

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3918933号

(P3918933)

(45) 発行日 平成19年5月23日(2007.5.23)

(24) 登録日 平成19年2月23日(2007.2.23)

(51) Int. Cl.

H01L 21/304 (2006.01)

F I

H01L 21/304 622X

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2002-354528 (P2002-354528)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成14年12月6日(2002.12.6)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2004-186611 (P2004-186611A)		東京都中央区築地五丁目6番10号
(43) 公開日	平成16年7月2日(2004.7.2)	(74) 代理人	100090398
審査請求日	平成16年10月25日(2004.10.25)		弁理士 大淵 美千栄
		(72) 発明者	吉岡 睦彦
			東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	林 英治
			東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	池田 憲彦
			東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学機械研磨ストッパー、その製造方法および化学機械研磨方法

(57) 【特許請求の範囲】

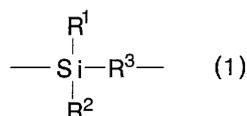
【請求項1】

基板の上に形成された、ポリシロキサン、ポリシルセスキオキサン、および酸化シリコンから選択される1種からなる第1の絶縁膜と、

前記第1の絶縁膜の上に形成されたポリカルボシランからなる第2の絶縁膜と、  
を含み、

前記ポリカルボシランは、下記一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有する重合体から選択される少なくとも1種である、半導体基板用塗膜。

【化1】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  は、互いに独立に水素原子、炭素数1~30の置換基を有してもよいアルキル基、炭素数1~30の置換基を有してもよいアルケニル基、炭素数1~30の置換基を有してもよいアルキニル基、または置換基を有してもよい芳香族基であり、 $R^3$  は、 $-C-C-$ 、少なくとも1つの $-C-C-$ と連結した置換基を有してもよい $-C-C-$ と連結した炭素数2~30の置換基を有してもよいアルキレン基、少なくとも1つの $-C-C-$ と連結した炭素数2~30の置換基を有してもよいアルケニレン基、少なくとも1つの $-C-C-$ と連結した炭素数2~30の置換基を有してもよいアルキニレン基、少な

くとも1つの - C - C - と連結した炭素数 2 ~ 30 の置換基を有してもよい二価の芳香族基)

【請求項 2】

請求項 1 において、

前記第 2 の絶縁膜は、比誘電率が 4 以下である、半導体基板用塗膜。

【請求項 3】

(a) 基板の上に、ポリシロキサン、ポリシルセスキオキサン、および酸化シリコンから選択される1種からなる第 1 の絶縁膜を形成する工程と、

(b) 前記第 1 の絶縁膜の上に、下記一般式 (1) で表される繰り返し構造単位を有する重合体から選択される少なくとも1種であるポリカルボシランからなる第 2 の絶縁膜を形成する工程と、

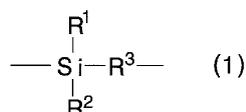
(c) 前記工程 (a) と (b) により形成された二層の絶縁膜に開口部を設ける工程と、

(d) 前記開口部内および前記第 2 の絶縁膜上に金属膜を堆積させる工程と、

(e) 前記金属膜の不要部分を研磨液を用いて除去する工程と、

を含む、半導体基板の製造方法。

【化 2】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は、互いに独立に水素原子、炭素数 1 ~ 30 の置換基を有してもよいアルキル基、炭素数 1 ~ 30 の置換基を有してもよいアルケニル基、炭素数 1 ~ 30 の置換基を有してもよいアルキニル基、または置換基を有してもよい芳香族基であり、R<sup>3</sup> は、- C - C -、少なくとも1つの - C - C - と連結した置換基を有してもよい - C - C - と連結した炭素数 2 ~ 30 の置換基を有してもよいアルキレン基、少なくとも1つの - C - C - と連結した炭素数 2 ~ 30 の置換基を有してもよいアルケニレン基、少なくとも1つの - C - C - と連結した炭素数 2 ~ 30 の置換基を有してもよいアルキニレン基、少なくとも1つの - C - C - と連結した炭素数 2 ~ 30 の置換基を有してもよい二価の芳香族基)

【請求項 4】

請求項 3 において、

前記金属膜は、前記開口部内および前記第 2 の絶縁膜上に設けられたバリアメタルからなる第 1 の金属膜と、前記第 1 の金属膜上に形成された銅または銅合金からなる第 2 の金属膜とを含む、半導体基板の製造方法。

