

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4917195号
(P4917195)

(45) 発行日 平成24年4月18日(2012.4.18)

(24) 登録日 平成24年2月3日(2012.2.3)

(51) Int. Cl.	F I
C O 9 K 13/04 (2006.01)	C O 9 K 13/04
B 2 4 B 37/00 (2012.01)	B 2 4 B 37/00 H
C O 9 K 15/20 (2006.01)	C O 9 K 15/20
H O 1 L 21/304 (2006.01)	H O 1 L 21/304 6 2 2 D
H O 1 L 21/306 (2006.01)	H O 1 L 21/306 M

請求項の数 5 外国語出願 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平10-212514
 (22) 出願日 平成10年7月28日(1998.7.28)
 (65) 公開番号 特開平11-116948
 (43) 公開日 平成11年4月27日(1999.4.27)
 審査請求日 平成15年12月26日(2003.12.26)
 審判番号 不服2007-32656(P2007-32656/J1)
 審判請求日 平成19年12月3日(2007.12.3)
 (31) 優先権主張番号 08/901803
 (32) 優先日 平成9年7月28日(1997.7.28)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 09/086659
 (32) 優先日 平成10年5月29日(1998.5.29)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 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
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100092624
 弁理士 鶴田 準一
 (74) 代理人 100087871
 弁理士 福本 積

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タングステンの蝕刻抑制剤を含むポリシング組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) タングステンを蝕刻できる化合物及び

(b) 少なくとも一つのタングステンの蝕刻抑制剤であって、イソステアリルエチルイミドヨードニウム(isostearylethylimididonium)、セチルトリメチルアンモニウム水酸化物、2-ヘプタデセニル-4-エチル-2-オキサゾリン-4-メタノール、トリカプリルメチルアンモニウム塩化物、4,4-ジメチルオキサゾリジン、テトラブチルアンモニウム水酸化物、ドデシルアミン、テトラメチルアンモニウム水酸化物及びこれらの混合物から選ばれるアルキルアンモニウムイオン官能基を含む化合物であるタングステンの蝕刻抑制剤、

を含む、9より低いpH値である、少なくとも一つのタングステン層を含む基板のための水性化学機械的ポリシング組成物。

【請求項2】

(a) タングステンを蝕刻できる化合物であって、タングステンを蝕刻できる化合物は少なくとも一つの酸化剤から成る群から選ばれ、ここでの酸化剤は少なくとも一つのペル化合物、少なくとも一つの弗化物塩、弗化物含有酸もしくは弗化物重合体又はこれらの混合物であるタングステンを蝕刻できる化合物、及び

(b) 少なくとも一つのタングステンの蝕刻抑制剤であって、アルキルアンモニウムイオン、アミノアルキル及びこの組合せたものから選ばれる少なくとも1個の官能基を有する化合物から成る群から選ばれる化合物であるタングステンの蝕刻抑制剤、

を含む、9より低いpH値である、少なくとも一つのタングステン層を含む基板のための水性化学機械的ポリシング組成物。

【請求項3】

(a) タングステンの蝕刻できる化合物は少なくとも一つのペル化合物、少なくとも一つの弗化物塩、弗化物含有酸もしくは弗化物重合体及びこれらの混合物から成る群から選ばれる化合物、並びに

(b) 少なくとも一つのタングステンの蝕刻抑制剤であって、このタングステンの蝕刻抑制剤は硫黄を含まない天然アミノ酸、合成アミノ酸及びこれらの混合物の群から選ばれる

少なくとも一つの官能基を含む化合物から成る群から選ばれる化合物であって、ここで組成物は5より低いpH値を有する、これらを包含する、少なくとも一つのタングステン層を含む基板のための水性化学機械的ポリシング組成物。

10

【請求項4】

天然アミノ酸及び合成アミノ酸はヒスチジン、グリシン、リジン、チロシン、グルタミン、グルタミン酸、セリン、フェニルアラニン及びこれらの混合物から選ばれる請求項3記載の組成物。

【請求項5】

少なくとも一つの金属触媒を更に含む請求項3記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

【発明の属する技術分野】

本発明はタングステンを蝕刻することのできる化合物及び少なくとも一つのタングステンの蝕刻抑制剤を含む化学機械的ポリシング(CMP)組成物に関する。このポリシング組成物は、タングステンを含む層又はフィルムを製造するための半導体の分野に関連し、金属層及び薄いフィルムを洗浄するために単独又は他の化学薬品及び研磨剤と組合せて使用される。

【0002】

【従来の技術】

集積回路はシリコン基板に何百万のデバイスが形成されて出来ている。このデバイスは始めはお互いに離れていて、結合して機能的回路及び構成要素を形成する。このデバイスは公知の多層相互接続方法によって相互に接続される。

30

【0003】

通常、相互接続の構造は、第1の金属被覆層、相互連結層、第2の金属被覆層そして場合によっては第3及び更に続いたの金属被覆層が存在する。ドーブした又はドーブしていない二酸化珪素(SiO_2)の如き中間誘電体は、シリコン基板又はウエルの金属被覆層の別個のレベルを電氣的に絶縁するために使用される。別個の中間レベルの間の電氣的接続は、金属被覆層のビア、特にタングステンのビアによって行われる。

【0004】

本願において参考文献となる米国特許4,789,648号には、絶縁フィルムにおける多層の金属層及び金属のビア(via)の製造方法が開示されている。同様に、金属の接続はウエル内に形成された中間のレベルとデバイスとの間の電機的接続のために利用される。金属バイアス及び接続は一般にタングステンを充填して行われ、そして窒化チタン(TiN)及び/又はチタンの如き接着層を用いてタングステン金属層の如き金属層を二酸化珪素(SiO_2)に接着する。

40

【0005】

半導体製造工程において、金属のビア又は接続はブランケットのタングステンを沈着させ、次いで化学機械的ポリシ(polish)の工程によって形成される。一般的には、ビアホール(via hole)は中間の誘電体(interlevel dielectric, ILD)から接続線又は半導体基板に蝕刻(etch)される。次いで、窒化チタン及び/又はチタンの如き薄い接着層は中間の誘電体の上に形成され、そして蝕刻

