

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-150341

(P2007-150341A)

(43) 公開日 平成19年6月14日(2007.6.14)

| (51) Int. Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|--------------------------------|-----------------------|-------------|
| HO 1 L 21/304 (2006.01) | HO 1 L 21/304 6 2 2 D | 3 C O 5 8 |
| B 2 4 B 37/00 (2006.01) | B 2 4 B 37/00 H | |
| CO 9 K 3/14 (2006.01) | CO 9 K 3/14 5 5 O D | |
| | CO 9 K 3/14 5 5 O Z | |

審査請求 有 請求項の数 21 O L (全 19 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2007-8250 (P2007-8250) | (71) 出願人 | 500397411 |
| (22) 出願日 | 平成19年1月17日 (2007. 1. 17) | | キャボット マイクロエレクトロニクス |
| (62) 分割の表示 | 特願2000-536803 (P2000-536803) | | コーポレーション |
| 原出願日 | 平成11年3月18日 (1999. 3. 18) | | アメリカ合衆国, イリノイ 60504, |
| (31) 優先権主張番号 | 09/040, 630 | | オーロラ, ノース コモンズ ドライブ |
| (32) 優先日 | 平成10年3月18日 (1998. 3. 18) | (74) 代理人 | 870 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | 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】 鋼基材に有益な化学機械的研磨スラリー

(57) 【要約】

【課題】再現可能で許容できる速度で、金属を有する基材を研磨することができる化学機械的研磨スラリーと、そのスラリーを使用して基材を研磨する方法を提供すること。

【解決手段】酸化剤、錯化剤、研磨材、及び随意の界面活性剤を含有する化学機械的研磨スラリー、並びに化学機械的研磨スラリーを使用して、銅合金、チタン、窒化チタン、タンタル、及び窒化タンタルを含む層を基材から除去する方法。このスラリーは、別個のフィルム形成剤を含有しない。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

研磨材、

少なくとも 1 種の酸化剤、及び

クエン酸、乳酸、酒石酸、マロン酸、コハク酸、シュウ酸、アミノ酸、それらの塩、及びそれらの混合物を含む化合物の群より選択される約 0.1 ~ 5.0 wt % の錯化剤、を含有する化学機械的研磨スラリーであって、pH が約 5 ~ 約 9 であり、フィルム形成剤を含有しない、化学機械的研磨スラリー。

【請求項 2】

前記錯化剤が酒石酸である、請求項 1 に記載の化学機械的研磨スラリー。

10

【請求項 3】

前記酒石酸が 0.5 ~ 約 3.0 wt % の量で存在する、請求項 2 に記載の化学機械的研磨スラリー。

【請求項 4】

前記酸化剤が、還元したときにヒドロキシルラジカルを形成する化合物である、請求項 1 に記載の化学機械的研磨スラリー。

【請求項 5】

前記酸化剤が、過酸化水素、過酸化水素尿素、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 4 に記載の化学機械的研磨スラリー。

【請求項 6】

前記過酸化水素が、約 0.3 ~ 約 1.7 wt % の量で存在する、請求項 5 に記載の化学機械的研磨スラリー。

20

【請求項 7】

研磨材、

過酸化水素、過酸化水素尿素、及びそれらの混合物からなる群より選択される酸化剤、及び

酒石酸、

を含有する化学機械的研磨スラリーであって、pH が 5 ~ 9 であり、フィルム形成剤を含有しない、化学機械的研磨スラリー。

【請求項 8】

前記酸化剤が過酸化水素である、請求項 7 に記載の化学機械的研磨スラリー。

30

【請求項 9】

前記酸化剤が過酸化水素尿素である、請求項 7 に記載の化学機械的研磨スラリー。

【請求項 10】

前記酒石酸が、約 0.5 ~ 約 3.0 wt % の量で前記スラリー中に存在する、請求項 7 に記載の化学機械的研磨スラリー。

【請求項 11】

前記研磨材が少なくとも 1 種の金属酸化物である、請求項 7 に記載の化学機械的研磨スラリー。

【請求項 12】

前記金属酸化物研磨材が、アルミナ、セリア、ゲルマニア、シリカ、チタニア、ジルコニア、及びそれらの混合物を含む群より選択される、請求項 11 に記載の化学機械的研磨スラリー。

40

【請求項 13】

前記研磨材が金属酸化物の水性分散体である、請求項 7 に記載の化学機械的研磨スラリー。

【請求項 14】

前記金属酸化物研磨材が、サイズ分布が約 1.0 μm 未満で平均結合体直径が約 0.4 μm 未満の金属酸化物結合体からなっている、請求項 11 に記載の化学機械的研磨スラリー。

50

【請求項 15】

前記金属酸化物研磨材が、一次粒子直径が $0.4\ \mu\text{m}$ 未満で表面積が約 $10\ \text{m}^2/\text{g}$ ～約 $250\ \text{m}^2/\text{g}$ の分離した個々の金属酸化物球体からなっている、請求項 11 に記載の化学機械的研磨スラリー。

【請求項 16】

前記研磨材の表面積が約 $5\ \text{m}^2/\text{g}$ ～約 $430\ \text{m}^2/\text{g}$ である、請求項 7 に記載の化学機械的研磨スラリー。

【請求項 17】

前記研磨材の表面積が約 $30\ \text{m}^2/\text{g}$ ～約 $170\ \text{m}^2/\text{g}$ である、請求項 7 に記載の化学機械的研磨スラリー。

10

【請求項 18】

前記研磨材が、沈降研磨材又はフュームド研磨材からなる群より選択される、請求項 7 に記載の化学機械的研磨スラリー。

【請求項 19】

約 1.0 ～約 $15.0\ \text{wt}\%$ のアルミナ研磨材、
約 1.0 ～約 $12.0\ \text{wt}\%$ の過酸化水素、及び
約 0.5 ～約 $3.0\ \text{wt}\%$ の酒石酸、
を含有する化学機械的研磨スラリーであって、この組成物の pH が約 5 ～約 9 に調節されており、フィルム形成剤を含有しない、化学機械的研磨スラリー。

【請求項 20】

少なくとも1種の界面活性剤を含有する、請求項 19 に記載の化学機械的研磨スラリー。

20

【請求項 21】

(a) 約 1.0 ～約 $15.0\ \text{wt}\%$ の研磨材、約 0.3 ～約 $17.0\ \text{wt}\%$ の酸化剤、
約 0.1 ～約 $5.0\ \text{wt}\%$ の少なくとも1種の錯化剤、及び脱イオン水を混合して、フィルム形成剤を含有しない化学機械的研磨スラリーをもたらす工程、
(b) 前記スラリーの pH を約 5 ～約 9 に調節する工程、
(c) 前記化学機械的研磨スラリーを基材に適用する工程、及び
(d) パッドを前記基材と接触させ、前記基材に対してこのパッドを動かすことによって、前記基材から金属層の少なくとも一部を除去する工程、
を含む、少なくとも1つの金属層を有する基材を研磨する方法。

30

【請求項 22】

前記基材が銅合金含有層を有する、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

前記基材が、チタン及び窒化チタンの層を更に有し、このチタン及び窒化チタンの層の少なくとも一部を工程(c)において除去する、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 24】

