

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5413567号  
(P5413567)

(45) 発行日 平成26年2月12日(2014.2.12)

(24) 登録日 平成25年11月22日(2013.11.22)

(51) Int.Cl.	F I
<b>H O 1 L 21/304 (2006.01)</b>	H O 1 L 21/304 6 2 2 D
<b>B 2 4 B 37/00 (2012.01)</b>	H O 1 L 21/304 6 2 2 X
<b>C O 9 K 3/14 (2006.01)</b>	B 2 4 B 37/00 H
	C O 9 K 3/14 5 5 O D
	C O 9 K 3/14 5 5 O Z

請求項の数 9 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2009-13932(P2009-13932)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成21年1月26日(2009.1.26)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2010-34495(P2010-34495A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成22年2月12日(2010.2.12)	(74) 代理人	100090398
審査請求日	平成23年9月13日(2011.9.13)		弁理士 大淵 美千栄
(31) 優先権主張番号	特願2008-25857(P2008-25857)	(74) 代理人	100090387
(32) 優先日	平成20年2月6日(2008.2.6)		弁理士 布施 行夫
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	池田 正俊
(31) 優先権主張番号	特願2008-173444(P2008-173444)		東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
(32) 優先日	平成20年7月2日(2008.7.2)	(72) 発明者	仕田 裕貴
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R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およびその製造方法、ならびに化学機械研磨方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) シリカ粒子と、  
(B) 有機酸と、  
(C) スルホン酸基、リン酸基、ならびにこれらの官能基のアンモニウム塩および金属塩から選択される少なくとも1種の官能基を有するアニオン性界面活性剤と、  
含有する銅膜を研磨するための化学機械研磨用水系分散体であって、  
前記(A)シリカ粒子は、下記の化学的性質を有する、化学機械研磨用水系分散体。  
ICP発光分析法またはICP質量分析法による元素分析およびイオンクロマト法によるアンモニウムイオンの定量分析から測定されるナトリウム、カリウムおよびアンモニウムイオンの含有量が、ナトリウムの含有量：5～500ppm、カリウムおよびアンモニウムイオンから選択される少なくとも1種の含有量：100～20000ppmの関係を満たす。

【請求項2】

請求項1において、  
前記(C)アニオン性界面活性剤は、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルポリオキシエチレン硫酸塩、アルキルリン酸塩、モノアルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルファオレフィンスルホン酸塩、およびアルカンスルホン酸塩から選択される1種である、化学機械研磨用水系分散体。

## 【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 において、  
前記 (B) 有機酸は、アミノ酸である、化学機械研磨用水系分散体。

## 【請求項 4】

請求項 3 において、  
前記アミノ酸は、グリシン、アラニン、フェニルアラニン、トリプトファンおよびヒスチジンから選択される少なくとも 1 種である、化学機械研磨用水系分散体。

## 【請求項 5】

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか一項において、  
前記 (A) シリカ粒子の長径 ( $R_{max}$ ) と短径 ( $R_{min}$ ) との比率 ( $R_{max} / R_{min}$ ) は、 $1.0 \sim 1.5$  である、化学機械研磨用水系分散体。 10

## 【請求項 6】

請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか一項において、  
前記 (A) シリカ粒子の BET 法を用いて測定した比表面積から算出される平均粒径は、 $10 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$  である、化学機械研磨用水系分散体。

## 【請求項 7】

請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか一項において、  
pH は、 $6 \sim 12$  である、化学機械研磨用水系分散体。

## 【請求項 8】

バリアメタル膜上に銅膜が形成された被処理体を化学機械研磨する方法であって、 20  
請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか一項に記載の化学機械研磨用水系分散体を用いて、前記銅膜を化学機械研磨し、前記バリアメタル膜が表出した時点で化学機械研磨を自己停止させる、化学機械研磨方法。

## 【請求項 9】

少なくとも (A) シリカ粒子、(B) 有機酸、および (C) スルホン酸基、リン酸基、  
ならびにこれらの官能基のアンモニウム塩および金属塩から選択される少なくとも 1 種の  
官能基を有するアニオン性界面活性剤を混合して、化学機械研磨用水系分散体を製造する  
方法であって、

前記 (A) シリカ粒子は、下記の化学的性質を有する、化学機械研磨用水系分散体の製造方法。 30

ICP 発光分析法または ICP 質量分析法による元素分析およびイオンクロマト法によるアンモニウムイオンの定量分析から測定されるナトリウム、カリウムおよびアンモニウムイオンの含有量が、ナトリウムの含有量： $5 \sim 500 \text{ ppm}$ 、カリウムおよびアンモニウムイオンから選択される少なくとも 1 種の含有量： $100 \sim 20000 \text{ ppm}$  の関係を満たす。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、化学機械研磨用水系分散体およびその製造方法、ならびに化学機械研磨方法に関する。 40

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、半導体装置の多層配線化に起因する信号遅延の増加を防ぐために低誘電率の層間絶縁膜（以下、「低誘電率絶縁膜」ともいう。）の使用が検討されている。このような低誘電率絶縁膜としては、例えば特許文献 1 や特許文献 2 に記載されている材料が検討されている。層間絶縁膜として前記のような低誘電率絶縁膜を用いる場合、配線材料には高い導電性が要求されるため、一般的に銅または銅合金が用いられる。このような半導体装置をダマシン法で製造する場合、通常バリアメタル膜上の配線材料を化学機械研磨にて除去する工程（第 1 研磨工程）と、その後バリアメタル膜を研磨により除去し必要に応じて配線材料および層間絶縁膜をさらに研磨して平坦化を行う工程（第 2 研磨工程）を実施する 50

必要がある。

【0003】

上記の第1研磨工程では、高速で配線材料のみを選択的に研磨することが要求される。しかしながら、第1研磨工程の終了時(バリアメタル膜などの他種材料膜が露出した時点)において、配線材料に対する高研磨速度を維持させた状態で配線部分のディッシングやエロージョンを抑制することは非常に困難である。例えば、研磨速度を大きくするだけであれば研磨する際の印加圧力を上げてウエ八にかかる摩擦力を大きくすることにより達成できる場合があるが、配線部分のディッシングやエロージョンも研磨速度の向上に伴い悪化してしまうために、研磨方法からのアプローチには限界があった。さらに、第2研磨工程において良好な研磨面を得るためには、第1研磨工程の終了時における微細配線パターン上の銅残り(銅残渣)を抑制する必要がある。

10

【0004】

以上のように、高速研磨性能および高平坦化特性に加えて第1研磨工程の終了時にそのまま、あるいは簡単な洗浄工程を経ることにより銅残りを除去することは現在の研磨方法の工夫では達成することが困難であり、それを補完するためにも上記特性を満たすことのできる新たな化学機械研磨用水系分散体の開発が要求されている。

【0005】

ところで、一般的に化学機械研磨用水系分散体の組成は、砥粒と添加剤成分により構成されている。近年、化学機械研磨用水系分散体の開発は添加剤成分の組み合わせに着目した検討が中心であるが、その一方で砥粒の性状をコントロールすることによって研磨特性の改善を行う検討が行われている(例えば、特許文献3、4参照。)

20

しかしながら、例えば特許文献3または特許文献4に記載の砥粒を使用した場合には、その砥粒中にナトリウム等の金属成分が存在しており、研磨後に被研磨物上に残留するナトリウム等の金属成分を除去することが困難である問題があり、実デバイスの研磨には使用することが困難であった。さらに、特許文献3または特許文献4に記載の砥粒は、粒子分散液の安定性に欠けるため、保存安定性が悪いという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2001-308089号公報

30

【特許文献2】特開2001-298023号公報

【特許文献3】特開2003-197573号公報

【特許文献4】特開2003-109921号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

通常の圧力条件下においても銅膜および低誘電率絶縁膜に欠陥を引き起こすことなく、銅膜に対する高研磨速度および高研磨選択性を有し、かつ、ウエ八の金属汚染の少ない化学機械研磨用水系分散体、ならびにこれを用いた化学機械研磨方法を提供する。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係る化学機械研磨用水系分散体は、(A)シリカ粒子と、(B)有機酸と、(C)アニオン性界面活性剤と、を含有する銅膜を研磨するための化学機械研磨用水系分散体であって、前記(A)シリカ粒子は、下記の化学的性質を有することを特徴とする。

【0009】

ICP発光分析法またはICP質量分析法による元素分析およびイオンクロマト法によるアンモニウムイオンの定量分析から測定されるナトリウム、カリウムおよびアンモニウムイオンの含有量が、ナトリウムの含有量:5~500ppm、カリウムおよびアンモニウムイオンから選択される少なくとも1種の含有量:100~20000ppmの関係を満たす。

50

## 【 0 0 1 0 】

本発明に係る化学機械研磨用水系分散体において、前記（C）アニオン性界面活性剤は、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ならびにこれらの官能基のアンモニウム塩および金属塩から選択される少なくとも1種の官能基を有することができる。

