

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-302551

(P2009-302551A)

(43) 公開日 平成21年12月24日(2009.12.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 21/304 (2006.01)	H01L 21/304 622D	3C058
B24B 37/00 (2006.01)	B24B 37/00 H	
C09K 3/14 (2006.01)	C09K 3/14 550Z	
	C09K 3/14 550D	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2009-182356 (P2009-182356)	(71) 出願人	000004178 J S R株式会社
(22) 出願日	平成21年8月5日 (2009.8.5)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(62) 分割の表示	特願2003-392309 (P2003-392309) の分割	(74) 代理人	100090398 弁理士 大淵 美千栄
原出願日	平成15年11月21日 (2003.11.21)	(74) 代理人	100090387 弁理士 布施 行夫
		(74) 代理人	100121278 弁理士 都築 美奈
		(72) 発明者	内倉 和一 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内
		(72) 発明者	西元 和男 東京都港区東新橋一丁目9番2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を調製するためのセット

(57) 【要約】

【課題】 化学機械研磨による被研磨面の平坦化工程においてディッシング、エロージョンないしスクラッチをはじめとした表面欠陥が抑えられ、かつ、濃縮状態においても長期安定性に優れる化学機械研磨用水系分散体を調製するためのセットを提供すること。

【解決手段】 本発明に係る化学機械研磨方法は、シリカ粒子を含み、かつ、有機酸を含まない水系分散体(A)と、有機酸を含み、かつ、シリカ粒子を含まない水溶液(B)と、からなる化学機械研磨用水系分散体を調製するためのセットを準備し、前記水系分散体(A)と、前記水溶液(B)と、酸化剤(C)とを混合して化学機械研磨用水系分散体を調製した後に、該化学機械研磨用水系分散体を研磨機に供給し、被研磨面の化学機械研磨を行うことを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリカ粒子を含み、かつ、有機酸を含まない水系分散体（A）と、
 有機酸を含み、かつ、シリカ粒子を含まない水溶液（B）と、
 からなる化学機械研磨用水系分散体を調製するためのセットを準備し、
 前記水系分散体（A）と、前記水溶液（B）と、酸化剤（C）とを混合して化学機械研
 磨用水系分散体を調製した後に、該化学機械研磨用水系分散体を研磨機に供給し、被研磨
 面の化学機械研磨を行うことを特徴とする、化学機械研磨方法。

【請求項 2】

シリカ粒子を含み、かつ、有機酸を含まない、水系分散体（A）と、
 有機酸を含み、かつ、シリカ粒子を含まない水溶液（B）と、
 からなる化学機械研磨用水系分散体を調製するためのセットを準備し、
 前記水系分散体（A）と、前記水溶液（B）とを予め混合したものと、酸化剤（C）と
 を個別に研磨機に供給し、研磨パッド上で化学機械研磨用水系分散体を調製しながら被研
 磨面の化学機械研磨を行うことを特徴とする、化学機械研磨方法。

10

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 において、
 前記有機酸は、アミノ酸である、化学機械研磨方法。

【請求項 4】

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか一項において、
 前記被研磨面は、銅または銅合金である、化学機械研磨方法。

20

【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、
 前記水系分散体（A）の pH は、6 以上 13 以下である、化学機械研磨方法。

【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、
 前記水溶液（B）の pH は、10 以上 13.5 以下である、化学機械研磨方法。

【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を調製するためのセットに関する。更に詳しくは、
 保存安定性が高く、高濃度状態での貯蔵においても経時的劣化が抑制された半導体装置の
 製造に有用な化学機械研磨用水系分散体を調製するためのセットに関する。

30

【背景技術】

【0002】

半導体装置の集積度の向上、多層配線化などに伴い、被加工膜の研磨に化学機械研磨の
 技術が採用されている。これは、プロセスウェーハ上の絶縁膜に形成された所望のパター
 ンの溝、孔などに、適当な配線材料を埋め込んだ後に化学機械的に研磨することにより、
 余剰の配線材料を除去し、配線を形成するものである。

【0003】

このような化学機械研磨工程においては、溝等に配線材料を埋め込んだときの初期の余
 剰膜 [厚さ X ()] を研磨速度 V (/ 分) で研磨する際、本来 X / V (分) の時間だ
 け研磨すると目的が達成できるはずであるが、実際の半導体装置製造工程では、溝以外の
 部分に残る配線材料を除去するため、 X / V (分) を越えて過剰研磨（オーバーポリッシ
 ュ）を実施している。このとき、配線部分が過剰に研磨されることにより、凹状の形状と
 なる場合がある。このような凹状の配線形状は、「ディッシング」または「エロージョン
 」と呼ばれ、半導体装置の歩留まりを低下させてしまう点から好ましくない。

40

また、研磨の際に引っ掻き傷状の「スクラッチ」と呼ばれるものをはじめとした表面欠
 陥を生じることがあり、上記ディッシングおよびエロージョンと同様に半導体装置の歩留
 まりを低下させる場合がある。

50

【0004】

このようなディッシング、エロージョン等を抑える化学機械研磨用水系分散体、スクラッチをはじめとした表面欠陥を抑制する化学機械研磨用水系分散体、およびこれらの両特性を併せて有する化学機械研磨用水系分散体など従来から各種の組成物が提案されている（例えば、特許文献1及び2参照）。

これらの特許文献によると、化学機械研磨工程において、砥粒の他に、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸等の有機酸、ベンゾトリアゾール等の保護膜形成剤並びに過酸化水素等の酸化剤等を添加した化学機械研磨用水系分散体を使用することにより、上記表面欠陥を低減させることが開示されている。

【0005】

しかし、上記のような化合物を含有する化学機械研磨用水系分散体は、とくに濃縮状態での長期安定性については検討されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平7-233485号公報

【特許文献2】特開平8-83780号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記課題を解決するものであり、その目的は、化学機械研磨による被研磨面の平坦化工程においてディッシング、エロージョンないしスクラッチをはじめとした表面欠陥が抑えられ、かつ、濃縮状態においても長期安定性に優れる化学機械研磨用水系分散体を調製するためのセットを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明によると、本発明の上記目的は、砥粒及び必要に応じて分散剤が配合された水系分散体（A）並びに有機酸が配合された水溶液（B）からなる、化学機械研磨用水系分散体を調製するためのセットによって達成される。

