

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 21/304 (2006.01)

B24B 37/00 (2006.01)

C09K 3/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02820724.6

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1306562C

[22] 申请日 2002.10.23 [21] 申请号 02820724.6

[30] 优先权

[32] 2001.10.26 [33] JP [31] 329148/2001

[32] 2001.11.19 [33] JP [31] 353207/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/010996 2002.10.23

[87] 国际公布 WO2003/036705 日 2003.5.1

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.19

[73] 专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

共同专利权人 清美化学股份有限公司

[72] 发明人 竹宫聪 中泽伯人 金喜则

[56] 参考文献

US5897375A 1999.4.27

US589509A 1999.4.20

JP2001-185515A 2001.7.6

JP2001-31950A 2001.2.6

审查员 朱永全

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 胡 焯

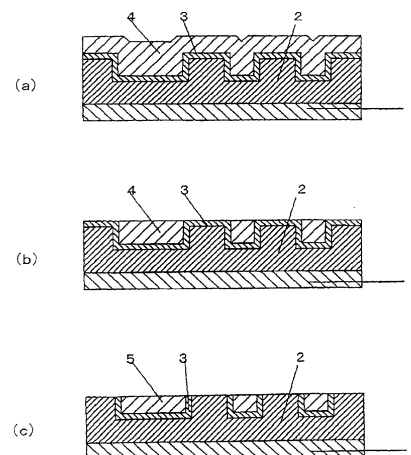
权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 3 页

[54] 发明名称

研磨剂、研磨剂的制造方法以及研磨方法

[57] 摘要

使苯并三唑等的杂环苯化合物溶解于选自碳原子数为 1-4 的伯醇、碳原子数为 2-4 的二醇、式 2 所示的醚(m 为 1-4 的整数), N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、γ-丁内酯及碳酸亚丙基酯中的 1 种以上中, 并和构成磨粒的氧化物微粒的水分散液混合而制得研磨剂。在研磨由形成在绝缘膜 2 上的配线金属膜 4 和阻挡膜 3 构成的基板时, 通过使用该研磨剂, 可研磨速度高形成凹陷少、磨耗少、划痕少的埋入配线 5。



1.一种研磨剂，它是为研磨基板的化学机械研磨用的研磨剂，其特征在于，含有下述(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)和(H)，

(A)氧化物微粒、

(B)氧化剂、

(C)式(1)所示的化合物、

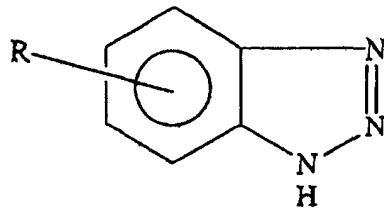
(D)水、

(E)选自碳原子数为 1-4 的伯醇、碳原子数为 2-4 的二醇、式 2 所示的醚，N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、 γ -丁内酯及碳酸亚丙基酯中的 1 种以上，

(F) 选自硝酸和硫酸的一种以上酸，

(G) 选自琥珀酸、柠檬酸、草酸、苯二甲酸、酒石酸、己二酸、甘氨酸、甘氨酸和碳酸碱金属盐的 1 种以上 pH 缓冲剂，

(H) 碱性化合物，



···式 1



·····式 2

式中 R 为氢原子、碳原子数为 1-4 的烷基、碳原子数为 1-4 的烷氧基或羧基；m 为 1-4 的整数。

2.根据权利要求 1 所述的研磨剂，其特征在于，pH 为 2-9。

3.根据权利要求 1 或 2 所述的研磨剂，其特征在于，上述(A)为选自二氧化硅、氧化铝、氧化铈、氧化锆、二氧化钛、氧化锡、氧化锗、氧化锌及氧化锰中的 1 种以上。

4. 根据权利要求 1 所述的研磨剂，其特征在于，所述(A)为二氧化硅。

5. 根据权利要求 1 所述的研磨剂，其特征在于，所述(A)为胶态二氧化硅。

6. 根据权利要求 1 所述的研磨剂，其特征在于，所述(A)占研磨剂总质量

的 0.5—20%。

7. 根据权利要求 1 所述的研磨剂, 其特征在于, 所述 (C) 为选自式 1 中 R 表示氢原子或碳原子数为 1 的烷基的化合物中的至少一种。

8. 根据权利要求 1 所述的研磨剂, 其特征在于, 上述 (E) 为选自甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇、丙二醇甲基醚、丙二醇乙基醚、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、 γ -丁内酯及碳酸亚丙基酯中的 1 种以上。

