

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5543148号
(P5543148)

(45) 発行日 平成26年7月9日 (2014.7.9)

(24) 登録日 平成26年5月16日 (2014.5.16)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 L 21/304 (2006.01)

B 2 4 B 37/00 (2012.01)

CO 9 K 3/14 (2006.01)

HO 1 L 21/304 6 2 2 C

HO 1 L 21/304 6 2 2 X

B 2 4 B 37/00 H

CO 9 K 3/14 5 5 O Z

請求項の数 10 外国語出願 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-181307 (P2009-181307)	(73) 特許権者	504089426
(22) 出願日	平成21年8月4日 (2009.8.4)		ローム アンド ハース エレクトロニッ
(65) 公開番号	特開2010-45351 (P2010-45351A)		ク マテリアルズ シーエムピー ホウル
(43) 公開日	平成22年2月25日 (2010.2.25)		ディングス インコーポレイテッド
審査請求日	平成24年6月12日 (2012.6.12)		アメリカ合衆国 デラウェア州 1 9 7 1
(31) 優先権主張番号	12/185,600		3、ニューアーク、ベルビュー・ロード
(32) 優先日	平成20年8月4日 (2008.8.4)		4 5 1
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100078662
			弁理士 津国 肇
		(74) 代理人	100113653
			弁理士 東田 幸四郎
		(74) 代理人	100116919
			弁理士 齋藤 房幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケミカルメカニカル研磨組成物及びそれに関連する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅配線金属を含有するパターン付き半導体ウェーハのケミカルメカニカルポリッシングに使用されるケミカルメカニカル研磨組成物であって、銅配線金属の除去速度を制御するためのインヒビター 0.01～15重量%、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(メタ)アクリレートと1-ビニルイミダゾールとのコポリマー 0.005～5重量%及び水を含み、酸性pHを有するケミカルメカニカル研磨組成物。

【請求項 2】

前記コポリマーが、5,000～1,000,000の重量平均分子量を有する、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレートと1-ビニルイミダゾールとの9:1～1:9(重量基準)コポリマーである、請求項1記載のケミカルメカニカル研磨組成物。

【請求項 3】

酸化剤 1～25重量%をさらに含む、請求項1又は2記載のケミカルメカニカル研磨組成物。

【請求項 4】

水溶性セルロース 0.001～15重量%をさらに含む、請求項1～3のいずれか一項記載のケミカルメカニカル研磨組成物。

【請求項 5】

錯化剤 0.01～15重量%をさらに含む、請求項1～4のいずれか一項記載のケミカ

ルメカニカル研磨組成物。

【請求項 6】

リン含有化合物 0.01 ~ 15 重量% をさらに含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項記載のケミカルメカニカル研磨組成物。

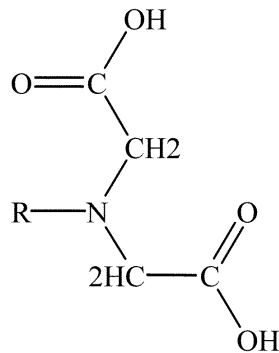
【請求項 7】

無砥粒である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項記載のケミカルメカニカル研磨組成物。

【請求項 8】

式 I

【化 9】



I

(式中、R は、水素又は炭素含有化合物である)

の水溶性酸化合物 0.05 ~ 20 重量%、銅配線金属のための錯化剤 0.01 ~ 15 重量%、リン化合物 0.01 ~ 15 重量%、酸化剤 0 ~ 25 重量% をさらに含む、請求項 1 記載のケミカルメカニカル研磨組成物。

【請求項 9】

非鉄金属を含有するパターン付き半導体ウェーハのケミカルメカニカルポリッシングに使用されるケミカルメカニカル研磨組成物であって、非鉄金属の除去速度を制御するためのインヒビター 0.01 ~ 15 重量%、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(メタ)アクリレートと 1-ビニルイミダゾールとのコポリマー 0.005 ~ 5 重量% 及び水を含み、酸性 pH を有するケミカルメカニカル研磨組成物。

【請求項 10】

非鉄金属を含有する半導体ウェーハのケミカルメカニカルポリッシングの方法であって、(a) 酸化剤 1 ~ 25 重量%、非鉄金属の除去速度を制御するためのインヒビター 0.01 ~ 15 重量%、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(メタ)アクリレートと 1-ビニルイミダゾールとのコポリマー 0.005 ~ 5 重量% 及び水を含み、酸性 pH を有するケミカルメカニカル研磨組成物を提供する工程、(b) ケミカルメカニカル研磨パッドを提供する工程、(c) 非鉄金属を含有する半導体ウェーハを提供する工程、(d) 前記ケミカルメカニカル研磨パッドと前記半導体ウェーハとの間に動的接触を生じさせる工程、及び(e) 前記ケミカルメカニカル研磨パッドと前記半導体ウェーハとの界面又はその近くに前記研磨溶液を分配する工程を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体ウェーハ材料のケミカルメカニカルポリッシングに関する。より詳細には、本発明は、ケミカルメカニカル研磨組成物ならびに当該ケミカルメカニカル研磨組成物を使用して絶縁体及びバリヤ材料の存在下で半導体ウェーハ上の金属配線を研磨する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、半導体ウェーハは、絶縁層を有し、回路配線のためのパターンを形成するため

