

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3627598号

(P3627598)

(45) 発行日 平成17年3月9日(2005.3.9)

(24) 登録日 平成16年12月17日(2004.12.17)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

HO 1 L 21/304  
CO 9 K 3/14  
CO 9 K 13/04  
CO 9 K 13/06

HO 1 L 21/304 6 2 2 C  
HO 1 L 21/304 6 2 2 X  
HO 1 L 21/304 6 2 1 D  
CO 9 K 3/14 5 5 0 Z  
CO 9 K 13/04 1 0 2

請求項の数 14 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-323991  
(22) 出願日 平成11年11月15日(1999.11.15)  
(65) 公開番号 特開2001-144048(P2001-144048A)  
(43) 公開日 平成13年5月25日(2001.5.25)  
審査請求日 平成13年11月8日(2001.11.8)

(73) 特許権者 000004455  
日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
(74) 代理人 100083806  
弁理士 三好 秀和  
(72) 発明者 倉田 靖  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株  
式会社 総合研究所内  
(72) 発明者 上方 康雄  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株  
式会社 総合研究所内  
(72) 発明者 内田 剛  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株  
式会社 総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属用研磨液及び研磨方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水を含有する研磨液であり、幅100μmの金属埋め込み配線と幅100μmの絶縁膜とを交互に形成するパターンにおいて、配線部に埋め込むために成膜した金属膜が絶縁膜上で除去されるまで研磨した時の配線部金属の両側絶縁膜層からのへこみ量(ディッシング量)が100nm以下である金属用研磨液。

【請求項2】

金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水を含有する研磨液であり、幅10~100μmの金属埋め込み配線と幅10~100μmの絶縁膜とを交互に形成するパターンにおいて、配線部に埋め込むために成膜した金属膜が絶縁膜上で除去されるまで研磨した時の配線部金属の両側絶縁膜層からのへこみ量(ディッシング量)が100nm以下である金属用研磨液。

【請求項3】

金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水を含有する研磨液であり、幅100μmの金属埋め込み配線と幅100μmの絶縁膜とを交互に形成するパターンにおいて、研磨開始から配線部に埋め込むために成膜した金属膜が絶縁膜上で除去されるまでの所要時間(ターゲット研磨時間)の1.5倍の時間研磨した(50%オーバーポリッシュした)時の配線部金属の両側絶縁膜層からのへこみ量(ディッシング量)が、ターゲット研磨時間のディッシング量から50nmを超えて増加しない金属用研磨液。

10

20

## 【請求項 4】

金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水を含有する研磨液であり、幅  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  の金属埋め込み配線と幅  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  の絶縁膜とを交互に形成するパターンにおいて、研磨開始から配線部に埋め込むために成膜した金属膜が絶縁膜上で除去されるまでの所要時間（ターゲット研磨時間）の  $1.5$  倍の時間研磨した（ $50\%$  オーバーポリッシュした）時の配線部金属の両側絶縁膜層からのへこみ量（ディッシング量）が、ターゲット研磨時間のディッシング量から  $50 \text{ nm}$  を超えて増加しない金属用研磨液。

## 【請求項 5】

水溶性ポリマとして重量平均分子量が  $500$  以上のものを少なくとも 1 種 用いる請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の金属用研磨液。 10

## 【請求項 6】

水溶性ポリマが、多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル、ポリカルボン酸の塩、及びビニル系ポリマから選ばれた少なくとも 1 種 である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の金属用研磨液。

## 【請求項 7】

金属の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれる少なくとも 1 種 である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の金属用研磨液。

## 【請求項 8】

酸化金属溶解剤が、有機酸、有機酸エステル、有機酸のアンモニウム塩及び硫酸から選ばれる少なくとも 1 種 である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の金属用研磨液。 20

## 【請求項 9】

保護膜形成剤が、含窒素化合物及びその塩、メルカプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも 1 種 である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の金属用研磨液。

## 【請求項 10】

研磨される金属膜が、銅、銅合金及びそれらの酸化物から選ばれる少なくとも 1 種 を含む請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の金属用研磨液。

## 【請求項 11】

研磨される金属の下層にバリア層存在し、バリア層がタンタル、窒化タンタル、タンタル合金、その他のタンタル化合物である請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の金属用研磨液。 30