前記化学機械的研磨スラリーを、前記パッドに適用してから、このパッドを前記基材と接触させる、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 25】

前記酸化剤が、過酸化水素、過酸化水素尿素、又はそれらの混合物である、請求項 21 に記載の方法。

40

【請求項 26】

前記錯化剤が酒石酸である、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 27】

前記化学機械的研磨スラリーの pH が、約 5.0 ～約 9.0 である、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 28】

前記研磨材が金属酸化物である、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 29】

50

前記金属酸化物研磨材が、アルミナ、セリア、ゲルマニア、シリカ、チタニア、ジルコニア、及びそれらの混合物を含む群より選択される、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】

前記研磨材が金属酸化物の水性分散体である、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 31】

前記金属酸化物研磨材が、沈降アルミナ、フュームドアルミナ、沈降シリカ、フュームドシリカ、及びそれらの混合物からなる群より選択される、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 32】

(a) 約 1.0 ~ 約 15.0 wt % のアルミナ、約 1.0 ~ 約 12.0 wt % の過酸化水素、約 0.5 ~ 約 3.0 wt % の酒石酸、及び脱イオン水を混合して、チタンに対する銅合金の研磨選択性 [Cu:Ti] が約 4.0 未満である化学機械的研磨スラリーをもたらすこと、

10

(b) 前記化学機械的研磨スラリーの pH を約 5.0 ~ 約 9.0 に調節すること、

(c) 前記化学機械的研磨スラリーを基材に適用すること、及び

(d) パッドを前記基材と接触させ、前記基材に対してこのパッドを動かすことによつて、銅合金層の少なくとも一部、チタン層の少なくとも一部、及び窒化チタン層の少なくとも一部を除去すること、

を含む、銅合金層、チタン層及び窒化チタン層を有する基材を研磨する方法。

【請求項 33】

(a) 錯化剤を保持する第 1 の容器、

20

(b) 酸化剤を保持する第 2 の容器、並びに

(c) 前記第 1 の容器、前記第 1 の容器、及び第 3 の容器からなる群より選択される容器に装填された研磨材、

を有する、化学機械的研磨スラリーを調製するのに有益な複数容器設備。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、錯化剤、少なくとも 1 種の酸化剤、及び少なくとも 1 種の研磨材を含む化学機械的研磨スラリーに関する。このスラリーは、フィルム形成剤を含まないことが重要である。酸化剤及び錯化剤のタイプ及び量を選択して研磨を最大化しつつ、基材表面の不動態層の深さを最小化する。本発明の化学機械的研磨スラリーは、半導体製造に関わる薄いフィルム及び金属化層を研磨するのに有益である。より特に、本発明は 3 成分化学機械的研磨スラリーに関し、これは特に、層又はフィルムのうちの 1 つが銅又は銅含有合金を有する複数の金属層及び薄いフィルムを研磨するように配合されている。

30

【背景技術】

【0002】

集積回路は、シリコン基材に作られた数百万のアクティブなデバイスを有する。初めは互いに隔離されているこのアクティブなデバイスを相互接続して、機能回路及びコンポーネントを作る。これらのデバイスは、既知の多層相互接続を使用して相互に接続する。相互接続構造は通常、第 1 の金属化層、相互接続層、第 2 の金属化層、並びに場合によっては第 3 及び続く金属化層を有する。層間誘電体、例えばドーブされた又はされていない二酸化ケイ素 (SiO₂) を使用して、シリコン基材又はウェルの異なる金属化層を電氣的に絶縁する。異なる相互接続層間の電気接続は、金属化バイアを使用して行う。ここで参照して本明細書の記載に含める米国特許第 4,789,648 号明細書は、複数金属化層と絶縁フィルム中の金属化バイアを調製する方法を開示している。同様な様式で、金属接触を使用して、ウェルに作られたデバイスと相互接続層の間の電氣的接続を形成する。金属バイア及び接触は様々な金属及び合金で満たすことができる。これらの金属又は合金としては、チタン (Ti)、窒化チタン (TiN)、タンタル (Ta)、アルミニウム銅 (Al-Cu)、アルミニウムシリコン (Al-Si)、銅 (Cu)、タングステン (W)、及びそれらの組み合わせを挙げることができる。金属バイア及び接触は一般に接着層

40

50

、例えば窒化チタン (TiN) 及び / 又はチタン (Ti) を使用して、金属層を SiO₂ 基材に付着させる。接触層においては、接着層は拡散バリアーとして機能して、充填された金属と SiO₂ とが反応することを防ぐ。

【0003】

半導体製造プロセスにおいては、金属バイア又は接触はブランケット金属堆積、そして化学機械的研磨 (CMP) 工程によって製造する。典型的なプロセスにおいては、バイアホールは、層間誘電体 (ILD) を通すようにしてエッチングして、相互接続ライン又は半導体基材に達するようにする。次に、薄い付着層、例えば窒化チタン及び / 又はチタンを、典型的に ILD 上に作り、エッチングしたバイアホールに入れる。そして、金属フィルムを、付着層にブランケット堆積させ、バイアホールに入れる。堆積は、ブランケット堆積金属でバイアホールが満たされるまで継続する。最後に、化学機械的研磨 (CMP) によって過剰な金属を除去し、金属バイアを作る。バイアの製造及び / 又は CMP の方法は、米国特許第 4, 671, 851 号、同第 4, 910, 155 号、及び同第 4, 944, 836 号明細書で開示されている。

10

【0004】

典型的な化学機械的研磨プロセスにおいては、基材を回転研磨パッドに直接に接触させて配置する。キャリアーは、基材の背面に圧力を加える。研磨工程の間に、パッド及びテーブルを回転させつつ、基材の背面に向かう下向きの力を維持する。一般に「スラリー」として言及される研磨材及び化学的に反応性の溶液を、研磨の間にパッドに適用する。研磨されるフィルムとの化学反応によって、スラリーは研磨工程を開始する。基材に対するパッドの相対的な回転運動によって、スラリーがウェハー / パッド界面に提供されて、研磨工程が促進される。絶縁体上の所望のフィルムが除去されるまで、研磨をこの様式で継続する。スラリー組成は、CMP 工程において重要な要素である。酸化剤、研磨材、及び他の有益な添加剤に選択に依存して、研磨スラリーを調節して、表面の不完全部分、欠陥、腐食、及び浸食を最少にしながら、所望の速度で金属層に効果的な研磨を提供することができる。更に、研磨スラリーを使用して、最近の集積回路技術で使用される他の薄いフィルム材料、例えばチタン、窒化チタン等への、制御された研磨の選択性を提供することができる。

20

【0005】

典型的な CMP 研磨スラリーは、酸化水性媒体に懸濁される研磨材料、例えばシリカ又はアルミナを含有する。例えば、Yu 等の米国特許第 5, 244, 534 号明細書は、アルミナ、過酸化水素、及びカリウム又はアンモニウム水酸化物のいずれかを含有するスラリーは、チタンを予想可能な速度で除去するのに有益であり、下側の絶縁層をほとんど除去しないことを報告している。Yu 等の米国特許第 5, 209, 816 号明細書は、過塩素酸、過酸化水素、及び固体研磨材料を水性媒体中に保持するスラリーは、アルミニウムを研磨するのに有益であることを開示している。Cadien 等の米国特許第 5, 340, 370 号明細書は、約 0.1 M のフェリシアン化カリウム、約 5 wt % のシリカ、及び酢酸カリウムを含有するタングステン研磨スラリーを開示している。酢酸を加えて、pH を約 3.5 に緩和している。

