

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-509755

(P2010-509755A)

(43) 公表日 平成22年3月25日(2010.3.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 L 21/304 (2006.01)</b>	HO 1 L 21/304 6 2 2 D	3 C 0 5 8
<b>B 2 4 B 37/00 (2006.01)</b>	HO 1 L 21/304 6 2 2 X	
<b>CO 9 K 3/14 (2006.01)</b>	B 2 4 B 37/00 H	
	CO 9 K 3/14 5 5 O Z	
	CO 9 K 3/14 5 5 O C	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-535365 (P2009-535365)	(71) 出願人	500397411 キャボット マイクロエレクトロニクス コーポレーション アメリカ合衆国, イリノイ 60504, オーロラ, ノース コモンズ ドライブ 870
(86) (22) 出願日	平成19年11月1日 (2007.11.1)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成21年5月27日 (2009.5.27)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/023576	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 国際公開番号	W02008/057593	(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康
(87) 国際公開日	平成20年5月15日 (2008.5.15)		
(31) 優先権主張番号	11/591, 730		
(32) 優先日	平成18年11月2日 (2006.11.2)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅／ルテニウム／タンタル基板のCMP

(57) 【要約】

本発明は、基板を研磨するための化学機械研磨組成物を提供する。研磨組成物は、砥材、酸化剤、両親媒性非イオン性界面活性剤、カルシウムイオンまたはマグネシウムイオン、銅の腐食防止剤、及び水を含み、その際、研磨組成物のpHは6～12である。本発明は、前述の研磨組成物を用いて基板を化学的機械的に研磨する方法をさらに提供する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- ( a ) 0 . 0 1 w t % ~ 1 0 w t % の砥材、  
 ( b ) 0 . 0 1 w t % ~ 1 0 w t % の酸化剤、  
 ( c ) 1 p p m ~ 5 0 0 0 p p m の、頭部基及び末端基を含む両親媒性非イオン性界面活性剤、  
 ( d ) 1 p p m ~ 5 0 0 p p m のカルシウムイオンまたはマグネシウムイオン、  
 ( e ) 0 . 0 0 1 w t % ~ 0 . 5 w t % の銅の腐食防止剤、及び  
 ( f ) 水、  
 を含む、p H が 6 ~ 1 2 の化学機械研磨組成物。

10

## 【請求項 2】

該砥材が - アルミナを含む、請求項 1 に記載の研磨組成物。

## 【請求項 3】

該 - アルミナが、ポリ( 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 ) 及びポリスチレンスルホン酸からなる群から選択される負に帯電したポリマーまたは共重合体で処理された、請求項 2 に記載の研磨組成物。

## 【請求項 4】

該研磨組成物がさらにシリカを含む、請求項 2 に記載の研磨組成物。

## 【請求項 5】

該酸化剤が過酸化水素であり、そして該研磨組成物が 0 . 1 w t % ~ 5 w t % の過酸化水素を含む、請求項 1 に記載の研磨組成物。

20

## 【請求項 6】

該研磨組成物が、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、グリシン、アスパラギン酸、グルコン酸、イミノ二酢酸、フマル酸、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有機酸をさらに含む、請求項 1 に記載の研磨組成物。

## 【請求項 7】

該研磨組成物が酒石酸をさらに含む、請求項 1 に記載の研磨組成物。

## 【請求項 8】

該両親媒性非イオン性界面活性剤が、ポリオキシエチレン及びポリエチレンを含むブロックまたはグラフト共重合体である、請求項 1 に記載の研磨組成物。

30

## 【請求項 9】

該両親媒性非イオン性界面活性剤が 8 以上の H L B を有する、請求項 8 に記載の研磨組成物。

## 【請求項 10】

該両親媒性非イオン性界面活性剤が 5 0 0 0 ダルトン以上の分子量を有する、請求項 8 に記載の研磨組成物。

## 【請求項 11】

該銅の腐食防止剤が、ベンゾトリアゾール、4 - メチルベンゾトリアゾール、5 - メチルベンゾトリアゾール、5 - クロロベンゾトリアゾール、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 種の複素環式化合物である、請求項 1 に記載の研磨組成物。

40

## 【請求項 12】

該銅の腐食防止剤がベンゾトリアゾールであり、そして該研磨組成物が 0 . 0 0 5 w t % ~ 0 . 1 w t % のベンゾトリアゾールを含む、請求項 11 に記載の研磨組成物。

## 【請求項 13】

該研磨組成物が 5 p p m ~ 2 5 0 p p m のカルシウムイオンを含む、請求項 1 に記載の研磨組成物。

## 【請求項 14】

該研磨組成物が水酸化アンモニウムをさらに含む、請求項 1 に記載の研磨組成物。

## 【請求項 15】

50

基板を化学的機械的に研磨する方法であって、

( i ) 基板を準備すること；

( ii ) ( a ) 0 . 0 1 w t % ~ 1 0 w t % の砥材、

( b ) 0 . 0 1 w t % ~ 1 0 w t % の酸化剤、

( c ) 頭部基及び末端基を含む 1 p p m ~ 5 0 0 0 p p m の両親媒性非イオン性界面活性剤、

( d ) 1 p p m ~ 5 0 0 p p m のカルシウムイオンまたはマグネシウムイオン、

( e ) 0 . 0 0 1 w t % ~ 0 . 5 w t % の銅の腐食防止剤、及び

( f ) 水、

を含む、p H が 6 ~ 1 2 の化学機械研磨組成物を準備すること、

( iii ) 該基板を研磨パッドに、それらの間に該研磨組成物を伴って接触させること；

( iv ) 該研磨パッド及び該研磨組成物を該基板に対して相対的に動かすこと；並びに

( v ) 該基板を研磨するために該基板の少なくとも一部を磨り減らすこと、

を含む、化学機械研磨方法。

10

【請求項 1 6】

該基板が、銅の少なくとも 1 層、ルテニウムの少なくとも 1 層、及びタンタルの少なくとも 1 層を含み、且つ少なくとも 1 のルテニウム層が少なくとも 1 の銅層及び少なくとも 1 のタンタル層の間に堆積される、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

該砥材が - アルミナを含む、請求項 1 6 に記載の方法。

20

【請求項 1 8】

該 - アルミナが、ポリ ( 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 ) 及びポリスチレンスルホン酸からなる群から選択される負に帯電したポリマーまたは共重合体で処理された、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 1 9】

該砥材がシリカをさらに含む、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 2 0】

該酸化剤が過酸化水素であり、そして該研磨組成物が 0 . 1 w t % ~ 5 w t % の過酸化水素を含む、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 1】

該研磨組成物が、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、グリシン、アスパラギン酸、グルコン酸、イミノ二酢酸、フマル酸、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有機酸をさらに含む、請求項 1 6 に記載の方法。

30

【請求項 2 2】

該研磨組成物が酒石酸をさらに含む、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 3】

該両親媒性非イオン性界面活性剤が、ポリオキシエチレン及びポリエチレンを含むブロックまたはグラフト共重合体である、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 4】

該両親媒性非イオン性界面活性剤が 8 以上の H L B を有する、請求項 2 3 に記載の方法

40

【請求項 2 5】

該両親媒性非イオン性界面活性剤が 5 0 0 0 ダルトン以上の分子量を有する、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 6】

該銅の腐食防止剤が、ベンゾトリアゾール、4 - メチルベンゾトリアゾール、5 - メチルベンゾトリアゾール、5 - クロロベンゾトリアゾール、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 種の複素環式化合物である、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 7】

該銅の腐食防止剤がベンゾトリアゾールであり、そして該研磨組成物が 0 . 0 0 5 w t

50

% ~ 0 . 1 w t % のベンゾトリアゾールを含む、請求項 2 6 に記載の方法。

【請求項 2 8】

該研磨組成物が 5 p p m ~ 2 5 0 p p m のカルシウムイオンを含む、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 9】

