

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年8月9日 (09.08.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/088818 A1

(51) 国際特許分類:  
**H01L 21/304** (2006.01)

(74) 代理人: 萩 経夫, 外(HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萩特許事務所内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/051411

(22) 国際出願日: 2007年1月29日 (29.01.2007)

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, 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.

(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:  
60/763358 2006年1月31日 (31.01.2006) US  
11/488682 2006年7月19日 (19.07.2006) US

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): ジョナサン ウォーク (JONATHAN, Wolk) [US/US]; 06801 コネチカット州ベセル、ピーオーボックス 181、クラーク サークル 21、インターナショナルフェイスダイナミクスインコーポレーテッド内 Connecticut (US). ウォルター エー ウォーク ジュニア (WALTER, A Wolk Jr.) [US/US]; 06801 コネチカット州ベセル、ピーオーボックス 181、クラーク サークル 21、インターナショナルフェイスダイナミクスインコーポレーテッド内 Connecticut (US).

(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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイド」を参照。

(54) Title: POLISHING AGENT FOR COPPER-BASED METAL AND POLISHING METHOD

(54) 発明の名称: 銅系金属用研磨剤および研磨方法

(57) Abstract: Disclosed are a polishing agent for copper-based metals and a polishing method. Specifically disclosed is a polishing composition for copper-based metals, which comprises polishing particles, a borate, an oxidizing agent and water. Also specifically disclosed is a method for polishing a semiconductor substrate, which comprises a step for positioning a semiconductor substrate, a step for polishing the positioned semiconductor substrate with a first polishing composition containing polishing particles, ammonium borate, an oxidizing agent and water and having a pH of 6.5-9, and a step for further polishing the thus-polished semiconductor substrate with a second polishing composition containing polishing particles, potassium borate, an oxidizing agent and water and having a pH of 7-10.

(57) 要約: 【課題】銅系金属用研磨剤および研磨方法の提供。【解決手段】銅をベースとする金属の研磨組成物は研磨粒子、ホウ酸塩、酸化剤及び水を含む。半導体基板を研磨するための方法は、半導体基板を位置決めすること; 該位置決めされた半導体基板を、研磨粒子、ホウ酸アンモニウム、酸化剤及び水を含み、6.5ないし9のpHを有する第一の研磨組成物で研磨すること; 及び、該研磨された半導体基板を、研磨粒子、ホウ酸カリウム、酸化剤及び水を有し7ないし10のpHを有する第二の研磨粒子で更に研磨することを含む。

WO 2007/088818 A1

## 明細書

### 銅系金属用研磨剤および研磨方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、銅系金属用研磨剤および研磨方法に関する。

#### 関連出願への相互参照

この仮出願でない出願のクレームは、2006年1月31日に出願された米国仮出願第60/763,358号の利益を得る。該仮出願の開示は全てをここに参照として組み込まれている。

#### 背景技術

[0002] 半導体集積回路の、より高い集積化及びより高い性能に対する最近の傾向は、新規な精密加工技術の開発を必要としてきた。化学機械研磨(CMP)は開発が進められている精密加工技術の一つである。CMPは半導体集積回路の製造中にしばしば適用される。例えば、CMPは層間絶縁膜の平坦化、金属プラグの形成及びダマシンの形成及び多層の相互接続(配線)構造の形成において適用され得る。

[0003] 半導体集積回路の性能を改善するために、銅及び銅合金が相互接続構造として使用するための材料として考慮されてきた。銅及び銅合金は、例えば、アルミニウム合金とは異なり、ドライエッチングにより銅及び銅合金の精密加工を実施することは困難であるため、製造における困難性が存在する。ドライエッチングの代替案として、ダマシンプロセスが適用され得る。ダマシンプロセスにおいて、その上に形成された絶縁膜を有する半導体基板はエッチングされてトレンチ(溝)を形成する。銅又は銅合金の膜はトレンチを満たすために基板上に形成される。銅又は銅合金の膜は、トレンチの部分を除き、半導体基板中にダマシンが形成された相互接続構造を残すためにCMPにより除去される。

[0004] 典型的なCMP加工において、半導体ウェハーは、研磨盤に取り付けられた研磨パッドの反対側においてウェハーキャリア上に搭載される。研磨盤は所定の速度で回転される。ウェハーはその後、所定の圧力でプレスされて研磨パッドと接触し、所定の速度で回転される。研磨組成物又はスラリーは、液状化学品／研磨剤膜を作るた

めに、ウエハーと研磨パッドの間の接触面に供給される。研磨組成物はウエハー表面と研磨パッドの間で流動し、研磨組成物の化学成分は、ウエハー上の金属膜の表面を容易に研磨される種へ変換する。アルミニウム、セリウム又はジルコニウムのサブミクロンサイズの金属酸化物を含む研磨成分は、容易に研磨される種を摩耗する。

[0005] CMPに使用するための研磨組成物は、酸化剤、固体研磨粒子、溶剤及び保護膜形成剤のような種々の成分を含む。CMPが、金属膜を酸化してその表面上に金属酸化物を形成し、研磨粒子で該金属酸化物を摩耗することにより、金属膜のトポグラフィー特性を除去することが示唆されている。研磨パッドは実質的に平坦であるため、金属膜のトポグラフィー特性のみが研磨粒子により除去される—研磨パッドは金属膜中のトレーナーに到達しない。

[0006] CMP平坦化加工の終りに、蒸着された金属膜は、基板のエッチングされた表面と同一平面上になるように平坦化されるべきである。この構造は、金属がデバイスとトランジスターを接続する相互接続配線として機能することを可能にする。平坦で精密な表面は更に、複合集積回路の作成のために必要な相互接続構造の多層垂直集積化を可能とする。相互接続構造の多層垂直集積化は、CMP平坦化加工が完了した後に、正確なリソグラフィー／蒸着技術を遂行することにより達成される。もし平坦で精密な表面がCMP平坦化を遂行した後に達成されなかった場合、上述のリソグラフィー／蒸着技術は適切に遂行できず、そして相互接続構造の多層垂直集積化は達成できない。このことは、CMP平坦化の間の如何なる欠陥又は欠陥の組合せも多層集積構造が機能しなくなるか又は例えば、電圧に対する抵抗の増加により不十分に機能することを引き起こし得る。

[0007] CMP平坦化加工に一般的に付随する欠陥はトポグラフィー欠陥及び光点欠陥を含む。高度プロファイリング解析を用いて測定され得るトポグラフィー欠陥は、ディッシング(dishing)、エロージョン(erosion)及びシニング(thinning)を含む。ディッシングとは基板中のエッチング部分又はトレーナーからのダマシンの金属の不慮の除去である。ディッシングの問題は、互いに隣接する異なった薄膜が異なった速度で研磨されることに起因する。ダマシンプロセスにおいて、ディッシングは金属配線の中央のシニングとして言及される。ダマシンにおいてディッシングは伝導性を減少させ得るた

め、ディッシングの量をコントロールすることが重要である。ディッシングの量は、配線溝の広さ、研磨パッドの弾力性、スラリー特性、研磨条件及び過剰研磨の量に依存する。銅をベースとする金属のためのCMPの間、例えば、銅構造は平坦化され、続いてバルク銅が除去される。次に、過剰研磨工程は、銅が未だ除去されていない領域を処置するために達成され得る。そのような領域は研磨が均一に達成せず及び／又は蒸着銅の最初の厚さが均一でないために残り得る。スラリーが、例えば、タンタルバリア層を除去するよりも迅速に、スラリーが銅を除去するため、過剰研磨は結果として銅の“ディッシング”を生じ得る。

[0008] エロージョンとはダマシンの金属に隣接する基板部分の不慮の除去である。シニングとは要求される複合材料層よりも薄くなる、基板とダマシンの金属の双方の望ましくない除去である。レーザー又は光学欠陥解析を用いて観測し得る光点欠陥は、スクラッチング、しみ、残留粒子、残留金属、コロージョンを含む。スクラッチングとは研磨表面における削った溝又はこすった跡の形成である。しみとは不十分な表面仕上げを残した膜の不完全な酸化である。残留粒子とはCMP平坦化が完了した後の基板表面上に付着した細かな物体である。残留金属とは金属を埋め込まれるべきでない基板表面上に残存する金属粒子又は金属“パドル”を言及する。コロージョンは、孔食、濃いしみ又は基板のダマシン部分からの金属の剥離として明らかな金属膜の重度の酸化である。これらの欠陥の各々は、結果として得られるデバイスの電気特性及び接続性に悪影響を与える。

