

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5088352号
(P5088352)

(45) 発行日 平成24年12月5日(2012.12.5)

(24) 登録日 平成24年9月21日(2012.9.21)

(51) Int.Cl.

F 1

C09K 13/00 (2006.01)
C09K 3/14 (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01)
H01L 21/304 (2006.01)

C09K 13/00
C09K 3/14 550Z
B24B 37/00 H
H01L 21/304 622C
H01L 21/304 622D

請求項の数 16 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2009-193052 (P2009-193052)

(22) 出願日

平成21年8月24日 (2009.8.24)

(62) 分割の表示

特願2005-500761 (P2005-500761)

の分割

原出願日 平成15年6月13日 (2003.6.13)

(65) 公開番号

特開2009-283979 (P2009-283979A)

(43) 公開日

平成21年12月3日 (2009.12.3)

審査請求日

平成21年9月17日 (2009.9.17)

(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

(74) 代理人 100100712

弁理士 岩▲崎▼ 幸邦

(74) 代理人 100100929

弁理士 川又 澄雄

(74) 代理人 100095500

弁理士 伊藤 正和

(74) 代理人 100101247

弁理士 高橋 俊一

(74) 代理人 100098327

弁理士 高松 俊雄

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】

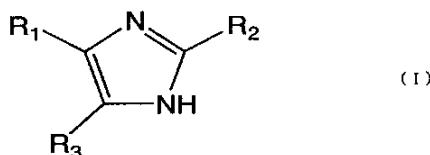
【請求項 1】

酸化剤、酸化金属溶解剤、第一の金属防食剤、第二の金属防食剤及び水を含有し、前記第一の金属防食剤が、トリアゾール環の炭素にアミノ基が結合したアミノ・トリアゾール骨格を有する化合物であり、

前記第二の金属防食剤が、

下記一般式 (I)

【化 1】



10

(一般式 (I) 中、R₁、R₂ 及び R₃ は、それぞれ独立して水素原子、アミノ基、又は C₁ ~ C₁₂ のアルキル鎖を示す。ただし、R₁、R₂ 及び R₃ のすべてが水素原子である場合を除く。)

で表されるイミダゾール骨格を有する化合物である
金属用研磨液。

【請求項 2】

20

前記アミノ-トリアゾール骨格を有する化合物が、3-アミノ-1,2,4-トリアゾールである請求項1記載の金属用研磨液。

【請求項3】

前記イミダゾール骨格を有する化合物が、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-(イソプロピル)イミダゾール、2-プロピルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール及び2-エチル-4-メチルイミダゾールからなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項1または2記載の金属用研磨液。

【請求項4】

金属防食剤が、さらにアミノ基を有さないトリアゾール骨格を有する化合物を含む請求項1～3のいずれか記載の金属用研磨液。 10

【請求項5】

前記アミノ基を有さないトリアゾール骨格を有する化合物が1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール及び1-ヒドロキシベンゾトリアゾールからなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項4記載の金属用研磨液。

【請求項6】

さらに水溶性ポリマを含む請求項1～5のいずれか記載の金属用研磨液。

【請求項7】

水溶性ポリマが、多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸のエステル、ポリカルボン酸の塩、ポリアクリルアミド及びビニル系ポリマからなる群より選ばれた少なくとも一種である請求項6記載の金属用研磨液。 20

【請求項8】

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、過硫酸塩及びオゾン水からなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項1～7のいずれか記載の金属用研磨液。

【請求項9】

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なる群より選ばれる少なくとも一種である請求項1～8のいずれか記載の金属用研磨液。

【請求項10】

さらに、砥粒を含む請求項1～9のいずれか記載の金属用研磨液。 30

【請求項11】

研磨される金属膜が、銅、銅合金、銅酸化物、銅合金の酸化物、タンタル及びその化合物、チタン及びその化合物、タンゲステン及びその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項1～10のいずれか記載の金属用研磨液。

【請求項12】

研磨定盤の研磨布上に請求項1～11のいずれか記載の金属用研磨液を供給しながら、金属膜を有する基体を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基体とを相対的に動かすことによって金属膜を研磨する研磨方法。

【請求項13】

金属膜が、銅、銅合金、銅の酸化物、銅合金の酸化物、タンタル及びその化合物、チタン及びその化合物、タンゲステン及びその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項12記載の研磨方法。 40

【請求項14】

二種以上の金属膜の積層を連続して研磨する請求項12または13記載の研磨方法。

【請求項15】

二種以上の金属の積層膜のうち、初めに研磨される第一の膜が銅、銅合金、銅酸化物、銅合金の酸化物から選ばれる一種以上であり、次に研磨される第二の膜がタンタル及びその化合物、チタン及びその化合物、タンゲステン及びその化合物から選ばれる一種以上である請求項14記載の研磨方法。