該研磨組成物が水酸化アンモニウムをさらに含む、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 3 0】

該研磨組成物の p H が 7 ~ 9 である、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 3 1】

ルテニウムの少なくとも 1 層及び銅の少なくとも 1 層が電氣的に接触しており、そして該研磨組成物中の銅の開路電位とルテニウムの回路電位との差が 5 0 m V 以下である、請求項 1 6 に記載の方法。

10

【請求項 3 2】

少なくとも 1 つのタンタル層の少なくとも一部が基板を研磨するために磨り減らされる、請求項 1 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、化学機械研磨組成物及び方法に関する。

【背景技術】

20

【0 0 0 2】

基板の表面を平坦化または研磨するための組成物及び方法、特に化学機械研磨 ( C M P ) は、当技術分野でよく知られている。 C M P プロセスに用いられる研磨組成物 ( 研磨スラリーとしても知られている ) は、概して水性溶液中に砥材を含み、そして研磨組成物を染み込ませた研磨パッドを表面に接触させることによって表面に適用される。代表的な砥材は、酸化アルミニウム、酸化セリウム、二酸化ケイ素、及び酸化ジルコニウムを含む。研磨組成物は概して研磨パッド ( 例えば研磨布またはディスク ) を併用して用いられる。研磨組成物中の砥材に加えて、またはその代わりに、研磨パッドが砥材を含んでもよい。

【0 0 0 3】

二酸化ケイ素系金属間誘電体層用の研磨組成物が、半導体産業で特によく発達しており、そして二酸化ケイ素系誘電体の研磨及び摩耗の化学的及び機械的性質が、適切に理解されている。二酸化ケイ素系誘電体材料に関連する 1 つの問題は、しかしながら、それらの誘電率が、例えば残留水分含有量のような要因に依存して、約 3 . 9 以上であるように、比較的高いことである。結果として、導電層間の容量もまた比較的高く、そして回路が動作できる速度 ( 周波数 ) を制限する。回路が動作できる周波数を増加するために開発されている戦略には、 ( 1 ) より低い抵抗値の金属 ( 例えば銅 ) を組み込むこと、及び ( 2 ) 二酸化ケイ素と比較してより低い誘電率を有する絶縁材料で電気絶縁を行うこと、が含まれる。

30

【0 0 0 4】

誘電体基板上に平面銅回路のトレースを製造する一つの方法は、ダマシン法といわれる。この方法によれば、二酸化ケイ素誘電体表面が、その表面上に銅を堆積する前に、常用のドライエッチングプロセスによってパターンングされ、垂直及び水平配線のための穴 ( すなわちビア ) 及び溝を形成する。銅は、加工工程中だけでなく適用された電場の下での実際のデバイス動作中も、半導体基板が受ける熱サイクルの際に速く拡散する特性を有し、そして下地の誘電体層及び覆う中間の誘電体 ( I L D ) 層を通して素早く動いてデバイスを「汚染」し得る。したがって、拡散バリア層が概して銅の堆積前に基板に適用される。基板の誘電体材料を通した銅の拡散は、隣接した金属配線 ( ライン ) 間で電流の漏れを生じ、デバイス特性の劣化につながり、デバイスが機能しなくなる恐れがある。拡散バリア層は、銅シード層を備え、次いで銅メッキ槽を用いて銅層でオーバーコートされる。誘電体表面の隆起部分を露出する平面が得られるまで、銅のオーバーコート層の厚みだけで

40

50

なく拡散バリア層の厚みを減らすために、化学機械研磨が使用される。ビア及び溝は回路の相互接続を形成する導電性銅で充填されたままである。

【0005】

タンタル及び窒化タンタルが、バリア層材料として上記産業で広く受け入れられるようになり、概して物理気相成長(PVD)によって基板に適用されている。しかしながら、回路を画定する配線が65nm及び45nmスケールのサイズに減少しているため、一つの関心事として銅配線の通電容量を劣化させるのを防ぐことがある。銅配線の寸法が減少するにつれて、配線からの電子散乱が顕著になり抵抗率の増加を引き起こす。一つの解決法は、バリア層の厚みを減らすこと、そしてその結果、原子層堆積(ALD)バリア層を用いることによって所定の溝の範囲内で、比例してより厚い銅配線が可能となる。次いで、銅シード層が常用のPVD法によって適用される。しかしながら、銅シード層の形成は、非常に厚い層の場合は溝の最上部におけるオーバーハングを避けるために、また、非常に薄い層の場合は大気中の酸素によって引き起こされる銅の酸化を避けるために、正確な厚みの層を提供する必要性があり複雑である。

10

【0006】

1つの提案される解決方法は、拡散バリア層上に直接、銅をめっきすることである。特にルテニウムがこの用途で有望である。ルテニウムへの銅の不溶性が、拡散バリアとしての用途にルテニウムを好適とし、そしてルテニウムの導電性がルテニウム上への銅の直接めっきを可能として銅シード層の必要性をなくす。タンタル/窒化タンタルバリア層をルテニウムで置き換える可能性については魅力的な可能性が残っているが、開発の有望な方向は銅-ルテニウム-タンタル/窒化タンタル系にあるように思われる。

20

【0007】

ルテニウム及び他の貴金属のために開発された研磨組成物は、概して強い酸化剤を含み、低pHを有し、またはその両方である。銅は、これらの研磨組成物内で非常に速く酸化する傾向がある。加えて、ルテニウム及び銅の標準還元電位の差のために、従来のルテニウム研磨組成物の存在下で、銅はルテニウムによるガルバニ腐食にさらされる。ガルバニ腐食は、銅のエッチングにつながり、そして回路性能の劣化をもたらす。さらに、従来の研磨組成物内での銅とルテニウムとの化学反応性の大きな相違が、両方の金属を含む基板の化学機械研磨における除去速度の大きな相違を生じ、ルテニウムバリアの研磨の際、銅の過剰研磨を生じ得る。

30

【0008】

ルテニウム及び銅に加えてタンタルまたは窒化タンタルを含む基板は、ルテニウムまたは銅に好適な研磨組成物は、それら自体が非常に非類似の材料であるが、概して、タンタルまたは窒化タンタル層の研磨に不適である、という追加の難題をもたらす。タンタルまたは窒化タンタルバリア層の研磨用に好適な研磨組成物は、回路配線に残っている銅を化学的に攻撃しがちであり、回路配線のディッシングにつながり得る。回路配線のディッシングは、回路の断線及び基板表面の非平面性につながることがあり、加工ステップをさらに複雑にする。ルテニウム-銅-タンタルのマイクロエレクトロニクス技術の成功実施には、全3材料の研磨のために好適な新規な研磨方法が必要となるだろう。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

このように、当技術分野には、ルテニウム及び銅及び任意のタンタルまたは窒化タンタルを含む基板の化学機械研磨用の改良された研磨組成物及び方法の必要性が残っている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、(a)0.01wt%~10wt%の砥材、(b)0.01wt%~10wt%の酸化剤、(c)1ppm~5000ppmの、頭部基及び末端基を含む両親媒性非イオン性界面活性剤、(d)1ppm~500ppmのカルシウムイオンまたはマグネシウムイオン、(e)0.001wt%~0.5wt%の銅の腐食防止剤、及び(f)水を