30

【0006】

Beyer 等の米国特許第 4, 789, 648 号明細書は、硫酸、硝酸、及び酢酸、並びに脱イオン水と組み合わせたアルミナ研磨材を使用するスラリー組成物を開示している。米国特許第 5, 391, 258 号及び同第 5, 476, 606 号明細書は、金属及びシリカの複合材料を研磨するスラリーを開示している。これは水性媒体、研磨粒子、及びシリカ除去の速度を制御するアニオンを含んでいる。CMP の用途に使用する他の研磨スラリーは、Neville 等の米国特許第 5, 527, 423 号、Yu 等の米国特許第 5, 354, 490 号、Medellin の米国特許第 5, 157, 876 号、Medellin の米国特許第 5, 137, 544 号、及び Cote 等の米国特許第 4, 956, 313 号明細書で説明されている。

40

【0007】

50

金属表面をスラリーで研磨することができる他の様々な機構が、従来技術で開示されている。金属表面は、スラリーを使用して、表面フィルムを形成せずに、研磨することができる。ここでは、金属粒子の機械的な除去及びスラリー中へのそれらの溶解によって処理が進行する。そのような機構では、化学溶解速度は、湿式エッチングを避けるのに十分に小さいべきである。しかしながら比較的好ましい機構は、金属表面と、スラリーの1又は複数の成分、例えば錯化剤及び/又はフィルム形成剤との反応によって、薄い研磨可能層が連続的に形成される機構である。この薄い研磨可能層はその後、機械的な作用によって制御された様式で除去する。機械的な研磨候処理が停止した後では、薄い不動態フィルムが表面上に残り、湿式エッチング工程を制御する。化学機械的研磨処理の制御は、CMPスラリー研磨がこのタイプの機構を採用する場合にかなりより容易である。

10

【0008】

銅CMPスラリーの開発の成果は、文献で開示されている。R P I e f f o r t (J . M . S t e i g e r w a l d 等、E l e c t r o c h e m i c a l P o t e n t i a l M e a s u r e m e n t s d u r i n g t h e C h e m i c a l - M e c h a n i c a l P o l i s h i n g o f C o p p e r T h i n F i l m s , M a t . R e s . S o c . S y m p . 3 3 7 , 1 3 3 (1 9 9 4)) は、アンモニウム化合物(アンモニウム硝酸塩、塩化物、水酸化物)、硝酸、及びアルミナ研磨材の使用に注目している。2nm/分の銅の溶解(電気化学的に測定)が、フィルムがない表面から進行すると考える。しかしながら、研磨速度は400nm/分を超えることが報告されている。この不一致は、溶液によって溶解されるCu屑を作る機械的な作用の重要性によって説明される。選択率は示されていない。

20

【0009】

Q . L u o 等のC h e m i c a l - M e c h a n i c a l P o l i s h i n g o f C o p p e r i n A c i d i c M e d i a (1 9 9 6 年 2 月 2 2 ~ 2 3 日 に サ ン タ バ ー バ ラ で 行 わ れ た F i r s t I n t e r n a t i o n a l C h e m i c a l - M e c h a n i c a l P o l i s h (C M P) f o r V L S I / L S I M u l t i l e v e l I n t e r c o n n e c t i o n C o n f e r e n c e (C M P - M I C) の 会 報) は、非常にアグレッシブなエッチング剤、Fe-硝酸塩を、抑制剤(ベンゾトリアゾール)、スラリー安定化界面活性剤(ポリ-エチレン-グリコール)、及びアルミナと組み合わせて含むpHが1~2のCMPスラリーを使用することを開示している。化学反応は、明らかに腐食抑制フィルム、すなわちCu-BTAの形成によって制御されており、界面活性剤はその保護性能を弱めている。酸化物に対する選択率は15:1~45:1である。

30

【0010】

S e m a t e c h 研 究 所 の C M P 電 気 化 学 の 研 究 は、R . C a r p i o 等 の I n i t i a l S t u d y O n C o p p e r C M P S l u r r y C h e m i s t r i e s , T h i n S o l i d F i l m , 2 6 2 (1 9 9 5) で 開 示 さ れ て い る 。 こ の 参 考 文 献 は、信頼可能なスラリーの基礎的な特徴付けでの電気化学の使用について研究している。更に、いくつかの他のものでは、過マンガン酸カリウムを、スラリー酸化剤として使用している。

40

【0011】

H . ヒラバヤシ等のC h e m i c a l M e c h a n i c a l P o l i s h i n g o f C o p p e r U s i n g A S l u r r y C o m p o s e d o f G l y c i n e a n d H y d r o g e n P e r o x i d e (1 9 9 6 年 2 月 2 2 ~ 2 3 日 に サ ン タ バ ー バ ラ で 行 わ れ た F i r s t I n t e r n a t i o n a l C h e m i c a l - M e c h a n i c a l P o l i s h (C M P) f o r V L S I / L S I M u l t i l e v e l I n t e r c o n n e c t i o n C o n f e r e n c e (C M P - M I C) の 会 報)、及び日本国特許出願公開第8-83780号明細書(1996年)は、小さい腐食速度及び欠陥レベルのCuのCMP処理のために、ベンゾトリアゾールを伴う又は伴わない、グリシン、過酸化水素、及びシリカの混合物を開示している。この文献

50

は、ベンゾトリアゾール及びn-ベンゾイル-n-フェニルヒドロキシアミンのような化学物質を含むCMPスラリーは、銅上に保護層を形成することを開示している。除去速度は、スラリー組成物の濃度に依存して変化する。120nm/分の最適化速度が報告されており、TiNでは30nm/分で、15μm幅の構造でのディッシング(dishing)は200nmである。

【0012】

ベンゾトリアゾール(BTA)のような不動態化剤を含むスラリーを使用する基材の研磨において、研磨工程の間のBTAと銅表面との反応が、研磨材の機械的作用に非常に耐性のある表面フィルムを作り、表面フィルムの除去を難しくすることが見出されている。更に、不動態化の程度は時間に依存しており制御することが難しく、基材研磨処理の自動制御を難しくする。更に、BTAは酸化によって劣化する。従って、BTA及び酸化剤を含有するスラリーは、使用可能時間が短く、これは製造の有益性を制限する。BTAのような不動態化剤のこれらの性質は、再現可能な様式で不動態化基材を研磨する機械の使用を困難にする。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

CMP処理のフィルム形成機構において不動態化剤を使用することの望ましさにも関わらず、形成される不動態層フィルムの厚さを制御することが可能なCMPスラリーの配合に関する問題、及び形成されるフィルムが研磨可能であることを確実にする問題が残っている。これらの問題は、許容できない低研磨速度の又は劣った研磨結果を示すフィルム形成CMPスラリーをもたらすことがある。従って、基材表面、より特に銅合金を有する基材の表面に、除去可能な薄い不動態層を形成することができるCMPスラリーがまだ必要とされている。望ましいCMPスラリーは、良好な薄いフィルムの研磨選択性を示し、同時にディッシングが最小であり小さい欠陥率を有する研磨された基材を与える。