[0009] 上記で挙げられた種々の欠陥を避けると同時に、銅をベースとする金属のためのCMP平坦化加工に使用し得る研磨組成物を得るために、種々の試みがなされてきた。例えば、特開2004-006810号公報は、縮合リン酸又は縮合リン酸の塩、過酸化水素のような酸化剤、研磨粒子及びベンゾトリアゾールのような反応阻害剤を含む銅をベースとする金属のための研磨組成物を開示する。特開2004-103667号公報は、縮合リン酸、過ヨウ素酸塩、研磨粒子及び反応阻害剤を含む金属のための研磨組成物を開示する。国際公開第01/21724号パンフレットは、pHを3及び10の間に維持する緩衝剤と金属と反応する酸化剤を含む銅又はタンゲステンをベースとする金属のための研磨組成物を開示する。

[0010] 米国特許第6, 705, 926号明細書は、研磨剤、キャリア及びホウ酸又はその共役塩基の何れかを含む研磨組成物を開示する。米国特許第5, 575, 885号明細書は、アミノ酢酸及びアミド硫酸から選択される有機酸、酸化剤及び水を含む銅をベースとする金属のための研磨組成物を開示する。米国特許第5, 800, 577号明細書は、カルボン酸、酸化剤及び水を含む金属のための研磨組成物であって、該研磨組成物のpHがアルカリを用いて5ないし9に調整されるところの組成物を開示する。

特許文献1:特開2004-006810号公報

特許文献2:特開2004-103667号公報

特許文献3:国際公開第01/21724号パンフレット

特許文献4:米国特許第6, 705, 926号明細書

特許文献5:米国特許第5, 575, 885号明細書

特許文献6:米国特許第5, 800, 577号明細書

## 発明の開示

### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、

1. 銅をベースとする金属の研磨組成物であって、研磨粒子、ホウ酸塩、酸化剤及び水を含む組成物、
2. 前記研磨粒子は0. 02ないし0. 3  $\mu$  mの粒子径を有する酸化ジルコニウムを含み、及び前記研磨粒子は研磨組成物の総質量に対して0. 1ないし10質量%の量で研磨組成物中に存在する前記1. 記載の研磨組成物、
3. 前記ホウ酸塩は、二ホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、二ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、二ホウ酸アンモニウムと五ホウ酸アンモニウムの組み合わせ、四ホウ酸アンモニウムと五ホウ酸アンモニウムの組み合わせ、及び、二ホウ酸カリウムと五ホウ酸カリウムの組み合わせからなる群より選択され、前記ホウ酸塩は研磨組成物の総質量に対して0. 5ないし10質量%の量で研磨組成物中に存在する前記1. 記載の研磨組成物、
4. 前記酸化剤は過酸化水素を含み、前記酸化剤は研磨組成物の総質量に対して0. 05ないし5質量%の量で研磨組成物中に存在する前記1. 記載の研磨組成物、

5. 更に有機酸を含む前記1. 記載の研磨組成物、
6. 前記有機酸はクエン酸、リンゴ酸、ニコチン酸、グルコン酸、酒石酸及びこれらの混合物からなる群より選択され、前記有機酸は研磨組成物の総質量に対して0. 05ないし3質量%の量で研磨組成物中に存在する前記5. 記載の研磨組成物、
7. 更にアミノ酸を含む前記1. 記載の研磨組成物、
8. 前記アミノ酸は、グリシン、アラニン、イソロイシン、ロイシン、バリン及びこれらの混合物からなる群より選択され、前記アミノ酸は研磨組成物の総質量に対して0. 001ないし10質量%の量で研磨組成物中に存在する前記7. 記載の研磨組成物、
9. 更にピロリン酸塩を含む前記1. 記載の研磨組成物、
10. 前記ピロリン酸塩は、ピロリン酸アンモニウム、ピロリン酸カリウム及びこれらの混合物からなる群より選択され、前記ピロリン酸塩は研磨組成物の総質量に対して0. 5ないし10質量%の量で研磨組成物中に存在する前記9. 記載の研磨組成物、
11. 更にヨウ素酸塩を含む前記1. 記載の研磨組成物、
12. 前記ヨウ素酸塩は、ヨウ素酸アンモニウム、ヨウ素酸カリウム及びこれらの混合物からなる群より選択され、前記ヨウ素酸塩は研磨組成物の総質量に対して0. 5ないし10質量%の量で研磨組成物中に存在する前記11. 記載の研磨組成物、
13. 更に界面活性剤を含む前記1. 記載の研磨組成物、
14. 前記界面活性剤は、モノラウリン酸ソルビタン、モノパルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、モノオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン及びトリステアリン酸ソルビタンからなる群より選択される1種以上のソルビタン脂肪酸エステルを含み、前記界面活性剤は研磨組成物の総質量に対して0. 001ないし3質量%の量で研磨組成物中に存在する前記13. 記載の研磨組成物、
15. 更に有機分散剤を含む前記1. 記載の研磨組成物、
16. 前記有機分散剤は、セルロース、セルロース誘導体及びこれらの混合物からなる群より選択され、前記有機分散剤は研磨組成物の総質量に対して0. 2ないし3質量%の量で研磨組成物中に存在する前記15. 記載の研磨組成物。
17. 更に銅のための防錆剤を含む前記1. 記載の研磨組成物、
18. 前記銅のための防錆剤は、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体及び

これらの混合物からなる群より選択され、前記防錆剤は研磨組成物の総質量に対して0.0001ないし1質量%の量で研磨組成物中に存在する前記17. 記載の研磨組成物、

19. 更に防腐剤を含む前記1. 記載の研磨組成物、

20. 前記防腐剤は、ハロゲン化シアノアルキル化合物及びこれらの混合物からなる群より選択され、前記防腐剤は研磨組成物の総質量に対して0.001ないし3質量%の量で研磨組成物中に存在する前記19. 記載の研磨組成物、

21. ホウ酸塩がホウ酸アンモニウムであり、研磨組成物が6.5ないし9のpHを有し、該pHは研磨組成物への水酸化アンモニウムの添加により調整される前記1. 記載の研磨組成物、

22. 研磨組成物が7.5ないし8.5のpHを有する前記21. 記載の研磨組成物、

23. ホウ酸塩がホウ酸カリウムであり、研磨組成物が7ないし10のpHを有し、該pHは研磨組成物への水酸化カリウム又は水酸化アンモニウムの添加により調整される前記1. 記載の研磨組成物、

24. 研磨組成物が7.5ないし9.5のpHを有する前記23. 記載の研磨組成物、

25. 半導体基板を研磨する方法であつて、

半導体基板(該半導体基板の表面はその上に形成されたバリア層を有し、該バリア層はその上に形成された銅層を有する。)を位置決めすること、

前記位置決めされた半導体基板を第一の研磨組成物(該第一の研磨組成物は、研磨粒子、ホウ酸アンモニウム、酸化剤及び水を含み、該第一の研磨組成物は6.5ないし9のpHを有し、該pHは第一の研磨組成物への水酸化アンモニウムの添加により調整される。)で研磨すること、及び

前記研磨された半導体基板を第二の研磨組成物(該第二の研磨組成物は、研磨粒子、ホウ酸カリウム、酸化剤及び水を含み、該第二の研磨組成物は7ないし10のpHを有し、該pHは第二の研磨組成物への水酸化カリウム又は水酸化アンモニウムの添加により調整される。)で更に研磨すること、

を含む方法、

に関する。

## 要旨

種々の例示的な態様において、銅をベースとする金属の研磨組成物及び銅をベースとする金属の研磨加工方法が提供される。本発明の研磨組成物及び研磨加工方法は、公知の研磨組成物及び研磨加工方法に比して優れた耐欠損性を提供する。本発明の研磨組成物は、耐スクラッチング及び耐ディッシング特性を有する。特に、本発明の研磨組成物は、第一の研磨工程において銅層のディッシングを減少及び／又は防止することができ、第二の研磨工程においてバリア(例えば、タンタル)層のディッシングを減少及び／又は防止することができる。