【請求項16】

表面が凹部および凸部からなる層間絶縁膜と、前記層間絶縁膜を表面に沿って被覆するバリア層と、前記凹部を充填してバリア層を被覆する配線金属層とを有する基板の配線金属層を研磨して前記凸部のバリア層を露出させる第1研磨工程と、該第1研磨工程後に、少なくともバリア層および凹部の配線金属層を研磨して凸部の層間絶縁膜を露出させる第2研磨工程とを含み、少なくとも第2研磨工程で請求項1～11のいずれか記載の金属用研磨液を用いて研磨する研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体デバイスの配線形成工程に好適な金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法に関する。 10

【背景技術】

【0002】

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、例えば特許文献1に開示されている。

【0003】

近年、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、例えば特許文献2に開示されている。 20

【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、基体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、金属防食剤が添加される。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体表面は平坦化される。この詳細については非特許文献1に開示されている。 30

【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。 40

【0007】

但し、問題点として、金属膜表面の溶解（以下、エッチングという。）が挙げられる。凹部の金属膜表面の酸化層も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。例えば、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ように窪む現象（ディッシング）が懸念される。また、エッチングにより金属表面の荒れ（コロージョン）も生じことがある。

【0008】

これを防ぐためにさらに金属防食剤が添加される。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 50

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。この技術は例えば特許文献3に記載されている。

【0009】

しかし、金属防食剤の添加により、研磨速度が低下することがある。平坦化特性を維持するためには、酸化金属溶解剤と金属防食剤の効果のバランスを取ることが重要であり、削り取られた酸化層の粒が効率良く溶解されてCMPによる研磨速度が大きく、かつ凹部の金属膜表面の酸化層はあまりエッチングされないことが望ましい。

【0010】

このように酸化金属溶解剤と金属防食剤を添加して化学反応の効果を加えることにより、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（ダメージ）も低減される効果が得られる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】米国特許第4944836号明細書

【特許文献2】特開平2-278822号公報

【特許文献3】特開平8-83780号公報

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】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）、1991年、第138巻、11号、p.3460-3464

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

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、タングステン、窒化タングステン、タングステン合金及びその他のタングステン化合物等の導体膜が形成される。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、これらのバリア層用導体膜は、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速度が得られず、バリア層をCMPにより取り除く間に銅または銅合金等がエッチングされ配線厚さが低下するという問題が生じる。

30

【0014】

本発明は、エッチング速度を低く保ちつつ、研磨速度を充分上昇させ、金属表面の腐食とディッシングの発生を抑制し、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を提供するものである。

【0015】

また、本発明は、エッチング速度を低く保ちつつ、研磨速度を充分上昇させ、金属表面の腐食とディッシングの発生を抑制し、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を生産性、作業性、歩留まり良く、行うことのできる金属の研磨方法を提供するものである。

40

【課題を解決するための手段】

【0016】

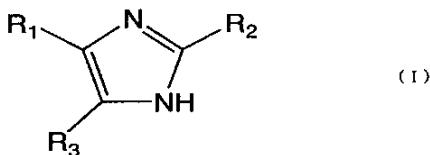
本発明の研磨液は、以下の(1)～(18)の金属用研磨液及び研磨方法に関する。

【0017】

(1) 酸化剤、酸化金属溶解剤、金属防食剤及び水を含有し、前記金属防食剤が、トリアゾール環の炭素にアミノ基が結合したアミノ-トリアゾール骨格を有する化合物及び

下記一般式(I)

【化1】



【0018】

(一般式(I)中、R₁、R₂及びR₃は、それぞれ独立して水素原子、アミノ基、又はC₁～C₁₂のアルキル鎖を示す。ただし、R₁、R₂及びR₃のすべてが水素原子である場合を除く。)

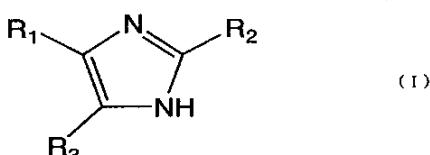
10

で表されるイミダゾール骨格を有する化合物を含む金属用研磨液。

【0019】

(2) 酸化剤、酸化金属溶解剤、金属防食剤及び水を含有し、前記金属防食剤がアミノ基を有さないトリアゾール骨格を有する化合物及び下記一般式(I)

【化2】



20

【0020】

(一般式(I)中、R₁、R₂及びR₃は、それぞれ独立して水素原子、アミノ基、又はC₁～C₁₂のアルキル鎖を示す。ただし、R₁、R₂及びR₃のすべてが水素原子である場合を除く。)

で表されるイミダゾール骨格を有する化合物を含む金属用研磨液。

【0021】

(3) 酸化剤、酸化金属溶解剤、金属防食剤及び水を含有し、前記金属防食剤が

30

トリアゾール環の炭素にアミノ基が結合したアミノ-トリアゾール骨格を有する化合物及び

アミノ基を有さないトリアゾール骨格を有する化合物を含む金属用研磨液。

【0022】

(4) 前記アミノ-トリアゾール骨格を有する化合物が、3-アミノ-1,2,4-トリアゾールである前記(1)または(3)記載の金属用研磨液。

【0023】

(5) 前記イミダゾール骨格を有する化合物が、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-(イソプロピル)イミダゾール、2-プロピルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール及び2-エチル-4-メチルイミダゾールからなる群より選ばれる少なくとも一種である前記(1)または(2)記載の金属用研磨液。

