

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第6995716号
(P6995716)

(45)発行日 令和4年1月17日(2022.1.17)

(24)登録日 令和3年12月17日(2021.12.17)

(51)国際特許分類

C 0 9 K	3/14 (2006.01)	F I	C 0 9 K	3/14	5 5 0 Z
B 2 4 B	37/00 (2012.01)		C 0 9 K	3/14	5 5 0 D
C 0 9 G	1/02 (2006.01)		B 2 4 B	37/00	H
H 0 1 L	21/304 (2006.01)		C 0 9 G	1/02	
			H 0 1 L	21/304	6 2 1 B

請求項の数 20 外国語出願 (全33頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-153625(P2018-153625)
 (22)出願日 平成30年8月17日(2018.8.17)
 (65)公開番号 特開2019-52295(P2019-52295A)
 (43)公開日 平成31年4月4日(2019.4.4)
 審査請求日 平成30年11月8日(2018.11.8)
 審判番号 不服2020-8630(P2020-8630/J1)
 審判請求日 令和2年6月22日(2020.6.22)
 (31)優先権主張番号 62/546,914
 (32)優先日 平成29年8月17日(2017.8.17)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
 (31)優先権主張番号 16/101,869
 (32)優先日 平成30年8月13日(2018.8.13)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者 517114182
バーサム マテリアルズ ユーエス , リミ
ティド ライアビリティ カンパニー
アメリカ合衆国 , アリゾナ 8 5 2 8 4
, テンピ , サウス リバー パークウェイ
8 5 5
(74)代理人 100099759
弁理士 青木 篤
(74)代理人 100123582
弁理士 三橋 真二
(74)代理人 100092624
弁理士 鶴田 準一
(74)代理人 100114018
弁理士 南山 知広
(74)代理人 100117019

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 銅及びシリカ貫通電極 (T S V) 用途のための化学機械平坦化 (C M P) 組成物並びにその方法

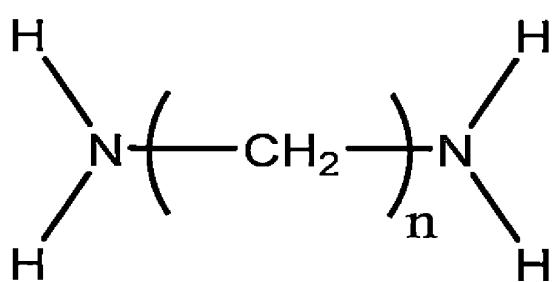
(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) コロイダルシリカ又は高純度コロイダルシリカ ; コロイダルシリカの格子内に他の金属酸化物がドープしたコロイダルシリカ粒子 ; アルファ型、ベータ型及びガンマ型酸化アルミニウムを含むコロイダル酸化アルミニウム ; コロイド状光活性二酸化チタン ; 酸化セシウム ; コロイダル酸化セシウム ; ナノサイズ無機金属酸化物粒子 ; ナノサイズダイアモンド粒子 ; ナノサイズ窒化ケイ素粒子 ; 単峰性、二峰性、多峰性コロイダル研磨粒子 ; 有機ポリマー系ソフト研磨剤 ; 表面コーティング研磨剤又は改質研磨剤 ; 複合粒子 ; 並びにそれらの組み合わせからなる群より選択される 0 . 0 0 2 5 ~ 2 5 w t % の研磨剤と、
- b) 2 つのアミノ酸と 1 つの有機アミン、又は 1 つのアミノ酸と 1 つのアミノ酸誘導体と 1 つの有機アミン、又は 2 つの有機アミンと 1 つのアミノ酸、又は 2 つの有機アミンと 1 つのアミノ酸誘導体の組み合わせより選択される 0 . 1 ~ 1 8 . 0 w t % の 3 種のキレート剤である、3 種のキレート剤と、
- c) 0 . 0 0 5 ~ 0 . 5 w t % の腐食防止剤と、
- d) コリンと他のアニオニ性カウンターイオンとの間で形成されたコリン塩である、0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 2 5 w t % の有機 4 級アンモニウム塩と、
- e) 0 . 1 ~ 1 0 w t % の酸化剤と、
- f) 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 0 5 w t % の殺生物剤と、
- g) 0 ~ 1 w t % の pH 調整剤と、
- h) 水と

を含み、3.0～12.0のpHを有する銅化学機械研磨(CMP)組成物であって、前記アミノ酸又は前記アミノ酸誘導体が、グリシン、D-アラニン、L-アラニン、DL-アラニン、ベータ-アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアミン、プロリン、セリン、トレオニン、チロシン、グルタミン、アスパラギン、グルタミン酸、アスパラギン酸、トリプトファン、ヒスチジン、アルギニン、リシン、メチオニン、システイン、イミノ二酢酸、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、前記有機アミンが、式：

【化1】



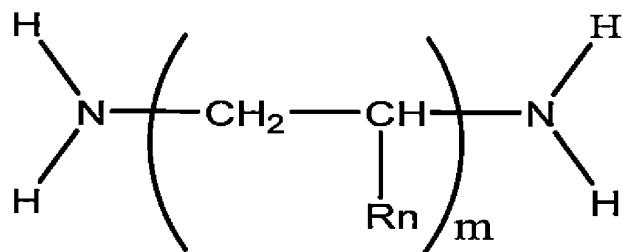
(a)

10

であって、式中、nが2～12であるもの；

式：

【化2】



(b)

30

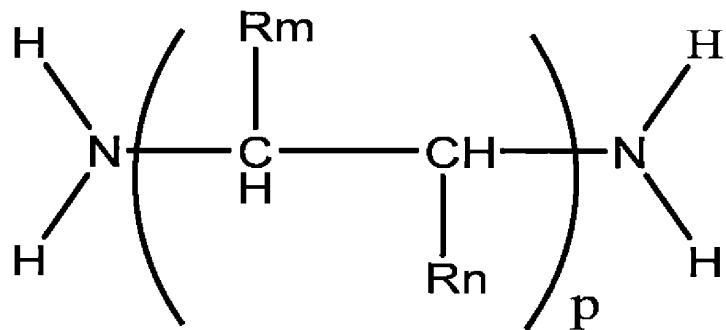
であって、式中、Rnがn個の炭素原子を持つ有機アルキル基を示し、nが1～12であり、mが2～12であるもの；

式：

40

50

【化 3】



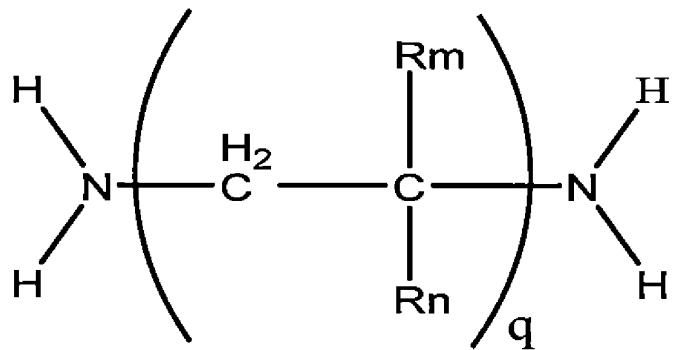
(c)

であって、式中、 R_n 及び R_m が、それぞれ、 n 個の炭素原子及び m 個の炭素原子を持つ同一又は異なるアルキル基であることができ、 n 及び m が、独立して 1 ~ 12 の数であり、 p が 2 ~ 12 であるもの；

式：

【化 4】

20



(d)

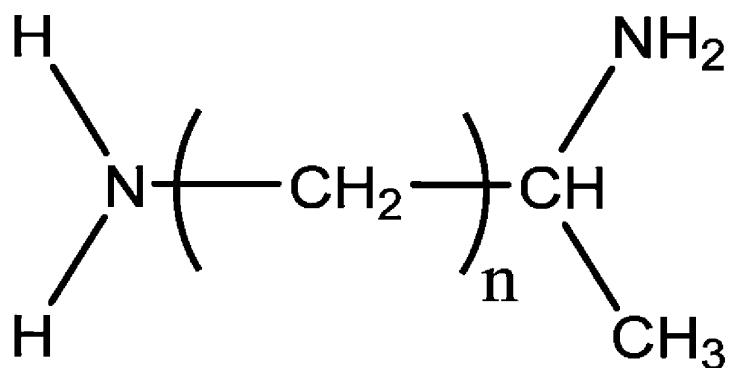
であって、式中、 R_n 及び R_m が、それぞれ、 n 個の炭素原子及び m 個の炭素原子を持つ同一又は異なるアルキル基であることができ、 n 及び m が、独立して 1 ~ 12 の数であり、 q が 2 ~ 12 であるもの；

式：

40

50

【化 5】



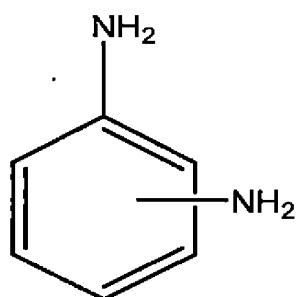
(e)

であって、式中、n が 1 ~ 12 であるもの；

式：

【化 6】

20

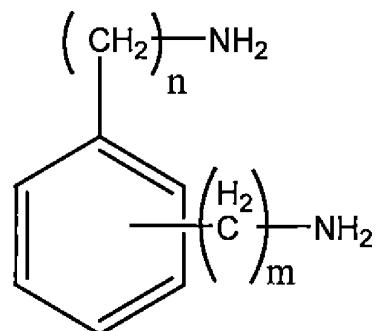


(f) ;

30

式：

【化 7】



(g)

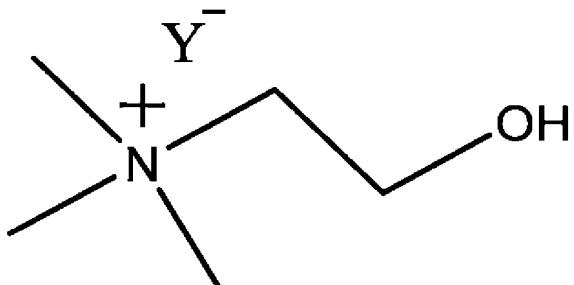
50

であって、式中、n及びmが、独立して1～12の数であるもの；
及びそれらの組み合わせからなる群より選択される一般分子構造を有する、銅化学機械研磨(CMP)組成物。

【請求項2】

前記コリン塩が、以下：

【化8】



10

で示され、式中、アニオンY⁻が、重炭酸塩、水酸化物、p-トルエンスルホン酸塩、又は酒石酸水素塩であることができる一般分子構造を有し、

前記腐食防止剤が、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール及びベンゾトリアゾール誘導体、テトラゾール及びテトラゾール誘導体、イミダゾール及びイミダゾール誘導体、ベンゾイミダゾール及びベンゾトリアゾール誘導体、ピラゾール及びピラゾール誘導体、テトラゾール及びテトラゾール誘導体、並びにそれらの組み合わせからなる群より選択され、

20

前記酸化剤が、過ヨウ素酸、過酸化水素、ヨウ素酸カリウム、過マンガン酸カリウム、過硫酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、硝酸第二鉄、硝酸、硝酸カリウム、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、

前記殺生物剤が、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される活性成分を有し、

30

前記pH調整剤が、(1)pHを酸性に調整するために硝酸、塩酸、硫酸、リン酸、及びそれらの組み合わせからなる群より選択されるか、又は(2)pHをアルカリ性に調整するために水素化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、テトラアルキル水酸化アンモニウム、有機アミン、及びそれらの組み合わせからなる群より選択されるかのいずれかである、請求項1に記載の銅化学機械研磨(CMP)組成物。

【請求項3】

前記有機アミンが、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、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1に記載の銅化学機械研磨(CMP)組成物。