10

20

30

40

50

に設けられた多数のトレンチをその絶縁層中に含むシリコンのウェーハである。パターン配置は通常、ダマシン構造又は二重ダマシン構造を有する。バリア層がパターン付き絶縁層を覆い、金属層がそのバリア層を覆う。金属層は、パターン付きトレンチを金属で埋めて回路配線を形成するのに少なくとも十分な厚さを有する。

【0003】

多くの場合、ケミカルメカニカルポリッシング加工は多数の研磨工程を含む。たとえば、第一工程で過剰な配線金属、たとえば銅を高い初期速度で除去する。第一工程除去の後、第二工程の研磨で、金属配線の外側のバリア層の上に残る金属を除去することができる。その後の研磨で、バリア層を、その下に位置する半導体ウェーハの絶縁層から除去して、絶縁層及び金属配線の上に平坦な研磨面を提供する。

10

【0004】

半導体基材上のトレンチ又はトラフ中の金属が、金属回路を形成する金属ラインを提供する。解決されるべき課題の一つは、研磨作業が、各トレンチ又はトラフから金属を除去して、そのような金属のリセス化したディッシングを生じさせる傾向にあることである。ディッシングは、金属回路の臨界寸法の変化を生じさせるため、望ましくない。ディッシングを減らすためには、低めの研磨圧力で研磨を実施する。しかし、単に研磨圧力を下げるだけでは、研磨をより長い期間継続しなければならなくなる。しかも、そのより長い期間全体にわたってディッシングが形成される続けるであろう。

【0005】

米国特許第7,086,935号(Wang)は、メチルセルロース、アクリル酸/メタクリル酸コポリマー、ベンゾトリアゾール(BTA)及び混和性溶媒を含有する、パターン付きウェーハのための無砥粒銅配合物の使用を記載している。Wangによって教示され、記載された配合物は、銅ディッシングを抑えながら銅を除去し、掃去することができるが、高速研磨中、緑色のCu-BTA化合物を研磨パッド及びウェーハの上に沈着させる。これらの沈着物は、ガム状の沈着物に伴う研磨除去速度の低下を避けるために研磨パッドの研磨後清浄を必要とし、欠陥形成を避けるためにウェーハの研磨後清浄を必要とする。このような追加的な清浄工程は、強力でコスト高な清浄用の化合物を必要とし、遅延したウェーハスループットから生じる関連の「保有コスト」を有する。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0006】

したがって、ディッシングを抑えながら高い除去速度が可能であり、短い第二工程研磨時間の後、配線金属のない表面を残す、ケミカルメカニカル研磨組成物が要望されている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一つの局面においては、銅配線金属を含有するパターン付き半導体ウェーハのケミカルメカニカルポリッシングに有用なケミカルメカニカル研磨組成物であって、銅配線金属のためのインヒビター0.01~15重量%、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(メタ)アクリレートと1-ビニルイミダゾールとのコポリマー0.005~5重量%及び水を含み、酸性pHを有するケミカルメカニカル研磨組成物が提供される。

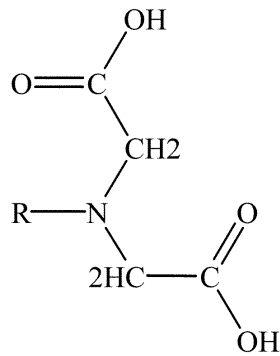
40

【0008】

本発明のもう一つの局面においては、銅配線金属を含有するパターン付き半導体ウェーハのケミカルメカニカルポリッシングに有用なケミカルメカニカル研磨組成物であって、銅配線金属のためのインヒビター0.01~15重量%、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(メタ)アクリレートと1-ビニルイミダゾールとのコポリマー0.005~5重量%、式I

【0009】

【化 1】



I

10

【0010】

(式中、Rは、水素又は炭素含有化合物である)

の水溶性酸化合物 0.05 ~ 20 重量%、銅配線金属のための錯化剤 0.01 ~ 15 重量%、リン化合物 0.01 ~ 15 重量%、酸化剤 0 ~ 25 重量% 及び水を含み、酸性 pH を有するケミカルメカニカル研磨組成物が提供される。

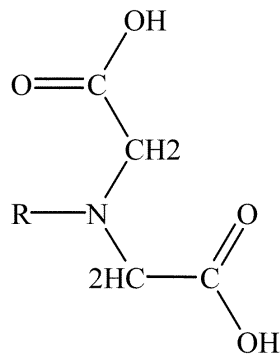
【0011】

本発明のもう一つの局面においては、銅配線金属を含有するパターン付き半導体ウェーハのケミカルメカニカルポリッシングに有用なケミカルメカニカル研磨組成物であって、銅配線金属のためのインヒビター、水溶性セルロース 0.001 ~ 15 重量%、式 I