50

含む化学機械研磨組成物を提供し、その際研磨組成物のpHは6～12である。

【0011】

本発明はまた、基板の化学的機械的な研磨の方法も提供する。本研磨方法は、(i)基板を準備すること、(ii)(a)0.01wt%～10wt%の砥材、(b)0.01wt%～10wt%の酸化剤、(c)1ppm～5000ppmの、頭部基及び末端基を含む両親媒性非イオン性界面活性剤、(d)1ppm～500ppmのカルシウムイオンまたはマグネシウムイオン、(e)0.001wt%～0.5wt%の銅の腐食防止剤、及び(f)水を含む、pHが6～12の化学機械研磨組成物を準備すること、(iii)上記基板を研磨パッドと、それらの間に研磨組成物を伴って、接触させること、(iv)研磨パッドと研磨組成物を上記基板に対して相対的に動かすこと、及び(v)上記基板を研磨するために上記基板の少なくとも一部を磨り減らすこと、を含む。

10

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明は化学機械研磨組成物を提供する。本研磨組成物は、(a)0.01wt%～10wt%の砥材、(b)0.01wt%～10wt%の酸化剤、(c)1ppm～5000ppmの、頭部基及び末端基を含む両親媒性非イオン性界面活性剤、(d)1ppm～500ppmのカルシウムイオンまたはマグネシウムイオン、(e)0.001wt%～0.5wt%の銅の腐食防止剤、及び(f)水を含み、その際研磨組成物のpHは6～12である。

20

【0013】

砥材は任意の好適な砥材であることができ、例えば、砥材は天然または合成のものであることができ、そして金属酸化物、炭化物、窒化物、カーボランダムなどを含むことができる。砥材はまた、ポリマー粒子またはコーティング粒子であることもできる。砥材は望ましくは、金属酸化物を含むか、本質的に金属酸化物からなるか、または金属酸化物からなる。好ましくは、金属酸化物は、アルミナ、セリア、ジルコニア、それらの共形成生成物、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。さらに好ましくは、砥材はアルミナまたはシリカである。もっとも好ましくは、金属酸化物は - アルミナを含む。砥材が - アルミナを含む場合、砥材はまた、例えばヒュームド・アルミナのような他の形態のアルミナを含むこともできる。砥粒は概して、20nm～500nmの平均粒子径(例えば平均粒子直径)を有する。好ましくは、砥粒は30nm～400nm(例えば40nm～300nm、または50nm～250nm、または75nm～200nm)の平均粒子径を有する。その際、粒子径は、粒子を囲む最小球の直径をいう。

30

【0014】

研磨組成物は概して0.01wt%以上(例えば0.1wt%)の砥材を含む。好ましくは、研磨組成物は10wt%以下(例えば8wt%以下、または6wt%以下)の砥材を含む。さらに好ましくは、研磨組成物は0.01wt%～10wt%の砥材(例えば0.1wt%～6wt%)の砥材を含む。

【0015】

砥材が - アルミナを含む場合、 - アルミナの少なくとも一部が、負に帯電したポリマーまたは共重合体で処理され得る。例えば、5wt%以上(例えば10wt%以上、または50wt%以上、またはほぼ全て、または全て)の - アルミナが、負に帯電したポリマーまたは共重合体で処理され得る。負に帯電したポリマーまたは共重合体は、任意の好適なポリマーまたは共重合体であることができる。好ましくは、負に帯電したポリマーまたは共重合体は、カルボン酸、スルホン酸、及びホスホン酸官能基からなる群から選択される繰り返し単位を含む。さらに好ましくは、アニオン性ポリマーは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、ビニルスルホン酸、2-(メタクリロイルオキシ)エタンスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸、2-(メタクリロイルオキシ)エチルホスフェート、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される繰り返し単位を含む。最も好ましくは、負に帯電したポリマーまたは共重合体は、ポリ(2-アクリルアミド-2

40

50

- メチルプロパンスルホン酸) 及びポリスチレンスルホン酸からなる群から選択される。

【0016】

- アルミナは、いつでも好適な時に、負に帯電したポリマーまたは共重合体で処理されることができる。例えば、前処理された - アルミナを研磨組成物の他の成分に添加する前に、 - アルミナが、負に帯電したポリマーまたは共重合体で別のステップで処理されて、前処理された - アルミナを調製することができる。他の実施態様では、負に帯電したポリマーまたは共重合体が、 - アルミナを研磨組成物に添加する前か、その間か、またはその後、別々に研磨組成物に添加されることができる。

【0017】

いくつかの実施態様では、砥材が、 - アルミナ及びシリカの混合物を含む。 - アルミナの特性は、本明細書に示す通りである。シリカは、例えばヒュームド・シリカまたは沈降シリカのような任意の好適な形態のシリカであることができる。好ましくは、シリカは、濃縮した重合シリカである。濃縮した重合シリカは、ゾル-ゲル法及び水熱法により調製されたシリカを含む。好適なシリカの制限しない例は、Eka Chemicals (Binzil silicas) 製、Nissan Chemical (Snowtex silicas) 製、Nyacol Nano Technologies (Nexsil silicas) 製、及びFuso Chemical (PL series silicas) 製の商業的に入手可能な製品を含む。本発明の研磨組成物中のシリカの存在が、同じものを研磨するために用いられる場合に、タンタル及びシリコン酸化物系誘電体の除去速度については増加を生じ、そして銅及びルテニウムの除去速度については減少を生じる。

10

20

【0018】

- アルミナ及びシリカの全量が、研磨組成物中の砥材の量に関して本明細書に示されるようなものであるならば、研磨組成物中に存在するシリカの量は特に制限されない。

【0019】

本明細書に記載した任意の実施態様の砥材は、コロイド的に安定であることができる。「コロイド」とは、液体キャリア中の砥粒の懸濁物を表す。「コロイド的に安定」とは、その懸濁物が経時で維持されていることを表す。本発明においては、砥材が100mlのメスシリンダーに入れられ、そして2時間、攪拌することなく放置した場合に、メスシリンダーの底部50mlの砥材濃度([B] g/ml)とメスシリンダーの上部50mlの砥材濃度([T] g/ml)との差を砥材組成物中の粒子の初期濃度([C] g/ml)で割った値が0.8以下(すなわち{[B] - [T]} / [C] 0.8)なら、砥材はコロイド的に安定しているとみなされる。

30

【0020】

研磨組成物は酸化剤を含む。酸化剤の機能は、例えば銅、ルテニウム、及び/またはタンタルを含む1層またはいくつかの層のような、基板の少なくとも一部を酸化することである。酸化剤は、任意の好適な酸化剤であることができる。好適な酸化剤の制限しない例は、過酸化水素、過硫酸塩(例えば過硫酸アンモニウム)、第二鉄塩(例えば硝酸鉄)、固体状態の過酸化水素、及びそれらの組み合わせを含む。固体状態の過酸化水素は過炭酸ナトリウム、過酸化カルシウム、及び過酸化マグネシウムを含み、それらは水に溶解した場合に遊離過酸化水素を遊離する。好ましくは、酸化剤は過酸化水素である。

40

【0021】

研磨組成物は、任意の好適な量の酸化剤を含むことができる。概して研磨組成物は0.01wt%以上(例えば0.1wt%以上、または0.5wt%以上)の酸化剤を含む。好ましくは、研磨組成物は10wt%以下(例えば8wt%以下、または5wt%以下)の酸化剤を含む。さらに好ましくは、研磨組成物は0.01wt%~8wt%(例えば0.1wt%~5wt%)の酸化剤を含む。

【0022】

両親媒性非イオン性界面活性剤は、親水性部分と疎水性部分とを有する界面活性剤である。本発明の目的のために、両親媒性非イオン性界面活性剤を、頭部基及び末端基を有す

50

るものとして定義する。頭部基は界面活性剤の疎水性部分であり、そして末端基は界面活性剤の親水性部分である。任意の好適な頭部基及び任意の好適な末端基が用いられることができる。両親媒性非イオン性界面活性剤は、頭部基及び末端基の任意の好適な組み合わせを含むことができる。例えば、両親媒性非イオン性界面活性剤は、1の末端基と組み合わせた1の頭部基のみ、2以上の末端基と組み合わせた1の頭部基を含むことができ、またはいくつかの実施態様では、複数（例えば2以上）の頭部基及び/または複数（例えば2以上）の末端基を含むことができる。好ましくは、両親媒性非イオン性界面活性剤は水溶性である。

