

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5323415号
(P5323415)

(45) 発行日 平成25年10月23日 (2013. 10. 23)

(24) 登録日 平成25年7月26日 (2013. 7. 26)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 21/304 (2006. 01)
B 2 4 B 37/00 (2012. 01)
C O 9 K 3/14 (2006. 01)

H O 1 L 21/304 6 2 2 D
H O 1 L 21/304 6 2 2 X
B 2 4 B 37/00 H
C O 9 K 3/14 5 5 O Z
C O 9 K 3/14 5 5 O D

請求項の数 3 外国語出願 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2008-196223 (P2008-196223)
(22) 出願日 平成20年7月30日 (2008. 7. 30)
(65) 公開番号 特開2009-49401 (P2009-49401A)
(43) 公開日 平成21年3月5日 (2009. 3. 5)
審査請求日 平成23年8月1日 (2011. 8. 1)
(31) 優先権主張番号 11/890, 108
(32) 優先日 平成19年8月3日 (2007. 8. 3)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 504089426
ローム アンド ハース エレクトロニッ
ク マテリアルズ シーエムピー ホウル
ディングス インコーポレイテッド
アメリカ合衆国 デラウェア州 1 9 7 1
3、ニューアーク、ベルビュー・ロード
4 5 1
(74) 代理人 100078662
弁理士 津国 肇
(74) 代理人 100113653
弁理士 東田 幸四郎
(74) 代理人 100116919
弁理士 齋藤 房幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 選択的バリヤ研磨スラリー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅配線を有する半導体基材をケミカルメカニカル研磨するのに有用な水性スラリーであって、酸化剤 0 ~ 2 5 重量%、砥粒 0 . 1 ~ 3 0 重量%、ベンゼンカルボン酸 0 . 4 ~ 0 . 8 重量%、多成分界面活性剤（多成分界面活性剤は、疎水性テール部、非イオン親水性部分及びアニオン親水性部分を有し、疎水性テール部が炭素原子 6 ~ 3 0 個を有し、非イオン親水性部分が炭素原子 1 0 ~ 3 0 0 個を有する）0 . 0 0 0 0 2 ~ 5 重量%、銅配線の静的エッチングを減らすためのインヒビター 0 . 0 0 1 ~ 1 0 重量%、銅配線の除去速度を高めるためのリン含有化合物 0 ~ 5 重量%、錯化剤 0 ~ 1 0 重量% 及び残余としての水を含む水性スラリー。

【請求項 2】

銅配線を有する半導体基材をケミカルメカニカル研磨するのに有用な水性スラリーであって、酸化剤 0 . 0 1 ~ 1 5 重量%、シリカ砥粒 0 . 1 ~ 4 0 重量%、ベンゼンカルボン酸 0 . 4 ~ 0 . 8 重量%、多成分界面活性剤（多成分界面活性剤は、疎水性テール部、非イオン親水性部分及びアニオン親水性部分を有し、疎水性テール部が炭素原子 8 ~ 2 0 個を有し、非イオン親水性部分が炭素原子 2 0 ~ 2 0 0 個を有する）0 . 0 0 0 0 5 ~ 2 重量%、銅配線の静的エッチングを減らすためのアゾールインヒビター 0 . 0 0 2 ~ 5 重量%、銅配線の除去速度を高めるためのリン含有化合物 0 ~ 3 重量%、有機酸錯化剤 0 . 0 1 ~ 5 重量% 及び残余としての水を含み、6 ~ 1 2 の pH を有する水性スラリー。

【請求項 3】

銅配線を有する半導体基材をケミカルメカニカル研磨するのに有用な水性スラリーであって、酸化剤 0.1 ~ 10 重量%、シリカ砥粒 0.25 ~ 35 重量%、ベンゼンカルボン酸 0.4 ~ 0.8 重量%、多成分界面活性剤（多成分界面活性剤は、疎水性テール部、非イオン親水性部分及びアニオン親水性部分を有し、疎水性テール部が炭素原子 12 ~ 16 個を有し、非イオン親水性部分が炭素原子 25 ~ 150 個を有する）0.0001 ~ 1 重量%、銅配線の静的エッチングを減らすためのベンゾトリアゾールインヒビター 0.005 ~ 2 重量%、銅配線の除去速度を高めるためのリン含有化合物 0.001 ~ 2 重量%、有機酸錯化剤 0.01 ~ 5 重量% 及び残余としての水を含み、7 ~ 11.5 の pH を有する水性スラリー。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

背景技術

超大規模集積回路（ULSI）技術がさらに小さなライン幅に移行するにつれ、従来のケミカルメカニカルポリッシング（CMP）加工の集積に関して新たな課題が生じる。加えて、low-k 及び超 low-k 絶縁膜の導入は、そのような膜の低い機械的強度及び隣接層への弱い付着のために、より穏和な CMP 加工の使用を要求する。さらには、ますます厳しくなる欠陥率規格が、low-k 膜のための研磨スラリーに対してさらなる要求を課すようになった。