50

されたビアホールに接続される。次に、タングステンフィルムは接着層の上にブランケット沈着し、そしてビアホールに沈着する。最後に、過剰のタングステンは化学機械的ポリシングによって除去され金属のビア(via)を形成する。中間の誘電体の製造方法及び/又は化学機械的ポリシングは米国特許4,671,851、4,910,155及び4,944,836号に記載されている。

【0006】

ビアホールがタングステンによって充填されるまで沈着は続けられる。最後に、過剰のタングステンは化学機械的ポリシングによって除去され、金属のビアが形成される。中間の誘電体の製造方法及び/又は化学機械的ポリシングは米国特許4,671,851、4,910,155及び4,944,836号に記載されている。

10

【0007】

一般的な化学機械的ポリシング方法において、基板は回転ポリシングパッドと直接接触して載置される。キャリアを用いて基板の裏面を押圧する。ポリシングの工程で、パッド及びテーブルを回転し、一方基板の裏面は下方向に押圧する。通常“スラリー”といわれる研磨剤及び化学的活性な溶液をポリシングの工程でパッドに供給する。

【0008】

スラリーは処理されるフィルムと化学的に反応してポリシングが稼働される。スラリーはウェハー/パッドの界面に供給され、基板とパッドとの回転運動によってポリシングが行われる。このようにして、ポリシングは、絶縁体上の所望のフィルムが除去されるまで、

20

【0009】

スラリー組成物は化学機械的ポリシングの工程において重要である。タングステンビアを有する面の酸化物の欠点、欠陥、腐蝕、及び浸蝕を最小限に保つために、酸化剤、研磨剤及び他の有用の添加剤の選択によって、ポリシングスラリーを調整して所望のポリシング速度において金属層のポリシングを効果的に行う。更には、ポリシングスラリーは、チタン及び窒化チタン等の如き近年の集積回路分野に使用される薄いフィルム物質を選択的にコントロールしてポリシングするのに使用することもできる。

【0010】

一般的な化学機械的ポリシングスラリーは、シリカ又はアルミナの如き研磨物質を酸性水溶液に懸濁させて含有する。例えば、Yu等に付与された米国特許5,244,534号によると、アルミナ、過酸化水素及び水酸化カリウム又は水酸化アンモニウムを含むスラリーは、下の絶縁層を殆ど除去することなく、予想できる割合でタングステンを除去できると報告されている。Yu等に付与された米国特許5,209,816号には、水性媒体に過塩素酸、過酸化水素及び固体研磨剤を含むスラリーが開示されている。

30

【0011】

Cadien及びFellerに付与された米国特許5,340,370には、約0.1モルのフェリシアン化カリウム、約5重量%のシリカ及び酢酸カリウムを含んだタングステンのポリシングスラリーが開示されている。酢酸は約3.5のpH値に緩衝するために加えられる。

【0012】

近年入手できる殆どの化学機械的ポリシングスラリーは、イオン性金属成分を溶解して高濃度を含むものである。この結果、洗浄された物質は中間層に荷電された吸着物で汚染されたものとなる。この荷電物は移行し、ゲート及び接点においてデバイスの電気的性質に変化を与え、そして二酸化珪素層の誘電性を変えることになる。この様な変化は、時間の経過と共に集積回路の信頼性を下げることになる。それ故に、ウェハーは移動性金属イオンの極めて少ない高純度の化学物質にのみさらすのが望ましい。

40

【0013】

化学機械的ポリシング組成物は化学物質を用いて調合されることが多く、これらはタングステンビアの洗浄速度の改善及びタングステンが蝕刻されるようになった。しかしながら、多くの場合この得られた化学機械的ポリシングスラリー組成物は、良好にタングステ

50

ンを研磨してソフトの酸化フィルムの面に変えるのではなくて、タングステンを溶解する如くにタングステンを蝕刻する。この化学的な組成物によって、不必要なタングステンの蝕刻が生じ、タングステンプラグのくぼみを形成する。くぼみの存在するタングステンのビアが、絶縁面の下のタングステンの面に存在していると、デバイスの他の部分との電気的接触に問題を生ずることになる。更に、タングステンのくぼみによって、この結果の非平面性はデバイスの次のレベルに存在する金属層の沈着を複雑にするという問題が生ずる。

【 0 0 1 4 】

また、タングステンの蝕刻は、タングステンビアを望ましくないキーホール (keyholing) の原因にもなる。キーホールとは、ホール (hole) がタングステンビアの中心部に蝕刻され、その後ホールはビアの側面の方向に移行する現象をいう。キーホールはくぼみの形成が同一の接触点において生じ、そして問題を大きくしている。

10

今日、高速においてタングステンを洗浄し、また同時に不必要なタングステンプラグのくぼみを形成しないような新しい化学機械的ポリシング組成物が熱望されている。

【 0 0 1 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はタングステンを高速で洗浄し、且最小の蝕刻及び/又は腐蝕する化学機械的ポリシング組成物に関する。

更に、本発明の化学機械的ポリシング組成物は、良好な均一面を有するタングステン層を、コントロールされた速度で洗浄することができるものである。

20

【 0 0 1 6 】

本発明はまたタングステンビア及び鈍 (damascene) を含めた基板を高速で洗浄して、不必要なくぼみ又はキーホールによって接触の問題を生ずることがなく、続いての金属層に受容できる洗浄した基板を与えることができる。

更には、本発明はタングステン層を含む集積回路の金色の多数層を洗浄するために、本発明の化学機械的ポリシング組成物をスラリー状で使用する方法に関する。

【 0 0 1 7 】

一つの態様として、本発明はタングステンを蝕刻することができる化合物、そして少なくとも一つのタングステンの蝕刻抑制剤を含む化学機械的ポリシング組成物に関する。

30

他の態様として、本発明はタングステンを蝕刻することができる化合物、そして少なくとも一つのタングステンの蝕刻抑制剤を含み、ここでタングステンの蝕刻抑制剤はアミノアルキル化合物、約 9.0 より低い pH 値の溶液でアルキルアンモニウムイオンを形成する化合物及びこれらの混合物を含む化学機械的ポリシング組成物に関する。