## 【 0 0 1 1 】

本発明に係る化学機械研磨用水系分散体において、前記（C）アニオン性界面活性剤は、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルファスルホ脂肪酸エステル塩、アルキルポリオキシエチレン硫酸塩、アルキルリン酸塩、モノアルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルファオレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、およびアルケニルコハク酸塩から選択される1種であることができる。

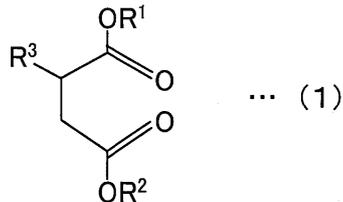
10

## 【 0 0 1 2 】

本発明に係る化学機械研磨用水系分散体において、前記（C）アニオン性界面活性剤は、下記一般式（1）で示される化合物であることができる。

## 【 0 0 1 3 】

## 【化1】



20

（上記一般式（1）において、 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ独立に水素原子、金属原子または置換もしくは非置換のアルキル基を表し、 $R^3$  は、置換もしくは非置換のアルケニル基またはスルホン酸基（ $-SO_3X$ ）を表す。但し、 $X$  は、水素イオン、アンモニウムイオンまたは金属イオンを表す。）

## 【 0 0 1 4 】

本発明に係る化学機械研磨用水系分散体において、前記（B）有機酸は、アミノ酸であることができる。

## 【 0 0 1 5 】

本発明に係る化学機械研磨用水系分散体において、前記アミノ酸は、グリシン、アラニン、フェニルアラニン、トリプトファンおよびヒスチジンから選択される少なくとも1種であることができる。

30

## 【 0 0 1 6 】

本発明に係る化学機械研磨用水系分散体において、前記（A）シリカ粒子の長径（ $R_{max}$ ）と短径（ $R_{min}$ ）との比率（ $R_{max}/R_{min}$ ）は、 $1.0 \sim 1.5$  であることができる。

## 【 0 0 1 7 】

本発明に係る化学機械研磨用水系分散体において、前記（A）シリカ粒子のBET法を用いて測定した比表面積から算出される平均粒径は、 $10 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$  であることができる。

40

## 【 0 0 1 8 】

本発明に係る化学機械研磨用水系分散体において、 $pH$  は、 $6 \sim 12$  であることができる。

## 【 0 0 1 9 】

本発明に係る化学機械研磨方法は、バリアメタル膜上に銅膜が形成された被処理体を化学機械研磨する方法であって、上記の化学機械研磨用水系分散体を用いて、前記銅膜を化学機械研磨し、前記バリアメタル膜が表出した時点で化学機械研磨を自己停止させることを特徴とする。

## 【 0 0 2 0 】

50

本発明に係る化学機械研磨用水系分散体の製造方法は、少なくとも(A)シリカ粒子、(B)有機酸、および(C)アニオン性界面活性剤を混合して、化学機械研磨用水系分散体を製造する方法であって、前記(A)シリカ粒子は、下記の化学的性質を有することを特徴とする。

【0021】

ICP発光分析法またはICP質量分析法による元素分析およびイオンクロマト法によるアンモニウムイオンの定量分析から測定されるナトリウム、カリウムおよびアンモニウムイオンの含有量が、ナトリウムの含有量：5～500ppm、カリウムおよびアンモニウムイオンから選択される少なくとも1種の含有量：100～20000ppmの関係を満たす。

10

【発明の効果】

【0022】

上記化学機械研磨用水系分散体によれば、銅膜を高速かつ選択的に研磨することができる。また、上記化学機械研磨用水系分散体によれば、通常の圧力条件下であっても、銅膜および低誘電率絶縁膜に欠陥を引き起こすことがなく、かつ、ウエハの金属汚染を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】シリカ粒子の長径および短径を模式的に示した概念図である。

【図2】シリカ粒子の長径および短径を模式的に示した概念図である。

20

【図3】シリカ粒子の長径および短径を模式的に示した概念図である。

【図4】本発明の化学機械研磨方法に用いられる被処理体を示した断面図である。

【図5】本発明の化学機械研磨方法の研磨工程を説明するための断面図である。

【図6】本発明の化学機械研磨方法の研磨工程を説明するための断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0025】

1. 化学機械研磨用水系分散体

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、(A)シリカ粒子と、(B)有機酸と、(C)アニオン性界面活性剤と、を含有する銅膜を研磨するための化学機械研磨用水系分散体であって、前記(A)シリカ粒子は、下記の化学的性質を有することを特徴とする。その化学的性質とは、「ICP発光分析法またはICP質量分析法による元素分析およびイオンクロマト法によるアンモニウムイオンの定量分析から測定されるナトリウム、カリウムおよびアンモニウムイオンの含有量が、ナトリウムの含有量：5～500ppm、カリウムおよびアンモニウムイオンから選択される少なくとも1種の含有量：100～20000ppmの関係を満たす」ことである。まず、本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体を構成する各成分について説明する。

30

【0026】

1.1 (A)シリカ粒子

40

本実施形態に用いられる(A)シリカ粒子は、ナトリウムを5～500ppm、好ましくは10～400ppm、特に好ましくは15～300ppm含有する。さらに、カリウムおよびアンモニウムイオンから選択される少なくとも1種を100～20000ppm含有する。前記(A)シリカ粒子がカリウムを含有する場合、カリウムの含有量は、好ましくは100～20000ppm、より好ましくは500～15000ppm、特に好ましくは1000～10000ppmである。前記(A)シリカ粒子がアンモニウムイオンを含有する場合、アンモニウムイオンの含有量は、好ましくは100～20000ppm、より好ましくは200～10000ppm、特に好ましくは500～8000ppmである。また、前記(A)シリカ粒子に含まれるカリウムあるいはアンモニウムイオンが前記範囲内でない場合でも、カリウムおよびアンモニウムイオンの含有量の合計が、100

50

~ 20000 ppm、好ましくは500 ~ 15000 ppm、より好ましくは1000 ~ 10000 ppmの範囲内にあると本願発明の効果が得られる。

【0027】

ナトリウムが500 ppmを超えると、研磨後のウエハ汚染が発生するため好ましくない。一方、ナトリウムを5 ppm未満とするためには、イオン交換処理を複数回行う必要があり技術的困難を伴う。

【0028】

カリウムおよびアンモニウムイオンから選択される少なくとも1種が20000 ppmを超えると、シリカ粒子分散体のpHが高くなりすぎてシリカが溶解することがある。一方、カリウムおよびアンモニウムイオンから選択される少なくとも1種が100 ppm未

10

【0029】

なお、上述したシリカ粒子に含有されるナトリウムおよびカリウムの含有量は、ICP発光分析法(ICP-AES)またはICP質量分析法(ICP-MS)を用いて定量した値である。ICP発光分析装置として、例えば「ICPE-9000(島津製作所社製)」等を使用することができる。ICP質量分析装置として、例えば「ICPM-8500(島津製作所社製)」、「ELANDRC PLUS(パーキンエルマー社製)」等を使用することができる。また、上述したシリカ粒子に含有されるアンモニウムイオンの含有量は、イオンクロマト法を用いて定量した値である。イオンクロマト法として、例

20

【0030】

前記範囲内でナトリウムと、カリウムおよびアンモニウムイオンから選択される少なくとも1種とを含有することにより、化学機械研磨用水系分散体中でシリカ粒子が安定的に分散することが可能となり、研磨の際に欠陥の原因となるシリカ粒子の凝集が発生しない。また、前記範囲内であれば、研磨後のウエハの金属汚染を防ぐことができる。

30

【0031】

前記(A)シリカ粒子のBET法を用いて測定した比表面積から算出される平均粒径は、好ましくは10 ~ 100 nmであり、より好ましくは10 ~ 90 nmであり、特に好ましくは10 ~ 80 nmである。(A)シリカ粒子の平均粒径が10 ~ 100 nmの範囲内にあると、化学機械研磨用水系分散体としての保存安定性に優れ、欠陥のない平滑な研磨面を得ることができる。(A)シリカ粒子の平均粒径が10 nm未満であると、銅膜に対する研磨速度が小さくなりすぎるため実用的ではない。一方、シリカ粒子の平均粒径が1

40

【0032】

(A)シリカ粒子の平均粒径は、例えば、流動式比表面積自動測定装置「micrometrics FlowSorb II 2300(島津製作所社製)」により、BET法を用いて測定した比表面積から算出される。

【0033】

以下に、シリカ粒子の比表面積から平均粒径を算出する方法について説明する。

【0034】

シリカ粒子の形状を真球状であると仮定し、粒子の直径をd(nm)、比重を(g/cm<sup>3</sup>)とすると、粒子n個の表面積Aは、 $A = n \cdot d^2$ となる。粒子n個の質量Nは、

50

$N = n \cdot d^3 / 6$ となる。比表面積  $S$  は、粉体の単位質量当たりの全構成粒子の表面積で表される。そうすると、粒子  $n$  個の比表面積  $S$  は、 $S = A / N = 6 / d$ となる。この式に、シリカ粒子の比重  $= 2.2$  を代入し、単位を換算すると、下記式 (2) を導き出すことができる。

