

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年12月24日 (24.12.2008)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/156054 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 21/304 (2006.01) C09K 3/14 (2006.01)  
B24B 37/00 (2006.01)
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/060975
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, 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, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2008年6月16日 (16.06.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2007-162768 2007年6月20日 (20.06.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 竹宮 聡 (TAKEMIYA, Satoshi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 吉田 伊織 (YOSHIDA, Iori) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(54) Title: POLISHING COMPOSITION AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR INTEGRATED CIRCUIT DEVICE

(54) 発明の名称: 研磨用組成物および半導体集積回路装置の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a polishing composition used for polishing an object surface during production of a semiconductor integrated circuit device, which enables an insulating layer having a buried metal interconnect to have a flat surface. Also disclosed is a semiconductor integrated circuit device having a highly planarized multilayer structure. Specifically disclosed is a composition for chemical mechanical polishing for polishing an object surface to be polished in a semiconductor integrated circuit device, which contains one or more oxidants selected from the group consisting of hydrogen peroxide, ammonium persulfate and potassium persulfate, abrasive grains, an alicyclic resin acid, a basic compound and an inorganic acid. The polishing compound has a pH within the range of 8-12.

(57) 要約: 半導体集積回路装置の製造における被研磨面の研磨において、埋込み金属配線を有する絶縁層の平坦な表面を得ることができる。また、高平坦化された多層構造を持つ半導体集積回路装置を得ることができる。半導体集積回路装置の被研磨面を研磨するための化学的機械的研磨用組成物であって、過酸化水素、過硫酸アンモニウムおよび過硫酸カリウムからなる群から選ばれる1種以上である酸化剤と、砥粒と、脂環族樹脂酸と、塩基性化合物と、無機酸とを含有し、pHが8~12の範囲である、研磨用組成物を提供する。

WO 2008/156054 A1

## 明 細 書

### 研磨用組成物および半導体集積回路装置の製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、半導体集積回路装置の製造工程に用いられる化学的機械的研磨用組成物および半導体集積回路装置の製造方法に関する。より詳しくは、たとえば、配線材料として銅金属を用い、バリア層材料としてタンタル系金属を用いた埋込み金属配線の形成に好適な化学的機械的研磨用組成物およびそれを用いた半導体集積回路装置の製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 近年、半導体集積回路装置の高集積化・高機能化に伴い、半導体集積回路装置の製造工程において、微細化・高密度化のための微細加工技術の開発が進められている。特に多層配線形成工程においては、層間絶縁膜や埋込み配線の平坦化技術が重要である。

[0003] 配線材料としては、低比抵抗でエレクトロマイグレーション耐性に優れる銅が着目されている。銅配線の形成には、絶縁層に配線パターン等の溝部を形成し、銅の拡散を防止するバリア層を形成した後に、スパッタ法やメッキ法等により溝部に埋め込むように銅層を成膜し、溝部以外の絶縁層表面が露出するまで余分な銅層と余分なバリア層とを化学的機械的研磨法(CMP:Chemical Mechanical Polishing、以下CMPという。)で除去して表面を平坦化することにより、埋込み金属配線を形成するダマシーン法(Damascene)が用いられる。バリア層としてはタンタル、タンタル合金または窒化タンタル等のタンタル化合物からなるタンタル形バリア層が用いられる。

[0004] このような銅埋込み配線形成においては、埋込み配線部分以外では、余分な銅層を除去して露出したバリア層をCMPにより取り除く必要がある。しかしながら、バリア層として用いられるタンタルやタンタル化合物は化学的に安定でエッチングし難く、また銅に比べて硬度が高いため、銅に対して十分な研磨速度が得られない場合が多い。そこで余分な金属配線層を除去する第1研磨工程と、余分なバリア層を除去する第2研磨工程とからなる2段階研磨法が提案されている。

- [0005] 埋込み金属配線をCMPにより形成する方法を、図1および図2を用いて説明する。本図では二酸化ケイ素などの絶縁材料からなるキャップ層5を用いる場合を例示しているが、キャップ層を用いない場合もあり、その場合も同様である。
- [0006] 図1(a)は、基板1上に形成された絶縁層2およびキャップ層5に、まず埋込み配線6を形成するための溝が形成され、次いでバリア層3および金属配線層4がこの順で形成された研磨前の断面図である。図1(b)は、金属配線層4の余分な部分を除去する第1研磨工程をおこなった後の断面図である。第1研磨工程終了後は、図1(b)中に矢印で示したディッシング7と呼ばれる金属配線層の目減りや、図2に矢印8で示したエロージョン8と呼ばれる絶縁層の目減りが生じる。このようなディッシングやエロージョン、スクラッチは、半導体集積回路装置の配線抵抗の増加やエレクトロマイグレーションの原因となってデバイスの信頼性を低下させる。
- [0007] ディッシング7とは、図1(b)や図2の符号7で示したように、金属配線層4が過剰に研磨されて配線部の中央部の窪みまたは窪んだ量をいう。エロージョンとは、図2に矢印8で示したように、配線部のうち、配線幅が細い部分や高配線密度の部分で、配線パターンのない絶縁層部分(Global部)、配線幅が広い部分や低配線密度の部分と比べて研磨が速く進行して、Global部に対して絶縁層2が過剰に研磨されて生じた窪みまたは窪んだ量をいう。なお、図2においては、バリア層3は省略している。
- [0008] 次いで、おこなわれる第2研磨工程により、不要なバリア層とキャップ層5を研磨して除去するとともに、第1研磨工程で生じたディッシングやエロージョンを除去して、研磨をおこなう。図1(c)は第2研磨工程の途中の断面図で、余分な銅層を除去して露出したバリア層は除去されているがディッシング7が残っている。図1(d)の断面図は、理想的に第2研磨工程がおこなわれたときの研磨後の断面図であって、金属配線層と絶縁層とが同一面に揃った平坦面に仕上げられている。なお、図1ではキャップ層5をすべて除去しているが、必ずしもすべて除去しなくてもよい。
- [0009] 第2研磨では、金属配線層にディッシングがある状態から、金属配線層と絶縁層とが同一面に揃った平坦面に研磨する必要がある。よって、第2研磨工程において用いられる研磨用組成物は、金属配線層の研磨速度が、バリア層、および二酸化ケイ素や低誘電率膜などの絶縁層の研磨速度に対して小さいとともに、これらの研磨速

度の比が所望の範囲であること、すなわち「セレクトティブ」であることが必要である。

[0010] しかしながら、CMPには、研磨による平坦化に際して、ディッシングと呼ばれる、配線部分を平坦面より低く削り取ってしまう現象や、金属配線の細密化に伴い近接化する複数の配線を絶縁材料などの周辺材料ごと削り取ってしまう、エロージョンと呼ばれる現象等、解決すべき課題が知られている。ディッシングやエロージョンについては、従来多くの解決手段が提案されてきたが、これらは未だ十分に満足のいくものではなかった。

[0011] 第2研磨工程において、ディッシングやエロージョンの発生を抑えるとともに、上述のバリア層：金属配線層：絶縁層の研磨速度比を得るために、ベンゾトリアゾール(以下、BTAという)を始めとするトリアゾール系化合物からなる保護膜形成剤を研磨用組成物に添加することが、たとえば特許文献1に記載されている。

[0012] また、特許文献2に、砥粒としてヒュームドシリカを、研磨速度調整剤として5-アミノ-1H-テトラゾール、グアニンまたは3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールを用いるとともに、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸、あるいはギ酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸および安息香酸等の有機酸によってpHを1~8に調整することにより、バリア層を選択研磨する研磨用組成物が、特許文献2に記載されている。

特許文献1は防錆剤としてBTAを使用している。BTAはCu表面に吸着しての腐食を防止できる反面、吸着の度合いが強いために研磨後のCu表面が撥水性を示したり、残留したBTA後工程に悪影響を及ぼすことがある。またCu表面に吸着するBTAは不均一であることが多いため、局所的な腐食が発生しやすい懸念があるのに対し、本発明は吸着の度合いが適度であるために研磨後のCu表面が親水性を示し、残留した防錆剤が後工程に悪影響を及ぼすこともない。

特許文献2はCuの研磨速度がタンタルの研磨速度に対して極めて遅い。すなわちCuとタンタル両方を削りながら段差解消することができない。またCu防錆剤として例示しているテトラゾールは分子内に多数の窒素原子を含む含窒素化合物であり消防法危険物でもあるため取扱いが難しい。