【 0 0 1 8 】

別個の態様として、本発明は約 1.0 から約 15.0 重量%のシリカ、約 0.001 から約 0.2 重量%の硝酸第二鉄触媒、約 1.0 から約 10.0 重量%の過酸化水素、少なくとも一つの安定剤及び約 0.001 から約 2.0 重量%の少なくとも一つのタングステンの蝕刻抑制剤を含む化学機械的ポリシングスラリーに関する。

【 0 0 1 9 】

更に他の態様において、本発明は約 0.5 から約 15.0 重量%のシリカ、約 0.001 から約 0.2 重量%の硝酸第二鉄、約 1.0 から約 10.0 重量%の過酸化水素、少なくとも一つの安定剤、及び約 0.001 から約 1.0 重量%のグリシンを含み、約 4.0 より低い pH 値を有する化学機械的ポリシングスラリーに関する。

40

【 0 0 2 0 】

本発明は、また少なくとも一つのタングステン層を含む基板を洗浄する方法に関する。この洗浄方法はタングステンを蝕刻できる少なくとも一つの化合物、少なくとも一つのタングステンの蝕刻抑制剤及び脱イオン水を始めに混合し 5.0 より低い pH 値を有する化学機械的ポリシング組成物とするものであって、ここでタングステンを蝕刻することのできる化合物は窒素含有化合物である。次いで、この化学機械的ポリシング組成物を基板に適用

50

し、そして少なくともタングステン層の部分を基板から除去するのに十分な時間パッドと基板とを接触させる。

【0021】

【課題を解決するための手段】

本発明はタングステンを蝕刻することのできる化合物及び少なくとも一つのタングステンの蝕刻抑制剤を含む化学機械的ポリッシング組成物に関する。この化学機械的ポリッシング組成物は、シリコン基板、TFT-LCDガラス基板、GaAs基板並びに集積回路、薄いフィルム、多レベルの半導体及びウェハーとの基板を含む群から選ばれる基板と結合した少なくとも一つのタングステン金属層を洗浄するのに使用される。特に、本発明の化学機械的ポリッシング組成物は、タングステン、チタン及び窒化チタンの一つ以上の層を含む基板を一段階で洗浄する時に優れた洗浄効果を示す。

10

【0022】

本発明の種々の好ましい態様を詳細に述べる前に、本願において用いられる用語について説明する。“化学機械的組成物”とは、タングステンを蝕刻することのできる化合物及び少なくとも一つのタングステンの蝕刻抑制剤とを含み、研磨パッドを用いて多層金属から一つ以上の金属層を除去するために使用する類をいう。

【0023】

“化学機械的ポリッシングスラリー”又は“CMPスラリー”とは、本発明の化学機械的組成物及び少なくとも一つの研磨剤を含んだ本発明の他の有用な製造物をいう。このCMPスラリーは、例えば半導体の薄いフィルム、集積回路の薄いフィルムを含めた多レベルの金属を洗浄したり、また化学機械的洗浄が必要であるその他のフィルム、表面及び基板を洗浄するために有用である。

20

【0024】

本発明の一つの態様は、タングステンを蝕刻できる化合物及び少なくとも一つのタングステンの蝕刻抑制剤を含む化学機械的組成物である。本発明の化学機械的組成物は、タングステンを含む金属層を洗浄する化学機械的ポリッシングスラリーとした場合に有用である。ここで開示した組合せは、化学機械的ポリッシングスラリーにした場合及び単独の場合の研磨パッドを用いてタングステン、チタン、窒化チタン、銅、アルミニウム、タンタル、窒化タンタル、これらの混合物及びこれらの組合せを含む金属並びに金属ベースの成分を洗浄するのに有用である。

30

【0025】

本発明の化学機械的組成物は、タングステンを蝕刻することのできる化合物を少なくとも一つ含んでいる。“タングステンを蝕刻できる化合物”とは、固体タングステン金属又はこの酸化物を蝕刻して可溶性のタングステン蝕刻生成物に変えることのできる化合物をいう。タングステンを蝕刻できる化合物は、タングステン金属又はこの酸化物と反応して可溶性タングステンの蝕刻生成物とすることのできる一つ以上の成分を含み、そして/又は高pH値、高温、高圧又はこれらの組合せた如きのコントロールした条件のもとでタングステんに適用し、タングステン金属又はこの酸化物を可溶性タングステンの蝕刻生成物に転換を促進することのできる組成物もこれに含まれる。

【0026】

酸化剤、弗化物を含む化合物、並びに蔞酸及びマロン酸の如き有機酸は、タングステンを蝕刻できる化合物の例である。数多くの酸化剤は、低いpH値においてゆるやかにタングステンを蝕刻する。時として、pH値に関連する組成物は、酸化剤のタングステンに対する蝕刻速度を高める。

40

【0027】

本発明におけるタングステンを蝕刻できる化合物は、弗化物含有添加剤が挙げられる。タングステンの蝕刻剤として有用な弗化物含有添加剤は、公知の弗化物含有添加剤の水溶液である。例えば有用な弗化物含有添加剤は、チタンと反応することができるものであって、弗化物塩、弗化物含有の酸、弗化物重合体、及びその他の有機又は無機弗化物含有添加剤が含まれる。タングステンの蝕刻を促進できる温度及び/又はpH値において使用される

50

水性配合物も、タングステンを蝕刻することのできるものということができる。タングステンを蝕刻するのに調整される適用条件が存在する時には、溶液のpH値が調整された組成物の適用パラメーターであるのが好ましい。

【0028】

タングステンの蝕刻抑制剤は、約9.0にも及ぶpH値での組成物において効力を有する。本発明の組成物は、好ましくは約7.0より低いpH値、そして最も好ましくは約5.0より低いpH値を有する。