【0035】

$$\text{平均粒径 (nm)} = 2727 / S (\text{m}^2 / \text{g}) \dots (2)$$

【0036】

なお、本明細書中におけるシリカ粒子の平均粒径は、全て (2) 式に基づいて計算している。

【0037】

(A) シリカ粒子の長径 ( $R_{max}$ ) と短径 ( $R_{min}$ ) の比率  $R_{max} / R_{min}$  は、好ましくは  $1.0 \sim 1.5$ 、より好ましくは  $1.0 \sim 1.4$ 、特に好ましくは  $1.0 \sim 1.3$  である。 $R_{max} / R_{min}$  が前記範囲内であると金属膜や絶縁膜に欠陥を引き起こすことなく、高研磨速度と高平坦化特性を発現できる。 $R_{max} / R_{min}$  が  $1.5$  より大きいと研磨後の欠陥が発生し、好ましくない。

【0038】

ここで、シリカ粒子の長径 ( $R_{max}$ ) とは、透過型電子顕微鏡により撮影された一つの独立したシリカ粒子の像について、像の端部と端部を結んだ距離のうち最も長い距離を意味する。シリカ粒子の短径 ( $R_{min}$ ) とは、透過型電子顕微鏡により撮影された一つの独立したシリカ粒子の像について、像の端部と端部を結んだ距離のうち最も短い距離を意味する。

【0039】

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シリカ粒子 10a の像が楕円形状である場合、楕円形状の長軸  $a$  をシリカ粒子の長径 ( $R_{max}$ ) と判断し、楕円形状の短軸  $b$  をシリカ粒子の短径 ( $R_{min}$ ) と判断する。図2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シリカ粒子 10b の像が2つの粒子の凝集体である場合、像の端部と端部を結んだ最も長い距離  $c$  をシリカ粒子の長径 ( $R_{max}$ ) と判断し、像の端部と端部を結んだ最も短い距離  $d$  をシリカ粒子の短径 ( $R_{min}$ ) と判断する。図3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シリカ粒子 10c の像が3以上の粒子の凝集体である場合、像の端部と端部を結んだ最も長い距離  $e$  をシリカ粒子の長径 ( $R_{max}$ ) と判断し、像の端部と端部を結んだ最も短い距離  $f$  をシリカ粒子の短径 ( $R_{min}$ ) と判断する。

【0040】

上記のような判断手法により、例えば、50個のシリカ粒子の長径 ( $R_{max}$ ) と短径 ( $R_{min}$ ) を測定し、長径 ( $R_{max}$ ) と短径 ( $R_{min}$ ) の平均値を算出したあと、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。

【0041】

前記 (A) シリカ粒子の含有量は、使用時における化学機械研磨用水系分散体の全質量に対して、好ましくは  $1 \sim 20$  質量% であり、より好ましくは  $1 \sim 15$  質量% であり、特に好ましくは  $1 \sim 10$  質量% である。前記 (A) シリカ粒子の含有量が前記範囲未満であると十分な研磨速度が得られず実用的ではない。一方、前記 (A) シリカ粒子の含有量が前記範囲を超えるとコストが高くなるとともに安定した化学機械研磨用水系分散体を得られないことがある。

【0042】

本実施形態に用いられる (A) シリカ粒子の作製方法は、ナトリウム、カリウムおよびアンモニウムイオンの含有量が前記範囲内となるシリカ粒子が得られれば特に制限はなく、従来公知の方法を適用することができる。例えば、特開 2003 - 109921 号公報や特開 2006 - 80406 号公報に記載のシリカ粒子分散液の製造方法に準じて作製することができる。

【0043】

10

20

30

40

50

また、従来の公知の方法として、例えば、ケイ酸アルカリ水溶液からアルカリを除去することによりシリカ粒子を作製する方法がある。ケイ酸アルカリ溶液としては、一般に水ガラスとして知られているケイ酸ナトリウム水溶液、ケイ酸アンモニウム水溶液、ケイ酸リチウム水溶液、ケイ酸カリウム水溶液等が挙げられる。また、ケイ酸アンモニウムとしては、水酸化アンモニウム、テトラメチルアンモニウム水酸化物からなるケイ酸塩が挙げられる。

#### 【0044】

以下に、本実施形態に用いられる(A)シリカ粒子の具体的な作製方法の一つについて説明する。シリカを20~38質量%含み、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比が2.0~3.8であるケイ酸ナトリウム水溶液を水で希釈し、シリカ濃度が2~5質量%の希釈ケイ酸ナトリウム水溶液とする。続いて、希釈ケイ酸ナトリウム水溶液を水素型陽イオン交換樹脂層に通過させ、ナトリウムイオンの大部分を除去した活性ケイ酸水溶液を生成させる。このケイ酸水溶液を攪拌下、pHを通常7~9にアルカリで調整しながら熱熟成し、目的とする粒子径となるまで成長させコロイド状のシリカ粒子を生成する。この熱熟成中、さらに活性ケイ酸水溶液や小さい粒子のコロイダルシリカを少量ずつ添加することにより、例えば平均粒径が10~100nmの範囲で目的とする粒子径のシリカ粒子を調製する。このようにして得られたシリカ粒子分散液を濃縮してシリカ濃度を20~30質量%へ上げ、続いて再度水素型陽イオン交換樹脂層に通過させ、ナトリウムイオンのほとんどを除去しアルカリでpHを調整することにより、ナトリウムを5~500ppm、カリウムおよびアンモニウムイオンから選択される少なくとも1種を100~20000ppm含有するシリカ粒子を作製することができる。

#### 【0045】

また、シリカ粒子に含まれるナトリウム、カリウム、アンモニウムイオンの含有量は、シリカ粒子を含む化学機械水系分散体を、遠心分離、限外濾過など、公知の方法によりシリカ成分を回収し、回収したシリカ成分中に含有されるナトリウム、カリウム、アンモニウムイオンを定量することにより算出することができる。したがって、化学機械研磨用水系分散体から前記の方法で回収したシリカ成分を公知の方法で分析することにより、本願発明の構成要件を充足していることを確認することもできる。

#### 【0046】

##### 1.2 (B)有機酸

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、(B)有機酸を含有する。前記(B)有機酸の含有量は、化学機械研磨用水系分散体の全質量に対して、好ましくは0.001~3.0質量%、より好ましくは0.01~2.0質量%である。前記(B)有機酸の含有量が前記範囲未満であると、銅膜のディッシングを30nm以下に抑制できないことがある。一方、前記(B)有機酸の含有量が前記範囲を超えると、シリカ粒子が凝集するおそれがある。

#### 【0047】

前記(B)有機酸としては、アミノ酸がより好ましい。アミノ酸は、銅イオンと配位結合を形成しやすく、銅膜の表面に対してキレート配位能力を有する。これにより、銅膜の表面に吸着して表面荒れを抑制し高い平坦性を維持しつつ、銅および銅イオンとの親和性を高め研磨速度を促進させることができる。特に好ましいアミノ酸としては、グリシン、アラニン、フェニルアラニン、ヒスチジン、システイン、メチオニン、グルタミン酸、アスパラギン酸、グリシルグリシンおよびトリプトファン等が挙げられる。前記例示したアミノ酸は、銅膜の研磨により化学機械研磨用水系分散体へ溶出してくる銅イオンへ容易に配位することができるので、銅の析出を防ぐことができる。その結果、スクラッチ等の研磨欠陥を抑制することができる。また、前記例示したアミノ酸を含有することで、研磨中に破碎されてシリカ粒子から溶出するナトリウムイオン、カリウムイオンが銅膜表面への吸着を阻害して溶液中への遊離を促すことができ、その結果被研磨物表面から効果的に除去することが可能となる。

#### 【0048】

また、アミノ酸以外の（Ｂ）有機酸としては、アミド硫酸、ギ酸、乳酸、酢酸、酒石酸、フマル酸、グリコール酸、フタル酸、マレイン酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、アントラニル酸、マロン酸およびグルタル酸、少なくとも１個のＮ原子を含む複素六員環を含む有機酸、複素五員環からなるヘテロ環化合物を含む有機酸等が挙げられる。より具体的には、キナルジン酸、キノリン酸、８－キノリノール、８－アミノキノリン、キノリン－８－カルボン酸、２－ピリジンカルボン酸、キサントレン酸、キヌレン酸、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、７－ヒドロキシ－５－メチル－１，３，４－トリアザインドリジン、アロプリノール、ヒポキサントニン、ニコチン酸、ピコリン酸、ピコリン酸メチルおよびピコリオン酸等が挙げられる。