【0002】

20

また、種々の low-k 膜の ULSI への集積は、多数の余分な工程及び新技術、たとえば超臨界清浄、絶縁材及び金属キャップ、バリア及び銅の共形的付着、低いダウンフォース及び無砥粒スラリーを用いるケミカルメカニカルプラナリゼーションの統合を要求することがある。これらの技術的オプションに加えて、ULSI 製造者は、加工の複雑さ対収率、信頼性、機械的強度及び性能、すなわち抵抗 - コンデンサ（RC）遅延からの電力損を考慮し、それらと取り組まなければならない。

【0003】

low-k 材料の実現を取り巻く複雑な事情が、バリア CMP 加工のためのより大きな課題を招くに至り、それは、複雑な入力変数を制御し、一貫して高い収率を達成する能力を必要とする。プロセス変量のチューニングが、low-k 膜に対する研磨の変動を減らすように貢献することができる。しかし、もっとも望ましいバリア CMP スラリーは、プロセスチューニング可能な性能調節自在性を有する low-k 絶縁材専用の界面活性剤が配合されているだろう。たとえば、Bian は、米国特許公開公報第 2006/0131275 号で、炭素ドープ酸化物（CDO）のような low-k 除去速度を下げるための、疎水性テール部、非イオン親水性部分及びアニオン親水性部分を有する界面活性剤を含むスラリーを開示している。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

CDO 除去速度を下げながらも超 low-k 絶縁材に対するバリアのモジュラー除去を達成することができる研磨スラリーが要望されている。さらには、絶縁材除去速度に対して高い選択比でバリアを除去することができるスラリーが要望されている。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

一つの態様で、本発明は、銅配線を有する半導体基材をケミカルメカニカル研磨するのに有用な水性スラリーであって、酸化剤 0 ~ 25 重量%、砥粒 0.1 ~ 30 重量%、ベンゼンカルボン酸 0.001 ~ 5 重量%、多成分界面活性剤（多成分界面活性剤は、疎水性テール部、非イオン親水性部分及びアニオン親水性部分を有し、疎水性テール部が炭素原子 6 ~ 30 個を有し、非イオン親水性部分が炭素原子 10 ~ 300 個を有する）0.0002 ~ 5 重量%、銅配線の静的エッチングを減らすためのインヒビター 0.001 ~ 1

50

0重量%、銅配線の除去速度を高めるためのリン含有化合物0～5重量%、研磨中に形成される錯化剤0～10重量%及び残余としての水を含む水性スラリーを包含する。

【0006】

もう一つの態様で、本発明は、銅配線を有する半導体基材をケミカルメカニカル研磨するのに有用な水性スラリーであって、酸化剤0.01～15重量%、シリカ砥粒0.1～40重量%、ベンゼンカルボン酸0.01～3重量%、多成分界面活性剤（多成分界面活性剤は、疎水性テール部、非イオン親水性部分及びアニオン親水性部分を有し、疎水性テール部が炭素原子8～20個を有し、非イオン親水性部分が炭素原子20～200個を有する）0.00005～2重量%、銅配線の静的エッチングを減らすためのアゾールインヒビター0.002～5重量%、銅配線の除去速度を高めるためのリン含有化合物0～3重量%、研磨中に形成される有機酸錯化剤0.01～5重量%及び残余としての水を含み、6～12のpHを有する水性スラリーを包含する。

10

【0007】

もう一つの態様で、本発明は、銅配線を有する半導体基材をケミカルメカニカル研磨するのに有用な水性スラリーであって、酸化剤0.1～10重量%、シリカ砥粒0.25～35重量%、ベンゼンカルボン酸0.02～2.5重量%、多成分界面活性剤（多成分界面活性剤は、疎水性テール部、非イオン親水性部分及びアニオン親水性部分を有し、疎水性テール部が炭素原子12～16個を有し、非イオン親水性部分が炭素原子25～150個を有する）0.0001～1重量%、銅配線の静的エッチングを減らすためのベンゾトリアゾールインヒビター0.005～2重量%、銅配線の除去速度を高めるためのリン含有化合物0.001～2重量%、研磨中に形成される有機酸錯化剤0.01～5重量%及び残余としての水を含み、7～11.5のpHを有する水性スラリーを包含する。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

ベンゼンカルボン酸と多成分界面活性剤との組み合わせが、半導体基材のlow-k及び超低-k除去速度に対して悪影響を及ぼすことなく、窒化タンタル除去速度を高めることができるということがわかった。本明細書に関して、半導体基材としては、特定の電気信号を発することができるようなやり方で絶縁層によって分けられた金属導体配線及び絶縁材料を有するウェーハがある。さらには、これらのスラリーは、予想外にも、ウェーハの欠陥率を改善する。最後に、これらのスラリーは、CMP加工ののち、low-kに対して優れたバリア選択比を促進にする安定な膜を提供する。