40

【0024】

(6) 前記アミノ基を有さないトリアゾール骨格を有する化合物が1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール及び1-ヒドロキシベンゾトリアゾールからなる群より選ばれる少なくとも一種である前記(2)または(3)記載の金属用研磨液。

【0025】

(7) 金属防食剤が、前記アミノ-トリアゾール骨格を有する化合物と、前記アミノ基

50

を有さないトリアゾール骨格を有する化合物と、前記イミダゾール骨格を有する化合物とを含む前記(1)～(6)のいずれか記載の金属用研磨液。

【0026】

(8) さらに水溶性ポリマを含む前記(1)～(7)のいずれか記載の金属用研磨液。

【0027】

(9) 水溶性ポリマが、多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸のエステル、ポリカルボン酸の塩、ポリアクリルアミド及びビニル系ポリマからなる群より選ばれた少なくとも一種である前記(8)記載の金属用研磨液。

【0028】

(10) 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、過硫酸塩及びオゾン水からなる群より選ばれる少なくとも一種である前記(1)～(9)のいずれか記載の金属用研磨液。 10

【0029】

(11) 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なる群より選ばれる少なくとも一種である前記(1)～(10)のいずれか記載の金属用研磨液。

【0030】

(12) さらに、砥粒を含む前記(1)～(11)のいずれか記載の金属研磨液。

【0031】

(13) 研磨される金属膜が、銅、銅合金、銅酸化物、銅合金の酸化物、タンタル及びその化合物、チタン及びその化合物、タンクスチル及びその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種である前記(1)～(12)のいずれか記載の金属用研磨液。 20

【0032】

(14) 研磨定盤の研磨布上に前記(1)～(13)のいずれか記載の金属用研磨液を供給しながら、金属膜を有する基体を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基体とを相対的に動かすことによって金属膜を研磨する研磨方法。

【0033】

(15) 金属膜が、銅、銅合金、銅の酸化物、銅合金の酸化物、タンタル及びその化合物、チタン及びその化合物、タンクスチル及びその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種である前記(14)記載の研磨方法。 30

【0034】

(16) 二種以上の金属膜の積層を連続して研磨する前記(14)または(15)記載の研磨方法。

【0035】

(17) 二種以上の金属の積層膜のうち、初めに研磨される第一の膜が銅、銅合金、銅酸化物、銅合金の酸化物から選ばれる一種以上であり、次に研磨される第二の膜がタンタル及びその化合物、チタン及びその化合物、タンクスチル及びその化合物から選ばれる一種以上である前記(16)記載の研磨方法。

【0036】

(18) 表面が凹部および凸部からなる層間絶縁膜と、前記層間絶縁膜を表面に沿って被覆するバリア層と、前記凹部を充填してバリア層を被覆する配線金属層とを有する基板の配線金属層を研磨して前記凸部のバリア層を露出させる第1研磨工程と、該第1研磨工程後に、少なくともバリア層および凹部の配線金属層を研磨して凸部の層間絶縁膜を露出させる第2研磨工程とを含み、少なくとも第2研磨工程で前記(1)～(13)のいずれか記載の金属用研磨液を用いて研磨する研磨方法。 40

【発明の効果】

【0037】

本発明の金属用研磨液は、エッティング速度を低く保ちつつ、研磨速度を充分上昇させ、金属表面の腐食とディッキングの発生を抑制し、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ものである。

【0038】

本発明の研磨方法は、エッティング速度を低く保ちつつ、研磨速度を充分上昇させ、金属表面の腐食とディッシングの発生を抑制し、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を生産性、作業性、歩留まり良く、行うことのできるものである。

【発明を実施するための形態】

【0039】

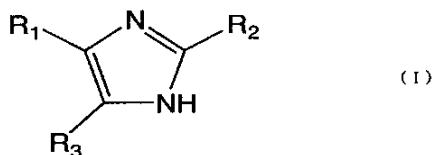
以下、本発明を詳細に説明する。

【0040】

本発明の金属用研磨液は、主要構成成分として酸化剤、酸化金属溶解剤、金属防食剤及び水を含有してなる。前記金属防食剤は、トリアゾール環の炭素にアミノ基が結合したアミノ-トリアゾール骨格を有する化合物(A)及び下記一般式(I)

10

【化3】



【0041】

(一般式(I)中、R₁、R₂及びR₃は、それぞれ独立して水素原子、アミノ基、又はC₁～C₁₂のアルキル鎖を示す。ただし、R₁、R₂及びR₃のすべてが水素原子である場合を除く。)