【請求項 5】

請求項 3 または 4 において、

前記第 2 の絶縁膜の上に、窒化シリコンからなるストッパ層を設けないことを特徴とする、半導体基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化学機械研磨ストッパーに関する。更に詳しくは、本発明は、半導体装置の製造における配線パターンが設けられたウェハの化学機械研磨(以下、「CMP」ということもある。)において、SiO<sub>2</sub>、フッ素ドーブ SiO<sub>2</sub>、有機・無機 SOG (Spin-on glass) 材料などからなる層間絶縁膜を CMP 処理によるダメージから保護するためのストッパー膜およびこの膜を用いた化学機械研磨方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体装置における金属配線やバリア膜等の CMP に用いられる研磨剤として、従来より

10

20

30

40

50

、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、これらの水系分散体を用いるCMP処理を行うと、層間絶縁膜にスクラッチや膜剥がれが生じやすいという問題がある。

【0003】

【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、層間絶縁膜の上層に特定の塗膜を積層することで、CMPによる層間絶縁膜のダメージを低減することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、有機ケイ素ポリマーからなる化学機械研磨ストッパー、化学機械研磨ストッパー形成用塗布液および化学機械研磨方法に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】

【0006】

(A) ポリカルボシラン

本発明に係る半導体基板用塗膜は、ポリシロキサン、ポリシルセスキオキサン、および酸化シリコンから選択される1種からなる第1の絶縁膜と、前記第1の絶縁膜の上に形成された第2の絶縁膜とを含むものである。

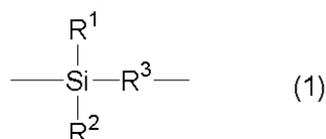
本発明に係る第2の絶縁膜は、比誘電率が4以下である有機ケイ素ポリマーからなるものであり、かつCMP処理に対する耐性に優れている。そこで、本明細書における半導体基板用塗膜を構成する第2の絶縁膜を「化学機械研磨ストッパー」と呼ぶことがある。

これらの有機ケイ素ポリマーとしては、比誘電率が4以下、好ましくは3.5以下のポリカルボシランを挙げることができる。

特にこの有機ケイ素ポリマーとしては、下記一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有する重合体(以下「重合体(1)」という。)、が好ましい。

【0007】

【化2】



(式中、 $\text{R}^1, \text{R}^2$ は、互いに独立に水素原子、炭素数1~30の置換基を有してもよいアルキル基、炭素数1~30の置換基を有してもよいアルケニル基、炭素数1~30の置換基を有してもよいアルキニル基、または置換基を有してもよい芳香族基であり、 $\text{R}^3$ は、 $-\text{C}-\text{C}-$ 、少なくとも1つの $-\text{C}-\text{C}-$ と連結した置換基を有してもよい $-\text{C}-\text{C}-$ と連結した炭素数2~30の置換基を有してもよいアルキレン基、少なくとも1つの $-\text{C}-\text{C}-$ と連結した炭素数2~30の置換基を有してもよいアルケニレン基、少なくとも1つの $-\text{C}-\text{C}-$ と連結した炭素数2~30の置換基を有してもよいアルキニレン基、少なくとも1つの $-\text{C}-\text{C}-$ と連結した炭素数2~30の置換基を有してもよい二価の芳香族基)

【0008】

$\text{R}^1, \text{R}^2$ の炭素数1~30の置換基を有してもよいアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデカニル基、トリフルオロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロメチル基、アミノメチル基、ヒドロキシメチル基、シリルメチル基、2-メトキシエチル基等が、炭素数1~30の置換基を有してもよいアルケニル基としてはビニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、3-ブテニル基、5-ヘキセニル基、1,3-ブタジエニル基、3,3,3-トリフルオロ-1-プロペニル基等が、炭素数1~30の置換基を有してもよいアルキニル基としてはエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基、フェニルエチニル基等が、または置換基を有してもよい芳香族基としてはフェニル基、ナフチル基、ピラジニル基、4-メチルフェニル基、4-ビニルフェニル基、