【0029】

タングステンを蝕刻できる化合物は酸化剤である。使用される酸化剤は、好ましくは一つ以上の無機又は有機のペル化合物である。Hawley's Condensed Chemical Dictionaryにより定義されるペル化合物は、少なくとも一つのペルオキシ基(-O-O-)を含む化合物又は最高の酸化状態において一つのエレメント(element)を含む化合物である。少なくとも一つのペルオキシ基を含む化合物の例としては、過酸化水素及び尿素過酸化水素の如き付加物、過炭酸塩、ベンゾイルペルオキシド、過酢酸及びジ-t-ブチル過酸化物の如き有機過酸化物、モノペルサルフェート(SO₅⁻)、ジペルサルフェート(S₂O₈⁻)並びに過酸化ナトリウムが含まれる。

【0030】

最高の酸化状態においてエレメントを含む化合物の例としては、過沃素酸、過沃素酸塩、過臭素酸、過臭素酸塩、過塩素酸、過塩素酸塩、過硼酸、過硼酸塩及び過マンガン酸塩が含まれる。電気化学的なポテンシャル要件を満足する非ペル化合物の例としては、臭素酸塩、塩素酸塩、クロム酸塩、沃素酸塩、沃素酸及び硝酸アンモニウムセシウムの如きセシウム化合物(IV)が含まれる。

【0031】

好ましい酸化剤は、過酸化水素及び尿素過酸化水素の如き付加物、過炭酸塩、ベンゾイルペルオキシド、過酢酸及びジ-t-ブチル過酸化物の如き有機過酸化物、モノペルサルフェート(SO₅⁻)、ジペルサルフェート(S₂O₈⁻)、過酸化ナトリウム及びこれらの混合物である。タングステンを蝕刻できる最も好ましい化合物は過酸化水素である。

【0032】

タングステンを蝕刻できる酸化剤は、約0.5から約50.0重量%の範囲の量で化学機械的ポリシング組成物中に存在させることができる。一つ又はそれ以上の酸化剤は約0.5から約10.0重量%の範囲の量でポリシング組成物の中に存在させるのが好ましい。

【0033】

本発明の組成物は、少なくとも一つのタングステンの蝕刻抑制剤を含有する。この化合物は固体タングステンを可溶性のタングステン化合物に転換するのを阻止するが、他方タングステンをソフト酸化フィルムに転換して研磨剤によって平らに除去する組成物の存在を同時に許容する。有用なタングステンの蝕刻抑制剤は窒素含有複素環、アルキルアンモニウムイオン、アミノアルキル、アミノ酸の如き窒素含有官能基を有する化合物が含まれる。窒素含有複素環式官能基を含む有用な蝕刻抑制剤の例は、2,3,5-トリメチルピラジン、2-エチル-3,5-ジメチルピラジン、キノオキサリン、アセチルピロール、ピリダジン、ヒスチジン、ピラジン、ベンズイミダゾール及びこれらの混合物が含まれる。

【0034】

窒素含有官能基及びチオール又はサルファイド官能基から選ばれた少なくとも一つの官能基を含む蝕刻抑制剤の例は、グルタチオン(還元型)、システイン、2-メルカプトベンズイミダゾール、シスチン、チオフエン、メルカプトピリジンN-オキシド、チアミン塩酸塩、テトラエチルチウラムジスルフィド、2,5-ジメルカプト-1,3-チアジアゾール及びこれらの混合物が含まれる。

【0035】

本願において用いられる“アルキルアンモニウムイオン”とは、水溶液中でアルキルアンモニウムイオンを生成することのできる官能基を有する窒素含有化合物についてである。

10

20

30

40

50

窒素含有官能基を有する化合物が水溶液中でアルキルアンモニウムイオンを生成する程度は、水溶液のpH値及び選定した化合物の種類に係る。

【0036】

9.0より低いpH値の水溶液において抑制できる程度の量のアルキルアンモニウムイオン官能基を生成する窒素含有官能基を有する蝕刻抑制剤の例は、monoquat isies (イソステアリルエチルイミド ヨードニウム)、セチルトリメチル水酸化アンモニウム、alkaterge E (2-ヘプタデセニル-4-エチル-2 オキサゾリン 4-メタノール)、aliquat 336 (トリカプリルメチル 塩化アンモニウム)、nuospet 101 (4,4-ジメチルオキサゾリジン)、水酸化テトラブチルアンモニウム、ドデシルアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム、及びこれらの混合物が含まれる。

10

【0037】

例えば、有用なアミノアルキル蝕刻抑制剤は、アミノプロピルシラノール、アミノプロピルシロキサン、ドデシルアミン及びこれらの混合物、並びに例えばリジン、チロシン、グルタミン、グルタミン酸、グリシン、シスチン、セリン及びグリシンの如き天然又は合成のアミノ酸が含まれる。

【0038】

好ましいアルキルアンモニウムイオン官能基を含むタングステンの蝕刻抑制剤は、OSI社製のSILQUEST A-1106 シランである。SILQUEST A-1106は約60重量%の水、約30重量%のアミノプロピルシロキサン及び約10重量%のアミノプロピルシラノールの混合物である。アミノプロピルシロキサン及びアミノプロピルシラノールは、いずれも約7より低いpH値において抑制量のアルキルアンモニウムイオンを生成する。最も好ましいアミノアルキル蝕刻抑制剤はグリシン(アミノ酢酸)である。

20

【0039】

本発明の組成物中に存在するタングステンの蝕刻抑制剤の量は、約0.001から約2.0重量%、そして好ましくは約0.005から約1.0重量%、そして最も好ましくは約0.01から約0.10重量%の範囲である。

【0040】

本発明の化学機械的組成物は少なくとも一つの触媒を含有する。触媒の目的は酸化される金属から酸化剤に電子を移行させるためである(又は類似的には、電気化学電流を酸化剤から金属に移行させる)。選定される触媒は金属、非金属又はこれらの組合せであって、そして触媒は酸化剤と金属基板の表面との間を効果的且つ急速に電子を移行させるものでなくてはならない。

