

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4151178号  
(P4151178)

(45) 発行日 平成20年9月17日(2008.9.17)

(24) 登録日 平成20年7月11日(2008.7.11)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>C09K</b>	<b>3/14</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K	3/14	550D
<b>B24B</b>	<b>37/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K	3/14	550C
<b>H01L</b>	<b>21/304</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K	3/14	550Z
			B24B	37/00	H
			H01L	21/304	622D

請求項の数 11 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平11-331504  
 (22) 出願日 平成11年11月22日(1999.11.22)  
 (65) 公開番号 特開2001-152135(P2001-152135A)  
 (43) 公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)  
 審査請求日 平成17年11月30日(2005.11.30)

(73) 特許権者 000004178  
 J S R株式会社  
 東京都中央区築地五丁目6番10号  
 (74) 代理人 100094190  
 弁理士 小島 清路  
 (72) 発明者 西元 和男  
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ  
 エイエスアール株式会社内  
 (72) 発明者 服部 雅幸  
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ  
 エイエスアール株式会社内  
 (72) 発明者 川橋 信夫  
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ  
 エイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学機械研磨用水系分散体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重合体粒子の水系分散体Aと無機粒子の水系分散体Bとを、上記重合体粒子のゼータ電位と上記無機粒子のゼータ電位とが同符号となるpH域で混合して、上記重合体粒子及び上記無機粒子を含有する水系分散体Cを調製した後、

上記水系分散体CのpHを、上記重合体粒子のゼータ電位と上記無機粒子のゼータ電位とが逆符号となるように変化させ、上記重合体粒子と上記無機粒子とからなる複合粒子を形成することを特徴とする化学機械研磨用水系分散体の製造方法。

【請求項2】

アルカリにより、上記水系分散体A及び上記水系分散体BのpHを、それぞれ上記重合体粒子のゼータ電位と上記無機粒子のゼータ電位とが同符号となるpHとしてから、上記水系分散体A及び上記水系分散体Bを混合して上記水系分散体Cとし、

その後、酸により、上記水系分散体CのpHを、上記重合体粒子のゼータ電位と上記無機粒子のゼータ電位とが逆符号となるように変化させる請求項1記載の化学機械研磨用水系分散体の製造方法。

【請求項3】

酸により、上記水系分散体A及び上記水系分散体BのpHを、それぞれ上記重合体粒子のゼータ電位と上記無機粒子のゼータ電位とが同符号となるpHとしてから、上記水系分散体A及び上記水系分散体Bを混合して上記水系分散体Cとし、

その後、アルカリにより、上記水系分散体CのpHを、上記重合体粒子のゼータ電位と

上記無機粒子のゼータ電位とが逆符号となるように変化させる請求項 1 記載の化学機械研磨用水系分散体の製造方法。

【請求項 4】

上記無機粒子がアルミナ、チタニア及びセリアのうちの少なくとも 1 種である請求項 1 乃至 3 のうちのいずれか 1 項に記載の化学機械研磨用水系分散体の製造方法。

【請求項 5】

上記重合体粒子が、カルボキシル基、その陰イオン、スルホン酸基及びその陰イオンのうちの少なくとも 1 種を有する請求項 4 記載の化学機械研磨用水系分散体の製造方法。

【請求項 6】

上記重合体粒子に、陰性界面活性剤及び陰性水溶性高分子のうちの少なくとも一方の少なくとも 1 種が吸着又は化学結合している請求項 4 記載の化学機械研磨用水系分散体の製造方法。

10

【請求項 7】

上記無機粒子がシリカ及びジルコニアのうちの少なくとも一方である請求項 1 乃至 3 のうちのいずれか 1 項に記載の化学機械研磨用水系分散体の製造方法。

【請求項 8】

上記重合体粒子が、アミノ基及びその陽イオンのうちの少なくとも一方を有する請求項 7 記載の化学機械研磨用水系分散体の製造方法。

【請求項 9】

上記重合体粒子に、陽性界面活性剤及び陽性水溶性高分子のうちの少なくとも一方の少なくとも 1 種が吸着又は化学結合している請求項 7 記載の化学機械研磨用水系分散体の製造方法。

20

【請求項 10】

上記複合粒子は、上記重合体粒子の表面積の少なくとも 5 % に上記無機粒子が付着し、形成されている請求項 1 乃至 9 のうちのいずれか 1 項に記載の化学機械研磨用水系分散体の製造方法。

【請求項 11】

上記複合粒子の平均粒子径が  $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  であり、該複合粒子の少なくとも 80 % が平均粒子径の  $\pm 30\%$  以内の粒子径を有する請求項 1 乃至 10 のうちのいずれか 1 項に記載の化学機械研磨用水系分散体の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化学機械研磨用水系分散体の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、ゼータ電位が同符号である重合体粒子と無機粒子とを含有する水系分散体において、これら粒子のゼータ電位が逆符号となるように pH を変化させ、複合粒子を形成させることにより、半導体装置の被加工膜等の化学機械研磨（以下、「CMP」ということもある。）において有用な水系分散体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体装置における素子表面及び層間絶縁膜等の CMP に用いられる研磨剤として、従来より、コロイダルシリカ及びコロイダルアルミナ等の無機粒子を含む水系分散体が多用されている。しかし、この無機粒子を含む水系分散体は、分散安定性が低く、凝集し易いため、凝集塊によって被研磨面に欠陥（以下、「スクラッチ」という。）が発生し、これが歩留まり低下の原因になっている。この問題を解決するため、1 水系分散体に界面活性剤を配合する、2 ホモジナイザ等により均一に分散させる、及び 3 フィルタによって凝集塊を除去する等、各種の方法が提案されている。しかし、これらは研磨剤そのものの改良ではないうえ、研磨速度の低下、金属イオンによる被研磨面の汚損等、新たな問題が生ずることもある。

40

【0003】

50

また、近年、超LSIの性能向上を目的とした層間絶縁膜の低誘電率化が注目されている。この低誘電率化のため、誘電率の高いSiO<sub>2</sub>膜に代わるものとして、フッ素添加SiO<sub>2</sub>(誘電率;約3.3~3.5)、ポリイミド系樹脂(誘電率;約2.4~3.6、日立化成工業株式会社製、商品名「PIQ」、Allied Signal社製、商品名「FLARE」等)、ベンゾシクロブテン(誘電率;約2.7、Dow Chemical社製、商品名「BCB」等)、水素含有SOG(誘電率;約2.5~3.5)及び有機SOG(誘電率;約2.9、日立化成工業株式会社製、商品名「HSGR7」等)などからなる層間絶縁膜が開発されている。しかし、これらの絶縁膜はSiO<sub>2</sub>膜に比べて機械的強度が小さく、柔らかくて脆いため、従来の無機粒子を含有する水系分散体では、スクラッチの発生等により配線の断線が生じ、更なる歩留まりの低下を招くことがある。