[0013] 特許文献1:国際公開第2003/036705号

特許文献2:特開2001-077062号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0014] 本発明は、半導体集積回路装置の製造における埋込み金属配線を形成する工程において、CMPにより、絶縁層と埋め込まれた埋込み金属配線との平坦な被研磨面を実現する研磨用組成物を提供することを目的としている。本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになるであろう。

### 課題を解決するための手段

- [0015] 本発明の態様1は、酸化剤と、砥粒と、脂環族樹脂酸と、塩基性化合物と、水とを含有し、pHが8～12の範囲である、研磨用組成物を提供する。
- [0016] 本態様の研磨用組成物を用いると、半導体集積回路装置の製造工程における埋込み金属配線の製造工程のCMPにおいて、被研磨面を高平坦に研磨することができる。それにより、高平坦化された多層構造を持つ半導体集積回路装置を得ることができる。また、CMP後の被研磨面の洗浄が容易であるので、研磨用組成物の成分が吸着し残留することによる後工程への悪影響を抑制することができる。
- [0017] 本発明の態様2は、態様1の研磨用組成物において、前記研磨用組成物の全量に対して、前記酸化剤を0.05～10質量%、前記砥粒を0.1～15質量%、前記脂環族脂肪酸を0.001～5質量%、前記塩基性化合物を0.1～20質量%、および水を78質量%以上含有する研磨用組成物を提供する。

この場合、態様1の効果に加えて、バリア層、銅層、キャップ層および絶縁層を有する被研磨面を、より高平坦に研磨することができる。

- [0018] 本発明の態様3は、態様1または2の研磨用組成物において、前記脂環族樹脂酸が、アビエチン酸、アビエチン酸の異性体、ピマル酸、ピマル酸の異性体、ロジン、およびこれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種以上である研磨用組成物を提供する。

この場合、態様1または2の効果に加えて、半導体集積回路装置の製造工程における埋込み金属配線の製造工程のCMPにおいて、被研磨面をより高平坦に研磨することができる。それにより、より高平坦化された多層構造を持つ半導体集積回路装置を得ることができる。

- [0019] 本発明の態様4は、態様1、2または3の研磨用組成物において、前記酸化剤が過酸化水素、過硫酸アンモニウムおよび過硫酸カリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である研磨用組成物を提供する。
- [0020] 本発明の態様5は、態様1～4のいずれかの研磨用組成物において、前記塩基性化合物が、塩基性カリウム化合物、アンモニアおよび有機アミンからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である研磨用組成物を提供する。この場合、態様1～4の効果に加えて、バリア層や絶縁層の研磨速度を変化させて、配線金属層に対するバリア層や絶縁層の研磨速度比を調整することができる。
- [0021] 本発明の態様6は、態様1～5のいずれかの研磨用組成物において、前記砥粒が、シリカ、アルミナ、セリア、ジルコニア、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、酸化ゲルマニウムおよび酸化マンガンからなる群から選ばれる少なくとも1種からなる粒子である研磨用組成物を提供する。
- この場合、態様1～5のいずれかの効果に加えて、半導体集積回路装置の製造工程における埋込み金属配線の製造工程のCMPにおいて、被研磨面を高平坦に研磨することができる。それにより、高平坦化された多層構造を持つ半導体集積回路装置を得ることができる。
- [0022] 本発明の態様7は、態様1～6のいずれかの研磨用組成物において、前記砥粒の平均粒径が5～300nmである研磨用組成物を提供する。
- [0023] この場合、態様1～6のいずれかの効果に加えて、半導体集積回路装置の製造工程における埋込み金属配線の製造工程のCMPにおいて、被研磨面を高平坦に研磨することができる。それにより、高平坦化された多層構造を持つ半導体集積回路装置を得ることができる。
- [0024] 本発明の態様8は、態様1～7のいずれかの研磨用組成物において、無機酸をさらに含有し、かつ前記無機酸の含有量が、前記研磨用組成物の全量に対して、0.1～10質量%である研磨用組成物を提供する。この場合、態様1～7のいずれかの効果に加えて、バリア層や絶縁膜の研磨速度を変化させて、配線金属層に対するバリア層や絶縁層の研磨速度比を調整することができる。また、研磨用組成物の分散安定性を向上させることができる。

- [0025] 本発明の態様9は、態様1～8のいずれかの研磨用組成物において、炭素数10～22の長鎖炭化水素基および1以上のカルボキシ基を有する長鎖脂肪族カルボン酸をさらに含有する、研磨用組成物を提供する。本態様の研磨用組成物を用いると、半導体集積回路装置の製造工程における埋込み金属配線の製造工程のCMPにおいて、銅層とSiOCからなる絶縁層の研磨速度を調整することができて、被研磨面を平坦に研磨することができる。
- [0026] 本発明の態様10は、態様1～9のいずれかの研磨用組成物において、クエン酸、コハク酸、酒石酸、リンゴ酸、およびシュウ酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機カルボン酸を含有する研磨用組成物を提供する。この場合、態様1～9のいずれかの効果に加えて、銅層の研磨速度を調整して、より高平坦に被研磨面を研磨することができる。
- [0027] 本発明の態様11は、態様1～10のいずれかの研磨用組成物において、バリア層の研磨速度 $PR_{BR}$ が、銅層の研磨速度 $PR_{Cu}$ 、キャップ層の研磨速度 $PR_{Cap}$ および絶縁層の研磨速度 $PR_{Ins}$ のいずれよりも大きいか等しいとともに、絶縁層の研磨速度 $PR_{Ins}$ とキャップ層の研磨速度 $PR_{Cap}$ との比 $PR_{Ins} / PR_{Cap}$ が0.7以下である、研磨用組成物を提供する。
- [0028] この場合、態様1～10のいずれかの効果に加えて、バリア層、銅層、キャップ層および絶縁層を有する被研磨面を、より高平坦に研磨することができる。
- [0029] 本発明の態様12は、態様1～11のいずれかの研磨用組成物において、前記研磨用組成物の全量に対して、過酸化水素を0.1～5質量%、シリカ粒子を1～10質量%、脂環族脂肪酸を0.001～5質量%、塩基性化合物を0.1～10質量%、無機酸を0.1～10質量%と、水を85質量%以上、含有する研磨用組成物を提供する。
- [0030] この場合、態様1～11のいずれかの効果に加えて、半導体集積回路装置の製造工程における埋込み金属配線の製造工程のCMPにおいて、バリア層、銅層、キャップ層および絶縁層を有する被研磨面を、より高平坦に研磨することができる。また、CMP後の被研磨面の洗浄が容易で、研磨用組成物の成分が吸着し残留による後工程への悪影響を抑制することができる。それにより、高平坦化された多層構造を持つ半導体集積回路装置を、安定に得ることができる。

- [0031] 本発明の態様13は、半導体集積回路装置の製造方法であって、前記半導体集積回路装置は、溝部を有する絶縁層と、前記溝部に形成された埋込み金属配線と、を備えていて、前記溝部にバリア層と金属配線層とがこの順に形成されてなる被研磨面を、態様1～12のいずれかの研磨用組成物を用いて研磨して前記埋込み金属配線を形成する工程を含む、半導体集積回路装置の製造方法を提供する。
- [0032] 本態様の半導体集積回路装置の製造方法を用いると、バリア層、銅層、キャップ層および絶縁層を有する被研磨面を高平坦に研磨することができるので、高平坦化された多層構造を持つ半導体集積回路装置を安定に得ることができる。
- [0033] 本発明の態様14は、態様13の半導体集積回路装置の製造方法において、前記金属配線層が銅を主成分とし、前記バリア層が、タンタル、タンタル合金およびタンタル化合物からなる群から選ばれた1種以上よりなる半導体集積回路装置の製造方法を提供する。この場合、態様13の効果に加えて、絶縁膜中への銅の拡散が十分防止されるとともに、平坦性が良好で多層の積層が可能な半導体集積回路装置を製造することができる。
- [0034] 本発明の態様15は、態様13または14の半導体集積回路装置の製造方法において、前記絶縁層が低誘電率材料よりなる低誘電率絶縁層上にキャップ層が形成されてなり、前記バリア層と前記金属配線層とが、前記溝部および前記キャップ層上に形成されている、半導体集積回路装置の製造方法を提供する。この場合、態様13または14の効果に加えて、平坦性がより向上されて、良好な信頼性の多層構造を持つ半導体集積回路装置を安定に得ることができる。