30

【0041】

好ましい触媒は、例えば硝酸鉄(II又はIII)、硫酸鉄(II又はIII)、弗化物、塩化物、臭化物及び沃化物、同様に過塩素化物、過臭化物及び過沃化物を含めたハロゲン化鉄(II又はIII)の如き鉄の無機塩、並びにアセテート、アセチルアセトネート、シトレート、グルコネート、マロネート、オキサレート、フタレート、スクシネート及びこれらの混合物の如き有機鉄化合物(II又はIII)の如き鉄触媒である。

【0042】

化学機械的ポリシング組成物中に存在する触媒は、約0.001から約2.0重量%の範囲の量である。化学機械的ポリシング組成物中に存在する触媒は、好ましくは約0.005から約0.5重量%の範囲の量である。最も好ましくは、組成物中に、存在する触媒は、約0.01から約0.05重量%の範囲の量である。

40

【0043】

本発明の化学機械的組成物中に存在する触媒の量は、使用する酸化剤の種類によって異なる。好ましい過酸化水素の酸化剤を硝酸鉄の如き好ましい触媒と組合せて使用した場合、組成物中に存在する触媒は、約0.005から約0.20重量%(溶液中約7から280ppmの鉄)の範囲の量である。

【0044】

50

本発明の化学機械的ポリッシングスラリーの中に存在する触媒の濃度範囲は、通常全配合物についての重量%として表わされる。わずかに少重量%の触媒を含む高分子量の金属含有化合物の使用は、本発明における触媒の使用の範囲内で良い。本願において使用される触媒は、組成物の中の金属が10重量%より低い触媒金属である場合、及び化学機械的ポリッシングスラリーの中の触媒金属の濃度が全スラリーの重量に対して約2から約3000ppmである場合の化合物が対象として包含される。

【0045】

本発明の好ましい化学機械的組成物は、過酸化水素及び鉄触媒を含有する。この組成物における好ましいタングステンの蝕刻抑制剤は、グリシン、アミノプロピルシラノール、アミノプロピルシロキサン及びこれらの混合物である。好ましい抑制剤は鉄触媒に悪い影響を与えず、過酸化物による分解に対し比較的安定であり、そしてタングステンの洗浄速度を明らかに減少させるものであってはならない。

10

【0046】

本発明の化学機械的組成物は、少なくとも一つの研磨剤と組合せて化学機械的ポリッシングスラリーを製造することができる。研磨剤は一般的には金属酸化物研磨剤である。金属酸化物研磨剤は、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、シリカ、セリア及びこれらの混合物を含む群から選ばれる。本発明の化学機械的ポリッシングスラリーは、約0.5から約15.0重量%又はこれ以上の研磨剤を含むのが好ましい。しかしながら、本発明の化学機械的ポリッシングスラリーは約1.0から約10.0重量%の研磨剤を含むのがより好ましく、最も好ましくは約1.5から約6.0重量%の研磨剤を含む。

20

【0047】

金属酸化物研磨剤は、当業者に知られた方法によって製造することができる。金属酸化物研磨剤は、ゾル-ゲル法、熱水法若しくはプラズマ法の如きの方法により、又はヒュームド若しくは沈降金属酸化物を製造する方法によって製造することができる。好ましくは、金属酸化物はヒュームド又は沈降研磨剤であり、また、より好ましくはヒュームドシリカ又はヒュームドアルミナの如きヒュームド研磨剤である。例えば、ヒュームド金属酸化物の製造は、水素及び酸素の炎の中で適当な供給原料(アルミナ研磨剤については塩化アルミニウムの如き)の蒸気を加水分解する如きの公知の方法によって行われる。

【0048】

凡そ球形の溶融粒子が燃焼過程で生成され、この直径は製造方法のパラメーターに従って変化する。アルミナ又は酸化物のこの溶融球体は一般に第一次の粒子(primary particle)といわれ、次いでお互いに衝突しながら接触点において融解し、分枝して三次元の鎖状の凝集体を形成する。凝集体を破る力は相当に大きく、一般には不可逆性と考えられている。冷却及び回収の過程で凝集体は更に衝突を行い、物理的にもつれ合っ

30

て凝集物となる。凝集物はファンデルワールス力によって共にゆるく結合し、そして適当な媒体中で分散することによって逆にする、即ち非凝集にすることができる。

【0049】

沈降した研磨剤は高濃度の塩、酸又は凝固体の影響のもと、所望の粒子を水性媒体から凝固する如きの通常の方法によって製造することができる。この粒子は当業者において公知の方法によって口過、洗浄、乾燥及び反応生成物の残査から分離によって得られる。

40

【0050】

S. Brunauer等(J. A. C. S., 60巻、309頁(1938))の方法によって計算される好ましい金属酸化物の表面積、即ちBETは約5m²/gから約430m²/g、そして好ましくは約30m²/gから約170m²/gの範囲である。累積回路工業の分野では極めて厳しい純度が要求されるので、好ましい金属酸化物は高純度のものでなくてはならない。高純度とは、出発原料の不純物及び痕跡を処理した不純物の如きの源からの全不純物の含有量は、一般的には1%以下、そして好ましくは0.01%(すなわち、100ppm)以下である。

【0051】

好ましい例として、金属酸化物研磨剤は約1.0ミクロン以下のサイズ分布、約0.4ミ

50

クロン以下の平均凝集直径及び研磨凝集体の間におけるファンデルワールス力を排除し、そしてそれを上回る十分な力を有する金属酸化物凝集体から成る。このような金属酸化物研磨剤は、洗浄の過程でひっかいたり、へこみを作ったり、くぼみを作ったり又は表面の他の傷の形成を最小限におさえるのに効果的である。本発明における凝集体のサイズ分布は、電子透過顕微鏡法（TEM法）の如き公知の方法を用いて測定できる。平均凝集体のサイズ分布は、すなわち凝集体の横断面積を基にしたTEMイメージ分析を用いた平均の球形直径である。金属酸化物粒子の表面ポテンシャル又は水和力のいづれの力は、粒子間のファンデルワールス力を上回り、そしてそれを併除できるのに十分なものでなくてはならない。