10

20

30

40

50

4 - エチルフェニル基、4 - アミノフェニル基、4 - クロロフェニル基、4 - ヒドロキシフェニル基、4 - カルボキシフェニル基、4 - メトキシフェニル基、4 - シリルフェニル基等が、R<sup>3</sup>の少なくとも1つの - C - C - と連結した置換基を有してもよい - C - C - と連結した炭素数 2 ~ 30 の置換基を有してもよいアルキレン基としてはエチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、テトラフルオロエチレン基等に - C - C - が1または2個結合した基が挙げられ、少なくとも1つの - C - C - と連結した炭素数 2 ~ 30 の置換基を有してもよいアルケニレン基としてはビニレン基、プロペニレン基、ブタジエニレン基等に - C - C - が1または2個結合した基が、少なくとも1つの - C - C - と連結した炭素数 2 ~ 30 の置換基を有してもよいアルキニレン基としてはエチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基等に - C - C - が1または2個結合した基が、少なくとも1つの - C - C - と連結した置換基を有してもよい二価の芳香族基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、アントラセネディル基、ピリジネディル基、チオフェネディリル基、フルオロフェニレン基、クロロフェニレン基、メチルフェニレン基、シリルフェニレン基、ヒドロキシフェニレン基、アミノフェニレン基、フェニレンメチレンフェニレン基、フェニレンオキシフェニレン基、フェニレンプロピリデンフェニレン基、フェニレン(ヘキサフルオロプロピリデン)フェニレン基等に - C - C - が1または2個結合した基が挙げらる。

【0009】

本発明で使用する一般式(1)で表される含ケイ素高分子化合物は、具体的には繰り返し単位がシリレンエチニレン、メチルシリレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン、シリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、シリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン、シリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、メチルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、メチルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン、メチルシリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、ジメチルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、ジメチルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン、ジメチルシリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、ジエチルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、ジフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、ヘキシルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、ビニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、エチルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、2-プロペニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、2-プロピニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、トリフルオロメチルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、3,3,3-トリフルオロプロピルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、4-メチルフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、4-ビニルフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、4-エチルフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、フェニルエチニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、シリレンエチニレン(5-メチル-1,3-フェニレン)エチニレン、フェニルシリレンエチニレン(5-メチル-1,3-フェニレン)エチニレン、フェニルシリレンエチニレン(5-シリル-1,3-フェニレン)エチニレン、フェニルシリレンエチニレン(5-ヒドロキシ-1,3-フェニレン)エチニレン、フェニルシリレンエチニレン-2,7-ナフチレンエチニレン、シリレンエチニレン-5,10-アントラセネディルエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-4,4'-ピフェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンメチレン-1',4'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレン-2,2-プロピリデン-1',4'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレン-2,2-(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピリデン)-1',4'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンオキシ-1',4'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-2,5-ピリジ

10

20

30

40

50

ネディルエチニレン、フェニルシリレンエチニレン - 2, 5 - チオフェネディリルエチニレン、メチルシリレンエチニレンメチレンエチニレン、フェニルシリレン - 1, 4 - フェニレン (フェニルシリレン) エチニレン - 1', 3 - フェニレンエチリニレン、フェニルシリレンオキシ (フェニルシリレン) エチニレン、フェニルシリレンオキシ (フェニルシリレン) エチニレン - 1', 4' - フェニレンエチニレン、フェニルシリレンイミノ (フェニルシリレン) エチニレン - 1', 3' - フェニレンエチニレン、フェニルシリレンイミノ (フェニルシリレン) エチニレン - 1', 4' - フェニレンエチニレン、シリレン - 1, 3 - フェニレンエチニレン、シリレン - 1, 4 - フェニレンエチニレン、シリレン - 1, 2 - フェニレンエチニレン、フェニルシリレン - 1, 3 - フェニレンエチニレン、フェニルシリレン - 1, 4 - フェニレンエチニレン、フェニルシリレン - 1, 2 - フェニレンエチニレン、ジフェニルシリレン - 1, 3 - フェニレンエチニレン、メチルシリレン - 1, 3 - フェニレンエチニレン、メチルシリレン - 1, 4 - フェニレンエチニレン、メチルシリレン - 1, 2 - フェニレンエチニレン、ジメチルシリレン - 1, 3 - フェニレンエチニレン、ジエチルシリレン - 1, 3 - フェニレンエチニレン、フェニルシリレン - 1, 3 - ブタジイニレン、ジフェニルシリレン - 1, 3 - ブタジイニレン、フェニルシリレンメチレンエチニレン、ジフェニルシリレンメチレンエチニレンメチレン、フェニルシリレンメチレンエチニレンメチレン、シリレン - 1, 4 - フェニレンエチニレン - 1', 4' - フェニレン、メチルシリレン - 1, 4 - フェニレンエチニレン - 1', 4' - フェニレン、ジメチルシリレン - 1, 4 - フェニレンエチニレン - 1', 4' - フェニレン、フェニルシリレン - 1, 4 - フェニレンエチニレン - 1', 4' - フェニレン等が挙げられる。