【発明の効果】

【0009】

本発明によると、化学機械研磨による被研磨面の平坦化工程においてディッシング、エロージョンないしスクラッチをはじめとした表面欠陥が抑えられ、かつ、濃縮状態においても長期安定性に優れる化学機械研磨用水系分散体を調製するためのセットが提供される。

【発明を実施するための形態】

【0010】

水系分散体（A）

本発明のセットを構成する水系分散体（A）は、砥粒及び必要に応じて分散剤が配合されたものであるが、好ましくは、後述する水溶液（B）に配合されるべき有機酸を含まないものである。

上記水系分散体（A）に配合することのできる砥粒としては、無機粒子、有機粒子および有機無機複合粒子を挙げることができる。

上記無機粒子としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、窒化ケイ素、および二酸化マンガン等を挙げることができる。これらのうち、二酸化ケイ素が好ましい。このような二酸化ケイ素として、具体的には気相中で塩化ケイ素などを酸素および水素と反応させるヒュームド法により合成されたヒュームド法シリカ、金属アルコキシドを加水分解し、縮合するゾルゲル法により合成されたコロイダルシリカ、精製により不純物を除去する無機コロイド法等により合成されたコロイダルシリカなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0011】

上記有機粒子としては、(1)ポリスチレンおよ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、および(メタ)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、ならびに(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およびオレフィン系共重合体等の熱可塑性樹脂からなる粒子を使用することが出来る。これらは乳化重合法、懸濁重合法、乳化分散法、粉碎法等で製造することができる。また、上記重合体の合成時に、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を共存させ、架橋構造を有する共重合体としても使用することができる。

10

これらのうち、(1)ポリスチレンおよ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、および(メタ)アクリル系共重合体、ならびに(1)、(2)の重合体であって架橋構造を有するものが好ましい。

【0012】

上記有機無機複合粒子としては、上記で例示したような有機粒子と無機粒子が、研磨工程の際、容易に分離しない程度に一体に形成されているものを指し、その種類、構成等は特に限定されない。

上記複合粒子としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等の重合体粒子の存在下、アルコキシシラン、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド等を重縮合させ、重合体粒子の少なくとも表面に、ポリシロキサン等が結合されてなるものを使用することができる。なお、生成する重縮合体は、重合体粒子が有する官能基に直接結合されていてもよいし、シランカップリング剤等を介して結合されていてもよい。

20

ここで、アルコキシシラン等の重縮合を行う際に、シリカ粒子、アルミナ粒子等を存在させてもよい。これらの粒子は、ポリシロキサン等と絡み合って保持されていてもよいし、それらが有するヒドロキシル基等の官能基により重合体粒子に化学的に結合されていてもよい。

【0013】

上記の複合粒子としては、符号の異なるゼータ電位を有する有機粒子と無機粒子とを含む水分散体において、これら粒子が静電力により結合されてなるものを使用することもできる。

30

有機粒子のゼータ電位は、全pH域、あるいは低pH域を除く広範な領域にわたって負であることが多いが、カルボキシル基、スルホン酸基等を有する有機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有機粒子とすることができる。また、アミノ基等を有する有機粒子とすることにより、特定のpH域において正のゼータ電位を有する有機粒子とすることもできる。

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、その前後でゼータ電位の符号が逆転する。

従って、特定の有機粒子と無機粒子とを組み合わせ、それらのゼータ電位が逆符号となるpH域で混合することによって、静電力により有機粒子と無機粒子とを一体に複合化することができる。また、混合時、ゼータ電位が同符号であっても、その後、pHを変化させ、ゼータ電位を逆符号とすることによって、有機粒子と無機粒子とを一体とすることもできる。

40

さらに、この有機無機複合粒子としては、このように静電力により一体に複合化された粒子の存在下、前記のようにアルコキシシラン、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド等を重縮合させ、この粒子の少なくとも表面に、さらにポリシロキサン等が結合されて複合化されてなるものを使用することもできる。

【0014】

次に、水系分散体(A)に配合することのできる砥粒の好ましい粒子径について説明する。

粒子は、例えば、ゾルゲル法またはコロイド法により合成されたコロイダルシリカなど

50

は、比較的小粒子径の場合は水系分散体中で一次粒子が会合、または凝集した状態（二次粒子）で存在していることが多いと考えられる。

このときの平均一次粒子径としては1～3000nmが好ましく、2～1000nmがさらに好ましい。

また、平均二次粒子径は5～5000nmが好ましく、5～3000nmがさらに好ましく、特に10～1000nmであることが好ましい。平均二次粒子径が5nm未満であると、研磨速度が不十分となる場合がある。一方、この値が5000nmを超える場合は、ディッシング、エロージョンの抑制が不十分となる場合があり、さらにスクラッチ等の表面欠陥を生じやすくなる場合がある他、水系分散体（A）の安定性が損なわれる場合がある。

上記平均一次粒子径は、比表面積の測定および透過型電子顕微鏡による観察等から算出することができる。また、上記平均二次粒子径は、レーザー散乱回折型測定器による測定等により知ることができる。

【0015】

一方、ヒュームド法により合成されたシリカなどの粒子は、元々二次粒子の形で製造され、それを水系分散体に一次粒子で分散させることは非常に困難なことから、上記同様一次粒子が凝集した二次粒子として存在すると考えられる。そのため、ヒュームド法により合成されたシリカなどの粒子については二次粒子径のみを規定すれば足りる。

ヒュームド法により合成されたシリカなどの粒子の平均二次粒子径は10～10000nmが好ましく、20～7000nmがさらに好ましく、特に50～5000nmであることが好ましい。この範囲の平均二次粒子径とすることで、研磨速度が大きく、ディッシング、エロージョンが十分に抑制され、かつ安定な水系分散体（A）を得ることができる。

【0016】

有機粒子は、水系分散体中ではそのほとんどが単独の粒子として存在していると考えられる。

有機粒子の平均粒子径は10～5000nmが好ましく、15～3000nmがさらに好ましく、特に20～1000nmであることが好ましい。この範囲の平均粒子径とすることで、研磨速度が大きく、ディッシング、エロージョンが十分に抑制され、かつ安定な水系分散体（A）を得ることができる。