#### 【0023】

頭部基は、ほぼ疎水性である任意の好適な基であることができる。例えば、好適な頭部基はポリシロキサン、テトラ-C<sub>1-4</sub>-アルキルデシン、飽和または部分的に不飽和のC<sub>6-30</sub>アルキル、ポリオキシプロピレン、C<sub>6-12</sub>アルキルフェニルまたはシクロヘキシル、ポリエチレン、またはそれらの組み合わせを含む。飽和または部分的に不飽和のC<sub>6-30</sub>アルキルは、任意に、例えば短鎖（C<sub>1-5</sub>）アルキル、C<sub>6-30</sub>アリール、短鎖（C<sub>1-5</sub>）フルオロカーボン、ヒドロキシル基、ハロ基、カルボン酸基、エステル基、アミノ基、アミド基、グリコール基などのような、官能基で置換されることができる。好ましくは、頭部基が飽和または部分的に不飽和のC<sub>6-30</sub>アルキルの場合、親水基で置換した割合は非常に低い（例えば3親水基未満、または2親水基未満）。さらに好ましくは、頭部基は親水基（例えばヒドロキシル基及びカルボン酸基）で置換されない。

#### 【0024】

末端基は、ほぼ親水性である任意の好適な基であることができる。例えば、好適な末端基は、ポリオキシエチレン基を含んでなる末端基を含み、好ましくは4以上（例えば8以上、またはさらには10以上）のエチレンオキシドの繰り返し単位、ソルビタン基、高度に置換された飽和または部分的に不飽和のC<sub>6-30</sub>アルキル、ポリオキシエチレンソルビタン基、またはそれらの組み合わせを有する。高度に置換された飽和または部分的に不飽和のC<sub>6-30</sub>アルキルは、好ましくは、例えばヒドロキシル基及びカルボン酸基のような親水性官能基で置換される。

#### 【0025】

両親媒性非イオン性界面活性剤は、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールエトキシレート界面活性剤にみられるような、テトラアルキルデシン頭部基及びオキシエチレン末端基を含むアセチレングリコール界面活性剤であることができる。両親媒性非イオン性界面活性剤はまた、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシエチレンアルキル酸エステルからなる群から選択されることもでき、その際、アルキルはC<sub>6-30</sub>アルキルであり、飽和または部分的に不飽和であることができ、そして任意に枝分かれしたものである。例えば、両親媒性非イオン性界面活性剤は、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウラート、ポリオキシエチレンモノステアラート、ポリオキシエチレンジステアラート、またはポリオキシエチレンモノオレアートであることができる。同様に、両親媒性非イオン性界面活性剤は、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、またはポリオキシエチレンアルキルシクロヘキシルエーテルであることができ、その際アルキルはC<sub>6-30</sub>のアルキルで、飽和または部分的に不飽和であることができ、そして例えばポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルまたはポリオキシエチレンニルフェニルエーテルのような、任意に枝分かれしたものであることができる。

#### 【0026】

両親媒性非イオン性界面活性剤は、ソルビタンアルキル酸エステルまたはポリオキシエチレンソルビタンアルキル酸エステルであることができ、その際、アルキルはC<sub>6-30</sub>アルキルであり、飽和または部分的に不飽和であることができ、そして任意に枝分かれしたものであることができる。そのような界面活性剤の例は、ソルビタンモノラウラート、ソルビタンモノオレアート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアラート、ソ

10

20

30

40

50



ルピタンセスキオレート、ソルビタントリオレート、及びソルビタントリステアレート、並びにポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート、及びポリオキシエチレンソルビタンテトラオレートを含む。

**【0027】**

両親媒性非イオン性界面活性剤は、ポリジメチルシロキサン及びポリオキシエチレン、ポリオキシエチレン及びポリオキシプロピレン、またはポリオキシエチレン及びポリエチレンを含むブロックまたはグラフト共重合体であることができる。特に、ポリオキシエチレン及びポリオキシプロピレンを含むブロックまたはグラフト共重合体が、好ましい両親媒性非イオン性界面活性剤である。

10

**【0028】**

概して、研磨組成物は、水及びそこに溶解または懸濁した任意の化合物の質量に基づいて、10 ppm以上（例えば25 ppm以上、または50 ppm以上）の両親媒性非イオン性界面活性剤を含む。好ましくは、研磨組成物は、水及びそこに溶解または懸濁した任意の化合物の質量に基づいて、5000 ppm以下（例えば1000 ppm以下、または500 ppm以下、またはさらに250 ppm以下）の両親媒性非イオン性界面活性剤を含む。さらに好ましくは、研磨組成物は、液体キャリア及びそこに溶解または懸濁した任意の化合物の質量に基づいて、10 ppm～1000 ppm（例えば25 ppm～500 ppm、または50 ppm～250 ppm、または75 ppm～200 ppm）の両親媒性非イオン性界面活性剤を含む。

20

**【0029】**

両親媒性非イオン性界面活性剤、またはいくつかの両親媒性非イオン性界面活性剤の混合物は概して、8より大きい（例えば9以上、10以上、12以上、またはさらに14以上）親水性-親油性のバランス（HLB）値を有する。HLB値は概して30以下（例えば28以下）である。いくつかの実施態様で、HLB値は好ましくは8より大きく且つ30以下である（例えば10～28、または12～26）。HLB値は、水への界面活性剤の溶解性を示し、したがって界面活性剤の親水性部分の質量パーセント（wt%）量に関連する（例えばエチレンオキシドの質量パーセント量）。界面活性剤のHLB値は見積もられることができ、いくつかの場合では、エチレンオキシド基を含む非イオン性界面活性剤の場合は、5で割ったエチレンオキシド基の質量パーセント量に等しくなる。いくつかの両親媒性非イオン性界面活性剤の組み合わせが、本明細書に記載する研磨組成物に用いられる場合、両親媒性非イオン性界面活性剤の組み合わせのHLB値が、界面活性剤のそれぞれのHLB値の質量平均として見積もられることができるときもある。例えば、2種の両親媒性非イオン性界面活性剤S1及びS2の混合物の場合、HLB値はほぼ $(S1の質量 \times HLB_{S1}) + (S2の質量 \times HLB_{S2}) / (S1の質量 + S2の質量)$ に等しい。低いHLB値は親油性界面活性剤を示し（すなわち親水基の数が少ない）、そして高いHLB値は親水性界面活性剤を示す（親水基の数が多い）。

30

**【0030】**

両親媒性非イオン性界面活性剤は概して1100 g/mol以上且つ20,000 g/mol以下の分子量を有する。好ましくは、両親媒性非イオン性界面活性剤は概して2500 g/mol～18,000 g/mol（例えば4,000 g/mol～16,000 g/mol）の分子量を有する。さらに好ましくは、両親媒性非イオン性界面活性剤は概して7500 g/mol～18,000 g/mol（例えば10,000 g/mol～16,000 g/mol）の分子量を有する。

40

**【0031】**

研磨組成物は概して1 ppm以上（例えば10 ppm以上、または20 ppm以上、または30 ppm以上）のカルシウムイオンまたはマグネシウムイオンを含む。好ましくは、研磨組成物は500 ppm以下（例えば400 ppm以下、または300 ppm以下）