【００４９】

10

１．３ （Ｃ）アニオン性界面活性剤

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、（Ｃ）アニオン性界面活性剤を含有する。一般的に化学機械研磨用水系分散体にナトリウムやカリウムの含有量が多い砥粒を使用すると、研磨後の洗浄操作によっても砥粒に由来するナトリウムやカリウムが被研磨物表面に残留し、デバイスの電気特性を悪化させる原因になると考えられており、その使用は避けられてきた。しかしながら、前記（Ｃ）アニオン性界面活性剤は、銅および銅イオンとの親和性が高く、ナトリウムイオンやカリウムイオンといったカチオンよりも選択的に銅に対して吸着し、表面を保護すると考えられる。そのため、研磨中に破碎されてシリカ粒子から溶出するナトリウムイオンやカリウムイオン等が被研磨物表面へ吸着することを効果的に抑制することが可能となる。このため、不純物としてシリカ粒子中にナトリウム等のアルカリ金属が残存するケイ酸アルカリ水溶液（水ガラス）を用いた化学機械研磨用水系分散体であっても、研磨後に簡単な洗浄操作を行うことで被研磨面からナトリウムやカリウムを除去することができ、銅配線を過剰に汚染することなく、化学機械研磨することが可能となる。

20

【００５０】

また、前記（Ｃ）アニオン性界面活性剤は、シリカ粒子表面へ吸着する等して粒子の分散安定性を高めることができると考えられる。その結果、粒子の保存安定性や、凝集した粒子が原因と推測されるスクラッチ数を大幅に抑制することが可能となる。

【００５１】

前記（Ｃ）アニオン性界面活性剤の含有量は、化学機械研磨用水系分散体の全質量に対して、好ましくは０．０００１～２．０質量％、より好ましくは０．０００５～１．０質量％である。前記（Ｃ）アニオン性界面活性剤の含有量が前記範囲未満であると、銅膜表面の保護作用が弱くなり腐食や過度のエッチングが進行する結果、ディッシングやエロージョンを３０ｎｍ以下に抑制できないことがある。一方、前記（Ｃ）アニオン性界面活性剤の含有量が前記範囲を超えると、銅膜表面の保護作用が強くなりすぎるため十分な研磨速度が得られず銅残り（銅残渣）が発生する場合がある。また、シリカ粒子が凝集するおそれがあり、泡立ちが激しくなる等、実用上の弊害が生じる。

30

【００５２】

本実施形態に用いられる（Ｃ）アニオン性界面活性剤は、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ならびにこれらの官能基のアンモニウム塩および金属塩から選択される少なくとも１種の官能基を有することが好ましい。

40

【００５３】

このような（Ｃ）アニオン性界面活性剤として、脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルエステルカルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルファスルホ脂肪酸エステル塩、アルキルポリオキシエチレン硫酸塩、アルキルリン酸塩、モノアルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルファオレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルケニルコハク酸塩等が挙げられる。これらのうち、アルキルベンゼンスルホン酸塩、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルケニルコハク酸塩であることがより好ましい。これらのアニオン性界面活性剤は、１種単独または２種以上を組み合わせ

50

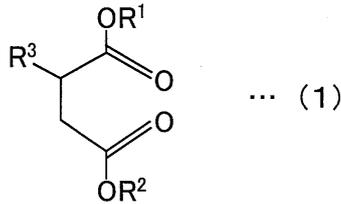
て使用することができる。

【0054】

前記アルケニルコハク酸塩としては、下記一般式(1)で示される化合物であることが特に好ましい。

【0055】

【化2】



10

【0056】

前記一般式(1)において、 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、金属原子、または置換もしくは非置換のアルキル基である。 $R^1$ および $R^2$ がアルキル基である場合は、炭素数が1~8の置換もしくは非置換のアルキル基であることが好ましい。また、 $R^1$ 、 $R^2$ が金属原子である場合は、アルカリ金属原子であることが好ましく、ナトリウムまたはカリウムであることがより好ましい。 $R^3$ は、置換もしくは非置換のアルケニル基またはスルホン酸基( $-SO_3X$ )を表す。 $R^3$ がアルケニル基である場合、炭素数が2~8の置換もしくは非置換のアルケニル基であることが好ましい。 $R^3$ がスルホン酸基( $-SO_3X$ )である場合、 $X$ は水素イオン、アンモニウムイオンまたは金属イオンである。 $X$ が金属イオンである場合、 $X$ はナトリウムイオンまたはカリウムイオンであることが好ましい。

20

【0057】

前記一般式(1)で示される化合物の具体的な商品名として、 $R^3$ にスルホン酸基( $-SO_3X$ )を有する、商品名「ニューコール291-M」(日本乳化剤株式会社から入手可能)、商品名「ニューコール292-PG」(日本乳化剤株式会社から入手可能)、商品名「ペレックスTA」(花王株式会社から入手可能)、およびアルケニルコハク酸ジカリウムである商品名「ラテムルASK」(花王株式会社から入手可能)等が挙げられる。

【0058】

前記一般式(1)で示される化合物は、銅膜の表面に吸着し、過度のエッチングや腐食から保護する効果が特に高い。これにより、平滑な被研磨面を得ることができる。

30

【0059】

前記(C)アニオン性界面活性剤の最も効果的な組み合わせは、アルキルベンゼンスルホン酸塩であるドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウムと、アルケニルコハク酸塩であるアルケニルコハク酸ジカリウムと、の組み合わせであることが本願発明者らによる研究により明らかとなっている。

【0060】

1.4 その他の添加剤

1.4.1 酸化剤

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、必要に応じて酸化剤を含有することができる。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、硫酸鉄、オゾン、次亜塩素酸とその塩、および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、酸化力、保護膜との相性および取り扱いやすさ等を考慮すると、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムおよび過酸化水素が特に好ましい。これらの酸化剤は、1種単独または2種以上を組み合わせることができる。酸化剤の含有量は、化学機械研磨用水系分散体の全質量に対して、好ましくは0.05~5質量%、より好ましくは0.08~3質量%である。酸化剤の含有量が前記範囲未満の場合には、銅膜に対する十分な研磨速度が得られないことがあり、一方、前記範囲を超えると、銅膜のディッシングやコロージョンを引き起こすおそれ

40

50

がある。

【 0 0 6 1 】

1 . 4 . 2 水溶性高分子

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、必要に応じて水溶性高分子を含有することができる。水溶性高分子を添加することにより、銅膜のディッシングやコロージョンの発生を効果的に抑制することができる。

【 0 0 6 2 】

前記水溶性高分子としては、例えば、ポリアクリル酸およびその塩、ポリメタクリル酸およびその塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド等が挙げられる。これらの水溶性高分子は、1種単独または2種以上を組み合わせる用いることができる。

10

【 0 0 6 3 】

前記水溶性高分子の重量平均分子量は、例えば、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（Mw）を適用できる。前記水溶性高分子の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは1万以上150万以下、より好ましくは4万以上120万以下である。重量平均分子量が前記範囲内にあると、研磨摩擦を低減することができ、銅膜のディッシングやコロージョンを抑制することができる。また、銅膜を安定して研磨することができる。重量平均分子量が1万未満であると、研磨摩擦の低減効果が小さいため、銅膜のディッシングやコロージョンを抑制できないことがある。一方、重量平均分子量が150万を超えると、シリカ粒子の分散安定性を損ない、凝集したシリカ粒子により銅膜上のスクラッチが増加するおそれがある。また、化学機械研磨用水系分散体の粘度が過度に上昇して、スラリー供給装置に負荷を及ぼす等の問題が生じることがある。

20

【 0 0 6 4 】

前記水溶性高分子の含有量は、化学機械研磨用水系分散体の全質量に対して、好ましくは0.001～1.0質量%、より好ましくは0.01～0.5質量%である。水溶性高分子の含有量が前記範囲未満であると、銅膜のディッシングを効果的に抑制することができない。一方、水溶性高分子の含有量が前記範囲を超えると、シリカ粒子の凝集や研磨速度の低下を引き起こすことがある。

【 0 0 6 5 】

一般的に、化学機械研磨用水系分散体にナトリウムやカリウムの含有量が多い砥粒を使用すると、研磨後の洗浄操作によっても砥粒に由来するナトリウムやカリウムが被研磨物表面に残留し、デバイスの電気特性を悪化させる原因になると考えられており、その使用は避けられてきた。しかしながら、前記水溶性高分子を添加することにより、銅膜の表面が効果的に保護され、銅膜表面へのナトリウムやカリウムの吸着を抑制することができ、洗浄により容易に銅膜の表面からナトリウムやカリウムを除去することが可能となる。さらに、前記水溶性高分子は洗浄操作により容易に除去可能であることから、銅膜の表面に残留してデバイスの電気特性を悪化させることもない。

30

【 0 0 6 6 】

1 . 5 pH

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体のpHは、好ましくは6～12、より好ましくは7～11.5、特に好ましくは8～11である。pHが6未満であると、シリカ粒子の表面に存在するシラノール基同士の水素結合を切ることができず、シリカ粒子の凝集を引き起こすことがある。一方、pHが12よりも大きいと、塩基性が強すぎるためウエハの欠陥を引き起こすことがある。pHを調整するための手段としては、例えば、水酸化カリウム、アンモニア、エチレンジアミン、TMAH（テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド）等の塩基性塩に代表されるpH調整剤を添加することによりpHを調整することができる。