【請求項4】

前記3種のキレート剤が、(1)エチレンジアミン、プロピレンジアミン、及びブチレンジアミンからなる群より選択される1つの有機アミン、並びに(2)2つの異なるアミノ酸、2つの異なるアミノ酸誘導体、又は1つのアミノ酸と1つのアミノ酸誘導体との組み合わせから選択される、請求項1に記載の銅化学機械研磨(CMP)組成物。

40

【請求項5】

0.0025～2.5wt%のコロイダルシリカ又は高純度コロイダルシリカと、合計0.5～10.0wt%の、(1)エチレンジアミン、プロピレンジアミン、及びブチレンジアミンからなる群より選択される1つの有機アミン、並びに(2)2つの異なるアミノ酸、2つの異なるアミノ酸誘導体、又は1つのアミノ酸と1つのアミノ酸誘導体との組み合わせと、

50

0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 5 w t % の重炭酸コリン塩とを含み、

5 . 5 ~ 7 . 5 の pH を有する、請求項 1 に記載の銅化学機械研磨 (C M P) 組成物。

【請求項 6】

0 . 0 0 2 5 ~ 2 . 5 w t % のコロイダルシリカ又は高純度コロイダルシリカと、
合計 1 . 0 ~ 2 . 5 w t % の、(1) エチレンジアミン、プロピレンジアミン、及びブチ
レンジアミンから選択される 1 つの有機アミン、並びに(2) グリシン、D - アラニン、
L - アラニン、D L - アラニン、ベータ - アラニン、他のアミノ酸、及びそれらの誘導体
からなる群より選択される 2 つの異なるアミノ酸と、

0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 5 w t % の重炭酸コリン塩とを含み、

5 . 5 ~ 7 . 5 の pH を有する、請求項 1 に記載の銅化学機械研磨 (C M P) 組成物。 10

【請求項 7】

0 . 0 0 5 ~ 0 . 1 5 w t % のコロイダルシリカ又は高純度コロイダルシリカと、
合計 0 . 5 ~ 1 . 5 w t % のエチレンジアミン、グリシン及び D L - アラニンと、
0 . 0 0 2 ~ 0 . 0 1 w t % の重炭酸コリン塩と、
0 . 5 ~ 2 . 0 w t % の過ヨウ素酸又は過酸化水素と、
0 . 0 2 5 ~ 0 . 0 5 w t % の 1 , 2 , 4 - トリアゾール、又はベンゾトリアゾール及び
ベンゾトリアゾール誘導体と、
0 . 0 0 2 ~ 0 . 0 1 0 w t % の、5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 -
オン、2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、及びそれらの組み合わせからなる群
より選択される活性成分を有する殺生物剤とを含み、

7 . 0 ~ 7 . 3 5 の pH を有する、請求項 1 に記載の銅化学機械研磨 (C M P) 組成物。 20

【請求項 8】

銅 (Cu) 又は銅含有材料と少なくとも 1 つの第 2 の材料とを含む少なくとも 1 つの表面
を有する半導体基材を化学機械研磨する方法であって、

1) 前記半導体基材を提供する工程と、

2) 研磨パッドを提供する工程と、

3) Cu 化学機械研磨組成物であって、

a) コロイダルシリカ又は高純度コロイダルシリカ；コロイダルシリカの格子内に他の金
属酸化物がドープしたコロイダルシリカ粒子；アルファ型、ベータ型及びガンマ型酸化アル
ミニウムを含むコロイダル酸化アルミニウム；コロイド状光活性二酸化チタン；酸化セ
シウム；コロイダル酸化セシウム；ナノサイズ無機金属酸化物粒子；ナノサイズダイアモ
ンド粒子；ナノサイズ窒化ケイ素粒子；単峰性、二峰性、多峰性コロイダル研磨粒子；有
機ポリマー系ソフト研磨剤；表面コーティング研磨剤又は改質研磨剤；複合粒子；並びに
それらの組み合わせからなる群より選択される 0 . 0 0 2 5 ~ 2 5 w t % の研磨剤と、

b) 2 つのアミノ酸と 1 つの有機アミン、又は 1 つのアミノ酸と 1 つのアミノ酸誘導体と
1 つの有機アミン、又は 2 つの有機アミンと 1 つのアミノ酸、又は 2 つの有機アミンと 1
つのアミノ酸誘導体の組み合わせより選択される 0 . 1 ~ 1 8 . 0 w t % の 3 種のキレー
ト剤である、3 種のキレート剤と、

c) 0 . 0 0 5 ~ 0 . 5 w t % の腐食防止剤と、

d) コリンと他のアニオニ性カウンターイオンとの間で形成されたコリン塩である、0 .
0 0 0 5 ~ 0 . 2 5 w t % の有機 4 級アンモニウム塩と、 40

e) 0 . 1 ~ 1 0 w t % の酸化剤と、

f) 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 0 5 w t % の殺生物剤と、

g) 0 ~ 1 w t % の pH 調整剤と、

h) 水と

を含み、3 . 0 ~ 1 2 . 0 の pH を有し、

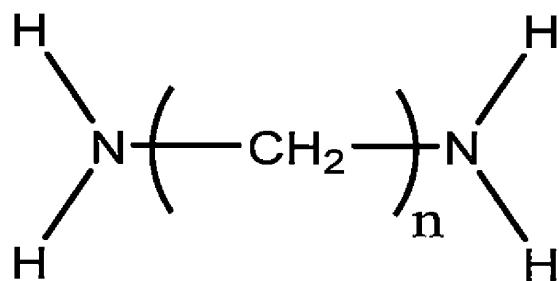
前記アミノ酸又は前記アミノ酸誘導体が、グリシン、D - アラニン、L - アラニン、D L
- アラニン、ベータ - アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアミン、ブ
ロリン、セリン、トレオニン、チロシン、グルタミン、アスパラギン、グルタミン酸、ア
スパラギン酸、トリプトファン、ヒスチジン、アルギニン、リシン、メチオニン、システ

30

50

イン、イミノ二酢酸、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、
前記有機アミンが、式：

【化 9】



(a)

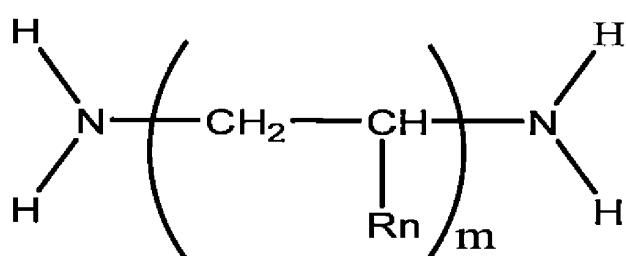
10

であって、式中、 n が 2 ~ 12 であるもの；

式：

【化 10】

20



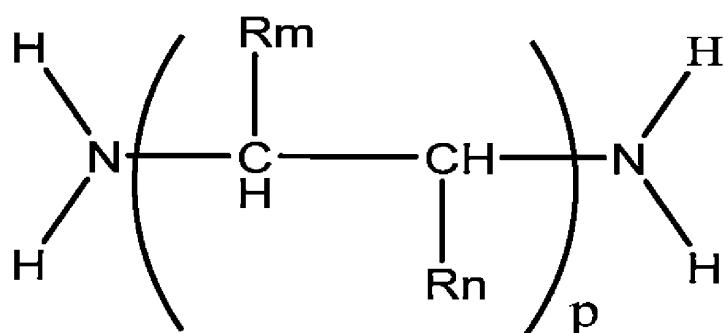
(b)

30

であって、式中、 R_n が n 個の炭素原子を持つ有機アルキル基を示し、 n が 1 ~ 12 であ
り、 m が 2 ~ 12 であるもの；

式：

【化 11】



(c)

40

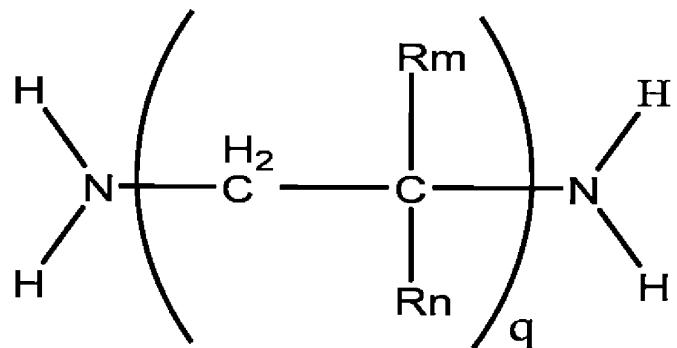
であって、式中、 R_n 及び R_m が、それぞれ、 n 個の炭素原子及び m 個の炭素原子を持つ

50

同一又は異なるアルキル基であることができ、n 及びmが、独立して1～12の数であり、pが2～12であるもの；

式：

【化12】



(d)

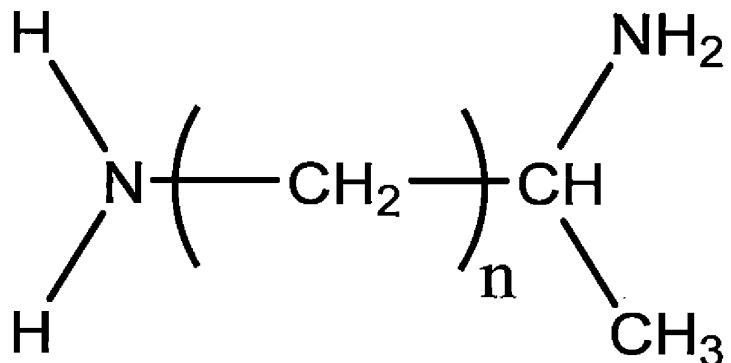
10

であって、式中、Rn及びRmが、それぞれ、n個の炭素原子及びm個の炭素原子を持つ同一又は異なるアルキル基であることができ、n及びmが、独立して1～12の数であり、qが2～12であるもの；

式：

【化13】

20



(e)

30

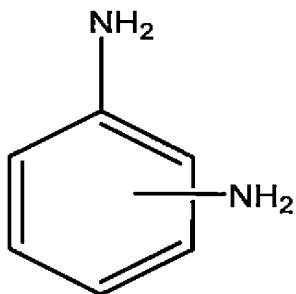
であって、式中、nが1～12であるもの；

式：

40

50

【化14】

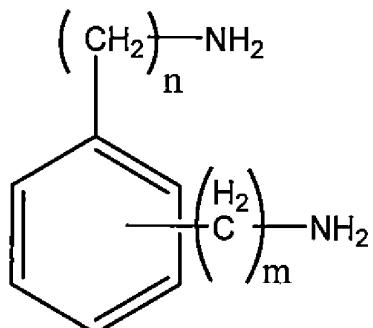


10

(f) ;

式：

【化15】



20

(g)

30

であって、式中、 n 及び m が、独立して 1 ~ 12 の数であるもの；

及びそれらの組み合わせからなる群より選択される一般分子構造を有する Cu 化学機械研磨組成物を提供する工程と、

4) 前記少なくとも 1 つの表面を前記研磨パッド及び前記 Cu 化学機械研磨組成物に接触させる工程と、

5) 前記少なくとも 1 つの表面を研磨して、銅又は銅含有材料を除去する工程であって、前記銅 (Cu) 又は銅含有材料と少なくとも 1 つの第 2 の材料とを含む少なくとも 1 つの表面の少なくとも一部が、前記研磨パッド及び前記 Cu 化学機械研磨組成物の両方に接触している工程とを含む、方法。

40

【請求項 9】

前記第 2 の材料が、Ta、TaN、Ti 及び TiN 膜からなる群より選択されるバリア層；TEOS、低 k 及び超低 k 膜からなる群より選択される誘電体層からなる群より選択され、