【0017】

有機無機複合粒子は、使用される有機粒子と無機粒子の粒子径および使用量に応じて、以下のいずれかひとつ以上の状態で存在するものと考えられる。

（1）有機粒子がコア粒子となり、その周りに無機粒子が（一次粒子または二次粒子の状態）シェル粒子として付着して有機無機複合粒子を形成している状態。

（2）無機粒子（一次粒子または二次粒子の状態）がコア粒子となり、その周りに有機粒子がシェル粒子として付着して有機無機複合粒子を形成している状態。

（3）有機粒子と無機粒子（一次粒子または二次粒子の状態）が明確なコア/シェル構造をとらずに凝集して有機無機複合粒子を形成している状態。

好ましくは、（1）または（3）の状態である。

【0018】

上記（1）～（3）における無機粒子と有機粒子の使用量の比は、有機粒子100質量部に対し、無機粒子1～2000質量部を使用することが好ましく、10～1000質量部を使用することがさらに好ましい。

また、上記（1）～（3）の有機無機複合粒子の平均粒子径は、20～20000nmが好ましく、50～10000nmがさらに好ましく、50～5000nmが特に好ましい。

このような有機無機複合粒子とすることで、研磨速度が大きく、ディッシング、エロージョン、あるいはスクラッチが十分に抑制され、かつ安定な成分配合型および2液混合型水系分散体を得ることができる。

10

20

30

40

50

これらの砥粒は、単独でも用いることができ、2種以上を併用することも出来る。

【0019】

水系分散体(A)が含有する砥粒の配合量は、水系分散体(A)の総量に対して0.1~50質量%とすることができ、1~40質量%とすることが好ましく、3~30質量%とすることが特に好ましい。砥粒の配合量が0.1質量%未満では研磨性能の向上が十分ではなく、一方、50質量%を超えて配合した場合は水系分散体(A)の安定性が低下する場合がある。

【0020】

水系分散体(A)には必要に応じて、分散剤を配合することもできる。

このような分散剤としては、例えば、水溶性ポリマー、界面活性剤等を挙げることができる。

10

上記水溶性ポリマーとしては、例えばアニオン性ポリマー、カチオン性ポリマー、両性ポリマー、ノニオン性ポリマー等を挙げることができる。

上記アニオン性ポリマーとしては、例えばポリアクリル酸及びその塩、ポリメタクリル酸及びその塩、ポリビニルアルコール等；

上記カチオン性ポリマーとしては、例えばポリエチレンイミン、ポリビニルピロリドン等；

上記両性ポリマーとしては、例えばポリアクリルアミド等；

上記ノニオン性ポリマーとしては、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等を挙げることができる。

20

水系分散体(A)に分散剤として水溶性ポリマーを配合する際、その配合量としては、水系分散体(A)の総量に対して好ましくは0.002~20質量%とすることができ、より好ましくは0.01~10質量%とすることができ、更に好ましくは0.05~5質量%とすることができ。

【0021】

上記界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等を使用することができ、特にアニオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤が好ましい。

このようなアニオン系界面活性剤としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩などを挙げることができる。

30

上記カルボン酸塩としては、例えば脂肪酸石鹸、アルキルエーテルカルボン酸塩などを挙げることができ、スルホン酸塩としては、例えばアルキルベンゼンスルホン酸塩、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などを挙げることができ、硫酸エステル塩としては、例えば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などを挙げることができ、また、リン酸エステル塩としては、アルキルリン酸エステル塩などを挙げることができる。

これらのアニオン系界面活性剤のうちではスルホン酸塩が好ましく、アルキルベンゼンスルホン酸塩が更に好ましく、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウムが特に好ましい。

上記非イオン性界面活性剤としては、ポリエチレングリコール型界面活性剤、アセチレングリコール、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物、アセチレンアルコール等の非イオン性界面活性剤を挙げることができる。

40

【0022】

水系分散体(A)に分散剤として界面活性剤を配合する際、その配合量としては、水系分散体(A)の総量に対して好ましくは0.002~20質量%とすることができ、より好ましくは0.01~10質量%とすることができ、更に好ましくは0.05~5質量%とすることができ。

これらの分散剤は、水系分散体(A)に含有される砥粒の種類によって適宜のものを選択して使用することができる。例えば、砥粒が主としてシリカであるときには、分散剤としてはアニオン性ポリマー、両性ポリマー、ノニオン性ポリマー、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤を使用することが好ましく、アニオン性ポリ

50

マー又はアニオン性界面活性剤を使用することが更に好ましい。

【0023】

水系分散体(A)には、更に腐食防止剤を配合することができる。水系分散体(A)に配合することのできる腐食防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール及びその誘導体が挙げられる。具体的には、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、イミダゾール、トリルトリアゾール等を挙げることができ、ベンゾトリアゾールが好ましい。

水系分散体(A)に腐食防止剤を配合する際、その配合量としては、水系分散体(A)の総量に対して好ましくは0.002~20質量%とすることができ、より好ましくは0.01~10質量%とすることができ、更に好ましくは0.05~5質量%とすることができ。

10

【0024】

水系分散体(A)は、更にpH調整剤を配合することにより、pHを調整することができる。このようなpH調整剤としては、無機酸およびアルカリ金属の水酸化物、アミン、アンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド等を挙げることができる。

上記無機酸としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸等を挙げることができる。また、上記アルカリ金属の水酸化物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等を挙げることができる。上記アミンとしては、例えばヒドロキシルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等を挙げることができる。

20

【0025】

水系分散体(A)のpHは、含有する砥粒の種類によって適宜に設定することができる。pHの値を適当な値に設定することにより、水系分散体(A)の安定性を更に向上させることができる。

例えば、水系分散体(A)の含有する砥粒が二酸化ケイ素である場合には、pHを6~13とすることが好ましく、7~12とすることが更に好ましい。

また、水系分散体(A)の含有する砥粒が酸化アルミニウムである場合には、pHを2~8.5又は9.5~13とすることが好ましく、3~7又は10~12とすることがさらに好ましい。

また、水系分散体(A)の含有する砥粒が酸化セリウムである場合には、pHを2~6又は7.5~13とすることが好ましく、3~5又は8~11とすることが更に好ましい。

30

【0026】

水系分散体(A)に配合された砥粒が主として有機粒子又は有機無機複合粒子の場合には、水系分散体(A)は幅広いpH範囲において安定に存在することができるため、そのpHは使用目的に応じて設定することができ、例えば2~12の範囲で適宜の値とすることができる。

【0027】

水溶液(B)