20

【0012】

【化 2】



I

30

【0013】

(式中、Rは、水素又は炭素含有化合物である)

の水溶性酸化合物 0.05 ~ 20 重量%、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(メタ)アクリレートと1-ビニルイミダゾールとのコポリマー 0.005 ~ 5 重量%、銅配線金属のための錯化剤 0.01 ~ 15 重量%、リン化合物 0.01 ~ 15 重量%、酸化剤 0 ~ 25 重量% 及び水を含み、酸性 pH を有するケミカルメカニカル研磨組成物が提供される。

【0014】

本発明のもう一つの局面においては、非鉄金属を含有するパターン付き半導体ウェーハのケミカルメカニカルポリッシングに有用なケミカルメカニカル研磨組成物であって、非鉄金属のためのインヒビター 0.01 ~ 15 重量%、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(メタ)アクリレートと1-ビニルイミダゾールとのコポリマー 0.005 ~ 5 重量% 及び水を含み、酸性 pH を有するケミカルメカニカル研磨組成物が提供される。

40

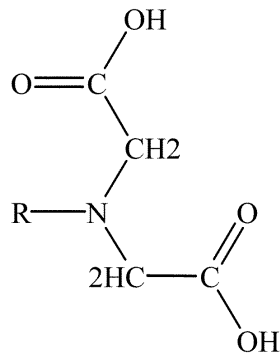
【0015】

本発明のもう一つの局面においては、非鉄金属を含有するパターン付き半導体ウェーハのケミカルメカニカルポリッシングに有用なケミカルメカニカル研磨組成物であって、非鉄金属のためのインヒビター、水溶性セルロース 0.001 ~ 15 重量%、式 I

【0016】

50

【化 3】



I

10

【 0 0 1 7 】

(式中、Rは、水素又は炭素含有化合物である)

の水溶性酸化合物 0.05 ~ 20 重量%、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(メタ)アクリレートと1-ビニルイミダゾールとのコポリマー 0.005 ~ 5 重量%、非鉄金属のための錯化剤 0.01 ~ 15 重量%、リン化合物 0.01 ~ 15 重量%、酸化剤 0 ~ 25 重量%及び水を含み、酸性pHを有するケミカルメカニカル研磨組成物が提供される。

【 0 0 1 8 】

本発明のもう一つの局面において、非鉄金属を含有する半導体ウェーハのケミカルメカニカルポリッシングの方法であって、(a)酸化剤 1 ~ 25 重量%、非鉄金属のためのインヒビター 0.01 ~ 15 重量%、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(メタ)アクリレートと1-ビニルイミダゾールとのコポリマー 0.005 ~ 5 重量%及び水を含み、酸性pHを有するケミカルメカニカル研磨組成物を提供する工程、(b)ケミカルメカニカル研磨パッドを提供する工程、(c)非鉄金属を含有する半導体ウェーハを提供する工程、(d)ケミカルメカニカル研磨パッドと半導体ウェーハとの間に動的接触を生じさせる工程、及び(e)ケミカルメカニカル研磨パッドと半導体ウェーハとの界面又はその近くに研磨溶液を分配する工程を含む方法が提供される。

20

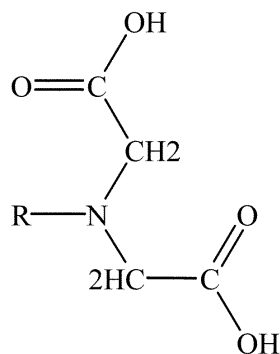
【 0 0 1 9 】

本発明のもう一つの局面において、非鉄金属を含有する半導体ウェーハのケミカルメカニカルポリッシングの方法であって、(a)酸化剤、非鉄金属のためのインヒビター、水溶性セルロース 0.001 ~ 15 重量%、式I

30

【 0 0 2 0 】

【化 4】



I

40

【 0 0 2 1 】

(式中、Rは、水素又は炭素含有化合物である)

の水溶性酸化合物 0.05 ~ 20 重量%、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(メタ)アクリレートと1-ビニルイミダゾールとのコポリマー 0.005 ~ 5 重量%、非鉄金属のための錯化剤 0.01 ~ 15 重量%、リン化合物 0.01 ~ 15 重量%、酸化剤 1 ~ 25 重量%及び水を含み、酸性pHを有するケミカルメカニカル研磨組成物を提供す

50

る工程、(b)ケミカルメカニカル研磨パッドを提供する工程、(c)非鉄金属を含有する半導体ウェーハを提供する工程、(d)ケミカルメカニカル研磨パッドと半導体ウェーハとの間に動的接触を生じさせる工程、及び(e)ケミカルメカニカル研磨パッドと半導体ウェーハとの界面又はその近くに研磨溶液を分配する工程を含む方法が提供される。