20

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、再現可能で許容できる速度で、金属を有する基材を研磨することができる化学機械的研磨スラリーを意図している。

【0015】

更に、本発明の化学機械的研磨スラリーは、絶縁体研磨選択率が小さく、銅及び銅合金含有金属層に対しては大きい研磨選択率を示す。

30

【0016】

更に、単一の化学機械的研磨スラリーを使用して、金属層、特に集積回路の銅又は銅合金含有層を研磨する方法を意図している。

【0017】

1つの態様では、本発明は化学機械的研磨スラリーである。このスラリーは、研磨材、少なくとも1種の酸化剤、並びにクエン酸、乳酸、酒石酸、コハク酸、マロン酸、シュウ酸、アミノ酸、及びそれらの塩を含む化合物の群より選択される錯化剤を含んでいる。このスラリーは、フィルム形成剤を含有していない。

40

【0018】

もう1つの態様では、本発明は化学機械的研磨スラリーである。このスラリーは、研磨材、過酸化水素、過酸化水素尿素(urea hydrogen peroxide)、及びそれらの混合物からなる群より選択される酸化剤、並びに酒石酸を含んでいる。この化学機械的研磨スラリーのpHは、約5.0~約9.0であるが、フィルム形成剤はこのスラリー中に存在しない。

【0019】

更にもう1つの態様では、本発明は、少なくとも1つの金属層を有する基材を研磨する方法である。研磨は、約1.0~約15.0wt%の研磨材、約0.3~約15.0wt%の酸化剤、約0.5~約5.0wt%の少なくとも1種の錯化剤、及び脱イオン水を混

50

合し、化学機械的研磨スラリーを形成することによって行う。フィルム形成剤はスラリーに加えない。次に、化学機械的研磨スラリーを基材に適用し、パッドを基材に接触させて基材に対してパッドを動かすことによって、金属層の少なくとも一部を基材から除去する。

【0020】

更にもう1つの態様では、本発明は化学機械的研磨スラリーを調製するために有益な複数容器設備である。この複数容器設備は、錯化剤を保持する第1の容器、酸化剤を保持する第2の容器を具備している。研磨材は、第1の容器、第2の容器、又は第3の容器からなる群より選択される容器に装填することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明は、化学機械的研磨組成物の先駆物質、及びフィルム形成剤なしでさえ効果的な化学機械的研磨スラリーに関する。この化学機械的研磨スラリーは、研磨材及び先駆物質を含む。この先駆物質は、少なくとも1種の酸化剤及び錯化剤を含む。ここで酸化剤及び錯化剤は、研磨する基材表面の溶解を抑制するのに十分な量で選択して配合する。化学機械的研磨スラリーは金属、特に銅及び銅合金含有金属層であって、集積回路、薄いフィルム、多層半導体、及びウェハーを含む群から選択される基材と結合したものを、研磨するのに有益である。

【0022】

本発明の様々な好ましい態様を詳細に説明する前に、本明細書で使用するいくつかの用語を定義する。化学機械的研磨スラリー（「CMPスラリー」）は、本発明の有益な生成物であり、これは酸化剤、研磨材、錯化剤、及び他の随意の成分を含有する。しかしながら、このCMPスラリーはフィルム形成剤を含有しない。CMPスラリーは、多層金属化部分を研磨するのに有益である。これは限定をするわけではないが、半導体薄膜、集積回路薄膜、及びCMP処理が有益な任意の他のフィルム及び基材を挙げることができる。「銅」及び「銅含有合金」という用語は、ここでは相互に交換可能に使用する。これはこの用語が、限定をするわけではないが、純粋な銅、銅アルミニウム合金、及びTi/TiN/Cuの層を含む基材、及びTa/TaN/Cu多層基材を、含むことは当業者の理解の範囲内であるためである。

【0023】

本発明の化学機械的研磨スラリーは、少なくとも1種の酸化剤を含有する。この酸化剤は、基材の1又は複数の金属層を酸化して、対応する酸化物、水酸化物、又はイオンにするのに役立つ。例えば本発明では、酸化剤を使用して、金属層を酸化してその対応する酸化物又は水酸化物にすることができる。例えば、チタンを酸化チタンにし、タングステンを酸化タングステンにし、銅を酸化銅にし、タンタルを酸化タンタルにし、及びアルミニウムを酸化アルミニウムにすることができる。酸化剤は、CMPスラリーに組み入れて、金属を機械的に研磨して対応する酸化物層を除去することによって、金属又は金属に基づく成分を研磨する場合に有益である。ここで、この金属又は金属に基づく成分としては、チタン、窒化チタン、タンタル、窒化タンタル、銅、タングステン、アルミニウム、及びアルミニウム合金、例えばアルミニウム/銅合金、並びにそれらの様々な混合物及び組み合わせを挙げることができる。

【0024】

本発明のCMPスラリーで使用される酸化剤は、還元したときにヒドロキシルラジカルを形成する化合物から選択することができる。そのような酸化剤は、金属及び金属含有基材の層、特に銅合金層に対する良好な研磨選択性を示す。還元したときにヒドロキシルラジカルを形成する金属酸化化合物の限定をしない例としては、過酢酸、過酸化水素尿素、過酸化尿素、及び過酸化水素、及びそれらの混合物を挙げることができ、過酸化水素、過酸化水素尿素、及びそれらの混合物が好ましい酸化剤である。

【0025】

酸化剤は、約0.3～約30.0wt%の量で化学機械的研磨スラリー中に存在するこ

10

20

30

40

50

とができる。本発明のCMPスラリー中に存在する酸化剤は、約0.3～約17.0wt%であることが好ましく、約1.0～約12.0wt%の量で存在することが最も好ましい。

【0026】

もう一つの態様では、酸化剤は過酸化水素尿素である。過酸化水素尿素は、34.5wt%過酸化水素及び65.5wt%尿素であるので、本発明のCMPスラリーは比較的多くの量の過酸化水素尿素を含有して、上述の所望の酸化剤使用量を達成しなければならない。例えば、1.0～12.0wt%の酸化剤は、3倍又は3.0～36.0wt%の量の過酸化水素尿素に対応する。

【0027】

過酸化水素尿素を含有するCMPスラリーは、過酸化尿素と水を組み合わせることを含む多くの方法によって、及び尿素と過酸化水素を約0.75:1～約2:1のモル比で組み合わせることで過酸化水素尿素酸化剤を与えることによって、配合することができる。

【0028】

本発明のCMPスラリーは、酸化剤に加えて別個のフィルム形成剤を含有しない点で、他のCMPスラリー、特に銅層の研磨に有益なCMPスラリーとは異なっている。本発明の組成物では使用されないそのような別個のフィルム形成剤の例としては、環状化合物、例えばイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、及びベンゾチアゾールを挙げることができる。別個のフィルム形成剤によって形成される腐食抑制層の深さの制御及び続く除去に関する問題点を避けるために、本発明のスラリー組成物及びその先駆物質では、別個のフィルム形成剤を用いない。