10

#### 【0004】

更に、特開平7-86216号公報には、無機粒子ではなく、有機高分子化合物等を主成分とする研磨粒子を含む研磨剤により半導体装置の被加工膜を研磨する方法が開示されている。この方法によれば、研磨後、被研磨面に残留する研磨粒子を燃焼させ、除去することができ、残留する粒子による半導体装置等、製品の不良の発生を抑えることができる。しかし、有機高分子化合物からなる粒子は、シリカ、アルミナ等の無機粒子に比べて硬度が低いため、研磨速度を十分に大きくすることができないとの問題がある。

#### 【0005】

また、特公平6-40951号公報には、ゼータ電位が逆符号である粒子を混合することにより複合粒子を製造する方法が開示されている。しかし、この方法では、各粒子のゼータ電位が逆符号であるため、混合の速度をコントロールする必要があり、この速度によっては大きな凝集塊が発生し、製品の歩留まり低下の原因になることがある。

20

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の従来の問題を解決するものであり、重合体粒子の表面に無機粒子が付着し、特に、複数の無機粒子からなる被覆層が形成され、その表面が十分な強度及び硬度を有し、耐熱性に優れ、また、適度に柔軟であって、研磨速度を大きくすることができるとともに、スクラッチ及び断線等の発生も抑えられる特定の複合粒子を含有する化学機械研磨用水系分散体の製造方法を提供することを目的とする。更に、層間絶縁膜が強度の小さいものであっても、スクラッチ及び断線等を生ずることのない化学機械研磨用水系分散体の製造方法を提供することを目的とする。

30

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

請求項1は、重合体粒子の水系分散体Aと無機粒子の水系分散体Bとを、上記重合体粒子のゼータ電位と上記無機粒子のゼータ電位とが同符号となるpH域で混合して、上記重合体粒子及び上記無機粒子を含有する水系分散体Cを調製した後、

上記水系分散体CのpHを、上記重合体粒子のゼータ電位と上記無機粒子のゼータ電位とが逆符号となるように変化させ、上記重合体粒子と上記無機粒子とからなる複合粒子を形成することを特徴とする。

#### 【0008】

上記「重合体粒子」としては、(1)ポリスチレン及びスチレン系共重合体、(2)ポリメチルメタクリレート等の(メタ)アクリル樹脂及びアクリル系共重合体、(3)ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、飽和ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、フェノキシ樹脂、並びに(4)ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン等のポリオレフィン及びオレフィン系共重合体などの熱可塑性樹脂からなる重合体粒子を使用することができる。

40

#### 【0009】

更に、この重合体粒子として、スチレン、メチルメタクリレート等と、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等とを共重合させて得られる、架橋構造を有する重合体からなるものを使用することもできる。この架橋の程度によって重合体粒子の硬度

50

を調整することができる。また、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂からなる重合体粒子を用いることもできる。

【0010】

これら複合粒子の形成に用いられる重合体粒子の形状は球状であることが好ましい。この球状とは、鋭角部分を有さない略球形のものをも意味し、必ずしも真球に近いものである必要はない。球状の重合体粒子を用いることにより、形成される複合粒子も球状となり、十分な速度で研磨することができるとともに、被研磨面におけるスクラッチ及び断線等の発生も抑えられる。

【0011】

上記「無機粒子」としては、アルミナ、チタニア、セリア、シリカ、ジルコニア、酸化鉄及び酸化マンガング等、ケイ素或いは金属元素の酸化物からなる無機粒子を使用することができる。

これら重合体粒子及び無機粒子は、それぞれ1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用することもできる。

【0012】

重合体粒子の上記「ゼータ電位」は、全pH域、或いは低pH域を除く広範な領域に渡って負であることが多いが、特定の官能基を有する重合体粒子とすることによって、より確実に負のゼータ電位を有する重合体粒子とすることができる。また、官能基の種類によっては、特定のpH域において正のゼータ電位を有する重合体粒子とすることもできる。更に、重合体粒子に、イオン性の界面活性剤及び水溶性高分子を吸着させることによっても、そのゼータ電位を制御することができる。

【0013】

一方、無機粒子のゼータ電位はpH依存性が高く、この電位が0となる等電点を有し、その前後のpH域でゼータ電位の符号が逆転する。

従って、特定の重合体粒子と無機粒子とを組み合わせ、これら粒子のゼータ電位が同符号となるpH域で水系分散体を調製した後、ゼータ電位が逆符号となるpH域に変化させることにより、重合体粒子の表面の少なくとも一部に無機粒子が静電力により付着してなる複合粒子を形成することができる。尚、多数の無機粒子が付着し、被覆層が形成された複合粒子であればより好ましい。

【0014】

請求項4記載の発明では、無機粒子として、アルミナ粒子、チタニア粒子及びセリア粒子のうちの少なくとも1種が用いられる。また、請求項5記載の発明では、特定の官能基又はその陰イオンによって、ゼータ電位がほぼ全pH域において負となるように調整された重合体粒子が使用される。そして、pHを変化させることにより、複合粒子を容易に形成させることができる。

【0015】

ゼータ電位がほぼ全pH域において負になるように調整された重合体粒子としては、分子鎖に、カルボキシル基、その陰イオン、スルホン酸基及びその陰イオンのうちの少なくとも1種が導入された重合体からなるものを使用することができる。これらの官能基及び陰イオンは、全単量体を100重量部(以下、「部」と略記する。)とした場合に、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、フマル酸及びマレイン酸等の単量体を0.01~50部、好ましくは0.1~30部使用することにより重合体に導入することができる。また、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の重合開始剤を、単量体100部に対し、0.01~30部、好ましくは0.1~20部用いることにより導入することもできる。

【0016】

このCMP用水系分散体は、無機粒子の等電点よりもアルカリ側の領域、即ち、無機粒子のゼータ電位が負となるpH域で、重合体粒子と無機粒子とを混合した後、pHを無機粒子の等電点より酸性側に変化させ、無機粒子のゼータ電位を正とすることにより製造する

10

20

30

40

50

ことができる。重合体粒子と無機粒子とを混合する際のpH域は、アルミナ粒子及びセリア粒子の場合はpH9以上、好ましくは10~12であり、チタニア粒子の場合はpH7以上、好ましくは8~12である。

【0017】

また、使用時のpHは、無機粒子の等電点未満の、より低い領域とすることが好ましい。このような低pH域であれば、無機粒子のゼータ電位が正の側で大きくなり、重合体粒子の表面に無機粒子がより強固に付着し、研磨時、複合粒子に相当に大きな剪断応力が加わった場合にも、無機粒子が重合体粒子から容易に脱落することがない。尚、無機粒子の等電点よりアルカリ側で使用した場合は、無機粒子のゼータ電位が負のままであり、所要の複合粒子を形成することができない。