## 【請求項 12】

前記へこみ量（ディッシング量）が  $50 \text{ nm}$  以下である請求項 1、2、5 ~ 11 のいずれかに記載の金属用研磨液。

## 【請求項 13】

前記  $50\%$  オーバーポリッシュした時のへこみ量（ディッシング量）が、ターゲット研磨時間のディッシング量から  $30 \text{ nm}$  を超えて増加しない請求項 3 ~ 11 のいずれかに記載の金属用研磨液。

## 【請求項 14】

研磨定盤の研磨布上に請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことにより被研磨膜を研磨する研磨方法。 40

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、特に半導体デバイスの配線工程における金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、半導体集積回路（LSI）の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨（CMP）法もその一つであり、LSI 製造工程、特に多層 50

配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許第4944836号に開示されている。

【0003】

また、最近ではLSIを高性能化するために、配線材料として銅合金の利用が試みられている。しかし、銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平2-278822号公報に開示されている。

10

【0004】

金属のCMPの一般的な方法は、円形の研磨定盤（プラテン）上に研磨布（パッド）を貼り付け、研磨パッド表面を金属用研磨液で浸し、基板の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力（研磨圧力或いは研磨荷重）を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

【0005】

CMPに用いられる金属用研磨液は、一般には酸化剤及び固体砥粒からなっており必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、保護膜形成剤が添加される。まず酸化によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMPの進行とともに凸部の金属層が除去されて基板表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌（Journal of Electrochemical Society）の第138巻11号（1991年発行）の3460～3464頁に開示されている。

20

【0006】

CMPによる研磨速度を高める方法として酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に溶解させてしまうと固体砥粒による削り取りの効果が増すためであると解釈できる。但し、凹部の金属膜表面の酸化層も溶解（エッチング）されて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッチングが進行してしまい、平坦化効果が損なわれることが懸念される。これを防ぐためにさらに保護膜形成剤が添加される。酸化金属溶解剤と保護膜形成剤の効果のバランスを取ることが重要であり、凹部の金属膜表面の酸化層はあまりエッチングされず、削り取られた酸化層の粒が効率良く溶解されCMPによる研磨速度が大きいことが望ましい。

30

【0007】

このように酸化金属溶解剤と保護膜形成剤を添加して化学反応の効果を加えることにより、CMP速度（CMPによる研磨速度）が向上すると共に、CMPされる金属層表面の損傷（ダメ-ジ）も低減される効果が得られる。

【0008】

しかしながら、従来の固体砥粒を含む金属用研磨液を用いてCMPによる埋め込み配線形成を行う場合には、（1）埋め込まれた金属配線の表面中央部分が等方的に腐食されて皿の様に窪む現象（ディッシング）の発生、配線密度の高い部分で絶縁膜も研磨されて金属配線の厚みが薄くなる現象（エロージョン或いはシニング）の発生、（2）固体砥粒に由来する研磨傷（スクラッチ）の発生、（3）研磨後の基板表面に残留する固体砥粒を除去するための洗浄プロセスが複雑であること、（4）固体砥粒そのものの原価や廃液処理に起因するコストアップ、等の問題が生じる。

40

【0009】

ディッシングや研磨中の銅合金の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶解剤及びBTA（ベンゾトリアゾール）を含有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は例え

50

ば特開平 8 - 8 3 7 8 0 号公報に記載されている。

【 0 0 1 0 】

銅または銅合金のダマシン配線形成やタングステン等のプラグ配線形成等の金属埋め込み形成においては、埋め込み部分以外に形成される層間絶縁膜である二酸化シリコン膜の研磨速度も大きい場合には、層間絶縁膜ごと配線の厚みが薄くなるエロージョンが発生する。その結果、配線抵抗の増加やパターン密度等により抵抗のばらつきが生じるために、研磨される金属膜に対して二酸化シリコン膜の研磨速度が十分小さい特性が要求される。そこで、酸の解離により生ずる陰イオンにより二酸化シリコンの研磨速度を抑制することにより、研磨液の pH を  $pK_a - 0.5$  よりも大きくする方法が提唱されている。この技術は、例えば特許第 2 8 1 9 1 9 6 号公報に記載されている。