### 発明の効果

- [0035] 本発明の研磨用組成物を用いると、半導体集積回路装置の製造工程における埋込み金属配線の製造工程のCMPにおいて、被研磨面を高平坦に研磨することができる。それにより、高平坦化された多層構造を持つ半導体集積回路装置を得ることができる。また、CMP後の被研磨面の洗浄が容易であるので、研磨用組成物の成分が吸着し残留することによる後工程への悪影響を抑制することができる。また、高平坦化された多層構造を持つ半導体集積回路装置を得ることができる。

### 図面の簡単な説明

[0036] [図1]CMPによる埋込み配線の形成方法を示す工程における半導体集積回路装置の模式的断面図。

[図2]ディッシングおよびエロージョンの定義を説明するための半導体集積回路装置の模式的断面図。

#### 符号の説明

- [0037] 1:Si基板  
2:絶縁層  
3:バリア層  
4:金属配線層  
5:キャップ層  
6:埋込み配線  
7:ディッシング部分  
8:エロージョン部分  
9:Global部の研磨部分

#### 発明を実施するための最良の形態

[0038] 以下に、本発明の実施の形態を図、表、式、実施例等を使用して説明する。なお、これらの図、表、式、実施例等および説明は本発明を例示するものであり、本発明の範囲を制限するものではない。本発明の趣旨に合致する限り他の実施の形態も本発明の範疇に属し得る。

[0039] 本発明の研磨用組成物は、半導体集積回路装置の製造において被研磨面を研磨するためのCMP用研磨用組成物であって、酸化剤と、砥粒と、脂環族樹脂酸と、塩基性化合物と、水と、を含有し、pHが8～12の範囲であるスラリー状の組成物である。

[0040] <砥粒>

砥粒は、金属酸化物からなる砥粒が好ましく、具体的にはシリカ、アルミナ、セリア、ジルコニア、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、酸化ゲルマニウムおよび酸化マンガンからなる群から選ばれる少なくとも1種からなる粒子であることが好ましい。分散安定性が良好で、ウェハ面内を均一な研磨速度で研磨することができるという点でシリカ

粒子がより好ましい。

- [0041] シリカ粒子は、シリカを主成分とする粒子であればよく、種々の公知の方法で製造されるものを使用できる。たとえばアルコキシド化合物やケイ酸ナトリウムから作製されたコロイダルシリカや、四塩化ケイ素から気相合成されたヒュームドシリカを用いることができる。なかでも、粒径が制御しやすく高純度品を得ることができる点から、コロイダルシリカが好ましい。
- [0042] シリカ粒子の平均粒径は、研磨特性と分散安定性の点から、5～300nmの範囲であることが好ましい。より好ましい平均粒径は、10～100nmの範囲である。本発明研磨用組成物はシリカ粒子以外の砥粒が含まれていてもよいが、砥粒の主成分(砥粒全体に対する質量割合で50%～100%)は上記シリカ粒子であることが好ましい。
- [0043] シリカ粒子以外の砥粒としては、具体的には、コロイダルアルミナ粒子や、液相法や気相法で作製された酸化セリウム粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化チタン粒子、酸化スズ粒子、酸化亜鉛粒子、酸化マンガン粒子などを使用することができる。これら粒子の平均粒径は、シリカ粒子と同様に、5～300nmの範囲であることが好ましく、10～100nmの範囲がより好ましい。
- [0044] 砥粒全体の濃度は、研磨速度、ウェハ面内の研磨速度の均一性、分散安定性等を考慮して、研磨用組成物の全量に対して0.1～15質量%の範囲で適宜設定することが好ましく、より好ましくは研磨用組成物全量の1～10質量%、特に好ましくは4～8質量%の範囲である。以下、研磨用組成物中の各成分の濃度は、特に断りのない限り研磨用組成物全量に対する質量%をいう。
- [0045] <酸化剤>
- 酸化剤はバリア層表面に酸化皮膜を形成させ、この酸化皮膜が研磨時に機械的な力により被研磨面から除去されることによりバリア層の研磨が促進されると考えられる。
- [0046] 酸化剤としては、過酸化水素、ヨウ素酸塩、過ヨウ素酸塩、次亜塩素酸塩、過塩素酸塩、過硫酸塩、過炭酸塩、過ホウ酸塩および過リン酸塩から選ばれた1種以上を用いることができ、前記塩としては、アンモニウム塩や、カリウム塩等の塩を用いることが好ましい。すなわち、酸化剤としては、過酸化水素、過硫酸アンモニウム塩や、過

硫酸カリウム塩等塩が好ましく、アルカリ金属成分を含有せず、有害な副生成物を生じない過酸化水素が好ましい。

[0047] 酸化剤の研磨用組成物中における濃度は、研磨促進の十分な効果を得る点から、研磨用組成物の全量に対して0.05～10質量%の範囲で、研磨速度等を考慮して適宜設定することが好ましく、より好ましくは0.1～5質量%、特に好ましくは0.1～2質量%の範囲である。

[0048] <脂環族樹脂酸>

樹脂酸とは天然樹脂中に遊離またはエステルとして存在する有機酸(カルボン酸)であり、脂環族樹脂酸とはその樹脂酸のうち脂環構造を有する化合物をいう(共立出版(株)発行「化学大辞典 4」の「樹脂酸」の項参照)。本発明における脂環族樹脂酸としては、脂環族樹脂酸を含有する天然樹脂、天然樹脂から精製(同時に異性化等が起こることもある)された脂環族樹脂酸を主成分とする精製樹脂酸、天然樹脂から抽出された単一化合物である脂環族樹脂酸やその2種以上の混合物、などが挙げられる。

[0049] 上記精製樹脂酸としては、松脂などから得られるロジン、トール油、トール油ロジンなどがある。特に、ロジンと呼ばれる、アビエチン酸やその異性体、ピマル酸やその異性体、水素化アビエチン酸などの脂環族樹脂酸を主成分とする精製樹脂酸が好ましい。本発明における脂環族樹脂酸として市販のロジンを使用できる。また、ロジンは、それが由来する天然樹脂の種類により含有される化合物やその組成割合が変化するものであるが、脂環族樹脂酸を主成分とするものであればいずれの種類のリジンも使用できる。脂環族樹脂酸としては、アビエチン酸、アビエチン酸の異性体、ピマル酸、ピマル酸の異性体およびこれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種以上であることが下記の理由により好ましい。

ロジン、特にアビエチン酸が好ましい理由は、Cu表面に吸着しての腐食を防止できることである。本発明に係る研磨用組成物は、主として第二研磨工程で用いられるが、第二研磨工程で用いられるバリアスラリーは、第一研磨工程であるCuスラリーによる研磨が終わったあとのウェハを処理するために主として用いられる。Cu研磨の状態によりCu配線部のDishing(ディッシング)の大きさが異なることがあるため、第二

研磨工程ではその大きさに応じたCu研磨速度が要求される。例えばDihsingが大きいときは周辺の絶縁膜に対して第二研磨工程で研磨が必要なCuが少なくなるため、必要とされるCu研磨速度は相対的に小さくなる。また同じ防錆機能を持つBTAなどのトリアゾールに比べるとCuに吸着した物質が洗浄で容易に除去しやすいため、防錆剤残留による後工程への悪影響が少ない。よって、本発明に係る研磨用組成物は、BTAの研磨用組成物中における濃度が5質量%以下であることが好ましい。

[0050] 市販のロジンには少量の脂肪族樹脂酸が含まれているものがある。この脂肪族樹脂酸は主にオレイン酸やリノール酸などの不飽和高級脂肪酸であり、その含有量はロジン全体に対して通常10質量%程度である。本発明の研磨用組成物は、これら脂肪族樹脂酸は後述する脂肪族カルボン酸として好ましい化合物である。したがって、本発明の研磨用組成物の製造に用いる脂環族樹脂酸は、かかる脂肪族カルボン酸を含有しない脂環族樹脂酸を用いてもよく、かかる脂肪族カルボン酸を含有する脂環族樹脂酸を用いてもよい。また、かかる脂肪族カルボン酸を含有しない脂環族樹脂酸を使用し別個に脂肪族カルボン酸を使用してもよく、かかる脂肪族カルボン酸を含有する脂環族樹脂酸を使用し別個に脂肪族カルボン酸をさらに使用してもよい。

