1～表3に併せて示す。

(評価基準)

・ウェハ当たりの欠陥総数が500個未満である場合を良好と判断し、表中に「A」と記載した。

・ウェハ当たりの欠陥総数が500個以上である場合を不良と判断し、表中に「B」と記載した。

[0099] 3. 4. 3. 化学機械研磨用組成物の起泡試験

表1～表3に記載の化学機械研磨用組成物を5 mL、透明プラスチック容器に（アズワン製、10 mL スチロール棒瓶）入れ、蓋をして密閉し、一日静置させた。一日後に、容器壁面に付着した起泡の数をカウントした。化学機械研磨用組成物の起泡試験の評価基準は下記の通りである。起泡の個数及びその評価結果を表1～表3に併せて示す。

（評価基準）

- ・起泡数が3個未満である場合、ガス発生が少ないため、実用的であるから良好と判断し「A」と表記した。
- ・起泡数が3個以上である場合、ガス発生が多いため、実用的でないから不良と判断し「B」と表記した。

[0100] 3. 4. 4. 腐食評価

上記ルテニウム膜50 nm付きウエハを1 cm×1 cmにカットし、金属ウエハ試験片とした。この試験片について、走査型電子顕微鏡により倍率50,000倍にて予め表面を観察しておいた。次いで、各実施例及び各比較例の化学機械研磨用組成物50 mLをそれぞれポリエチレン容器に入れて25℃に保ち、金属ウエハ試験片（1 cm×1 cm）を60分間浸漬し、流水で10秒間洗浄し乾燥させた後、走査型電子顕微鏡により倍率50,000倍にて表面の腐食状態を観察し、以下の基準で評価した。その評価結果を表1～表3に併せて示す。

（評価基準）

- ・A：浸漬前と比較して腐食による表面の形状変化が認められなかった。
- ・B：浸漬前と比較して腐食している箇所と腐食していない箇所とが混在していた。
- ・C：浸漬前と比較して全面が腐食していた。

[0101] 3. 5. 評価結果

表1～表3に、各実施例及び各比較例の化学機械研磨用組成物の組成並びに各評価結果を示す。

[0102] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	
化学機械研用組成物	種類	酸化チタンA	酸化チタンB	酸化チタンC	酸化チタンD	酸化チタンB	酸化チタンB	酸化チタンB	酸化チタンB	酸化チタンB	酸化チタンB	
	含有量(質量部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	半値幅(°)	0.4	0.6	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
	M_{Ti}/M_{Al}	-	20	55	-	20	20	20	20	20	20	
	R_{max}/R_{min}	3.8	3.3	3.5	1.1	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	
	種類	ステアリン酸	ステアリン酸	ステアリン酸	ステアリン酸	ラウリン酸	ミスチン酸	トデシルベンゼンスルホン酸アンモニウムモニウム	アルギニルニコルハク酸シカリウム	ラウリン酸	ラウリン酸	ステアリン酸
	含有量(質量部)	0.01	0.01	0.01	0.005	0.02	0.03	0.005	0.005	0.1	0.01	
	種類	過酸化水素	過酸化水素	過酸化水素	過酸化水素	過酸化水素	過酸化水素	過酸化水素	過酸化水素	過酸化水素	過酸化水素	
	含有量(質量部)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ベンゾトリアゾール	
含有量(質量部)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05		
液状媒体	純水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	
pH	9.8	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
研磨速度	Ru研磨速度(A/分)	380	420	428	320	420	420	314	316	361	415	
評価	評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
欠陥評価	個数	121	245	210	75	281	251	261	277	254	313	
起泡試験	評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
腐食評価	個数	30	0	1	30	0	0	0	0	0	1	
	評価	B	A	A	B	A	A	A	A	A	A	
	評価	B	B	B	B	B	B	B	B	B	A	

[0103]

[表2]