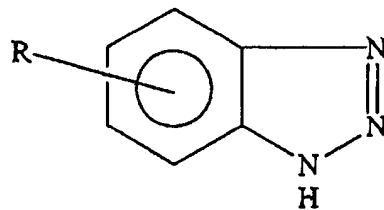
9. 根据权利要求 1 所述的研磨剂, 其特征在于, 相对于研磨剂的总质量, 含有 0.01-50 质量%的上述 (E); 含有 0.001-5 质量%的上述 (C)。

10. 根据权利要求 1 所述的研磨剂, 其特征在于, 所述 (F) 和 (G) 分别占研磨剂总质量的 0.01—20% 和 0.01—10%。

11. 根据权利要求 10 所述的研磨剂, 其特征在于, 所述 (H) 为选自氢氧化钾、氨、氢氧化四乙基铵、氢氧化四甲基铵中的一种以上。

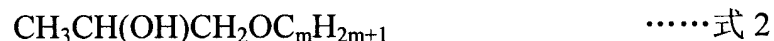
12. 根据权利要求 1 所述的研磨剂, 其特征在于, pH 为 2—5 或 7—9。

13. 一种研磨剂的制造方法, 它是含有 (A) 氧化物微粒、(B) 氧化剂、(C) 式 1 所示的化合物、(D) 水和 (E) 选自碳原子数为 1-4 的伯醇、碳原子数为 2-4 的二醇、式 2 所示的醚、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、 γ -丁内酯及碳酸亚丙基酯中的 1 种以上的有机溶剂的、为研磨基板的化学机械研磨用研磨剂的制造方法, 其特征在于, 将上述 (C) 溶解于上述 (E) 中后, 与使上述 (A) 分散于水中的分散液混合而成,



· · · 式 1

式中, R 为氢原子、碳原子数为 1—4 的烷基、碳原子数为 1—4 的烷氧基或羧基;



m 为 1-4 的整数。

14. 一种研磨方法, 它是将研磨剂供给研磨平台上的研磨垫, 使其和被研磨面接触, 使被研磨面和研磨垫相对运动而进行研磨的方法, 其特征在于, 采用权利要

求 1 所述的研磨剂来研磨形成有配线金属膜和阻挡膜的基板。

15.根据权利要求 14 所述的研磨方法，其特征在于，上述阻挡膜由钽、钽合金或钽化合物构成；上述配线金属膜由铜、铜合金或铜化合物构成。

研磨剂、研磨剂的制造方法以及研磨方法

技术领域

本发明涉及用于半导体设备制造工序的研磨剂，更详细地涉及适合于形成采用钼类金属作为阻挡膜材料的埋入金属配线的研磨剂和采用该研磨剂研磨基板的研磨方法。

背景技术

近年来，随着半导体集成电路的高集成化和高性能化，人们需要微细化·高密度化所需的微细加工技术的开发。在半导体设备制造工序中，特别是在多层配线形成工序中，层间绝缘膜和埋入配线的平坦化的技术是重要的。即，随着半导体制造工序的微细化·高密度化而使配线多层化，各层表面的凹凸易增大，为防止该台阶状变形超过光刻(lithography)的焦点深度等问题，多层配线形成工序中的高平坦化变得重要。

作为配线材料，因 Cu 具有较以往一直所用的 Al 合金低的电阻率和优异的耐电迁移性，所以受到人们的瞩目。Cu 因其氯化物气体的蒸气压低，以往一直采用的反应性离子蚀刻法(RIE; Reactive Ion Etching)很难加工成配线形状，所以在配线形成时，采用金属镶嵌法(Damascene)。它是在绝缘膜上形成配线用的槽结构和通道等凹部，再形成阻挡膜后，利用溅射法或电镀法等成膜以将 Cu 埋入槽部，此后利用化学的机械的研磨法(CMP: Chemical Mechanical Polishing，以下称为 CMP)除去多余的 Cu 和阻挡膜以使凹部以外的绝缘膜表面外露，使表面平坦化的方法。近年来，以同时形成 Cu 被埋入这样的凹部的 Cu 配线和通道部的双重金属镶嵌法(Dual Damascene)为主流。