50

のカルシウムイオンまたはマグネシウムイオンを含む。さらに好ましくは、研磨組成物は 20 ppm ~ 400 ppm (例えば 30 ppm ~ 300 ppm、または 40 ppm ~ 200 ppm) のカルシウムまたはマグネシウムイオンを含む。有利には、カルシウムイオンまたはマグネシウムイオンの存在が、カルシウムイオンまたはマグネシウムイオンを含まないこと以外は同一の研磨組成物と比較して本発明の研磨組成物によって示されるタンタル層の除去速度の増加を提供する。研磨組成物に含まれるカルシウムイオンまたはマグネシウムイオンは、カルシウムイオンまたはマグネシウムイオンの任意の好適な供給源によって提供されることができる。好ましくは、研磨組成物に含まれるカルシウムイオンまたはマグネシウムイオンは、少なくとも 1 種の水溶性カルシウム塩またはマグネシウム塩によって提供される。好適なカルシウム塩の制限しない例は、酢酸カルシウム及び塩化カルシウム、それらの水和物、及びそれらの組み合わせを含む。好適なマグネシウム塩の制限しない例は、酢酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、それらの水和物、及びそれらの組み合わせを含む。

10

20

30

40

50

**【0032】**

研磨組成物は概して 0.001 wt % 以上 (例えば 0.01 wt % 以上、または 0.05 wt % 以上) の銅の腐食防止剤を含む。本発明の目的のために、腐食防止剤は、研磨されている基板表面の少なくとも一部への保護層 (パッシベーション層、すなわち溶解防止層) の形成を促進する、任意の化合物または化合物の混合物である。銅の腐食防止剤は、銅上への保護層の形成を促進する任意の化合物である。好ましくは、研磨組成物は 0.5 wt % 以下 (例えば 0.4 wt % 以下、または 0.3 wt % 以下) の銅の腐食防止剤を含む。さらに好ましくは、研磨組成物は 0.01 wt % ~ 0.3 wt % (例えば 0.02 wt % ~ 0.2 wt %) の銅の腐食防止剤を含む。好ましくは、銅の腐食防止剤は、ベンゾトリアゾール、4-メチルベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるベンゾトリアゾール化合物である。さらに好ましくは、銅の腐食防止剤はベンゾトリアゾールである。

**【0033】**

研磨組成物は任意に有機酸をさらに含む。有機酸は任意の好適な有機酸であることができる。概して、有機酸はカルボン酸、例えばモノ-、ジ-、またはトリ-カルボン酸である。有機カルボン酸は、ヒドロキシル、カルボニル、アミノ、及びハロゲンからなる群から選択される官能基をさらに含むことができる。好ましくは、有機酸は、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、グリシン、アスパラギン酸、グルコン酸、イミノ二酢酸、フマル酸、酒石酸、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有機カルボン酸である。さらに好ましくは、有機酸は酒石酸である。

**【0034】**

理解されるように、前述のカルボン酸は、塩 (例えば金属塩、アンモニウム塩など)、酸、またはそれらの部分的な塩としての形で存在することができる。例えば、酒石酸塩は酒石酸だけでなく、それらのモノ-及びジ-塩を含む。さらに、基本的な官能基を含むカルボン酸が、基本的な官能基の酸塩の形で存在することができる。たとえば、グリシンは、グリシン並びにそれらの酸塩を含む。さらに、いくつかの化合物が酸及びキレート剤 (例えば特定のアミノ酸など) の両方として機能することができる。

**【0035】**

研磨組成物は 6 以上 (例えば 7 以上、または 8 以上) の pH を有する。好ましくは、研磨組成物は 12 以下 (例えば 11 以下、または 10 以下) の pH を有する。さらに好ましくは、研磨組成物は 7 ~ 11 (例えば 8 ~ 10) の pH を有する。研磨組成物は概して pH 調整剤を含み、pH 調整剤は例えば水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、またはそれらの組み合わせである。有利には、研磨組成物が銅、ルテニウム、タンタル、または誘電体材料 (例えば二酸化ケイ素) の層を研磨するのに使用される場合に、pH 調整剤の選択が研磨組成物にみられる相対除去速度に影響し得る。例えば、水酸化アンモニウムを含む研磨組成物は、水酸化カリウムを含む同様の研磨組成物よりも、銅及びルテニウムの層の

より高い除去速度、並びにタンタル層のより低い除去を示す。水酸化アンモニウム及び水酸化カリウムの混合物を含む研磨組成物は、銅、ルテニウム、及びタンタル層の除去速度が、水酸化アンモニウムまたは水酸化カリウムだけを含む研磨組成物にみられる除去速度の中間を示す。研磨組成物は任意には、例えば硼酸塩緩衝剤のような pH 緩衝系を含む。

【0036】

研磨組成物は任意には1以上の他の添加剤をさらに含む。そのような添加剤は、例えば1以上のアクリルモノマー（例えばアクリル酸ビニル及びアクリル酸スチレン）、それらの組み合わせ、及びそれらの塩を含むアクリレートポリマーのような、任意の好適な分散剤を含む。他の好適な添加剤は殺生物剤を含む。殺生物剤は、任意の好適な殺生物剤であることができる。例えばイソチアゾリノン殺生物剤である。

10

【0037】

研磨組成物は、その多くが当業者に知られた任意の好適な技術によって調製されることができる。研磨組成物は、バッチまたは連続工程で調製されることができる。一般に、研磨組成物は任意の順番でそれらの成分を組み合わせることによって調製されることができる。本明細書で用いる「成分」とは、個々の内容物（例えば砥材、酸化剤、両親媒性非イオン性界面活性剤、銅の腐食防止剤など）、並びに内容物の任意の組み合わせ（例えば砥材、酸化剤、両親媒性非イオン性界面活性剤、カルシウムイオンまたはマグネシウムイオン、銅の腐食防止剤、任意の有機酸など）を含む。

【0038】

例えば、酸化剤、両親媒性界面活性剤、カルシウムイオン源またはマグネシウムイオン源、銅の腐食防止剤、及び任意の有機カルボン酸は、酸化剤、両親媒性界面活性剤、カルシウムイオン源またはマグネシウムイオン源、銅の腐食防止剤、及び任意の有機カルボン酸を、任意の順番で、またはさらには同時に、水に添加することで溶解されることができる。次いで、砥材が加えられることができ、そして研磨組成物中に砥材を分散させることができる任意の方法によって分散されることができる。研磨組成物は、使用する前に、例えば酸化剤のような1以上の成分を、使用する少し前（例えば使用前1分以内、または使用前1時間以内、または使用前7日以内）に、研磨組成物に添加して調製されることができる。pHはいつでも好適な時に調整されることができ、そして好ましくは研磨組成物に砥材を添加する前に調整される。研磨組成物はまた、研磨操作の際に基板表面上記成分を混合することで調製されることもできる。

20

30

【0039】

研磨組成物はまた、使用する前に適切な量の水及び概して酸化剤で希釈することを意図した濃縮物として提供されることができ、酸化剤が液体の場合、水で濃縮物を希釈する前に適切な体積の酸化剤が水に添加されることができ、または濃縮物に水を添加する前か、その間か、またはその後適切な体積の酸化剤が濃縮物に添加されることができる。酸化剤が固体の場合、濃縮物を水及び/または酸化剤の水溶液で希釈する前に、酸化剤は水またはその一部分に溶かされることができる。固体酸化剤はまた、研磨組成物を提供するために水で濃縮物を希釈する前か、その間か、またはその後濃縮物に固体として加えられることもでき、次いで、酸化剤を研磨組成物中に導入できる例えば混合のような任意の方法によって研磨組成物に導入されることができ、そのような実施態様では、研磨組成物の濃縮物は、砥材、両親媒性非イオン性界面活性剤、カルシウムイオンまたはマグネシウムイオン、銅の腐食防止剤、任意の有機酸、及び水を、濃縮物を適切な量の水及び酸化剤で希釈したときに、研磨組成物のそれぞれの成分が、研磨組成物中に、上述したそれぞれの成分の適切な範囲内の量で存在するような量で、含むことができる。例えば、砥材、両親媒性非イオン性界面活性剤、カルシウムイオンまたはマグネシウムイオン、銅の腐食防止剤、及び任意の有機カルボン酸が、濃縮物中に、それぞれの成分について上述した濃度より2倍（例えば3倍、4倍、または5倍）大きい量で、それぞれ存在することができ、濃縮物が同体積の水（例えばそれぞれ2倍の体積の水、3倍の体積の水、または4倍の体積の水）及び適切な量の酸化剤で希釈された場合に、それぞれの成分が研磨組成物中にそれぞれの成分について上述した範囲内の量で存在することができる。さらに、砥材、酸