30

【0009】

スラリーは、バリア除去速度、たとえばTaN除去速度を加速するためのベンゼンカルボン酸を0.001～5重量%含有する。好ましくは、スラリーはベンゼンカルボン酸を0.01～3重量%含有する。もっとも好ましくは、スラリーはベンゼンカルボン酸を0.02～2.5重量%含有する。例示的なベンゼンカルボン酸としては、テレフタル酸、ベンゼン-1,3-ジカルボン酸、ベンゼン-1,2,4-トリカルボン酸、ベンゼン-1,3,5-トリカルボン酸、ベンゼン-1,2,3-トリカルボン酸、ベンゼン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、ベンゼン-1,2,4,5-テトラカルボン酸、ベンゼン-1,2,3,5-テトラカルボン酸及びベンゼン-1,2,3,4,5-ペンタカルボン酸の少なくとも一つがある。ベンゼン環1個あたり少なくとも2個のカルボキシル基を有するベンゼンカルボン酸が窒化タンタル除去速度における最大の増大を提供する。たとえば、スラリーは、ベンゼン-1,3-ジカルボン酸、ベンゼン-1,2,4-トリカルボン酸、ベンゼン-1,3,5-トリカルボン酸、ベンゼン-1,2,3-トリカルボン酸、ベンゼン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、ベンゼン-1,2,4,5-テトラカルボン酸、ベンゼン-1,2,3,5-テトラカルボン酸及びベンゼン-1,2,3,4,5-ペンタカルボン酸の少なくとも一つから選択されるベンゼンカルボン酸を含有することができる。好ましくは、ベンゼンカルボン酸は、ベンゼン環1個あたり2～4個のカルボキシル基を有する。たとえば、ベンゼン環1個あたり3個のカルボキシル基を有するベンゼン-1,2,4-トリカルボン酸がTaN除去速度の優れた増大を提供する。

40

50

【 0 0 1 0 】

本明細書で使用する界面活性剤とは、含まれる場合、ウェーハ基材の表面もしくは界面に吸着する、又はウェーハ基材の表面もしくは界面の表面自由エネルギーを変化させる性質を有する物質をいう。「界面」とは、二つの不混和性相の間の境界である。「表面」とは、一方の相が気体、通常は空気である界面を指す。界面活性剤は通常、界面自由エネルギーを減らすように作用する。脂肪アルコールポリグリコールエーテルスルフェートのような特定の界面活性剤は、C D O速度を抑えることはできるが、ウェーハ欠陥の数を増すおそれがある。

【 0 0 1 1 】

ベンゼンカルボン酸が、多成分界面活性剤と組み合わせると、ウェーハの欠陥率の許容できない増大なしに、C D O除去速度を下げるができることがわかった。多成分界面活性剤は、疎水性テール部として知られる、水に対して引力をほとんど有しない第一の構造部分、水に対して引力を有する非イオン親水性部分である第二の構造部分及び水に対して強い引力を有するアニオン親水性基の分子構造を有している。アニオン親水性基は、溶液中で電離すると、負のイオン電荷を帯びる。

【 0 0 1 2 】

疎水性基は普通、水溶性に適した長さを有する長鎖炭化水素、フルオロカーボン又はシロキサン鎖である。特に、疎水性基は合計6～30個の炭素原子を有する。疎水性基は、好ましくは8～20個の炭素原子を有し、もっとも好ましくは12～16個の炭素原子を有する。疎水性部分は、直鎖状、分岐鎖状又は環式鎖状であることができる。疎水性部分は、飽和鎖であっても不飽和鎖であってもよいし、芳香族基を含むものでもよい。具体例は、脂肪アルコールから誘導される直鎖状ポリマーである。

【 0 0 1 3 】

非イオン親水性部分は炭素原子10～300個を含む。好ましくは、非イオン親水性部分は炭素原子20～200個を含む。もっとも好ましくは、非イオン親水性部分は炭素原子25～150個を含む。非イオン親水性部分は、直鎖状、分岐鎖状又は環式鎖状であることができる。非イオン親水性部分は、飽和鎖であっても不飽和鎖であってもよいし、芳香族基を含むものでもよい。適切な非イオン親水性部分の具体例は、ポリエチレンオキシドの直鎖である。