20

で表されるイミダゾール骨格を有する化合物(B)を含むか、

前記化合物(B)及びアミノ基を有さないトリアゾール骨格を有する化合物(C)を含むか、もしくは

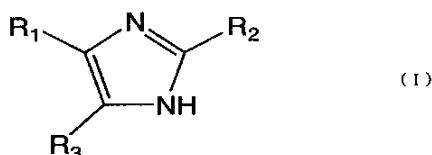
前記化合物(A)及び前記化合物(C)を含む。

【0042】

本発明におけるイミダゾール骨格を有する化合物は、特に制限はなく、例えば下記一般式(I)で表される化合物を挙げることができる。

【化4】

30



【0043】

一般式(I)中、R₁、R₂及びR₃は、それぞれ独立して水素原子、アミノ基、又はC₁～C₁₂のアルキル鎖を示す。ただし、R₁、R₂及びR₃のすべてが水素原子である場合を除く。

【0044】

イミダゾール骨格を有する化合物としては、具体的には、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-プロピルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-アミノイミダゾール等を例示することができる。これらは1種類単独で、もしくは2種類以上組み合わせて用いることができる。特に2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-(イソプロピル)イミダゾール、2-プロピルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール及び2-エチル-4-メチルイミダゾールから選ばれるのが好ましい。

40

【0045】

本発明におけるアミノ-トリアゾール骨格を有する化合物は、トリアゾール骨格の炭素

50

原子にアミノ基が結合している化合物であるのが好ましく、工業的に生産されていることを考慮すると3-アミノ-1,2,4-トリアゾールがより好適である。

【0046】

本発明の金属用研磨液には、さらに、アミノ基を有さないトリアゾール骨格を有する化合物を、金属防食剤として含有することができる。

【0047】

アミノ基を有さないトリアゾール骨格を有する化合物としては、例えば、1,2,3-トリアゾール、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-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾールメチルエステル、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾールブチルエステル、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾールオクチルエステル、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、[1,2,3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル][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-ベンゾトリアゾリル)メチル]ホスホン酸等を例示できる。これら金属防食剤は1種類単独で、もしくは2種類以上組み合わせて用いることができる。

【0048】

金属防食剤は、アミノ-トリアゾール骨格を有する化合物及びアミノ基を有さないトリアゾール骨格を有する化合物の少なくとも一方と、イミダゾール骨格を有する化合物とを併用することがより好ましい。また、アミノ-トリアゾール骨格を有する化合物とアミノ基を有さないトリアゾール骨格を有する化合物とを併用することもより好ましい。

【0049】

本発明における金属防食剤の総配合量は、金属用研磨液の総量に対して0.001~10重量%とすることが好ましく、0.01~8重量%とすることがより好ましく、0.02~5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、エッティングの抑制が困難となったり、充分な研磨速度の向上が得られなかったりする傾向があり、10重量%を超えると研磨速度が飽和したり低くなったりする傾向がある。金属防食剤としてアミノ-トリアゾール骨格を有する化合物のみを用いる場合は0.05~5重量%とすることが特に好ましい。

【0050】

本発明における酸化剤としては、過酸化水素(H₂O₂)、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、過硫酸塩及び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。これらは1種類単独で、もしくは2種類以上組み合わせて用いることができる。

【0051】

研磨の適用対象である基体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ので、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著しいので過酸化水素が適している。なお、基体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。

【0052】

酸化剤の配合量は、金属用研磨液の総量に対して、0.1~50重量%とすることが好ましく、0.2~25重量%とすることがより好ましく、0.3~15重量%とすることが特に好ましい。配合量が0.1重量%未満では、金属の酸化が不充分でCMP速度が低くなる傾向があり、50重量%を超えると、研磨面に荒れが生じる傾向がある。

【0053】

本発明における酸化金属溶解剤は、水溶性のものであれば特に制限はなく、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、グリコール酸、サリチル酸、グリセ

10

20

30

40

50

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、クエン酸等の有機酸、これら有機酸のエステル及びこれら有機酸のアンモニウム塩等が例示できる。また塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、これら無機酸のアンモニウム塩類、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、クロム酸等が挙げられる。これらの中で特に、効果的に研磨できるという点でギ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸が金属層のC M Pに対して好適である。これらは1種類単独で、もしくは2種類以上組み合わせて用いることができる。

【0054】

酸化金属溶解剤成分の配合量は、金属用研磨液の総量に対して0.001~10重量%とすることが好ましく、0.01~8重量%とすることがより好ましく、0.02~5重量%とすることが特に好ましい。この配合量が0.001重量%未満になると研磨速度が極端に減少する傾向があり、10重量%を超えると、エッチングの抑制が困難となる傾向がある。

【0055】

本発明の金属用研磨液は、さらに水溶性ポリマを含むことができる。水溶性ポリマとしては、例えば、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、カードラン及びプルラン等の多糖類；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、及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸；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、ポリアクリルアミド、ポリアミノアクリルアミド、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、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩等に例示されるポリカルボン酸の塩及びエステル及び誘導体；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。また、これらのエステル及びこれらのアンモニウム塩も挙げられる。