【0029】

化学機械的研磨の間に、表面の欠陥を最小にするために、基材表面の溶解を抑制することが重要である。酸化剤と組み合わせることで表面の溶解を制御するために有益であることが分かっている1つの分類は、錯化剤である。有益な錯化剤としては、限定をするわけではないが、酸、例えばクエン酸、乳酸、酒石酸、コハク酸、酢酸、マロン酸、シュウ酸及び他の酸、及びそれらの塩、例えば酒石酸アンモニウム、並びにアミノ酸及びアミノ硫酸及びそれらの塩を挙げることができる。好ましい錯化剤は、酒石酸、クエン酸、マロン酸、及びそれらの混合物であり、酒石酸が最も好ましい。

【0030】

錯化剤は、酸化した金属との錯体を形成するのに役立つ、下側の酸化していない金属と錯体を形成するには役立たない。このことによって、酸化層の深さを制限する。錯化剤は、本発明のCMPスラリー中に約0.1～約5.0wt%、好ましくは約0.5～約3.0wt%の量で存在する。

【0031】

本発明のCMPスラリーのpHは、約2.0～約12.0、好ましくは約5.0～約9.0、最も好ましくは約6.5～約7.5に維持して、CMPプロセスの制御を促進することが望ましい。スラリーの取り扱いの問題及び基材研磨品質の問題は、本発明のCMPスラリーのpHが低すぎる場合、例えば2未満である場合にもたらされる。錯化剤として酒石酸を選択すると、CMPスラリーのpHは約2.0になり、pHを調節して比較的大きくすることが必要になる。

【0032】

本発明のCMPスラリーのpHは、任意の既知の酸、塩基、又はアミンを使用して調節することができる。しかしながら、金属イオンを含まない酸又は塩基、例えば水酸化アンモニウム若しくはアミン、又は硝酸、リン酸、硫酸若しくは有機酸の使用は、本発明のCMPスラリーへの望ましくない金属成分の導入を防ぐのに好ましい。

【0033】

硬化、フロキュレーション、及び分解に対する本発明のCMPスラリーの安定性を促進するために、様々な随意のCMPスラリー添加剤、例えば界面活性剤、安定化剤、又は分散剤を使用することができる。CMPスラリーに界面活性剤を加える場合、界面活性剤は

10

20

30

40

50

アニオン性、カチオン性、非イオン性、若しくは両性界面活性剤でよく、又は2若しくはそれ以上の界面活性剤の組み合わせを使用することができる。更に、界面活性剤の添加は、ウェハーのウェハー内不均一性(WIWNUNU)を減少させ、それによってウェハー表面を改良し、ウェハー欠陥を減少させるのに有益な場合があることが分かった。

【0034】

一般に、本発明で使用する随意の添加剤、例えば界面活性剤の量は、スラリーの効果的な安定化を達成するのに十分な量であるべきであり、これは典型的に、選択される特定の界面活性剤及び金属酸化物研磨材の表面特性に依存して変化する。例えば、選択される界面活性剤を十分に使用しないと、CMPスラリーの安定か効果がほとんど又は全く得られない。他方で、CMPスラリーにおいて過剰な量の界面活性剤を使用すると、スラリーにおいて望ましくない発泡及び/又はフロキュレーションがもたらされることがある。結果として一般に、界面活性剤のような安定化剤は、約0.001~約0.2wt%、好ましくは約0.001~約0.1wt%の量で、本発明のスラリー中に存在すべきである。更に、既知の技術を使用して、添加剤は、スラリーに直接に加えること、又は金属酸化物研磨材の表面に処理することができる。いずれの場合でも、添加剤の量を調節して、研磨スラリーにおける所望の濃度を達成する。好ましい界面活性剤としては、ドデシル硫酸ナトリウム塩、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸アンモニウム塩、及びそれらの混合物を挙げることができる。有益な界面活性剤の例としては、Union Carbideが製造するTRITON(商標)DF-16、及びAir Products and Chemicalsが製造するSURFYNOL(商標)を挙げることができる。

10

20

【0035】

本発明のCMPスラリーは、研磨材を含む。研磨材は典型的に、金属酸化物研磨材である。金属酸化物研磨材は、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、シリカ、セリア、及びそれらの混合物を含む群より選択することができる。本発明のCMPスラリーは好ましくは、約1.0~約15.0wt%又はそれを超える研磨材を含有している。しかしながら、本発明のCMPスラリーは、約2.0~約6.0wt%の研磨材を含有していることがより好ましい。

【0036】

金属酸化物研磨材は、当業者に既知の任意の技術で製造することができる。金属酸化物研磨材は、任意の高温プロセス、例えばゾルーゲル、熱水若しくはプラズマプロセスを使用して、又はフュームド若しくは沈降金属酸化物を製造するプロセスによって製造することができる。好ましくは、金属酸化物はフュームド(fumed)又は沈降研磨材であり、より好ましくはフュームド研磨材、例えばフュームドシリカ又はフュームドアルミナである。例えば、フュームド金属酸化物の製造方法は、水素及び酸素の炎での適当な供給蒸気(例えば、アルミナ研磨材のためには塩化アルミニウム)の加水分解を含む、既知の方法である。ほぼ球形の溶融粒子は、燃焼工程で形成する。ここで、この粒子の直径はプロセスパラメータによって変化する。典型的に一次粒子として言及されるアルミナ又は同様な酸化物のこれらの溶融球体を衝突させることによって、それらの接点において互いに溶融させて、枝分かれした3次元的な鎖状結合体をもたらす。この結合体を破壊するのに必要とされる力は、かなりのものである。冷却及び収集の間に、結合体は更に衝突する。このことは、いくらかの機械的なからみをもたらして、凝集塊を作ることもある。凝集塊は、ファンデルワールス力によって互いに緩く結合しており、分解することができると考えられる。すなわち、適当な媒体中での適切な分散によって、凝集塊を分解することができると考えられる。

30

40

【0037】

沈降研磨材は、従来技術、例えば高濃度塩、酸又は他の凝結剤の影響下での水性媒体からの所望の粒子の凝結によって、製造することができる。この粒子には、当業者に既知の従来技術によって、ろ過、洗浄、乾燥、及び他の反応生成残留物との分離を行う。

【0038】

S. Brunauer、P. H. Emmet及びI. TellerのJ. Am. Che

50

mic al Society、第60巻、p. 309 (1938年)の方法で計算され一般にBET表面積と言及される好ましい金属酸化物の表面積は、約 $5\text{ m}^2/\text{g}$ ~ 約 $430\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは約 $30\text{ m}^2/\text{g}$ ~ 約 $170\text{ m}^2/\text{g}$ である。IC産業での厳格な純度の要求のために、好ましい金属酸化物は高純度であるべきである。高純度とは、供給源、例えば原料不純物及び微量処理汚染物質からの全不純物含有量が、典型的に1%未満、好ましくは0.01% (すなわち、100 ppm) 未満であることを意味している。

【0039】

本発明のスラリーにおいて有益な金属酸化物研磨材は、金属酸化物結合体又は個々の単独球形粒子からなっていてよい。本明細書の記載において使用する「粒子」という用語は、1よりも多い一次粒子の結合体及び個々の単独粒子の両方に言及している。