[0012] 種々の例示的な態様において、銅をベースとする金属の研磨組成物は、研磨粒子、ホウ酸塩、酸化剤及び水を含む。

[0013] 種々の例示的な態様において、銅をベースとする金属の研磨組成物は、研磨粒子、ホウ酸アンモニウム、酸化剤及び水を含む。

その態様の幾つかにおいて、研磨組成物は6.5ないし9のpHを有し、該pHは研磨組成物への水酸化アンモニウムの添加により調整される。

[0014] 種々の例示的な態様において、銅をベースとする金属の研磨組成物は、研磨粒子、ホウ酸カリウム、酸化剤及び水を含む。

その態様の幾つかにおいて、研磨組成物は7ないし10のpHを有し、該pHは研磨組成物への水酸化カリウム又は水酸化アンモニウムの添加により調整される。

[0015] 種々の例示的な態様において、半導体基板を研磨するための方法は、半導体基板(該半導体基板の表面はその上に形成されたバリア層を有し、該バリア層はその上に形成された銅層を有する。)を位置決めすることを含む。例示的な方法は更に、前記位置決めされた半導体基板を第一の研磨組成物(該第一の研磨組成物は、研磨粒子、ホウ酸アンモニウム、酸化剤及び水を含み、該第一の研磨組成物は6.5ないし9のpHを有し、該pHは第一の研磨組成物への水酸化アンモニウムの添加により調整される。)で研磨することを含む。例示的な方法はまた、前記研磨された半導体基板を第二の研磨組成物(該第二の研磨組成物は、研磨粒子、ホウ酸カリウム、酸化剤及び水を含み、該第二の研磨組成物は7ないし10のpHを有し、該pHは第二の研磨組成物への水酸化カリウム又は水酸化アンモニウムの添加により調整される。)

で更に研磨することを含む。

- [0016] 本発明の種々の観点におけるこれらの及び他の任意の特徴及び可能な長所は、以下に示す本発明を実施する生成物及び方法の例示的な態様の詳細な説明中に記載されているか又はそれらの記載から自明である。
- [0017] 本発明並びにその他の観点および更なる特徴の更なる理解のために、以下の図面及び記載が参照される。

#### 図面の簡単な説明

- [0018] 本発明の例示的な態様は以下の図を参照して詳細に説明される：

#### 図面の簡単な説明

- [0019] [図1]図1は、CMPの結果であり得、本発明の例示的な研磨組成物の適用により減少及び／又は防止され得るディッシングの現象を示すパターン化されたウェハーの概略図の描写である。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0020] 態様の詳細な記載

種々の例示的な態様において、本発明は基板のCMPを行うための方法を対象とする。態様において、本発明の方法は、最小限の欠陥を有する均一で平坦な表面を得るために2以上の段階のCMP平坦化を行うことを含む。特に、そのような平坦な表面は、一連の相互接続構造(配線)として機能し、その上に垂直相互接続構造の更なる層が所望により形成され得る、絶縁及び伝導物質のパターン化された表面を含み得る。本発明の方法を用いてCMP平坦化が実施された後、機能するデバイスを得るために基板の更なる加工を成功裏に実行することが可能である。種々の例示的な態様において、異なる化学組成を有する異なった研磨組成物(又はスラリー)は、本発明の方法の2以上の段階のそれぞれにおいて使用される。

- [0021] 例示的な方法は、銅をベースとする金属のCMP、即ち、基材上に形成された銅又は銅種の膜を除去及び／又は平坦化するために行われるCMPを行うために適用可能である。特に、例示的な方法は、半導体基板上に形成されたバリア層上に形成された銅又は銅種の膜を除去及び／又は平坦化するために好適である。態様において、本発明の方法は、シリコン基板の絶縁層上に形成されたタンタル又は窒化タンタ

ルからなるバリア層上に形成された銅又は銅種の膜を平坦化するために使用され得る。

- [0022] 本発明の方法が適用され得る例示的な状況を以下に記載する。絶縁層を有する半導体基板は、例えばリソグラフィー技術を用いてパターン化され得、パターン化された基板はエッチングされ得る。エッチングの後、バリア層がエッチングされた基板上に形成され得る。バリア層の形成後、基板中のエッチングされた領域又はトレンチはその後、例えば、化学蒸着又は電気メッキにより銅で充填される。基板中のトレンチを銅で充填させるための公知技術の制限により、トレンチの充填に加えて、銅層が基板表面の全体にわたって形成される。銅層のトポグラフィーは銅の適用前の半導体基板のトポグラフィーに相当する。即ち、銅は、銅で充填された基板表面中の隣接のトレンチより高い段状構造で存在する。銅の段は、隣接の相互接続構造の上面に比して約4000ないし約10000オングストロームの高さを有する。
- [0023] 本発明の方法の種々の例示的な態様は、そのような基板の表面の平坦化により銅段を“除去”するために適用され得る。望ましくは、例示的な方法の遂行の後、基板の表面は平坦となり、該平坦な表面は、エッチングされてトレンチを形成した位置における相互接続構造の最上の表面とエッチングされなかつた位置における半導体基板の絶縁層の最上の表面を含む。半導体基板の研磨のための例示的な方法は、上記のようなバリア層と銅層を含む半導体基板を位置決めすること、位置決めされた半導体基板を第一の研磨組成物で研磨すること及び研磨された半導体基板を第二の研磨組成物で更に研磨すること、を含む。基板の位置決め及び研磨の機構は上記で議論したようにして遂行され得るか又は当業者によく知られた他の方法において遂行され得る。
- [0024] 慣用の銅をベースとする金属のCMP加工において、第一の研磨組成物は、最初に全ての銅膜を研磨除去し、バリア層及び形成された銅相互接続構造を露出させるために組成される。慣用の第一の研磨組成物は銅段の下に存在するバリア層を除去するためには組成されない。慣用の第二の研磨組成物は、相互接続構造の露出した銅を除去せずに第一の研磨組成物を用いる研磨の後露出したバリア層を除去するために組成される。慣用の銅をベースとする金属のCMP加工を使用して平坦な半

導体基板を得るためにには、第一の研磨組成物を用いる研磨は、相互接続構造の上面がバリア層の高さより低い高さを有し、バリア層の下の半導体基板の表面と共に平面となるときに停止しなければならない。従って、バリア層が第二の研磨組成物で除去されたとき、相互接続構造の上面は残存する半導体基板の表面と共に平面となる。第一の研磨組成物を用いた後のバリア層の高さと相互接続構造の高さ間のそのような正確な関係を得ることは、非常に困難である。

- [0025] 対照的に、本発明の種々の例示的な態様において、第一の研磨組成物は、段構造の大部分を研磨除去し、しかしながらバリア層上に及び相互接続構造の要求される最終上面に銅の薄層を残すために使用される。例えば、第一の研磨組成物を用いた研磨の後、バリア層上に及び相互接続構造の要求される最終上面に約2000オングストロームの厚さを有する銅の膜が残り得る。この結果を達成するために、本発明の第一の研磨組成物は特定の及び新規な組成を有する。
- [0026] 態様において、第一の研磨組成物を用いた研磨の後、第二の研磨組成物を用いて更なる研磨が開始される。例示的な第二の研磨組成物は、残存する銅の薄層を、下に存在するバリア層を除去する速度と実質的に同じか又は類似の速度において除去するために組成される。第二の研磨組成物を用いた研磨の後、相互接続構造の上面は、半導体基板の絶縁層の上面と実質的に共平面となる。この結果を達成するために、第一の研磨組成物と同様に、本発明の第二の研磨組成物は特定の及び新規な組成を有する。
- [0027] 本発明の例示的な研磨組成物のための可能な組成を以下に記載する。研磨組成物の組成を以下に全体的に議論するが、本発明の例示的な研磨方法を遂行する場合、第一の及び第二の研磨組成物は一般的に異なる組成を有するものと認識されるべきである。
- [0028] 種々の例示的な態様において、銅をベースとする金属の研磨組成物は、研磨粒子、ホウ酸塩、酸化剤及び溶媒を含み得る。種々の例示的な態様において、溶媒は水である。
- [0029] 例示的な研磨粒子は酸化ジルコニウム粒子を含み得る。態様において、研磨粒子は、例えば、0.02ないし0.3 μm、好ましくは0.02ないし0.2 μmの粒子径を有し