40

【 0 0 6 7 】

1 . 6 化学機械研磨用水系分散体の製造方法

50

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、純水に直接（Ａ）シリカ粒子、（Ｂ）有機酸、（Ｃ）アニオン性界面活性剤、およびその他の添加剤を添加して混合・攪拌することにより調製することができる。このようにして得られた化学機械研磨用水系分散体をそのまま使用してもよいが、各成分を高濃度で含有する（濃縮された）化学機械研磨用水系分散体を調製し、使用時に所望の濃度に希釈して使用してもよい。

【 0 0 6 8 】

また、前記成分のいずれかを含む複数の液（例えば、２つまたは３つの液）を調製し、これらを使用時に混合して使用することもできる。この場合、複数の液を混合して化学機械研磨用水系分散体を調製した後、これを化学機械研磨装置に供給してもよいし、複数の液を個別に化学機械研磨装置に供給して定盤上で化学機械研磨用水系分散体を形成してもよい。

10

【 0 0 6 9 】

具体例として、水および（Ａ）シリカ粒子を含む水系分散体である液（Ⅰ）、水、（Ｂ）有機酸および（Ｃ）アニオン性界面活性剤を含む液（ⅠⅠ）からなり、これらの液を混合して前記化学機械研磨用水系分散体を調製するためのキットが挙げられる。

【 0 0 7 0 】

前記液（Ⅰ）および（ⅠⅠ）における各成分の濃度は、これらの液を混合して最終的に調製される化学機械研磨用水系分散体中の各成分の濃度が前記範囲内であれば特に限定されない。例えば、各成分を化学機械研磨用水系分散体の濃度よりも高濃度で含有する液（Ⅰ）および（ⅠⅠ）を調製し、使用時に、必要に応じて液（Ⅰ）および（ⅠⅠ）を希釈して、これらを混合し、各成分の濃度が前記範囲にある化学機械研磨用水系分散体を調製する。具体的には、前記液（Ⅰ）と（ⅠⅠ）とを１：１の重量比で混合する場合には、化学機械研磨用水系分散体の濃度の２倍の濃度の液（Ⅰ）および（ⅠⅠ）を調製すればよい。また、化学機械研磨用水系分散体の濃度の２倍以上の濃度の液（Ⅰ）および（ⅠⅠ）を調製し、これらを１：１の重量比で混合した後、各成分が前記範囲となるように水で希釈してもよい。以上のように、液（Ⅰ）と液（ⅠⅠ）とを別々に調製することにより、化学機械研磨用水系分散体の保存安定性を向上させることができる。

20

【 0 0 7 1 】

前記のキットを使用する場合、研磨時に前記化学機械研磨用水系分散体が形成されていれば、液（Ⅰ）と液（ⅠⅠ）との混合の方法およびタイミングは特に限定されない。例えば、液（Ⅰ）と液（ⅠⅠ）とを混合して前記化学機械研磨用水系分散体を調製した後、これを化学機械研磨装置に供給してもよいし、液（Ⅰ）と液（ⅠⅠ）とを独立して化学機械研磨装置に供給し、定盤上で混合してもよい。あるいは、液（Ⅰ）と液（ⅠⅠ）とを独立して化学機械研磨装置に供給し、装置内でライン混合してもよいし、化学機械研磨装置に混合タンクを設けて、混合タンク内で混合してもよい。また、ライン混合の際には、より均一な化学機械研磨用水系分散体を得るために、ラインミキサーなどを用いてもよい。

30

【 0 0 7 2 】

１．７ 用途

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、銅膜を表面に有する被処理体（例えば、半導体装置）の化学機械研磨に好適に用いることができる。すなわち、本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体によれば、（Ｂ）有機酸の作用により銅膜に対する研磨速度を促進させ、（Ｃ）アニオン性界面活性剤の作用により銅膜表面を適度に保護することができるため、通常の研磨圧力条件下においても銅膜および低誘電率絶縁膜に欠陥を引き起こすことなく、銅膜の表面を高速かつ選択的に研磨することができる。また、本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体によれば、ウエハの金属汚染を低減することができる。

40

【 0 0 7 3 】

より具体的には、本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、例えば絶縁膜として低誘電率絶縁膜を用い、かつ、配線材料として銅または銅合金を用いた半導体装置をダマシン法で製造する工程において、バリアメタル膜上の銅膜を化学機械研磨にて除去する工程（第１研磨処理工程）に適用することができる。

50

## 【0074】

本明細書において、「銅膜」とは、銅または銅合金から形成される膜のことをいい、銅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。

## 【0075】

## 2. 化学機械研磨方法

本実施形態に係る化学機械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。

## 【0076】

## 2.1 被処理体

図4に、本実施形態に係る化学機械研磨方法に用いられる被処理体100を示す。

10

## 【0077】

(1) まず、低誘電率絶縁膜20を塗布法またはプラズマCVD法により形成する。低誘電率絶縁膜20として、無機絶縁膜および有機絶縁膜が挙げられる。無機絶縁膜としては、例えば、SiOF膜( $k=3.5\sim 3.7$ )、Si-H含有SiO<sub>2</sub>膜( $k=2.8\sim 3.0$ )等が挙げられる。有機絶縁膜としては、カーボン含有SiO<sub>2</sub>膜( $k=2.7\sim 2.9$ )、メチル基含有SiO<sub>2</sub>膜( $k=2.7\sim 2.9$ )、ポリイミド系膜( $k=3.0\sim 3.5$ )、パリレン系膜( $k=2.7\sim 3.0$ )、テフロン(登録商標)系膜( $k=2.0\sim 2.4$ )、アモルファスカーボン( $k<2.5$ )等が挙げられる(上記のkは誘電率を表す。)

## 【0078】

(2) 低誘電率絶縁膜20の上に、CVD法または熱酸化法を用いて絶縁膜30を形成する。絶縁膜30として、例えば、TEOS膜等が挙げられる。

20

## 【0079】

(3) 低誘電率絶縁膜20および絶縁膜30を連通するようにエッチングして配線用凹部40を形成する。

## 【0080】

(4) CVD法を用いて絶縁膜30の表面ならびに配線用凹部40の底部および内壁面を覆うようにバリアメタル膜50を形成する。バリアメタル膜50は、銅膜との接着性および銅膜に対する拡散バリア性に優れる観点から、TaまたはTa<sub>2</sub>Nであることが好ましいが、これに限らずTi、TiN、Co、Mn、Ru等であってもよい。

30

## 【0081】

(5) バリアメタル膜50の上に銅を堆積させて銅膜60を形成することにより、被処理体100が得られる。

## 【0082】

## 2.2 化学機械研磨方法

被処理体100のバリアメタル膜50の上に堆積した銅膜60を除去するために、本発明に係る化学機械研磨用水系分散体を用いて化学機械研磨を行う。まず、化学機械研磨により、バリアメタル膜50が表出するまで銅膜60を研磨し続ける。通常バリアメタル膜50が表出したことを確認した上で研磨を停止させる必要がある。しかしながら、本発明に係る化学機械研磨用水系分散体は、銅膜に対する研磨速度が非常に高い反面、バリアメタル膜をほとんど研磨しない。このため、図5に示すように、バリアメタル膜50が表出した時点で化学機械研磨を進行できなくなるため、化学機械研磨を自己停止(セルフストップ)させることができる。

40

## 【0083】

また、本発明に係る化学機械研磨用水系分散体は、(C)アニオン性界面活性剤を含有しているため、研磨摩擦を大幅に低減することができる。これにより、バリアメタル膜50が表出した後、化学機械研磨を続行させたとしても、図6に示すような銅膜のディッシングが発生することがない。

## 【0084】

本実施形態に係る化学機械研磨方法では、市販の化学機械研磨装置を用いることができ

50

る。市販の化学機械研磨装置として、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」等が挙げられる。

#### 【0085】

好ましい研磨条件としては、使用する化学機械研磨装置により適宜設定されるべきであるが、例えば化学機械研磨装置として「EPO-112」を使用する場合には下記の条件とすることができる。

- ・定盤回転数；好ましくは30～120rpm、より好ましくは40～100rpm
- ・ヘッド回転数；好ましくは30～120rpm、より好ましくは40～100rpm
- ・定盤回転数/ヘッド回転数比；好ましくは0.5～2、より好ましくは0.7～1.5
- ・研磨圧力；好ましくは60～200gf/cm<sup>2</sup>、より好ましくは100～150gf/cm<sup>2</sup>
- ・化学機械研磨用水系分散体供給速度；好ましくは50～400mL/分、より好ましくは100～300mL/分

以上のように、本具体例では、被研磨面の平坦性に優れた半導体装置が得られるとともに、銅膜を過剰に研磨することなく化学機械研磨をセルフストップさせることができる。また、通常の研磨圧力で研磨しても研磨摩擦を大幅に低減することができるため、下層の絶縁膜30や低誘電率絶縁膜20に及ぼす負荷を低減できる。