[0051] 単一化合物である脂環族樹脂酸としては、アビエチン酸、アビエチン酸の異性体であるネオアビエチン酸、パラストリン酸、レボピマル酸など、アビエチン酸の水素化物であるジヒドロアビエチン酸やテトラヒドロアビエチン酸、アビエチン酸の脱水素化物であるデヒドロアビエチン酸、セコデヒドロアビエチン酸などがある。その他、ピマル酸、イソピマル酸、サンダラコピマル酸、コムン酸、ジヒドロアガチン酸などがある。具体的には、アビエチン酸やその異性体、その誘導体の合計含有量(質量)が、脂環族樹脂酸(質量)中に40%以上であることが好ましい。

[0052] 本発明の研磨用組成物において、上記脂環族樹脂酸は2種以上含有されていてもよい。ロジンなどの精製樹脂酸は本来2種以上の脂環族樹脂酸(単一化合物)の混合物であることが多い。本発明研磨用組成物においては、2種以上のロジンが含有されていてもよく、ロジンと単一化合物である脂環族樹脂酸の1種以上が含有されていてもよい。

また、本発明における脂環族樹脂酸としては、上記精製樹脂酸や単一化合物である脂環族樹脂酸の誘導体であって、少なくとも1個のカルボキシ基を有する化合物やそれを含む混合物、であつてもよい。誘導体としては、天然樹脂から抽出される脂環族樹脂酸以外の、異性化物、水素化物、脱水素化物、多量化物、脂環族樹脂酸の不飽和基に不飽和化合物(たとえば無水マレイン酸、フマル酸やアクリル酸などの不飽和カルボン酸(またはその無水物)などをジールスアルダー付加して得られる変性物、などがある。無水マレイン酸付加物(マレイン酸変性物)、フマル酸付加物(フマル酸変性物)、アクリル酸付加物(アクリル酸変性物)、および脱水素化物からなる群から選ばれる1種類以上が好ましい。上記の脱水素化物としては、脱水素により脂環の一部が芳香環となったものも含まれる。

脂環族樹脂酸の具体例としては、(1)荒川化学工業社製パインクリスタルKR614(商品名)(ガムロジンを原料とするデヒドロ化したロジンであり、デヒドロ化率80%で、主成分としてデヒドロアビエチン酸を75~85質量%含有)、(2)荒川化学工業社製ロジンソーブ30K(商品名)(ガムロジンから作製されロジンのカリウム塩であり、アビエチン酸39~65質量%、パラストリン酸12~26質量%、ネオアビエチン酸10~23質量%、ピマル酸6~9質量%を主たる成分とし、アビエチン酸、パラストリン酸、ネオアビエチン酸の合計が85~90質量%なる組成を有する)、(3)荒川化学工業社製サイズパインE(商品名)(上記30Kのロジンの一部をマレイン酸変性したもの)、(4)ハリマ化成社製バンディスト-25K(商品名)(ロジン変性物のカリウム塩であり、脂環族樹脂酸換算で、デヒドロアビエチン酸 50.5質量%、ジヒドロアビエチン酸 24.9質量%、イソピマル酸 4.1質量%、イソピマル酸異性体 5.2質量%、セコデヒドロアビエチン酸 2.8質量%、その他 10.4質量%)、(5)ハリマ化成社製バンディストG-25K(商品名)(ガムロジンを原料として不均化反応させたロジンのカリウム塩の商品名であつて、代表的な組成は脂環族樹脂酸換算で、デヒドロアビエチン酸 62.7質量%、ジヒドロアビエチン酸 22.6質量%、イソピマル酸 1.7質量%、イソピマル酸異性体 8.9質量%、その他 4.1質量%)などが挙げられる。

[0053] 脂環族樹脂酸の濃度は、銅層の研磨を安定化させるために、研磨用組成物の全量に対して0.001質量%以上とすることが好ましく、バリア層の研磨速度に対する銅

層や絶縁層の研磨速度の研磨速度の比を考慮して5質量%以下の範囲で適宜設定することが好ましい。より好ましくは0.005～1質量%の範囲であり、0.005～0.1質量%の範囲である。

[0054] <長鎖脂肪族カルボン酸>

本発明の研磨用組成物において、炭素数10～22の長鎖炭化水素基と、1以上のカルボキシ基を有する長鎖脂肪族カルボン酸をさらに含有することができる。この長鎖脂肪族カルボン酸は、カルボキシ基以外の官能基を有さないことが好ましい。この長鎖脂肪族カルボン酸は必須成分ではないが、本発明の研磨用組成物に長鎖脂肪族カルボン酸を含有させると、研磨用組成物を調製するときに脂環族樹脂酸の溶解を促進したり、バリア層の研磨速度と銅層や絶縁層など他の層の研磨速度との比を調整したりすることができる。長鎖脂肪族カルボン酸の含有量は、上述の効果を充分得るためには研磨用組成物の全量に対して0.001質量%以上が好ましい。絶縁層とキャップ層との研磨の選択性を大きくするためには、0.003質量%以上含有させることが好ましい。長鎖脂肪族カルボン酸の含有量は、0.5質量%以下であることが好ましい。0.5質量%超では、銅層の研磨速度が不十分となるおそれがある。さらには、0.1質量%以下であることが好ましい。

[0055] 本発明の研磨用組成物に用いることができる長鎖脂肪族カルボン酸の全炭素数(カルボキシ基の炭素原子も含む)は、研磨剤への溶解性とCu腐食防止機能のバランスが取れるという理由やCu研磨速度を所望の値に制御できるという理由で、13～23が好ましい。長鎖炭化水素基は、不飽和結合1個以上を有していてもよく、特に1～3個の不飽和二重結合を含む不飽和炭化水素基(すなわち、アルケニル基)であることが研磨剤への溶解性とCu腐食防止機能のバランスが取れるという理由やCu研磨速度を所望の値に制御できるという理由で、好ましい。

[0056] 長鎖脂肪族カルボン酸が、カルボキシ基を1個だけ含む場合は、カルボキシ基は、線状炭化水素の片末端または片末端近傍の炭素原子に結合していることが好ましい。長鎖脂肪族カルボン酸がカルボキシ基を2個または3個含む長鎖脂肪族ポリカルボン酸である場合は、それらのカルボキシ基は、線状炭化水素の片末端または片末端近傍の同一または異なる炭素原子に結合しているか、両末端または両末端近傍の

炭素原子にそれぞれ結合していることが好ましい。特に、片末端の1個または2個の炭素原子に2個または3個のカルボキシ基が結合した長鎖脂肪族ポリカルボン酸が好ましい。なお、複数のカルボキシ基を含む脂肪族カルボン酸の場合は、長鎖炭化水素基とは、カルボキシ基が結合した炭素原子を除いた部分をいう。

[0057] 長鎖脂肪族カルボン酸としては、長鎖炭化水素基部分に不飽和基を含まない全炭素数12~17の飽和脂肪族モノカルボン酸と、長鎖炭化水素基部分に1個以上の不飽和基を有する全炭素数13~23の不飽和脂肪族モノカルボン酸を好ましく用いることができる。かかる脂肪酸としては、例えばミリストレイン酸、パルミストレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ドコサヘキサエン酸、などの不飽和脂肪族モノカルボン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸などの飽和脂肪族モノカルボン酸、を挙げることができる。

[0058] また、長鎖脂肪族カルボン酸として、長鎖脂肪族ポリカルボン酸も好ましく用いることができる。かかる長鎖脂肪族ポリカルボン酸としては、コハク酸の2位の炭素原子に前記長鎖のアルケニル基が結合した化合物であるアルケニルコハク酸を好ましく用いることができる。アルケニルコハク酸はコハク酸の2位の炭素原子に前記長鎖のアルケニル基が結合した化合物であり、例えば、デセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸、テトラデセニルコハク酸、ヘキサデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸などがある。全炭素数14~22のアルケニルコハク酸が好ましい。

脂環族樹脂酸に加えて長鎖脂肪族カルボン酸を含有させることで、研磨速度の調整とCu層の保護が両立できる点で好ましい。

[0059] <水、塩基性化合物、無機酸、pH>

水は、砥粒を分散させ、薬剤を溶解するための溶媒であり、純水または脱イオン水が好ましい。水は本研磨用組成物の流動性を制御する機能を有するので、その含有量は、研磨速度、平坦化特性等の目標とする研磨特性に合わせて適宜設定することができる。その量は通常研磨用組成物の全量に対して78質量%以上であり、85質量%以上が好ましい。

[0060] 本研磨用組成物は、塩基性化合物を含有する。塩基性化合物としては、アンモニア、水酸化カリウム、またはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドやテトラエチルアンモ

ニウムヒドロキシド(以下、TEAHという。)のような4級アンモニウムヒドロキシド等が使用できて、好ましくはアンモニアが用いられる。

- [0061] 塩基性化合物の濃度は研磨用組成物の全量に対して0.1~20質量%が好ましい。塩基性化合物の添加量の調整により、各層の研磨速度特にバリア層や絶縁膜の研磨速度を変化させて、配線金属層に対するバリア層や絶縁層の研磨速度比を調整することができる。また、研磨用組成物の分散安定性を向上させることが可能である。より好ましい塩基性化合物の濃度は0.1~10質量%の範囲であり、更に好ましくは0.1~5質量%、特に好ましくは0.1~2質量%の範囲である。
- [0062] 本研磨用組成物は、塩基性化合物と同時に無機酸を含んでいてもよい。無機酸としては、硝酸および硫酸からなる群から選ばれた1種以上が好ましく、なかでも、酸化力のあるオキソ酸でありハロゲンを含まない硝酸が好ましい。無機酸の含有量は研磨用組成物の全量に対して0.1~10質量%が好ましい。酸の添加量の調整により、バリア層や絶縁膜の研磨速度を変化させて、配線金属層に対するバリア層や絶縁層の研磨速度比を調整することができる。また、研磨用組成物の分散安定性を向上させることも可能である。0.1質量%未満では、バリア層に対して十分な研磨速度が得られないおそれがある。10質量%超では分散安定性が低下するおそれがある。より好ましい酸の濃度は0.1~5質量%、特に好ましくは0.1~2質量%の範囲である。
- [0063] また、さらに、本研磨用組成物は、前記長鎖脂肪族カルボン酸以外の有機酸を含んでいてもよい。有機酸を含有させると、銅膜の研磨速度を調整することができる。この有機酸は前記長鎖炭化水素基を有しない、モノカルボン酸やポリカルボン酸であり、カルボキシ基以外に水酸基やアミノ基などの官能基を有していてもよい。特に、ポリカルボン酸、水酸基を有するカルボン酸、アミノ基を有するカルボン酸が好ましい。この有機酸は、鎖状炭化水素基を有していても、その鎖状炭化水素基の炭素数は10未満であり、6以下が好ましい。芳香族のカルボン酸であってもよいが、脂肪族のカルボン酸が好ましい。その全炭素数は12以下、特に8以下が好ましい。最も好ましい有機酸は、カルボキシ基を2または3個有し、水酸基を有していてもよい、全炭素数8以下の脂肪族ポリカルボン酸である。
- [0064] 具体的な有機酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、グルタル酸、



差解消剤や粘度調整剤として扱う。

[0068] 含有させることが好ましいその他の成分としては、プルラン、水溶性セルロース、エチレングリコール、などがある。プルランをさらに含有させることにより、二酸化ケイ素層の研磨速度が向上するので、バリア層、銅層とキャップ層との研磨速度比を調整することができる。研磨用組成物の流動性、分散安定性や研磨速度を向上させるため、エチレングリコールなどの有機溶媒を含有させることもできる。

[0069] <被研磨物>

本発明に係る研磨用組成物は、半導体集積回路装置の製造において、埋め込まれた金属配線層を有する絶縁層の平坦な表面を得るのに好適である。特に、埋込み配線とされる溝が形成された絶縁層上に、バリア層と金属配線層とを積層して形成された、被研磨面を研磨するのに好適である。すなわち、本発明に係る研磨用組成物はバリア層の高速研磨と、埋め込まれた金属配線層を有する絶縁層の平坦化との両方の機能を併せ持つ。

[0070] 特にバリア層が、タンタル、タンタル合金およびタンタル化合物からなる群から選ばれた1種以上からなる層であるときに、高い平坦化の効果が得られる。しかしながら、他の金属等からなる膜に対しても適用でき、バリア層としてタンタル以外の金属または金属化合物、たとえばTi、TiN、TiSiN、WN等からなる膜を用いた場合にも、十分な効果が得られる。

[0071] 本発明に係る研磨用組成物による研磨対象の一つである絶縁層を構成する材料としては、公知のどのようなものを使用してもよく、例えば二酸化ケイ素膜を例示できる。二酸化ケイ素膜としては、一般にはSiとOとの架橋構造よりなり、SiとOの原子数の比が1:2のものが使用されるが、これ以外のものでもよい。このような二酸化ケイ素膜としてはテトラエトキシシラン(TEOS)やシランガス( $\text{SiH}_4$ )を用い、プラズマCVDにより堆積させたものが一般的に知られている。

[0072] また、近年、信号遅延の抑制を目的として絶縁層として使用されるようになってきている、比誘電率が3以下の低誘電率材料からなる膜、例えば、フッ素添加酸化ケイ素(SiOF)からなる膜、有機SOG膜(Spin on glassにより得られる有機成分を含む膜)、ポーラスシリカ膜等の低誘電率材料膜や、主にSi-O結合から構成され、Si-

CH<sub>3</sub>結合を含む有機ケイ素材料(一般にSiOCと表記される)膜、に対しても、本発明に係る研磨用組成物は、好適に使用できる。

[0073] 低誘電率材料である有機ケイ素材料としては、商品名:Black Diamond(比誘電率2.7、アプライドマテリアルズ社技術)、商品名Coral(比誘電率2.7、Novellus Systems社技術)、Aurora2.7(比誘電率2.7、日本ASM社技術)等を挙げることができ、とりわけSi-CH<sub>3</sub>結合を有する化合物が好ましく用いられる。

[0074] 本発明に係る研磨用組成物は、絶縁層上にキャップ層が形成された場合についても好適に使用できる。すなわち、低誘電率絶縁層上にキャップ層、バリア層および金属配線層を順次積層してなる多層構造において、キャップ層を完全に除去した後、絶縁層を削り込んで平坦化するのに好適である。

[0075] キャップ層は、絶縁層に低誘電率材料を使用する場合に、絶縁層とバリア層との密着性を高めたり、化学的機械的に脆弱な低誘電率絶縁層に金属配線層を埋め込むための溝をエッチングにより形成する際のマスク材として用いたり、低誘電率材料の変質防止を図ることを目的として設けられる層である。

[0076] キャップ層としては、一般にケイ素と酸素とを構成要素とする膜が使用される。このような膜としては二酸化ケイ素膜を例示できる。二酸化ケイ素膜としては、一般にはSiとOとの架橋構造よりなり、SiとOの原子数の比が1:2のものが使用されるが、これ以外のものでもよい。このような二酸化ケイ素膜としてはテトラエトキシシラン(TEOS)やシランガス(SiH<sub>4</sub>)を用い、プラズマCVDにより堆積させたものが一般的に知られている。

[0077] 本発明に係る研磨用組成物は、本発明に係るキャップ層として、このような、テトラエトキシシラン(TEOS)をCVDにより堆積させた二酸化ケイ素膜を用い、低誘電率材料の有機ケイ素材料としてSi-CH<sub>3</sub>結合を有する化合物である商品名:Black Diamond(比誘電率2.7、アプライドマテリアルズ社技術)を用いる場合に、特に好適に使用することができる。

[0078] 本発明に係る研磨用組成物の研磨対象となる金属配線層としては、銅、銅合金および銅化合物から選ばれた1種以上の場合に高い効果が得られる。しかしながら、本研磨用組成物は、銅以外の金属、たとえばAl、W、Ag、Pt、Au等の金属膜に対して

も適用可能である。

[0079] 本発明の研磨用組成物は、バリア層の研磨速度 $PR_{BR}$ が、銅層の研磨速度 $PR_{Cu}$ 、キャップ層の研磨速度 $PR_{Cap}$ および絶縁層の研磨速度 $PR_{Ins}$ いずれに対しても等しいかもしくはより大きいとともに、絶縁層の研磨速度 $PR_{Ins}$ とキャップ層の研磨速度 $PR_{Cap}$ との比 $PR_{Ins} / PR_{Cap}$ が0.7以下である関係を有することが好ましい。すなわち、本発明の研磨用組成物は、「セレクトィブな研磨特性」を有していることが好ましい。

なお、研磨用組成物のpHを調整することで、絶縁層の研磨速度 $PR_{Ins}$ とキャップ層の研磨速度 $PR_{Cap}$ との比 $PR_{Ins} / PR_{Cap}$ を調整することができる。具体的には、pHを上げることで、 $PR_{Ins} / PR_{Cap}$ を1以上とすることも可能である。