40

50

化剤、カルシウムイオン源またはマグネシウムイオン源、カルボン酸、及び他の好適な添加剤が少なくとも部分的にまたは完全に濃縮物に溶解すること、好ましくは濃縮物に完全に溶解することを確保するために、濃縮物は、最終研磨組成物中に存在する任意のいくつかまたは全ての酸化剤とともに適切な割合の水を含むことができることが、当業者に理解されるだろう。

#### 【0040】

望ましくは、研磨組成物中の銅の開路電位及びルテニウムの開路電位の差は50 mV以下（例えば40 mV以下）である。よく知られているように、電氣的に接触している2種の異種金属が電解液に浸されまたは接触されると、ガルバニ電池を形成する。ガルバニ電池では、第1金属、アノードが、第2金属がない場合よりも速い速度で腐食（例えば酸化）する。対応して、第2金属、カソードが、第1金属がない場合よりも遅い速度で腐食する。腐食プロセスの駆動力は、2種の金属間の電位差であり、特定の電解液中の2種の金属の開路電位の差である。電解液中の金属の開路電位は電解液の性質の関数であり、電解液成分の濃度、pH、及び金属と電解液とを含む系の温度に少なくとも一部が依存する。したがって、ガルバニ電池を含む2種の金属の電位差が、それらの金属が電解液と接触する場合に、ガルバニ電流の生成につながるだろう。ガルバニ電流の大きさは、ガルバニ電池の陽極成分、この場合では銅、によって起こされる腐食速度に直接関係する。有利には、銅とルテニウムとの開路電位差が50 mV未満の場合、ルテニウムとのガルバニ結合に起因する銅の腐食速度が十分に減少され、銅の研磨速度の効果的な制御を可能とし、そして研磨組成物による銅のエッチングを減少する。

10

20

#### 【0041】

研磨組成物中の銅及びルテニウムの開路電位は、任意の好適な方法によって測定されることができる。金属の電気化学特性を測定するために特に有益な方法は動電位分極法（potentiodynamic polarization）である。

#### 【0042】

本発明は、基板を化学的機械的に研磨する方法をさらに提供する。本研磨方法は（i）基板を準備すること、（ii）本明細書に記載する研磨組成物を準備すること、（iii）上記基板を、研磨パッドに、それらの間に上記研磨組成物を伴って、接触させること、（iv）上記研磨パッドと上記研磨組成物とを上記基板に対して相対的に動かすこと、及び（v）上記基板を研磨するために上記基板の少なくとも一部を磨り減らすこと、を含む。

30

#### 【0043】

本発明の研磨組成物は、任意の基板を研磨するために用いられることができるが、上記研磨組成物は、銅を含む少なくとも1つの金属層、タンタルを含む少なくとも1つの金属層、ルテニウムを含む少なくとも1つの金属層、及び少なくとも1つの誘電体層を含む基板の研磨に特に有益である。金属層は、基板上のいずれの位置にも堆積されることができるが、好ましくは、少なくとも1つの銅層及び少なくとも1つのルテニウム層が接触しており、そして少なくとも1つのタンタル層が少なくとも1つのルテニウム層と少なくとも1つの誘電体層との間に堆積される。タンタル層はタンタル金属を含むことができ、または例えば窒化タンタルのような好適なタンタル含有化合物、またはタンタル金属とタンタル含有化合物との混合物を含むことができる。タンタル層が窒化タンタルを含む場合、窒化タンタルは化学量論の窒化タンタル（すなわちTa<sub>2</sub>N<sub>5</sub>）、または非化学量論の窒化タンタル、例えばTa<sub>2</sub>N<sub>0.5</sub>を含むことができる。タンタル層はまた、化学式Ta<sub>x</sub>N<sub>y</sub>C<sub>z</sub>（その際x + y = 1）で代表される、窒素及び炭素を伴うタンタルであるタンタル含有化合物を含むこともできる。誘電体層は金属酸化物、多孔質金属酸化物、ガラス、有機ポリマー、フッ素化された有機ポリマー、または任意の他の好適な高若しくは低-k絶縁層であることができ、そして好ましくはシリコン系の金属酸化物であり、さらに好ましくはテトラエチルオルソシリケート（TEOS）から生じた酸化ケイ素層である。

40

#### 【0044】

基板は、任意の好適な基板（例えば集積回路、金属、ILD層、半導体、または薄膜）であることができる。概して、基板は、その上に堆積されたタンタルを含むバリア層、バ

50

リア層の上に堆積されたルテニウム層、及び銅を含むオーバーコート層を有するパターニングされた誘電体層を含む。例えば、シリコンウエハは誘電体材料の層でコーティングされることができる。回路配線及び回路の相互接続を画定する溝及びビアが、例えばタンタルのようなバリア材料の層が物理気相成長（PVD）法または原子層成長（ALD）法のいずれかを用いて誘電体層の上に堆積された後に、その誘電体層にエッチングされることができる。ルテニウム層がALD法、PVD法、または化学気相成長（CVD）法を用いてタンタル層上に適用される。最後に、銅が、電気めっき法またはCVD法を用いてルテニウム層上に堆積される。次いで、溝及びビアの外側にある過剰な銅、ルテニウム、及びタンタルが、1以上の化学機械研磨方法によって除去され、基板の特徴部分（feature）の間に誘電体層を露出させ、それによって、回路を画定する基板の特徴部分内で導電性銅を絶縁する。研磨プロセスは、最初に、覆っている銅層のバルクを除去し、次いで第1に下層のルテニウム層、そして第2に下層のタンタル層を、研磨組成物に依然として利用できる銅を用いて、除去を開始する。研磨プロセスの終わり頃に誘電体層が研磨組成物にさらされる。有利には、本発明の方法が、銅、ルテニウム、タンタル、及び誘電体層の研磨のための選択性の制御を可能にする。選択性は、1つの層の研磨速度を第2の異なる層の研磨速度と比較した比率として、本明細書に定義される。

10

20

30

40

50

#### 【0045】

銅、ルテニウム、タンタル、及び誘電体層の研磨のための相対的選択性が、砥材（例えば、アルミナ対アルミナ及びシリカの組み合わせ、のいずれか）の選択によって、及び研磨組成物中に存在する成分の性質と量とを変えることによって、制御されることができる。銅の除去速度は、研磨組成物中の砥材の量を増加することによって、及び/または有機酸を研磨組成物に導入することによって、増加されることができる。あるいは、銅の除去速度は、研磨組成物中の銅の腐食防止剤の量を増加することによって、減少されることができる。ルテニウムの除去速度は、アルミナ及びシリカの組み合わせを含む砥材を用いることによって、減少されることができる。タンタルの除去速度は、研磨組成物中のカルシウムイオンまたはマグネシウムイオンの量を増加することによって、または研磨組成物中の酸化剤の量を増加することによって、増加されることができる。誘電体の除去速度は、アルミナ及びシリカの組み合わせを含む砥材を用いることによって且つ研磨組成物中の砥材の総量を増加することによって、増加されることができる。すでに本明細書に言及したように、水酸化アンモニウムを含む研磨組成物は、水酸化カリウムを含む研磨組成物と比較して、銅及びルテニウムのより高い除去速度、並びにタンタル及び酸化ケイ素系誘電体のより低い除去速度を示す。銅、ルテニウム、タンタル、及び誘電体の相対除去速度は、水酸化アンモニウム及び水酸化カリウムの組み合わせを利用することによってさらに調整されることができる。