【発明を実施するための形態】

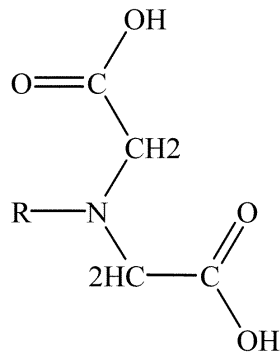
【0022】

詳細な説明

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物及び方法は、半導体ウェーハが、ケミカルメカニカルポリッシングならびにインヒビター、水溶性変性セルロース、式I

【0023】

【化5】



I

【0024】

(式中、Rは、水素又は炭素含有化合物である)

の水溶性酸化合物、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(メタ)アクリレートと1-ビニルイミダゾールとのコポリマー、場合によっては銅配線金属のための錯化剤、場合によってはリン化合物、場合によっては酸化剤及び残余としての水を含むケミカルメカニカル研磨組成物に暴露されたとき、金属を掃去し、金属配線のディッシングを抑えながらも良好な金属除去速度を提供する。水溶性酸化合物の添加が、Cu-BTA(Cu⁺)沈着物に関連する緑色の汚染を減らす。

【0025】

本明細書に関して、Cu-BTA沈着物は、非液体、たとえば固体、ゲル及びポリマーを含み、Cu²⁺イオン、スピネル沈着物、スピネル様沈着物及び不純物を含むことができる。研磨実験から、研磨条件下、銅イオン(Cu⁺)の生成物及びBTA濃度がK_{sp}を超えると、不溶性Cu-BTA沈着物が形成する。Cu-BTAの沈着は、酸性研磨溶液中、平衡式(1)

【0026】

【化6】



【0027】

にしたがって起こると思われる。

【0028】

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物は、静的エッチ又は他の除去機構による非鉄金属の除去、たとえば銅配線金属除去速度を制御するために、インヒビターを含有する。インヒビターの濃度を調節することで、静的エッチから金属を保護することによって配線金属除去速度を調節する。好ましくは、ケミカルメカニカル研磨組成物は、インヒビターを0.01~15重量%含有する。もっとも好ましくは、ケミカルメカニカル研磨組成物は、インヒビターを0.2~1.0重量%含有する。いくつかの実施態様において、インヒビターはインヒビターの混合物を含む。いくつかの実施態様において、インヒビターは、

銅及び銀配線を有するウェーハを研磨するのに特に有効であるアゾールインヒビターから選択される。これらの実施態様のいくつかの局面において、インヒビターは、ベンゾトリアゾール(BTA)、メルカプトベンゾチアゾール(MBT)、トリトリアゾール(TTA)、イミダゾール及びそれらの組み合わせから選択される。アゾールインヒビターの組み合わせが銅除去速度を増減することができる。これらの実施態様のいくつかの局面において、インヒビターは、銅及び銀配線に関して特に有効であるBTAである。

【0029】

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物は、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(メタ)アクリレートと1-ビニルイミダゾールとのコポリマーを含有する。いくつかの実施態様において、ケミカルメカニカル研磨組成物は、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(メタ)アクリレートと1-ビニルイミダゾールとの、重量基準で、9:1~1:9、好ましくは5:1~1:5、より好ましくは3:1~1:3、さらに好ましくは2:1~1:2、さらに好ましくは1.5:1~1:1.5、さらに好ましくは1.2:1~1:1.2、もっとも好ましくは1:1のコポリマーを0.005~5重量%、好ましくは0.05~1重量%、より好ましくは0.05~0.5重量%、さらに好ましくは0.09~0.25重量%含有する。いくつかの実施態様において、ケミカルメカニカル研磨組成物は、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(メタ)アクリレートと1-ビニルイミダゾールとの、重量基準で、9:1~1:9、好ましくは5:1~1:5、より好ましくは3:1~1:3、さらに好ましくは2:1~1:2、さらに好ましくは1.5:1~1:1.5、さらに好ましくは1.2:1~1:1.2、もっとも好ましくは1:1のコポリマーを0.005~5重量%、好ましくは0.05~1重量%、より好ましくは0.05~0.5重量%、さらに好ましくは0.09~0.25重量%含有する。いくつかの実施態様において、ケミカルメカニカル研磨組成物は、5,000~1,000,000、好ましくは5,000~500,000,000、より好ましくは10,000~250,000,000、さらに好ましくは10,000~100,000,000、さらに好ましくは10,000~50,000,000、さらに好ましくは20,000~40,000,000の重量平均分子量 M_w を有する、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(メタ)アクリレートと1-ビニルイミダゾールとの、重量基準で、9:1~1:9、好ましくは5:1~1:5、より好ましくは3:1~1:3、さらに好ましくは2:1~1:2、さらに好ましくは1.5:1~1:1.5、さらに好ましくは1.2:1~1:1.2、もっとも好ましくは1:1のコポリマーを0.005~5重量%、好ましくは0.05~1重量%、より好ましくは0.05~0.5重量%、さらに好ましくは0.09~0.25重量%含有する。いくつかの実施態様において、ケミカルメカニカル研磨組成物は、5,000~1,000,000、好ましくは5,000~500,000,000、より好ましくは10,000~250,000,000、さらに好ましくは10,000~100,000,000、さらに好ましくは10,000~50,000,000、さらに好ましくは20,000~40,000,000の重量平均分子量 M_w を有する、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(メタ)アクリレートと1-ビニルイミダゾールとの、重量基準で、9:1~1:9、好ましくは5:1~1:5、より好ましくは3:1~1:3、さらに好ましくは2:1~1:2、さらに好ましくは1.5:1~1:1.5、さらに好ましくは1.2:1~1:1.2、もっとも好ましくは1:1のコポリマーを0.005~5重量%、好ましくは0.05~1重量%、より好ましくは0.05~0.5重量%、さらに好ましくは0.09~0.25重量%含有する。