さらに、研磨用組成物のpHや、各成分の含有量を調整して、バリア層の研磨速度に対する、銅層、キャップ層および絶縁層の研磨速度の比を、調整することができる。銅層、バリア層、絶縁層およびキャップ層のそれぞれの研磨速度は、それぞれの層のブランケットウェハに対して研磨試験をおこなって求めることができる。

[0080] 本発明に係る研磨用組成物は、かかる構成を有するので、基板上の絶縁層に配線用の溝パターンやビア等の凹部を形成し、次にバリア層を形成した後に、金属たとえば銅を溝部に埋め込むためにスパッタ法やメッキ法等で成膜した被研磨面において、凹部以外の絶縁層表面が露出するまで金属とバリア層とをCMPで除去して、埋込み金属配線層を形成する方法に好適に用いられる。

[0081] また、半導体集積回路装置の製造における埋込み配線層を形成する工程において、前記研磨面を、バリア層が露出するまで研磨する第1研磨工程をおこなった後、バリア層とキャップ層とを除去するとともに絶縁層の一部を研磨して、絶縁層と溝部に埋め込まれた銅配線層の表面とが揃った平坦面を形成する第2研磨工程をおこなう、2段研磨がおこなわれる場合がある。本発明に係る研磨用組成物は、特にバリア層の高速研磨と、埋め込まれた金属配線層を有する絶縁層の平坦化との両方の機能を併せ持つので、第2研磨工程用の研磨用組成物として特に好適に用いることができる。

[0082] このような特徴は、CMP技術において、研磨用組成物の薬剤組成に起因する化学的研磨と砥粒がもたらす機械的研磨とが融合して得られるものと考えられ、従来の研

磨用組成物では実現できなかった効果である。さらに、本研磨用組成物を用いて研磨をおこなった後の被研磨面は、研磨用組成物の成分の吸着、残留が極く少なく、残留物による後工程への悪影響を抑制することができる。

[0083] 本発明の研磨用組成物は、バリア層に対する、銅層、キャップ層および絶縁層の各層の研磨速度比を調整することができるので、第2研磨工程において、上述のキャップ層をすべて除去する場合に限定されず、キャップ層をすべて除去しないで一部だけ研磨する場合であっても、好ましく用いることができる。また、絶縁層上にキャップ層を有さない被研磨面に対しても、キャップ層を有する被研磨面に対するのと同様に好ましく用いることができる。絶縁層上にキャップ層を有さない被研磨面としては、上述の二酸化ケイ素からなる絶縁層に、溝部が形成され、バリア層、銅層がこの順番で形成された被研磨面が例示される。

[0084] 本発明の研磨用組成物は、研磨用組成物を研磨パッドに供給し、被研磨面と接触させて被研磨面と研磨パッドを相對運動させておこなう研磨方法に適用できる。必要により、パッドコンディショナーを研磨パッドの表面に接触させて、研磨パッド表面のコンディショニングをおこないながら研磨してもよい。

[0085] 本発明に係る研磨用組成物は、必ずしもあらかじめ構成する研磨材料がすべて混合された状態で研磨の場に供給される必要はなく、本発明にかかる研磨用組成物を構成するすべての研磨材料が、研磨をおこなうときに混合されていればよい。また、溶解度が低い成分を含有しないので、濃縮した組成の原液を、研磨をおこなうときに所望の濃度となるように希釈して用いてもよい。

## 実施例

[0086] 以下に本発明を、例1～8の実施例、例9の比較例によりさらに具体的に説明する。

[0087] (1) 研磨用組成物の調製

(a) 例1～9の各研磨用組成物を以下のように調製した。水に、塩基性化合物、脂環族樹脂酸および酸を加えて10分間攪拌した。水としては純水を使用した。次に砥粒の水分散液を徐々に添加し、酸化剤を添加してさらに30分間攪拌して各例の研磨用組成物を得た。各例の研磨用組成物における各成分の濃度は、表1に研磨用組成物全質量に対する濃度(質量%)で示した通りで、水は各成分合計量の残りで

ある。

[0088] 脂環族樹脂酸の欄のKR614は、荒川化学工業社製のガムロジンを原料とするデヒドロ化したロジン(商品名パインクリスタルKR614)を、30Kは、荒川化学工業社製のロジンカリウム塩を含有する水溶液(商品名ロジンソープ30K)をそれぞれ表す。パインクリスタルKR614は、デヒドロ化率80%で、主成分としてデヒドロアビエチン酸を75～85質量%含有する。ロジンソープ30Kは、リノール酸とオレイン酸のカリウム塩を主成分とする脂肪酸カリウム塩を、ロジンカリウム塩と脂肪酸カリウム塩を合せた固形分の総量に対して約13質量%含有する。

[0089] 砥粒としては平均粒径40nmのシリカ粒子を使用し、アルケニルコハク酸としては花王社製のラテムルASK(商品名:アルケニル基の炭素数が16であると称されている)を使用した。

[0090] (2) 研磨用組成物の平均粒径の測定

例1の研磨用組成物について、マイクロトラックUPA(日機装社製)を用いて平均粒径を測定した。研磨用組成物中の砥粒の平均粒径は、調合直後、室温保管14日後ともに平均粒径は40nmで、分散安定性は良好であった。なお、例2～8についても同様に良好であった。

[0091] (3) 研磨条件

例1～9における研磨は、以下の装置および条件でおこなった。

[0092] 研磨機:全自動CMP装置MIRRA(APPLIED MATERIALS社製)

研磨圧:14kPa

回転数:プラテン(定盤)103回転/分(rpm)、ヘッド(基板保持部)97rpm

研磨用組成物供給速度:200ミリリットル/分

研磨パッド:IC1400-k groove(ロデール社製)。

[0093] (4) 被研磨物

次の(a)～(d)のブランケットウェハを使用した。

[0094] (a) 金属配線層(銅層)研磨速度評価用ウェハ

基板上に厚さ1500nmの銅層をメッキで成膜した8インチウェハを使用した。

[0095] (b) バリア層(タンタル層)研磨速度評価用ウェハ

- 基板上に厚さ200nmのタンタル層をスパッタで成膜した8インチウェハを使用した。
- [0096] (c) キャップ層(二酸化ケイ素層)研磨速度評価用ウェハ  
 基板上に厚さ800nmの二酸化ケイ素層をプラズマCVDで成膜した8インチウェハを使用した。
- [0097] (d) 絶縁層(SiOC層)研磨速度評価用ウェハ  
 基板上に厚さ800nmのSiOC層をプラズマCVDで成膜した8インチウェハを使用した。
- [0098] (e) パターン付きウェハ  
 Sematech社製8インチウェハ(854パターン)を使用した。
- [0099] (5) 研磨速度評価方法  
 研磨速度は、研磨前後の膜厚から算出した。膜厚の測定には、銅とタンタルについては四探針法による表面抵抗から算出するシート抵抗測定装置RS75(KLAテンコール社製)を用い、低誘電率絶縁層およびキャップ層については光干渉式全自動膜厚測定装置UV1280SE(KLAテンコール社製)を用いた。
- [0100] (6) ブランケットウェハ研磨特性評価  
 銅層、バリア層、キャップ層および絶縁層の研磨速度は、上記のそれぞれのブランケットウェハを、各例の研磨用組成物を使用して研磨をおこなって、研磨前後の層の厚さの変化から求めた。
- [0101] 表2に、それぞれのブランケットウェハを使用して得た、銅層(Cu)、バリア層(Ta)、キャップ層( $\text{SiO}_2$ )、絶縁層(SiOC)の各層の研磨速度(単位はnm/分)を示す。例1~8の結果より、本発明に係る研磨用組成物は、バリア層を50nm/分以上の高い研磨速度で研磨できるとともに、バリア層の研磨速度が、銅層、絶縁層およびキャップ層の研磨速度のいずれよりも大きいか等しく、絶縁層の研磨速度 $PR_{\text{Ins}}$ とキャップ層の研磨速度 $PR_{\text{Cap}}$ との比 $PR_{\text{Ins}}/PR_{\text{Cap}}$ が、0.7以下であることがわかる。
- [0102] また、例1~8の研磨要素組成物で銅層ブランケットウェハを研磨した後の被研磨面は、親水性を示した。
- [0103] (7) パターン研磨特性評価  
 例2および例8の研磨用組成物に関して、研磨後に形成される配線幅および配線