#### 【0046】

好ましい実施態様では、本発明の研磨組成物が、ルテニウム及びタンタルを含むバリア層を研磨するために用いられる。タンタル、ルテニウム、及び次いで銅で、順次コーティングされパターニングされた誘電体層を含む基板は、基板の特徴部分の外側にある銅のほとんどが基板の表面からほぼ除去されるような効率的な除去速度で銅を研磨することができる任意の好適な研磨組成物で研磨されることができる。次いで、ほぼ全て、または全てのルテニウム及びタンタルだけでなく基板の特徴部分の外側に存在する残りの銅も除去して下層の誘電体材料を露出するために、本発明の研磨組成物が基板を研磨するために用いられる。

#### 【0047】

本発明の研磨方法は、化学機械研磨装置を併用して用いるのに特に好適である。概して、装置は、使用の際に作動しており、軌道運動、直線運動、または円形運動に起因する速度を有する定盤、定盤と接触しそして作動する際には定盤とともに動く研磨パッド、及び研磨パッドの表面に対して接触しそして相対的に動くことによって研磨される基板を支持するキャリアを含む。基板を研磨するために基板の少なくとも一部を磨り減らすように、基板を本発明の研磨パッド及び研磨組成物に接触させて配置し、次いで研磨パッドを基板

に対して相対的に動かすことによって、基板の研磨を行う。

【0048】

基板は、任意の好適な研磨パッド（例えば研磨表面）とともに化学機械研磨組成物を用いて研磨されることができる。好適な研磨パッドは、例えば、織布及び不織布のパッドを含む。さらに好適な研磨パッドは、多様な密度、硬度、厚み、圧縮性、圧縮に対して回復する能力、及び圧縮弾性率の任意の好適なポリマーを含むことができる。好適なポリマーは、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、ナイロン、フルオロカーボン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリエーテル、ポリエチレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリプロピレン、それらの共形成生成物、及びそれらの混合物を含む。

10

【0049】

望ましくは、化学機械研磨装置は、当技術分野でその多くが知られている、現場研磨の終点検知システムをさらに含む。研磨されている基板の表面から反射される光または他の放射を分析することによって、研磨工程を検査及び監視するための技術が、当技術分野で知られている。そのような方法は、例えば、米国特許第5,196,353号、同第5,433,651号、同第5,609,511号、同第5,643,046号、同第5,658,183号、同第5,730,642号、同第5,838,447号、同第5,872,633号、同第5,893,796号、同第5,949,927号、及び同第5,964,643号に記述されている。望ましくは、研磨されている基板についての研磨工程の進捗の検査または監視が、研磨の終点の決定、すなわち特定の基板についての研磨工程を終わらせるときの決定、を可能とする。

20

【実施例】

【0050】

以下の例は、本発明をさらに説明するものであるが、もちろん、多少なりともその範囲を制限するものとして解釈すべきではない。

【0051】

以下の例1～3では、研磨実験が概して、研磨パッドに対する23.5 kPa (3.1 psi)の基板の下向き荷重、90 rpmの定盤速度、93 rpmのキャリア速度、180 mL/minの研磨組成物流量、及び硬いCMPパッドの使用を伴って、50.8 cm (20インチ)の直径のLogitech研磨ツールを使用すること、を含んだ。以下の例4では、研磨実験は概して、研磨パッドに対する10.4 kPa (1.5 psi)の基板の下向き荷重、79 rpmの定盤速度、81 rpmのキャリア速度、250 mL/minの研磨組成物流量、及びPolitec CMPパッドの使用を伴って、Reflexion研磨ツールを使用すること、を含んだ。

30

【0052】

例1

この例は、本発明の方法によって達成可能な、銅、ルテニウム、タンタル、及びテトラエチルオルソシリケートから作り出す酸化ケイ素誘電体材料にみられる除去速度についてカルシウムイオンの効果を立証する。本例では、酸化ケイ素誘電体材料を「TEOS」という。

40

【0053】

それぞれの基板が別々に銅、ルテニウム、タンタル、及びTEOSを含む4種の基板の4つの同様のセットが、カルシウムイオンを含まない対照の研磨組成物及び様々な量のカルシウムイオンを含む本発明の研磨組成物で研磨された。それぞれの組成物は、負に帯電したポリマーで処理された0.7 wt%のアルミナ、0.8 wt%の酒石酸、3 wt%の過酸化水素、0.0303 wt%のベンゾトリアゾール、及び0.05 wt%のAlcospers 630ポリアクリル酸分散剤を含み、水中で水酸化アンモニウムでpH 8.4に調整された。カルシウムイオン源は酢酸カルシウム一水和物であった。

【0054】

研磨に続いて、それぞれの研磨組成物について、銅、ルテニウム、タンタル、及びTE

50

OSの除去速度(RR)を測定した結果を第1表に示す。

【0055】

【表1】

第1表

カルシウム イオン量 (ppm)	Cu RR (Å/min)	Ru RR (Å/min)	Ta RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)
無し(対照)	330	290	60	35
20(本発明)	265	305	180	40
50(本発明)	320	310	345	50
80(本発明)	270	330	385	50

10

【0056】

第1表に示す結果から明らかなように、カルシウムイオンを含まない対照の研磨組成物の場合よりも、80ppmまで増やしていったカルシウムイオンが、約6.4倍大きいタantalの除去速度の増加をもたらした。ルテニウムの除去速度は、対照の研磨組成物の除去速度に対して約1.2倍に増加し、一方で銅の除去速度はカルシウムイオンの存在にと  
20  
もない若干減少した。80ppmのカルシウムイオンの存在によるTEOSの除去速度は、対照の研磨組成物の約1.4倍であったが、銅、ルテニウム、及びタantalの除去速度と比較して低くとどまった。

【0057】

例2

この例は、銅、ルテニウム、タantal、及びTEOSの除去速度について、 $\gamma$ -アルミナを含む研磨組成物へのシリカ砥材の添加効果を立証する。

【0058】

それぞれの基板が別々に銅、ルテニウム、タantal、及びTEOSを含む4種の基板の2つの同様のセットが、2種の異なる研磨組成物(研磨組成物2A及び2B)で研磨され  
30  
た。それぞれの研磨組成物は0.8wt%の酒石酸、3wt%の過酸化水素、0.0453wt%のベンゾトリアゾール、200ppmの酢酸カルシウム一水和物、0.6wt%のアミノホスホン酸、及び0.05wt%のAlcosperse 630ポリアクリル酸分散剤を含み、水中で水酸化アンモニウムでpH8.4に調整された。研磨組成物2Aは、負に帯電したポリマーで処理された0.7wt%の $\gamma$ -アルミナをさらに含み、そしてシリカを含まなかった。研磨組成物2Bは、負に帯電したポリマーで処理された1wt%の $\gamma$ -アルミナ、及び1.5wt%の濃縮重合シリカをさらに含んだ。

30

【0059】

研磨に続いて、それぞれの研磨組成物について、銅、ルテニウム、タantal、及びTEOSの除去速度(RR)を測定した結果を第2表に示す。

40

【0060】

【表2】

第2表

研磨組成物	Cu RR (Å/min)	Ru RR (Å/min)	Ta RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)
2A(本発明)	370	315	425	30
2B(本発明)	320	200	450	75