【0030】

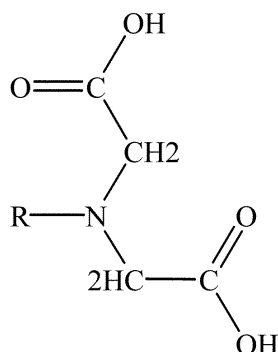
本発明のケミカルメカニカル研磨組成物は、場合によっては、水溶性セルロースを含有する。いくつかの実施態様において、ケミカルメカニカル研磨組成物は、水溶性セルロースを 0 ~ 15 重量%、好ましくは 0.001 ~ 15 重量%、より好ましくは 0.005 ~ 5 重量%、さらに好ましくは 0.01 ~ 3 重量% 含有する。本発明のいくつかの実施態様において、水溶性セルロースは、カルボン酸官能基で変性された水溶性変性セルロースである。例示的な変性セルロースとしては、アニオン性ガム、たとえばアガーガム、アラビアガム、ガッチガム、カラヤガム、グアーガム、ペクチン、ローカストビーンガム、トラガカントガム、タマリンドガム、カラゲナンガム及びキサントガムの少なくとも一つ、化工デンプン、アルギン酸、マンヌロン酸、グルロン酸ならびにそれらの誘導体及びコポリマーがある。これらの実施態様のいくつかの局面において、水溶性変性セルロースはカルボキシメチルセルロース (CMC) である。これらの実施態様のいくつかの局面において、CMC は、1,000 ~ 1,000,000 の重量平均分子量で 0.1 ~ 3.0 の置換度を有する。これらの実施態様のいくつかの局面において、CMC は、40,000 ~ 250,000 の重量平均分子量で 0.7 ~ 1.2 の置換度を有する。本明細書に関して、CMC における置換度とは、置換されるセルロース分子中の各無水グルコース単位上のヒドロキシル基の数である。置換度は、CMC 中のカルボン酸基の「密度」の尺度と見なすことができる。

【0031】

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物は、場合によっては、式 I

【0032】

【化 7】



I

【0033】

(式中、R は、水素又は炭素含有化合物である) の水溶性酸化合物を含有する。これらの酸化合物は、一価⁽⁺¹⁾銅イオン及び二価⁽⁺²⁾銅イオンを錯化することができる。研磨中、水溶性酸化合物は、Cu-BTA 沈着物の形成を減らすのに十分な数の銅イオンと錯化し、以下の式 (2) における Cu⁺²イオンの形成の速度を抑制すると思われる。

【0034】

【化 8】



【0035】

本発明のいくつかの実施態様において、ケミカルメカニカル研磨組成物は、式 I の水溶性酸化合物を 0 ~ 20 重量%、好ましくは 0.05 ~ 20 重量%、より好ましくは 0.1 ~ 10 重量% 含有する。これらの実施態様のいくつかの局面において、ケミカルメカニカル研磨組成物は、式 I の水溶性酸化合物を 0.4 重量% 以上、好ましくは 0.4 ~ 5 重量% 含有する。これらの実施態様のいくつかの局面において、式 I の水溶性酸化合物は、イミノ二酢酸 (IDA)、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 及びこれらの組み合わせから選択される。これらの実施態様のいくつかの局面において、式 I の水溶性酸化合物は EDTA である。これらの実施態様のいくつかの局面において、式 I の水溶性酸化合物は I

DAである。

【0036】

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物は、場合によっては、非鉄金属のための錯化剤を含有する。錯化剤は、銅のような金属膜の除去速度を加速することができる。いくつかの実施態様において、ケミカルメカニカル研磨組成物は、錯化剤を0～15重量%、好ましくは0.01～15重量%、より好ましくは0.1～1重量%含有する。例示的な錯化剤としては、たとえば、酢酸、クエン酸、アセト酢酸エチル、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、シュウ酸、サリチル酸、ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム、コハク酸、酒石酸、チオグリコール酸、グリシン、アラニン、アスパラギン酸、エチレンジアミン、トリメチルジアミン、マロン酸、グルテル酸、3-ヒドロキシ酪酸、プロピオン酸、フタル酸、イソフタル酸、3-ヒドロキシサリチル酸、3,5-ジヒドロキシサリチル酸、没食子酸、グルコン酸、ピロカテコール、ピロガロール、タンニン酸ならびにそれらの塩及び混合物がある。これらの実施態様のいくつかの局面において、錯化剤は、酢酸、クエン酸、アセト酢酸エチル、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、シュウ酸及びそれらの組み合わせからなる群より選択される。これらの実施態様のいくつかの局面において、錯化剤はリンゴ酸である。