得る。研磨粒子は、研磨組成物の総質量に対して0. 1ないし10質量%、好ましくは0. 5ないし5質量%の量で研磨組成物中に存在する。

- [0030] 態様において、例示的な銅をベースとする金属の研磨組成物中に適用されるホウ酸塩は、例えば、二ホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、二ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム及びそれらの混合物を含み得る。例示的な混合物は、二ホウ酸アンモニウムと五ホウ酸アンモニウムの組み合わせ、四ホウ酸アンモニウムと五ホウ酸アンモニウムの組み合わせ及び／又は二ホウ酸カリウムと五ホウ酸カリウムの組み合わせを含み得る。例示的な銅をベースとする金属の研磨組成物において、ホウ酸塩は、研磨組成物の総質量に対して0. 5ないし10質量%の量で存在し得る。
- [0031] 銅をベースとする金属の研磨組成物中で使用するための例示的な酸化剤は過酸化水素を含み得る。種々の例示的な態様において、酸化剤は、研磨組成物の総質量に対して0. 05ないし5質量%、好ましくは0. 05ないし1質量%の量で研磨組成物中に存在し得る。
- [0032] 例示的な銅をベースとする金属の研磨組成物は更に、1種以上の有機酸を含み得る。態様において、例示的な銅をベースとする金属の研磨組成物中で使用するための有機酸は、クエン酸、リンゴ酸、ニコチン酸、グルコン酸、酒石酸及びこれらの混合物を含み得る。例示的な銅をベースとする金属の研磨組成物において、有機酸は、研磨組成物の総質量に対して0. 05ないし3質量%の量で存在し得る。
- [0033] 例示的な銅をベースとする金属の研磨組成物は更に、アミノ酸を含み得る。態様において、例示的な銅をベースとする金属の研磨組成物中で使用するためのアミノ酸は、グリシン、アラニン、イソロイシン、ロイシン、バリン及びこれらの混合物を含み得る。種々の例示的な態様において、アミノ酸は、銅をベースとする金属の研磨組成物の総質量に対して0. 001ないし10質量%の量で該研磨組成物中に存在し得る。
- [0034] 例示的な銅をベースとする金属の研磨組成物は更に、ピロリン酸塩を含み得る。態様において、銅をベースとする金属の研磨組成物中の使用に好適なピロリン酸塩は、ピロリン酸アンモニウム、ピロリン酸カリウム及びこれらの混合物を含み得る。ピロリン酸塩は、銅をベースとする金属の研磨組成物の総質量に対して0. 5ないし10質

量%の量で該研磨組成物中に存在し得る。

- [0035] 例示的な銅をベースとする金属の研磨組成物は更に、ヨウ素酸塩を含み得る。銅をベースとする金属の研磨組成物中に含むための例示的なヨウ素酸塩は、ヨウ素酸アンモニウム、ヨウ素酸カリウム及びこれらの混合物を含む。態様において、ヨウ素酸塩は、例示的な銅をベースとする金属の研磨組成物の総質量に対して0.5ないし10質量%の量で該研磨組成物中に存在し得る。
- [0036] 例示的な銅をベースとする金属の研磨組成物は更に、界面活性剤を含み得る。銅をベースとする金属の研磨組成物中に含まれ得る例示的な界面活性剤は、モノラウリン酸ソルビタン、モノパルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、モノオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン及びトリステアリン酸ソルビタン及びこれらの混合物のようなソルビタン脂肪酸エステルを含み得る。種々の例示的な態様において、界面活性剤は、銅をベースとする金属の研磨組成物の総質量に対して0.001ないし3質量%の量で該研磨組成物中に存在し得る。
- [0037] 種々の例示的な態様において、銅をベースとする金属の研磨組成物は更に、有機分散剤を含み得る。銅をベースとする金属の研磨組成物中に含むための例示的な有機分散剤は、セルロース、ヒドロキシアルキセルロースのようなセルロース誘導体及びこれらの混合物を含み得る。態様において、有機分散剤は、銅をベースとする金属の研磨組成物の総質量に対して0.2ないし3質量%の量で該研磨組成物中に存在し得る。
- [0038] 例示的な銅をベースとする金属の研磨組成物は更に、銅のための防錆剤を含み得る。例示的な銅のための防錆剤は、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体及びこれらの混合物を含み得る。種々の例示的な態様において、防錆剤は、銅をベースとする金属の研磨組成物の総質量に対して0.0001ないし1質量%、好ましくは0.0005ないし0.1質量%の量で該研磨組成物中に存在し得る。
- [0039] 例示的な銅をベースとする金属の研磨組成物は更に、防腐剤を含み得る。銅をベースとする金属の研磨組成物中に含むための例示的な防腐剤は、2-ジブロモ-2,4-ジシアノブタンのようなハロゲン化シアノアルキル化合物及びハロゲン化シアノアルキル化合物の混合物を含み得る。態様において、防腐剤は、銅をベースとする

金属の研磨組成物の総質量に対して0.001ないし3質量%の量で該研磨組成物中に存在し得る。

- [0040] 上述のように、半導体基板の研磨のための例示的な方法は、上述のようにバリア層及び銅層を含む半導体基板を位置決めすること、位置決めされた半導体基板を第一の研磨組成物で研磨すること及び研磨された半導体基板を第二の研磨組成物で更に研磨することを含み得る。本発明に従う第一の及び第二の研磨組成物はどちらも上述のような組成を有し得るが、本発明の例示的な研磨方法が遂行される場合、第一の及び第二の研磨組成物は通常、異なった組成を有する。種々の例示的な態様において、第一の研磨組成物は、研磨粒子、ホウ酸アンモニウム、酸化剤及び水を含み得る。第一の研磨組成物は、6.5ないし9、好ましくは7.5ないし8.5のpHを有し得る。種々の例示的な態様において、第一の研磨組成物のpHは、組成物への水酸化アンモニウムの添加により調整される。種々の例示的な態様において、第二の研磨組成物は、研磨粒子、ホウ酸カリウム、酸化剤及び水を含み得る。態様において、第二の研磨組成物は、7ないし10、好ましくは7.5ないし9.5のpHを有する。第二の研磨組成物のpHは、組成物への水酸化カリウム又は水酸化アンモニウムの添加により調整され得る。
- [0041] 第一及び第二の研磨組成物のための例示的な組成を以下に別々に記した。
- [0042] 種々の例示的な態様において、本発明に従う第一の研磨組成物は、組成物中の他の成分のための溶媒として水を含み得る。
- [0043] 種々の例示的な態様において、本発明に従う第一の研磨組成物は酸化剤を含み得る。例示的な第一の研磨組成物中で使用するための例示的な酸化剤は過酸化水素を含み得る。態様において、酸化剤は、第一の研磨組成物の総質量に対して0.05ないし5質量%、好ましくは0.05ないし1質量%の量で第一の研磨組成物中に存在し得る。第一の研磨組成物中の酸化剤の存在は、該研磨組成物と銅膜の反応を促進する。
- [0044] 種々の例示的な態様において、本発明に従う第一の研磨組成物はホウ酸塩を含み得る。態様において、第一の研磨組成物のホウ酸塩は、五ホウ酸アンモニウムと四ホウ酸アンモニウムの混合物を含み得る。態様において、五ホウ酸アンモニウム及び

四ホウ酸アンモニウムは5:1の又は約5:1(五ホウ酸アンモニウム:四ホウ酸アンモニウム)の質量比で第一の研磨組成物中に存在する。例示的な第一の研磨組成物中のホウ酸塩の存在は、第一の研磨組成物中に存在する研磨粒子による銅膜の効果的な除去を促進するために銅膜表面の銅種を変換する能力を溶液に与える。

- [0045] 種々の例示的な態様において、本発明に従う第一の研磨組成物はリン酸アンモニウム、フェニルホスホン酸及びそれらの誘導体を含み得る。例示的な第一の研磨組成物中のリン酸アンモニウムの存在は、第一の研磨組成物中に存在し得る有機成分に悪影響を与えることなく、該組成物と銅膜の反応性を改善する。
- [0046] 種々の例示的な態様において、本発明に従う第一の研磨組成物はモノラウリン酸ソルビタンを含み得る。本発明に従う第一の研磨組成物中のモノラウリン酸ソルビタンの存在は、第一の研磨組成物と銅膜の反応の減速を促進する。第一の研磨組成物中に存在し得る有機成分と組み合わせた場合、モノラウリン酸ソルビタンは研磨表面のスクラッチングを実質的に防止する働きをする。
- [0047] 種々の例示的な態様において、本発明に従う第一の研磨組成物は1種以上のアミノ酸を含み得る。第一の研磨組成物中のアミノ酸の存在は、第一の研磨組成物と銅膜の反応を減速する。第一の研磨組成物中に存在し得る有機成分と組み合わせた場合、アミノ酸は研磨表面のスクラッチングを実質的に防止する働きをする。
- [0048] 種々の例示的な態様において、本発明に従う第一の研磨組成物は有機成分を含み得る。態様において、有機成分は2-ジブロモ-2, 4-ジシアノブタンである。2-ジブロモ-2, 4-ジシアノブタンが、例示的な第一の研磨組成物中において、アミノ酸及び/又はモノラウリン酸ソルビタンと組み合わされた場合、該組み合せは、研磨表面のスクラッチングの実質的な防止を促進し得る。
- [0049] 種々の例示的な態様において、本発明に従う第一の研磨組成物はセルロース／水混合物を含み得る。セルロース／水混合物は、例示的な第一の研磨組成物中において、研磨パッドの表面上の研磨組成物中に存在する研磨粒子を均一に分配する働きをする。
- [0050] 種々の例示的な態様において、本発明に従う第一の研磨組成物は水酸化アンモニウムを含み得る。態様において、水酸化アンモニウムは、第一の研磨組成物の総