【0056】

その中でも多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸のエステル、ポリカルボン酸の塩、ポリアクリルアミド及びビニル系ポリマからなる群より選ばれた少なくとも一種が好ましく、具体的にはペクチン酸、寒天、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、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。但し、適用する基体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。なお、基体がガラス基板等である場合はその限りではない。

【0057】

水溶性ポリマの配合量は、研磨液の総量に対して0~10重量%とすることが好ましく、0.01~8重量%がより好ましく、0.02~5重量%が特に好ましい。この配合量が10重量%を超えると研磨速度が低下する傾向がある。

【0058】

水溶性ポリマの重量平均分子量(GPC測定、標準ポリスチレン換算)は500以上とすることが好ましく、1,500以上とすることがより好ましく、5,000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500万以下が好ましい。重量平均分子量が500未満では高い研磨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一種の水溶性ポリマを用いることが好ましい。

【0059】

本発明の研磨液は、砥粒を含有しても良い。LSI等の銅または銅合金配線の絶縁膜層として二酸化珪素膜が用いられるが、この場合バリア層であるタンタル等の研磨に引き続き、本発明の研磨液で二酸化珪素膜を研磨する場合には、砥粒を含有するのが好ましい。

【0060】

10

20

30

40

50

本発明における砥粒としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア、ゲルマニア、炭化珪素等の無機物砥粒、ポリスチレン、ポリアクリル、ポリ塩化ビニル等の有機物砥粒のいずれでもよいが、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニアから選ばれた1種以上であるのが好ましい。さらに、研磨液中での分散安定性が良く、C M Pにより発生する研磨傷（スクラッチ）の発生数の少ない、平均粒径が150 nm以下のコロイダルシリカ、コロイダルアルミナが好ましい。ここで、平均粒径は、バリア層の研磨速度がより大きくなる100 nm以下がより好ましく、70 nm以下がさらに好ましい。コロイダルシリカはシリコンアルコキシドの加水分解または珪酸ナトリウムのイオン交換による製造方法が知られており、コロイダルアルミナは硝酸アルミニウムの加水分解による製造方法が知られている。

10

【0061】

砥粒を配合する場合、砥粒の濃度は、研磨液総重量に対し、0.01～20.0重量%が好ましく、0.05～15.0重量%がより好ましく、0.1～8.0重量%が最も好ましい。砥粒濃度が0.01重量%未満では、砥粒を添加する効果がみられず、20.0重量%を超えて添加すると、砥粒が凝集しやすくなるだけでなく、研磨速度に差が見られないためである。

【0062】

本発明の金属用研磨液には、上述した材料のほかに必要に応じて、界面活性剤等の分散剤、ビクトリアピュアブルー等の染料、フタロシアニングリーン等の顔料等の着色剤などを0.01～1重量%程度、より好ましくは0.1～0.8重量%程度含有させてよい。なお、水の配合量は残部でよく、含有されれば特に制限はない。

20

【0063】

本発明を適用する被研磨膜である金属膜としては、銅、銅合金、銅酸化物、銅合金の酸化物（以下、銅及びその化合物という。）、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金等（以下、タンタル及びその化合物という。）、チタン、窒化チタン、チタン合金等（以下、チタン及びその化合物という。）、タンクスチタン、窒化タンクスチタン、タンクスチタン合金等（以下、タンクスチタン及びその化合物という。）などを例示することができ、公知のスパッタ法、メッキ法により成膜できる。さらに、金属膜は、二種以上の上記金属を組み合わせた積層膜であってもよい。

【0064】

30

上記積層膜としては、上層（初めに研磨される第一の膜）が銅及びその化合物から選ばれ、下層（続いて研磨される第二の膜）がタンタル及びその化合物、チタン及びその化合物、タンクスチタン及びその化合物から選ばれるものが例示できる。

【0065】

本発明の金属用研磨液を用いることにより上記の二種以上の金属膜の積層膜を連続して研磨することができる。換言すれば、金属膜毎に研磨液を変更する手間が省ける。

【0066】

本発明の第1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、被研磨膜である金属膜を有する基体を研磨布に押圧した状態で、研磨定盤と基体とを相対的に動かすことによって被研磨膜である金属膜を研磨する研磨方法である。研磨する装置としては、金属層を有する基体を保持するホルダーと、研磨布（研磨パッド）を貼り付けることができ、回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある研磨定盤とを有する一般的な研磨装置が使用できる。

40

【0067】

研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂等が使用でき、特に制限がない。研磨条件には制限はないが、研磨定盤の回転速度は基体が飛び出さないように200 rpm以下の低回転が好ましい。被研磨膜を有する基体の研磨布への押し付け圧力（研磨圧力）は1～100 kPaが好ましく、C M P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、5～50 kPaがより好ましい。