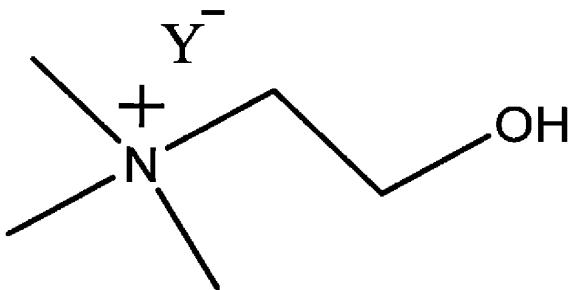
Cu の除去速度：前記第 2 の材料の除去速度が、500 以上 : 1 である、請求項 8 に記載の化学機械研磨のための方法。

【請求項 10】

前記 Cu 化学機械研磨組成物が、以下：

50

【化16】



10

で示され、式中、アニオン Y^- が、重炭酸塩、水酸化物、p-トルエンスルホン酸塩、又は酒石酸水素塩であることができる一般分子構造を有するコリン塩と、

1, 2, 4 - トリアゾール、ベンゾトリアゾール及びベンゾトリアゾール誘導体、テトラゾール及びテトラゾール誘導体、イミダゾール及びイミダゾール誘導体、ベンゾイミダゾール及びベンゾトリアゾール誘導体、ピラゾール及びピラゾール誘導体、テトラゾール及びテトラゾール誘導体、並びにそれらの組み合わせからなる群より選択される腐食防止剤と、

過ヨウ素酸、過酸化水素、ヨウ素酸カリウム、過マンガン酸カリウム、過硫酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、硝酸第二鉄、硝酸、硝酸カリウム、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される酸化剤と、

5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される活性成分を有する殺生物剤と、

(1) pHを酸性に調整するために硝酸、塩酸、硫酸、リン酸、及びそれらの組み合わせからなる群より選択されるか、又は(2) pHをアルカリ性に調整するために水素化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、テトラアルキル水酸化アンモニウム、有機アミン、及びそれらの組み合わせからなる群より選択されるかのいずれかであるpH調整剤とを含む、請求項8に記載の化学機械研磨のための方法。

20

30

【請求項11】

前記Cu化学機械研磨組成物が、(1)エチレンジアミン、プロピレンジアミン、及びブチレンジアミンからなる群より選択される1つの有機アミン、並びに(2)2つの異なるアミノ酸、2つの異なるアミノ酸誘導体、又は1つのアミノ酸と1つのアミノ酸誘導体との組み合わせから選択される3種のキレート剤を含む、請求項8に記載の化学機械研磨のための方法。

【請求項12】

前記Cu化学機械研磨組成物が、

0.0025~2.5wt%のコロイダルシリカ又は高純度コロイダルシリカと、合計0.1~18.0wt%の、(1)エチレンジアミン、プロピレンジアミン、及びブチレンジアミンからなる群より選択される1つの有機アミン、並びに(2)2つの異なるアミノ酸、2つの異なるアミノ酸誘導体、又は1つのアミノ酸と1つのアミノ酸誘導体との組み合わせと、

40

0.001~0.05wt%の重炭酸コリン塩とを含み、

5.5~7.5のpHを有する、請求項8に記載の化学機械研磨のための方法。

【請求項13】

前記Cu化学機械研磨組成物が、

0.0025~2.5wt%のコロイダルシリカ又は高純度コロイダルシリカと、合計0.5~1.5wt%の、(1)エチレンジアミン、プロピレンジアミン、及びブチレンジアミンから選択される1つの有機アミン、並びに(2)グリシン、D-アラニン、

50

L - アラニン、D L - アラニン、ベータ - アラニン、他のアミノ酸、及びそれらの誘導体からなる群より選択される2つの異なるアミノ酸と、
0.001 ~ 0.05 wt %の重炭酸コリン塩とを含み、
5.5 ~ 7.5のpHを有する、請求項8に記載の化学機械研磨のための方法。

【請求項14】

前記Cu化学機械研磨組成物が、

0.005 ~ 0.15 wt %のコロイダルシリカ又は高純度コロイダルシリカと、
合計0.5 ~ 1.5 wt %のエチレンジアミン、グリシン及びDL - アラニンと、
0.002 ~ 0.01 wt %の重炭酸コリン塩と、
0.5 ~ 2.0 wt %の過ヨウ素酸又は過酸化水素と、
0.025 ~ 0.05 wt %の1,2,4 - トリアゾール、又はベンゾトリアゾール及び
ベンゾトリアゾール誘導体と、
0.002 ~ 0.010 wt %の、5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 -
オン、2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、及びそれらの組み合わせからなる群
より選択される活性成分を有する殺生物剤とを含み、
7.0 ~ 7.35のpHを有する、請求項8に記載の化学機械研磨のための方法。

【請求項15】

銅(Cu)又は銅含有材料と少なくとも1つの第2の材料とを含む少なくとも1つの表面
を有する半導体基材を化学機械研磨するためのシステムであって、

1) 前記半導体基材と、

2) 研磨パッドと、

3) Cu化学機械研磨組成物であって、

a) コロイダルシリカ又は高純度コロイダルシリカ；コロイダルシリカの格子内に他の金属酸化物がドープしたコロイダルシリカ粒子；アルファ型、ベータ型及びガンマ型酸化アルミニウムを含むコロイダル酸化アルミニウム；コロイド状光活性二酸化チタン；酸化セシウム；コロイダル酸化セシウム；ナノサイズ無機金属酸化物粒子；ナノサイズダイアモンド粒子；ナノサイズ窒化ケイ素粒子；単峰性、二峰性、多峰性コロイダル研磨粒子；有機ポリマー系ソフト研磨剤；表面コーティング研磨剤又は改質研磨剤；複合粒子；並びにそれらの組み合わせからなる群より選択される0.0025 ~ 2.5 wt %の研磨剤と、

b) 2つのアミノ酸と1つの有機アミン、又は1つのアミノ酸と1つのアミノ酸誘導体と1つの有機アミン、又は2つの有機アミンと1つのアミノ酸、又は2つの有機アミンと1つのアミノ酸誘導体の組み合わせより選択される0.1 ~ 1.8 . 0 wt %の3種のキレート剤である、3種のキレート剤と、

c) 0.005 ~ 0.5 wt %の腐食防止剤と、

d) コリンと他のアニオン性カウンターイオンとの間で形成されたコリン塩である、0.0005 ~ 0.25 wt %の有機4級アンモニウム塩と、

e) 0.1 ~ 1.0 wt %の酸化剤と、

f) 0.0001 ~ 0.05 wt %の殺生物剤と、

g) 0 ~ 1 wt %のpH調整剤と、

h) 水と

を含み、3.0 ~ 12.0のpHを有し、

前記アミノ酸又は前記アミノ酸誘導体が、グリシン、D - アラニン、L - アラニン、DL - アラニン、ベータ - アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアミン、プロリン、セリン、トレオニン、チロシン、グルタミン、アスパラギン、グルタミン酸、アスパラギン酸、トリプトファン、ヒスチジン、アルギニン、リシン、メチオニン、システイン、イミノ二酢酸、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、

前記有機アミンが、式：

10

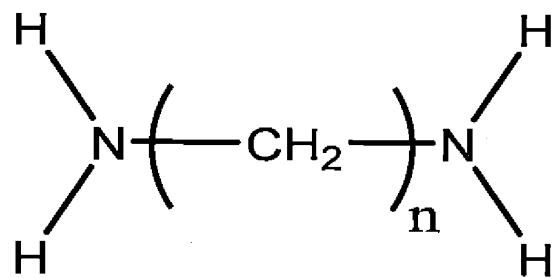
20

30

40

50

【化17】



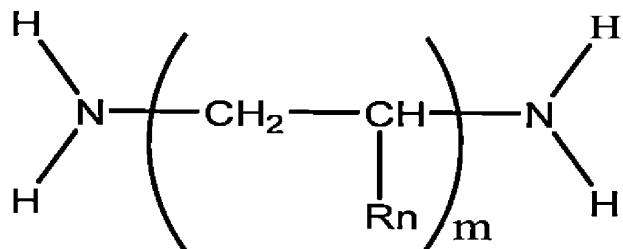
10

(a)

であって、式中、 n が2～12であるもの；

式：

【化18】



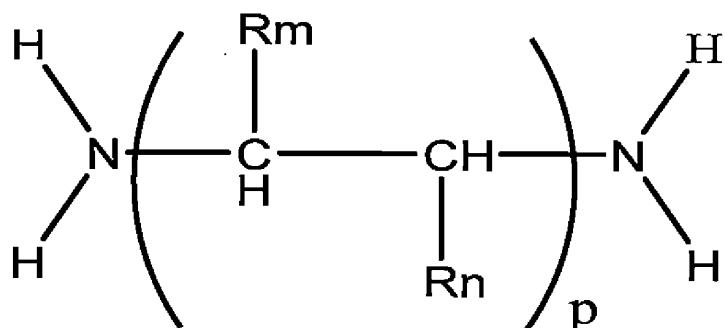
20

(b)

であって、式中、 R_n が n 個の炭素原子を持つ有機アルキル基を示し、 n が1～12であり、 m が2～12であるもの；

式：

【化19】



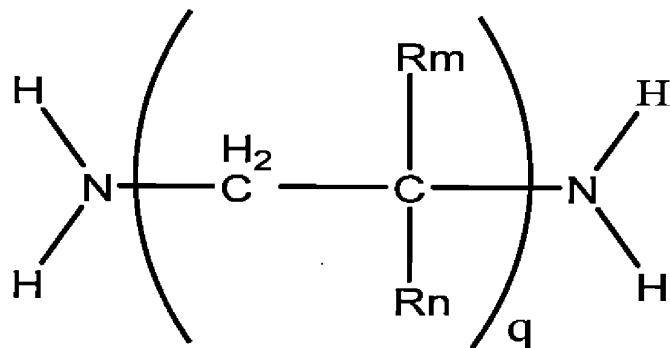
40

(c)

であって、式中、 R_n 及び R_m が、それぞれ、 n 個の炭素原子及び m 個の炭素原子を持つ同一又は異なるアルキル基であることができ、 n 及び m が、独立して1～12の数であり、 p が2～12であるもの；

50

式：
【化 2 0】



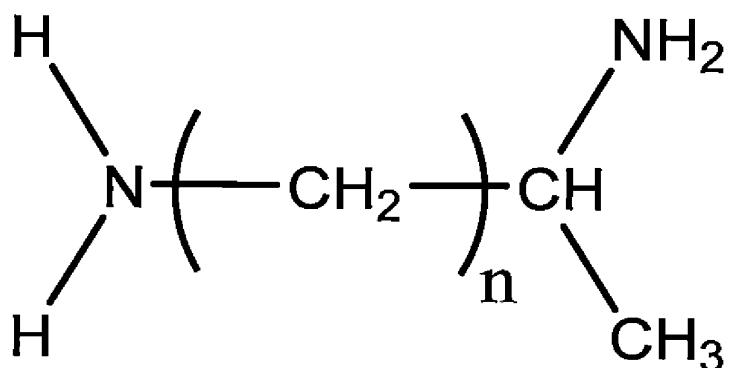
(d)

10

であって、式中、 R_n 及び R_m が、それぞれ、 n 個の炭素原子及び m 個の炭素原子を持つ同一又は異なるアルキル基であることができ、 n 及び m が、独立して 1 ~ 12 の数であり、 q が 2 ~ 12 であるもの；

20

式：
【化 2 1】



(e)