質量に対して0ないし0.25質量%の量で第一の研磨組成物中に存在し得る。

- [0051] 種々の例示的な態様において、本発明に従う第一の研磨組成物はベンゾトリアゾールと水の混合物を含み得る。態様において、ベンゾトリアゾールと水の混合物は、第一の研磨組成物の総質量に対して0.0001ないし1質量%、好ましくは0.0005ないし0.1質量%の量で第一の研磨組成物中に存在し得る。例示的な第一の研磨組成物中に存在する場合、ベンゾトリアゾール／水混合物は、研磨の間のしみを防止する働きをする。加えて、第一の研磨組成物中に存在し得る有機成分と組み合わされた場合、ベンゾトリアゾール／水混合物は、研磨表面のスクラッチングを実質的に防止する働きをする。
- [0052] 種々の例示的な態様において、本発明に従う第二の研磨組成物は、該組成物中の他の成分のための溶媒として水を含み得る。
- [0053] 種々の例示的な態様において、本発明に従う第二の研磨組成物は酸化剤を含み得る。態様において、酸化剤は過酸化水素を含み得る。酸化剤は、第二の研磨組成物の総質量に対して0.05ないし5質量%、好ましくは0.05ないし1質量%の量で第二の研磨組成物中に存在し得る。第二の研磨組成物中の酸化剤の存在は、研磨組成物と銅膜の反応を促進する。
- [0054] 種々の例示的な態様において、本発明に従う第二の研磨組成物はピロリン酸カリウムを含み得る。例示的な第二の研磨組成物中のピロリン酸カリウムの存在は、研磨組成物と銅膜及び半導体基板上の銅膜の真下に形成されたバリア層の両方との反応を促進する。
- [0055] 種々の例示的な態様において、本発明に従う第二の研磨組成物は五ホウ酸カリウムを含み得る。第二の研磨組成物中に存在する場合、五ホウ酸カリウムは、第二の研磨組成物とバリア層の反応を促進すると同時に、第二の研磨組成物と銅膜の反応をコントロールする働きをする。五ホウ酸カリウムの存在は、また、第二の研磨組成物が銅膜及びバリア層の下に存在する誘電膜と反応するのを防止する。
- [0056] 種々の例示的な態様において、本発明に従う第二の研磨組成物はヨウ素酸カリウムを含み得る。例示的な第二の研磨組成物中に存在する場合、ヨウ素酸カリウムは、第二の研磨組成物とバリア層の反応性を増加する働きをする。

- [0057] 種々の例示的な態様において、本発明に従う第二の研磨組成物はラウラミノプロピオン酸とモノラウリン酸ソルビタンの混合物を含み得る。態様において、ラウラミノプロピオニン酸とモノラウリン酸ソルビタンの混合物は2:1の又は約2:1(ラウラミノプロピオニン酸:モノラウリン酸ソルビタン)の質量比におけるラウラミノプロピオニン酸とモノラウリン酸ソルビタンを含み得る。例示的な第二の研磨組成物中に存在する場合、ラウラミノプロピオニン酸とモノラウリン酸ソルビタンの混合物は、第二の研磨組成物による実質的に同一速度の銅膜とバリア層の除去を促進する働きをする。
- [0058] 種々の例示的な態様において、本発明に従う第二の研磨組成物は1種以上のアミノ酸を含み得る。例示的な第二の研磨組成物中に存在する場合、アミノ酸は第二の研磨組成物と銅膜の反応性を制御する働きをし、銅のしみによる欠陥の可能性を実質的に減少させる。
- [0059] 種々の例示的な態様において、本発明に従う第二の研磨組成物は2-ジブロモ-2, 4-ジシアノブタンを含み得る。第二の研磨組成物中に存在し得るアミノ酸及び/又はラウラミノプロピオニン酸とモノラウリン酸ソルビタンの混合物と組み合わせた場合、該2-ジブロモ-2, 4-ジシアノブタン、アミノ酸及びラウラミノプロピオニン酸とモノラウリン酸ソルビタンの混合物の組み合わせは、研磨表面のスクラッチングを実質的に防止する働きをする。
- [0060] 種々の例示的な態様において、本発明に従う第二の研磨組成物はセルロース／水混合物を含み得る。例示的な第二の研磨組成物中に存在する場合、セルロース／水混合物は、研磨パッドの表面上の第二の研磨組成物中の研磨粒子を均一に分配する働きをする。
- [0061] 種々の例示的な態様において、本発明に従う第二の研磨組成物は水酸化カリウム又は水酸化アンモニウムを含み得る。態様において、水酸化カリウム又は水酸化アンモニウムは、第二の研磨組成物の総質量に対して0ないし0. 25質量%の量で第二の研磨組成物中に存在し得る。例示的な第二の研磨組成物中に使用される水酸化カリウム又は水酸化アンモニウムの量は、バリア層の特定の化学組成に基づくバリア層が除去される速度を調整するために変更され得る。
- [0062] 種々の例示的な態様において、本発明に従う第二の研磨組成物はベンゾトリアジ

ールと水の混合物を含み得る。態様において、ベンゾトリアゾールと水の混合物は、第二の研磨組成物の総質量に対して0.0001ないし1質量%、好ましくは0.0005ないし0.1質量%の量で第二の研磨組成物中に存在し得る。例示的な第二の研磨組成物中に存在する場合、ベンゾトリアゾール／水混合物は、研磨の間のしみを防止する働きをする。加えて、第二の研磨組成物中に存在し得る有機成分と組み合わされた場合、ベンゾトリアゾール／水混合物は、研磨表面のスクラッチングを実質的に防止する働きをする。

[0063] 第一の及び第二の研磨組成物が上記されたが、上記の組成物が、既存の研磨組成物を改善するための添加剤組成物としてパック又は処方され得るものと認識されるべきである。即ち、上記の組成物は、上記のように第一の及び第二の研磨組成物を得るために及び／又は上記の方法を遂行するために、例えば、研磨グルへ添加され得る添加剤組成物として研磨粒子無しでパック又は処方され得る。

### 実施例

[0064] 本発明は以下に示す実施例により説明されるが、該実施例は単に説明を目的とする。

[0065] 本発明に従う第一の及び第二の銅をベースとする金属の研磨組成物の効果を実証するために、多くの実施例及び比較例が製造され試験された。

[0066] 添加剤組成物は、3枚羽根の混合プロペラを備えたベンチトップ(bench-top)混合機を使用する3000mLのHDPE混合容器中で添加剤成分を混合することにより、2500gバッチで製造された。添加剤成分のそれぞれの量は下記の表に示す。添加剤組成物の製造に続いて、添加剤組成物と過酸化水素水をジルコニアゾルへ添加することにより研磨組成物を製造した。研磨成分のそれぞれの量を以下の組成表中に示した。

[0067] 組成表中において、T-Maz28はモノラウリン酸ソルビタンであり、CellusizeQP-300はヒドロキシエチルセルロースであり、BTAはベンゾトリアゾールであり、Tektamer38ADは1,2-ジブロモ-2,4-ジシアノブタンである。Z-Solは、ジルコニアゾルであり、BET法により決定された43nmの一次粒子径、レーザー回折法により決定された102nmの二次粒子径及びレーザー散乱法により決定された125nmの二次

粒子径を有する。

Z-Solは20質量%の酸化ジルコニウムを含む。

#### [0068] 実施例1

[表1]

添加剤

成分	質量%
五ホウ酸アンモニウム 8 H <sub>2</sub> O	3. 855
二ホウ酸アンモニウム 4 H <sub>2</sub> O	0. 771
水	95. 374

[表2]

研磨組成物

成分	質量部
添加剤	80
Z-Sol	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	0.50
研磨組成物の pH	8.08

#### [0069] 実施例2

[表3]

添加剤

成分	質量%
五ホウ酸アンモニウム 8 H <sub>2</sub> O	3. 855
二ホウ酸アンモニウム 4 H <sub>2</sub> O	0. 771
クエン酸	0. 925
水	94. 449

[表4]

## 研磨組成物

成分	質量部
添加剤	80
Z-SO <sub>4</sub>	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	0.50
研磨組成物のpH	6.53