10

【 0 0 1 1 】

一方、配線の銅或いは銅合金等の下層には、層間絶縁膜中への銅拡散防止のためにバリア層として、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物等が形成される。したがって、銅或いは銅合金を埋め込む配線部分以外では、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、これらのバリア層導体膜は、銅或いは銅合金に比べ硬度が高いために、銅または銅合金用の研磨材料の組み合わせでは十分な CMP 速度が得られない場合が多い。そのような研磨液で、バリア層も連続して研磨しようとする、銅或いは銅合金部のディッシングが発生してしまう。そこで、銅或いは銅合金を研磨する第 1 工程と、バリア層導体を研磨する第 2 工程からなる 2 段研磨方法が検討されている。

20

【 0 0 1 2 】

銅或いは銅合金を研磨する第 1 工程と、バリア層を研磨する第 2 工程からなる 2 段研磨方法では、被研磨膜の硬度や化学的性質が異なり、また銅或いは銅合金の研磨速度を変える必要があるために、研磨液の pH、砥粒及び添加剤等の組成物について、かなり異なる性質のものが検討されている。

【 0 0 1 3 】

【 発明が解決しようとする課題 】

ディッシングやエロージョンの少ない良好な電気特性を有する埋め込み配線を形成するためには、銅合金等金属の研磨速度をエッチング速度に対し十分に大きくする必要がある。そのため、固体砥粒を含有した機械的研磨作用の大きい研磨液が用いられているが、機械的研磨作用の大きい研磨液では固体砥粒がパターン凹部にも作用するために、パターン凹部の研磨量も増加して最終的にディッシングが発生してしまう。また、被研磨基板全面について配線部以外の金属膜を除去するために、研磨速度が最も遅い部分に合わせて研磨時間を設定する必要がある。したがって、研磨が先に進行した部分についてはオーバー研磨を行うことになるが、オーバー研磨した部分ではディッシングが顕著に増加してしまうという問題があった。幅の広い金属配線部でのディッシング量が従来技術よりも小さい特性を有し、オーバー研磨した時のディッシングの増加量が従来技術よりも小さい金属用研磨液が望まれていた。

30

本発明は、幅の広い金属配線部でのディッシング量を従来技術よりも小さくすることを可能とし、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法を提供するものである。

40

【 0 0 1 4 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明の金属用研磨液は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水を含む研磨液であり、幅  $100\ \mu\text{m}$  の金属埋め込み配線と幅  $100\ \mu\text{m}$  の絶縁膜とを交互に形成するパターン或いは幅  $10 \sim 100\ \mu\text{m}$  の金属埋め込み配線と幅  $10 \sim 100\ \mu\text{m}$  の絶縁膜とを交互に形成するパターンにおいて、配線部に埋め込むために成膜した金属膜が絶縁膜上で除去されるまで研磨した時の配線部金属の両側絶縁膜層からのへこみ量（ディッシング量）が  $100\ \text{nm}$  以下である。

また、研磨開始から配線部に埋め込むために成膜した金属膜が絶縁膜上で除去されるまで

50

の所要時間（ターゲット研磨時間）の1.5倍の時間研磨した（50%オーバーポリッシュした）時の配線部金属の両側絶縁膜層からのへこみ量（ディッシング量）が、ターゲット研磨時間のディッシング量から50nmを超えて増加しない。

本発明で使用する水溶性ポリマとしては、重量平均分子量が500以上のものから選ばれた少なくとも1種が好ましい。

本発明で使用する水溶性ポリマとしては、多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル、ポリカルボン酸の塩、及びビニル系ポリマから選ばれる少なくとも1種が好ましい。

本発明で使用する酸化剤としては、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれた少なくとも一種が好ましい。

10

本発明で使用する酸化金属溶解剤としては、有機酸、有機酸エステル、有機酸のアンモニウム塩及び硫酸から選ばれる少なくとも一種が好ましい。

本発明で使用する保護膜形成剤は、金属表面に保護膜を形成するもので、保護膜形成剤としては、含窒素化合物及びその塩、メルカプタン、グルコ-ス及びセルロ-スから選ばれた少なくとも一種が好ましい。

本発明の金属用研磨液を用いて銅、銅合金及びそれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種の金属層を含む積層膜からなる金属膜を研磨する工程によって少なくとも金属膜の一部を除去することができる。

本発明の金属用研磨液を用いて、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、その他のタンタル化合物から選ばれた少なくとも1種の金属バリア層を含む積層膜からなる金属膜を研