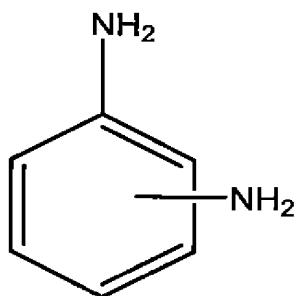
30

であって、式中、 n が 1 ~ 12 であるもの；
式：

40

50

【化22】

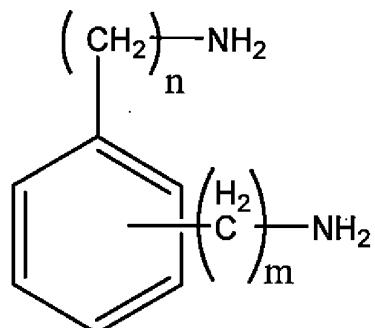


10

(f) ;

式：

【化23】



20

(g)

30

であって、式中、 n 及び m が、独立して 1 ~ 12 の数であるもの；

及びそれらの組み合わせからなる群より選択される一般分子構造を有する Cu 化学機械研磨組成物とを含み、前記銅 (Cu) 又は銅含有材料と少なくとも 1 つの第 2 の材料とを含む少なくとも 1 つの表面の少なくとも一部が、前記研磨パッド及び前記 Cu 化学機械研磨組成物の両方に接触している、システム。

【請求項 16】

前記 Cu 化学機械研磨組成物が、(1) エチレンジアミン、プロピレンジアミン、及びブチレンジアミンからなる群より選択される 1 つの有機アミン、並びに(2) 2 つの異なるアミノ酸、2 つの異なるアミノ酸誘導体、又は 1 つのアミノ酸と 1 つのアミノ酸誘導体との組み合わせから選択される 3 種のキレート剤を含む、請求項 15 に記載の化学機械研磨のためのシステム。

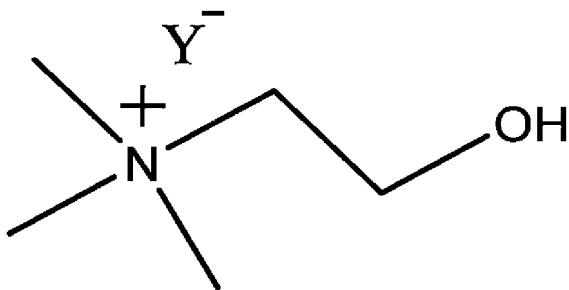
40

【請求項 17】

前記 Cu 化学機械研磨組成物が、以下：

50

【化 2 4】



10

で示され、式中、アニオン Y^- が、重炭酸塩、水酸化物、p - トルエンスルホン酸塩、又は酒石酸水素塩であることができる一般分子構造を有するコリン塩と、

1 , 2 , 4 - トリアゾール、ベンゾトリアゾール及びベンゾトリアゾール誘導体、テトラゾール及びテトラゾール誘導体、イミダゾール及びイミダゾール誘導体、ベンゾイミダゾール及びベンゾトリアゾール誘導体、ピラゾール及びピラゾール誘導体、テトラゾール及びテトラゾール誘導体、並びにそれらの組み合わせからなる群より選択される腐食防止剤と、

過ヨウ素酸、過酸化水素、ヨウ素酸カリウム、過マンガン酸カリウム、過硫酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、硝酸第二鉄、硝酸、硝酸カリウム、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される酸化剤と、

5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される活性成分を有する殺生物剤と、

(1) pHを酸性に調整するために硝酸、塩酸、硫酸、リン酸、及びそれらの組み合わせからなる群より選択されるか、又は(2) pHをアルカリ性に調整するために水素化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、テトラアルキル水酸化アンモニウム、有機アミン、及びそれらの組み合わせからなる群より選択されるかのいずれかであるpH調整剤とを含む、請求項15に記載の化学機械研磨のためのシステム。

20

30

【請求項18】

前記C u 化学機械研磨組成物が、

0 . 0 0 2 5 ~ 2 . 5 w t % のコロイダルシリカ又は高純度コロイダルシリカと、合計 0 . 1 ~ 1 8 . 0 w t % の、(1)エチレンジアミン、プロピレンジアミン、及びブチレンジアミンからなる群より選択される1つの有機アミン、並びに(2)2つの異なるアミノ酸、2つの異なるアミノ酸誘導体、又は1つのアミノ酸と1つのアミノ酸誘導体との組み合わせと、

0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 5 w t % の重炭酸コリン塩とを含み、

5 . 5 ~ 7 . 5 のpHを有する、請求項15に記載の化学機械研磨のためのシステム。

40

【請求項19】

前記C u 化学機械研磨組成物が、

0 . 0 0 2 5 ~ 2 . 5 w t % のコロイダルシリカ又は高純度コロイダルシリカと、合計 0 . 5 ~ 1 . 5 w t % の、(1)エチレンジアミン、プロピレンジアミン、及びブチレンジアミンから選択される1つの有機アミン、並びに(2)グリシン、D - アラニン、L - アラニン、D L - アラニン、ベータ - アラニン、他のアミノ酸、及びそれらの誘導体からなる群より選択される2つの異なるアミノ酸と、

0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 5 w t % の重炭酸コリン塩とを含み、

5 . 5 ~ 7 . 5 のpHを有する、請求項15に記載の化学機械研磨のためのシステム。

【請求項20】

前記C u 化学機械研磨組成物が、

50

0.005~0.15 wt %のコロイダルシリカ又は高純度コロイダルシリカと、
合計0.5~1.5 wt %のエチレンジアミン、グリシン及びDL-アラニンと、
0.002~0.01 wt %の重炭酸コリン塩と、
0.5~2.0 wt %の過ヨウ素酸又は過酸化水素と、
0.025~0.05 wt %の1,2,4-トリアゾール、又はベンゾトリアゾール及び
ベンゾトリアゾール誘導体と、
0.002~0.010 wt %の、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-
オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、及びそれらの組み合わせからなる群
より選択される活性成分を有する殺生物剤とを含み、
7.0~7.35のpHを有する、請求項15に記載の化学機械研磨のためのシステム。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、2017年8月17日出願の米国仮特許出願第62/546,914号の優先
権を主張し、その内容全体は、全ての許容される目的のために、参照することにより本明
細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

本発明は、概して、半導体ウエハの化学機械平坦化又は化学機械研磨(CMP)に関する
。より具体的には、本発明は、幅広い又はアドバンスドノードの銅又はシリカ貫通電極(TSV)
のCMP用途のための、高いかつ調整可能な除去速度及び低いディッシングの配
合物に関する。CMP研磨配合物、CMP研磨組成物、又はCMP研磨スラリーは、本発
明においては区別しないで使用される。

20

【0003】

銅は、その低い抵抗率、高い信頼性及び拡張性(scalability)のため、集積
電子デバイスの製造で使用される相互接続金属のために適した現行の材料である。銅化学
機械平坦化プロセスでは、低い金属損失で全体的な平坦化を達成しつつ、インレイドトレ
ンチ構造から銅過剰表層を除去することが必要である。

【0004】

テクノロジーノードが進行するにつれ、金属ディッシング及び金属損失を低減するニーズ
がますます重要になってきている。任意の新規の研磨配合物はまた、高い除去速度、バリ
ア材料に対する高い選択性、及び低い欠陥性を維持しなければならない。

30

【0005】

銅CMPは、従来技術、例えば、米国特許第9,305,806号；米国特許出願公開第
20160314989；同第20130092651号；同第20130078811
号；米国特許第8,679,980号；同第8,791,019号；同第8,435,4
21号；同第7,955,520号；米国特許出願公開第20130280910号；同
第20100221918号；米国特許第8,236,695号；台湾特許第I3852
26；米国特許出願公開第20120094490号；同第7,955,520号；米国
特許出願公開第20040175942号、米国特許第6773476号、及び米国特許
第8236695号の各明細書において行われている。

40

【発明の概要】

【0006】

しかしながら、開示された配合物では、アドバンスドテクノロジーノードに対して次第に
難しくなる高い除去速度及び低ディッシングの性能要求を満たすことができなかった。

【0007】

本発明は、アドバンスドテクノロジーノードに対して低いディッシング及び高い除去速度
の困難な要求を満たすために開発されたバルク銅CMP研磨配合物を開示する。

【0008】

本明細書で説明されるのは、銅又はシリカ貫通電極(TSV)のCMP用途のためのCM

50

P 研磨組成物、方法及びシステムである。

【 0 0 0 9 】

1つの態様において、本発明は、

- a) 研磨剤、
- b) 3種のキレート剤、
- c) 腐食防止剤、
- d) 有機4級アンモニウム塩、
- e) 酸化剤、
- f) 殺生物剤、及び
- g) 水、任意選択で、
- h) pH調整剤

を含む銅バルク化学機械研磨(CMP)又はシリカ貫通電極(TSV)組成物であって、3種のキレート剤が、アミノ酸、アミノ酸誘導体、有機アミン、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、少なくとも1つのキレート剤がアミノ酸又はアミノ酸誘導体であり、

pHが3.0～12.0、好ましくは5.5～7.5、より好ましくは7.0～7.35である、組成物を提供する。

【 0 0 1 0 】

別の態様において、本発明は、化学機械研磨又はシリカ貫通電極(TSV)組成物を使用して、半導体基材の少なくとも1つの銅又は銅含有表面を化学機械研磨する方法であって、

- 1 . 半導体基材を提供する工程と、
- 2 . 研磨パッドを提供する工程と、
- 3 . a) 研磨剤、
- b) 3種のキレート剤、
- c) 腐食防止剤、
- d) 有機4級アンモニウム塩、
- e) 酸化剤、
- f) 殺生物剤、及び
- g) 水、任意選択で、
- h) pH調整剤

を含み、3種のキレート剤が、アミノ酸、アミノ酸誘導体、有機アミン、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、少なくとも1つのキレート剤がアミノ酸又はアミノ酸誘導体であり、

pHが3.0～12.0、好ましくは5.5～7.5、より好ましくは7.0～7.35である化学機械研磨又はシリカ貫通電極(TSV)組成物を提供する工程と、

4 . 少なくとも1つの銅又は銅含有表面を研磨パッド及び化学機械研磨組成物と接触させる工程と、

5 . 少なくとも1つの銅又は銅含有表面を研磨する工程であって、表面の少なくとも一部が研磨パッド及び化学機械研磨組成物の両方と接触している工程とを含む方法を提供する。

【 0 0 1 1 】

また別の態様において、本発明は、

- a) 第1の材料及び少なくとも1つの第2の材料を含有する少なくとも1つの表面を有する半導体基材を提供する工程と、
- b) 研磨パッドを提供する工程と、
- c) 1) 研磨剤、
- 2) 3種のキレート剤、
- 3) 腐食防止剤、
- 4) 有機4級アンモニウム塩、
- 5) 酸化剤、
- 6) 殺生物剤、及び

10

20

30

40

50

7) 水、任意選択で、

8) pH調整剤

を含み、3種のキレート剤が、アミノ酸、アミノ酸誘導体、有機アミン、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、少なくとも1つのキレート剤がアミノ酸又はアミノ酸誘導体であり、

組成物のpHが3.0～12.0、好ましくは5.5～7.5、より好ましくは7.0～7.35であり、Cu研磨組成物のpHが約3.0～約12.0である化学機械研磨又はシリカ貫通電極(TSV)組成物を提供する工程と、

d) 少なくとも1つの表面を研磨パッド及び化学機械研磨組成物と接触させる工程と、

e) 少なくとも1つの表面を研磨して、第1の材料を選択的に除去する工程と

を含む、選択的化学機械研磨方法であって、第1の材料の除去速度：第2の材料の除去速度が500以上：1、好ましくは1000以上：1、より好ましくは3000以上：1であり、

第1の材料が銅であり、第2の材料が、Ta、TaN、Ti及びTiN膜のようなバリア層、TEOS、低k及び超低k膜のような誘電体層からなる群より選択される、方法を提供する。