10

【0018】

一方、ゼータ電位がより確実に負となるように調整された重合体粒子は、pHの低下とともにゼータ電位が高くなる(負の側で絶対値が小さくなる。)。そのため、あまりにpHが低い領域は好ましくなく、pHは2以上、更には3以上であることが好ましい。以上のような観点から、この水系分散体のpHは、無機粒子としてアルミナ粒子を使用する場合は2~9、特に3~8、更には3~7であることがより好ましい。また、無機粒子としてチタニアを使用する場合は2~6、特に3~5であることがより好ましい。

【0019】

請求項6記載の発明では、陰性界面活性剤及び陰性水溶性高分子のうちの少なくとも一方が吸着又は化学結合し、そのゼータ電位が負となるように調整された重合体粒子が使用される。そして、pHを変化させることにより、複合粒子を容易に形成させることができる。

20

【0020】

陰性界面活性剤としては、高級アルコール硫酸エステルアルカリ金属塩、アルキルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸アルカリ金属塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸アルカリ金属塩及びポリオキシエチレンアルキル(又はアルキルフェニルエーテル)の硫酸エステル塩等の他、反応性乳化剤などを使用することができる。

【0021】

また、陰性水溶性高分子としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリメチルメタクリル酸、ポリマレイン酸、カルボキシル基などの酸性基を有する飽和又は不飽和ポリカルボン酸、並びにリン酸基及びスルホン酸基等を有する水溶性高分子などが挙げられる。これらの陰性水溶性高分子の分子量は10~100000、特に100~50000であることが好ましい。

30

陰性界面活性剤及び/又は陰性水溶性高分子の配合量は、重合体粒子に対して0.01~50重量%、特に0.05~40重量%、更には0.1~30重量%とすることが好ましい。

【0022】

陰性界面活性剤及び陰性水溶性高分子は、これらを重合体粒子の調製時に使用し、予め吸着又は化学結合させてもよいし、重合体粒子を調製した後、この重合体粒子と、陰性界面活性剤及び/又は陰性水溶性高分子とを混合し、攪拌することにより吸着又は化学結合させてもよい。

40

更に、このようにして調製された複合粒子を含有するCMP用水系分散体の製造は請求項4乃至5記載の発明の場合と同様にして行うことができる。

【0023】

請求項7記載の発明では、無機粒子として、シリカ粒子及びジルコニア粒子のうちの少なくとも一方が用いられる。また、請求項8記載の発明では、特定の官能基又はその陽イオンによって、特定のpH域においてゼータ電位が正となるように調整された重合体粒子が使用される。そして、pHを変化させることにより、複合粒子を容易に形成させることができる。

50

## 【0024】

ゼータ電位が正に調整された重合体粒子としては、分子鎖に、アミノ基及びその陽イオンのうちの少なくとも一方が導入された重合体からなるものを使用することができる。これらの官能基及び陽イオンは、全単量体を100部とした場合に、(メタ)アクリルジメチルアミノエチル、(メタ)アクリルジエチルアミノエチル等の単量体を0.01~50部、好ましくは0.1~30部使用することにより重合体に導入することができる。また、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩等の重合開始剤を、単量体100部に対し、0.01~30部、好ましくは0.1~20部用いることにより導入することもできる。

## 【0025】

このCMP用水系分散体は、無機粒子の等電点よりも酸性側の領域、即ち、無機粒子のゼータ電位が正となるpH域で、重合体粒子と無機粒子とを混合した後、pHを無機粒子の等電点よりアルカリ側に変化させ、無機粒子のゼータ電位を負とすることにより製造することができる。重合体粒子と無機粒子とを混合する際のpH域は、シリカ粒子の場合はpH2以下、好ましくは1.5以下であり、ジルコニア粒子の場合はpH3以下、好ましくは2以下である。

## 【0026】

また、使用時のpHは、無機粒子の等電点を越える、より高い領域とすることが好ましい。このような高pH域であれば、無機粒子のゼータ電位が低くなり(負の側で絶対値が大きくなる。)、重合体粒子の表面に無機粒子がより強固に付着し、研磨時、複合粒子に相当に大きな剪断応力が加わった場合にも、無機粒子が重合体粒子から容易に脱落することがない。尚、無機粒子の等電点より酸性側で使用した場合は、無機粒子のゼータ電位が正のままであり、所要の複合粒子を形成することができない。

## 【0027】

一方、ゼータ電位が正になるように調整された重合体粒子は、pHが高くなるとともにゼータ電位が低くなる(正の側で絶対値が小さくなる。)。そのため、あまりにpHが高い領域は好ましくなく、pHは8以下、更には7以下であることが好ましい。

以上のような観点から、この水系分散体のpHは、無機粒子としてシリカ粒子を使用する場合は3~10、特に3~8であることがより好ましい。また、無機粒子としてジルコニアを使用する場合は4~10、特に5~8であることがより好ましい。

## 【0028】

請求項9記載の発明では、陽性界面活性剤及び陽性水溶性高分子のうちの少なくとも一方が吸着又は化学結合し、そのゼータ電位が正となるように調製された重合体粒子が使用される。そして、pHを変化させることにより、複合粒子を容易に形成させることができる。

## 【0029】

陽性界面活性剤としては、アルキルピリジニルクロライド及びアルキルアンモニウムクロライド等を使用することができる。

また、陽性水溶性高分子としては、アミノ基、アミド基、イミド基の他、ビニルピリジン、ピペリジン及びピペラジン誘導体等の窒素含有塩基性基を有する水溶性高分子を用いることができる。これらの陽性水溶性高分子の分子量は10~100000、特に100~50000であることが好ましい。

また、陽性界面活性剤及び/又は陽性水溶性高分子の配合量は、重合体粒子に対して0.01~50重量%、特に0.05~40重量%、更には0.1~30重量%とすることが好ましい。

## 【0030】

重合体粒子への陽性界面活性剤及び陽性水溶性高分子の吸着又は化学結合は、請求項6記載の発明の場合と同様にして行うことができる。更に、このようにして調製された複合粒子を含有するCMP用水系分散体の製造は請求項7乃至8記載の発明の場合と同様にして行うことができる。

10

20

30

40

50

## 【0031】

重合体粒子及び無機粒子の平均粒子径は、 $0.005 \sim 5 \mu\text{m}$ 、特に $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ 、更には $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

また、複合粒子を効率よく形成させるためには、重合体粒子の平均粒子径が無機粒子の平均粒子径より大きく、重合体粒子の平均粒子径( $S_p$ )と無機粒子の平均粒子径( $S_i$ )との比、 $S_p/S_i$ が $1 \sim 200$ 、特に $1.5 \sim 150$ 、更には $2 \sim 100$ であることが好ましい。この $S_p/S_i$ が1未満であると、被研磨面はほとんど無機粒子とのみ接触することになり、スクラッチ及び断線等が発生することがある。一方、 $S_p/S_i$ が $200$ を越えると、研磨速度が低下する傾向にあり、好ましくない。