20

磨する工程によって少なくとも金属膜の一部を除去することができる。本発明の金属用研磨液は、幅100μmの金属埋め込み配線と幅100μmの絶縁膜とを交互に形成するパターン或いは幅10~100μmの金属埋め込み配線と幅10~100μmの絶縁膜とを交互に形成するパターンにおいて、配線部に埋め込むために成膜した金属膜が絶縁膜上で除去されるまで研磨した時の配線部金属の両側絶縁膜層からのへこみ量（ディッシング量）が50nm以下である。

本発明の金属用研磨液は、幅100μmの金属埋め込み配線と幅100μmの絶縁膜とを交互に形成するパターン或いは幅10~100μmの金属埋め込み配線と幅10~100μmの絶縁膜とを交互に形成するパターンにおいて、研磨開始から配線部に埋め込むために成膜した金属膜が絶縁膜上で除去されるまでの所要時間（ターゲット研磨時間）の1.5倍の時間研磨した（50%オーバーポリッシュした）時の配線部金属の両側絶縁膜層からのへこみ量（ディッシング量）が、ターゲット研磨時間のディッシング量から30nmを超えて増加しない。

30

本発明の研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨することができる。

#### 【0015】

本発明では保護膜形成剤と水溶性ポリマを組み合わせることにより、幅の広い金属配線部におけるディッシング量及びオーバー研磨したときのディッシング増加量が小さい特性を発現する金属用研磨液を提供することができる。保護膜形成剤は銅とキレート錯体を生じやすいもの、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、ベンゾトリアゾ-ル等の含窒素化合物を用いるのが好ましい。これらの金属表面保護膜形成効果は極めて強く、例えば金属用研磨液中に0.5重量%以上を含ませると銅合金膜はエッチングはおろかCMPすらされなくなる。

40

#### 【0016】

これに対して本発明者らは、保護膜形成剤と水溶性ポリマを併用することにより、銅合金等の金属層の十分に低いエッチング速度を維持したまま高いCMP速度が得られることを見出した。しかもこのような研磨液を用いることにより、研磨液に固体砥粒を含ませなくとも実用的なCMP速度での研磨が可能になることを見出した。これは従来の固体砥粒の摩擦による削り取りの効果に対して研磨パッドの摩擦による削り取りが発現されたためと

50

考えられる。研磨布の摩擦による削り取りでは、パターン凹部との摩擦が非常に小さく、パターン凹部の研磨はほとんど進行しないことから、ディッシング量及びオーバー研磨した時のディッシング増加量が小さい特性が得られる。

【0017】

幅100 $\mu$ mの金属埋め込み配線と幅100 $\mu$ mの絶縁膜とを交互に形成するパターン或いは幅10～100 $\mu$ mの金属埋め込み配線と幅10～100 $\mu$ mの絶縁膜とを交互に形成するパターンにおいて、配線部に埋め込むために成膜した金属膜が絶縁膜上で除去されるまで研磨した時の配線部金属の両側絶縁膜層からのへこみ量(ディッシング量)が100nm以下であれば、適当な研磨液で2段目のバリア層の研磨を行うことにより、一般的に形成される100 $\mu$ m以下の幅の配線においてディッシングによる配線抵抗の増加がない良好な電気特性を得ることができる。この場合のディッシング量は50nm以下であることがより好ましい。

10

幅100 $\mu$ mの金属埋め込み配線と幅100 $\mu$ mの絶縁膜とを交互に形成するパターン或いは幅10～100 $\mu$ mの金属埋め込み配線と幅10～100 $\mu$ mの絶縁膜とを交互に形成するパターンにおいて、研磨開始から配線部に埋め込むために成膜した金属膜が絶縁膜上で除去されるまでの所要時間(ターゲット研磨時間)の1.5倍の時間研磨した(50%オーバーポリッシュした)時の配線部金属の両側絶縁膜層からのへこみ量(ディッシング量)が、ターゲット研磨時間のディッシング量から50nmを超えて増加しなければ、適当な研磨液で2段目のバリア層の研磨を行うことにより、ディッシングによる配線抵抗のばらつきがない良好な電気特性を得ることができる。この場合のディッシング増加量は30nm以下であることがより好ましい。