【0068】

50

研磨方法は、研磨定盤と基体とを相対的に動かすのであれば、被研磨膜や研磨装置により適宜選択できる。例えば、研磨定盤を回転させる他に、ホルダーを回転や揺動させる研磨方法、研磨定盤を遊星回転させる研磨方法、ベルト状の研磨布を長尺方向の一方向に直線状に動かす研磨方法等が挙げられる。なお、ホルダーは固定、回転、揺動のいずれの状態でも良い。

【0069】

研磨している間、研磨布表面と基体の被研磨面との間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。

【0070】

研磨終了後の基体は、流水中でよく洗浄後、スピンドライ等を用いて基体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。

【0071】

本発明の金属用研磨液及びこの研磨液を用いる研磨方法は、金属の研磨速度が充分に高く、且つエッチング速度が小さいため、生産性が高く、金属表面の腐食及びディッシングが小さいため、微細化、薄膜化、寸法精度、電気特性に優れ、信頼性の高い半導体デバイス及び機器の製造に好適である。

【0072】

すなわち本発明の第2の研磨方法は、表面が凹部および凸部からなる層間絶縁膜と、前記層間絶縁膜を表面に沿って被覆するバリア層と、前記凹部を充填してバリア層を被覆する配線金属層とを有する基板の配線金属層を研磨して前記凸部のバリア層を露出させる第1研磨工程と、該第1研磨工程後に、少なくともバリア層および凹部の配線金属層を研磨して凸部の層間絶縁膜を露出させる第2研磨工程とを含み、少なくとも第2研磨工程で本発明の金属用研磨液を用いて研磨する研磨方法である。

【0073】

層間絶縁膜としては、シリコン系被膜や有機ポリマ膜が挙げられる。シリコン系被膜としては、二酸化ケイ素、フルオロシリケートグラス、トリメチルシランやジメトキシジメチルシランを出発原料として得られるオルガノシリケートグラス、シリコンオキシナイトライド、水素化シルセスキオキサン等のシリカ系被膜や、シリコンカーバイド及びシリコンナイトライドが挙げられる。また、有機ポリマ膜としては、全芳香族系低誘電率層間絶縁膜が挙げられる。特に、オルガノシリケートグラスが好ましい。これらの膜は、CVD法、スピンドロート法、ディップコート法、またはスプレー法等によって成膜される。

【0074】

バリア層は層間絶縁膜中の銅等の金属拡散防止、および絶縁膜と金属との密着性向上のために形成される。バリア層は、タンゲステン及びタンゲステン化合物、タンタル及びタンタル化合物、チタン及びチタン化合物のうちから選ばれる少なくとも1種であるのが好ましく、1種の組成からなる単層構造であっても2種以上の組成からなる積層構造であってもよい。

【0075】

配線金属層としては、銅及びその化合物、タンゲステン、タンゲステン合金、銀、金等の金属が主成分の層が挙げられる。これらのうち、銅及びその化合物から選ばれる少なくとも1種を含む層を研磨するのが好ましい。配線金属層は公知のスパッタ法、メッキ法によりバリア層の上に成膜できる。

【0076】

以下、本発明の研磨方法の実施態様を、半導体デバイス製造工程における配線層の形成に沿って説明する。

【0077】

まず、シリコンの基板上に二酸化ケイ素等の層間絶縁膜を積層する。次いで、レジスト層形成、エッチング等の公知の手段によって、層間絶縁膜表面に所定パターンの凹部（基板露出部）を形成して凸部と凹部とからなる層間絶縁膜とする。この層間絶縁膜上に、表

面の凸凹に沿って層間絶縁膜を被覆するタンゲステン等のバリア層を蒸着またはCVD等により成膜する。さらに、前記凹部を充填するようにバリア層を被覆する銅等の配線金属層を蒸着、めっきまたはCVD等により形成する。

【0078】

(第1研磨工程) 次に、この半導体基板を研磨装置に固定し、表面の配線金属層を被研磨面として、研磨液を供給しながら研磨する。これにより、層間絶縁膜凸部のバリア層が基板表面に露出し、層間絶縁膜凹部に前記金属層が残された所望の導体パターンが得られる。

【0079】

(第2研磨工程) 次いで、前記導体パターンを被研磨面として、少なくとも、前記露出しているバリア層および凹部の配線金属層を、本発明の研磨液を供給しながら研磨する。凸部のバリア層の下の層間絶縁膜が全て露出し、凹部に配線層となる前記金属層が残され、凸部と凹部との境界にバリア層の断面が露出した所望のパターンが得られた時点で研磨を終了する。研磨終了時のより優れた平坦性を確保するために、さらに、オーバー研磨(例えば、第2研磨工程で所望のパターンを得られるまでの時間が100秒の場合、この100秒の研磨に加えて50秒追加して研磨することをオーバー研磨50%という。)して凸部の層間絶縁膜の一部を含む深さまで研磨しても良い。

【0080】

第2研磨工程では、本発明の第1の研磨方法のように基板の被研磨面を研磨布に押圧した状態で研磨布と基板とを相対的に動かして被研磨面を研磨する研磨方法の他に、金属製または樹脂製のブラシを接触させる方法、研磨液を所定の圧力で吹きつける研磨方法も挙げられる。