## 【0032】

請求項10記載の発明は、無機粒子が付着する重合体粒子の表面の面積割合を規定したものである。

この特定の複合粒子を含有するCMP用水系分散体では、スクラッチ及び断線等の発生がより確実に抑えられる。

無機粒子が付着している面積は重合体粒子の表面積の $5\%$ 以上、特に $10\%$ 以上であることが好ましく、 $20\%$ 以上とすることもできる。このような特定の複合粒子は、特に、 $S_p/S_i$ が上記の好ましい範囲内にある場合に容易に形成させることができる。この表面積又は面積は、重合体粒子の表面の凹凸等は含まず、表面に外接する平滑面の面積であるものとする。

## 【0033】

重合体粒子の表面積のうち無機粒子が付着している面積の割合は、走査型電子顕微鏡等により複合粒子を観察し、写真撮影を行い、無機粒子が付着している面積を測定し、 $[\text{付着面積} / (\text{付着面積} + \text{非付着面積})] \times 100$ 等の式によって算出することができる。

尚、重合体粒子の表面のうち無機粒子が付着する面積が $5\%$ 未満である場合は、十分な研磨速度が得られないことがある。

## 【0034】

また、複合粒子の平均粒子径は $0.02 \sim 20 \mu\text{m}$ 、特に $0.02 \sim 10 \mu\text{m}$ 、更には $0.02 \sim 5 \mu\text{m}$ 、就中 $0.02 \sim 2 \mu\text{m}$ であることが好ましい。この平均粒子径が $0.02 \mu\text{m}$ 未満であると、研磨速度の低下等、所要特性が得られないことがあり好ましくない。一方、平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ を越える場合は、複合粒子が沈降し易く、安定な水系分散体とすることが容易ではない。

## 【0035】

請求項11記載の発明は、複合粒子の平均粒子径及び粒径分布を規定したものである。

この特定の複合粒子を含有するCMP用水系分散体は、特に、機械的強度が小さい低誘電絶縁膜の場合に、スクラッチ及び断線等の発生が十分に抑えられ、歩留まりの低下が少なく有用である。

## 【0036】

複合粒子の平均粒子径は $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、特に $0.05 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 、更には $0.07 \sim 0.35 \mu\text{m}$ であることが好ましい。この平均粒子径が $0.05 \mu\text{m}$ 未満であると、研磨速度の低下等、所要特性が得られないことがあり好ましくない。一方、平均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ を越える場合は、スクラッチ及び断線等を生じ易い。

## 【0037】

更に、複合粒子の粒子径は、平均粒子径の $\pm 30\%$ 以内、特に $\pm 20\%$ 以内に、全粒子の $80\%$ 以上、特に $90\%$ 以上が分布していることが好ましい。このように、粒径分布が狭い複合粒子を含有するCMP用水系分散体であれば、十分な研磨速度が安定して得られ、スクラッチ及び断線等の発生が更に確実に抑えられる。

尚、粒子径は、複合粒子を透過型電子顕微鏡によって観察することにより測定することができ、平均粒子径は複数の複合粒子を観察し、累積粒子径と粒子の個数とから算出することができる。

## 【0038】

10

20

30

40

50

本発明のCMP用水系分散体は、重合体粒子と無機粒子とをイオン交換水等に配合し、pHを変化させ、複合粒子を形成させることにより製造することができる。また、重合体粒子を含む水分散体と、無機粒子を含む水分散体とを混合した後、pHを変化させることにより製造することもできる。これらの製造方法は簡便であって好ましい。更に、この水系分散体は、重合体粒子を含む水分散体を調製し、この水分散体に無機粒子を配合した後、pHを変化させることにより製造することもできる。また、無機粒子を含む水分散体を調製し、この水分散体に重合体粒子を配合した後、pHを変化させることにより製造することもできる。尚、この水系分散体では、その媒体としては、水、及び水とメタノール等、水を主成分とする混合媒体を使用することができるが、水のみを用いることが特に好ましい。

10

## 【0039】

重合体粒子と無機粒子とからなる複合粒子の含有量は、CMP用水系分散体を100部とした場合に、0.05~50部とすることができ、特に0.1~40部、更には0.1~30部とすることが好ましい。複合粒子の含有量が0.05部未満である場合は、十分な研磨速度を有する水系分散体とすることができず、好ましくない。一方、この含有量が50部を越える場合は、流動性が低下し、安定な水系分散体とすることが容易ではない。

## 【0040】

また、複合粒子を構成する重合体粒子と無機粒子との重量比は特に限定されないが、重合体粒子の重量( $W_p$ )と無機粒子の重量( $W_i$ )との比、 $W_p/W_i$ が0.1~200、特に0.2~100、更には0.5~70であることが好ましい。重合体粒子と無機粒子との重量比がこの範囲であれば、より多くの無機粒子が重合体粒子の表面に付着した複合粒子とすることができ、十分な速度で効率的に研磨がなされるとともに、被研磨面におけるスクラッチ及び断線等の発生も抑えられる。この $W_p/W_i$ が0.1未満であると、スクラッチ等が発生することがあり、70、特に200を越えると、研磨速度が低下する傾向にあり、好ましくない。

20

## 【0041】

半導体装置の被加工膜としては、超LSI等の半導体装置の製造過程において半導体基板上に設けられるシリコン酸化膜、アモルファスシリコン膜、多結晶シリコン膜、単結晶シリコン膜、シリコン窒化膜、純タングステン膜、純アルミニウム膜、或いは純銅膜等の他、タングステン、アルミニウム、銅等と他の金属との合金からなる膜などが挙げられる。また、タンタル、チタン等の金属の酸化物、窒化物などからなるバリアメタル層も被加工膜として挙げることができる。

30

## 【0042】

このCMPにおいて、複合粒子を構成する重合体粒子の硬度は被加工膜の硬度によって適宜選択することが好ましい。例えば、硬度の低いアルミニウム等からなる被加工膜の場合は、比較的硬度が低い重合体粒子と無機粒子とからなる複合粒子を含有するCMP用水系分散体を使用することが好ましい。一方、タングステンなどのように硬度の高い被加工膜の場合は、高度に架橋された比較的硬度の高い重合体粒子と無機粒子とからなる複合粒子を含有する水系分散体を使用することが好ましい。

## 【0043】

更に、半導体装置の被加工膜において、被研磨面が金属である場合は、水系分散体に酸化剤を配合することにより、研磨速度を大幅に向上させることができる。この酸化剤としては、被加工面の電気化学的性質等により、例えば、Pourbaix線図によって適宜のものを選択して使用することができる。