【0052】

他の好ましい例として、金属酸化物研磨剤は離散したものであって、個々の金属酸化物粒子は0.4ミクロン（400nm）以下の第1次粒子径及び約10m²/gから約250m²/gの範囲の表面積を有するものから成る。好ましい金属酸化物研磨剤は、約120m²/gから約200m²/gの表面積を有するシリカである。

【0053】

好ましくは、金属酸化物研磨剤はポリシングスラリーの水性媒体に加えられ、この金属酸化物の水性媒体は約3%から約45%、好ましくは10%から20%の範囲の固体を含む水性分散液である。金属酸化物の水性分散液は、金属酸化物研磨剤を例えば脱イオン水の如きの適当な媒体にゆっくりと加えてコロイド状分散液を製造する公知の方法によって製造することができる。この粒子は当業者に知られた通常の方法によって洗浄し、乾燥しそして反応混合物から分離して得られる。この分散液は当業者において知られている高剪断ミキサーにかけて完了する。スラリーのpH値は、等電点からコロイドの最も安定化する点に調整される。

【0054】

公知のポリシングスラリー添加剤を、単独又は組合せて本発明の化学機械的ポリシングスラリーに加えることもできる。無機酸、界面活性剤及び分散剤も存在させることができる。

【0055】

本発明において使用できる任意の添加剤は、金属錯体の存在下無機又は有機のペル化合物を安定化することのできるものである。例えば、過酸化水素は安定剤の使用なくして、多くの金属イオンの存在下では不安定である。このような理由から、本発明の化学機械的ポリシング組成物及びスラリーは安定剤を含むことになる。安定剤なくしては、任意の触媒及び無機又は有機のペル化合物は、ペル化合物が急速に分解するように反応する。本発明の組成物への安定剤の添加は、触媒の効力を下げることになる。従って、組成物へ添加する触媒の種類及び量の選定は重要であって、そして化学機械的ポリシングの効能に重要な意義を有する。

【0056】

本発明の組成物及びスラリーへの安定剤の添加は、酸化剤と反応する触媒の作用を抑制するための安定剤/触媒錯体が、形成されると現在は理解される。この開示の目的として、“多酸化状態を有する少なくとも一つの触媒及び少なくとも一つの安定剤の混合物の生成”は、成分の結合が最終生成物に錯体が形成され又は形成されないのいづれにかかわらず、組成物及びスラリーに使用される両成分の混合物を意味する。

【0057】

使用できる安定剤は、燐酸、有機酸（例えば、アジピン酸、くえん酸、マロン酸、オルトフタル酸及びEDTA）、ホスホネート化合物、ニトリル並びに金属と結合しそして過酸化水素及びこの混合物の反応性を減少するリガンドが含まれる。酸安定剤は、例えばカルボン酸の代わりにカルボン酸塩が使用できるように、共役の型で使用することができる。このような利用の目的から、有用な安定剤として使用できる“酸”は、また酸の安定剤の共役塩基ということの意味する。例えば、“アジピン酸”はアジピン酸とその共役塩基を意味する。安定剤は単独又は組合せて使用することができ、また過酸化水素の如き酸化剤の

10

20

30

40

50

分解速度を顕著に減少させる。

【0058】

好ましい安定剤は、燐酸、フタル酸、くえん酸、アジピン酸、蔞酸、マロン酸、ベンゾニトリル及びこれらの混合物が含まれる。この好ましい安定剤は、本発明の組成物及びスラリーに触媒に対して約1当量から約3.0重量%又はそれ以上の範囲、そして好ましくは触媒に対して約1当量から約15当量の範囲の量で加えることができる。本願において、“触媒に対しての当量”とは、組成物中の触媒イオンに対して1分子の安定剤を意味する。例えば実施例2において、触媒に対しての当量は各触媒イオンについて2分子の安定剤を意味する。

【0059】

より好ましい安定剤は触媒に対して約1当量から約15当量のマロン酸そして最も好ましくは約1から約5当量のマロン酸である。

【0060】

本発明の化学機械的ポリシング組成物は、チタン(Ti)に対して良好な洗浄速度を示すと共に、タングステン(W)に対して高速な洗浄速度を示すことがここに新たに本発明者によって見いだされた。更に、この化学機械的ポリシング組成物は、誘電絶縁層に対しては所望とされる遅い洗浄速度を示す。

【0061】

本発明の組成物は、当業者において良く知られた方法を用いて製造することができる。例えば、タングステンを蝕刻することのできる化合物及びタングステンの蝕刻を抑制する化合物を混ぜ合わせて、タングステンを含むウェハーに適用するか、又はタングステンのウェハーを洗浄する前又はその過程でポリシングパッド又はタングステンウェハーに個々に独立して適用することができる。本発明の組成物は、一般に任意の順序で各成分を混ぜ合わせて製造することができる。

【0062】

例えば一つの方法として、タングステンを蝕刻できる化合物及びタングステンの蝕刻抑制剤を脱イオン水又は蒸留水の如き水性媒中に混ぜ合せ、各成分が媒体に完全に溶解まで低剪断の条件のもとで所定の濃度に混合する。ヒュームドシリカの如き金属酸化物研磨剤の濃縮分散液を媒体に任意に加え、そして最終の化学機械的ポリシングスラリーにおける所望のレベルにまで研磨剤に関して希釈する。更に、任意の触媒及び1つ以上の安定剤の如き添加剤を、水性媒体中に本発明の金属触媒化合物を加えることができる方法に従って、スラリーに加えることができる。この得られたスラリーは、通常使用前に口過して汚染物、不純物等を除去する。

【0063】

他の方法として過酸化水素の如き酸化剤とコンプレックスを混ぜ合す前に、安定剤と触媒を混合してコンプレックスを形成する。このことは、安定剤と金属酸化物研磨剤分散液を混合し、次いで触媒を研磨剤/安定剤分散液と混合して、金属酸化物分散液の中に触媒/安定剤コンプレックスを形成する。次いで、酸化剤がこの混合物に加えられる。金属酸化物研磨剤がアルミナである場合、安定剤と触媒はアルミナ研磨剤とコンプレックスを混ぜ合す前に混合してコンプレックスを形成しておかなくてはならない。なぜならば、触媒は不活性になってしまうからである。