本発明のセットを構成する水溶液(B)は、有機酸が配合されたものであるが、好ましくは、上記の水系分散体(A)に配合されるべき砥粒を含まないものである。

40

水溶液(B)に配合することのできる有機酸としては、例えば飽和酸、ヒドロキシル酸、不飽和酸、芳香族酸、複素環含有有機酸、アミノ酸等を挙げることができる。

上記飽和酸としては、例えばギ酸、酢酸、酪酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒドロキシル酸等が挙げられる。

上記ヒドロキシル酸としては、例えば乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等が挙げられる。

上記不飽和酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸等が挙げられる。

上記芳香族酸としては、例えば安息香酸、フタル酸等が挙げられる。

上記複素環含有有機酸としては、例えばキナルジン酸、キノリン酸等を挙げることができる。

50

上記アミノ酸としては、例えばグリシン，アラニン，アスパラギン酸等を挙げることができる。

これらのうちでは、マロン酸、マレイン酸、乳酸、クエン酸、キナルジン酸、キノリン酸及びグリシンが好ましい。

なお、上記有機酸は、カリウム塩、アンモニウム塩などの塩として配合しても良い。

【0028】

水溶液（B）に配合される有機酸の量は、水溶液（B）の総量に対して0.02～50質量%とすることができ、0.1～40質量%とすることが好ましく、1～30質量%とすることが特に好ましい。有機酸の配合量が0.02質量%未満では得られる化学機械研磨水系分散体の研磨性能が不十分となる場合があり、一方、50質量%を超えて配合した場合は水溶液（B）の安定性が低下する場合がある。

10

【0029】

水溶液（B）には、更に腐食防止剤を配合することができる。水溶液（B）に配合することのできる腐食防止剤としては、上記した水系分散体（A）に配合することができる腐食防止剤として例示したものと同様のものを配合することができる。

水溶液（B）に腐食防止剤を配合する際、その配合量としては、水系分散体（A）の総量に対して好ましくは0.002～20質量%とすることができ、より好ましくは0.01～10質量%とすることができ、更に好ましくは0.05～5質量%とすることができる。

なおこのような腐食防止剤は、水系分散体（A）のみに配合することができ、もしくは水溶液（B）のみに配合することができ、又は水系分散体（A）及び水溶液（B）の双方に配合することもできる。

20

【0030】

水溶液（B）には、更に分散剤を配合することができる。水溶液（B）に配合することのできる分散剤としては、上記した水系分散体（A）に配合することができる分散剤として例示したものと同様のものを配合することができる。このような分散剤は、水系分散体（A）のみに配合することができ、もしくは水溶液（B）のみに配合することができ、又は水系分散体（A）及び水溶液（B）の双方に配合することもできる。

配合する分散剤が、水系分散体（A）に配合すると、その長期安定性を損なうようなものである場合には、水溶液（B）のみに配合することが好ましい。なお、この場合において、水系分散体（A）の長期安定性を損なわない分散剤を同時に水系分散体（A）に配合することは妨げなるものではない。

30

【0031】

水溶液（B）には、さらにpH調整剤を配合することにより、pHを調製することができる。このようなpH調整剤としては、上記した水系分散体（A）に配合することができるpH調整剤と同様のものを使用することができる。

水溶液（B）のpHは、水系分散体（A）、水溶液（B）及び後述する酸化剤（C）を混合して化学機械研磨水系分散体としたときに、好ましいpHの値となるように調整されるべきである。

化学機械研磨水系分散体としたときの好ましいpHは、水系分散体（A）に配合される砥粒の種類、水溶液（B）に配合される有機酸の種類、酸化剤（C）の種類、水系分散体（A）、水溶液（B）及び酸化剤（C）の混合比率、被研磨面の種類等により異なる。例えば、水系分散体（A）に配合される砥粒がシリカであり、水溶液（B）に配合される有機酸がキナルジン酸（キノリン-2-カルボン酸）であり、酸化剤（C）が過硫酸アンモニウムであり、水系分散体（A）、水溶液（B）及び酸化剤（C）の混合比が1：1：1（容量比）であり、被研磨面が銅である場合には、化学機械研磨水系分散体の好ましいpHは7～12、さらに好ましくは8～11であり、シリカが配合された水系分散体（A）の好ましいpHは6～13、さらに好ましくは8～12であるから、この場合の水溶液（B）の好ましいpHは、10～13.5、更には11～13と計算されることになる。

40

。

50

【0032】

酸化剤 (C)

本発明の化学機械研磨用水系分散体を調製するためのセットは、上記の水系分散体 (A) 及び水溶液 (B) からなるが、これらは、水系分散体 (A)、水溶液 (B) 及び酸化剤 (C) を混合して化学機械研磨用水系分散体を調製するために使用される。

水系分散体 (A) 及び水溶液 (B) と混合されるべき酸化剤 (C) としては、過硫酸塩、過酸化水素、無機酸、有機過酸化物、多価金属塩などを用いることができる。

ここに、過酸化水素は、特定研磨用水系分散体中においてその少なくとも一部が解離し、過酸化水素イオンが生成することがあるが、本明細書中において、「過酸化水素」とは、上記過酸化水素イオンをも含む。

上記過硫酸塩としては、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどが挙げられる。

上記無機酸としては、例えば硝酸、硫酸などが挙げられる。

上記有機過酸化物としては、例えば過酢酸、過安息香酸、tert-ブチルヒドロパーオキサイドなどが挙げられる。

上記多価金属塩としては、例えば過マンガン酸化合物、重クロム酸化合物などが挙げられる。過マンガン酸化合物としては、例えば過マンガン酸カリウム等が挙げられ、重クロム酸化合物としては、例えば重クロム酸カリウム等が挙げられる。

これらのうちでは、過酸化水素、過硫酸塩および無機酸が好ましく、特に過酸化水素及び過硫酸塩が好ましい。

【0033】

化学機械研磨用水系分散体の調製方法

本発明の化学機械研磨用水系分散体を調製するためのセットを構成する水系分散体 (A) 及び水溶液 (B) は、水系分散体 (A)、水溶液 (B) 及び酸化剤 (C) を混合して化学機械研磨用水系分散体を調製するために使用される。化学機械研磨用水系分散体の調製は、水系分散体 (A)、水溶液 (B) 及び酸化剤 (C) を混合し、必要に応じて希釈することによって行うことができる。

水系分散体 (A) 及び水溶液 (B) は、砥粒及び有機酸並びに任意的に配合されるその他の成分が、化学機械研磨用水系分散体としたときにそれぞれ好ましい配合量となるような量を混合すべきである。