10

20

一般式 (1) で表される有機珪素ポリマーの重量平均分子量に特に制限はないが、好ましくは 500 ~ 50000 である。これらの含ケイ素高分子化合物の形態は常温で固体もしくは液状である。

#### 【0010】

一般式 (1) で表される有機ケイ素ポリマーの製造方法としては、塩基性酸化物、金属水素化物、金属化合物を触媒としてジエチニル化合物とシラン化合物の脱水素共重合を行う方法 (特開平 7 - 90085、特開平 10 - 120689、特開平 11 - 158187) や、塩基性酸化物を触媒としてエチニルシラン化合物の脱水素重合を行う方法 (特開平 9 - 143271)、有機マグネシウム試薬とジクロロシラン類を反応させる方法 (特開平 7 - 102069、特開平 11 - 029579)、塩化第一銅と三級アミンを触媒としてジエチニル化合物とシラン化合物の脱水素共重合を行う方法 (Hua Qin Liu and John F. Harrod, The Canadian Journal of Chemistry, Vol. 68, 1100-1105(1990))、酸化マグネシウムを触媒としてジエチニル化合物とシラン化合物の脱水素共重合を行う方法 (特開平 7 - 90085 および 特開平 10 - 204181) 等が使用できるが、特にこれらの方法に限定されるものではない。

30

#### 【0011】

##### (B) 有機溶剤

本発明の膜形成用組成物は、(A) 成分を、(B) 有機溶剤に溶解または分散してなる。本発明に使用する (B) 有機溶剤としては、例えば、n - ペンタン、i - ペンタン、n - ヘキサン、i - ヘキサン、n - ヘプタン、i - ヘプタン、2, 2, 4 - トリメチルペンタン、n - オクタン、i - オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n - プロピルベンゼン、i - プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i - ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ - i - プロピルベンゼン、n - アミルナフタレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、n - プロパノール、i - プロパノール、n - ブタノール、i - ブタノール、sec - ブタノール、t - ブタノール、n - ペンタノール、i - ペンタノール、2 - メチルブタノール、sec - ペンタノール、t - ペンタノール、3 - メトキシブタノール、n - ヘキサノール、2 - メチルペンタノール、sec - ヘキサノール、2 - エチルブタノール、se

40

50

c - ヘプタノール、ヘプタノール - 3、n - オクタノール、2 - エチルヘキサノール、sec - オクタノール、n - ノニルアルコール、2, 6 - ジメチルヘプタノール - 4、n - デカノール、sec - ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec - テトラデシルアルコール、sec - ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルピノール、ジアセトンアルコール、クレゾールなどのモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、ペンタンジオール - 2, 4、2 - メチルペンタンジオール - 2, 4、ヘキサジオール - 2, 5、ヘプタンジオール - 2, 4、2 - エチルヘキサジオール - 1, 3、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル - n - プロピルケトン、メチル - n - ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル - i - ブチルケトン、メチル - n - ペンチルケトン、エチル - n - ブチルケトン、メチル - n - ヘキシルケトン、ジ - i - ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、2 - ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4 - ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオンなどのケトン系溶媒；エチルエーテル、i - プロピルエーテル、n - ブチルエーテル、n - ヘキシルエーテル、2 - エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2 - プロピレンオキシド、ジオキソラン、4 - メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ - 2 - エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 $\gamma$  - ブチロラクトン、 $\gamma$  - バレロラクトン、酢酸 n - プロピル、酢酸 i - プロピル、酢酸 n - ブチル、酢酸 i - ブチル、酢酸 sec - ブチル、酢酸 n - ペンチル、酢酸 sec - ペンチル、酢酸 3 - メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸 2 - エチルブチル、酢酸 2 - エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸 n - ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 n - ブチル、プロピオン酸 i - アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ - n - ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 n - ブチル、乳酸 n - アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒；N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルプロピオンアミド、N - メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェ

10

20

30

40

50

ン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-プロパンスルトンなどの含硫黄系溶媒などを挙げることができる。

これらの溶剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

#### 【0012】

その他の添加剤

本発明の膜形成用組成物には、さらに硬化促進剤、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤、シランカップリング剤、トリアゼン化合物などの成分を添加してもよい。