20

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明においては、表面に凹部を有する基板上に銅、銅合金(銅/クロム等)を含む金属膜を形成・充填する。この基板を本発明による金属用研磨液を用いてCMPすると、基板の凸部の金属膜が選択的にCMPされて、凹部に金属膜が残されて所望の導体パターンが得られる。本発明の金属用研磨液では、実質的に固体砥粒を含まなくとも良く、固体砥粒よりもはるかに機械的に柔らかい研磨布(パッド)との摩擦によってCMPが進むために、パターン凹部の研磨はほとんど進行しないためにディッシング量及びオーバー研磨した時のディッシング増加量が小さい特性が得られ、研磨傷も劇的に低減される。

30

本発明の金属用研磨液は、酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水を必須成分とする。固体砥粒は実質的に含まなくとも良い。

【0019】

金属の酸化剤としては、過酸化水素( $H_2O_2$ )、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられ、その中でも過酸化水素が特に好ましい。基板が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物などによる汚染は望ましくないため、不揮発成分を含まない酸化剤が望ましい。但し、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。但し、適用対象の基板が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

40

【0020】

酸化金属溶解剤は、水溶性のものが望ましく、有機酸、有機酸エステル、有機酸のアンモニウム塩及び硫酸から選ばれる少なくとも1種であると好ましい。以下の群から選ばれたものの水溶液が適している。ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコ-ル酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等、及びそれらの有機酸のアンモニウム塩等の塩、硫酸、硝酸、アンモニア、アンモニウム塩類、例えば過硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム等、クロム酸等

50

又はそれらの混合物等が挙げられる。これらの中ではギ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸が銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物から選ばれた少なくとも1種の金属層を含む積層膜に対して好適である。これらは保護膜形成剤とのバランスが得やすい点で好ましい。特に、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸については実用的なCMP速度を維持しつつ、エッチング速度を効果的に抑制できるという点で好ましい。

#### 【0021】

保護膜形成剤は、含窒素化合物及びその塩、メルカプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも1種であること好ましい。以下の群から選ばれたものが好適である。

アンモニア；ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピレンジアミン等のアルキルアミンや、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム及びキトサン等のアミン；

グリシン、L-アラニン、D-アラニン、L-2-アミノ酪酸、L-ノルバリン、L-バリン、L-ロイシン、L-ノルロイシン、L-イソロイシン、L-アロイソロイシン、L-フェニルアラニン、L-プロリン、サルコシン、L-オルニチン、L-リシン、タウリン、L-セリン、L-トレオニン、L-アロトレオニン、L-ホモセリン、L-チロシン、3,5-ジヨド-L-チロシン、(3,4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、L-チロキシン、4-ヒドロキシ-L-プロリン、L-システイン、L-メチオニン、L-エチオニン、L-ランチオニン、L-シスタチオニン、L-シスチン、L-システイン酸、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-L-シ

ステイン、4-アミノ酪酸、L-アスパラギン、L-グルタミン、アザセリン、L-アルギニン、L-カナバニン、L-シトルリン、D-ヒドロキシ-L-リシン、クレアチン、L-キヌレニン、L-ヒスチジン、1-メチル-L-ヒスチジン、3-メチル-L-ヒスチジン、エルゴチオネイン、L-トリプトファン、アクチノマイシンC1、アパミン、アングオテンシンI、アングオテンシンII及びアンチパイン等のアミノ酸；

ジチゾン、クブロイン(2,2'-ピキノリン)、ネオクブロイン(2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン)、パソクブロイン(2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン)及びキュペラゾン(ビスシクロヘキサノンオキサリルヒドラゾン)等のイミン；

ベンズイミダゾール-2-チオール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオプロピオン酸、2-[2-(ベンゾチアゾリル)チオブチル酸、2-メルカプトベンゾチアゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2,3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾール、4-メトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-ブトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-オクチルオキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、N-(1,2,3-ベンゾチアゾリル-1-メチル)-N-(1,2,4-トリアゾリル-1-メチル)-2-エチルヘキシルアミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾチアゾリル)メチル]ホスホン酸等のアゾール；

ノニルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、トリアジンチオール、トリアジンジチオール、トリアジントリチオール等のメルカプタン；及び

グルコース、セルロース等の糖類が挙げられる。その中でもキトサン、エチレンジアミンテトラ酢酸、L-トリプトファン、キュペラゾン、トリアジンジチオール、ベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシルベンゾトリアゾールブチルエステル、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾールが高いCMP速度と低いエッチング速度を両立する上で好ましい。