#### 【0086】

##### 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。

#### 【0087】

##### 3.1 シリカ粒子分散体の作製

3号水硝子（シリカ濃度24質量%）を水で希釈し、シリカ濃度3.0質量%の希釈ケイ酸ナトリウム水溶液とした。この希釈ケイ酸ナトリウム水溶液を、水素型陽イオン交換樹脂層を通過させ、ナトリウムイオンの大部分を除去したpH3.1の活性ケイ酸水溶液とした。その後、すぐに攪拌下10質量%水酸化カリウム水溶液を加えてpHを7.2に調整し、さらに続けて加熱し沸騰させて3時間熱熟成した。得られた水溶液に、先にpHを7.2に調整した活性ケイ酸水溶液の10倍量を6時間かけ少量ずつ添加し、シリカ粒子の平均粒径を26nmに成長させた。

#### 【0088】

次に、前記シリカ粒子を含有する分散体水溶液を減圧濃縮（沸点78℃）し、シリカ濃度：32.0質量%、シリカの平均粒径：26nm、pH：9.8であるシリカ粒子分散体を得た。このシリカ粒子分散体を、再度水素型陽イオン交換樹脂層を通過させ、ナトリウムの大部分を除去した後、10質量%の水酸化カリウム水溶液を加え、シリカ粒子濃度：28.0質量%、pH：10.0であるシリカ粒子分散体Aを得た。

#### 【0089】

シリカ粒子分散体Aから遠心分離によりシリカ粒子を回収し、希フッ化水素酸で回収されたシリカ粒子を溶解し、ICP-MS（パーキンエルマー社製、型番「ELANDRCPPLUS」）を用いてナトリウムおよびカリウムを測定した。さらに、イオンクロマトグラフィー（DIONEX社製、型番「ICS-1000」）を用いてアンモニウムイオンを測定した。その結果、ナトリウム含有量：88ppm、カリウム含有量：5500ppm、アンモニウムイオン含有量：5ppmであった。

#### 【0090】

シリカ粒子分散体Aをイオン交換水にて0.01%に希釈し、メッシュサイズが150μmのCuグリットを有するコロジオン膜に1滴載せ、室温にて乾燥した。こうして、Cuグリット上に粒子形状を崩さないように観察用のサンプルを調製した後、透過型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ社製、「H-7650」）を用いて撮影倍率20000倍にて粒子の画像を撮影し、50個のコロイダルシリカ粒子の長径および短径を測定し、そ

の平均値を算出した。長径の平均値 ( $R_{max}$ ) および短径の平均値 ( $R_{min}$ ) から、その比率 ( $R_{max} / R_{min}$ ) を算出したところ 1.1 であった。

【0091】

BET法を用いて測定した比表面積から算出した平均粒径は、26 nmであった。なお、BET法によるコロイダルシリカ粒子の表面積測定では、シリカ粒子分散体Aを濃縮・乾固して回収されたシリカ粒子を測定した値を用いた。

【0092】

シリカ粒子分散体B～Iは、熱熟成の時間、塩基性化合物の種類および添加量等をコントロールしながら上記と同様の方法により得たものである。

【0093】

シリカ粒子分散体Jは、テトラエトキシシランを原料としたゾルゲル法を用いて公知の方法により作製したものである。

【0094】

表1に作製したシリカ粒子分散体A～Jの物性値についてまとめた。

【0095】

【表 1】

シリカ粒子分散体	シリカ濃度 (wt%)	pH	平均粒径 (nm)	ナトリウム濃度 (ppm)	カリウム濃度 (ppm)	アンモニウムイオン濃度 (ppm)	Rmax/Rmin
A	28.0	10.0	26	88	5500	5	1.1
B	32.0	9.8	45	171	3280	2	1.2
C	32.0	10.1	45	184	2	2190	1.0
D	28.0	9.8	18	43	7000	8	1.2
E	35.0	10.2	80	230	7600	2	1.1
F	28.0	10.0	26	11250	5	5	1.1
G	28.0	2.6	26	70	5	5	1.1
H	15.0	9.0	5	700	9	5600	1.0
I	32.0	3.0	110	118	75	2	1.3
J	15.0	7.2	15	<1	<1	80	1.7

10

20

30

40

## 【0096】

## 3.2 水溶性高分子の合成

## 3.2.1 ポリビニルピロリドン水溶液の調製

フラスコに、N-ビニル-2-ピロリドン60g、水240g、10質量%の亜硫酸ナトリウム水溶液0.3gおよび10質量%のt-ブチルヒドロパーオキシド水溶液0.3gを添加し60℃窒素雰囲気下で5時間攪拌することによりポリビニルピロリドン(K30)を生成させた。得られたポリビニルピロリドン(K30)をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(東ソー社製、装置型番「HLC-8120」、カラム型番「TSK-GEL-M」、溶離液はNaCl水溶液/アセトニトリル)にて測定した結果、ポリ

50

エチレングリコール換算の重量平均分子量 (Mw) は 4 万であった。また、モノマーの仕込み量より計算されるアミノ基の量は 0 モル / g であり、カチオン性官能基の量は 0 モル / g であった。

【 0 0 9 7 】

また、上記成分の添加量、反応温度、および反応時間を適宜調整することによりポリビニルピロリドン (K60) を生成させた。なお、上記と同様の方法により、得られたポリビニルピロリドン (K60) の重量平均分子量 (Mw) を測定した結果、70 万であった。モノマーの仕込み量より計算されるアミノ基の量は 0 モル / g であり、カチオン性官能基の量は 0 モル / g であった。

【 0 0 9 8 】

### 3.2.2 その他の添加剤

表 2 において、ポリビニルアルコールは、商品名「PVA205」(重合度 500、分子量 2200、クラレ社製) を用いた。

【 0 0 9 9 】

表 3 において、ポリエチレングリコールは、商品名「PEG-1500、三洋化成社製、数平均分子量 550」を用いた。

【 0 1 0 0 】

表 3 において、ビニルピロリドン / 酢酸ビニル共重合体は、「PVP/VACOPOLIMER-S-630」(ISP ジャパン社製、分子量 45,000、ビニルピロリドン : 酢酸ビニル = 60 : 40) を用いた。

【 0 1 0 1 】

表 3 において、「アルキルエーテル型ノニオン系界面活性剤」は、商品名「エマルゲン 104P」(花王社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル) を用いた。

【 0 1 0 2 】

### 3.3 化学機械研磨用水系分散体の調製

イオン交換水 50 質量部、シリカに換算して 0.5 質量部を含有するシリカ粒子分散体 A をポリエチレン製の瓶に入れ、これにアラニンを 1.2 質量部、アルケニルコハク酸ジカリウム (商品名「ラテムル ASK」、花王社製) を 0.03 質量部、ポリビニルピロリドン (K30) 水溶液 (重量平均分子量 4 万) をポリマー量に換算して 0.05 質量部に相当する量を添加し、さらに 10 質量 % の水酸化カリウム水溶液を添加して化学機械研磨用水系分散体の pH を 9.3 に調整した。次いで、過硫酸アンモニウムを 1.5 質量部添加し、15 分間攪拌した。最後に、全成分の合計量が 100 質量部となるようにイオン交換水を加えた後、孔径 5 μm のフィルターでろ過することにより、pH が 9.3 の化学機械研磨用水系分散体 S1 を得た。

【 0 1 0 3 】

化学機械研磨用水系分散体 S1 から遠心分離によりシリカ粒子を回収し、希フッ化水素酸で回収されたシリカ粒子を溶解し、ICP-MS (パーキンエルマー社製、型番「ELAN DRC PLUS」) を用いてナトリウムおよびカリウムを測定した。さらに、イオンクロマトグラフィー (DIONEX 社製、型番「ICS-1000」) を用いてアンモニウムイオンを測定した。その結果、ナトリウム含有量 : 88 ppm、カリウム含有量 : 5500 ppm、アンモニウムイオン含有量 : 5 ppm であった。この結果より、化学機械研磨用水系分散体からシリカ粒子を回収してもシリカ粒子に含有されるナトリウム、カリウム、およびアンモニウムイオンを定量することができ、シリカ粒子分散体と同様の結果が得られることがわかった。

【 0 1 0 4 】

化学機械研磨用水系分散体 S2 ~ S14 は、シリカ粒子分散体、有機酸、界面活性剤、その他の添加剤の種類および含有量を表 2 または表 3 に記載のとおりに変更したこと以外は、上記の化学機械研磨用水系分散体 S1 と同様にして作製した。なお、表 3 において、「アルキルエーテル型ノニオン系界面活性剤」は、商品名「エマルゲン 104P」(花王社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル) を用いた。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 0 5 】

得られた化学機械研磨用水系分散体 S 1 ~ S 1 4 を 1 0 0 c c のガラス管に入れ、2 5 で 6 ヶ月静置保管し沈降の有無を目視により確認した。結果を表 2 ~ 3 に示す。表 2 ~ 3 において、粒子の沈降および濃淡差が認められない場合を「 〇 」、濃淡差のみが認められた場合を「 △ 」、粒子の沈降および濃淡差のいずれも認められた場合を「 × 」と評価した。