10

【0040】

金属酸化物研磨材は、サイズ分布が約 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満 (すなわち、全ての粒子の直径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満) であり、平均粒子直径が約 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 未満であり、且つ研磨結合体自身の間のファンデルワールス力を打ち消して超えるのに十分な力を有する金属酸化物粒子からなることが好ましい。そのような金属酸化物研磨材は、研磨の間のひっかき、ピットマーク、くぼみ、及び他の表面の不完全性を最少化又はなくすのに効果的であることが分かっている。本発明の粒度分布は、既知の技術、例えば透過電子顕微鏡 (TEM) を使用して決定することができる。平均粒子直径とは、TEM画像解析を使用したときの、すなわち粒子の断面積に基づく平均等価球直径に言及している。力に関しては、金属酸化物粒子の水和力又は表面電位のいずれかが、粒子間のファンデルワールス力を打ち消して超えるのに十分でなければならないことを意味している。

20

【0041】

もう1つの好ましい態様では、金属酸化物研磨材は、分離している個々の金属酸化物粒子からなっており、この粒子の一次粒子直径は $0.4\text{ }\mu\text{m}$ (400 nm) 未満であり、表面積は約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ ~ 約 $250\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0042】

好ましくは、金属酸化物研磨材は、約3% ~ 約45%の固体、好ましくは10% ~ 20%の固体を含有する金属酸化物の濃水性分散体として、研磨スラリーの水性媒体中に加える。金属酸化物の水性分散体は、従来技術によって製造することができる。従来技術としては、金属酸化物研磨材を適当な媒体、例えば脱イオン水にゆっくりと加えて、コロイド状分散体を作ることができる。分散は典型的に、金属酸化物の水溶液を、当業者に既知の高剪断混合条件で処理することによって達成する。分散体のpHは、コロイドの安定性を最大化するために調節して、等電点から約4.0のpHにすることができる。分散体は典型的に、CMPスラリー調製の間脱イオン水及び他のスラリー成分で希釈する。最も好ましい金属酸化物研磨材は、SEM I - S P E R S E (商標) W - A 3 5 5 フュームドアルミナ分散体である。これは、Cabot社が製造するものである。W - A 3 5 5 は、pHが約4.0の9wt%フュームドアルミナ分散体である。

30

【0043】

本発明のCMPスラリーを使用して、任意のタイプの金属層を研磨することができるが、本発明の化学機械的研磨スラリーは、銅、チタン、窒化チタン、及び窒化タンタルの研磨速度が速く、且つタンタルの研磨速度が許容できることが見出されている。更に、この化学機械的研磨スラリーは、誘電体絶縁層に対する研磨速度が望ましく小さいことを示す。

40

【0044】

本発明のCMPスラリーは、当業者に既知の従来方法によって調製することができる。典型的に、酸化剤及び他の非研磨成分は、水性媒体、例えば脱イオン水又は希釈水に所定の濃度で加えて、そのような成分が完全に媒体に溶解するまで低剪断条件で混合する。フュームドアルミナのような金属酸化物研磨材の濃分散体は、媒体に加え、そして最終的なCMPスラリー中の研磨材含有量が所望のレベルになるまで希釈する。

【0045】

50

本発明のCMPスラリーは、単一容器設備（適当な水性媒体中の酸化剤、研磨材、及び錯化剤）として供給することができる。CMPスラリー劣化の可能性をさけるために、少なくとも2つの容器の設備を使用することが好ましい。ここで、第1の容器は、錯化剤、研磨分散体、及び任意の随意的添加剤を保持しており、第2の容器は、酸化剤を保持している。本発明のCMPスラリー成分の他の2容器の組み合わせは、当業者の知識の範囲内である。

【0046】

本発明のCMPスラリーは、1又は複数の錯化剤と、1又は複数の金属酸化物研磨材及び脱イオン水を組み合わせて、酸化剤を含まないCMP先駆物質をもたらすことによって、配合することができる。スラリー先駆物質からの本発明のCMPスラリーの配合は、過酸化水素含有スラリーに関連する安定性、輸送性、及び安全性の問題をなくす。これは、酸化剤を含有しないCMP先駆物質を調製して、使用箇所に輸送し、そして現場で酸化剤、例えば過酸化水素と混合して、CMPスラリーをもたらすこともできるためである。

10

【0047】

本発明の随意的スラリー先駆物質は、尿素、少なくとも1種の錯化剤、及び少なくとも1種の金属酸化物研磨材の水性混合物を含む。フィルム形成剤以外の追加の成分を、尿素含有スラリー先駆物質に加えることができる。

【0048】

本発明の最も好ましいスラリー先駆物質は、上述の量の、フュームドアルミナ、錯化剤、及び界面活性剤の水性分散体を含む。ここで、錯化剤は、シュウ酸アンモニウム、酒石酸、酒石酸アンモニウム、又はそれらの混合物から選択され、好ましくは酒石酸である。スラリー先駆物質又はそれらの混合物のpHは、好ましくは約5.0～約9.0である。

20

【0049】

複数容器CMPスラリー設備は、ウェハーの所望の金属層で使用するのに適当な任意の標準研磨装置と共に使用することができる。複数容器設備は、適当な場合、1又は複数のCMPスラリー成分を、2又はそれよりも多い容器に水性の又は乾燥した形で保持している。複数容器設備を使用して、基材にスラリーを提供する前又は提供するときに、様々な容器からの成分を所望の量で組み合わせて、上述の量の少なくとも1種の酸化剤、錯化剤、及び少なくとも1種の研磨材を含有するCMPスラリーをもたらす。好ましい容器設備は、アルミナ、尿素、錯化剤、及び界面活性剤を含有しpHが約5.0～約8.0のCMPスラリー先駆物質を保持する第1の容器と、過酸化水素を保持する第2の容器とを具備している。ここで、錯化剤は、シュウ酸アンモニウム、酒石酸、酒石酸アンモニウム、及びそれらの混合物から選択される。研磨箇所では、研磨を行うときに、予め選択された量のCMPスラリーと選択された量の過酸化水素とを組み合わせて、本発明のCMPスラリーを提供する。

30

【0050】

本発明のCMPスラリーは、二酸化ケイ素研磨素度を有意に増加させない。しかしながら、本発明のCMPスラリーは、銅、チタン、窒化チタン、タンタル、及び窒化タンタルの層を、制御された条件において良好な速度で研磨する。従って、本発明のCMPスラリーは、チタン、銅、窒化チタン、タンタル、及び窒化タンタル層の研磨選択性を制御するのに効果的である。本発明の研磨スラリーは、半導体集積回路製造の様々な段階で使用して、表面不完全部分及び欠陥を最少化しながら、所望の研磨速度で効果的な研磨を提供することができる。

40

【実施例】

【0051】

特定のタイプと量の、少なくとも1種の研磨材、少なくとも1種の酸化剤、及び錯化剤を含有し、フィルム形成剤を含有しないCMPスラリーは、銅合金、チタン及び窒化チタン、タンタル及び窒化タンタルを含有する複数の金属層を速い速度で研磨し、誘電体層に対する良好な選択性を示せることを我々は見出した。

【0052】

50

以下の例は、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説明している。

【0053】

[例1]