在如此的埋入 Cu 配线形成时，为防止 Cu 向绝缘膜中的扩散，形成了由 Ta、钼合金或氮化钼等钼化合物而成阻挡膜。由此，必须利用 CMP 将埋入 Cu 配线部分以外的、外露的阻挡膜除去。但因阻挡膜与 Cu 比较非常的硬，所以多数情况下不能得到充分的研磨速度。由此，人们提出如图 1 所示的由除去配线金属膜的

第 1 研磨工序和除去阻挡膜的第 2 研磨工序构成的 2 阶段研磨法。

图 1 是显示通过 CMP 形成埋入配线的方法的截面图。(a)为研磨前，(b)为除去配线金属膜 4 的第 1 研磨工序结束后，(c)显示除去阻挡膜 3 的第 2 研磨工序结束后。如图 1(a)所示，在 Si 基板 1 上形成绝缘膜 2，该膜是为形成埋入配线 5 用的槽而形成的，在该膜上形成阻挡膜 3，再在阻挡膜 3 上形成配线金属膜 4(Cu 膜)，利用第 1 研磨工序除去配线金属膜 4 和利用第 2 研磨工序除去阻挡膜 3。

但采用以往的研磨剂的 CMP，则存在埋入 Cu 配线 5 的凹陷(dishing)增多和磨耗(erosion)增大的问题。这里所说的凹陷是指在幅度宽的配线部上容易发生的、如图 2 所示配线部的配线金属膜 4 被过度研磨，中央部处于凹陷的状态。磨耗是指在密集的配线部容易发生的、和如图 3 所示的配线密度低的部分相比，密集的配线部的绝缘膜 2 被过度研磨而存在的绝缘膜 2 变薄的现象。在图 2 和图 3 中，省略了阻挡膜 3。

在用以往的研磨剂时，因阻挡膜 3 的研磨速度较配线金属膜 4 的研磨速度小得多，所以在除去阻挡膜 3 时，配线部的 Cu 被过度研磨而发生较大的凹陷。另外，和配线密度低的部分相比，加在高密度配线部的阻挡膜 3 和其下的绝缘膜 2 上的研磨压力相对较高，为此，第 2 研磨工序的研磨速度会因配线密度的不同而相差较大，其结果是高密度的配线部的绝缘膜 2 被过度研磨，发生大的磨耗。若凹陷和磨耗发生的话，配线电阻会增加或电迁移容易发生，存在设备可靠性降低的问题。

用作阻挡膜的 Ta 和钽化合物因化学蚀刻较难，硬度还较 Cu 高，所以即使利用机械性研磨也不容易将其除去。为提高研磨速度而将磨粒的硬度增强的话，柔软的 Cu 配线上会产生划痕，容易发生通电不良等的问题。另外，若磨粒浓度高的话，因绝缘膜的研磨速度也同时变快，所以会发生大的磨耗。再者，很难维持研磨剂中的磨粒的分散状态，产生经时性的沉淀和凝胶化等的分散稳定性的问题。

在 CMP 中，必须防止因研磨剂所引起的对 Cu 的腐蚀。人们公知在对 Cu 及铜合金的腐蚀抑制剂中，作为最为有效地被广泛应用的有苯并三唑(以下称为 BTA)及其衍生物(能登谷武纪的“苯并三唑类抑制剂的腐蚀抑制机构”，日本防锈技术协会，1986, P.1)。BTA 作为添加在研磨剂中的添加物以在 Cu 及铜合金的表面上形成致密表面膜，抑制氧化还原反应，防止蚀刻和防止 Cu 配线部的凹陷是有

效的。

例如，日本特许公开公报平 8-83780 公开了在研磨剂中含有 BTA 或其衍生物以在 Cu 的表面上形成保护膜来防止凹陷产生。但利用该方法，将足够数量的在水中溶解度低（25℃的溶解度为 1.98 重量%）的 BTA 添加在研磨剂中是不容易的，且添加量增多时，磨粒分散液的研磨剂的分散平衡受到破坏，容易经时发生磨粒的沉淀，产生研磨剂的保存稳定性低等的问题。