間隔が $100\ \mu\text{m}$ のパターンについて、プロファイラーHRP-100(KLA-Tencor社製)により絶縁膜面と銅配線面との表面段差すなわちディッシング量を測定して、研磨により銅配線パターン面が絶縁膜面よりえぐられた度合いを以下のとおり評価した。

- [0104] 本評価に用いたパターンウエハは、銅層4の初期膜厚 $800\text{nm}$ で初期段差 $400\text{nm}$ であった。まず、余分の銅層を除去してバリア層であるタンタル層3が露出するまで研磨して第1研磨をおこなった。
- [0105] Taからなるバリア層3、銅からなる配線金属層6とされる銅層4、および、溝部が形成された、 $\text{SiO}_2$ からなるキャップ層5およびSiOCからなる絶縁層2を有する、図1(a)に示した断面形状のパターンウエハに対して第1研磨をおこなうと、図1(b)に示すような、バリア層3が露出した断面形状となる。本評価に用いたパターンウエハの、第1研磨後の矢印7のディッシング量は、配線幅 $100\ \mu\text{m}$ の孤立配線部位において $30\text{nm}$ であった。
- [0106] 次に、例2および例8の研磨用組成物を用いて第2研磨をおこなった。まず、厚さ $25\text{nm}$ のバリア層3を除去した(図1(c))。次に厚さ $70\text{nm}$ の $\text{SiO}_2$ からなるキャップ層5のうち約 $40\text{nm}$ を削り込んで第2研磨工程を終えた。それぞれの研磨用組成物を用いて第2研磨工程をおこなった後のパターンウエハの断面はいずれも図1(d)に模式的に示すように、配線金属層6と絶縁層2上のキャップ層5とが平坦に揃った平坦面が得られていて、前記孤立配線部位におけるディッシング量(不図示)は、 $10\text{nm}$ と小さく抑えられた。
- [0107] 以上の例では、キャップ層5を一部残して第2研磨をおこなった場合について説明したが、キャップ層5を全部除去してさらに絶縁層2を削り込む場合や、キャップ層5を有さない被研磨面に対して第2研磨をおこなう場合であっても、同様に、第1研磨によりディッシングが生じたパターンウエハに対して、本発明の研磨用組成物を用いて第2研磨をおこなうと、不要なバリア層を除去するとともに、第1工程で生じたディッシングやエロージョンを除去して、配線金属層と絶縁層とが平坦に揃った平坦面が得られる。
- [0108] [表1]

例	砥粒	濃度 (質量%)	酸化剤	濃度 (質量%)	脂環族 樹脂酸	濃度 (質量%)	脂肪酸カルボ ン酸	濃度 (質量%)	塩基性 化合物	濃度 (質量%)	無機酸	濃度 (質量%)	有機酸	濃度 (質量%)	pH
例 1	シリカ	6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.0	KR614	0.03	なし		KOH	1.0	硝酸	0.9	なし		9.5
例 2	シリカ	6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.0	KR614	0.01	なし		KOH	1.1	硝酸	0.9	クエン酸	0.1	9.5
例 3	シリカ	6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.0	30K	0.05	なし		KOH	1.0	硝酸	0.9	なし		9.5
例 4	シリカ	6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.0	KR614	0.05	オレイン酸	0.04	KOH	1.0	硝酸	0.9	なし		9.5
例 5	シリカ	6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.0	KR614	0.05	リノール酸	0.04	KOH	1.0	硝酸	0.9	なし		9.5
例 6	シリカ	6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.0	KR614	0.05	アルケニルカルボン酸	0.04	KOH	1.0	硝酸	0.9	なし		9.5
例 7	シリカ	6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.0	KR614	0.05	ラウリン酸	0.04	KOH	1.0	硝酸	0.9	なし		9.5
例 8	シリカ	6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.0	KR614	0.01	オレイン酸	0.01	KOH	1.1	硝酸	0.9	クエン酸	0.1	9.5
例 9	シリカ	6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.0	なし	0	なし		KOH	1.0	硝酸	0.9	なし		9.5

[0109] [表2]

例	Ta 研磨速度 (nm/分)	Cu 研磨速度 (nm/分)	SiO <sub>2</sub> 研磨速度 (nm/分)	SiOC 研磨速度 (nm/分)	Cu/Ta 比	SiO <sub>2</sub> /Ta 比	SiOC/Ta 比	SiOC/SiO <sub>2</sub> 比
例 1	92	16	31	19	0.17	0.34	0.21	0.61
例 2	83	44	23	16	0.53	0.28	0.19	0.70
例 3	88	14	30	11	0.16	0.34	0.13	0.37
例 4	89	13	30	10	0.15	0.34	0.11	0.33
例 5	89	10	30	6.0	0.11	0.34	0.07	0.20
例 6	93	10	30	7.0	0.11	0.32	0.08	0.23
例 7	92	5.0	30	10	0.05	0.33	0.11	0.33
例 8	80	24	30	10	0.30	0.38	0.13	0.33
例 9	97	16	34	47	0.16	0.35	0.48	1.38

[0110] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2007年6月20日出願の日本特許出願2007-162768に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

#### 産業上の利用可能性

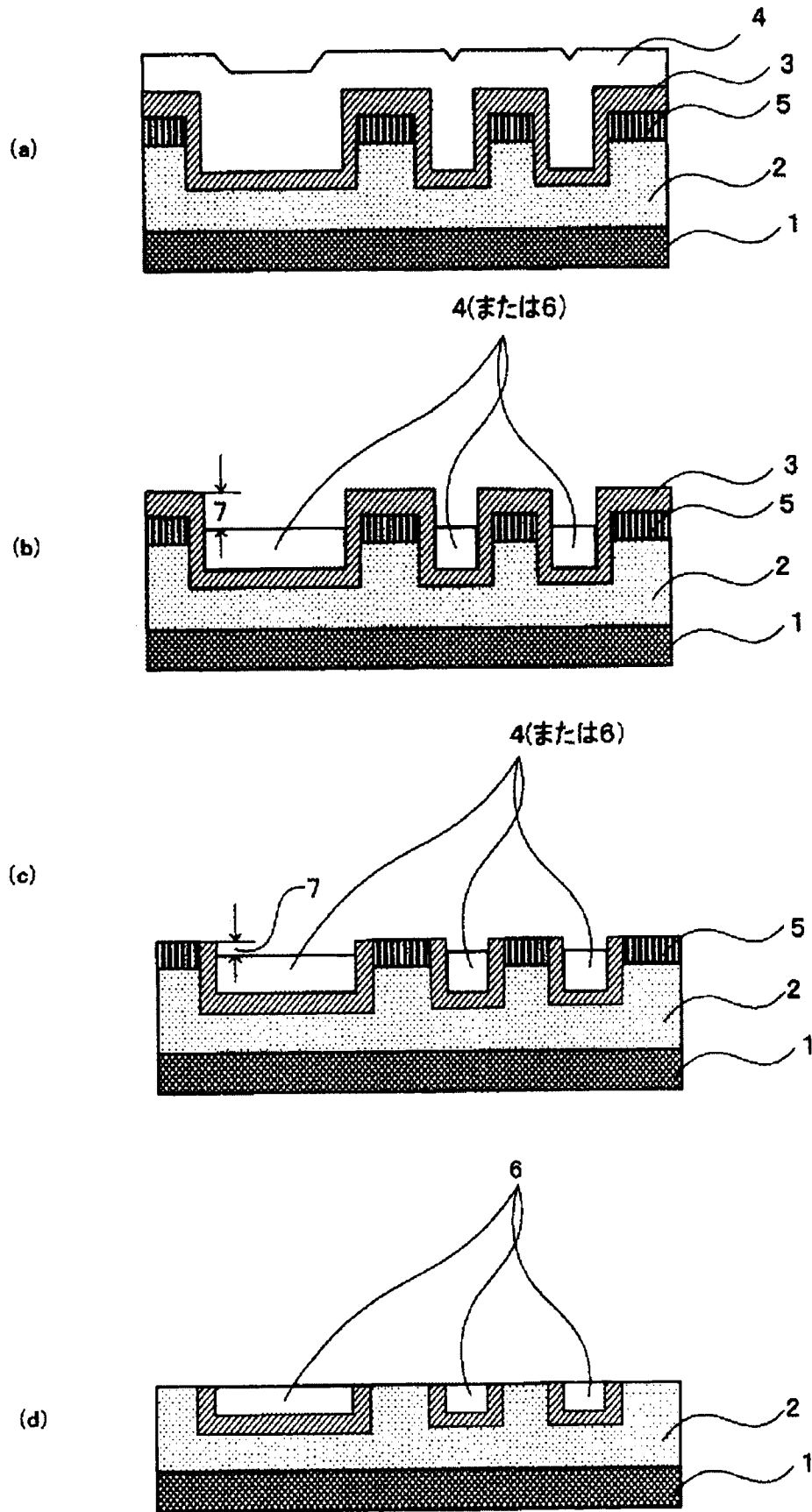
[0111] 半導体集積回路装置の製造工程における埋込み金属配線の製造工程のCMPにおいて、余分な銅層を研磨する第1研磨によりバリア層を露出させた被研磨面に対して、本発明の研磨用組成物を用いて第2研磨をおこなうと、第1研磨で生じたディッシングやエロージョンを除去して、被研磨面を、金属配線層と絶縁層とが同一面に揃った平坦面に仕上げることができる。このとき、スクラッチを低減して研磨することができる。そのため、配線抵抗の増加やエレクトロマイグレーションが抑制されて信頼性が高い半導体集積回路装置が実現される。また、CMP後の被研磨面の洗浄が容易であるので、研磨用組成物の成分が吸着し残留することによる後工程への悪影響を抑制することができる。