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
(A)酸化チタン含有粒子	種類	酸化チタンB	酸化チタンB	酸化チタンB	酸化チタンB	酸化チタンB	酸化チタンG	酸化チタンH	酸化チタンI	酸化チタンJ
	含有量(質量部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	半値幅(°)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5
	M _{Ti} /M _{Al}	20	20	20	20	20	7	26	60	-
(B)有機酸	R _{max} /R _{min}	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.4	3.2	3.8	1.5
	種類	ステアリン酸	ステアリン酸	ステアリン酸	ステアリン酸	ステアリン酸	ステアリン酸	ステアリン酸	ステアリン酸	ステアリン酸
(C)酸化剤	含有量(質量部)	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
	種類	過酸化水素	過酸化水素	過酸化水素	過ヨウ素酸 カリウム	次亜塩素酸 カリウム	過酸化水素	過酸化水素	過酸化水素	過酸化水素
その他の添加剤	含有量(質量部)	1	1	1	0.02	0.02	1	1	1	1
	種類	アセチルアセチル系、ニオン性界面活性剤	ホリアクリル酸(分子量50,000)	ホリビニルピロトロン(K30)	-	-	-	-	-	-
液状媒体	含有量(質量部)	0.05	0.03	0.05	-	-	-	-	-	-
	純水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
pH		10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
研磨速度	Ru研磨速度(Å/分)	392	374	362	321	302	310	432	420	364
	評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A
欠陥評価	個数	324	327	339	237	386	320	243	232	99
	評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A
起泡試験	個数	0	0	0	0	1	0	0	2	30
	評価	A	A	A	A	A	A	A	A	B
腐食評価	評価	A	A	A	B	B	B	B	B	B

[0104]

[表3]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
化学機械研磨用組成物	種類	酸化チタンA	シリカ	アルミナ	酸化チタンE	酸化チタンF	酸化チタンA	酸化チタンA
	含有量(質量部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	半値幅(°)	0.4	-	0.6	2.1	1.4	0.4	0.4
	M _{Ti} /M _{Al}	-	-	-	22	51	-	-
	R _{max} /R _{min}	3.8	1.2	1.2	5.1	5.2	3.8	3.8
	種類	-	ステアリン酸	ステアリン酸	ステアリン酸	ステアリン酸	-	-
	含有量(質量部)	-	0.01	0.01	0.01	0.01	-	-
	種類	過酸化水素	過酸化水素	過酸化水素	過酸化水素	過酸化水素	過酸化水素	過酸化水素
	含有量(質量部)	1	1	1	1	1	1	1
	種類	-	-	-	-	-	硝酸	硫酸
含有量(質量部)	-	-	-	-	-	0.05	0.05	
純水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	
pH	9.8	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.0	
評価項目	研磨速度	Ru研磨速度(A/分)	60	40	257	145	311	290
	評価	B	B	B	B	B	A	A
	欠陥評価	個数	790	1762	179	712	540	729
	評価	B	A	B	A	B	B	B
	起泡試験	個数	12	0	4	4	30	30
	評価	B	A	A	B	B	B	B
腐食評価	評価	B	B	B	B	C	C	

[0105] 表1～表3中の各成分は、それぞれ下記の商品又は試薬を用いた。

<砥粒>

- ・酸化チタン粒子A～J：上記で作製した酸化チタン粒子A～J

- ・シリカ：上記で作製したシリカ粒子
- ・アルミナ：住友化学社製、アドバンストアルミナシリーズ商品名「AA-04」

<有機酸>

- ・ステアリン酸：和光純薬工業株式会社製、商品名「ステアリン酸」
- ・ラウリン酸：和光純薬工業株式会社製、商品名「ラウリン酸」
- ・ミリスチン酸：和光純薬工業株式会社製、商品名「ミリスチン酸」
- ・ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム：東京化成工業株式会社株式会社製、商品名「Sodium Dodecyl benzenesulfonate」
- ・アルケニルコハク酸ジカリウム：花王株式会社製、商品名「ラテムル ASK」

<酸化剤>

- ・過酸化水素：和光純薬工業株式会社製、商品名「過酸化水素」
- ・過ヨウ素酸カリウム：和光純薬工業株式会社製、商品名「過よう素酸カリウム」
- ・次亜塩素酸カリウム：関東化学株式会社製、商品名「次亜塩素酸カリウム溶液」

<その他の添加剤>

- ・ベンゾトリアゾール：和光純薬工業株式会社製、商品名「1H-ベンゾトリアゾール」、含窒素複素環化合物
- ・アセチレンジオール系ノニオン性界面活性剤：日信化学工業株式会社製、商品名「サーフィノール485」、界面活性剤
- ・ポリアクリル酸：東亜合成株式会社製、商品名「ジュリマーAC-10L」、重量平均分子量 (Mw) = 50,000
- ・ポリビニルピロリドン (K30)：株式会社日本触媒製、商品名「ポリビニルピロリドン K-30」、水溶性高分子