【 0 0 1 4 】

例示的なアニオン部分は、カルボン酸、スルホン酸、硫酸、ホスホン酸及びそれらの塩又は混合物の少なくとも一つを含む。好ましいアニオン部分は、カルボキシレート（カルボン酸塩）、スルホネート（スルホン酸塩）、スルフェート（硫酸塩）又はホスフェート（リン酸及びポリリン酸エステル）の少なくとも一つから選択される化学基を含む。界面活性剤の親水性部分は、1個以上の窒素原子又は1個以上の酸素原子又はそれらの混合物を含むことができるが、好ましくは、可溶性及び負電荷面（たとえばシリカ面）に対する反発力を提供するために、少なくとも1個の電離性基を含む。

【 0 0 1 5 】

通常は、0.00002～5重量%の多成分界面活性剤の添加によって高い選択比を達成することができる。本明細書は、特に断りない限り、すべての濃度を重量%で参照する。さらには、開示される範囲は、範囲及び範囲内の限界値を組み合わせたもの及び部分的に組み合わせたものを含む。界面活性剤は、好ましくは0.00005～2重量%であり、もっとも好ましくは0.0001～1重量%である。

【 0 0 1 6 】

通常、これらの界面活性剤は、アンモニウム、カリウム、第四級アンモニウム又はナトリウム塩として添加される。もっとも好ましくは、高純度配合物の場合、界面活性剤はアンモニウム塩として添加される。

【 0 0 1 7 】

多成分界面活性剤は、好ましくは、炭素ドープ酸化物（C D O）の除去速度（毎分オンゲストローム単位で計測）を、バリヤ膜、たとえばタンタル（Ta）又は窒化タンタル（

10

20

30

40

50

T a N) の除去速度を抑制するよりも大きな速度差で抑制する。膜 X の除去速度の相対抑制率 (X) を $X = (X_0 - X) / X_0$ (ただし、 X_0 及び X は、界面活性剤添加の前後の、毎分オングストローム単位で計測した X 膜の除去速度を表す) と定義するならば、本発明で開示される界面活性剤は、好ましくは、ウェーハに対して直角に計測して 13 . 8 kPa (2 psi) の微孔性ポリウレタン研磨パッド圧力及び実施例の条件で計測して、式 (例として T a N を使用) : (C D O) > (T a N) の少なくとも一つを満たす。たとえば、13 . 8 kPa の圧力及び実施例の条件で、Hiエンボス加工Politex (商標) 多孔性凝固ポリウレタン (Politex は Rohm and Haas 社又はその系列会社の商標である) で界面活性剤無添加の組成物を用いて研磨した場合、炭素ドープ酸化物の場合で毎分 500 オングストローム、窒化タンタルの場合で毎分 500 オングストロームの対照研磨速度 (X_0) が得られる。次いで、多成分界面活性剤を添加すると、同じ条件下での研磨速度は炭素ドープ酸化物の場合で毎分 300 オングストロームに低下し、上記選択比の式を満たすためには、T a N の除去速度が毎分 300 オングストロームよりも大きくなければならない。

【 0018 】

スラリーは、場合によっては、リン含有化合物を 0 ~ 5 重量 % 含有する。本明細書に関して、「リン含有」化合物とは、リン原子を含有する任意の化合物である。好ましくは、スラリーはリン含有化合物を 0 ~ 3 重量 % 含有する。もっとも好ましくは、スラリーはリン含有化合物を 0 . 001 ~ 2 重量 % 含有する。たとえば、リン含有化合物としては、ホスフェート、ピロホスフェート、ポリホスフェート、ホスホネート、ホスフィンオキシド、ホスフィンスルフィド、ホスホリナン、ホスホネート、ホスファイト及びホスフィネートならびにそれらの酸、塩、混合酸塩、エステル、部分エステル、混合エステル及びそれらの混合物、たとえばリン酸がある。特に、研磨スラリーは、以下のような具体的なリン含有化合物、すなわち、リン酸亜鉛、ピロリン酸亜鉛、ポリリン酸亜鉛、ホスホン酸亜鉛、リン酸アンモニウム、ピロリン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、ホスホン酸アンモニウム、リン酸二アンモニウム、ピロリン酸二アンモニウム、ポリリン酸二アンモニウム、ホスホン酸二アンモニウム、リン酸カリウム、リン酸二カリウム、リン酸グアニジン、ピロリン酸グアニジン、ポリリン酸グアニジン、ホスホン酸グアニジン、リン酸鉄、ピロリン酸鉄、ポリリン酸鉄、ホスホン酸鉄、リン酸セリウム、ピロリン酸セリウム、ポリリン酸セリウム、ホスホン酸セリウム、リン酸エチレンジアミン、リン酸ピペラジン、ピロリン酸ピペラジン、ホスホン酸ピペラジン、リン酸メラミン、リン酸ジメラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ホスホン酸メラミン、リン酸メラム、ピロリン酸メラム、ポリリン酸メラム、ホスホン酸メラム、リン酸メレム、ピロリン酸メレム、ポリリン酸メレム、ホスホン酸メレム、リン酸ジシアノジアミド、リン酸尿素ならびにそれらの酸、塩、混合酸塩、エステル、部分エステル、混合エステル及びそれらの混合物を含むことができる。