#### 【0022】

水溶性ポリマとしては、多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル、ポリカルボ

ン酸の塩、及びビニル系ポリマから選ばれた少なくとも1種であると好ましい。以下の群から選ばれたものが好適である。アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、寒天、カドラン及びプルラン等の多糖類；グリシンアンモニウム塩及びグリシンナトリウム塩等のアミノ酸塩；ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ(p-スチレンカルボン酸)、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びその塩；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマ等が挙げられる。但し、適用する基板が半導体集積回路用シリコン基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、酸もしくはそのアンモニウム塩が望ましい。基板がガラス基板等である場合はその限りではない。その中でもペクチン酸、寒天、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドン、それらのエステル及びそれらのアンモニウム塩が好ましい。

10

#### 【0023】

金属の酸化剤成分の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水の総量100gに対して、0.003~0.7molとすることが好ましく、0.03~0.5molとすることがより好ましく、0.2~0.3molとすることが特に好ましい。この配合量が、0.003mol未満では、金属の酸化が不十分でCMP速度が低く、0.7molを超えると、研磨面に荒れが生じる傾向がある。

20

#### 【0024】

本発明における酸化金属溶解剤成分の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水の総量100gに対して0.00001~0.005molとすることが好ましく、0.00005~0.0025molとすることがより好ましく、0.0005~0.0015molとすることが特に好ましい。この配合量が0.005molを超えると、エッチングの抑制が困難となる傾向がある。

#### 【0025】

保護膜形成剤の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水の総量100gに対して0.0001~0.05molとすることが好ましく0.0003~0.005molとすることがより好ましく、0.0005~0.0035molとすることが特に好ましい。この配合量が0.0001mol未満では、エッチングの抑制が困難となる傾向があり、0.05molを超えるとCMP速度が低くなってしまう傾向がある。

30

#### 【0026】

水溶性ポリマの配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水の総量100gに対して0.001~0.3重量%とすることが好ましく0.003~0.1重量%とすることがより好ましく0.01~0.08重量%とすることが特に好ましい。この配合量が0.001重量%未満では、エッチング抑制において保護膜形成剤との併用効果が現れない傾向があり0.3重量%を超えるとCMP速度が低下してしまう傾向がある。

40

水溶性ポリマの重量平均分子量は500以上とすることが好ましく、1500以上とすることがより好ましく5000以上とすることが特に好ましい。重量平均分子量の上限は特に規定するものではないが、溶解性の観点から500万以下である。重量平均分子量が500未満では高いCMP速度が発現しない傾向にある。本発明では、重量平均分子量が500以上である少なくとも1種以上の水溶性ポリマを用いることが好ましい。

#### 【0027】

本発明を適用する金属膜としては、銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物(以下銅合金という)から選ばれた少なくとも1種を含む積層膜であると好ましい。

50

## 【0028】

本発明を適用する金属膜としては、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、その他のタンタル化合物から選ばれた少なくとも1種の金属バリア層を含む積層膜であると好ましい。

## 【0029】

本発明の研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法である。研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダと研磨布（パッド）を貼り付けた（回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある）定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は基板が飛び出さないように200rpm以下の低回転が好ましい。被研磨膜を有する半導体基板の研磨布への押し付け圧力が9.8~98KPa（100~1000gf/cm<sup>2</sup>）であることが好ましく、CMP速度のウエハ面内均一性及びパターンの平坦性を満足するためには、9.8~49KPa（100~500gf/cm<sup>2</sup>）であることがより好ましい。研磨している間、研磨布には金属用研磨液をポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨布の表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。研磨終了後の半導体基板は、流水中でよく洗浄後、スピンドライ等を用いて半導体基板の上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。

## 【0030】

本発明は、固体砥粒なしで研磨布との摩擦によって銅合金等の金属膜のCMP平坦化が可能であるために、ディッシング量及びオーバー研磨したときのディッシング増加量が小さい特性が得られる金属用研磨液を提供することができる。また、2段研磨プロセスの銅合金等の1段目研磨において、バリア層や絶縁膜層がストッパーになることにより、研磨時間管理も容易に面内均一性に優れた研磨を実現することができる。その結果、ディッシング等による配線厚みの減少による電気特性のばらつきを低減することが可能である。また、固体砥粒を含有しないために研磨傷も劇的に低減される。