[0106] 実施例1～19では、粉末X線回折パターンにおける回折強度が最大とな

るピーク部分の半値幅が 1° 未満の酸化チタン含有粒子及び有機酸を含有する化学機械研磨用組成物を用いることで、ルテニウム膜を高速研磨でき、かつ、被研磨面の研磨傷を低減できることがわかった。

[0107] 比較例1は、粉末X線回折パターンにおける回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が 1° 未満の酸化チタン粒子Aを含有し、有機酸を含有しない化学機械研磨用組成物を使用した例である。この場合には、有機酸を含有しないため、ルテニウム膜を高速研磨できず、また欠陥評価では、被研磨面の表面に多数の欠陥が認められた。

[0108] 比較例2は、シリカ粒子及び有機酸（ステアリン酸）を含有する化学機械研磨用組成物を使用した例である。この場合には、シリカ粒子の機械的研磨力が低すぎるため、ルテニウム膜を高速研磨することができなかった。

[0109] 比較例3は、粉末X線回折パターンにおける回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が 1° 未満のアルミナ粒子及び有機酸（ステアリン酸）を含有する化学機械研磨用組成物を使用した例である。この場合には、アルミナ粒子の機械的研磨力が低すぎるため、ルテニウム膜を高速研磨することができず、また欠陥評価では、被研磨面の表面に多数の欠陥が認められた。

[0110] 比較例4は、粉末X線回折パターンにおける回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が 2.1° のアルミニウム／酸化チタン含有粒子E及び有機酸（ステアリン酸）を含有する化学機械研磨用組成物を使用した例である。この場合には、アルミニウム／酸化チタン含有粒子Eの硬度が低くなり、機械的研磨力が低すぎるため、ルテニウム膜を高速研磨することができなかった。

[0111] 比較例5は、粉末X線回折パターンにおける回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が 1.4° のアルミニウム／酸化チタン含有粒子F及び有機酸（ステアリン酸）を含有する化学機械研磨用組成物を使用した例である。この場合には、アルミニウム／酸化チタン含有粒子Fの硬度がやや低くなったために、ルテニウム膜を高速研磨することができず、また欠陥評価では、被研磨面の表面に多数の欠陥が認められた。

[0112] 比較例 6 及び比較例 7 は、粉末 X 線回折パターンにおける回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が 1° 未満の酸化チタン粒子 A と、有機酸の代わりに硝酸、硫酸をそれぞれ使用した例である。この場合には、硝酸や硫酸によるエッチング作用によって、被研磨面の表面に多数の欠陥が認められた。

[0113] 以上の結果から、本発明に係る化学機械研磨用組成物によれば、半導体基板（特にルテニウム膜含有基板）を高速研磨でき、かつ、被研磨面の研磨傷を低減できることがわかった。

[0114] 本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。例えば、本発明は、実施形態で説明した構成と実質的に同一の構成（例えば、機能、方法および結果が同一の構成、あるいは目的および効果が同一の構成）を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成の本質的でない部分を置き換えた構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成または同一の目的を達成することができる構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成に公知技術を付加した構成を含む。

符号の説明

[0115] 1…酸化チタン含有粒子、10…基体、12…酸化シリコン膜、14…配線用溝、16…ルテニウム膜、18…銅膜、42…スラリー供給ノズル、44…スラリー（化学機械研磨用組成物）、46…研磨布、48…ターンテーブル、50…半導体基板、52…キャリアーヘッド、54…水供給ノズル、56…ドレッサー、100…被処理体、200…研磨装置