【0012】

また別の態様において、本発明は、

1 . 半導体基材と、

2 . 研磨パッドと、

3 . a) 研磨剤、

b) 3種のキレート剤、

c) 腐食防止剤、

d) 有機4級アンモニウム塩、

e) 殺生物剤、及び

f) 水、任意選択で、

g) pH調整剤

を含み、3種のキレート剤が、アミノ酸、アミノ酸誘導体、有機アミン、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、少なくとも1つのキレート剤がアミノ酸又はアミノ酸誘導体であり、

pHが3.0～12.0、好ましくは5.5～7.5、より好ましくは7.0～7.35である化学機械研磨又はシリカ貫通電極(TSV)組成物とを含む、半導体基材の少なくとも1つの銅又は銅含有表面を化学機械研磨するシステムであって、

少なくとも1つの銅又は銅含有表面の少なくとも一部が、研磨パッド及び化学機械研磨又はシリカ貫通電極(TSV)組成物の両方に接觸しているシステムを提供する。

【0013】

本明細書で開示されるCuバルク研磨組成物のために使用される研磨粒子としては、限定されないが、以下：コロイダルシリカ又は高純度コロイダルシリカ；コロイダルシリカの格子内に他の金属酸化物がドープしたコロイダルシリカ粒子、例えば、アルミナドープシリカ粒子；アルファ型、ベータ型及びガンマ型酸化アルミニウムを含むコロイダル酸化アルミニウム；コロイド状光活性二酸化チタン、酸化セシウム、コロイダル酸化セシウム、ナノサイズ無機金属酸化物粒子、例えば、アルミナ、チタニア、ジルコニア、セリアなど；ナノサイズダイアモンド粒子、ナノサイズ窒化ケイ素粒子；単峰性、二峰性、多峰性コロイダル研磨粒子；有機ポリマー系ソフト研磨剤、表面コーティング研磨剤又は改質研磨剤、又は他の複合粒子、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0014】

有機4級アンモニウム塩としては、限定されないが、コリン塩、例えば、重炭酸コリン塩、又は、コリンと他のアニオン性カウンターイオンとの間で形成される全ての他の塩が挙げられる。

【0015】

10

20

30

40

50

腐食防止剤としては、限定されないが、芳香環中に1つ又は複数の窒素原子を含有するヘテロ芳香族化合物の群、例えば、1, 2, 4 - トリアゾール、ベンゾトリアゾール及びベンゾトリアゾール誘導体、テトラゾール及びテトラゾール誘導体、イミダゾール及びイミダゾール誘導体、ベンズイミダゾール及びベンズイミダゾール誘導体、ピラゾール及びピラゾール誘導体、並びにテトラゾール及びテトラゾール誘導体が挙げられる。

【0016】

殺生物剤としては、限定されないが、Dow Chemical社のKathon(商標)、Kathon(商標)CG / ICP IIが挙げられる。それらは、5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン及び2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オンの活性成分を有する。

10

【0017】

酸化剤としては、限定されないが、過ヨウ素酸、過酸化水素、ヨウ素酸カリウム、過マンガン酸カリウム、過硫酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、硝酸第二鉄、硝酸、硝酸カリウム、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0018】

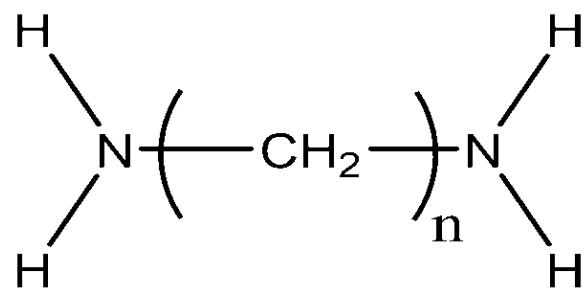
アミノ酸及びアミノ酸誘導体としては、限定されないが、グリシン、D - アラニン、L - アラニン、DL - アラニン、ベータ - アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアミン、プロリン、セリン、トレオニン、チロシン、グルタミン、アスパラギン、グルタミン酸、アスパラギン酸、トリプトファン、ヒスチジン、アルギニン、リシン、メチオニン、システイン、イミノ二酢酸、及びそれらの組み合わせが挙げられる。

20

【0019】

有機アミンキレート剤は、以下で示されるような一般分子構造を有する。

【化1】



30

【0020】

有機アミン分子は、分子の両端上に末端基として2つの1級アミン官能基を有する。nは2 ~ 12の数であり、例えば、n = 2の場合はエチレンジアミンであり、n = 3の場合はプロピレンジアミンであり、n = 4の場合はブチレンジアミンである。

【0021】

2つの1級アミン部を持つ有機ジアミン化合物は、2成分キレート剤として説明することができる。

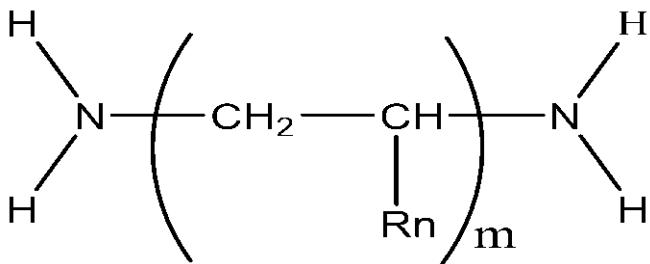
【0022】

2つの末端1級アミン官能基に結合したアルキル基はまた分枝状アルキル基を含み、これらの分枝状アルキル基の一般分子構造は、以下：

40

50

【化2】



で示され、式中、 R_n は n 個の炭素原子を持つ有機アルキル基を示し、 n は 1 ~ 12 の数であることができ、 m は 2 ~ 12 の範囲の数を有する。

10

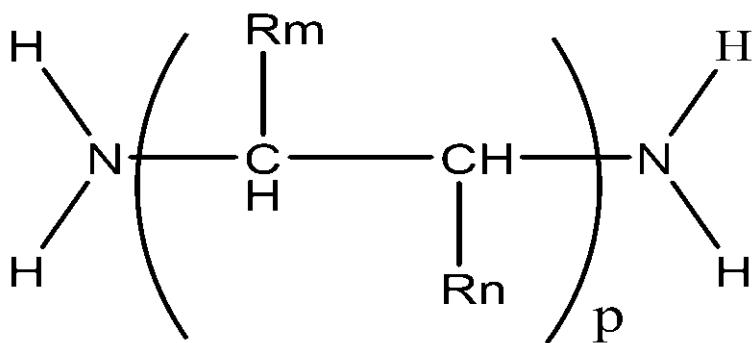
【0023】

有機ジアミン分子はまた、2つの末端1級アミン官能基の間に連結基として分枝状アルキル基を有することができる。

【0024】

有機アミン分子の別の構造は以下に示される。 R_n 及び R_m は、それぞれ n 個の炭素原子及び m 個の炭素原子を持つ同一又は異なるアルキル基であることができ、 n 及び m は 1 ~ 12 の数であることができる。P は 2 ~ 12 の数であることができる。

【化3】



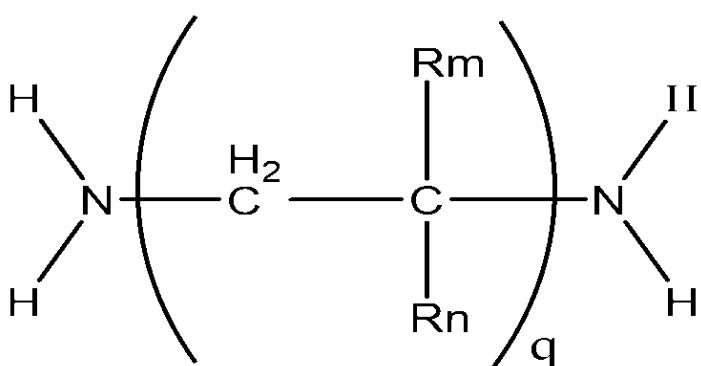
20

【0025】

30

別タイプの分枝状アルキル基リンカーは、以下の一般分子構造：

【化4】



40

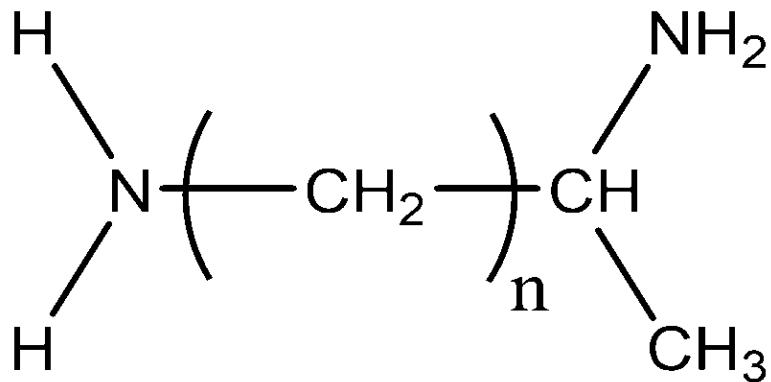
を有し、式中、 R_n 及び R_m は同一の炭素原子に結合している。 R_m 及び R_m は、それぞれ n 個の炭素原子及び m 個の炭素原子を持つ同一又は異なるアルキル基であることができ、 n 及び m は 1 ~ 12 の数であることができる。 q は 2 ~ 12 の数であることができる。

【0026】

他の分子構造を持つ有機ジアミン分子はまた、本発明に係る C u C M P スラリー中のキレート剤として使用することができ、例えば、以下の一般分子構造を持つ有機ジアミン分子である。

50

【化5】



【0027】

そのような有機ジアミン分子は、1～12の数であるnを有することができ、それは、1つの末端1級アミン官能基と、分子の他の端部上でベータ炭素原子に結合した別の1級有機アミンを持つ有機ジアミンとして説明することができる。また、第2の1級アミン官能基はまた、他の位置で、例えば、ベータ位、ガンマ位などで他の炭素原子と結合することができ、第1の1級アミン官能基は、同一の分子内で末端1級アミン官能基として維持したままである。

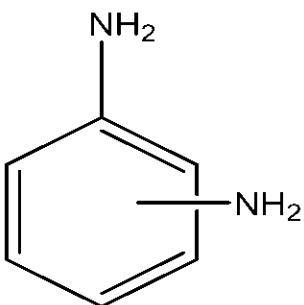
【0028】

2つの1級有機アミン基を持つ任意の他の非芳香族有機ジアミン分子は、本発明に係るCu CMPスラリー中の3種のキレート剤の1つとして使用することができる。

【0029】

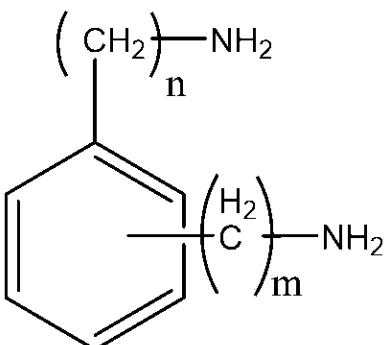
任意選択で、2つの1級アミン官能基を持つ任意の芳香族有機分子は、本発明に係るCu CMPスラリー中の3つのキレート剤の1つとして使用することができる。例えば、芳香族有機アミンは、以下：

【化6】



で示される一般分子構造か、又は以下：

【化7】



で示される一般分子構造を有する。

【0030】

10

20

30

40

50

上で挙げた、オルソ位又はメタ位で2つの1級アミン官能基を持つ一般的な芳香族有機ジアミン構造（nは1～12であることができ、mはまた1～12であることができる）において、同一の分子内においてnはmと等しいことができる。他の場合では、nはまたmとは異なることができる。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】1種、2種及び3種のキレート剤を含む配合物のCu研磨の結果を示す。