【0034】

化学機械研磨用水系分散体としたときの砥粒の好ましい配合量は、化学機械研磨用水系分散体の総量に対して 0.05 ~ 25 質量% とすることができ、0.1 ~ 20 質量% とすることが好ましく、0.5 ~ 15 質量% とすることが特に好ましい。砥粒の配合量をこの範囲とすることで、良好な研磨性能とコストとのバランスをとることができる。

【0035】

化学機械研磨用水系分散体としたときの有機酸の好ましい配合量は、化学機械研磨用水系分散体の総量に対して 0.01 ~ 15 質量% とすることができ、0.05 ~ 10 質量% とすることが好ましく、0.1 ~ 5 質量% とすることが特に好ましい。有機酸の配合量をこの範囲とすることで、良好な研磨性能を得ることができる。

【0036】

化学機械研磨用水系分散体としたときの分散剤の好ましい配合量は、化学機械研磨用水系分散体の総量に対して 0.001 ~ 10 質量% とすることができ、0.005 ~ 5 質量% とすることが好ましく、0.01 ~ 1 質量% とすることが特に好ましい。分散剤の配合量が 0.001 質量% 未満では研磨性能の向上が十分ではない場合があり、一方、10 質量% を超えて配合する必要はない。

【0037】

化学機械研磨用水系分散体としたときの酸化剤の好ましい配合量は、化学機械研磨用水系分散体の総量に対して 0.01 ~ 10 質量% とすることができ、0.05 ~ 7 質量% とすることが好ましく、0.07 ~ 5 質量% とすることが更に好ましい。酸化剤の配合量を

10

20

30

40

50

この範囲とすることで、良好な研磨性能を得ることができる

なお、化学記載研磨用水系分散体を調製する際、酸化剤(C)は無溶媒の状態でもよく、又は水溶液として添加してもよい。

【0038】

化学機械研磨用水系分散体の好ましいpHは、被研磨面が銅膜、バリアメタル膜、絶縁材料膜である場合には、5～13が好ましく、更に好ましくは6～12である。上記バリアメタル膜を構成する材料としては、例えば、タンタル、チタン、窒化タンタル、窒化チタン等を挙げることができる。上記絶縁膜を構成する材料としては、例えば酸化シリコン(SiO₂)等を挙げることができる。

一方、被研磨面がアルミニウム膜、タングステン膜である場合には、2～9が好ましい

10

。化学機械研磨用水系分散体のpHが上記範囲内である場合、良好な研磨性能を得ることができる。

【0039】

化学機械研磨方法

本発明の化学機械研磨用水系分散体を調製するためのセットを構成する水系分散体(A)及び水溶液(B)、並びに酸化剤(C)は、事前に1液に混合し研磨機へ供給してもよく、又(A)、(B)、(C)のいずれか2種を事前に1液に混合し、残りの1種と各々個別に研磨機へ供給してもよく、また(A)、(B)、(C)いずれも個別に研磨機へ供給しても良い。ここでの事前混合とは、研磨テーブル上に個別に供給しテーブル上において研磨しながら混合する以外の混合方法を意味し、例えば調合タンク内混合、供給ライン中混合などが挙げられる。

20

【0040】

本発明の化学機械研磨用水系分散体を調製するためのセットは、半導体装置を製造する広範囲な化学機械研磨工程に適用されるが、特に銅を配線材料とするダマシン配線形成工程に好適に使用できる。銅を配線材料とするダマシン配線形成工程は、配線となるべき部分に溝を形成した絶縁膜(溝部を含む)にバリアメタル膜層を形成した後、配線材料である銅を堆積させ、余剰の銅を除去する工程(第1研磨処理工程)及び溝部位外のバリアメタルを除去する工程(第2研磨処理工程)、更に絶縁膜部分も若干研磨する工程(第3研磨処理工程)を経ることにより平坦なダマシン配線を得るものであるが、本発明の化学機械

30

研磨用水系分散体を調製するためのセットは、上記第1～第3研磨処理工程のいずれの工程に使用するための化学機械研磨用水系分散体にも適用することができる。

なお、上記「銅」とは、純銅の他、銅とアルミニウム、シリコン等との合金であって、銅の含有量が95質量%以上のものをも含む概念であると理解されるべきである。

【0041】

また、上記「バリアメタル」とは、例えば、タンタル、窒化タンタル、チタン、窒化チタン、窒化タングステン等から構成されるものをいう。

本発明の化学機械研磨用水系分散体を調製するためのセットを構成する水系分散体(A)及び水溶液(B)並びに酸化剤(C)から得られる化学機械研磨用水系分散体を用いて被研磨面の化学機械研磨を実施する際には、市販の化学機械研磨装置[荏原製作所(株)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]を用いて所定の研磨条件で研磨することができる。

40

【実施例】

【0042】

(1) ヒュームドシリカ粒子を含む水系分散体の調製

超音波分散機を用い、ヒュームドシリカ粒子(日本アエロジル(株)製、商品名「アエロジル#90」、平均一次粒子径20nm)2kgを、イオン交換水6.7kg中に分散させることによって得られた分散体を、孔径5μmのフィルタによって濾過することにより、ヒュームドシリカ粒子を含有する水系分散体(1)を調製した。

50

この水系分散体を構成するヒュームドシリカの平均二次粒子径は、220 nmであった。

【0043】

(2) コロイダルシリカ粒子を含む水系分散体の調製

濃度25質量%のアンモニア水70質量部と、イオン交換水40質量部と、エタノール175質量部と、テトラエトキシシラン25質量部とを仕込み、この系を回転速度180 rpmで攪拌しながら60 に昇温させ、系の温度を60 に維持しながら攪拌を2時間継続した後、冷却することにより、コロイダルシリカを含むアルコール分散体を得た。

次いで、エバポレータを用い、得られた分散体の温度を80 に維持しながらイオン交換水を添加することによってアルコール分を除去する操作を数回繰り返し、分散体中のアルコール分を除去することにより、コロイダルシリカ粒子が分散する水系分散体(2) (固形分濃度が20質量%)を調製した。