請求の範囲

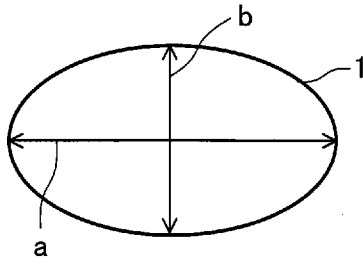
- [請求項1] (A) 酸化チタン含有粒子と、
(B) 有機酸と、
を含有し、
前記 (A) 酸化チタン含有粒子が、粉末X線回折パターンにおける回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が 1° 未満のものである、
化学機械研磨用組成物。
- [請求項2] 前記 (A) 酸化チタン含有粒子がアルミニウムをさらに含有し、
前記 (A) 酸化チタン含有粒子における、チタンのモル数を M_{Ti} 、
アルミニウムのモル数を M_{Al} としたときに、 M_{Ti}/M_{Al} の値が6
～70である、請求項1に記載の化学機械研磨用組成物。
- [請求項3] 前記 (A) 酸化チタン含有粒子の長径 (R_{max}) と短径 (R_{min}) との比率 (R_{max}/R_{min}) が1.1～4.0である、請求項1または請求項2に記載の化学機械研磨用組成物。
- [請求項4] さらに、化学機械研磨用組成物の全質量に対して、(C) 酸化剤を0.001質量%以上5質量%以下含有する、請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の化学機械研磨用組成物。
- [請求項5] 前記 (C) 酸化剤が、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸カリウムおよび過酸化水素から選択される少なくとも1種である、請求項4に記載の化学機械研磨用組成物。
- [請求項6] 化学機械研磨用組成物の全質量に対して、前記 (A) 酸化チタン含有粒子の含有量が0.1質量%以上10質量%以下である、請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の化学機械研磨用組成物。
- [請求項7] pHが7以上13以下である、請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の化学機械研磨用組成物。
- [請求項8] ルテニウム膜を含む半導体基板を研磨するために用いられる、請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載の化学機械研磨用組成物。
- [請求項9] 請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載の化学機械研磨用組

成物を用いて半導体基板を研磨する工程を含む、研磨方法。

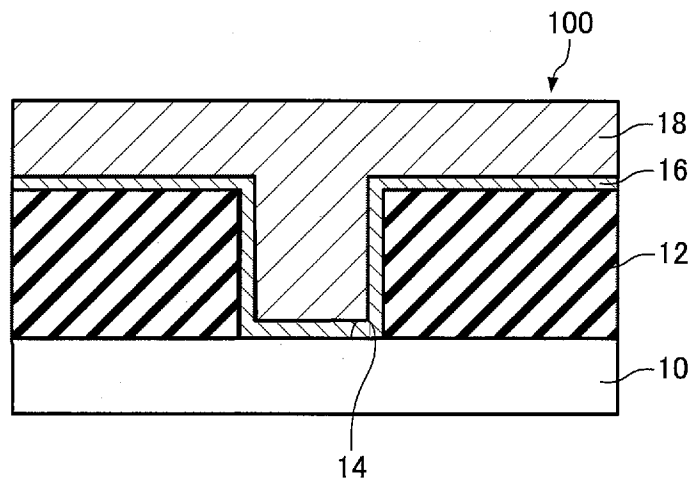
[請求項10] 前記半導体基板がルテニウム膜を含む、請求項9に記載の研磨方法

。

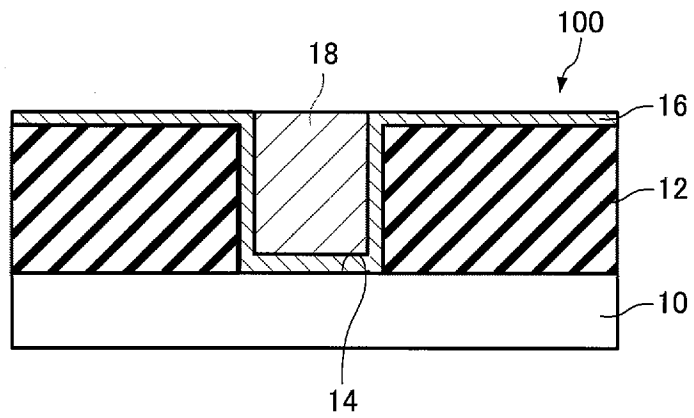
[図1]



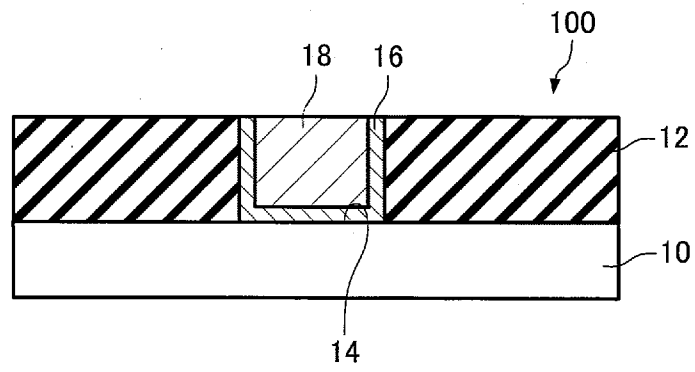
[図2]