## 【 0 1 0 6 】

【 表 2 】

化学機械研磨用水系分散体		参考例1	参考例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
シリカ粒子	分散体	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
	含有量(質量%)	A	B	C	D	E	B	E
有機酸	種類	アラニン	グリシン	シュウ酸	グリシン	アラニン	グリシン	グリシン
	含有量(質量%)	1.2	0.5	0.3	1.5	0.8	0.3	1.0
	種類		ヒスチジン	キリン酸		リンゴ酸	グリニルグリシン	フェニルアラニン
	含有量(質量%)		0.3	0.1		0.01	0.5	0.1
	種類		キラルジン酸	ピコリン酸		キリン酸		
アニオン性界面活性剤	種類	アルケニルコハク酸シカリウム	アルケニルコハク酸シカリウム	ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム	ナフタレンスルホン酸カリウム	ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム	ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム	ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム
	含有量(質量%)	0.03	0.0005	0.02	0.10	0.05	0.04	0.05
水溶性高分子	種類							アルケニルコハク酸シカリウム
	含有量(質量%)							0.002
酸化剤	種類	ホリビニルピロリドン(K30)	ホリビニルピロリドン(K30)	ホリビニルアルコール	ホリビニルピロリドン(K60)	ホリビニルピロリドン(K30)	-	ホリビニルピロリドン(K60)
	含有量(質量%)	40,000	40,000	2,200	700,000	40,000		700,000
その他	種類	過硫酸アンモニウム	過酸化水素	過硫酸アンモニウム	過酸化水素	過硫酸アンモニウム	過硫酸アンモニウム	過硫酸アンモニウム
	含有量(質量%)	1.5	0.2	1.5	0.3	2.0	2.5	2.5
pH		9.3	9.5	8.5	8.7	9.0	8.6	9.1
保存安定性		○	○	○	○	○	○	○
Cu研磨速度(A/分)		9000	10500	8600	11000	10300	8500	11500
Ta研磨速度(A/分)		1	2	3	1	3	1	1
ウエハ汚染(atoms/cm <sup>2</sup> )		0.6	0.7	0.6	0.4	0.5	0.8	0.4
研磨液の平均粒径(nm)	種類	18	22	25	15	20	15	15
	含有量(質量%)	L/S=100/100um						
コロージョン	種類	12	10	7	10	8	10	5
	含有量(質量%)	L/S=9/1um						
銅残り		○	○	○	○	○	○	○

長 瀬 公 隆 文 氏 提 出

S 銅研磨液の平均粒径(nm)  
H 銅研磨液の平均粒径(nm)

10      20      30      40

【 0 1 0 7 】

【 表 3 】

化学機械研磨用水系分散体	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	
	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21
シリカ粒子	F	G	H	I	J	A								
含有量(質量%)	0.5	0.8	0.5	1.0	1.0	0.5								
種類	アラニン	グリシン	シュウ酸	グリシン	アラニン									
含有量(質量%)	1.2	0.5	0.3	1.5	0.8									
種類		ヒスチジン	キリン酸		リンゴ酸									
含有量(質量%)		0.3	0.1		0.01									
種類		キナリン酸	ピコリン酸		キリン酸									
含有量(質量%)		0.3	0.3		0.02									
種類		アルキルエーテル型/ニオン系	トデシルベンゼンスルホン酸カリウム	アルキルエーテル型/ニオン系										
含有量(質量%)		0.05	0.02	0.10										
種類	ホリビニルピロトロン(K30)	ホリエチレンケリコール		ビニルピロトロン/酢酸ビニル共重合体	ホリビニルピロトロン(K30)									
平均分子量	40,000	550		45,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000
含有量(質量%)	0.05	0.03		0.05	0.10	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
種類	過硫酸アンモニウム	過酸化水素	過硫酸アンモニウム	過酸化水素	過硫酸アンモニウム									
含有量(質量%)	1.5	0.5	1.5	0.3	2.0	1.5	0.3	0.3	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
種類				ハンゾドリゾール										
含有量(質量%)	9.3	9.5	8.5	0.01	8.0	9.3	8.7	8.0	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3
pH														
保存安定性	○	△	○	×	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○
Cu研磨速度(Å/分)	12000	8000	8500	7000	6000	200	420	200	6000	200	200	200	420	420
Ta研磨速度(Å/分)	20	12	20	2	1	2	1	2	1	1	2	2	1	1
ウエハ汚染(atoms/cm <sup>2</sup> )	12.0	0.6	0.7	0.5	0.6	0.7	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.2	0.2
ダイシング量 (nm)	60	40	40	12	20	40	12	12	20	20	20	20	-50	-50
L/S=100/100um														
エロージョン量 (nm)	40	35	30	8	-10	30	8	8	-10	-10	-10	-10	-60	-60
L/S=9/1um														
コロージョン	○	○	×	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○
銅残り	○	○	○	△	×	○	△	△	×	×	×	×	×	×

10  
20  
30  
40

【 0 1 0 8 】

- 3.4 化学機械研磨試験
- 3.4.1 パターンなし基板の研磨評価

化学機械研磨装置(荏原製作所社製、型式「EPO112」)に多孔質ポリウレタン製研磨パッド(ニッタ・ハース社製、品番「IC1000」)を装着し、化学機械研磨用水

系分散体 S 1 ~ S 1 4 のいずれか 1 種を供給しながら、下記の各種研磨速度測定用基板につき、下記の研磨条件にて 1 分間研磨処理を行い、下記の手法によって研磨速度、ウエハ汚染を評価した。その結果を表 2 ~ 3 に併せて示す。

【 0 1 0 9 】

3 . 4 . 1 a 研磨速度の測定

( 1 ) 研磨速度測定用基板

- ・膜厚 1 5 , 0 0 0 オングストロームの銅膜が積層された 8 インチ熱酸化膜付きシリコン基板。
- ・膜厚 2 , 0 0 0 オングストロームのタンタル膜が積層された 8 インチ熱酸化膜付きシリコン基板。

10

【 0 1 1 0 】

( 2 ) 研磨条件

- ・ヘッド回転数：7 0 r p m
- ・ヘッド荷重：2 0 0 g f / c m <sup>2</sup>
- ・テーブル回転数：7 0 r p m
- ・化学機械研磨水系分散体の供給速度：2 0 0 m L / 分

この場合における化学機械研磨用水系分散体の供給速度とは、全供給液の供給量の合計を単位時間当たりで割り付けた値をいう。

【 0 1 1 1 】

( 3 ) 研磨速度の算出方法

銅膜およびタンタル膜について、電気伝導式膜厚測定器 ( K L A テンコール社製、形式「オムニマップ R S 7 5 」 ) を用いて、研磨処理後の膜厚を測定し、化学機械研磨により減少した膜厚および研磨時間から研磨速度を算出した。

20

【 0 1 1 2 】

3 . 4 . 1 b ウエハ汚染

前記「 3 . 4 . 1 a 研磨速度の測定」と同様にして、銅膜を研磨処理した。次いで試料表面に超純水を滴下し、銅膜表面上の残留金属を抽出した後、その抽出液について I C P - M S ( 横河アナリティカルシステムズ社製、型番「 A g i l e n t 7 5 0 0 s 」 ) にて定量した。その結果を表 2 ~ 3 に併せて示す。ウエハ汚染は、 3 . 0 a t o m / c m <sup>2</sup> 以下であることが好ましく、 2 . 5 a t o m / c m <sup>2</sup> 以下であることがより好ましい。

30

【 0 1 1 3 】

3 . 4 . 2 パターン付きウエハの研磨評価

化学機械研磨装置 ( 荏原製作所社製、型式「 E P O 1 1 2 」 ) に多孔質ポリウレタン製研磨パッド ( ニッタ・ハース社製、品番「 I C 1 0 0 0 」 ) を装着し、化学機械研磨用水系分散体 S 1 ~ S 1 4 のいずれか 1 種を供給しながら、下記のパターン付きウエハにつき、被研磨面にタンタル膜が検出された時点を研磨終点としたこと以外は、前記「 3 . 4 . 1 a 研磨速度の測定」における研磨条件と同様に研磨処理を行い、下記の手法によって平坦性および欠陥の有無を評価した。その結果を表 2 ~ 3 に併せて示す。

【 0 1 1 4 】

( 1 ) パターン付きウエハ

シリコン基板上にシリコン窒化膜 1 , 0 0 0 オングストロームを堆積させ、その上に低誘電率絶縁膜 ( B l a c k D i a m o n d 膜 ) を 4 , 5 0 0 オングストローム、更に P E T E O S 膜を 5 0 0 オングストローム順次積層させた後、「 S E M A T E C H 8 5 4 」マスクパターン加工し、その上に 2 5 0 オングストロームのタンタル膜、 1 , 0 0 0 オングストロームの銅シード膜および 1 0 , 0 0 0 オングストロームの銅メッキ膜を順次積層させたテスト用の基板を用いた。