10

【0037】

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物は、場合によっては、リン含有化合物を含む。いくつかの実施態様において、ケミカルメカニカル研磨組成物は、リン含有化合物を0～15重量%、好ましくは0.01～15重量%、より好ましくは0.05～10重量%、さらに好ましくは0.1～5重量%、さらに好ましくは0.3～2重量%含む。本明細書に関して、「リン含有化合物」は、リン原子を含有する任意の化合物である。いくつかの実施態様において、リン含有化合物は、ホスフェート、ピロホスフェート、ポリホスフェート、ホスホネートならびにそれらの酸、塩、混合酸塩、エステル、部分エステル、混合エステル及びそれらの混合物から選択される。これらの実施態様のいくつかの局面において、リン含有化合物は、リン酸亜鉛、ピロリン酸亜鉛、ポリリン酸亜鉛、ホスホン酸亜鉛、リン酸アンモニウム、ピロリン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、ホスホン酸アンモニウム、リン酸二アンモニウム、ピロリン酸二アンモニウム、ポリリン酸二アンモニウム、ホスホン酸二アンモニウム、リン酸グアニジン、ピロリン酸グアニジン、ポリリン酸グアニジン、ホスホン酸グアニジン、リン酸鉄、ピロリン酸鉄、ポリリン酸鉄、ホスホン酸鉄、リン酸セリウム、ピロリン酸セリウム、ポリリン酸セリウム、ホスホン酸セリウム、リン酸エチレンジアミン、リン酸ピペラジン、ピロリン酸ピペラジン、ホスホン酸ピペラジン、リン酸メラミン、リン酸ジメラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ホスホン酸メラミン、リン酸メラム、ピロリン酸メラム、ポリリン酸メラム、ホスホン酸メラム、リン酸メレム、ピロリン酸メレム、ポリリン酸メレム、ホスホン酸メレム、リン酸ジシアノジアミド、リン酸尿素、それらの酸、塩、混合酸塩、エステル、部分エステル、混合エステル及びそれらの混合物から選択される。これらの実施態様のいくつかの局面において、リン含有化合物は、ホスフィンオキシド、ホスフィンスルフィド及びホスホリナンならびにホスホネート、ホスファイト及びホスフィネート、それらの酸、塩、混合酸塩、エステル、部分エステル及び混合エステルから選択される。いくつかの実施態様において、リン含有化合物はリン酸アンモニウムである。いくつかの実施態様において、リン含有化合物はリン酸二水素アンモニウムである。

20

30

40

【0038】

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物は、場合によっては、酸化剤を含有する。いくつかの実施態様において、ケミカルメカニカル研磨組成物は、酸化剤を0～25重量%、好ましくは1～25重量%、より好ましくは5～10重量%含有する。いくつかの実施態様において、酸化剤は、過酸化水素(H_2O_2)、一過硫酸塩、ヨウ素酸塩、過フタル酸マグネシウム、過酢酸及び他の過酸、過硫酸塩、臭素酸塩、過ヨウ素酸塩、硝酸塩、鉄塩、セリウム塩、Mn(III)、Mn(IV)及びMn(VI)塩、銀塩、銅塩、クロム塩、コバルト塩、ハロゲン、次亜塩素酸塩ならびにそれらの混合物から選択される。いくつかの実

50

施態様において、酸化剤は過酸化水素である。ケミカルメカニカル研磨組成物が不安定な酸化剤、たとえば過酸化水素を含有する場合、使用の時点で酸化剤をケミカルメカニカル研磨組成物に配合することが好ましい。

【0039】

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物は、好ましくは、偶発的な不純物を制限するため、残余として脱イオン水又は蒸留水に依存する。

【0040】

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物は、広いpH範囲で効力を提供する。本発明のケミカルメカニカル研磨組成物の有効pH範囲は2～5である。本発明のいくつかの実施態様において、ケミカルメカニカル研磨組成物は、使用の時点で、2～5、好ましくは2～4、より好ましくは2.5～4のpHを示す。本発明のケミカルメカニカル研磨組成物のpHを調節するための使用に適した酸としては、たとえば、硝酸、硫酸、塩酸及びリン酸がある。本発明のケミカルメカニカル研磨組成物のpHを調節するための使用に適した塩基としては、たとえば水酸化アンモニウム及び水酸化カリウムがある。