#### 【0013】

このようにして得られる化学機械研磨ストッパーは、CMP処理に対する耐性に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用途に有用である。

本発明の化学機械研磨ストッパーを用いた研磨方法としては例えば次のような例がある。シリコンウエハ、SiO<sub>2</sub>ウエハ、SiNウエハ、SiCウエハ、SiCOウエハ、SiCNウエハ、SiCONウエハなどの基材上に形成された絶縁膜上に本発明の化学機械研磨ストッパーを形成した後、開口部を形成し、前記化学機械研磨ストッパー上および前記開口部内に配線用金属を充填し、配線金属の不要部分を化学機械研磨液を用いて除去する。

ここで、絶縁膜としてはポリシロキサン、ポリシルセスキオキサン、CVD-SiO<sub>2</sub>膜、CVD-カーボンドープSiO<sub>2</sub>膜などの無機系絶縁膜を挙げることができる。

絶縁膜上に化学機械研磨ストッパーを形成するには、まず有機ポリマーと有機溶剤とからなる塗布液をスピコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段により塗布する。

#### 【0014】

この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.02~1.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.04~3μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80~600程度の温度で、通常、5~240分程度加熱して乾燥することにより、化学機械研磨ストッパーを形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オープン、ファーネスなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。

また、電子線や紫外線を照射することによっても、化学機械研磨ストッパーを形成させることができる。

続いて、絶縁膜および化学機械研磨ストッパーからなる2層膜に開口部を形成し、化学機械研磨ストッパー上および開口部内に金属層を堆積させる。

ここで、金属層としては、窒化チタン(TiN)膜やタンタル(Ta)膜もしくは窒化タンタル(TaN)膜等のバリア金属からなる第1金属膜と銅又は銅を主成分とする合金もしくは銅化合物からなる第2金属膜とを堆積させたものが通常用いられる。

図1に金属膜形成後の本発明の適用例を示す。

金属膜形成後、不要な金属はCMPにより除去され、図2に示すような構造を得ることができる。

ここで、金属膜を除去することのできる研磨液は、公知の研磨液のいずれでもよく、本発明の化学機械研磨ストッパーはどのような研磨液に対しても絶縁膜の膜減りやスクラッチを抑えることができる。

#### 【0015】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。

また、実施例中における膜形成用組成物の評価は、次のようにして測定したものである。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 6 】

重量平均分子量 ( M w )

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( G P C ) 法により測定した。  
試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、試料 1 g を、 1 0 0 c c のテトラヒドロ  
フランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウオーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム ( モデル 1 5 0 - C A  
L C / G P C )

カラム：昭和電工 ( 株 ) 製の S H O D E X A - 8 0 M ( 長さ 5 0 c m )

測定温度： 4 0

流速： 1 c c / 分

C M P 耐性

塗膜を以下の条件で C M P 研磨した。

スラリー：シリカ - 過酸化水素系

研磨圧力： 4 0 0 g / c m <sup>2</sup>

研磨時間： 1 8 0 秒

C M P 前後での塗膜の膜厚変化と 3 5 万ルクスの表面観察用ランプでの外観検査から下記  
基準で評価した。

：膜厚変化 2 % 以下で塗膜に傷や剥がれが確認されない

×：膜厚変化が 2 % 越える、あるいは塗膜に傷や剥がれが確認される

## 【 0 0 1 7 】

合成例 1

合成例 1

ポリ ( フェニルシリレンエチニレン - 1 , 3 - フェニレンエチニレン ) をシクロヘキサ  
ンに溶解させ、 1 5 重量 % の溶液とした。これを溶液 1 とする。

この溶液 1 を 0.2 ・ 孔径のテフロン製フィルターでろ過し、塗膜の比誘電率を測定し  
た。

比誘電率は 3.0 であった。

## 【 0 0 1 8 】

合成例 2

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン 7 7 . 0 4 g とテトラメトキ  
シシラン 2 4 . 0 5 g とテトラキス ( アセチルアセトナート ) チタン 0 . 4 8 g を、プロ  
ピレングリコールモノプロピルエーテル 2 9 0 g に溶解させたのち、スリーワンモーター  
で攪拌させ、溶液温度を 6 0 に安定させた。次に、イオン交換水 8 4 g を 1 時間かけて  
溶液に添加した。その後、 6 0 で 2 時間反応させたのち、アセチルアセトン 2 5 g を添  
加し、さらに 3 0 分間反応させ、反応液を室温まで冷却した。 5 0 で反応液からメタノ  
ールと水を含む溶液を 1 4 9 g エバポレーションで除去し、溶液 2 を得た。