この金属用研磨液においては保護膜形成剤と水溶性ポリマを併用したことにより、エッチングは抑制するが研磨パッドによる摩擦に対しては金属表面保護膜として機能せずにCMPが進行すると推定される。一般にCMPにおいては研磨傷の発生の度合いは固体砥粒の粒径や粒径分布や形状に依存し、絶縁膜の削れによる膜厚減少（エロージョン）や平坦化効果の劣化はやはり固体砥粒の粒径や研磨パッドの物理的性質に依存し、金属膜特に銅膜表面にベンゾトリアゾール（BTA）を処理した場合、金属膜のディッシングは研磨布の硬さや研磨液の化学的性質に依存すると考えられる。すなわち、硬い固体砥粒はCMPの進行には必要ではあるが、CMPにおける平坦化効果やCMP面の完全性（研磨傷等の損傷がないこと）を向上させるためには望ましくない。平坦化効果は実際には固体砥粒よりも柔らかい研磨布の特性に依存していることが分かる。このことより、本発明では、固体砥粒が無くともCMPの進行を実現させたという点で銅合金のCMP、引いてはそれを用いた埋め込みパターンの形成に対しては極めて望ましいことが分かる。

## 【0031】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

（金属用研磨液の作製）

酸化金属溶解剤としてDL-リンゴ酸（試薬特級）0.15重量部に水69.6重量部を加えて溶解し、これに保護膜形成剤としてベンゾトリアゾール0.2重量部と水溶性ポリマ0.05重量部（固形分量）を加えた。最後に金属の酸化剤として過酸化水素水（試薬特級、30重量%水溶液）30.0重量部を加えて得られたものを金属用研磨液とした。

## 【0032】

実施例1~4及び比較例1~2では、表1に記した各種保護膜形成剤を用い、上記の金属

10

20

30

40

50

用研磨液を用いて、下記の研磨条件でCMPした。

(研磨条件)

基板：厚さ200nmのタンタル膜を形成したシリコン基板

厚さ1μmの二酸化シリコン膜を形成したシリコン基板

厚さ1μmの銅膜を形成したシリコン基板

配線溝深さ0.5μm/バリア層：タンタル膜厚50nm/銅膜厚1.0μmのパターン付き基板

研磨布：(IC1000(ロデ-ル社製))独立気泡を持つ発泡ポリウレタン樹脂

研磨圧力：20.6KPa(210g/cm<sup>2</sup>)

基板と研磨定盤との相対速度：36m/min(研磨品の評価)

CMP速度：各膜のCMP前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

エッチング速度：攪拌した金属用研磨液(25、攪拌100rpm)への浸漬前後の銅層膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

ディッシング量：二酸化シリコン中に深さ0.5μmの溝を形成して、公知のスパッタ法によってバリア層として厚さ50nmのタンタル膜を形成し、同様にスパッタ法により銅膜を1.0μm形成して公知の熱処理によって埋め込んだシリコン基板を基板として研磨を行った。銅の1段目研磨として、基板表面全面で二酸化シリコン上のバリア層タンタルがちょうど露出する時間(オーバー研磨0%)及びその1.5倍の時間(オーバー研磨50%)で研磨を行った。触針式段差計で配線金属部幅100μm、絶縁膜部幅100μmが交互に並んだストライプ状パターン部の表面形状から、絶縁膜部に対する配線金属部の膜減り量を求めた。

エロージョン量：上記ディッシング量評価用基板に形成された配線金属部幅4.5μm、絶縁膜部幅0.5μmが交互に並んだ総幅2.5mmのストライプ状パターン部の表面形状を触針式段差計により測定し、ストライプ状パターン周辺の絶縁膜フィールド部に対するパターン中央付近の絶縁膜部の膜減り量を求めた。

配線抵抗量：銅の1段目研磨後に、2段目研磨として研磨速度比の十分大きいTaバリア用スラリ(Ta/Cu>1、Ta/SiO<sub>2</sub>>50)によってTaバリア層を除去した後に、配線抵抗値の測定を行った。ディッシング量測定部の幅100μm銅配線パターンにおいて、配線長さ1mmの配線抵抗値を測定した。また、エロージョン量測定部の幅4.5μm銅配線パターンにおいて、配線長さ1mmの配線抵抗値を測定した。