作为使金属膜平坦化的研磨剂，日本特许公开公报平 10-74764 公开了含有作为磨粒的胶体状氧化铝的氧化酸性浆液。但是，该方法对研磨作为阻挡膜的 Nb 的情况是有效的，在形成采用 Ta 或其合金作为阻挡膜的 Cu 配线时，研磨速度或完成后的配线的平坦性是不够的。

日本特许公开公报平 11-21546 公开了由含有氧化铈、氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆等金属氧化物磨粒、尿素和过氧化氢的浆液构成的研磨剂。而该研磨剂对阻挡膜的研磨速度较 Cu 配线的研磨速度小得多，存在容易发生凹陷或浆液的稳定性差等问题。

发明内容

由此，本发明的目的是提供研磨在绝缘膜上形成了配线金属膜和阻挡膜的基板时，具有高研磨速度且能抑制凹陷或磨耗的发生，可形成划痕少、可靠性高、电特性优异的埋入配线部的、研磨金属用的研磨剂，它是由使磨粒分散的浆液构成、经时很难产生沉淀或凝胶化等具有足够稳定性的研磨剂。

本发明提供一种研磨剂及该研磨剂的制造方法，该研磨剂为研磨基板的化学机械研磨用的研磨剂，其特征在于，含有下述(A)、(B)、(C)、(D)及(E)，

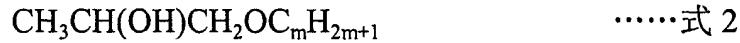
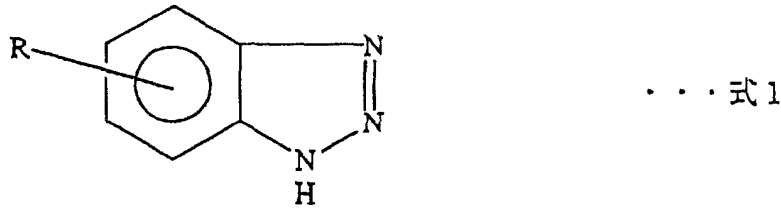
(A)氧化物微粒、

(B)氧化剂、

(C)式(1)所示的化合物、

(D)水、

(E)选自碳原子数为 1-4 的伯醇、碳原子数为 2-4 的二醇、式 2 所示的醚，N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、 γ -丁内酯及碳酸亚丙基酯中的 1 种以上，



式中 R 为氢原子、碳原子数为 1-4 的烷基、碳原子数为 1-4 的烷氧基或羧基；m 为 1-4 的整数。

本发明还提供一种研磨方法，它是将研磨剂供给研磨平台上的研磨垫，使其和被研磨面接触，使被研磨面和研磨垫相对运动而进行研磨的方法，其特征在于，采用上述的研磨剂来研磨形成有配线金属膜和阻挡膜的基板。

附图说明

图 1 为显示通过 CMP 形成埋入配线的方法的工序截面图，

(a)为研磨前，(b)为除去配线金属膜的第 1 研磨工序完成后，(c)为除去阻挡膜的第 2 研磨工序完成后。

图 2 为显示凹陷的形成过程的截面图，

(a)为研磨前、(b)为研磨后。

图 3 是显示磨耗形成过程的截面图，

(a)为研磨前，(b)为研磨后。

具体实施方式

以下，对本发明的较佳实施方式进行说明。本发明的研磨剂(以下称为本研磨剂)适合作为研磨形成在半导体基板上的配线金属膜及阻挡膜用的 CMP 用研磨剂。特别适用于如下的工序中：利用 CMP 研磨在具有凹部的绝缘膜上形成有以 Ta、钽合金或氮化钽等钽化合物构成的阻挡膜，形成有埋入该凹部的配线金属膜的基板，以形成埋入配线或通道等电连接部的工序。本研磨剂，在分为配线金属膜的研磨和阻挡膜的研磨的 2 阶段研磨法中，使用在阻挡膜外露后所进行的第 2 研磨工序中特别适合，也可以使用在第 1 研磨工序中。