【図2】1種及び3種のキレート剤を含む配合物のCuディッキングの結果を示す。

【図3】重炭酸コリンを含む場合及び含まない場合の、3種のキレート剤を含む配合物のCuディッキングの結果を示す。
10

【図4】1種、2種及び3種のキレート剤を含む配合物Cu欠陥数の結果を示す（0.2μm）。

【発明を実施するための形態】

【0032】

業界の標準がより小さいデバイスフィーチャに向けて進むにつれ、幅広いアドバンストノード用途に対して高いかつ調整可能なCu除去速度及び低いCuディッキングを可能とする新規のCuバルク金属研磨スラリーに対する継続的に成長するニーズが存在する。

【0033】

本明細書で説明される銅バルクCMP又はシリカ貫通電極（TSV）研磨組成物は、高いかつ調整可能なCu膜除去速度、銅膜と誘電体膜との間の高い選択性、銅膜とバリア膜との間の高い選択性、様々な幅広Cuラインフィーチャにわたって低いかつより均一なCuラインディッキング、並びに適切な腐食防止剤の使用を通じたより良好なCu膜腐食保護についてのニーズを満たす。
20

【0034】

Cu CMP研磨組成物は、3種のキレート剤、すなわち3つのキレート剤と、追加のCuディッキング及び欠陥抑制剤としての有機4級アンモニウム塩と、効率的なCu腐食保護のためのCu腐食防止剤と、ナノサイズ高純度コロイダルシリカのような研磨剤と、過酸化水素のような酸化剤と、溶媒としての水とを含む。

【0035】

Cu CMP研磨組成物は、高いかつ調整可能なCu除去速度と、Ta膜、TaN膜、Ti膜及びTiN膜のような他のバリア膜、並びにTEOS膜、低k膜及び超低k膜のような誘電体膜に対するCu膜の極めて高いかつ望ましい選択性を提供する低いバリア膜及び誘電体膜除去速度と、幅広Cuラインフィーチャにわたって低いCuディッキング及びより均一なCuディッキングとを提供する。
30

【0036】

本発明に係るCu化学機械研磨組成物はまた、研磨パッド寿命を延長するのを可能とし、より安定した終点検出をまた可能とするパッド汚れ（pad stain）のないCu CMP性能を提供する。

【0037】

本明細書で開示されるCuバルクCMP研磨組成物のために使用される研磨粒子としては、限定されないが、以下：コロイダルシリカ又は高純度コロイダルシリカ；コロイダルシリカの格子内に他の金属酸化物がドープしたコロイダルシリカ粒子、例えば、アルミニナドープシリカ粒子；アルファ型、ベータ型及びガンマ型酸化アルミニウムを含むコロイダル酸化アルミニウム；コロイド状光活性二酸化チタン、酸化セシウム、コロイダル酸化セシウム、ナノサイズ無機金属酸化物粒子、例えば、アルミナ、チタニア、ジルコニア、セリヤなど；ナノサイズダイアモンド粒子、ナノサイズ窒化ケイ素粒子；単峰性、二峰性、多峰性コロイダル研磨粒子；有機ポリマー系ソフト研磨剤、表面がコーティングされた研磨剤又は改質された研磨剤、又は他の複合粒子、及びそれらの混合物が挙げられる。
40

【0038】

コロイダルシリカは、ケイ酸塩から製造することができ、高純度コロイダルシリカは、T
50

E O S 又は T M O S から作ることができる。コロイダルシリカ又は高純度コロイダルシリカは、単峰性又は多峰性の狭い又は広い粒子サイズ分布、様々なサイズ及び様々な形状、例えば、球形状、繭形状、集合体形状、及び他の形状を有することができる。

【 0 0 3 9 】

ナノサイズ粒子はまた、様々な形状、例えば、球、繭、集合体及び他の形状を有することができる。

【 0 0 4 0 】

本発明の C u バルク C M P 研磨組成物は、0 . 0 0 2 5 ~ 2 5 w t % の研磨剤を含有することが好ましく、研磨剤の好ましい濃度は0 . 0 0 2 5 ~ 2 . 5 w t % の範囲である。研磨剤の最も好ましい濃度は0 . 0 0 5 ~ 0 . 1 5 w t % の範囲である。

10

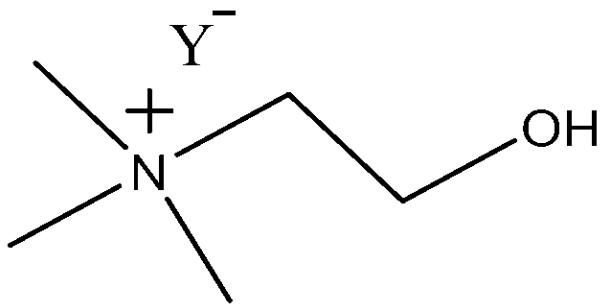
【 0 0 4 1 】

有機4級アンモニウム塩としては、限定されないが、コリン塩、例えば、重炭酸コリン、又は、コリンと他のアニオン性カウンターイオンとの間で形成される全ての他の塩が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

コリン塩は、以下で示される一般分子構造：

【 化 8 】



20

を有することができ、式中、アニオンY⁻が、重炭酸塩、水酸化物、p - トルエンスルホン酸塩、酒石酸水素塩、及び他の適切なアニオン性カウンターイオンであることができる。

【 0 0 4 3 】

C M P スラリーは、0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 2 5 w t % の4級アンモニウム塩を含有し、好ましい濃度は、0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 5 w t % の範囲であり、最も好ましい濃度は、0 . 0 0 2 ~ 0 . 0 1 w t % の範囲である。

30

【 0 0 4 4 】

様々なペルオキシ無機若しくは有機酸化剤又は他のタイプの酸化剤は、キレート剤及び腐食防止剤との早い反応を可能するために、金属銅膜を銅酸化物の混合物に酸化させるのに使用することができる。酸化剤としては、限定されないが、過ヨウ素酸、過酸化水素、ヨウ素酸カリウム、過マンガン酸カリウム、過硫酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、硝酸第二鉄、硝酸、硝酸カリウム、及びそれらの混合物が挙げられる。好ましい酸化剤は過酸化水素である。

【 0 0 4 5 】

40

C M P スラリーは、0 . 1 ~ 1 0 w t % の酸化剤を含有し、好ましい濃度は、0 . 2 5 ~ 3 w t % の範囲であり、最も好ましい濃度は、0 . 5 ~ 2 . 0 w t % の範囲である。

【 0 0 4 6 】

開示される銅バルク C M P スラリーのために使用される腐食防止剤は、従来秘術で示されたものであることができる。腐食防止剤としては、限定されないが、芳香環中に1つ又は複数の窒素原子を含有するヘテロ芳香族化合物の群、例えば、1 , 2 , 4 - トリアゾール、ベンゾトリアゾール及びベンゾトリアゾール誘導体、テトラゾール及びテトラゾール誘導体、イミダゾール及びイミダゾール誘導体、ベンズイミダゾール及びベンズトリアゾール誘導体、ピラゾール及びピラゾール誘導体、並びにテトラゾール及びテトラゾール誘導体が挙げられる。

50

【0047】

CMPスラリーは、0.005~0.5wt%の腐食防止剤を含有し、好ましい濃度は、0.01~0.1wt%の範囲であり、最も好ましい濃度は、0.0025~0.05wt%の範囲である。

【0048】

本発明に係るCu化学機械研磨組成物のより安定した保管寿命を提供するための活性成分を有する殺生物剤を使用することができる。

【0049】

殺生物剤としては、限定されないが、Dow Chemical社のKathon(商標)、Kathon(商標)CG/ICP IIが挙げられる。それらは、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン及びメチル-4-イソチアゾリン-3-オンの活性成分を有する。

10

【0050】

CMPスラリーは、0.0001~0.05wt%の殺生物剤を含有し、好ましい濃度は、0.0002~0.025wt%の範囲であり、最も好ましい濃度は、0.002~0.01wt%の範囲である。

【0051】

任意選択で、酸性化合物若しくは塩基性化合物又はpH調整剤は、CuバルクCMP研磨組成物のpHを、最適化されたpH値に調整するのに使用することができる。

20

【0052】

pH調整剤としては、限定されないが、以下：硝酸、塩酸、硫酸、リン酸、他の無機酸又は有機酸、及びそれらの混合物が挙げられる。pH調整剤としてはまた、塩基性pH調整剤、例えば、水素化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、テトラアルキル水酸化アンモニウム、有機アミン、及びよりアルカリ性の方向に向けてpHを調整するために使用することができる他の化学反応剤が挙げられる。

【0053】

CMPスラリーは、0~1wt%のpH調整剤を含有し、好ましい濃度は、0.01~0.5wt%の範囲であり、最も好ましい濃度は、0.1~0.25wt%の範囲である。

【0054】

Cu研磨組成物のpHは約3.0~約12.0であり、好ましいpH範囲は5.5~7.5であり、最も好ましいpH範囲は7.0~7.35である。

30

【0055】

CMPスラリーは、0.1~1.8wt%の3つのキレート剤を含有し、好ましい濃度は、0.5~1.0wt%の範囲であり、最も好ましい濃度は、1.0~2.5wt%の範囲である。

【0056】

3つのキレート剤は、アミノ酸、アミノ酸誘導体、有機アミン、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、少なくとも1つのキレート剤はアミノ酸又はアミノ酸誘導体である。例えば、3つの又は3種のキレート剤は、任意の3つのアミノ酸、3つのアミノ酸誘導体、2つのアミノ酸及び1つの有機アミン、又は1つのアミノ酸及び1つのアミノ酸誘導体及び1つの有機アミン、又は2つの有機アミン及び1つのアミノ酸、並びに/又は2つの有機アミン及び1つのアミノ酸誘導体の組み合わせであることができる。具体例として、3種のキレート剤は、グリシン、アラニン及びエチレンジアミンであることができる。

40

【0057】

3種のキレート剤は、Cu CMPプロセス中に素早く除去されるべきより柔らかいCuキレート層を形成するために、酸化されたCu膜表面との反応を最大化するための錯化剤として使用され、したがって、広い又はアドバンスドノードの銅又はTSV(シリカ貫通電極)CMP用途のために、高いかつ調整可能なCu除去速度及び低い銅ディッシングを達成する。

50

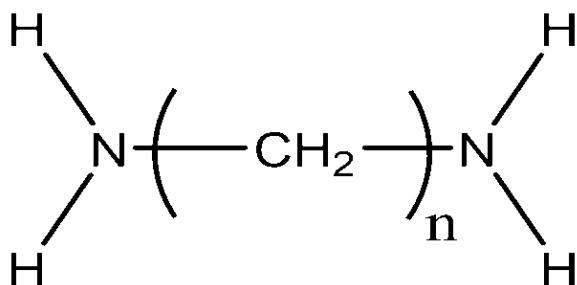
【0058】

アミノ酸及びアミノ酸誘導体としては、限定されないが、グリシン、D-アラニン、L-アラニン、DL-アラニン、ベータ-アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアミン、プロリン、セリン、トレオニン、チロシン、グルタミン、アスパラギン、グルタミン酸、アスパラギン酸、トリプトファン、ヒスチジン、アルギニン、リシン、メチオニン、システイン、イミノ二酢酸などが挙げられる。

【0059】

有機アミンキレート剤は、以下に示されるような一般分子構造を有する。

【化9】



10

【0060】

有機アミン分子は、その分子の両端上に末端基として2つの1級アミン官能基を有する。
nは2~12の数であり、n=2の場合はエチレンジアミン、n=3の場合はプロピレンジアミン、n=4の場合はブチレンジアミンである。