この水系分散体(2)を構成するコロイダルシリカの平均一次粒子径は35 nmであり、平均二次粒子径は55 nmであった。

【0044】

(3) 複合粒子を含む水系分散体の調製

(3-1) 有機粒子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)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)製、商品名「V50」)2部およびイオン交換水400部をフラスコ内に投入し、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら70 に昇温させ、6時間重合させた。これにより、アミノ基の陽イオンおよびポリエチレングリコール鎖を有する官能基を有する、平均粒子径150 nmのポリメチルメタクリレート系重合体よりなる有機粒子を含む水系分散体を得た。重合収率は95%であった。これに水を添加して希釈することにより、有機粒子の含有割合が20質量%に調整した。

この水系分散体の100部をフラスコに投入し、メチルトリメトキシシラン1部を添加して40 で2時間攪拌し、その後、硝酸を添加してpHを2に調整することにより、水系分散体(3-1)を得た。この水系分散体(3-1)に含有される有機粒子のゼータ電位は+17 mVであった。

【0045】

(3-2) 複合粒子の調製

上記(3-1)で調製した水系分散体(3-1)の100部を攪拌しながら、これに上記(2)で調製した水系分散体(2)の50部を2時間かけて徐々に添加し、更に2時間攪拌した。次いで、この水系分散体に、ビニルトリエトキシシラン2部を添加し、1時間攪拌した後、テトラエトキシシラン1部を添加し、60 に昇温させ、3時間攪拌を継続した後、冷却することにより、平均粒子径180 nmの複合粒子を20質量%の割合で含有する水系分散体(3)を得た。この水系分散体(3)に含有される複合粒子は、ポリメチルメタクリレート系重合体粒子の外表面の80%が覆われるようにシリカ粒子が付着したものであった。

【0046】

以下の実施例において、水系分散体中の砥粒の粒径は、レーザー散乱回折型測定器(大塚電子(株)製 形式「LPA610」)によって測定した。

また、研磨性能の評価は、次の方法によった。

(a) 研磨速度の評価

化学機械研磨装置((株)荏原製作所製、型式「EPO112」)に、各実施例ごとに記載した研磨性能テスト用基板の各々を装着し、多孔質ポリウレタン製研磨パッド(ロデール・ニッタ社製、品番「IC1000」)を用いて、所定の化学機械研磨用水系分散体を供給しつつ、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を算出した。

(研磨条件)

10

20

30

40

50

- ・ヘッド回転数：70 rpm
- ・ヘッド荷重：250 g / cm²
- ・テーブル回転数：70 rpm
- ・化学機械研磨用水系分散体の供給速度：200 ml / min

なお、下記実施例1では、水系分散体(A)と水溶液(B)を混合したものと、酸化剤(C)を別個に研磨機に供給し、研磨パッド上で化学機械研磨用水系分散体を調製する態様において実施したが、その場合の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。

【0047】

(研磨速度の算出)

電気伝導式膜厚測定器(ケーエルエー・テンコール(株)製、形式「オムニマップRS75」)を用いて、研磨処理後の膜厚を測定し、研磨されて減少した膜厚と研磨時間とから研磨速度を算出した。

(b)スクラッチの評価

光学顕微鏡を用い、暗視野にて、範囲120 μm × 120 μmの単位領域をランダムに200箇所観察し、スクラッチの発生している単位領域の数を、スクラッチ数として測定した。以下の実施例ではこの数値に「個/200領域」という単位を付して記す。

【0048】

実施例1

水系分散体(A)の調製

上記(1)で調製したヒュームドシリカを含有する水系分散体(1)を、無機粒子に換算して3.6部に相当する量及び分散剤としてサーフィノール465(アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物の水溶液、エアプロダクツジャパン(株)社製)0.15部を混合し、イオン交換水を加えた後水酸化カリウムを添加してpHを10.5に調整し、ヒュームドシリカを3.6質量%及びサーフィノール465を0.15質量%含有する水系分散体(A-1)を得た。

なお、この水系分散体(A-1)は均一に分散しており、水系分散体(A-1)中のヒュームドシリカの平均二次粒子径は220 nmであった。

水溶液(B)の調製

キナルジン酸をイオン交換水に溶解し、1.5質量%の水溶液とした。水酸化カリウムを添加してpHを12.9に調整し水溶液(B-1)を得た。

【0049】

(I)調製直後の水系分散体(A)及び水溶液(B)を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価

上記で調製した水系分散体(A-1)及び水溶液(B-1)を同じ質量ずつ混合し、調合タンク(1)に投入した。

これとは別に、過硫酸アンモニウムの3.0質量%水溶液(pH=4.0)を調製し、調合タンク(2)に投入した。

被研磨物として、8インチ熱酸化膜付きシリコン基板上に膜厚15,000の銅膜が設けられたものを化学機械装置に装着し、上記した研磨条件で銅膜に対する研磨性能を評価した。ただし、化学機械用水系分散体の供給速度としては、調合タンク(1)から2質量部に対して調合タンク(2)から1質量部をそれぞれ研磨パッド上に供給する合計量として200 ml / minとし、これら各成分が研磨パッド上で混合されることにより化学機械研磨用水系分散体が調製されると同時に研磨する方法を採った。なお、このように混合して調製された化学機械研磨用水系分散体のpHは9.5である。

その結果、銅膜に対する研磨速度は5,200 / minであり、スクラッチ数は0個/200領域であった。

なお、「熱酸化膜」とは、高温にしたシリコンを酸化性雰囲気中にさらし、シリコンと酸素又はシリコンと水分を化学反応させることにより形成した酸化シリコンから構成される絶縁膜である。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 0 】

(I I) 調製から 1 年後の水系分散体 (A) 及び水溶液 (B) を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価

上記で調製した水系分散体 (A - 1) 及び水溶液 (B - 1) を、密閉容器中で 2 5 の恒温槽内で 1 年間静置し保存した。一年間静置保存後の水系分散体 (A - 1) は均一に分散しており、その pH は、 1 0 . 5 であり、含有されるヒュームドシリカの平均二次粒子径は 2 3 0 n m であった。また、一年間静置保存後の水溶液 (B - 1) は均一溶液であり、その pH は 1 2 . 9 であった。

これら一年間静置保存後の水系分散体 (A - 1) 及び水溶液 (B - 1) をもちいて、上記 (I) と同様にして銅膜に対する研磨性能を評価した。なお、一年間静置保存後の水系分散体 (A - 1) 及び水溶液 (B - 1) を用いて調製された化学機械研磨用水系分散体の pH は 9 . 5 であった。

その結果、銅膜に対する研磨速度は 5 , 1 5 0 / m i n であり、スクラッチ数は 0 個 / 2 0 0 領域であり、調製直後と同等の研磨性能を有していることがわかった。