【0061】

50

第2表に示す結果から明らかなように、0.7wt%のポリマー処理された - アルミナから、1wt%のポリマー処理された - アルミナ及び1.5wt%の濃縮重合シリカの組み合わせへの変更によって、シリカを含まない研磨組成物と比較して、銅及びルテニウムの除去速度がそれぞれ約14%及び37%減少したが、シリカを含まない研磨組成物と比較して、タンタル及びTEOSの除去速度についてはそれぞれ約6%及び150%の増加をもたらした。

【0062】

例3

この例は、銅、ルテニウム、タンタル、及びTEOSの除去速度についての両親媒性界面活性剤の効果を立証する。

10

【0063】

それぞれの基板が別々に銅、ルテニウム、タンタル、及びTEOSを含む4種の基板の3つの同様のセットが、3種の異なる研磨組成物(研磨組成物3A、3B、及び3C)で研磨された。それぞれの研磨組成物は、負に帯電したポリマーで処理された1.4wt%の - アルミナ、0.8wt%の酒石酸、3wt%の過酸化水素、0.085wt%のベンゾトリアゾール、200ppmの酢酸カルシウム一水和物、及び0.05wt%のAlcosperse 630ポリアクリル酸分散剤を含み、水中で0.3wt%の水酸化アンモニウムでpH8.4に調整された。研磨組成物3B及び3Cは、2種のPluronic(商標)界面活性剤(BASF、Ludwigshafen、Germany)のうち1種をさらに含んだ。研磨組成物3B(本発明)は、HLBが5及び分子量が1,100である150ppmのPluronic(商標)L31界面活性剤をさらに含んだ。研磨組成物3C(本発明)は、HLB>24及び分子量が14,600である150ppmのPluronic(商標)F103界面活性剤をさらに含んだ。

20

【0064】

研磨に続いて、それぞれの研磨組成物について、銅、ルテニウム、タンタル、及びTEOSの除去速度(RR)を測定した結果を第3表に示す。

【0065】

【表3】

30

第3表

研磨組成物	Cu RR (Å/min)	Ru RR (Å/min)	Ta RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)
3A(対照)	96	455	299	64
3B(本発明)	55	477	283	89
3C(本発明)	50	459	309	73

【0066】

第3表に示す結果から明らかなように、150ppmの2種の異なる両親媒性非イオン性界面活性剤を含む研磨組成物3B及び3Cはそれぞれ、銅の除去速度について、対照の研磨組成物が示す銅の除去速度の43%及び47%を示した。ルテニウム及びタンタルの除去速度は4%未満の変化だった。TEOSの除去速度は最大25%増加したが、比較的低くとどまった。

40

【0067】

例4

この例は、バリア研磨において銅のディッシングを減らす本発明の研磨組成物中の両親媒性非イオン性界面活性剤の存在を立証する。

【0068】

同様の基板が、パターンニングされたTEOS層上に、タンタル、ルテニウム、次いで銅を続けて堆積することによって、準備された。常用の銅の研磨組成物を用いてルテニウム

50



を露出するために銅が除去された。次いで、上記基板が異なる研磨組成物（研磨組成物 4 A ~ 4 C）でさらに研磨された。研磨組成物 4 A（対照）は、負に帯電したポリマーで処理された 1.4 wt% の  $\gamma$ -アルミナ、0.8 wt% の酒石酸、3 wt% の過酸化水素、0.085 wt% のベンゾトリアゾール、200 ppm の酢酸カルシウム一水和物、及び 0.05 wt% の Alcosperse 630 ポリアクリル酸分散剤を含み、水中で 0.3 wt% の水酸化アンモニウムで pH 8.4 に調整された。研磨組成物 4 B 及び 4 C は、2 種の Pluronic（商標）界面活性剤（BASF、Ludwigshafen、Germany）のうち 1 種をさらに含んだ。研磨組成物 4 B（本発明）は、HLB が 5 及び分子量が 1100 である 150 ppm の Pluronic（商標）L31 界面活性剤をさらに含んだ。研磨組成物 4 C（本発明）は、HLB > 24 及び分子量が 14,600 である 150 ppm の Pluronic（商標）F103 界面活性剤をさらに含んだ。

10

## 【0069】

銅ディッシングの量（オングストローム単位）が、（a）研磨前、（b）120 秒の研磨後、及び（c）240 秒の研磨後に測定された。120 秒及び 240 秒の研磨でのディッシング（ディッシングの変化）が、最初の銅ディッシング量から 120 秒後及び 240 秒後の銅ディッシング量を差し引くことによって算出され、そしてその結果を第 4 表に示す。

## 【0070】

## 【表 4】

20

第 4 表



研磨組成物	120秒での $\Delta$ ディッシング(Å)	240秒での $\Delta$ ディッシング(Å)
4A(対照)	1033	1564
4B(本発明)	439	755
4C(本発明)	110	-87

## 【0071】

第 4 表に示す結果から明らかなように、対照の研磨組成物が、時間とともに増加した銅ディッシングを示した。研磨組成物 4 B は、対照の研磨組成物と比較して 120 秒及び 240 秒の研磨の両方で 50% 未満の銅ディッシング量を示した。研磨組成物 4 C は、対照の研磨組成物と比較して 120 秒の研磨で 10% の銅ディッシング量を示し、そして 240 秒の研磨で 87 の銅ディッシングの減少を示した。

30

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/US2007/023576</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C09K 3/14(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 8 C09K 3/14		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models since 1975 Japanese Utility models and applications for Utility models since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  eKIPASS (KIPO Internal) "polish" "abrasive" "oxidizing" "corrosion" copper"		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6083840 A, (Arch Specialty Chemicals, Inc.), 04 Jul. 2000 (04.07.2000) see columns 8 to 9	1-32
A	US 5156672 A, (McGean-Roheo, Inc.), 20 Oct. 1992 (10.20.1992) see column 6	1-32
A	US 6248143 B1, (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 19 Jun. 2001 (19.06.2001) see claims 1 and 4	1-32
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search  27 MARCH 2008 (27.03.2008)		Date of mailing of the international search report  <b>27 MARCH 2008 (27.03.2008)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer  LEE, Young Jae  Telephone No. 82-42-481-8305  

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2007/023576**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US6083840	04.07.2000	None	
US5156672	20.10.1992	None	
US6248143	19.06.2001	JP11209745A2 JP3857799B2	03.08.1999 13.12.2006

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
C 0 9 K 3/14 5 5 0 D

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100102990  
弁理士 小林 良博

(74)代理人 100160543  
弁理士 河野上 正晴

(72)発明者 ブルジック, プラスタ  
アメリカ合衆国, イリノイ 60504, オーロラ, ノース コモンズ ドライブ 870, キャ  
ボット マイクロエレクトロニクス コーポレイション, シーノオー リーガル デパートメント

(72)発明者 チョウ, レンチエ  
アメリカ合衆国, イリノイ 60504, オーロラ, ノース コモンズ ドライブ 870, キャ  
ボット マイクロエレクトロニクス コーポレイション, シーノオー リーガル デパートメント

(72)発明者 トンプソン, クリストファー  
アメリカ合衆国, イリノイ 60504, オーロラ, ノース コモンズ ドライブ 870, キャ  
ボット マイクロエレクトロニクス コーポレイション, シーノオー リーガル デパートメント

(72)発明者 フィーニー, ポール  
アメリカ合衆国, イリノイ 60504, オーロラ, ノース コモンズ ドライブ 870, キャ  
ボット マイクロエレクトロニクス コーポレイション, シーノオー リーガル デパートメント

Fターム(参考) 3C058 AA07 CA05 CB01 CB07 CB10 DA02 DA12 DA17