20

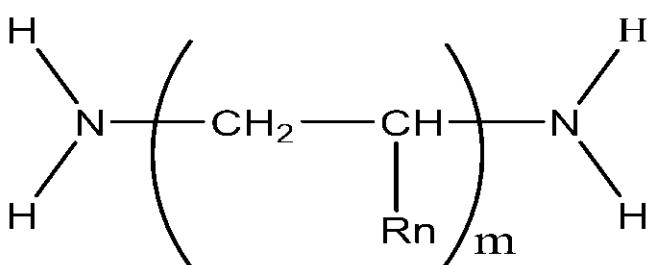
【0061】

2つの1級アミン部を持つ有機ジアミン化合物は、2成分キレート剤として説明することができる。

【0062】

2つの末端1級アミン官能基に結合したアルキル基はまた分枝状アルキル基を含み、これらの分枝状アルキル基の一般分子構造は以下：

【化10】



30

で示され、Rnが、n個の炭素原子を持つ有機アルキル基を示し、nは1~12の数であることができ、mは2~12の数を有する。

【0063】

40

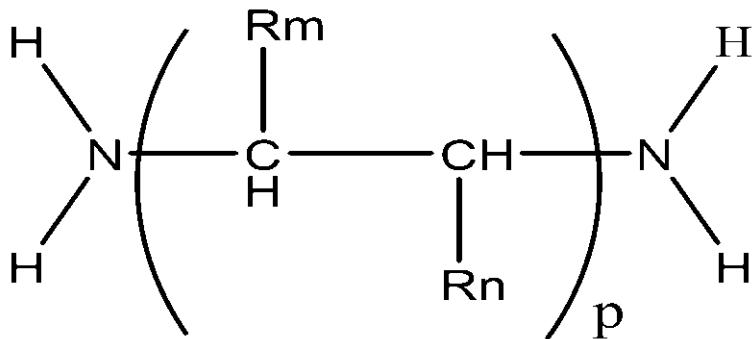
有機ジアミン分子はまた、2つの末端1級アミン官能基の間の連結基として分枝状アルキル基を有することができる。

【0064】

別構造の有機アミン分子が以下に示される。Rn及びRmは、それぞれ、n個の炭素原子及びm個の炭素原子を持つ同一又は異なるアルキル基であることができ、n及びmは1~12の数であることができる。Pは2~12の数であることができる。

50

【化11】

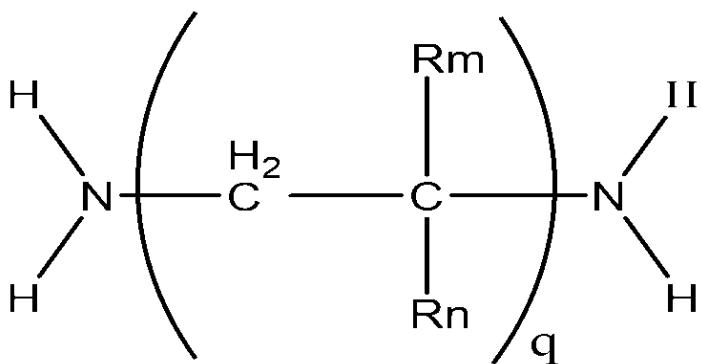


10

【0065】

別タイプの分枝状アルキル基リンカーは、以下の一般分子構造：

【化12】



20

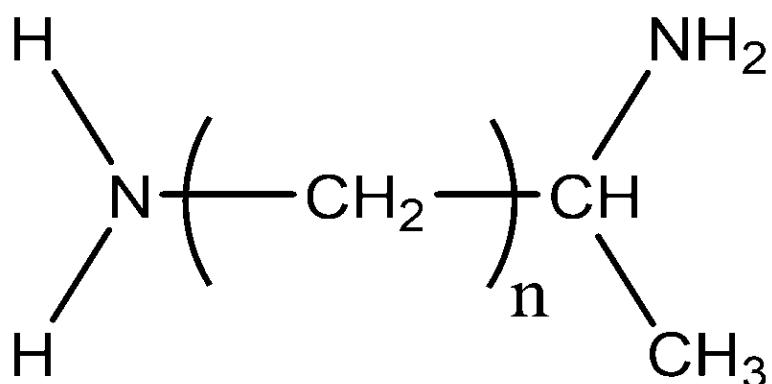
を有し、式中、Rn基及びRm基は、同一の炭素原子に結合している。Rn及びRmは、それぞれ、n個の炭素原子及びm個の炭素原子を持つ同一又は異なるアルキル基であることができ、n及びmは1～12の数であることができ、qは2～12の数であることができる。

【0066】

30

他の分子構造を持つ有機ジアミン分子、例えば以下の一般分子構造を持つ有機ジアミン分子はまた、本発明に係るCuCMPスラリー中にキレート剤として使用することができる。

【化13】



40

【0067】

そのような有機ジアミン分子は、独立して1～12の数であるnを有することができ、1つの末端1級アミン官能基と、分子の他端上のベータ炭素原子に結合した別の1級有機アミンとを持つ有機ジアミンとして説明することができる。また、第2の1級アミン官能基はまた、他の位置で、例えばベータ位、ガンマ位などで他の炭素原子に結合することができ、第1の1級アミン官能基は、同一の分子中の末端1級アミン官能基として維持いたま

50

である。

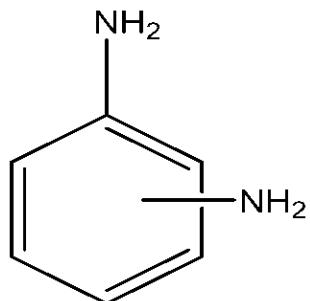
【0068】

2つの1級有機アミン基を持つ任意の他の非芳香族有機ジアミン分子を、本発明に係るCu CMPスラリー中の3つのキレート剤のうちの1つとして使用することができる。

【0069】

任意選択で、2つの1級アミン官能基を持つ任意の芳香族有機分子を、本発明に係るCu CMPスラリー中の3つのキレート剤のうちの1つとして使用することができる。例えば、芳香族有機アミンは、以下：

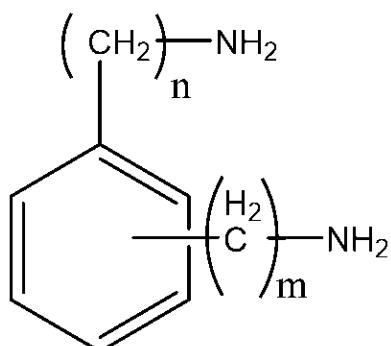
【化14】



10

又は以下：

【化15】



20

で示されるような一般分子構造を有する。

【0070】

上述したオルソ位又はメタ位で2つの1級アミン官能基を持つ一般的な芳香族有機ジアミン構造において、nは1～12であることができ、mはまた1～12であることができ、同一の分子中で、nはmと等しいことができる。他の場合では、nはまたmと異なることができる。

【0071】

本明細書で説明される関連方法は、銅からなる基材の化学機械平坦化のための上述の組成物の使用を伴う。本方法において、基材（例えば、Cu表面又はCuプラグを持つウエハ）は、CMP研磨機の回転可能なプラテンに固定して取り付けられた研磨パッド上で伏せて設置される。このように、研磨され平坦化される基材は研磨パッドと直接接触して設置される。ウエハキャリアシステム又は研磨ヘッドは、プラテン及び基材が回転しているCMP処理の間に、基材を所定の位置に保持し、基材の裏面に対して下向きの圧力を適用するために使用される。研磨組成物（スラリー）は、材料の除去をもたらし基材を平坦化するためのCMP処理の間にパッド上に（通常は連続的に）適用される。

30

【0072】

本明細書で説明される研磨組成物及び関連方法は、多くの基材を含む幅広い基材のCMPに効果的であり、特に銅基材を研磨するのに有用である。

【実施例】

【0073】

40

50

実験セクション

研磨パッド : Dow Chemical Companyにより提供された研磨パッド、IC1010パッド又は他の研磨パッドをCu CMP中に使用した。

【0074】

バラメータ

: オングストローム - 長さの単位

BP : 背圧、psi 単位

CMP : 化学機械平坦化 = 化学機械研磨

CS : キャリア速度

DF : 下向きの力 : CMP中に適用される圧力、単位 psi

min : 分

m1 : ミリメートル

mV : ミリボルト

psi : ポンド / 平方インチ

PS : 研磨ツールのプラテン回転速度、rpm (回転数 / 分)

SF : 研磨組成物流、m1 / 分

除去速度

Cu RR 1.5 psi : CMPツールの1.5 psiの下向きの圧力で測定された銅除去速度

Cu RR 2.5 psi : CMPツールの2.5 psiの下向きの圧力で測定された銅除去速度

【0075】

一般実験手順

別段で示されていない限り、全てのパーセンテージは重量パーセントである。以下で示される例において、以下に与えられる手順及び実験条件を使用して CMP 実験を行った。例で使用した CMP ツールは、Applied Materials (3050 Bowers Avenue, Santa Clara, California, 95054) 製の 300 mm LK (登録商標) 研磨機、又は Mirra (登録商標) 研磨機であった。Dow Chemicals Company から提供される IC1010 パッド又は他のタイプの研磨パッドを、プランケットウエハ研磨の実験のためにプラテン上で使用した。25 分間ダミー酸化物 (TEOS 前駆体からプラズマ CVD で堆積された、PETEOS) ウエハを研磨することでパッドを目立て (broken-in) した。ツールの設定及びパッドの目立てを適切に行うために、基準の条件で、Air Products Chemicals 社の Planarization Platform により提供される Syton (登録商標) OX-K コロイダルシリカで 2 つの PETEOS モニターを研磨した。10.8 K オングストロームの厚さを持つプランケット Cu ウエハ、Ta プランケットウエハ及び TEOS プランケットウエハを使用して研磨実験を行った。これらのプランケットウエハは、Silicon Valley Microelectronics (1150 Campbell Ave, CA, 95126) から購入した。

【0076】

実施例

以下の実施例において、1種のキレート剤を含む Cu スラリー組成物は、0.713 wt % のグリシン、0.0323 wt % の 1,2,4-トリアゾール、0.00644 wt % の高純度コロイダルシリカ、及び 0.00018 wt % の殺生物剤を含んでいた。2種のキレート剤を含む Cu スラリー #1 組成物は、0.5 wt % のグリシン、0.70625 wt % のアラニン、0.03525 wt % の 1,2,4-トリアゾール、0.01042 wt % の高純度コロイダルシリカ、及び 0.00016 wt % の殺生物剤を含んでいた。3種のキレート剤を含む Cu スラリー #2 組成物は、0.5 wt % のグリシン、0.70625 wt % のアラニン、0.0012 wt % のエチレンジアミン、0.00289 wt % の重炭酸コリン、0.03525 wt % の 1,2,4-トリアゾール、0.01042

10

20

30

40

50

w t %の高純度コロイダルシリカ、及び0 . 0 0 0 1 6 w t %の殺生物剤を含んでいた。

【0077】

これら全ての3つの挙げられた配合物は、それぞれ、使用場所で酸化剤として1 . 0 w t %のH₂O₂を使用した。CMP研磨組成物は、7 . 0 0 ~ 7 . 3 5のpHを有していた。

【0078】

例1

CuバルクCMP研磨組成物を使用した研磨結果を表1に示し、そして図1に示す。

【0079】

1種のキレート剤はグリシンであり、2種のキレート剤はグリシン及びアラニン（アラニンはDL-アラニン、D-アラニン及びL-アラニンを含む）であり、3種のキレート剤はグリシン、アラニン及びエチレンジアミンであり、3種キレート剤系研磨組成物においては、有機4級アンモニウム塩、重炭酸コリンをまた使用した。

10

【0080】

【表1】

[表1：3種又は2種のキレート剤のCuスラリーv s 1種のキレート剤のCuスラリーのCu除去速度への影響]