【 0 0 5 1 】

実施例 2

水系分散体 (A) の調製

上記 (1) で調製した水系分散体 (1) をイオン交換水で希釈し、水酸化カリウムにより pH を 8 . 0 に調製することにより、ヒュームドシリカを 6 . 0 質量 % 含有する水系分散体 (A - 2) を得た。

なお、この水系分散体 (A - 2) は均一に分散しており、水系分散体 (A - 2) 中のヒュームドシリカの平均二次粒子径は 2 2 0 n m であった。

水溶液 (B) の調製

グリシン 1 2 0 質量部及びベンゾトリアゾール 1 重量部をイオン交換水に溶解し、グリシン 1 . 8 質量 % 及びベンゾトリアゾール 0 . 0 1 5 質量 % 含有する水溶液とした。水酸化カリウムを添加して pH を 1 0 . 0 に調整し水溶液 (B - 2) を得た。

【 0 0 5 2 】

(I) 調製直後の水系分散体 (A) 及び水溶液 (B) を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価

上記で調製した水系分散体 (A - 2) 1 0 0 質量部及び水溶液 (B - 2) 1 0 0 質量部並びに 3 1 質量 % 過酸化水素水の 6 . 4 5 質量部を混合し、化学機械研磨用水系分散体を調製した。この化学機械研磨用水系分散体の pH は 9 . 0 であった。

この化学機械研磨用水系分散体を用いて、被研磨物として、8 インチ熱酸化膜付きシリコン基板上に膜厚 1 5 , 0 0 0 の銅膜が設けられたものを化学機械装置に装着し、上記した研磨条件で銅膜に対する研磨性能を評価した。その結果、銅膜に対する研磨速度は 5 , 8 0 0 / m i n であり、スクラッチ数は 0 個 / 2 0 0 領域であった。

【 0 0 5 3 】

(I I) 調製から 1 年後の水系分散体 (A) 及び水溶液 (B) を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価

上記で調製した水系分散体 (A - 2) 及び水溶液 (B - 2) を、密閉容器中で 2 5 の恒温槽内で 1 年間静置し保存した。一年間静置保存後の水系分散体 (A - 2) は均一に分散しており、その pH は 8 . 0 であり、含有されるヒュームドシリカの平均二次粒子径は 2 3 5 n m であった。また、一年間静置保存後の水溶液 (B - 2) は均一溶液であり、その pH は 1 0 . 0 であった。

これら一年間静置保存後の水系分散体 (A - 2) 及び水溶液 (B - 2) をもちいて、上記 (I) と同様にして銅膜に対する研磨性能を評価した。なお、一年間静置保存後の水系分散体 (A - 1) 及び水溶液 (B - 1) を用いて調製された化学機械研磨用水系分散体の pH は 9 . 0 であった。

その結果、銅膜に対する研磨速度は 5 , 9 5 0 / m i n であり、スクラッチ数は 0 個 / 2 0 0 領域であり、調製直後と同等の研磨性能を有していることがわかった。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 4 】

比較例 1

水系分散体 (A + B) の調製

上記 (1) で調製した水系分散体 (1) を、ヒュームドシリカ換算で 4 0 0 質量部、グリシン 1 2 0 質量部及びベンゾトリアゾール 1 重量部を混合してイオン交換水で希釈し、水酸化カリウムにより pH を 9 . 0 に調製し、ヒュームドシリカを 3 . 0 質量 %、グリシン 0 . 9 質量 % 及びベンゾトリアゾール 0 . 0 0 7 5 質量 % を含有する水系分散体 (A + B) を得た。なお、この水系分散体 (A + B) は実施例 2 における水系分散体 (A - 2) と水溶液 (B - 2) を同じ質量ずつ混合したものに相当する。

【 0 0 5 5 】

(I) 調製直後の水系分散体 (A + B) を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価

上記で調製した水系分散体 (A + B) 1 0 0 質量部及び 3 1 質量 % 過酸化水素水の 3 . 2 3 質量部を混合し、化学機械研磨用水系分散体を調製した。この化学機械研磨用水系分散体の pH は 8 . 9 であった。

この化学機械研磨用水系分散体を用いて、被研磨物として、8 インチ熱酸化膜付きシリコン基板上に膜厚 1 5 , 0 0 0 の銅膜が設けられたものを化学機械装置に装着し、上記した研磨条件で銅膜に対する研磨性能を評価した。その結果、銅膜に対する研磨速度は 5 , 8 0 0 / m i n であり、スクラッチ数は 0 個 / 2 0 0 領域であった。

【 0 0 5 6 】

(I I) 調製から 1 年後の水系分散体 (A + B) を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価

上記で調製した水系分散体 (A + B) を、密閉容器中で 2 5 の恒温槽内で 1 年間静置し保存した。一年間静置保存後の水系分散体 (A + B) は沈降物が見られ、二層に分離していた。含有されるヒュームドシリカの平均二次粒子径は 4 5 0 n m であり、上澄み部分の pH は 8 . 5 であった。

この一年間静置保存後の水系分散体 (A + B) をもちいて、上記 (I) と同様にして銅膜に対する研磨性能を評価した。なお、一年間静置保存後の水系分散体 (A + B) を用いて調製された化学機械研磨用水系分散体の pH は 8 . 8 であった。

その結果、銅膜に対する研磨速度は 6 , 1 5 0 / m i n であり、スクラッチ数は 1 5 個 / 2 0 0 領域であり、特に被研磨面の表面特性において研磨性能が低下していることがわかった。

【 0 0 5 7 】

実施例 3

水系分散体 (A) の調製

上記 (2) で調製した水系分散体 (2) 4 0 0 質量部及び上記 (3) で調製した水系分散体 (3) 1 0 0 質量部を混合してイオン交換水で希釈し、水酸化カリウムにより pH を 9 . 0 に調製することにより、コロイダルシリカを 1 2 . 0 質量 % 及び複合粒子を 3 . 0 質量 % 含有する水系分散体 (A - 3) を得た。

なお、この水系分散体 (A - 3) は均一に分散しており、水系分散体 (A - 3) 中の砥粒の平均粒子径は 1 0 0 n m であった。

水溶液 (B) の調製

マレイン酸をイオン交換水に溶解し、マレイン酸を 3 . 0 質量 % 含有する水溶液を得た。水酸化カリウムを添加して pH を 1 1 . 0 に調整し水溶液 (B - 3) を得た。