【0081】

第1研磨工程および第2研磨工程のうち、少なくとも第2研磨工程で本発明の研磨液を用いて研磨する。第1及び第2研磨工程で引き続いて、本発明の研磨液を使用して研磨してもよい。この場合、第1研磨工程と第2研磨工程との間は、特に被研磨面の洗浄工程や乾燥工程等を行う必要はないが、研磨定盤や研磨布の取り換えや、加工荷重等を変更させるために停止させてもよい。第1研磨工程および第2研磨工程で使用する本発明の研磨液は同一組成でも異なった組成でもよいが、同一組成の研磨液であれば、第1研磨工程から第2研磨工程へ停止せずに連続して研磨を続けることができるため、生産性に優れる。

【0082】

このようにして形成された金属配線の上に、さらに、層間絶縁膜、バリア層及び配線金属層を形成し、これを研磨して半導体基板全面に渡って平滑な面として第2層目の金属配線を形成する。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の配線層数を有する半導体デバイスを製造できる。

【実施例】

【0083】

以下、実施例により本発明を説明する。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。

【0084】

[実施例1～4、6～11、参考例1、2及び比較例1、2]

(金属用研磨液作製方法)

金属用研磨液は、総量に対してリンゴ酸0.15重量%、水溶性ポリマ(アクリル系重合体、重量平均分子量:約1万)0.15重量%、表1及び表2に示すアミノトリアゾール化合物0.2重量%、アミノトリアゾール化合物以外の金属防食剤として表1及び表2に示すベンゾトリアゾール0.2重量%および/またはイミダゾール化合物0.05重量%、過酸化水素水9重量%、残部を水として混合して調製した。

【0085】

得られた金属用研磨液を用いて以下の条件でエッチング及びCMP研磨し、評価した。表1に銅基体に対するCMPの研磨速度、エッチング速度を、表2にタンゲステン基体に

10

20

30

40

50

に対する研磨速度、エッティング速度を併記する。

【0086】

(研磨条件)

銅基体：厚さ1500nmの銅金属を堆積したシリコン基板

タンゲステン基体：厚さ600nmのタンゲステン化合物を堆積したシリコン基板

研磨液供給量：15cc/分

研磨パッド：発泡ポリウレタン樹脂(ロデール社製型番IC1000)

研磨圧力：29.4kPa(300gf/cm²)

基体と研磨定盤との相対速度：45m/min、研磨定盤回転速度：75rpm

(評価項目)

研磨速度：各膜の研磨前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

【0087】

エッティング速度：それぞれの基体を攪拌した金属用研磨液(室温、25℃、攪拌600rpm)へ浸漬し、浸漬前後の金属層膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

【0088】

[実施例13～20、参考例3～6および比較例3]

(金属用研磨液作製方法)

金属用研磨液は総量に対してリンゴ酸0.15重量%、水溶性ポリマ(アクリル系重合体、重量平均分子量：約1万)0.15重量%、表3に示すイミダゾール化合物0.2重量%、表3に示すベンゾトリアゾールまたは3-アミノ-1,2,4-トリアゾール0.2重量%、過酸化水素水9重量%、残部を水として混合して調製した。

【0089】

得られた金属用研磨液を用いて実施例1と同様にエッティング及びCMP研磨し、評価した。エッティング速度を表3に併記する。

【表1】

(表1)

	アミノー トリアゾール	金属防食剤	銅(単位：nm/分)	
			研磨速度	エッティング 速度
実施例 1	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	ベンゾトリアゾール	173.4	0.27
実施例 2	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	2-ブチルイミダゾール ベンゾトリアゾール	221.9	0.46
実施例 3	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	2-エチル-4-メチル イミダゾール ベンゾトリアゾール	188.4	0.20
実施例 4	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	2, 4-ジメチル イミダゾール ベンゾトリアゾール	133.0	0.19
参考例 1	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	なし	132.2	2.50
比較例 1	なし	なし	123.0	4.70

10

20

30

40

【表2】

(表2)

	アミノー トリアゾール	金属防食剤	タングステン (単位: nm/分)	
			研磨速度	エッティング 速度
実施例 6	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	2-ブチルイミダゾール	120. 2	0. 33
実施例 7	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	2-ブチルイミダゾール ベンゾトリアゾール	80. 7	0. 16
実施例 8	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	2-エチルイミダゾール	116. 0	1. 21
実施例 9	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	2- (イソプロピル) イミダゾール ベンゾトリアゾール	163. 0	1. 24
実施例 10	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	2-プロピルイミダゾール ベンゾトリアゾール	147. 0	1. 51
実施例 11	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	2, 4-ジメチル イミダゾール ベンゾトリアゾール	81. 0	0. 37
参考例 2	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	なし	82. 2	2. 00
比較例 2	なし	なし	30. 2	2. 53

10

20

【表3】

(表3)