試料	1.5psi DFでのCu除去 (Å/分)	2.5psi DFでのCu除去 (Å/分)
1種のキレート剤:グリシンを含む Cuスラリー	4047	7319
2種のキレート剤:グリシン及びDL L-アラニンを含むCuスラリー#1	4688	8852
3種のキレート剤:グリシン、DL- アラニン及びエチレンジアミンと、 重炭酸コリンとを含むCuスラリー #2	5070	8863

20

【0081】

本明細書では、Cu CMP研磨組成物は、3種キレート剤系Cu CMP研磨組成物を使用した場合に、高いかつ適合性のあるCu膜除去速度を提供した。

30

【0082】

2種キレート剤系Cuスラリーは、1 . 5 p s i D Fで、1種キレート剤系Cuスラリーより16%高いCu除去速度を提供し、2 . 5 p s i D Fで、1種キレート剤系Cuスラリーより21%高いCu除去速度を提供した。

【0083】

3種キレート剤系Cuスラリーは、1 . 5 p s i D Fで、1種キレート剤系Cuスラリーより25%高いCu除去速度を提供し、2 . 5 p s i D Fで、1種キレート剤系Cuスラリーより22%高いCu除去速度を提供した。

40

【0084】

また、3種キレート剤系Cuスラリーは、1 . 5 p s i D Fで、2種キレート剤系Cuスラリーより8%高いCu除去速度を提供した。

【0085】

1 . 5 p s i D Fでの8%増加したCu除去速度は、第3のキレート剤のエチレンジアミンの使用から主に生じてあり、それは、2成分キレート剤であって、Cu酸化物と極めて効果的に反応して水溶性Cu-エチレンジアミン錯体を形成し、その後Cu CMPプロセス中に除去される。

【0086】

例2

追加の添加剤として重炭酸コリンを含むか又は含まない3種キレート剤系Cu CMP研磨

50

組成物と、1種キレート剤系Cu研磨組成物との幅広Cuラインフィーチャディッキングへの研磨影響を表2に示し、そして図2及び図3に示した。

【0087】

【表2】

[表2：幅広Cuラインディッキング：1種キレート剤Cuスラリーvs 3種キレート剤Cuスラリー]

試料	50×50μM上での平均化したCuディッキング(Å)	10×10μM上での平均化したCuディッキング(Å)	9×1μM上での平均化したCuディッキング(Å)
1種のキレート剤：グリシンを含むCuスラリー#1	1135	624	737
3種のキレート剤：Glycine, DL-アラニン及びEDAを含むCuスラリー#2	493	270	434
3種のキレート剤：Glycine, DL-アラニン及びEDAとCBCを含むCuスラリー#3	441	209	446

【0088】

表2に示される幅広Cuラインディッキングデータのように、3種のキレート剤：グリシン／アラニン／エチレンジアミンを含むCuスラリーは、1種のキレート剤：グリシンを使用したのみのCuスラリーより極めて低い幅広Cuラインフィーチャ上のCuディッキングを提供した。

【0089】

50×50μMのCuラインフィーチャ上で、3種キレート剤系Cuスラリーの平均化したCuディッキングは、1種のキレート剤：グリシンを使用したのみのCuスラリーに比べ56.6wt%減少した。10×10μMのCuラインフィーチャ上で、3種キレート剤系Cuスラリーの平均化したCuディッキングは、1種のキレート剤：グリシンを使用したのみのCuスラリーに比べ56.7wt%減少した。そして、9×1μMのCuラインフィーチャ上で、3種キレート剤系Cuスラリーの平均化したCuディッキングは、1種のキレート剤：グリシンを使用したのみのCuスラリーより41.1wt%減少した。

【0090】

さらに、3種キレート剤系Cuスラリー中の重炭酸コリン塩の使用により、50×50μM及び10×10μMフィーチャ上のCuラインディッキングの減少をもたらした。グリシン／アラニン／エチレンジアミン系3種キレート剤Cuスラリー中の重炭酸コリンの使用により、50×50μM及び10×10μMフィーチャ上で、それぞれ、Cuラインディッキングをそれぞれ約11%及び23%減少した。

【0091】

また、3種キレート剤系Cuスラリー又は重炭酸コリンを含む3種キレート剤系Cuスラリーは、3つの幅広Cuラインフィーチャにわたってより均一なCuラインディッキングを示した。50×50μM、10×10μM及び9×1μMのCuラインフィーチャのCuラインディッキングの差は、1種のキレート剤としてのグリシンを使用したCuスラリーについて511であり、50×50μM、10×10μM及び9×1μMのCuラインフィーチャのCuラインディッキングの差は、3種のキレート剤としてグリシン／アラニン／エチレンジアミンを使用したCuスラリーについて223であり、50×50μM、10×10μM及び9×1μMのCuラインディッキングの差は、3種のキレート剤としてグリシン／アラニン／エチレンジアミンと、追加の添加剤としての重炭酸コリンとを使用したCuスラリーについて232であり、複数サイズのCuラインフィーチャ上のCuラインディッキングをさらに低減した。

【0092】

例3

3種キレート剤系Cuスラリー又は重炭酸コリン塩を含むキレート剤系Cuスラリーでは

10

20

30

40

50

また、1種キレート剤系Cuスラリーに比べて有意にCu欠陥数が低減した。1.5psi DFでの0.2ミクロンのCu欠陥数の結果を表3に示す。

【0093】

表3で示され、そして図4に示されるCu欠陥数データのように、グリシン系1種キレート剤Cuスラリーに比べ、グリシン/アラニン/エチレンジアミン系3種キレート剤CuスラリーについてCu欠陥数が56wt%低減した。グリシン系1種キレート剤Cuスラリーに比べて、グリシン/アラニン/エチレンジアミン系3種キレート剤と重炭酸コリンとのCuスラリーについてCu欠陥数が66.5wt%低減した。言い換えると、1種キレート剤系Cuスラリーに比べて、3種キレート剤系Cuスラリー又は3種キレート剤及び重炭酸コリン系Cuスラリーにおいて、Cu欠陥数が2.2~3倍低減した。

10

【0094】

【表3】

[表3：1種キレート剤Cuスラリーv/s 3種キレート剤CuスラリーのCu欠陥数比較]

試料	0.2μm Cu欠陥@.15psi DF
1種のキレート剤:グリシンを含むCuスラリー	313
3種のキレート剤:グリシン、DL-アラニン及びEDAを含むCuスラリー#2	138
3種のキレート剤:グリシン、DL-アラニン及びEDAとCBCとを含むCuスラリー#2	105

20

【0095】

3種キレート剤系Cuスラリー中の追加の添加剤として重炭酸コリンの使用により、3種キレート剤系Cuスラリーに比べて、複数の幅広Cuラインフィーチャ上でCuディッシングを低減するだけでなく、さらに、Cu欠陥数も24wt%低減した。

30

【0096】

3種キレート剤系Cu CMP又はコリン塩を含む3種キレート剤系Cuスラリーは、バリア膜又は誘電体膜に対して極めて高い選択性を示した。例えば、3種キレート剤系Cu CMPスラリー又はコリン塩を含む3種キレート剤系Cuスラリーについて、500超:1のCu:Ta選択性を得た。

40

【0097】

本発明は、本発明の具体的な実施形態と併せて説明されてきたが、多くの代替形態、修正形態及び変形形態は、前述の説明に照らせば当業者にとって明らかであることは明白である。したがって、一般的の本発明の概念の範囲又は趣旨から逸脱することなく、そのような詳細な記載から出発することができる。

50

50

【図面】

【図 1】

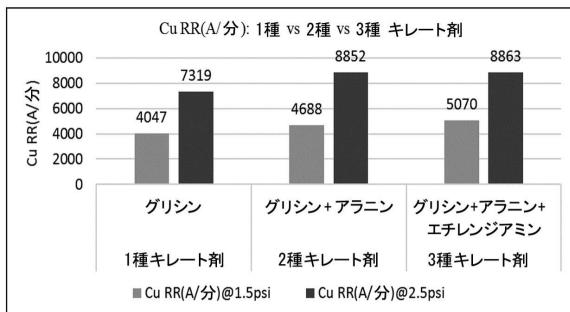


Figure 1

【図 2】

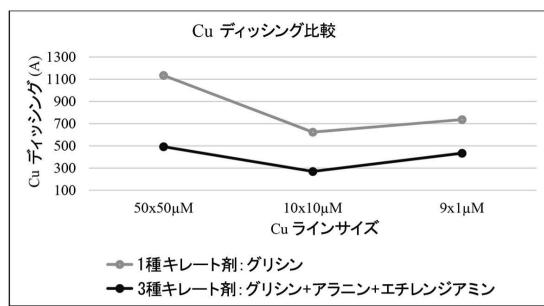


Figure 2.

10

【図 3】

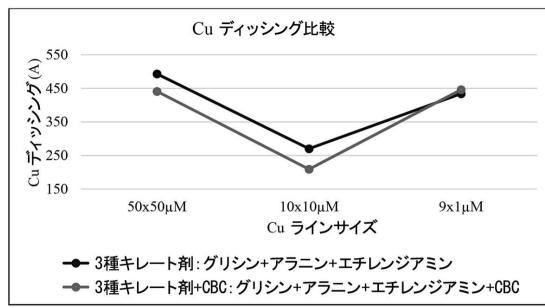


Figure 3

【図 4】

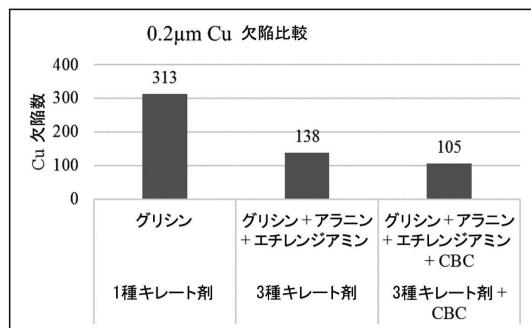


Figure 4

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I
H 01 L 21/304 622 D
H 01 L 21/304 622 X

弁理士 渡辺 陽一

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100195213

弁理士 木村 健治

(72)発明者 シアオボー シー

アメリカ合衆国, アリゾナ 85284, テンピ, サウス リバー パークウェイ 8555

(72)発明者 ローラ エム. マツ

アメリカ合衆国, アリゾナ 85284, テンピ, サウス リバー パークウェイ 8555

(72)発明者 クリスト - ユアン リー

アメリカ合衆国, アリゾナ 85284, テンピ, サウス リバー パークウェイ 8555

(72)発明者 ミン - シー ツァイ

アメリカ合衆国, アリゾナ 85284, テンピ, サウス リバー パークウェイ 8555

(72)発明者 バオ チア パン

アメリカ合衆国, アリゾナ 85284, テンピ, サウス リバー パークウェイ 8555

(72)発明者 チャド チャン - ツォ シエ

アメリカ合衆国, アリゾナ 85284, テンピ, サウス リバー パークウェイ 8555

(72)発明者 ルン - チェ ヤン

アメリカ合衆国, アリゾナ 85284, テンピ, サウス リバー パークウェイ 8555

(72)発明者 ブレイク ジェイ. ルー

アメリカ合衆国, アリゾナ 85284, テンピ, サウス リバー パークウェイ 8555

(72)発明者 マーク レオナルド オニール

アメリカ合衆国, アリゾナ 85284, テンピ, サウス リバー パークウェイ 8555

(72)発明者 アグネス デレクスキー - コバックス

アメリカ合衆国, アリゾナ 85284, テンピ, サウス リバー パークウェイ 8555

合議体

審判長 龜ヶ谷 明久

審判官 蔵野 雅昭

木村 敏康

(56)参考文献 特開2015-029083号公報

特開2016-208005号公報

国際公開第2009/098951号

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C09K3/14

B24B37/00

H01L21/304