このようにして得られた加水分解縮合物 ( 加水分解物およびその縮合物もしくはいずれか  
一方 ) の重量平均分子量は、 8 , 9 0 0 であった。

## 【 0 0 1 9 】

合成例 3

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン 7 7 . 0 4 g とテトラメトキ  
シシラン 2 4 . 0 5 g とテトラキス ( アセチルアセトナート ) チタン 0 . 4 8 g を、プロ  
ピレングリコールモノプロピルエーテル 2 9 0 g に溶解させたのち、スリーワンモーター  
で攪拌させ、溶液温度を 6 0 に安定させた。次に、イオン交換水 8 4 g を 1 時間かけて  
溶液に添加した。その後、 6 0 で 2 時間反応させたのち、アセチルアセトン 2 5 g を添  
加し、さらに 3 0 分間反応させ、反応液を室温まで冷却した。 5 0 で反応液からメタノ  
ールと水を含む溶液を 1 4 9 g エバポレーションで除去し、反応液 1 を得た。

このようにして得られた加水分解縮合物 ( 加水分解物およびその縮合物もしくはいずれか  
一方 ) の重量平均分子量は、 8 , 9 0 0 であった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 0 】

## 実施例 1

8 インチシリコンウエハ上に、スピコート法を用いて合成例 3 で得られた反応液 1 を塗布し、ホットプレート上で 100 で 1 分間、さらに 420 の窒素雰囲気オープン中で 30 分間基板を焼成し、基板 A を得た。この際の塗膜の膜厚は 500 nm に調整した。

合成例 1 で得られた溶液 1 を 0.2 μm 孔径のテフロン製フィルターでろ過した後、基板 A 上に、スピコート法を用いて膜厚 100 nm となるように塗布し、ホットプレート上で 100 で 2 分間、さらに 420 の窒素雰囲気オープン中で 30 分間基板を焼成した。

この基板の CMP 耐性を評価したところ、CMP 前後での塗膜の膜厚変化は 0.5% であった。また、CMP 後も基板に傷や剥がれは認められなかった。

## 【 0 0 2 1 】

## 実施例 2

実施例 1 において、合成例 1 で得られた溶液 1 の代わりに合成例 2 で得られた 0.2 μm 孔径のテフロン製フィルターでろ過した溶液 2 を用いた以外は、実施例 1 と同様な操作で得られた基板 A 上に、スピコート法を用いて膜厚 100 nm となるように塗布し、ホットプレート上で 100 で 2 分間、さらに 420 の窒素雰囲気オープン中で 30 分間基板を焼成した。

この基板の CMP 耐性を評価したところ、CMP 前後での塗膜の膜厚変化は 0.8% であった。また、CMP 後も基板に傷や剥がれは認められなかった。

## 【 0 0 2 2 】

## 【 発明の効果 】

本発明によれば、比誘電率 4 以下の有機ポリマーからなる化学機械研磨ストッパーを使用することにより、CMP 処理によるダメージの少ない半導体用塗膜（層間絶縁膜用材料）を提供することが可能である。

## 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 絶縁膜および化学機械研磨ストッパーからなる 2 層膜に開口部を形成し、化学機械研磨ストッパー上および開口部内に金属層を堆積した構造を示す。

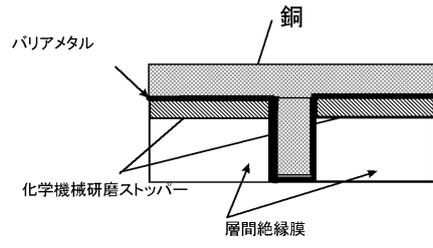
【 図 2 】 化学機械研磨により不要な金属を除去した後の構造を示す。

10

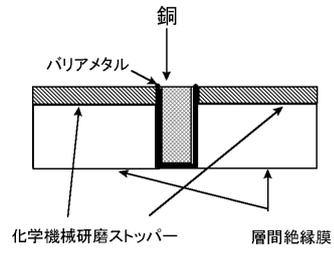
20

30

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

審査官 小松 竜一

(56)参考文献 特開2001-345317(JP,A)  
特開2002-151452(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01L 21/304