この例は、フィルム形成剤BTAを伴うCMPスラリー及びフィルム形成剤BTAを伴わないCMPスラリーの存在下での、銅の溶解及び腐食を評価している。CMP処理の間のCuの溶解速度は、電気化学的な測定から求める。電気化学的なデータのほとんどは、Cu回転ディスク電極(Pineによる回転装置を伴う)及び273PontentiostatであってCorrosion Softwareを伴うもの(EG&G、PERによる)からなる装置を使用して、他の場所で得る(すなわち、研磨テーブル以外で)。プラチナメッシュ電極を補助電極として使用し、飽和硫酸水銀電極(MSE)を参照電極として使用する。電気化学データは、予め選択された電極の回転速度である500rpm(又は最大で19.94m/秒)で、回転装置と電極を、磨擦パッドと接触させて(下向きの力を1.2kg又は5.9psiにして)又はパッドの上に持ち上げて得る。

10

【0054】

金属表面を摩擦(又は研磨工具上で研磨)しているとき及び摩擦の後で、装置は金属の溶解を測定することができる。摩擦中の値は、研磨の間の化学的速度のおおよその測定値であり、摩擦の後の測定値は、所定のスラリー中における金属の腐食速度であると考えられる。典型的に、電気化学的なデータは、動電位分極曲線として記録する。ここで、電位掃引は、開回路電位に対して約-0.25Vカソードからいくらかのアノード電位まで、10mV/秒の速度で行っている。

20

【0055】

評価したそれぞれのスラリーのpHは7.0であった。スラリーで使用したアルミナは、Cabot社が製造するSEMI-SPERSE(商標)W-A355フュームドアルミナ分散体であり、所望の含有率まで希釈した。電流密度として装置で測定した銅溶解速度は、/分に関して再び計算して、いくつかのスラリーについて表1に示した。

【0056】

【表 1】

表 1

| | スラリー | 摩擦を行っているときのCuの溶解速度、Å/分 | 腐食速度(摩擦後)、Å/分 |
|---|--|------------------------|---------------|
| 1 | 3% アルミナ、2% H ₂ O ₂ 、 50ppm Triton DF-16及び0.04% BTA | 4.8 | 0.2 |
| 2 | BTA がないことを除いて1と同じ | 24 | 4.8 |
| 3 | 3% アルミナ、2% H ₂ O ₂ 、 1% シュウ酸アンモニウム、 50ppm Triton DF-16及び0.04% BTA | 96 | 1.4 |
| 4 | BTA がないことを除いて3と同じ | 2,400 | 60 |
| 5 | 3% アルミナ、2% H ₂ O ₂ 、 1% 酒石酸、3.65% 尿素、 50ppm Triton DF-16及び0.04% BTA | 96 | 1.1 |
| 6 | BTA がないことを除いて5と同じ | 240 | 24 |

10

20

【0057】

この結果は、摩擦中及び摩擦の後のCuの溶解速度は、H₂O₂（及び界面活性剤）のみを含有するスラリーを使用すると比較的小さいことを示しており、これは、Cu表面がCu-酸化物によって不動態化されるためである（スラリー2）。H₂O₂へのBTAの添加は更なる表面フィルムを提供し、摩擦を伴う場合及び摩擦を伴わない場合のCuの溶解速度を1桁減少させる（スラリー1）。強力な錯化剤、例えばシュウ酸アンモニウムをスラリーに添加すると、摩擦を伴うときのCu溶解速度は、過酸化物だけのときに比べて100倍大きくなり（例2と4を比較）、他方でCu腐食速度は約5 /分から60 /分に増加する。BTAのようなフィルム形成剤の使用はそれぞれ、摩擦を伴うときにCu溶解速度を96 /分まで減少させ、摩擦の後のCu溶解速度を1.4 /分まで減少させる。酒石酸を伴うスラリー5及び6の場合、BTAを伴う又は伴わず摩擦を伴う又は伴わないCuの溶解速度は、まだ比較的小さい。従って、この錯化剤が存在すると、酸化剤の不動態化の能力は有意に効果的なものではなく、フィルム形成剤BTAはCu腐食速度を制限するために必要ではない。

30

【0058】

[例2]

この例は、0.04wt%のBTAフィルム形成剤を伴うCMPスラリー及び伴わないCMPスラリーの、様々な基材の層を研磨する能力を評価する。それぞれのスラリーは、2.0wt%のH₂O₂、1.0wt%の酒石酸、3.0wt%のSEMI-SPERSE（商標）W-A355フュムドアルミナ分散体（Cabot社が製造）、及び50ppmのTriton DF-16を含有していた。それぞれのスラリーのpHは、NH₄OHによって調製して使用の前に7.0にした。

40

【0059】

それぞれのCMPスラリーは、IPEC472ポリッシャとTi、TiN、又はTa下側層を有するPVD銅ウェハーに適用し、Rodel社が製造する穿孔されたIC1000/SUBA IVパッドスタックを使用して、下向きの力を20.7kPa（3psi

50

)、テーブル速度を55rpm、スピンドル速度を30rpm、そして背圧を5.5(0.8psi)にして研磨した。研磨データは以下の表2に報告する。

【0060】

【表2】

表2

BTA有

BTA無

| 性能パラメータ | TiNでの性能 | Taでの性能 | TiNでの性能 | Taでの性能 |
|----------------------------------|---------------|--------------------|-----------------------|-------------------------|
| Cu研磨速度 | 3000-8000 Å/分 | 3000-8000 Å/分 | 3639 Å/分 | 5600 Å/分 |
| Cu WIWNU | 4.7(15%) | | 5.6% | 7.9% |
| Tiへの選択率 | 1.5以上 | | 1.8:1 | |
| TiNへの選択率 | 1.5:1 | | 1.5:1 | |
| Taへの選択率 | | 13:1 | | 12:1 |
| TaNへの選択率 | | 7:1 | | 8:1 |
| SiO ₂ への選択率 | >100:1 | >100:1 | >100:1 | >100:1 |
| ディッシング(150 μm) | 1145 Å | | | |
| ディッシング(100 μm) | | 2900 Å (過剰な研磨が15%) | 850 Å | 1100 Å |
| ディッシング(50 μm) | | | 650 Å | 1200 Å |
| ディッシング(20 μm) | 577 Å | | | |
| ディッシング(15 μm) | | | 290 Å | 290 Å |
| 腐食 | 483 Å | 1250 Å (過剰な研磨が15%) | 255 Å | 400 Å |
| CMP後の粒子計数(酸化物緩衝なし) | | | | 50粒子未満/ウェハー(しきい値0.2 μm) |
| PETEOSでのCu(E10) | | | | 80以下 |
| PETEOS表面粗さ | | | <0.30 nm rms (AFMを使用) | |
| 1.6 μmのCuでパターンを付けられたウェハーを清浄化する時間 | | | <4分 | |

10

20

30

40

【0061】

この結果は、BTAを伴うスラリー及び伴わないスラリーでの研磨性能が類似のものであり、ディッシング及び腐食を考慮するとBTAを伴わないスラリーがわずかに優れていることを示す。

【0062】

[例3]

この例では、異なる濃度のH₂O₂及び酒石酸を伴うpHが7.0のスラリーを使用し

50

て、Cu、Ta、及びガラスの除去速度を決定した。それぞれのスラリーで使用する研磨材は、Cabot社が製造するSEMI-SPERSE(商標)W-A355フュームドアルミナ分散体であった。研磨の結果は、表3に報告する。PVD銅ウェハーは、IPEC472ツールを使用して、下向きの力を20.7kPa(3psi)、背圧を4.1(0.6psi)、圧盤速度を55rpm、そしてキャリアー速度を30rpmにして研磨した。