【 0019 】

好ましいリン含有化合物としては、リン酸アンモニウム及びリン酸がある。しかし、過剰なリン酸アンモニウムは過剰な量の遊離アンモニウムを溶液中に導入するおそれがある。そして、過剰な遊離アンモニウムは銅を攻撃して粗い金属面を生じさせる。添加されるリン酸が、その場で遊離アルカリ金属、たとえばカリウムと反応して、特に効果的であるリン酸カリウム及びリン酸二カリウムを形成する。

【 0020 】

カリウム化合物はまた、攻撃的な C M P 後清浄溶液中で銅を保護する保護膜を形成する利点を提供する。たとえば、C M P 後ウェーハの膜は、水酸化テトラエチルアンモニウム、エタノールアミン及びアスコルビン酸のような攻撃的な銅錯化剤を有する pH 12 溶液中でウェーハを保護するのに十分な結着性を有する。

【 0021 】

また、場合によっては、0 ~ 25 重量 % の量の酸化剤が、バリヤ層、たとえばタンタル、窒化タンタル、チタン及び窒化チタンの除去を促進する。好ましくは、スラリーは酸化剤を 0 . 01 ~ 15 重量 % 含有する。もっとも好ましくは、スラリーは酸化剤を 0 . 1 ~

10

20

30

40

50

10重量%含有する。適切な酸化剤としては、たとえば、過酸化水素、一過硫酸塩、ヨウ素酸塩、過フタル酸マグネシウム、過酢酸及び他の過酸、過硫酸塩、臭素酸塩、過ヨウ素酸塩、硝酸塩、鉄塩、セリウム塩、マンガン $Mn(III)$ 、 $Mn(IV)$ 及び $Mn(VI)$ 塩、銀塩、銅塩、クロム塩、コバルト塩、ハロゲン、次亜塩素酸塩又は前記酸化剤の少なくとも一つを含む組み合わせがある。好ましい酸化剤は過酸化水素である。酸化剤は通常、使用の直前で研磨組成物に加えられ、そのような場合、酸化剤は、別個のパッケージに収容され、使用の場で混合されるということに留意されたい。これは、過酸化水素のような不安定な酸化剤の場合に特に有用である。

【0022】

また、酸化剤、たとえば過酸化物の量を調節すると、金属配線除去速度を制御することができる。たとえば、過酸化物濃度の増大は銅除去速度を高める。しかし、酸化剤の過度な増量は研磨速度に対して悪影響を及ぼす。

【0023】

バリヤ金属研磨組成物は、バリヤ材料の「機械的」除去のための砥粒を含む。砥粒は、好ましくはコロイダル砥粒である。例示的な砥粒としては、無機酸化物、金属ホウ化物、金属炭化物、金属水酸化物、金属窒化物又は前記砥粒の少なくとも一つを含む組み合わせがある。適切な無機酸化物としては、たとえば、シリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、ジルコニア(ZrO_2)、セリア(CeO_2)、酸化マンガン(MnO_2)及びそれらの混合物がある。アルミナは、多くの形態で、たとえば、
- アルミナ、
- アルミナ及びアモルファス(非晶質)アルミナとして利用可能である。アルミナの他の適切な例は、ペーマイト($AlO(OH)$)粒子及びその混合物である。所望ならば、これらの無機酸化物の改変形態、たとえばポリマー被覆の無機酸化物粒子を使用してもよい。適切な金属炭化物、ホウ化物及び窒化物としては、たとえば、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭窒化ケイ素($SiCN$)、炭化ホウ素、炭化タングステン、炭化ジルコニウム、ホウ化アルミニウム、炭化タンタル、炭化チタンならびに前記金属炭化物、ホウ化物及び窒化物の少なくとも一つを含む混合物がある。所望ならば、ダイヤモンドを砥粒として使用してもよい。また、代替砥粒として、ポリマー粒子及び被覆ポリマー粒子がある。好ましい砥粒はシリカである。

【0024】

砥粒は、研磨組成物の水相中0.1~50重量%の濃度を有する。無砥粒溶液の場合、砥粒固定パッドがバリヤ層の除去を支援する。好ましくは、砥粒濃度は0.1~40重量%である。もっとも好ましくは、砥粒濃度は0.25~35重量%である。通常、砥粒濃度の増大は絶縁材料の除去速度を高め、特に、炭素ドーパ酸化物のようなlow-k絶縁材料の除去速度を高める。たとえば、半導体製造者がlow-k絶縁材除去速度の増大を望むならば、砥粒含量の増加によって絶縁材除去速度を所望のレベルまで高めることができる。