40

【 0 1 1 5 】

3 . 4 . 2 a 平坦性評価

研磨処理工程後のパターン付きウエハの被研磨面につき、高解像度プロファイラー ( K L A テンコール社製、形式「 H R P 2 4 0 E T C H 」 ) を用いて、銅配線幅 ( ライン、 L

50

) / 絶縁膜幅 (スペース、S) がそれぞれ  $100 \mu\text{m} / 100 \mu\text{m}$  の銅配線部分におけるディッシング量 (nm) を測定した。その結果を表 2 ~ 3 に併せて示す。なお、ディッシング量銅配線上面が基準面 (絶縁層上面) よりも上に凸である場合はマイナスで表示した。ディッシング量は、 $-5 \sim 30 \text{ nm}$  であることが好ましく、 $-2 \sim 20 \text{ nm}$  であることがより好ましい。

#### 【0116】

研磨処理工程後のパターン付きウエハの被研磨面につき、銅配線幅 (ライン、L) / 絶縁膜幅 (スペース、S) がそれぞれ  $9 \mu\text{m} / 1 \mu\text{m}$  のパターンにおける微細配線長が  $1000 \mu\text{m}$  連続した部分におけるエロージョン量 (nm) を測定した。その結果を表 2 ~ 3 に併せて示す。なお、微細配線部の絶縁層上面がフィールド面 (配線部でない広い絶縁層上面) よりも上である場合は、マイナス表示とした。エロージョン量は、 $-5 \sim 30 \text{ nm}$  であることが好ましく、 $-2 \sim 20 \text{ nm}$  であることがより好ましい。

10

#### 【0117】

##### 3.4.2b コロージョン評価

研磨処理工程後のパターン付きウエハの被研磨面につき、 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  の銅の領域について、欠陥検査装置 (KLA テンコール社製、形式「2351」) を使用して  $10 \text{ nm}^2 \sim 100 \text{ nm}^2$  の大きさの欠陥数を評価した。表 2 ~ 3 において、○ はコロージョンの数が  $0 \sim 10$  個であり最も好ましい状態である。△ は  $11$  個  $\sim 100$  個でありやや好ましい状態である。× は  $101$  個以上のコロージョンが存在する状態であり、研磨性能不良と判断される。

20

#### 【0118】

##### 3.4.2c 微細配線パターン上の銅残り評価

研磨処理工程後のパターン付きウエハの被研磨面につき、幅  $0.18 \mu\text{m}$  の配線部および幅  $0.18 \mu\text{m}$  の絶縁部 (ともに長さは  $1.6 \text{ mm}$  である) が交互に連続したパターンが、長さ方向に垂直な方向に  $1.25 \text{ mm}$  連続した部分について、超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡「S-4800 (日立ハイテクノロジー社製)」を用いて幅  $0.18 \mu\text{m}$  の孤立配線部の銅残り (銅残渣) の有無を評価した。銅残りの評価結果を表 2 ~ 3 に示す。表中の評価項目「銅残り」は、前記パターン上の Cu 残渣を表し、「○」は Cu 残渣が完全に解消されており、最も好ましい状態であることを表す。「△」は一部のパターンに Cu 残渣が存在し、やや好ましい状態を表す。「×」は Cu 残渣がすべてのパターンに発生しており、研磨性能不良であることを表す。

30

#### 【0119】

##### 3.4.3 評価結果

実施例 1 ~ 5 では、いずれも銅膜に対する研磨速度が  $8,000$  オングストローム / 分以上と十分高く、バリアメタル膜に対する研磨速度が  $1 \sim 3$  オングストローム / 分と十分に低い。したがって、銅膜に対する研磨選択性に優れていることがわかった。また、いずれの実施例においてもウエハ汚染はほとんどなく欠陥も認められず、化学機械研磨用水系分散体の保存安定性も良好であった。

#### 【0120】

これに対して、比較例 1 で使用した S8 は、ナトリウムが高濃度 ( $11250 \text{ ppm}$ ) で含有されているシリカ粒子分散体 F を使用しており、かつ、(C) アニオン性界面活性剤を含有していないため、研磨速度測定用基板の研磨試験において、ウエハ汚染が発生した。さらに、タンタル膜に対する研磨速度が  $20$  オングストローム / 分であり、銅膜に対する研磨選択性に優れているとはいえなかった。また、化学機械研磨用水系分散体 S8 に (C) アニオン性界面活性剤が含有されていないため、パターン付きウエハの研磨試験では、銅膜ディッシングや絶縁膜エロージョンの発生を抑制することができなかった。

40

#### 【0121】

比較例 2 で使用した S9 は、カリウムまたはアンモニウムイオンの含有量が少ないシリカ粒子分散体 G を使用しているため、保存安定性がやや不良であった。また、研磨速度測定用基板の研磨試験において、タンタル膜に対する研磨速度が  $12$  オングストローム / 分

50

であり、銅膜に対する研磨選択性に優れているとはいえなかった。さらに、アニオン性界面活性剤ではなくアルキルエーテル型ノニオン系界面活性剤を使用しているため、パターン付きウエハの研磨試験では、銅膜ディッシングや絶縁膜エロージョンを抑制する効果が低く、良好な被研磨面が得られなかった。

【0122】

比較例3で使用したS10は、ナトリウムが規定量よりも多く(700ppm)含有されているシリカ粒子分散体Hを使用しているため、パターン付きウエハの研磨試験では、銅膜ディッシングや絶縁膜エロージョンの発生を抑制することができず、コロージョンの発生も認められ、良好な被研磨面が得られなかった。また、研磨速度測定用基板の研磨試験において、タンタル膜に対する研磨速度が20オングストローム/分であり、銅膜に対する研磨選択性に優れているとはいえなかった。

10

【0123】

比較例4で使用したS11は、カリウムまたはアンモニウムイオンの含有量が少ないシリカ粒子分散体Iを使用しているため、保存安定性が良好ではなかった。また、研磨速度測定用基板の研磨試験において、銅膜に対する研磨速度の低下が認められた。さらに、アニオン性界面活性剤ではなくアルキルエーテル型ノニオン系界面活性剤を使用しているため、パターン付きウエハの研磨試験では、銅残りが発生し、良好な被研磨面が得られなかった。

【0124】

比較例5で使用したS12は、シリカ粒子分散体Jを使用しているため、研磨速度測定用基板の研磨試験では、銅膜に対する研磨速度の著しい低下が認められた。さらに、パターン付きウエハの研磨試験では、銅残りが発生し、良好な被研磨面が得られなかった。

20

【0125】

比較例6で使用したS13は、(B)有機酸を含有していないため、研磨速度測定用基板の研磨試験において、実施例1よりも銅膜に対する研磨速度が著しく低下した。また、パターン付きウエハの研磨試験では、銅残りが発生し、良好な被研磨面が得られなかった。

【0126】

比較例7で使用したS14は、(A)シリカ粒子を含有していないため、銅膜に対する研磨速度が著しく低下しており、実用的なスラリーではなかった。

30

【0127】

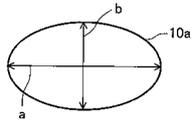
以上の結果より、実施例1~5の化学機械研磨用水系分散体は、ウエハの金属汚染を低減し、かつ、銅膜に対する高研磨速度および高研磨選択性を有することがわかった。

【符号の説明】

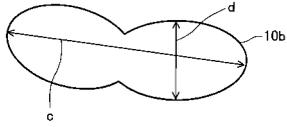
【0128】

10a・10b・10c...シリカ粒子、20...低誘電率絶縁膜、30...絶縁膜(キャップ層)、40...配線用凹部、50...バリアメタル膜、60...銅膜、100...被処理体

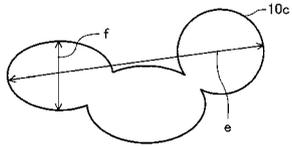
【 図 1 】



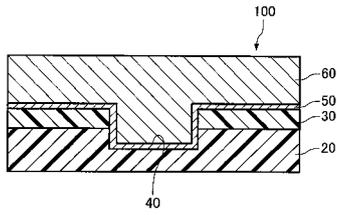
【 図 2 】



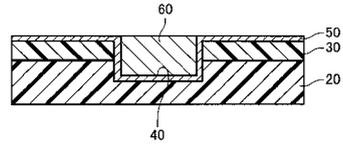
【 図 3 】



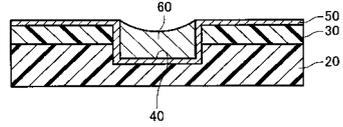
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 内倉 和一  
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

審査官 岩瀬 昌治

(56)参考文献 国際公開第2007/072918(WO, A1)  
特開2003-109921(JP, A)  
国際公開第2007/018069(WO, A1)  
国際公開第2004/074180(WO, A1)  
特開2007-266597(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01L 21/304  
B24B 37/00  
C09K 3/14