[0070] 実施例3

[表5]

## 添加剤

成分	質量%
五ホウ酸アンモニウム8H <sub>2</sub> O	3.855
二ホウ酸アンモニウム4H <sub>2</sub> O	0.771
セリン	0.925
水	94.449

[表6]

## 研磨組成物

成分	質量部
添加剤	80
Z-SO <sub>4</sub>	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	0.50
研磨組成物のpH	7.92

[0071] 実施例4

[表7]

## 添加剤

成分	質量%
五ホウ酸アンモニウム 8 H <sub>2</sub> O	3. 855
二ホウ酸アンモニウム 4 H <sub>2</sub> O	0. 771
リン酸モノアンモニウム	0. 2
水	95. 174

[表8]

## 研磨組成物

成分	質量部
添加剤	80
Z-SOL	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	0.50
研磨組成物の pH	7.86

[0072] 実施例5

[表9]

## 添加剤

成分	質量%
五ホウ酸アンモニウム 8 H <sub>2</sub> O	3. 855
二ホウ酸アンモニウム 4 H <sub>2</sub> O	0. 771
T-Maz 28	0. 385
Cellusize QP-300 (4%水溶液)	15. 4
BTA (1%水溶液)	0. 1136
水	79. 4754

[表10]

## 研磨組成物

成分	質量部
添加剤	80
Z-SO <sub>4</sub>	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	0.50
研磨組成物のpH	7.99

[0073] 実施例6

[表11]

## 添加剤

成分	質量%
五ホウ酸アンモニウム8H <sub>2</sub> O	3.855
二ホウ酸アンモニウム4H <sub>2</sub> O	0.771
クエン酸	0.925
グリシン	1.156
T-Maz 28	0.385
Cellusize QP-300 (4%水溶液)	15.4
BTA (1%水溶液)	0.1136
水	77.3024

[表12]

## 研磨組成物

成分	質量部
添加剤	80
Z-SO <sub>4</sub>	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	0.50
研磨組成物のpH	6.51

[0074] 実施例7

[表13]

## 添加剤

成分	質量%
五ホウ酸アンモニウム 8 H <sub>2</sub> O	2.04
水	97.96

[表14]

## 研磨組成物

成分	質量部
添加剤	90
Z-SO <sub>4</sub>	10
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	1.40
研磨組成物のpH	8.01

[0075] 実施例8

[表15]

## 添加剤

成分	質量%
五ホウ酸アンモニウム 8 H <sub>2</sub> O	2.04
グリシン	2.04
水	95.92

[表16]

## 研磨組成物

成分	質量部
添加剤	90
Z-SO <sub>4</sub>	10
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	1.40
研磨組成物のpH	7.92

[0076] 実施例9

[表17]

## 添加剤

成分	質量%
五ホウ酸アンモニウム 8 H <sub>2</sub> O	2.04
アラニン	2.04
水	95.92

[表18]

## 研磨組成物

成分	質量部
添加剤	90
Z-SO <sub>4</sub>	10
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	1.40
研磨組成物のpH	8.01

[0077] 実施例10

[表19]

## 添加剤

成分	質量%
五ホウ酸アンモニウム 8 H <sub>2</sub> O	2.04
セリン	2.04
水	95.92

[表20]

## 研磨組成物

成分	質量部
添加剤	90
Z-SO <sub>4</sub>	10
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	1.40
研磨組成物のpH	7.89

[0078] 実施例11

[表21]

添加剤

成分	質量%
五ホウ酸アンモニウム 8 H <sub>2</sub> O	2. 04
ピロリン酸四カリウム	3. 4
水	94. 56

[表22]

研磨組成物

成分	質量部
添加剤	90
Z-SOI	10
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	1. 40
研磨組成物の pH	8. 74

[0079] 実施例12

[表23]

添加剤

成分	質量%
五ホウ酸アンモニウム 8 H <sub>2</sub> O	2. 04
ヨウ素酸カリウム	2. 04
水	95. 92

[表24]

## 研磨組成物

成分	質量部
添加剤	90
Z-SOI	10
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	1.40
研磨組成物のpH	8.09

[0080] 実施例13

[表25]

## 添加剤

成分	質量%
五ホウ酸アンモニウム8H <sub>2</sub> O	2.04
T-Maz 28	0.01
Cellusize QP-300 (4%水溶液)	13.6
BTA (1%水溶液)	2.5
水	81.85

[表26]

## 研磨組成物

成分	質量部
添加剤	90
Z-SOI	10
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	1.40
研磨組成物のpH	8.09

[0081] 実施例14

[表27]

## 添加剤

成分	質量%
五ホウ酸アンモニウム 8 H <sub>2</sub> O	2.04
グリシン	2.04
T-Maz 28	0.01
Cellusize QP-300 (4%水溶液)	13.6
Tektamer 38AD	0.081
BTA (1%水溶液)	2.5
水	79.729

[表28]

## 研磨組成物

成分	質量部
添加剤	80
Z-SOI	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	1.40
研磨組成物の pH	7.96

[0082] 実施例15

[表29]

## 添加剤

成分	質量%
五ホウ酸アンモニウム 8 H <sub>2</sub> O	3.855
クエン酸	0.925
水	95.22

[表30]

## 研磨組成物

成分	質量部
添加剤	80
Z-SO <sub>4</sub>	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	0.50
研磨組成物のpH	7.5

[0083] 実施例16

[表31]

## 添加剤

成分	質量%
五ホウ酸アンモニウム8H <sub>2</sub> O	3.855
二ホウ酸アンモニウム4H <sub>2</sub> O	0.771
クエン酸	0.925
水	94.449

[表32]

## 研磨組成物

成分	質量部
添加剤	80
Z-SO <sub>4</sub>	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	0.50
研磨組成物のpH	6.57

[0084] 実施例17

[表33]

## 添加剤

成分	質量%
二ホウ酸アンモニウム4H <sub>2</sub> O	0.771
グリシン	2.04
水	97.189

[表34]

## 研磨組成物

成分	質量部
添加剤	9 0
Z-SO <sub>4</sub>	1 0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	1. 4 0
研磨組成物のpH	8. 7 8

[0085] 実施例18

[表35]

## 添加剤

成分	質量%
二ホウ酸アンモニウム4H <sub>2</sub> O	0. 771
五ホウ酸アンモニウム8H <sub>2</sub> O	2. 04
グリシン	2. 04
水	95. 149

[表36]

## 研磨組成物

成分	質量部
添加剤	9 0
Z-SO <sub>4</sub>	1 0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	1. 4 0
研磨組成物のpH	8. 4 0

[0086] 比較例1

[表37]

## 添加剤

成分	質量%
クエン酸	1
グリシン	1
水	98

[表38]

## 研磨組成物

成分	質量部
添加剤	80
Z-SO <sub>4</sub>	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	0.50
研磨組成物のpH	2.87

[0087] 比較例2

[表39]

## 添加剤

成分	質量%
グリシン	1
ピロリン酸四カリウム	3
水	96

[表40]

## 研磨組成物

成分	質量部
添加剤	80
Z-SO <sub>4</sub>	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	0.50
研磨組成物のpH	9.16

[0088] 比較例3

[表41]

## 添加剤

成分	質量%
グリシン	2. 0 4
T-Maz 28	0. 0 1
Cellusize QP-300 (4 %水溶液)	13. 6
Tektamer 38AD	0. 0 8 1
BTA (1 %水溶液)	2. 5
水	81. 769

[表42]

## 研磨組成物

成分	質量部
添加剤	80
Z-SO <sub>4</sub>	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	0. 50
研磨組成物のpH	4. 66

[0089] 上記の表中に記載されたそれぞれのスラリー組成物は少なくとも1つの試験ウェハーを研磨するために使用された(銅ブランケット試験ウェハー及び/又は銅パターン試験ウェハー)。研磨は50rpmのテーブル速度及び50rpmのキャリア速度で3psiの圧力下で研磨機を用いて行われた。20秒間の条件サイクルを125 μのディスクを用いて行った。続けて10秒脱チャック水洗浄サイクルを行った。100mL/分のスラリー流速が適用された。ブランケット試験ウェハーは、単回の研磨サイクルに付された。パターン試験ウェハーは、単回又は2回の研磨サイクルに付された。

[0090] それぞれの組成物について遂行された試験は以下の結果の表中で観ることができる。ブランケット試験ウェハーは、それぞれのスラリー組成の銅除去速度を決定するために評価された。除去速度の評価は、ブランケット試験ウェハーに研磨サイクルを遂行し、研磨サイクルの前後双方のブランケット試験ウェハーの銅層の厚さを測定することにより行われた(例えば、シートレジスタンスマーターを用いて)。銅層の厚さに