【0025】

過度の金属ディッシング及び絶縁材エロージョンを防ぐため、砥粒は、好ましくは、250nm未満の平均粒度を有する。本明細書に関して、粒度とは、コロイダルシリカの平均粒度をいう。もっとも好ましくは、金属ディッシング及び絶縁材エロージョンをさらに減らすために、シリカは、100nm未満の平均粒度を有する。特に、75nm未満の平均砥粒粒度が、絶縁材料を過度に除去することなく、バリヤ金属を許容しうる速度で除去する。たとえば、20~75nmの平均粒度を有するコロイダルシリカを用いた場合に絶縁材エロージョン及び金属ディッシングがもっとも少ない。コロイダルシリカの粒度を減らすことは、溶液の選択比を改善する傾向を示すが、バリヤ除去速度を下げる傾向をも示す。加えて、好ましいコロイダルシリカは、酸性pH範囲でシリカの安定性を改善するための添加剤、たとえば分散剤を含むことができる。このような砥粒の一つは、フランスPuteauxのAZ Electronic Materials France社から市販されているコロイダルシリカである。

【0026】

場合によっては、インヒビターに加えて、0~10重量%の錯化剤が非鉄金属の析出を防止する。もっとも好ましくは、スラリーは錯化剤を0.01~5重量%含有する。好ま

10

20

30

40

50

しくは、錯化剤は有機酸である。例示的な錯化剤としては、酢酸、クエン酸、アセト酢酸エチル、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、シュウ酸、サリチル酸、ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム、コハク酸、酒石酸、チオグリコール酸、グリシン、アラニン、アスパラギン酸、エチレンジアミン、トリメチルジアミン、マロン酸、グルタル酸、3-ヒドロキシ酪酸、プロピオン酸、フタル酸、イソフタル酸、3-ヒドロキシサリチル酸、3,5-ジヒドロキシサリチル酸、没食子酸、グルコン酸、ピロカテコール、ピロガロール、タンニン酸及びこれらの塩がある。好ましくは、錯化剤は、酢酸、クエン酸、アセト酢酸エチル、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、シュウ酸からなる群より選択される。もっとも好ましくは、錯化剤はクエン酸である。

【0027】

合計0.001～10重量%のインヒビターの添加が、銅配線の除去速度を下げ、銅を静的エッチングから保護する。本出願に関して、銅配線とは、偶発的な不純物を有する銅又は銅ベースの合金で形成された配線をいう。インヒビターの濃度を調節することが、静的エッチングから金属を保護することによって銅配線除去速度を調節する。好ましくは、スラリーはインヒビターを0.002～5重量%含有する。もっとも好ましくは、溶液はインヒビターを0.005～2重量%含有する。インヒビターは、インヒビターの混合物からなるものでもよい。銅配線にはアゾールインヒビターが特に有効である。一般的なアゾールインヒビターとしては、ベンゾトリアゾール(BTA)、メルカプトベンゾチアゾール(MBT)、トリトリアゾール及びイミダゾールがある。銅配線にはBTAが特に効果的なインヒビターであり、イミダゾールは銅除去速度を高めることができる。

【0028】

スラリーはまた、low-k絶縁膜の選択的除去速度でバリヤを除去するためのポリビニルピロリドンを0～5重量%含有する。本明細書は、特に断りない限り、すべての濃度を重量%で表す。場合によっては、スラリーはポリビニルピロリドンを0.002～3重量%含有する。場合によっては、スラリーはポリビニルピロリドンを0.01～2重量%含有する。適度なlow-k除去速度でのバリヤ除去を要求する用途の場合、スラリーは、好ましくは、ポリビニルピロリドンを0.4重量%未満しか含有しない。低いlow-k除去速度でのバリヤ除去を要求する用途の場合、スラリーは、好ましくは、ポリビニルピロリドンを少なくとも0.4重量%含有する。この非イオンポリマーは、low-k及び超low-k絶縁膜(通常は疎水性)ならびにハードマスクキャップ層膜の研磨を促進する。

【0029】

ポリビニルピロリドンは、好ましくは、1,000～1,000,000の重量平均分子量を有する。本明細書に関して、重量平均分子量とは、ゲル透過クロマトグラフィーによって計測される分子量をいう。スラリーは、より好ましくは1,000～500,000の分子量を有し、もっとも好ましくは2,500～50,000の分子量を有する。たとえば、7,000～25,000の範囲の分子量を有するポリビニルピロリドンが特に有効であることがわかった。

【0030】

研磨組成物は、酸性及び塩基性のpHレベルで、残余としての水とともに作用する。pHは、好ましくは6～12であり、もっとも好ましくは7～11.5である。加えて、溶液は、もっとも好ましくは、偶発的な不純物を制限するため、残余として脱イオン水に依存する。ヒドロキシイオンの供給源、たとえばアンモニア、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムがpHを塩基性領域に調節する。もっとも好ましくは、ヒドロキシイオンの供給源は水酸化カリウムである。