研磨剂中的成分(A)(氧化物微粒)为研磨磨粒，具体地说，较好为选自二氧化硅、氧化铝、氧化铈(铈土)、氧化锆(锆土)、二氧化钛(钛土)、氧化锡、

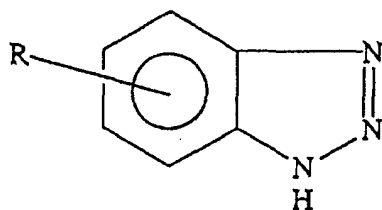
氧化锌、氧化锆及氧化锰中的 1 种以上。作为二氧化硅，可使用各种公知的方法所制得的二氧化硅。例如可用将四氯化硅和氧在氢火焰中进行气相合成所形成的热解法二氧化硅、对硅酸钠进行离子交换而成的胶态二氧化硅、烷氧基硅液相水解而成的胶态二氧化硅。同样，也可以较好用胶态氧化铝。也可以较好用液相法或气相法所制得的氧化铈、氧化锆、二氧化钛、氧化锡、氧化锌。其中，较好用能制得粒径均匀的高纯度产品的胶态二氧化硅。

成分(A)的平均粒径，从研磨特性和分散稳定性的角度看，较好为 5-500nm，更好为 10-300nm。本研磨剂中的成分(A)的浓度在研磨剂总质量的 0.5-20% 的范围内，从研磨速度、均匀性、材料选择性、分散稳定性等角度考虑，较好是适当进行设定。

成分(B)(氧化剂)是用于在阻挡膜表面上形成氧化表面膜，通过机械性的力从基板表面除去氧化表面膜而促进阻挡膜的研磨。作为成分(B)，较好用选自过氧化氢、碘酸盐、高碘酸盐、次氯酸盐、高氯酸盐、过硫酸盐、过碳酸盐、过硼酸盐及过磷酸盐中的 1 种以上。作为碘酸盐、高碘酸盐、次氯酸盐、高氯酸盐、过硫酸盐、过碳酸盐、过硼酸盐及过磷酸盐，可用铵盐、钾盐等碱金属盐。其中，较好用不含碱金属成分、不生成有害副产物的过氧化氢。

本研磨剂中的成分(B)的浓度，从得到研磨促进的充分效果的角度考虑，较好在研磨剂总质量的 0.5-20% 的范围内，考虑到研磨速度、研磨剂浆液的均匀性等，进行适当设定。

成分(C)为具有在配线金属表面形成防止配线金属部凹陷的保护膜的性能的物质。配线金属由 Cu 构成时，只要是通过物理吸附或者化学吸附在 Cu 表面形成表面膜来抑制 Cu 的溶出的物质，可列举式 1 所示的化合物。式 1 中，R 为氢原子、碳原子数为 1-4 的烷基、碳原子数为 1-4 的烷氧基或羧基，



· · · 式 1

具体可用 BTA、BTA 的苯环的 4 或 5 位的一个 H 原子被取代为甲基而成的甲苯基三唑(TTA)、以羧基取代而成的苯并三唑-4-羧酸等。这些可单独使用，也可以将 2 种以上合用。从研磨特性的角度考虑，成分(C)的含量较好为研磨

剂总质量的 0.001-5%，更好为 0.002-0.5%。

在本研磨剂中，磨粒的成分(A)主要分散于水(成分 D)中，但成分(C)对水的溶解度较低，直接与水或与使成分(A)分散于水中的分散液混合的话，研磨剂的分散稳定性容易降低。由此，在本发明的研磨剂的制造方法中，在与成分(A)分散于水中的分散液混合之前，较好将成分(C)溶解于可高浓度进行溶解的有机溶剂中后，和上述的分散液进行混合。本发明采用成分(E)作为上述的有机溶剂。例如在 BTA 的情况下，相对于水的溶解度为 1.98 重量%，甲醇为 71.6 重量%、异丙醇(以下称为 IPA)为 53.9 重量%、乙二醇为 50.7 重量%(都在 25℃)。将成分(C)预先溶解于成分(E)中后，添加到分散有成分(A)的分散液中，以防止制造工序中的局部偏析来稳定地制得研磨剂。