【0041】

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物は、場合によっては、砥粒を含む。本発明のいくつかの実施態様において、ケミカルメカニカル研磨組成物は、砥粒を0～3重量%含有する。これらの実施態様のいくつかの局面において、ケミカルメカニカル研磨組成物は、砥粒を1重量%以下で含有する。本発明のいくつかの局面において、ケミカルメカニカル研磨組成物は無砥粒である。

【0042】

本発明との使用に適した砥粒としては、たとえば、500nm以下、好ましくは100nm以下、より好ましくは70nm以下の平均粒度を有する砥粒がある。本明細書に関して、粒度とは、砥粒の平均粒度をいう。いくつかの実施態様において、砥粒は、コロイダル砥粒（たとえば、AZ Electronic MaterialsのKlebosol（登録商標）コロイダルシリカ）の安定性を改善するための分散剤、界面活性剤、緩衝剤及び殺生物剤のような添加物を含むことができるコロイダル砥粒から選択される。いくつかの実施態様において、砥粒は、煙霧質、沈降及び凝集砥粒から選択される。いくつかの実施態様において、砥粒は、無機酸化物、無機水酸化物、無機水酸化酸化物、金属ホウ化物、金属炭化物、金属窒化物、ポリマー粒子及び前記の少なくとも一つを含む混合物から選択される。適切な無機酸化物としては、たとえば、シリカ（ SiO_2 ）、アルミナ（ Al_2O_3 ）、ジルコニア（ ZrO_2 ）、セリア（ CeO_2 ）、酸化マンガン（ MnO_2 ）、酸化チタン（ TiO_2 ）又は前記酸化物の少なくとも一つを含む組み合わせがある。適切な無機水酸化酸化物としては、たとえば、水酸化酸化アルミニウム（「ペーマイト」）がある。望むならば、これらの無機酸化物の改変形態、たとえば有機ポリマーで被覆された無機酸化物粒子及び無機被覆粒子を使用することもできる。適切な金属炭化物、ホウ化物及び窒化物としては、たとえば、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭窒化ケイ素（ SiCN ）、炭化ホウ素、炭化タングステン、炭化ジルコニウム、ホウ化アルミニウム、炭化タンタル、炭化チタン又は前記金属炭化物、ホウ化物及び窒化物の少なくとも一つを含む組み合わせがある。望むならば、ダイヤモンドを砥粒として使用してもよい。また、代替砥粒として、ポリマー粒子、被覆ポリマー粒子及び界面活性剤で安定化された粒子がある。使用される場合、好ましい砥粒はシリカである。

【0043】

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物及び方法は、銅配線を有する半導体ウェーハのケミカルメカニカルポリッシングに特に有用である。それにもかかわらず、本発明のケミカルメカニカル研磨組成物はまた、他の導電性金属配線、たとえばアルミニウム、タングステン、白金、パラジウム、金又はイリジウム、バリア又はライナー膜、たとえばタンタル、窒化タンタル、チタン又は窒化チタン及び下に位置する絶縁層を含有する半導体ウェーハを研磨するのに適している。本明細書に関して、絶縁体とは、low-k及び超low-k絶縁材料を含む、誘電率kの半導電性材料をいう。本発明のケミカルメカニカル研磨組成物及び方法は、複数のウェーハ成分、たとえば多孔性及び非孔性のlow-k絶縁体、有機及び

10

20

30

40

50

無機low-k絶縁体、有機ケイ酸塩ガラス（OSG）、フルオロケイ酸塩ガラス（FSG）、炭素ドープ酸化物（CDO）、テトラエチルオルトシリケート（TEOS）及びTEOSから誘導されるシリカのエロージョンを防止するのに優れている。本発明のケミカルメカニカル研磨組成物はまた、ECMP（エレクトロケミカルメカニカルポリッシング）にも使用することができる。

【0044】

以下の実施例において本発明のいくつかの実施態様を詳細に説明する。

【0045】

実施例 1

コポリマー合成

窒素パージ、かく拌器及び温度制御機構を備えた5リットル密閉バッチ反応器中、ポリ（エチレングリコール）メチルエーテルメタクリレートと1-ビニルイミダゾールとの1：1（重量比）コポリマーを調製した。反応器を密閉し、窒素でパージして反応器内に窒素雰囲気を提供した。次いで、脱イオン水（1,800g）を反応器に導入し、反応器内容物を85℃に加熱した。反応器内容物の温度を85℃に維持しながら、脱イオン水（170.3g）、ポリ（エチレングリコール）メチルエーテルメタクリレート（425.4g）及び1-ビニルイミダゾール（425.3g）を含有するモノマー混合物を120分かけてゆっくりと反応器に加えた。脱イオン水（388.4g）、置換アゾニトリル化合物（Du Pontから市販のVazo（登録商標））（25.6g）及び水酸化アンモニウム（63.9g）の混合物を含有する開始剤をチャージした材料を、モノマー混合物の供給と合致させながら140分かけてゆっくりと反応器に加えた。開始剤供給ののち、反応器内容物を85℃で30分間保持し、その後、脱イオン水（85.2g）、置換アゾニトリル化合物（Du Pontから市販のVazo（登録商標））（4.3g）及び水酸化ナトリウム（21.3g）の混合物を含有するショットチェイスを反応器に加えた。次いで、反応器内容物を85℃で120分間保持したのち、脱イオン水さらに425.1gを反応器に供給した。次いで、反応器内容物を約60℃まで放冷した。次いで、生成物コポリマーを反応器内容物から単離した。