【 0 0 5 8 】

(I) 調製直後の水系分散体 (A) 及び水溶液 (B) を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価

上記で調製した水系分散体 (A - 3) 1 0 0 質量部及び水溶液 (B - 3) 1 0 0 質量部並びに 3 1 質量 % 過酸化水素水の 0 . 9 7 質量部を混合し、さらにイオン交換水 1 0 0 質量部を加えて混合することにより、化学機械研磨用水系分散体を調製した。この化学機械

10

20

30

40

50

研磨用水系分散体の pH は 10.0 であった。

この化学機械研磨用水系分散体を用いて、下記の 4 種類の被研磨物をそれぞれ上記した研磨条件にて化学機械研磨し、銅膜、タンタル膜、窒化タンタル膜及び PETEOS 膜に対する研磨性能を評価した。

- ・ 8 インチ熱酸化膜付きシリコン基板上に膜厚 15,000 の銅膜が設けられたもの
- ・ 8 インチ熱酸化膜付きシリコン基板上に膜厚 2,000 のタンタル膜が設けられたもの
- ・ 8 インチ熱酸化膜付きシリコン基板上に膜厚 2,000 の窒化タンタル膜が設けられたもの
- ・ 8 インチ PETEOS 膜 (膜厚 10,000) 付きシリコン基板

10

なお、「PETEOS 膜」とは、テトラエトキシシランを原料としてプラズマエンハンスト化学気相蒸着法で形成した酸化シリコンからなる絶縁膜である。

その結果、銅膜に対する研磨速度は 550 /min であってスクラッチ数は 0 個 / 200 領域であり、タンタル膜に対する研磨速度は 630 /min であり、窒化タンタル膜に対する研磨速度は 600 /min であり、PETEOS 膜に対する研磨速度は 480 /min であった。

【0059】

(II) 調製から 1 年後の水系分散体 (A) 及び水溶液 (B) を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価

上記で調製した水系分散体 (A-3) 及び水溶液 (B-3) を、密閉容器中で 25 の恒温槽内で 1 年間静置し保存した。一年間静置保存後の水系分散体 (A-3) は均一に分散しており、その pH は 9.0 であり、含有される砥粒の平均粒子径は 105 nm であった。また、一年間静置保存後の水溶液 (B-3) は均一溶液であり、その pH は 11.0 であった。

20

これら一年間静置保存後の水系分散体 (A-3) 及び水溶液 (B-3) をもちいて、上記 (I) と同様にして銅膜、タンタル膜、窒化タンタル膜及び PETEOS 膜に対する研磨性能を評価した。なお、一年間静置保存後の水系分散体 (A-1) 及び水溶液 (B-1) を用いて調製された化学機械研磨用水系分散体の pH は 10.0 であった。

その結果、銅膜に対する研磨速度は 530 /min であってスクラッチ数は 0 個 / 200 領域であり、タンタル膜に対する研磨速度は 620 /min であり、窒化タンタル膜に対する研磨速度は 590 /min であり、PETEOS 膜に対する研磨速度は 480 /min であり、調製直後と同等の研磨性能を有していることがわかった。

30

【0060】

実施例 4

水系分散体 (A) の調製

上記 (1) で調製したヒュームドシリカを含有する水系分散体 (1) を、無機粒子に換算して 3.6 部に相当する量及び分散剤として 10 質量% ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム水溶液 2.25 部 (ドデシルベンゼンスルホン酸カリウムとして 0.225 部に相当) を混合し、イオン交換水を加えた後水酸化カリウムを添加して pH を 10.5 に調整し、ヒュームドシリカを 3.6 質量% 及びドデシルベンゼンスルホン酸カリウム 0.225 質量% が配合された水系分散体 (A-4) を得た。

40

なお、この水系分散体 (A-1) は均一に分散しており、水系分散体 (A-4) 中のヒュームドシリカの平均二次粒子径は 220 nm であった。

水溶液 (B) の調製

キノリン酸をイオン交換水に溶解し、1.2 質量% の水溶液とした。水酸化カリウムを添加して pH を 12.9 に調整し水溶液 (B-4) を得た。

【0061】

(I) 調製直後の水系分散体 (A) 及び水溶液 (B) を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価

上記で調製した水系分散体 (A-4) 及び水溶液 (B-4) を同じ質量ずつ混合し、調

50

合タンク(1)に投入した。

これとは別に、過硫酸アンモニウムの3.0質量%水溶液(pH=4.0)を調製し、調合タンク(2)に投入した。

被研磨物として、8インチ熱酸化膜付きシリコン基板上に膜厚15,000の銅膜が設けられたものを化学機械装置に装着し、上記した研磨条件で銅膜に対する研磨性能を評価した。ただし、化学機械用水系分散体の供給速度としては、調合タンク(1)から2質量部に対して調合タンク(2)から1質量部をそれぞれ研磨パッド上に供給する合計量として200ml/minとし、これら各成分が研磨パッド上で混合されることにより化学機械研磨用水系分散体が調製されると同時に研磨する方法を採った。なお、このように混合して調製された化学機械研磨用水系分散体のpHは9.5である。

その結果、銅膜に対する研磨速度は5,850/minであり、スクラッチ数は0個/200領域であった。

【0062】

(II)調製から1年後の水系分散体(A)及び水溶液(B)を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価

上記で調製した水系分散体(A-4)及び水溶液(B-4)を、密閉容器中で25の恒温槽内で1年間静置し保存した。1年間静置保存後の水系分散体(A-4)は均一に分散しており、そのpHは、10.5であり、含有されるヒュームドシリカの平均二次粒子径は225nmであった。また、1年間静置保存後の水溶液(B-4)は均一溶液であり、そのpHは12.5であった。

これら1年間静置保存後の水系分散体(A-4)及び水溶液(B-4)をもちいて、上記(I)と同様にして銅膜に対する研磨性能を評価した。なお、1年間静置保存後の水系分散体(A-4)及び水溶液(B-4)を用いて調製された化学機械研磨用水系分散体のpHは9.5であった。

その結果、銅膜に対する研磨速度は5,700/minであり、スクラッチ数は0個/200領域であり、調製直後と同等の研磨性能を有していることがわかった。

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 服部 雅幸
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 川橋 信夫
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- Fターム(参考) 3C058 AA07 CB01 CB10 DA02 DA12 DA17