## 請求の範囲

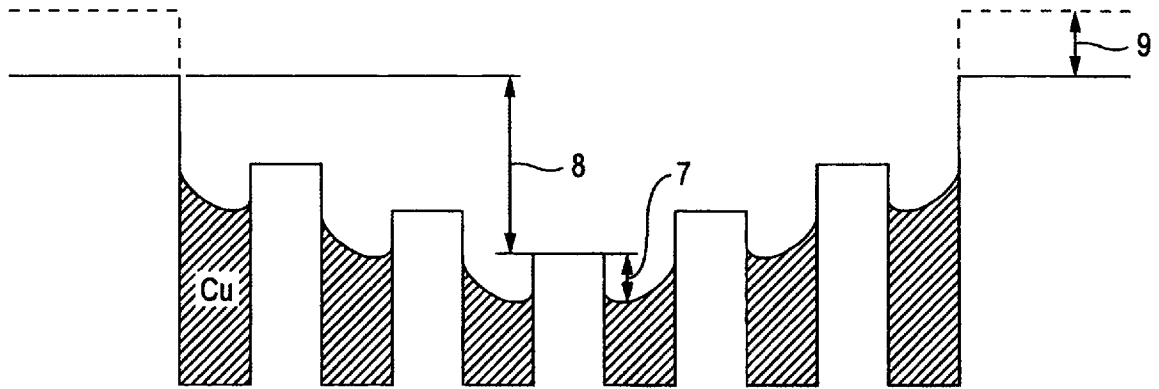
- [1] 酸化剤と、砥粒と、脂環族樹脂酸と、塩基性化合物と、水とを含有し、pHが8～12の範囲である、研磨用組成物。
- [2] 前記研磨用組成物の全量に対して、前記酸化剤を0.05～10質量%、前記砥粒を0.1～15質量%、前記脂環族脂肪酸を0.001～5質量%、前記塩基性化合物を0.1～20質量%、および水を78質量%以上含有する、請求項1に記載の研磨用組成物。
- [3] 前記脂環族樹脂酸が、アビエチン酸、アビエチン酸の異性体、ピマル酸、ピマル酸の異性体、ロジンおよびこれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種以上である、請求項1または2に記載の研磨用組成物。
- [4] 前記酸化剤が過酸化水素、過硫酸アンモニウムおよび過硫酸カリウムからなる群から選ばれる1種以上である請求項1～3のいずれかに記載の研磨用組成物。
- [5] 前記塩基性化合物が、塩基性カリウム化合物、アンモニアおよび有機アミンからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～4のいずれかに記載の研磨用組成物。
- [6] 前記砥粒が、シリカ、アルミナ、セリア、ジルコニア、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、酸化ゲルマニウムおよび酸化マンガンからなる群から選ばれる少なくとも1種からなる粒子である、請求項1～5のいずれかに記載の研磨用組成物。
- [7] 前記砥粒の平均粒径が5～300nmである、請求項1～6のいずれかに記載の研磨用組成物。
- [8] 無機酸をさらに含有し、かつ前記無機酸の含有量が、前記研磨用組成物の全量に対して、0.1～10質量%である請求項1～7のいずれかに記載の研磨用組成物。
- [9] 炭素数10～22の長鎖炭化水素基および1以上のカルボキシ基を少なくとも有する長鎖脂肪族カルボン酸をさらに含有する、請求項1～8のいずれかに記載の研磨用組成物。
- [10] クエン酸、コハク酸、酒石酸、リンゴ酸、およびシュウ酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機カルボン酸を含有する、請求項1～9のいずれかに記載の研磨用組成物。

- [11] バリア層の研磨速度 $PR_{BR}$ が、銅層の研磨速度 $PR_{Cu}$ 、キャップ層の研磨速度 $PR_{Cap}$ および絶縁層の研磨速度 $PR_{Ins}$ のいずれよりも大きいか等しいとともに、絶縁層の研磨速度 $PR_{Ins}$ とキャップ層の研磨速度 $PR_{Cap}$ との比 $PR_{Ins}/PR_{Cap}$ が、0.7以下である、請求項1～10のいずれかに記載の研磨用組成物。
- [12] 前記研磨用組成物の全量に対して、過酸化水素を0.1～5質量%、シリカ粒子を1～10質量%、脂環族脂肪酸を0.001～5質量%、塩基性化合物を0.1～10質量%、水を85質量%以上、含有する、請求項1～11のいずれかに記載の研磨用組成物。
- [13] 半導体集積回路装置の製造方法であって、前記半導体集積回路装置は、溝部を有する絶縁層と、前記溝部に形成された埋込み金属配線と、を備えていて、前記溝部にバリア層と金属配線層とがこの順に形成されてなる被研磨面を、請求項1～12のいずれかに記載の研磨用組成物を用いて研磨して前記埋込み金属配線を形成する工程を含む、半導体集積回路装置の製造方法。
- [14] 前記金属配線層が銅を主成分とし、前記バリア層が、タンタル、タンタル合金およびタンタル化合物からなる群から選ばれた1種以上よりなる、請求項13に記載の半導体集積回路装置の製造方法。
- [15] 前記絶縁層が低誘電率材料よりなる低誘電率絶縁層上にキャップ層が形成されており、前記バリア層と前記金属配線層とが、前記溝部および前記キャップ層上に形成されている、請求項13または14に記載の半導体集積回路装置の製造方法。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2008/060975

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
H01L21/304 (2006.01) i, B24B37/00 (2006.01) i, C09K3/14 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
H01L21/304, B24B37/00, C09K3/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-64631 A (JSR Corp.), 13 March, 2001 (13.03.01), Full text; all drawings & JP 2001-64632 A                      & JP 2001-64679 A & JP 2001-64680 A                      & JP 2001-64681 A & JP 2001-64685 A                      & JP 2001-64688 A & JP 2001-64689 A                      & US 6440856 B1 & TW 593674 B	1-8, 10, 12 9, 11, 13-15
Y	JP 2005-277248 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 06 October, 2005 (06.10.05), Full text; all drawings (Family: none)	9

Further documents are listed in the continuation of Box C.                       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 14 August, 2008 (14.08.08)	Date of mailing of the international search report 26 August, 2008 (26.08.08)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2008/060975

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-12679 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 18 January, 2007 (18.01.07), Full text; all drawings & WO 2007/000852 A1	11, 13-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. H01L21/304(2006.01)i, B24B37/00(2006.01)i, C09K3/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. H01L21/304, B24B37/00, C09K3/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-64631 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.03.13, 全文, 全図 & JP 2001-64632 A & JP 2001-64679 A & JP 2001-64680 A & JP 2001-64681 A & JP 2001-64685 A & JP 2001-64688 A & JP 2001-64689 A & US 6440856 B1 & TW 593674 B	1-8,10,12 9, 11, 13-15
Y	JP 2005-277248 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2005.10.06, 全文, 全図 (ファミリーなし)	9

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 14.08.2008	国際調査報告の発送日 26.08.2008
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 岩瀬 昌治 電話番号 03-3581-1101 内線 3364

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2007-12679 A (旭硝子株式会社) 2007.01.18, 全文, 全図 & WO 2007/000852 A1	11, 13-15