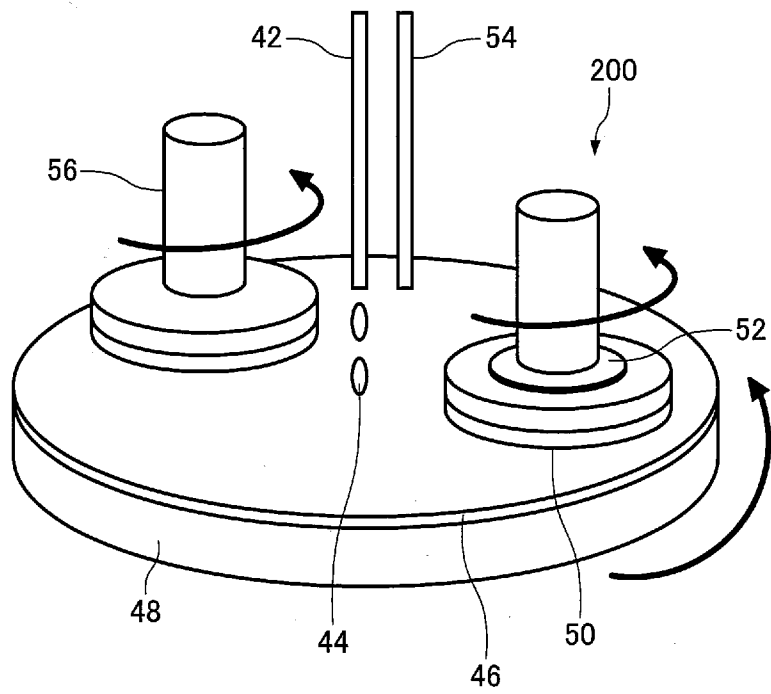
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/002526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01L21/304 (2006.01) i, B24B37/00 (2012.01) i, C09K3/14 (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)

Int.Cl. H01L21/304, B24B37/00, C09K3/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2015-168818 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 28 September 2015, paragraphs [0009]-[0068] & US 2017/0096584 A1, paragraphs [0040]-[0125] & WO 2015/136832 A1 & TW 201546251 A & CN 106103637 A & KR 10-2016-0131006 A	1, 2, 4-6, 9 3, 7, 8, 10
Y	JP 2009-206240 A (JSR CORPORATION) 10 September 2009, paragraph [0012] (Family: none)	3

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of 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
14 March 2019 (14.03.2019)

Date of mailing of the international search report
26 March 2019 (26.03.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/002526

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2016/140246 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 09 September 2016, paragraphs [0035]-[0056] & TW 201641660 A	7, 8, 10
Y	JP 2009-10031 A (FUJIFILM CORP.) 15 January 2009, paragraphs [0016], [0094] & US 2009/0004863 A1, paragraph [0024], table 4 & CN 101333417 A & KR 10-2008-0114593 A & TW 200910442 A	7, 8, 10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H01L21/304(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, C09K3/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H01L21/304, B24B37/00, C09K3/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2015-168818 A（信越化学工業株式会社） 2015.09.28, 段落[0009]-[0068] & US 2017/0096584 A1, paragraphs [0040]-[0125] & WO 2015/136832 A1 & TW 201546251 A & CN 106103637 A & KR 10-2016-0131006 A	1, 2, 4-6, 9 3, 7, 8, 10
Y	JP 2009-206240 A（J S R株式会社） 2009.09.10, 段落[0012]（ファミリーなし）	3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 14.03.2019	国際調査報告の発送日 26.03.2019
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 井上 和俊 電話番号 03-3581-1101 内線 3559	50	3455
--	---	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2016/140246 A1 (日立化成株式会社) 2016.09.09, 段落[0035]-[0056] & TW 201641660 A	7, 8, 10
Y	JP 2009-10031 A (富士フイルム株式会社) 2009.01.15, 段落[0016], [0094] & US 2009/0004863 A1, paragraph [0024], TABLE 4 & CN 101333417 A & KR 10-2008-0114593 A & TW 200910442 A	7, 8, 10