【0031】

場合によっては、スラリーは、均展剤、たとえば塩化物、特に塩化アンモニウム、緩衝剤、分散剤及び界面活性剤を含有することができる。たとえば、スラリーは、場合によっては、塩化アンモニウムを0.0001～0.1重量%含有する。塩化アンモニウムは表面外観の改善を提供し、また、銅除去速度を高めることによって銅除去を促進することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

また、研磨組成物は、場合によっては、緩衝剤、たとえば8超～12のpH範囲でpKaを有する種々の有機塩基及び無機塩基又はそれらの塩を含むことができる。研磨組成物はさらに、場合によっては、消泡剤、たとえば、エステル、エチレンオキシド、アルコール、エトキシレート、ケイ素化合物、フッ素化合物、エーテル、グリコシド及びそれらの誘導体などをはじめとする非イオン界面活性剤を含むことができる。消泡剤はまた、両性界面活性剤であることもできる。研磨組成物は、場合によっては、殺生物剤、たとえば、いずれもRohm and Haas社製のKordek (商標) MLX (メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン 9 . 5 ~ 9 . 9 %、水 8 9 . 1 ~ 8 9 . 5 % 及び関連反応生成物 1 . 0 %) 又は有効成分 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン及び 5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オンを含有するKathon (商標) ICP IIIを含有することができる (Kathon 及びKordekはRohm and Haas社の商標である)。

10

【 0 0 3 3 】

好ましくは、21 kPa以下の下向きの力を研磨パッドに加えることによってスラリーを半導体基材に適用することにより、スラリーは、半導体基材を研磨する。下向きの力は、半導体基材に対する研磨パッドの力を表す。研磨パッドは、円形、ベルト形又はウェブ構造を有することができる。この低い下向きの力は、半導体基材を平坦化して半導体基材からバリヤ材料を除去するのに特に有用である。もっとも好ましくは、研磨は、15 kPa未満の下向きの力で実施される。

【 実施例 】

20

【 0 0 3 4 】

残余としての脱イオン水と混合した一連のベンゼンカルボン酸スラリー (比較スラリー A ~ J 及び実施例スラリー 1 ~ 7) を以下の表 1 に示す。

【 0 0 3 5 】

【表 1】

表 1

スラリー	添加剤 (重量%)	多成分界面 活性剤 (重量%)	BTA (重量%)	pH	シリカ (重量%)
A	0		0.10	10	10
B	0.2 1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸		0.10	10	10
C	0.3 1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸		0.10	10	10
D	0.4 1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸		0.10	10	10
E	0.6 1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸		0.10	10	10
F	0.2 1,2,4-ベンゼントリカルボン酸		0.10	10	10
G	0.2 1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸		0.10	10	10
H	0.2 ポリアクリル酸 (Mw 1800)		0.10	10	10
I	0.2 ポリアクリル酸 (Mw 5000)		0.10	10	10
J	0.2 ポリアクリル酸 (Mw 10000)		0.10	10	10
K	0.2 ベンゾール酸		0.10	10	10
J	0.2 テレフタル酸		0.10	10	10
1	0.2 1,2,4-ベンゼントリカルボン酸	0.005	0.10	8	10
2	0.2 1,2,4-ベンゼントリカルボン酸	0.007	0.10	8	10
3	0.2 1,2,4-ベンゼントリカルボン酸	0.01	0.10	8	10
4	0.2 1,2,4-ベンゼントリカルボン酸	0.015	0.10	8	10
5	0.2 1,2,4-ベンゼントリカルボン酸	0.03	0.10	9	8*
6	0.4 1,2,4-ベンゼントリカルボン酸	0.03	0.10	9	8*
7	0.8 1,2,4-ベンゼントリカルボン酸	0.03	0.10	9	8*

多成分界面活性剤=Cognis Chemical Group 製 Disponil (商標) FES 界面活性剤、 NH_4Cl =0.01 重量%、BTA=ベンゾトリアゾール、殺生物剤=Rohm and Haas 社製 Kordek (商標) MLX (メチルー4-イソシアゾリナー3-オン9.5~9.9%、水89.1~89.5%及び関連反応生成物 $\leq 1.0\%$) 0.005 重量%、シリカ=フランス Puteaux の AZ Electronic Materials France 社の Klebasol II 50nm シリカ、シリカ*=フランス Puteaux の AZ Electronic Materials France 社の 1501-50 50nm シリカ、すべてのスラリーは H_2O_2 を0.20重量%含有。