40

## 【0044】

酸化剤としては、過酸化水素、過酢酸、過安息香酸、tert-ブチルヒドロパーオキシド等の有機過酸化物、過マンガン酸カリウム等の過マンガン酸化合物、重クロム酸カリウム等の重クロム酸化合物、ヨウ素酸カリウム等のハロゲン酸化合物、硝酸及び硝酸鉄等の硝酸化合物、過塩素酸等の過ハロゲン酸化合物、フェリシアン化カリウム等の遷移金属塩、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、並びにヘテロポリ酸等が挙げられる。これらの

50



酸化剤のうちでは、金属元素を含有せず、分解生成物が無害である過酸化水素及び有機過酸化物が特に好ましい。これらの酸化剤を含有させることにより、研磨速度をより大きく向上させることができる。

【 0 0 4 5 】

酸化剤の含有量は、水系分散体を 1 0 0 部とした場合に、1 5 部以下とすることができ、特に 0 . 1 ~ 1 0 部、更には 0 . 1 ~ 8 部とすることが好ましい。酸化剤は、1 5 部含有させれば十分に研磨速度を向上させることができ、1 5 部を越えて多量に含有させる必要はない。

【 0 0 4 6 】

また、この水系分散体には、上記の酸化剤の他、必要に応じて各種の添加剤を配合することができる。それによって分散状態の安定性を更に向上させたり、研磨速度を高めたり、2 種以上の被加工膜等、硬度の異なる被研磨膜の研磨に用いた場合の研磨速度の差異を調整したりすることができる。具体的には、有機酸若しくは無機酸を配合することによって、より安定性の高い水系分散体とすることができる。有機酸としてはギ酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸及び安息香酸等を使用することができる。無機酸としては硝酸、硫酸及びリン酸等を用いることができる。この安定性を高めるために使用する酸としては、特に、有機酸が好ましい。尚、これらの酸は研磨速度を高める作用をも併せ有する。

【 0 0 4 7 】

これらの酸或いはアルカリ金属の水酸化物及びアンモニア等を配合し、p H を調整することによっても、水系分散体の分散性及び安定性を向上させることができる。アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム及び水酸化セシウム等を使用することができる。水系分散体の p H を調整することにより、研磨速度を高めることもでき、被加工面の電気化学的性質、重合体粒子の分散性、安定性、並びに研磨速度を勘案しつつ、複合粒子が安定して存在し得る範囲内で適宜 p H を設定することが好ましい。

【 0 0 4 8 】

更に、錯化剤を配合することにより研磨速度を高めることもできる。

この錯化剤としては、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、チオ尿素、ベンズイミダゾール、ベンゾフロキサソール、2 , 1 , 3 - ベンゾチアジアゾール、2 - メルカプトベンゾチアジアゾール、2 - メルカプトベンゾチアジアゾール、2 - メルカプトベンゾオキサゾール、7 - ヒドロキシ - 5 - メチル - 1 , 3 , 4 - トリアザインダゾリン及びメラミン等の複素環化合物を使用することができる。また、サリチルアルドキシム、o - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、カテコール及び o - アミノフェノール等を用いることもできる。これらの錯化剤の含有量は、水系分散体を 1 0 0 部とした場合に、0 . 0 0 1 ~ 2 部とすることができ、0 . 0 1 ~ 1 部、特に 0 . 0 2 ~ 0 . 5 部とすることが好ましい。

【 0 0 4 9 】

また、酸化剤の機能を促進する作用を有し、研磨速度をより向上させることができる多価金属イオンを含有させることもできる。

多価金属イオンとしては、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ゲルマニウム、ジルコニウム、モリブデン、錫、アンチモン、タンタル、タングステン、鉛及びセリウム等の金属のイオンが挙げられる。これらは 1 種のみであってもよいし、2 種以上の多価金属イオンが併存していてもよい。

多価金属イオンの含有量は、3 ~ 3 0 0 0 p p m、特に 1 0 ~ 2 0 0 0 p p m とすることができる。

【 0 0 5 0 】

この多価金属イオンは、多価金属元素を含む硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等の塩或いは錯体を水系媒体に添加して生成させることができ、多価金属元素の酸化物を添加して生成させることもできる。更に、水系媒体に添加され、1 価の金属イオンが生成する化合物であっても、このイオンが酸化剤により多価金属イオンになるものを使用することもできる。

10

20

30

40

50

## 【0051】

この水系分散体には、重合体粒子に吸着させる界面活性剤の他に、複合粒子を均一に分散させるための界面活性剤を配合することもできる。しかし、この界面活性剤は研磨性能の面からは少量であることが好ましい。界面活性剤の含有量は、水系分散体を100部とした場合に、0.1部以下、特に0.01部以下、更には0.001部以下であることが好ましく、まったく含有されていないことがより好ましい。更に、この界面活性剤は、複合粒子を100部とした場合に、0.05部以下、特に0.025部以下であることが好ましく、まったく含有されていないことがより好ましい。尚、界面活性剤の種類は特に限定されず、水系分散体等の調製において一般に使用されるものを用いることができる。

## 【0052】

## 【発明の実施の形態】

以下、実施例によって本発明を詳しく説明する。

## (1) 重合体粒子を含む水分散体の調製

## 合成例1 [重合体粒子(a)を含む水分散体の調製]

スチレン92部、メタクリル酸4部、ヒドロキシエチルアクリレート4部、ラウリル硫酸アンモニウム0.1部、過硫酸アンモニウム0.5部及びイオン交換水400部を、容量2リットルのフラスコに投入し、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら70℃に昇温し、6時間重合させた。これによりカルボキシル基及びヒドロキシル基を有し、平均粒子径0.24µmのカルボキシ変性ポリスチレン粒子[重合体粒子(a)]を含む水分散体を得た。尚、重合収率は95%であり、電導度滴定法により測定したカルボキシル基の分布は、粒子内部が40%、粒子表面が50%、水相部が10%であった。

## 【0053】

## 合成例2 [重合体粒子(b)を含む水分散体の調製]

メチルメタクリレート94.5部、メタクリル酸4部、ジビニルベンゼン(純度;55%)1部、メタクリルアミド0.5部、ラウリル硫酸アンモニウム0.03部、過硫酸アンモニウム0.6部及びイオン交換水400部を、容量2リットルのフラスコに投入し、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら70℃に昇温し、6時間重合させた。これによりカルボキシル基及びアミド基を有し、平均粒子径0.17µmの架橋ポリメチルメタクリレート系粒子[重合体粒子(b)]を含む水分散体を得た。尚、重合収率は95%であり、電導度滴定法により測定したカルボキシル基の分布は、粒子内部が15%、粒子表面が70%、水相部が15%であった。

## 【0054】

## 合成例3 [重合体粒子(c)を含む水分散体の調製]

メチルメタクリレート90部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(新中村化学工業株式会社製、商品名「NKエステルM-90G」、#400)5部、4-ビニルピリジン5部、アゾ系重合開始剤(和光純薬株式会社製、商品名「V50」)2部及びイオン交換水400部を、容量2リットルのフラスコに投入し、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら70℃に昇温し、6時間重合させた。これによりアミノ基の陽イオン及びポリエチレングリコール鎖を有する官能基を有し、平均粒子径0.15µmのポリメチルメタクリレート系粒子[重合体粒子(c)]を含む水系分散体を得た。尚、重合収率は95%であった。