	金属防食剤	エッティング速度 (nm/分)	
		銅	タンゲス テン
実施例13	2-メチルイミダゾール ベンゾトリアゾール	0. 30	1. 00
実施例14	2-エチルイミダゾール ベンゾトリアゾール	0. 03	1. 21
実施例15	2-(イソプロピル)イミダゾール ベンゾトリアゾール	0. 19	1. 24
実施例16	2-プロピルイミダゾール ベンゾトリアゾール	0. 13	1. 51
実施例17	2-ブチルイミダゾール ベンゾトリアゾール	0. 46	0. 16
実施例18	4-メチルイミダゾール ベンゾトリアゾール	0. 09	0. 15
実施例19	2, 4-ジメチルイミダゾール ベンゾトリアゾール	0. 19	0. 37
実施例20	2-エチル-4-メチルイミダゾール ベンゾトリアゾール	0. 20	0. 86
参考例 3	2-ブチルイミダゾール	1. 80	0. 33
参考例 4	4-メチルイミダゾール	2. 12	1. 40
参考例 5	2, 4-ジメチルイミダゾール	1. 69	0. 36
参考例 6	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	2. 50	2. 00
比較例 3	ベンゾトリアゾール	2. 50	10.00

【0090】

実施例1～4、参考例1は銅の研磨速度がいずれの場合も130nm/min以上であり、比較例1と比べて改善されている。一方、エッティング速度についても比較例と比較して充分低い値であった。

【0091】

実施例6～11、参考例2はタンゲステンの研磨速度がいずれの場合も80nm/min以上であり、比較例2と比べて改善されている。一方、エッティング速度についても比較例と比較して充分低い値であった。

【0092】

実施例13～20は銅のエッティング速度がいずれの場合も0.5nm/min以下であり、比較例3と比べて大きく改善されている。一方タンゲステンにおいても比較例と比較して充分低い値であった。参考例3～6も、タンゲステンにおいて充分に低く、実用レベルであった。

【0093】

また、実施例13～20、参考例3～6で銅、タンゲステンの研磨速度はそれぞれ100nm/min、20nm/min以上であり、充分に実用レベルであった。

【0094】

[実施例25]

10

20

30

40

50

リンゴ酸 0.15 重量%、水溶性ポリマ（アクリル系重合体、重量平均分子量：約1万）0.15 重量%、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール 0.3 重量%、ベンゾトリアゾール 0.14 重量%、2,4-ジメチルイミダゾール 0.05 重量%、砥粒（コロイダルシリカ、一次粒径 30 nm）0.4 重量%及び過酸化水素水 9 重量%、残部を水として混合して金属用研磨液を調製した。

【0095】

二酸化シリコン中に深さ 0.5 ~ 100 μm の溝を形成して、公知の方法によってバリア層として厚さ 50 nm のタングステン層を形成し、その上層に銅膜を 1.0 μm 形成したシリコン基板を用意した。基板表面全面で二酸化シリコンの凸部が露出するまで上記研磨液によって実施例 1 と同様の研磨条件で研磨を行った。研磨時間は 2 分であり、約 50 10 nm / min 以上の研磨速度が得られた。次に、触針式段差計で配線金属部幅 100 μm、絶縁膜部幅 100 μm 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ところ 70 nm であり、充分実用的な値であった。

【0096】

【実施例 26】

リンゴ酸 0.15 重量%、水溶性ポリマ（アクリル系重合体、重量平均分子量：約1万）0.15 重量%、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール 0.3 重量%、ベンゾトリアゾール 0.14 重量%、2,4-ジメチルイミダゾール 0.05 重量%、過酸化水素水 9 重量%、残部を水として混合して研磨液を調製した。

20

【0097】

この研磨液を用いた以外は実施例 1 と同様にして、エッチングを行った。このときのエッチング速度は、銅では 0.37 nm / min、タングステンでは 0.49 nm / min であった。

【0098】

実施例 25 で使用したのと同じシリコン基板を表面全面で二酸化シリコンの凸部が露出するまで上記研磨液によって実施例 1 と同様の研磨条件で研磨を行った。研磨時間は 3 分であり、約 350 nm / min 以上の研磨速度が得られた。次に、触針式段差計で配線金属部幅 100 μm、絶縁膜部幅 100 μm 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ところ 50 nm であり、十分実用的な値であった。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 01L 21/304 622X

(72)発明者 小野 裕

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 総合研究所内

(72)発明者 増田 克之

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社 総合研究所内

(72)発明者 羽廣 昌信

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内

審査官 天野 宏樹

(56)参考文献 特開2002-164310 (JP, A)

特開2002-134442 (JP, A)

特開平08-060386 (JP, A)

特開2003-183628 (JP, A)

特開2003-034875 (JP, A)

特開平11-172467 (JP, A)

特開2000-064067 (JP, A)

特開平11-204942 (JP, A)

国際公開第00/013217 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 09K 13

H 01L 21/304

H 01L 21/306