【0046】

実施例 2

研磨試験

二つのケミカルメカニカル研磨組成物を実施例2で使用した。ケミカルメカニカル研磨組成物は、いずれも、BTA0.30重量%、リンゴ酸0.22重量%、カルボキシメチルセルロース（CMC）0.32重量%、イミノ二酢酸（IDA）1.3重量%、リン酸二水素アンモニウム2重量%及び過酸化水素9重量%を含有するものであった。第一のケミカルメカニカル研磨組成物（組成物1）は、さらに、実施例1にしたがって調製した、約36,000の重量平均分子量 M_w を有する、ポリ（エチレングリコール）メチルエーテルメタクリレートと1-ビニルイミダゾールとの1：1（重量比）コポリマー0.10重量%を含有していた。第二のケミカルメカニカル研磨組成物（組成物2）は、さらに、実施例1にしたがって調製した、約36,000の重量平均分子量 M_w を有する、ポリ（エチレングリコール）メチルエーテルメタクリレートと1-ビニルイミダゾールとの1：1（重量比）コポリマー0.20重量%を含有していた。過酸化水素が、使用前にケミカルメカニカル研磨組成物に添加された最後の成分であった。ケミカルメカニカル研磨組成物に関して記載された成分濃度は使用時点濃度である。過酸化水素添加の前に、ケミカルメカニカル研磨組成物のpHを硝酸で4.1に調節した。過酸化水素添加後のpHは約3.9であった。

【0047】

表1は、組成物1を用いて測定された銅除去速度データを提供する。銅除去速度実験は、ISRM検出システムを備えたApplied Materials社のMirra200mm研磨機を使用して、IC1010（商標）ポリウレタン研磨パッド（Rohm and Haas Electronic Materials CMP社から市販）を、表1に提供するダウンフォース条件、160ml/minの研磨溶液流量、10

10

20

30

40

50

0 rpmのテーブル速度及び94 rpmのキャリア速度の下で使用して実施した。使用した銅ブランケットウェーハは電気めっきされており、厚さ15Kであった（Silybから市販）。Jordan ValleyのJVX-5200T計測ツールを使用して銅除去速度を測定した。各銅除去実験を二重に実施した。表1に提供するデータは二重実験の平均である。

【0048】

【表1】

表1

ダウンフォース (psi)	銅除去速度 (Å/min)
1	3862
1.5	5302
2	5850
2.5	6710

10

【0049】

表2は、銅配線及びMIT-754パターンを有する300nmウェーハ（ATDFから市販）に対して組成物1及び組成物2を使用した場合の銅除去速度及びディッシング性能を提供する。ISRM検出システムを備えたApplied Materials社のReflexion300mm研磨機を使用し、プラテン1ではCUP4410ポリウレタン研磨パッドを使用し、プラテン2ではIC1010（商標）ポリウレタン研磨パッド（両パッドともRohm and Haas Electronic Materials CMP社から市販）を使用して、1.5 psi（10.3 kPa）のダウンフォース条件（断りない限り）、250 cc/minの研磨溶液流量、77 RPMのプラテン速度及び71 RPMのキャリア速度を使用した。Diagrid（登録商標）AD3BG-150855ダイヤモンドパッドコンディショナ（Kinik社から市販）を使用して両方の研磨パッドをコンディショニングした。Jordan ValleyのJVX-5200T計測ツールを使用して銅除去速度を測定した。表2に報告するディッシング性能は、Veeco（登録商標）Dimension Vx 310原子間力プロファイラ（AFP）を使用して測定した。

20

【0050】

【表2】

表2

組成物	銅除去速度 (Å/min)	中心 (Å)	中間 (Å)	右縁(Å)	左縁(Å)
1	4,600	300	330	480	430
2	5,569	540	420	500	440

30

フロントページの続き

- (72)発明者 ターサンカー・ゴース
アメリカ合衆国、ペンシルベニア、オールランド、フィルバート・ロード 502
- (72)発明者 テレンス・エム・トーマス
アメリカ合衆国、デラウェア、ニューアーク、カレン・ウェイ 209
- (72)発明者 ホンユー・ワン
アメリカ合衆国、デラウェア、ウィルミントン、プラム・ラン・コート 4901
- (72)発明者 スコット・エイ・イビットソン
アメリカ合衆国、ペンシルベニア 19426、トラップ、ペナパッカー・ロード 121

審査官 八木 敬太

- (56)参考文献 特表2005-502188(JP,A)
特開2006-019747(JP,A)
特開2007-251141(JP,A)
米国特許出願公開第2003/0032371(US,A1)
米国特許出願公開第2008/0115422(US,A1)

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