## 【0055】

## 合成例4 [重合体粒子(d)を含む水分散体の調製]

メチルメタクリレート94部、メタクリル酸1部、ヒドロキシメチルメタクリレート5部、ラウリル硫酸アンモニウム0.03部、過硫酸アンモニウム0.6部及びイオン交換水400部を、容量2リットルのフラスコに投入し、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら70℃に昇温し、6時間重合させた。これによりカルボキシル基及びヒドロキシル基を有し、平均粒子径0.17µmのポリメチルメタクリレート系粒子[重合体粒子(d)]を含む水分散体を得た。尚、重合収率は95%であり、電導度滴定法により測定したカルボキシル基の分布は、粒子内部が15%、粒子表面が70%、水相部が15%であった。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 6 】

このようにして得られた重合体粒子 ( a ) ~ ( d ) を含む水分散体を、 0 . 1 規定の塩化カリウム水溶液 1 0 0 部に、重合体粒子 ( a ) ~ ( d ) の各々が 0 . 1 部となるように配合して分散させ、この水分散体の pH を塩酸又は水酸化カリウムによって 2 . 1、 5 . 5 及び 1 2 に調整し、それぞれの pH におけるゼータ電位をレーザードップラー電気泳動光散乱法ゼータ電位測定器 ( C O U L T E R 社製、型式「 D E L S A 4 4 0 」 ) により測定した。また、以下の実施例において使用する無機粒子を 0 . 1 規定の塩化カリウム水溶液 1 0 0 部に 0 . 1 部配合して分散させ、同様にしてそれぞれのゼータ電位を測定した。結果を表 1 に記載し、併せて図 1 に示す。

【 0 0 5 7 】

【表 1】

表 1

	重合体粒子				無機粒子		
	(a)	(b)	(c)	(d)	アルミナ	チタニア	シリカ
2.1	-12	-20	16	-8	36	22	2
5.5	-30	-25	12	-15	30	3	-30
12	-40	-34	8	-18	-25	-40	-55
	pH						

【 0 0 5 8 】

( 2 ) 複合粒子を含有する水系分散体の調製

合成例 5 [ 複合粒子 ( A ) を含む水系分散体の調製 ]

重合体粒子 ( a ) を 1 0 重量 % 含む水分散体の pH を水酸化カリウムにより 1 0 に調整し

10

20

30

40

50

て水分散体 1 を得た。また、コロイダルアルミナ（シーアイ化成株式会社製、商品名「ナノテック A  $1_2O_3$ 」）を 10 重量%含む水分散体の pH を同様に 10 に調整して水分散体 2 を得た。水分散体 1 に含まれる重合体粒子 (a) のゼータ電位は - 38 mV、水分散体 2 に含まれるアルミナ粒子のゼータ電位は - 8 mV であった。

【0059】

その後、水分散体 1 100 部と水分散体 2 100 部とを混合し、硝酸により pH を 7 に調整し、2 時間攪拌して重合体粒子 (a) にアルミナ粒子が付着した複合粒子 (A) を含む水系分散体を得た。複合粒子 (A) の平均粒子径は 280 nm であり、 $280 \text{ nm} \pm 50 \text{ nm}$  に全複合粒子 (A) の約 85% が分布していた。また、複合粒子 (A) のゼータ電位は + 20 mV であり、重合体粒子 (a) の表面積の 95% にアルミナ粒子が付着していた。

10

【0060】

合成例 6 [複合粒子 (B) を含む水系分散体の調製]

重合体粒子 (b) を 10 重量%含む水分散体の pH を水酸化カリウムにより 11 に調整して水分散体 3 を得た。また、コロイダルアルミナ（シーアイ化成株式会社製、商品名「ナノテック A  $1_2O_3$ 」）を 10 重量%含む水分散体の pH を同様に 11 に調整して水分散体 4 を得た。水分散体 3 に含まれる重合体粒子 (a) のゼータ電位は - 34 mV、水分散体 4 に含まれるアルミナ粒子のゼータ電位は - 17 mV であった。

【0061】

その後、水分散体 3 100 部と水分散体 4 50 部とを混合し、硝酸により pH を 8 に調整し、3 時間攪拌して重合体粒子 (b) にアルミナ粒子が付着した複合粒子 (B) を含む水系分散体を得た。複合粒子 (B) の平均粒子径は 230 nm であり、 $230 \text{ nm} \pm 50 \text{ nm}$  に全複合粒子 (B) の約 80% が分布していた。また、複合粒子 (B) のゼータ電位は + 10 mV であり、重合体粒子 (a) の表面積の 58% にアルミナ粒子が付着していた。

20

【0062】

合成例 7 [複合粒子 (C) を含む水系分散体の調製]

重合体粒子 (c) を 10 重量%含む水分散体の pH を硝酸により 2 に調整して水分散体 5 を得た。また、コロイダルシリカ（日産化学株式会社製、商品名「スノーテックス O」）を 10 重量%含む水分散体の pH を同様に 2 に調整して水分散体 6 を得た。水分散体 5 に含まれる重合体粒子 (c) のゼータ電位は + 17 mV、水分散体 6 に含まれるシリカ粒子のゼータ電位は + 2 mV であった。

30

【0063】

その後、水分散体 5 100 部と水分散体 6 50 部とを混合し、水酸化カリウムにより pH を 5 に調整し、2 時間攪拌して重合体粒子 (c) にシリカ粒子が付着した複合粒子 (C) を含む水系分散体を得た。複合粒子 (C) の平均粒子径は 180 nm であり、 $180 \text{ nm} \pm 30 \text{ nm}$  に全複合粒子 (C) の約 85% が分布していた。また、複合粒子 (C) のゼータ電位は - 30 mV であり、重合体粒子 (c) の表面積の 100% にシリカ粒子が付着していた。

【0064】

40

合成例 8 [複合粒子 (D) を含む水系分散体の調製]

重合体粒子 (d) に対して 1 重量%のポリカルボン酸アンモニウム塩（平均分子量；約 2000）を添加し、30 分間攪拌した。その後、この重合体粒子 (d) を 10 重量%含む水分散体の pH を水酸化カリウムにより 8 に調整して水分散体 7 を得た。また、コロイダルチタニア（シーアイ化成株式会社製、商品名「ナノテック  $TiO_2$ 」）を 10 重量%含む水分散体の pH を同様に 8 に調整して水分散体 8 を得た。水分散体 7 に含まれる重合体粒子 (d) のゼータ電位は - 25 mV、水分散体 8 に含まれるチタニア粒子のゼータ電位は - 12 mV であった。