【0064】

或る種のタングステンの蝕刻抑制剤は、過酸化水素又はタングステンを蝕刻することのできる組成物が存在すると分解することがある。仮に、タングステンの蝕刻抑制剤と他の成分との間に適合性の問題が存在すると、抑制剤は使用する前に他の成分と素早く結合させておかなければならない。

【0065】

本発明の組成物は、タングステンを蝕刻することのできる少なくとも一つの配合物とタングステンの蝕刻抑制剤を含む一つのパッケージシステムとして供給することができる。研磨剤及び他の添加剤の如き成分は、第一の容器、第二の容器又は第三の容器のいずれかに

10

20

30

40

50

入れておくことができる。更には、第一の容器又は第二の容器の成分は乾燥の形態にして、一方これに対応する容器の成分は水性分散液の形態にする。例えば、第一の容器は過酸化水素の如き過酸化物を含む溶液の形態であり、他方第二の容器はタングステンの蝕刻抑制剤を乾燥した形態にする。

【0066】

また、第一の容器は乾燥のペル化合物又は弗化合物含有化合物を含み、他方第二の容器は少なくとも一つのタングステンの蝕刻抑制剤の水溶液を含むことができる。他の容器、及び第三以上の容器に本発明の化学機械的組成物及びこのスラリーの成分を組合せて含ませることも、適宜当業者の知識によって推考できる範囲である。

【0067】

【発明の実施の形態】

タングステンを蝕刻することのできる化合物及びタングステンの蝕刻抑制剤を含む組成物は、タングステン及びチタンを含む多金属層を調節した高速で洗浄でき、且つ誘電体層に対しては低速で満足した洗浄ができることを、本発明者らはここに新たに見出した。次に示す例は、本発明の好ましい態様及び本発明の組成物を使用する好ましい方法を明らかにするものである。

【0068】

〔例1〕

スラリーのタングステンに対する性能を評価するため、化学機械的ポリッシングスラリーを準備した。5.3重量%のシリカの水溶液、硝酸第2鉄の形態での53ppmの鉄、3.75重量%の過酸化水素及び0.05重量%のマロン酸から成る標準化学機械的ポリッシングスラリーを準備した。シリカは、例3に記載されているスラリー成分と混ぜ合わす前に、事前に分散した。

【0069】

小さい同型のタングステンウェファーを30分間この化学機械的ポリッシングスラリーの中に浸漬し、回収して乾燥し、そして抵抗によってその厚さを測定した。次いで、タングステンの蝕刻速度を /分の単位で算出した。標準スラリーは41 /分のタングステンの蝕刻速度を示した。

【0070】

化学機械的ポリッシングスラリーの各タングステンに対する性能を評価した後、この標準スラリーにタングステンの蝕刻抑制剤とされる0.04重量%の化合物を加えた。腐蝕試験の結果を次の表1に示す。

【0071】

【表1】

10

20

30

表1
タングステンの蝕刻効果

スラリー 番号	添加剤	速度 (Å/min)
1	なし	41
2	2,3,5-trimethylpyrazine	35
3	2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine	33
4	Quinoxaline	31
5	2-acetyl pyrrole	36
6	Pyridazine	31
7	Histidine	6
8	Pyrazole	48
9	5-nitroindazole	37
10	3,5-dimethylpyrazole	38
11	Pyrazine	31
12	Benzimidazole	36
13	Benzotriazole	40
14	Pyridine	45
15	モノコート イセス(isostearylethylimididonium)	1
16	cetyltrimethyl ammonium hydroxide	3
17	アルカータヂ イー(2-heptadecenyl-4-ethyl-2-oxazoline 4-methanol)	9
18	アルコート 336(tricaprylinethyl ammonium chloride)	22
19	ヌオセプト 101(4,4 dimethyloxazolidine)	37
20	Tetrabutylammonium hydroxide	40
21	Tetramethylammonium hydroxide	40
22	Glutathione(還元型)	3
23	Cysteine	6
24	2-mercapto benzimidazole	35
25	Cystine	5
26	Thiophene	40
27	mercapto pyridine n-oxide	39
28	thiamine hydrochloride	11
29	tetraethyl thiuram disulfide	39
30	2,5-dimercapto-1,3-thiadiazole	47

【0072】

〔例2〕

スラリーのタングステンに対する性能を評価するため、種々のタングステンの蝕刻抑制剤を含む化学機械的ポリッシングスラリーを準備した。まず、5.0重量%のシリカの水溶液から成る標準化学機械的ポリッシングスラリーを準備した。シリカは例3に記載されている他のスラリー成分と混ぜ合わす前に、事前に分散した。この事前に分散したシリカは、硝酸第二鉄の形態での56ppmの鉄、4重量%の過酸化水素及び鉄触媒の一原子について3当量のマロン酸と混ぜ合せた。得られたスラリーは硝酸を用いてpH2.3の値に調節した。

【0073】

10

20

30

40

50

小さい同型のタングステンウェファァーを30分間この化学機械的ポリッシングスラリーの中に浸漬し、回収して乾燥し、そして抵抗によってその厚さを測定した。次いで、タングステンの蝕刻速度を /分の単位で算出した。標準スラリーは45 /分のタングステンの蝕刻速度を示した。

【0074】

化学機械的ポリッシングスラリーの各タングステンに対する性能は、標準スラリーのタングステンに対する速度を評価するのに用いた方法と同じ評価をした後、この標準スラリーに種々の量のタングステンの蝕刻抑制剤を加えた。蝕刻試験の結果を次の表2に示す。

【0075】

【表2】

10

表2

試料番号	配合	蝕刻速度 (Å/min)
31	なし	45
32	0.05% phenylalanine	29
33	0.05% lysine	8
34	0.05% tyrosine	26
35	0.05% glutamine	11
36	0.05% glutamic acid	16
37	0.05% glycine	14
38	0.015% cystine	8