【 0 0 3 6 】

実施例 1

研磨試験には、Novellus Systems社のCoral (商標) 炭素ドーパ酸化物 (CDO)、T

10

20

30

40

50

E O S 絶縁材、窒化タンタル及び電気めっき銅の 2 0 0 mm シートウェーハを使用した。Ro hm and Haas Electronic Materials CMP Technologies の IC1010 (商標) 及びエンボス加工 Polite x (商標) 研磨パッドでシートウェーハを研磨することによってトポグラフィーデータを作成した。

【 0 0 3 7 】

MIRRA (商標) 回転型研磨プラットフォームによってシートウェーハを研磨した。第一工程の銅研磨には、Kinik AD3CG-181060 グリッドダイヤモンドコンディショニングディスクを使用するプラテン 1 及び 2 上で、Eternal スラリー EPL2360 を IC1010 (商標) 円形溝付きポリウレタン研磨パッドとともに使用した。プラテン 1 の研磨条件は、プラテン速度 9 3 rpm、キャリア速度 2 1 rpm 及びダウンフォース 4 psi (2 7 . 6 kPa) であり、プラテン 2 の研磨条件は、プラテン速度 3 3 rpm、キャリア速度 6 1 rpm 及びダウンフォース 3 psi (2 0 . 7 kPa) であった。プラテン 3 の研磨条件は、ダウンフォース 1 . 5 psi (1 0 . 3 kPa)、プラテン速度 9 3 rpm、キャリア速度 8 7 rpm 及びスラリー流量 2 0 0 ml/min であり、Hi エンボス加工 Polite x (商標) 凝固ポリウレタン研磨パッドを用いた。

【 0 0 3 8 】

研磨前及び研磨後の膜厚さから除去速度を計算した。銅の場合には $1 7 0 \times 1 0^{-6}$ 、窒化タンタルの場合には $2 8 , 0 0 0 \times 1 0^{-6}$ に設定した Tencor SM300 偏向解析計測装置を使用して、すべての光学的に透明な膜を計測した。Dektak Veeco V200SL 触針プロファイルメータを使用してウェーハトポグラフィーデータを収集した。報告されるすべての除去速度は /min 単位である。

【 0 0 3 9 】

表 2 は、一連の研磨添加剤からの研磨スクリーニング結果を提供する。

【 0 0 4 0 】

【表 2】

表 2

スラリー	TaN (Å/min.)	TEOS (Å/min.)	CDO (Å/min.)	Cu (Å/min.)
A	354	292	447	399
B	610	447	689	248
C	840	539	869	164
D	864	584	999	211
E	915	612	1168	219
F	771	529	840	206
G	502	399	579	177
H	334	265	421	193
I	330	239	410	221
J	385	299	452	202
K	432	371	469	154
L	563	417	582	183
1	774	501	149	146
2	699	475	207	191
3	620	417	126	141
4	537	384	105	70

【 0 0 4 1 】

表 2 は、ベンゼンカルボン酸が、炭素ドーパ酸化物除去速度を不都合に高めることなく T a N 除去速度を高めることを示す。特に、ベンゼン多カルボン酸が T a N 除去速度の最大の増大を提供した。加えて、多成分界面活性剤とベンゼンカルボン酸との組み合わせを含有するスラリーが優れた T a N 除去速度を低い炭素ドーパ酸化物除去速度とともに提供した。

【 0 0 4 2 】

【表 3】

表 3

スラリー	多成分界面 活性剤 (重量%)	1,2,4-ベンゼントリカ ルボン酸 (重量%)	TEOS (Å/min.)	Cu (Å/min.)	TaN (Å/min.)	CDO (Å/min.)
A			292	399	354	447
5	0.03	0.2	315	92	358	68
6	0.03	0.4	441	90	668	73
7	0.03	0.8	428	103	685	91

10

多成分界面活性剤＝Cognis Chemical Group 製 Disponil(商標)FES 界面活性剤

【 0 0 4 3 】

表 3 は、環 1 個あたり 3 個のカルボキシル基を有するベンゼン - 1 , 2 , 4 - トリカルボン酸が、Disponil FES界面活性剤との組み合わせで、炭素ドーパ酸化物除去速度に対して高い T a N 除去速度の選択比を提供することができることを示す。加えて、ベンゼン - 1 , 2 , 4 - トリカルボン酸の濃度が 0 . 4 重量%を超えると、T a N 除去速度の利点が減少するおそれがあることを示す。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 チャンチ・イエ
アメリカ合衆国、デラウェア 19702、ニューアーク、バレット・ラン・ブレイス 212
- (72)発明者 チンル・ピアン
アメリカ合衆国、デラウェア 19702、ニューアーク、シェリン・ドライブ 53

審査官 福島 和幸

- (56)参考文献 特開2006-196887(JP,A)
特開2004-123921(JP,A)
特開2004-231748(JP,A)
特開2007-194593(JP,A)
特開2006-202892(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|--------|
| H01L | 21/304 |
| B24B | 37/00 |
| C09K | 3/14 |