【0033】

実施例1~4及び比較例1~2のCMPによる研磨速度、研磨速度比を表1に示した。また、ディッシング量とエロージョン量及びその増加量(オーバー研磨50%の場合のオーバー研磨0%からの増加量)を表2に、配線抵抗値を表3に示した。

【0034】

【表1】

10

20

30

(表1)

No.	保護膜 形成剤	水溶性 ポリマ (分子量)	CMP研磨速度 (nm/min)			研磨速度比		Cu エッチング 速度 (nm/min)
			Cu	Ta	SiO <sub>2</sub>	Cu/ Ta	Cu/ SiO <sub>2</sub>	
実施 例1	BTA	ペグノ酸 (50000)	161.0	0.1	0.05	1610	3210	1.0
実施 例2	BTA	ポリアクリル 酸 (25000)	321.0	0.2	0.05	1805	6420	0.9
実施 例3	BTA	ポリアクリル アミド (1500)	162.0	0.1	0.07	1620	2314	1.0
実施 例4	BTA	ポリビニル アルコール (60000)	136.0	0.1	0.08	1360	1688	0.9
比較 例1	BTA	なし	80.0	0.1	0.21	800	381	5.5
比較 例2	なし	なし	145.0	0.1	0.20	1450	725	60.6

10

20

【0035】

【表2】

(表2)

	研磨時間	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
		1	2	3	4	1	2
エッチング 量(nm)	オーハ-研 磨 0%	50	70	50	45	105	160
	オーハ-研 磨 50%	70 (20)*	100 (30)	70 (20)	65 (20)	165 (60)	230 (70)
エロージョン 量(nm)	オーハ-研 磨 0%	20	35	20	20	85	90
	オーハ-研 磨 50%	40 (20)*	65 (30)	45 (25)	40 (20)	135 (50)	145 (55)

30

40

【0036】

【表3】

(表3)

	研磨 時間	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
		1	2	3	4	1	2
ディッシング 評価部 100 μ m	オーハ <sup>+</sup> -研 磨 0%	0.360	0.376	0.362	0.356	0.410	0.476
	オーハ <sup>+</sup> -研 磨 50%	Ω	Ω	Ω	Ω	Ω	Ω
エロージョン 評価部 4.5 μ m	オーハ <sup>+</sup> -研 磨 0%	7.70	7.94	7.72	7.68	8.91	9.02
	オーハ <sup>+</sup> -研 磨 50%	Ω	Ω	Ω	Ω	Ω	Ω

10

## 【0037】

比較例1及び比較例2では、銅のタンタル及び二酸化シリコンに対する研磨速度比は大きい  
が、銅のエッチング速度が大きいために、特にディッシング特性及びそのオーバー研磨  
耐性が悪く、配線抵抗値が増加している。それに対し実施例1～4では、銅とタンタル（  
Cu/Ta）及び銅と二酸化シリコン膜との研磨速度比（Cu/SiO<sub>2</sub>）が十分大きく  
、銅のエッチング速度も十分小さいことにより、100 μm配線でのディッシング量が7  
0 nm以下であり、オーバー研磨50%時のディッシングの増加量が30 nm以下である  
。また、配線密度90%の4.5 μm配線でのエロージョン量が65 nm以下であり、オ  
ーバー研磨50%時のエロージョンの増加量が30 nm以下である。その結果、ディッシ  
ング及びエロージョン特性による配線抵抗値の増加が少ない。

20

## 【0038】

## 【発明の効果】

本発明の金属用研磨液は、幅の広い金属配線部でのディッシング量を従来技術よりも小さ  
くすることを可能とし、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用  
研磨液及びそれをを用いた研磨方法を提供することができる。

30

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

C 0 9 K 13/06

(72)発明者 寺崎 裕樹

茨城県つくば市和台4 8 日立化成工業株式会社 総合研究所内

(72)発明者 五十嵐 明子

茨城県つくば市和台4 8 日立化成工業株式会社 総合研究所内

審査官 紀本 孝

(56)参考文献 特開平11-195628(JP,A)

特開2000-290638(JP,A)

特開平08-083780(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

H01L 21/304

C09K 3/14

C09K 13/04

C09K 13/06