【0065】

次いで、水分散体 7 100 部と水分散体 8 80 部とを混合し、硝酸により pH を

50

4 に調整し、2 時間攪拌して重合体粒子 ( d ) にチタニア粒子が付着した複合粒子 ( D ) を含む水系分散体を得た。複合粒子 ( D ) の平均粒子径は 2 1 5 n m であり、 $2 1 5 n m \pm 5 0 n m$  に全複合粒子 ( D ) の約 8 0 % が分布していた。また、複合粒子 ( D ) のゼータ電位は + 1 5 m V であり、重合体粒子 ( d ) の表面積の 8 5 % にチタニア粒子が付着していた。

【 0 0 6 6 】

尚、合成例 5 ~ 8 において、平均粒子径及び粒径分布並びに付着面積割合は以下のようにして測定した。

平均粒子径及び粒径分布；透過型電子顕微鏡により 5 0 個の粒子について粒子径を測定し、それに基づいて算出した。

付着面積割合；複合粒子を走査型電子顕微鏡により観察し、写真撮影し、倍率 1 0 0 0 0 0 倍の写真において、複合粒子 1 個当たりの無機粒子の付着面積を測定し、それに基づいて [ 付着面積 / ( 付着面積 + 非付着面積 ) ] × 1 0 0 により算出した。

【 0 0 6 7 】

( 3 ) C M P 用水系分散体の製造及びそれを用いた C M P 試験

実施例 1 [ 複合粒子 ( A ) を含有する C M P 用水系分散体の製造及びそれを用いた銅膜の C M P 試験 ]

イオン交換水に、複合粒子 ( A ) を含む水系分散体、過酸化水素、サリチルアルドキシム、及び乳酸アンモニウムを、複合粒子 ( A )、過酸化水素、サリチルアルドキシム、及び乳酸アンモニウムの濃度が、それぞれ 3 重量%、1 重量%、0 . 3 重量% 及び 1 重量% になるように配合した後、水酸化カリウムによって p H を 6 に調整して C M P 用水系分散体を得た。

【 0 0 6 8 】

この C M P 用水系分散体を使用し、8 インチ熱酸化膜付きシリコンウェハ上の銅膜 ( 膜厚 ; 1 5 0 0 0 ) を、C M P 装置 ( ラップマスター S F T 社製、型式「 L P G 5 1 0 」 ) にセットし、多孔質ポリウレタン製の研磨パッド ( ロデール・ニッタ社製、品番「 I C 1 0 0 0 」 ) を用い、加重 3 0 0 g / c m<sup>2</sup> になるようにして 1 分間研磨を行った。研磨後の銅膜の厚さを電気伝導式膜厚測定器によって測定し、研磨速度を算出した結果、5 5 0 0 / 分であった。また、シリコン基板上に形成されたシリカ製の膜を同一条件で研磨し、洗浄し、乾燥した後、K L A ( K L A テンコール社製、型式「サーフスキャン S P - 1 」 ) により確認したところ被研磨面のスクラッチは 3 0 個以下であった。

【 0 0 6 9 】

実施例 2 [ 複合粒子 ( B ) を含有する C M P 用水系分散体の製造及びそれを用いたアルミニウム膜の C M P 試験 ]

イオン交換水に、複合粒子 ( B ) を含む水系分散体及び過硫酸アンモニウムを、複合粒子 ( B ) 及び過硫酸アンモニウムの濃度が、それぞれ 5 重量% 及び 1 重量% になるように配合した後、硝酸によって p H を 4 に調整して C M P 用水系分散体を得た。

この C M P 用水系分散体を使用し、8 インチ熱酸化膜付きシリコンウェハ上のアルミニウム膜 ( 膜厚 ; 5 0 0 0 、1 重量% の銅を含有する。 ) を、実施例 1 と同様にして研磨した。その後、実施例 1 と同様にして研磨速度を算出し、スクラッチの有無を確認した。その結果、研磨速度は 4 3 0 0 / 分であり、被研磨面のスクラッチは 3 0 個以下であった。

【 0 0 7 0 】

実施例 3 [ 複合粒子 ( C ) を含有する C M P 用水系分散体の製造及びそれを用いた銅膜の C M P 試験 ]

イオン交換水に、複合粒子 ( C ) を含む水系分散体、過酸化水素、7 - ヒドロキシ - 5 - メチル - 1 , 3 , 4 - トリアザインダゾリン、及びマロン酸を、複合粒子 ( C )、過酸化水素、7 - ヒドロキシ - 5 - メチル - 1 , 3 , 4 - トリアザインダゾリン、及びマロン酸の濃度が、それぞれ 3 . 5 重量%、1 重量%、0 . 3 重量% 及び 0 . 5 重量% になるように配合した後、アンモニアによって p H を 7 . 2 に調整して C M P 用水系分散体を得た。

このCMP用水系分散体を使用し、実施例1と同様にして銅膜を研磨した。その後、実施例1と同様にして研磨速度を算出し、スクラッチの有無を確認した。その結果、研磨速度は5700 /分であり、被研磨面のスクラッチは30個以下であった。

#### 【0071】

実施例4 [複合粒子(D)を含有するCMP用水系分散体の製造及びそれを用いたタングステン膜のCMP試験]

イオン交換水に、複合粒子(D)を含む水系分散体、硝酸鉄、及びマロン酸を、複合粒子(D)、硝酸鉄、及びマロン酸の濃度が、それぞれ3重量%、0.1重量%及び1重量%になるように配合した後、硝酸によってpHを2に調整してCMP用水系分散体を得た。このCMP用水系分散体を使用し、8インチ熱酸化膜付きシリコンウェハ上のタングステン膜(膜厚; 5000 )を、実施例1と同様にして研磨した。その後、実施例1と同様にして研磨速度を算出し、スクラッチの有無を確認した。その結果、研磨速度は3500 /分であり、被研磨面のスクラッチは30個以下であった。

10

#### 【0072】

比較例1 (複合粒子を含まない水系分散体の調製及びそれを用いた銅膜の研磨試験)

実施例1において、複合粒子(A)に代えて重合体粒子(a)を用いた他は同様にして水系分散体を調製した。この水系分散体を使用し、実施例1と同様の装置、操作で銅膜を研磨し、実施例1と同様にして研磨速度を算出し、スクラッチの有無を確認したところ、研磨速度は1500 /分と小さかった。

#### 【0073】

比較例2 (複合粒子を含まない水系分散体の調製及びそれを用いた銅膜の研磨試験)

実施例3において、複合粒子(C)に代えてヒュームド法アルミナ粒子(デグサ社製、商品名「Aluminium Oxide C」)をイオン交換水に分散させ、超音波処理を行った10重量%濃度の水分散体を配合した他は同様にして水系分散体を調製した。