おける差異が測定され、測定値から銅除去速度が決定された。研磨サイクルを遂行した後、プランケット試験ウェハーはまた、しみが評価された。しみの評価は、無反射領域、混濁領域等のような表面の異常の主観的な視覚検査を含む。

[0091] 第一の研磨サイクルの後、パターン試験ウェハーは同様に、銅除去量及び銅除去速度を決定するために評価され、しみの検査が実施された。パターン試験ウェハーはまた、第一の研磨サイクル後のディッシングの量を決定するために評価された。ディッシングはCMP間の金属相互接続前駆体からの金属(例えば、銅)の過度の不要な除去として言及される。金属の過度の除去は、結果として相互接続構造中に不要な窪みを生じる。ディッシングは、結果として生じる半導体構造(例えば、集積回路)の電気特性に悪影響を与えるため望ましくない。図1は、第一の研磨工程及び第二の研磨工程後にディッシングが生じたパターン化されたウェハーの概略図を示す。パターン化されたウェハー1は、シリコン基板16、エッチングされたトレチを含むシリコン基板16上に形成されたシリコンオキシド層14、シリコンオキシド層14上に形成されたタンタルバリア層12及びタンタルバリア層12上に形成された銅層10を含む。シリコンオキシド層14中のエッチングされたトレチは、該トレチが幅xを有し、トレチと分離した残存するシリコンオキシド部分が幅wを有するように形成される。第一の研磨工程後のディッシングは、望ましくは第一の研磨工程後に平坦である銅層10中に形成される深さyを有する窪みにより例示される。第二の研磨工程後のディッシングは、シリコンオキシド層14の最上面より下のパターン化されたウェハー中に広がる深さzを有する窪みにより例示される。望ましくは、第二の研磨工程後、シリコンオキシド層14の最上面と銅層10の最上面は共平面となる。

[0092] パターン試験ウェハーのディッシングは、パターン試験ウェハーの中心、中間及び端における $100 \mu m$ 線のディッシングを測定(例えば、表面形状測定装置を用いて)することにより評価された。幾つかの実施例において、パターン試験ウェハーのディッシングは第二の研磨サイクル後に再度評価された。平坦化効率がまた評価された。平坦化効率は、高低を有するパターン試験ウェハー上の領域と高低を有さないパターン試験ウェハー上の領域との間の銅除去速度を比較することにより評価された。平坦化効率は、以下の式:

平坦化効率=段の高さの減少／除去された厚さ

で表わされる。

段の高さの減少は、高低を有するパターン試験ウェハー上の領域と高低を有さないパターン試験ウェハー上の領域との間の銅層の厚さにおける差異（“段”）が研磨により減少する量として言及される。除去された厚さは、高低を有さないパターン試験ウェハー上の領域における銅層の厚さが研磨により減少する量として言及される。理想的には、平坦化効率は可能な限り1に近づき、そうすると銅層は高低を含む及び含まない領域上に平坦な表面を有する。平坦化効率値は理論的には1を超えないが、平坦化比を計算するために使用されるパラメーターを測定するために使用される機器の分解能から結果として生じる不正確さにより、1よりも大きな平坦化比が得られ得る（例えば、以下の実施例6参照）。

[0093] 評価結果を以下の表中に示した。

[表43]

実施例	ブランケット Cu除去速度 (Å/分)	ブランケット Cuの しみ	パターン化ウ エ第一 の研磨Cu 除去(Å)	パターン化ウエ ハ第一 の研磨 Cu除去速度 (Å/分)	パターン化ウ エ第一 の研磨の しみ	パターン化ウ エ第一の 研磨のディ ッシング(Å)	平坦化 効率	パターン化ウ エ第二の 研磨のディ ッシング(Å)
E1	5900	無	4950	6600	無	1205	0.77	--
E2	5850	無	4650	6200	無	1107	0.84	--
E3	6100	無	5025	6032	無	1341	0.73	--
E4	6075	無	5060	6075	無	1285	0.73	--
E5	1925	無	4975	2297	無	450	0.91	--
E6	900	無	4800	1200	無	105	1.02	--
E7	225	無	--	--	--	--	--	--
E8	12925	無	--	--	--	--	--	--
E9	4525	無	--	--	--	--	--	--
E10	7950	無	--	--	--	--	--	--
E11	4800	無	--	--	--	--	--	--
E12	380	無	--	--	--	--	--	--
E13	350	無	--	--	--	--	--	--
E14	1150	無	2500	1250	無	300	--	250
E15	7616	無	5100	6800	無	1500	0.69	--
E16	5966	無	5000	5555	無	1072	0.79	--
E17	15300	無	--	--	--	--	--	--
E18	15400	無	--	--	--	--	--	--
CE1	1283	無	--	1488	無	1500	0.77	--
CE2	6233	有	--	5433	有	1137	0.77	--
CE3	600	無	1800	2300	無	300	--	1000

[0094] 上記の実施例は、本発明に従う第一の及び第二の研磨組成物が銅をベースとする金属のCMPを実施するために効果的であることを実証する。実施例は、本発明に従う第一の及び第二の研磨組成物の種々の成分が、結果として生じる組成物の性能を最適化するために調整し得ることを更に説明する。同様に、実施例14と比較例3の比較は、ディッシングの明らかな減少が慣用の研磨組成物に比して本発明に従う研磨組成物により達成されることを説明する(CE3の“パターン化ウエハー第二の研磨ディッシング”は1000Å、一方、E14は250Å)。この減少は本発明に従う研磨組成

物中にホウ酸塩が存在し、及び慣用の組成物中にそのようなホウ酸塩が存在しないことに起因し得る。

[0095] 本発明は、上記で列記された例示的な態様に関連して記載されているが、公知であるか又は現在予見できないか若しくは予測し得ないかにかかわらず、種々の代替物、改変物、変形物、改善物及び／又は実質的等価物と一緒にになってこの技術分野で少なくとも通常の知識を有する者に明白となるであろう。従って、上記で示されたような本発明の例示的な態様は、説明するためのものであり、限定的なものでない。種々の変形は本発明の精神及び範囲から外れることなくなされ得る。従って、本発明は、全ての公知のもの又は後に開発される代替物、改変物、変形物、改善物及び／又は実質的等価物を包含することを意図する。

## 請求の範囲

- [1] 銅をベースとする金属の研磨組成物であって、研磨粒子、ホウ酸塩、酸化剤及び水を含む組成物。
- [2] 前記研磨粒子は0.02ないし0.3 $\mu$ mの粒子径を有する酸化ジルコニウムを含み、及び前記研磨粒子は研磨組成物の総質量に対して0.1ないし10質量%の量で研磨組成物中に存在する請求項1記載の研磨組成物。
- [3] 前記ホウ酸塩は、二ホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、二ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、二ホウ酸アンモニウムと五ホウ酸アンモニウムの組み合わせ、四ホウ酸アンモニウムと五ホウ酸アンモニウムの組み合わせ、及び、二ホウ酸カリウムと五ホウ酸カリウムの組み合わせからなる群より選択され、前記ホウ酸塩は研磨組成物の総質量に対して0.5ないし10質量%の量で研磨組成物中に存在する請求項1記載の研磨組成物。
- [4] 前記酸化剤は過酸化水素を含み、前記酸化剤は研磨組成物の総質量に対して0.05ないし5質量%の量で研磨組成物中に存在する請求項1記載の研磨組成物。
- [5] 更に有機酸を含む請求項1記載の研磨組成物。
- [6] 前記有機酸はクエン酸、リンゴ酸、ニコチン酸、グルコン酸、酒石酸及びこれらの混合物からなる群より選択され、前記有機酸は研磨組成物の総質量に対して0.05ないし3質量%の量で研磨組成物中に存在する請求項5記載の研磨組成物。
- [7] 更にアミノ酸を含む請求項1記載の研磨組成物。
- [8] 前記アミノ酸は、グリシン、アラニン、イソロイシン、ロイシン、バリン及びこれらの混合物からなる群より選択され、前記アミノ酸は研磨組成物の総質量に対して0.001ないし10質量%の量で研磨組成物中に存在する請求項7記載の研磨組成物。
- [9] 更にピロリン酸塩を含む請求項1記載の研磨組成物。
- [10] 前記ピロリン酸塩は、ピロリン酸アンモニウム、ピロリン酸カリウム及びこれらの混合物からなる群より選択され、前記ピロリン酸塩は研磨組成物の総質量に対して0.5ないし10質量%の量で研磨組成物中に存在する請求項9記載の研磨組成物。
- [11] 更にヨウ素酸塩を含む請求項1記載の研磨組成物。
- [12] 前記ヨウ素酸塩は、ヨウ素酸アンモニウム、ヨウ素酸カリウム及びこれらの混合物から