【0063】

【表3】

表3

| | スラリー | Cu除去速度 (Å/分) | Ta除去速度 (Å/分) | PETEOS除去速度 (Å/分) |
|---|---|-----------------|-----------------|---------------------|
| 1 | 3% アルミナ、2.5% H ₂ O ₂ 、 1.25% 酒石酸、3.65% 尿素、 50ppm Triton DF-16 | 2396 | 434 | 77 |
| 2 | 5% アルミナ、5% H ₂ O ₂ 、 0.7% 酒石酸、3.65% 尿素、 50ppm Triton DF-16 | 1025 | 432 | 78 |
| 3 | 2% アルミナ、5% H ₂ O ₂ 、 0.3% 酒石酸、3.65% 尿素、 50ppm Triton DF-16 | 807 | 408 | 135 |

10

20

【0064】

表3に示された結果は、酒石酸に対する過酸化物の重量分率が大きいと、Cu除去速度が小さくなる(すなわち、不動態化が良好になる)ことを示す。

【0065】

本発明は、CMPスラリー先駆物質及びそれらから製造されたスラリーである。これは、フィルム形成剤を伴わずに、研磨材、少なくとも1種の酸化剤、及び少なくとも1種の錯化剤を含有している。本発明のCMPスラリーは、再現可能な薄い不動化態層を作ることによって、制御された様式で金属層を研磨することができる。結果として、研磨工程に比較的不要要素をもたらさずに、スラリーの研磨性能を比較的安定で制御可能なものにし、研磨結果を良好にし、且つ成品の貯蔵寿命を増加させる。

30

【0066】

特定の態様を使用して本発明を説明してきたが、本発明の本質から離れずに変更を行えることが理解される。本発明の範囲は本明細書の上述の説明及び例によっては制限されず、特許請求の範囲の記載で示されていると考えられる。

【手続補正書】

【提出日】平成19年2月16日(2007.2.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

研磨材、

過酸化水素、過酸化水素尿素、及びそれらの組み合わせより選択される0.3~17w

t %の酸化剤、及び

0.5 ~ 3.0 wt %の酒石酸、

を含有する化学機械的研磨スラリーであって、pHが5 ~ 9であり、且つフィルム形成剤を含有しない、化学機械的研磨スラリー。

【請求項2】

前記研磨材が少なくとも1種の金属酸化物である、請求項1に記載の化学機械的研磨スラリー。

【請求項3】

前記金属酸化物研磨材が、アルミナ、セリア、ゲルマニア、シリカ、チタニア、ジルコニア、及びそれらの混合物を含む群より選択される、請求項2に記載の化学機械的研磨スラリー。

【請求項4】

前記研磨材が金属酸化物の水性分散体である、請求項1に記載の化学機械的研磨スラリー。

【請求項5】

前記金属酸化物研磨材が、サイズ分布が1.0 μm未満で平均結合体直径が0.4 μm未満の金属酸化物結合体からなっている、請求項2に記載の化学機械的研磨スラリー。

【請求項6】

前記金属酸化物研磨材が、一次粒子直径が0.4 μm未満で表面積が10 m² / g ~ 250 m² / gの分離した個々の金属酸化物球体からなっている、請求項2に記載の化学機械的研磨スラリー。

【請求項7】

前記研磨材の表面積が5 m² / g ~ 430 m² / gである、請求項1に記載の化学機械的研磨スラリー。

【請求項8】

前記研磨材の表面積が30 m² / g ~ 170 m² / gである、請求項1に記載の化学機械的研磨スラリー。

【請求項9】

前記研磨材が、沈降研磨材又はフュームド研磨材からなる群より選択される、請求項1に記載の化学機械的研磨スラリー。

【請求項10】

1.0 ~ 15.0 wt %のアルミナ研磨材、

1.0 ~ 12.0 wt %の過酸化水素、及び

0.5 ~ 3.0 wt %の酒石酸、

を含有する化学機械的研磨スラリーであって、pHが5 ~ 9に調節されており、且つフィルム形成剤を含有しない、化学機械的研磨スラリー。

【請求項11】

少なくとも1種の界面活性剤を含有する、請求項10に記載の化学機械的研磨スラリー。

【請求項12】

(a) 1.0 ~ 15.0 wt %の研磨材と、過酸化水素、過酸化水素尿素、及びそれらの組み合わせより選択される0.3 ~ 17.0 wt %の酸化剤と、0.5 ~ 3.0 wt %の酒石酸と、脱イオン水とを混合して、フィルム形成剤を含有しない化学機械的研磨スラリーをもたらす工程、

(b) 前記スラリーのpHを5 ~ 9に調節する工程、

(c) 前記化学機械的研磨スラリーを基材に適用する工程、及び

(d) パッドを前記基材と接触させ、前記基材に対してこのパッドを動かすことによって、前記基材から金属層の少なくとも一部を除去する工程、を含む、少なくとも1つの金属層を有する基材を研磨する方法。

【請求項13】

前記基材が銅合金含有層を有する、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記基材が、チタン及び窒化チタンの層を更に有し、このチタン及び窒化チタンの層の少なくとも一部を工程 (c) において除去する、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記化学機械的研磨スラリーを、前記パッドに適用してから、このパッドを前記基材と接触させる、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記化学機械的研磨スラリーの pH が、5 . 0 ~ 9 . 0 である、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記研磨材が金属酸化物である、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記金属酸化物研磨材が、アルミナ、セリア、ゲルマニア、シリカ、チタニア、ジルコニア、及びそれらの混合物を含む群より選択される、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記研磨材が金属酸化物の水性分散体である、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記金属酸化物研磨材が、沈降アルミナ、フュームドアルミナ、沈降シリカ、フュームドシリカ、及びそれらの混合物からなる群より選択される、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 1】

(a) 1 . 0 ~ 1 5 . 0 w t % のアルミナ、1 . 0 ~ 1 2 . 0 w t % の過酸化水素、0 . 5 ~ 3 . 0 w t % の酒石酸、及び脱イオン水を混合して、チタンに対する銅合金の研磨選択性 [C u : T i] が 4 . 0 未満である化学機械的研磨スラリーをもたらすこと、

(b) 前記化学機械的研磨スラリーの pH を 5 . 0 ~ 9 . 0 に調節すること、

(c) 前記化学機械的研磨スラリーを基材に適用すること、及び

(d) パッドを前記基材と接触させ、前記基材に対してこのパッドを動かすことによって、銅合金層の少なくとも一部、チタン層の少なくとも一部、及び窒化チタン層の少なくとも一部を除去すること、

を含む、銅合金層、チタン層及び窒化チタン層を有する基材を研磨する方法。

フロントページの続き

(72)発明者 カウフマン, プラスタ, ブラシック

アメリカ合衆国, イリノイ 60134, ジェネーバ, イーストン アベニュー 721

(72)発明者 キストラ, ロドニー シー.

アメリカ合衆国, イリノイ 60134, ジェネーバ, ハーバー タウン コート 912

(72)発明者 ワン, シュミン

アメリカ合衆国, イリノイ 60563, ネイパービル, ダコタ サークル 1006

Fターム(参考) 3C058 DA02