この水系分散体を使用し、実施例3と同様の装置、操作で銅膜を研磨し、実施例3と同様にして研磨速度を算出し、スクラッチの有無を確認したところ、研磨速度は6000 /分と十分であったが、多数のスクラッチが観察された。

20

#### 【0074】

##### (4) 低誘電絶縁膜のCMP試験

##### 1 低誘電絶縁材の合成

セパラブルフラスコに、メチルトリメトキシシラン170.7g、テトラメトキシシラン42.7g、ジイソプロポキシチタンビスエチルアセチルアセテート1.0g及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル417gを投入し、攪拌後、60 に昇温させた。次いで、イオン交換水176gとプロピレングリコールモノプロピルエーテル206gとの混合溶液を、温度を60 に保持し、2時間かけて添加した後、60 で更に8時間反応させた。次いで、アセチルアセトン51g添加し、減圧下、40 でメタノールを含む溶剤500gを除去することにより、低誘電絶縁材を含む水溶液を得た。

30

#### 【0075】

##### 2 低誘電絶縁材を含む塗膜及び低誘電絶縁材からなる皮膜の作製

8インチシリコンウェハの表面に、1 で得られた水溶液を、スピンコーターにより塗布した。回転数は2500rpmとし、31秒間で塗布した。その後、この水溶液が塗布されたウェハを、80 に調温されたホットプレート上で5分間加熱し、有機溶媒を除去した。次いで、このウェハを200 に調温されたホットプレート上で5分間加熱した後、450 に調温された窒素雰囲気下のオープンによって更に60分間加熱し、ウェハ表面の塗膜を硬化させ、皮膜を形成した。

40

#### 【0076】

##### 3 皮膜の誘電率の評価

2 で得られた皮膜にアルミニウムを蒸着し、周波数1MHzで誘電率を測定したところ2.65と低かった。この誘電率は、横河・ヒューレットパッカート社製HP16451B電極及びHP4284AプレジジョンLCRメータを用いて測定した。

50

## 【0077】

実施例5 [複合粒子(C)を含有するCMP用水系分散体の製造及びそれを用いた低誘電絶縁膜のCMP試験]

イオン交換水に、複合粒子(C)を含む水系分散体及びベンゾトリアゾールを、複合粒子(C)とベンゾトリアゾールの濃度が、それぞれ3重量%及び0.05重量%になるように配合した後、水酸化カリウムによってpHを7.5に調整してCMP用水系分散体を得た。

このCMP用水系分散体を使用し、(4)、2と同様にして形成した低誘電絶縁材からなる皮膜を、実施例1と同様にして研磨した。また、実施例1と同様にして研磨速度を算出し、スクラッチの有無を確認した。その結果、研磨速度は50 /分であり、被研磨面のスクラッチは30個以下であった。

10

## 【0078】

実施例6 [複合粒子(C)を含有するCMP用水系分散体の製造及びそれを用いた低誘電絶縁膜のCMP試験]

実施例5と同様にしてCMP用水系分散体を製造した。低誘電絶縁膜として、(4)、2と同様にして形成した皮膜に代えて、Allied Signal社製、商品名「FLARE」(誘電率;約2.7)を用いた他は、実施例5と同様にして研磨した。また、実施例1と同様にして研磨速度を算出し、スクラッチの有無を確認した。その結果、研磨速度は55 /分であり、被研磨面のスクラッチは30個以下であった。

## 【0079】

実施例7 [複合粒子(C)を含有するCMP用水系分散体の製造及びそれを用いた低誘電絶縁膜のCMP試験]

Allied Signal社製、商品名「FLARE」に代えてDow Chemical社製、商品名「BCB」(誘電率;約2.7)を用いた他は、実施例6と同様にして研磨した。また、実施例1と同様にして研磨速度を算出し、スクラッチの有無を確認した。その結果、研磨速度は65 /分であり、被研磨面のスクラッチは30個以下であった。

20

## 【0080】

比較例3 [複合粒子を含まないCMP用水系分散体の調製及びそれを用いた低誘電絶縁膜のCMP試験]

実施例5において、複合粒子(C)を含む水系分散体に代えて比較例2のヒュームド法アルミナ粒子を含む水分散体を配合した他は同様にしてCMP用水系分散体を得た。

このCMP用水系分散体を使用し、(4)、2と同様にして形成した低誘電絶縁材からなる皮膜を、実施例5と同様にして研磨した。また、実施例1と同様にして研磨速度を算出し、スクラッチの有無を確認したところ、研磨速度は70 /分であり、被研磨面には多数のスクラッチが観察された。

30

## 【0081】

## 【発明の効果】

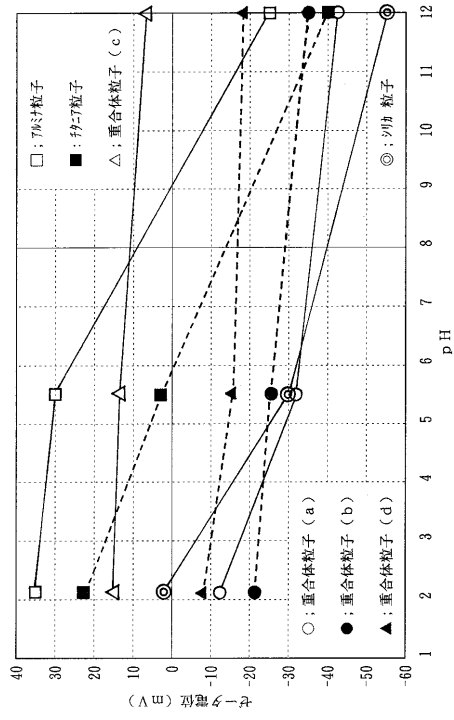
請求項1乃至9記載の発明によれば、半導体装置の被加工膜等のCMPにおいて、研磨速度が大きく、且つ被研磨面にスクラッチ及び断線等を生ずることがないCMP用水系分散体を製造することができる。また、請求項10記載の発明によれば、重合体粒子の表面の少なくとも一部に無機粒子が付着した複合粒子を含有し、優れた研磨性能を有するCMP用水系分散体を製造することができる。更に、請求項11記載の発明のように、特定の平均粒子径及び粒径分布を有する複合粒子を含有し、より優れた研磨性能を有するCMP用水系分散体を製造することもできる。

40

## 【図面の簡単な説明】

【図1】重合体粒子又は無機粒子を配合し、分散させた水分散体におけるpHとゼータ電位との相関を表わすグラフである。

【図 1】





---

フロントページの続き

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 特開2000-269170(JP,A)  
特開2001-131534(JP,A)  
特許第2877520(JP,B2)  
特開平9-312276(JP,A)  
特開平9-186116(JP,A)  
特開昭62-213839(JP,A)  
特開平6-100701(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 3/14  
B24B 37/00  
H01L 21/304  
B01J 13/00 - 13/22  
C08J 3/00 - 3/22