成分(E)是选自碳原子数为 1-4 的伯醇、碳原子数为 2-4 的二醇、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_m\text{H}_{2m+1}$ (式 2)所示的醚(m 为整数 1~4)，N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、 γ -丁内酯及碳酸亚丙基酯中的 1 种以上。具体地说，作为伯醇，较好用甲醇、乙醇及 IPA。

作为二醇，较好用乙二醇(以下称为 EG)、丙二醇(以下称为 PG)。作为醚，较好用丙二醇甲基醚(以下称为 PGM)、丙二醇乙基醚(以下称为 PGE)。

N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、 γ -丁内酯及碳酸亚丙基酯是在 25℃时介电常数在 30-65 的范围内的极性溶剂，可通过溶剂化可高浓度地溶解电解质。即，这些溶剂能够制得高浓度溶解成分(C)的溶液，即使利用在上述成分(A)分散于水中的分散液中添加上述溶液的制造工序，也是有效的。

成分(E)具有控制本研磨剂流动性的功能。在将研磨剂供给研磨平台上的研磨垫，使其和被研磨面接触，使被研磨面和研磨垫相对运动而进行研磨的方法中，有效地在被研磨面和研磨垫之间提供研磨剂且有效排出切屑是较为重要的。例如，研磨剂的表面张力高或粘度高时，若不能有效供给和排出的话，研磨速度也会降低。因在本研磨剂中含有表面张力高的水(成分 D)，所以需要能调整其流动性的成分(E)。

在上述成分(E)中，特别是选自甲醇、乙醇、乙二醇及 N-甲基-2-吡咯烷酮中的 1 种以上，从研磨特性和研磨剂组合物的分散稳定性看，较为理想。

从研磨特性和分散稳定性的角度看，成分(E)的含量相对于研磨剂总质量，较

好为 0.01-50%，更好为 0.5-30%。

成分(D)的水较好占本研磨剂中的本研磨剂总质量的 40-98%，特好为 60-90%。如上所述，水具有和成分(E)一起控制本研磨剂的流动性的机能，所以水的含量可以研磨速度和平坦化特性等为目标，结合研磨特性，进行适当设定。

本研磨剂中含有作为成分(A)的氧化物微粒。氧化物微粒上存在表面羟基，通常粒径变得越小，其活性越高，越易出现凝集或凝胶化所产生的经时变化。本发明者发现可通过含有成分(E)来抑制研磨剂的凝集和凝胶化，长期维持研磨剂的初始研磨特性。通过采用长期维持分散稳定状态的研磨剂，可保持阻挡膜的研磨速度在高速度的水平上，使凹陷和磨耗减少，且形成划痕少、可靠性高的、电特性优异的埋入配线部。

在本研磨剂中，除了含有成分(A)-(E)以外，还可以含有酸。作为酸，较好用选自硝酸、硫酸及羧酸中的 1 种以上。其中，较好使用有氧化能力的含氧酸的、不含卤素的硝酸。另外，本研磨剂中的酸的浓度较好为研磨剂总质量的 0.01-20%。

再者，为了调整本研磨剂的规定 pH，和酸一起，还可以在本研磨剂中添加碱性化合物。作为该碱性化合物，可用如氨、氢氧化钾、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵(以下称为 TEAH)之类的氢氧化季铵等。希望不含碱金属时，适合用氨。

若考虑到研磨剂的研磨特性和分散稳定性的话，较好将本研磨剂的 pH 控制在 3-9 的范围内。特别在使用二氧化硅作为磨粒时，pH 较好为 3-5 或 pH 为 7-9。若在上述 pH 的范围内，研磨剂中的二氧化硅稳定。选择哪一种 pH，可根据作为目标的 Cu、绝缘膜及 Ta 的研磨速度的选择比分别进行使用。