20

【0076】

第二の基本となる化学機械的ポリッシングスラリーを準備した。このスラリーは5.0重量%のヒュームドシリカを含んでいる。シリカは例3に記載されている他のスラリー成分と混ぜ合わせる前に、事前に分散させた。この事前に分散させたシリカは、硝酸第2鉄の形態での50ppmの鉄、0.05重量%のマロン酸、4.0重量%の過酸化水素、0.001重量%のロームアンドハス社製のKathon 866 MW、及び脱イオン水と混ぜ合せた。この基本となるスラリーを硝酸を用いてpH2.3に調節した。このスラリーは下記の表3に示した濃度の種々のアミノ酸と混ぜ合せた。このスラリーの腐蝕速度は、前に述べたと同様にして測定した。

30

【0077】

【表3】

40

表 3

試料番号	配 合	蝕刻速度 (Å/min)
39	なし	46
40	0.04% cysteine	7
41	0.05% cystine	5
42	0.05% serine	21
43	0.05% 3,3-dithiopropionic acid	40
44	0.06% 2,5-diphenyl-1,6,6a-trithiapentane	36

【 0 0 7 8 】

これらの結果から、窒素含有官能基と組合せたチオール又はジスルフィドを含んだ化合物を有すスラリーは、タングステンの蝕刻を減少する効果があることが明らかになった。

【 0 0 7 9 】

〔例 3〕

タングステンウェファアの化学機械的洗浄に対する性能を評価するため、ポリシングスラリーを準備した。測定した性能パラメーターには、タングステンの洗浄速度も含めた。5.0重量%のヒュームドシリカを含む標準研磨スラリーを準備した。シリカの事前分散は、高速剪断のもと150 m² / gの表面積を有する濃縮分散液のスラリーを準備した。次いで、この分散液はシリカを更に希釈する前に、0.5ミクロンの口過袋、次いで1ミクロンの口過袋、続いて1ミクロンのカートリッジフィルターそして最後に0.2ミクロンのカートリッジフィルターを用いて順次口過を行い、そして残りの成分を加えた。この残りの成分は、硝酸第二鉄モノ水和物の形態での0.036重量%の鉄触媒、6.0重量%の過酸化水素、0.05重量%のマロン酸及びタングステンの蝕刻抑制剤として加えた0.05重量%のピリダジンの脱イオン水である。この最終のスラリーのpH値は、硝酸によってさらに調節された。

【 0 0 8 0 】

ローデル社製のサブA 500 / サブAIV パッドスタックを使用して約8000の厚さのタングステンを用いて描かれたウェファを、化学機械的ポリシングスラリーで化学機械的に洗浄した。IPEC 472の装置を用い、5psiの押圧、150ml/分のスラリーの流速、1分間に60回転のテーブル速度及び1分間に65回転のスピンドル速度で洗浄を行った。

【 0 0 8 1 】

タングステンの蝕刻抑制剤としてのピリダジンを使用しない場合、この化学機械的ポリシングスラリーを用いると、0.5ミクロンのタングステンプラグに約350のタングステンのくぼみが形成された。タングステンの蝕刻抑制剤として0.05重量%のピリダジンを加えると、速度、均一性及び蝕刻の如き洗浄性能の特色を喪失することなく、タングステンのプラグのくぼみの大きさは約230に減少した。

【 0 0 8 2 】

〔例 4〕

ここでの実施の例のため、新たに基本となるスラリーを準備した。このベーススラリーは、5.0重量%のヒュームドシリカ、硝酸第2鉄の形態での50ppmの鉄、2.0重量%の過酸化水素、0.05重量%のマロン酸及び0.001重量%のKathonの水溶液

10

20

30

40

50

を含むものである。このシリカは、例3において述べたように、他のスラリー成分を混ぜる前に、事前に分散した。表4に示した添加剤を加えた後、必要に応じ硝酸又は水酸化カリウムを用いて表に示したpH値に調節した。各スラリーの速度は、例2に示した方法に従って算出した。

【0083】

【表4】

表4

スラリー番号	添加剤	pH	洗浄速度 (Å/min)
45	なし	2.3	29
46	0.02% 蔞酸	2.3	98
47	0.02% 蔞酸+0.05% glycine	2.3	45
48	0.05% dodecylamine	2.3	0
49	0.03% シルケスト A-1106	2.3	1
50	なし	5.0	64
51	0.05% glycine	5.0	47
52	なし	7.0	124
53	0.05% glycine	7.0	101
54	0.03% シルケスト A-1106	7.0	85

【0084】

表4からして、スラリー番号46に有機酸、蔞酸を加えるとタングステンの蝕刻速度が上昇することが明らかである。しかしながら、グリシン、窒素官能基を有する化合物を蔞酸を含むスラリーに加えると、タングステンの蝕刻速度は低下する。ドデシルアミン、グリシン及びA-1106の如きアミノアルキル官能基を一つ以上含む化合物を加えると、アミノアルキル官能基を含まないスラリーと比較して、タングステンの蝕刻速度は減少する。最後に表4によると、窒素含有官能基を含む化合物はpH値が少なくとも7.0の如く高くなるとタングステンの蝕刻は抑制されることが明らかになった。

フロントページの続き

- (72)発明者 スティーブン ケイ・グランバイン
アメリカ合衆国, イリノイ 60504, オーロラ, ポートランド コート 3144
- (72)発明者 クリストファー シー・ストレインツ
アメリカ合衆国, イリノイ 60504, オーロラ, プレマートン コート 3236
- (72)発明者 エリック ダブリュ・ジー・ホグランド
アメリカ合衆国, イリノイ 60102, アルゴンクイン, シャグパーク コート 450

合議体

審判長 中田 とし子

審判官 東 裕子

審判官 橋本 栄和

- (56)参考文献 特開平08-083780(JP, A)
特開平09-082668(JP, A)
特表平04-501138(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K13/00-13/12

H01L21/306-21/467