なる群より選択され、前記ヨウ素酸塩は研磨組成物の総質量に対して0.5ないし10質量%の量で研磨組成物中に存在する請求項11記載の研磨組成物。

- [13] 更に界面活性剤を含む請求項1記載の研磨組成物。
- [14] 前記界面活性剤は、モノラウリン酸ソルビタン、モノパルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、モノオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン及びトリステアリン酸ソルビタンからなる群より選択される1種以上のソルビタン脂肪酸エステルを含み、前記界面活性剤は研磨組成物の総質量に対して0.001ないし3質量%の量で研磨組成物中に存在する請求項13記載の研磨組成物。
- [15] 更に有機分散剤を含む請求項1記載の研磨組成物。
- [16] 前記有機分散剤は、セルロース、セルロース誘導体及びこれらの混合物からなる群より選択され、前記有機分散剤は研磨組成物の総質量に対して0.2ないし3質量%の量で研磨組成物中に存在する請求項15記載の研磨組成物。
- [17] 更に銅のための防錆剤を含む請求項1記載の研磨組成物。
- [18] 前記銅のための防錆剤は、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体及びこれらの混合物からなる群より選択され、前記防錆剤は研磨組成物の総質量に対して0.001ないし1質量%の量で研磨組成物中に存在する請求項17記載の研磨組成物。
- [19] 更に防腐剤を含む請求項1記載の研磨組成物。
- [20] 前記防腐剤は、ハロゲン化シアノアルキル化合物及びこれらの混合物からなる群より選択され、前記防腐剤は研磨組成物の総質量に対して0.001ないし3質量%の量で研磨組成物中に存在する請求項19記載の研磨組成物。
- [21] ホウ酸塩がホウ酸アンモニウムであり、研磨組成物が6.5ないし9のpHを有し、該pHは研磨組成物への水酸化アンモニウムの添加により調整される請求項1記載の研磨組成物。
- [22] 研磨組成物が7.5ないし8.5のpHを有する請求項21記載の研磨組成物。
- [23] ホウ酸塩がホウ酸カリウムであり、研磨組成物が7ないし10のpHを有し、該pHは研磨組成物への水酸化カリウム又は水酸化アンモニウムの添加により調整される請求項1記載の研磨組成物。
- [24] 研磨組成物が7.5ないし9.5のpHを有する請求項23記載の研磨組成物。

[25] 半導体基板を研磨する方法であって、

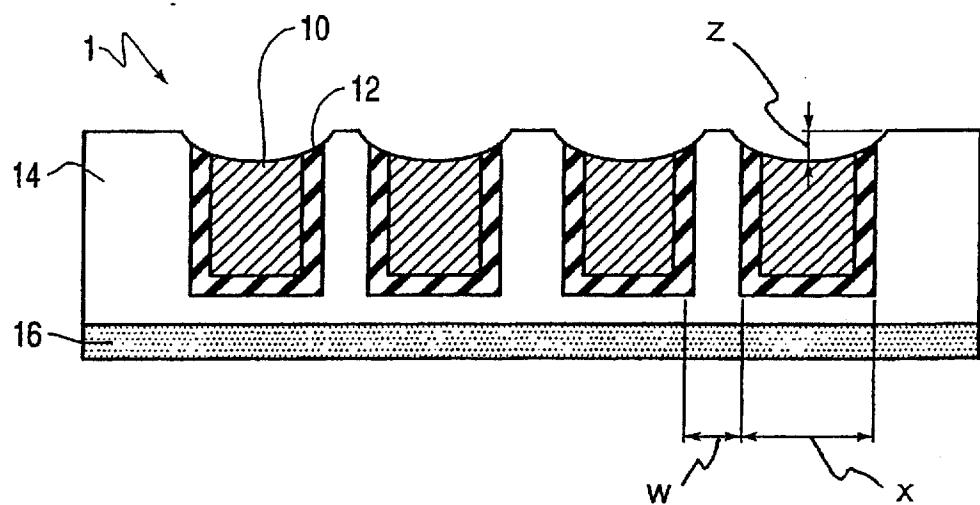
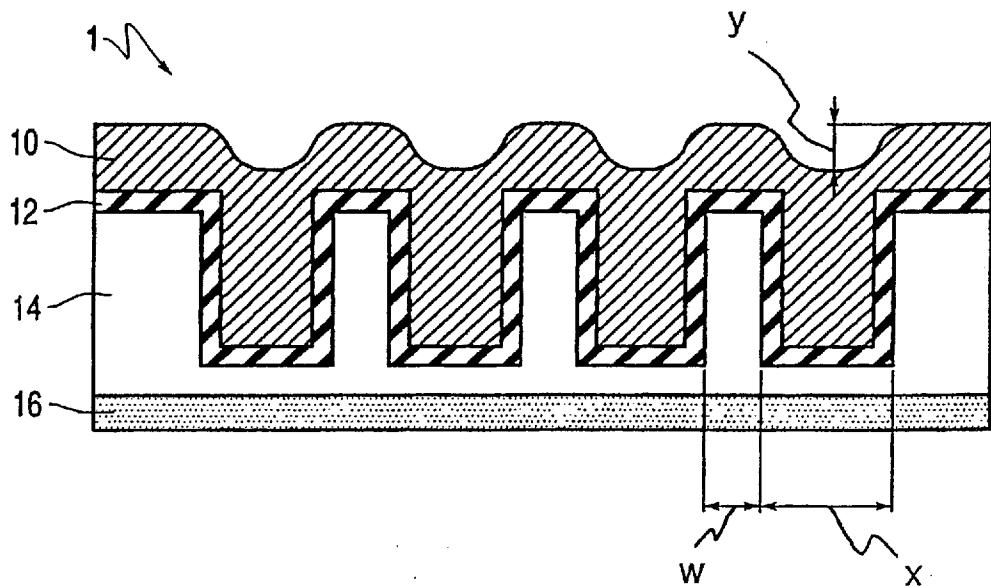
半導体基板(該半導体基板の表面はその上に形成されたバリア層を有し、該バリア層はその上に形成された銅層を有する。)を位置決めすること、

前記位置決めされた半導体基板を第一の研磨組成物(該第一の研磨組成物は、研磨粒子、ホウ酸アンモニウム、酸化剤及び水を含み、該第一の研磨組成物は6. 5ないし9のpHを有し、該pHは第一の研磨組成物への水酸化アンモニウムの添加により調整される。)で研磨すること、及び

前記研磨された半導体基板を第二の研磨組成物(該第二の研磨組成物は、研磨粒子、ホウ酸カリウム、酸化剤及び水を含み、該第二の研磨組成物は7ないし10のpHを有し、該pHは第二の研磨組成物への水酸化カリウム又は水酸化アンモニウムの添加により調整される。)で更に研磨すること、

を含む方法。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/051411

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*H01L21/304 (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*

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 1996-2007  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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 A	JP 2002-43259 A (Asahi Kasei Corp.), 08 February, 2002 (08.02.02), Par. Nos. [0012], [0018] to [0019] (Family: none)	1-24 25
X A	JP 2001-110761 A (Tokuyama Corp.), 20 April, 2001 (20.04.01), Claims; Par. Nos. [0021], [0030] (Family: none)	1-24 25
X A	JP 2004-231748 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 August, 2004 (19.08.04), Claims; Par. No. [0052] (Family: none)	1-24 25

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
*23 April, 2007 (23.04.07)*

Date of mailing of the international search report  
*01 May, 2007 (01.05.07)*

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 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

## 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

## 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	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007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	JP 2002-43259 A (旭化成株式会社) 2002.02.08, 【0012】 , 【0018】	1-24
A	-【0019】 (ファミリーなし)	25
X	JP 2001-110761 A (株式会社トクヤマ) 2001.04.20, 【特許請求の範囲】 , 【0021】 , 【0030】 (ファミリーなし)	1-24
A		25
X	JP 2004-231748 A (富士写真フィルム株式会社) 2004.08.19, 【特許請求の範囲】 , 【0052】 (ファミリーなし)	1-24
A		25

□ 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

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「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
- 「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)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「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
- 「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
- 「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
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 23.04.2007	国際調査報告の発送日 01.05.2007
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) 小野田 達志 電話番号 03-3581-1101 内線 3364 3P 3117