为了调整 pH，可在研磨剂中使用 pH 缓冲剂。作为该 pH 缓冲剂，可用通常的具有 pH 缓冲能力的物质，但较好用选自多元羧酸的琥珀酸、柠檬酸、草酸、苯二甲酸、酒石酸及己二酸中的 1 种以上。还可以用甘氨酸或碳酸碱金属盐。配线金属为 Cu 时，考虑到抑制 Cu 的研磨速度来防止凹陷的话，较好用和 Cu 的络合系数不如柠檬酸那样高的琥珀酸。另外，本研磨剂中的 pH 缓冲剂的浓度较好为研磨剂总质量的 0.01-10%。

本研磨剂虽适合研磨由配线金属膜和阻挡膜形成的基板，但特别在研磨

阻挡膜由选自 Ta、钽合金或钽化合物中 1 种以上构成的膜时，可得到较好的效果。本研磨剂也适用研磨由其他的金属等构成的膜，在采用由 Ta 以外的金属或金属化合物作为阻挡膜，例如 Ti、TiN、TiSiN、WN 等构成的膜时，也能得到同样的效果。

本研磨剂在配线金属膜为选自 Cu、铜合金及铜的化合物中的 1 种以上时，可得到较好效果，在采用 Cu 以外的金属构成金属膜，例如，Al、W、Ag、Pt、Au 等构成金属膜时，也可得到同样的效果。作为上述基板的绝缘膜，可用二氧化硅或 SiOF 构成的膜、有机 SOG(含有由 Spin on glass 而得的有机成分的膜)、多孔的二氧化硅等低介电常数材料构成的膜。

本发明的研磨方法是上述研磨剂供给研磨平台上的研磨垫，使其和被研磨面接触，使被研磨面和研磨垫相对运动而进行研磨的方法，根据需要，可使研磨垫调节器和研磨垫的表面接触，进行研磨垫表面的调节，同时进行研磨。

本研磨剂适合用于如下方法中：在绝缘膜上形成配线用的槽结构和通道等凹部，接着形成阻挡膜后，在利用溅射法或电镀法等成膜而将 Cu 埋入槽部的基板上，通过 CMP 除去 Cu 和阻挡膜以使凹部以外的绝缘膜表面外露，以形成埋入金属配线的方法。即，如图 1 所示的 2 阶段的研磨工序中，在从图 1(b)的状态研磨到图 1(c)的状态为止的第 2 研磨工序中使用的话，凹陷和磨耗很难形成，较为适合。

以下，通过实施例(例 1-11、14-19、22-24)及比较例(例 12、13、20、21)对本发明进行更加具体说明，但本发明不受这些例子的限制。

(研磨剂的配制)

在纯水中，加入酸、碱及 pH 缓冲剂，搅拌 10 分钟后制得 a 溶液。下面将成分(C)溶解于有机溶剂(成分(E))中而制得 b 溶液。将 b 溶液添加到 a 溶液中后，再搅拌 10 分钟而制得 c 溶液。

接着，慢慢将氧化物微粒(成分(A))的分散液添加到 c 溶液中后，慢慢添加碱性化合物以调整 pH。再添加氧化剂的水溶液并搅拌 30 分钟而制得研磨剂。分别将各例所使用的成分(C)、成分(E)和成分(A)的种类、其对研磨剂总质量的浓度(%)以及研磨剂的 pH 表示在表 1 中，而分别将所用的氧化剂、酸、碱和 pH 缓冲剂的种类和其对研磨剂总质量的浓度表示在表 2 中。

(研磨条件)

研磨是在以下的装置和条件下进行的。

研磨机：全自动 CMP 装置 MIRRA(APPLIED MATERIALS 公司制造)研磨压力：20kPa，转数：压磨板(平台)103rpm，垫(基板保持部)97rpm，研磨机供给速度：200mL/分钟，研磨垫：IC1000(ロテール公司制造)。

(被研磨物)

(敷层薄片)

(1)CU(配线金属膜)研磨速度评价用薄片：利用电镀法在基板上形成厚度 1500nm 的 Cu 层而成膜的 8 英寸薄片。

(2)Ta(阻挡膜)研磨速度评价用薄片：利用溅射法在基板上形成厚度 200nm 的 Ta 层而成膜的 8 英寸薄片。

(3)SiO₂(绝缘膜)研磨速度评价用薄片：利用等离子体 CVD 在基板上形成厚度 800nm 的 SiO₂层而成膜的 8 英寸薄片((1)-(3)都由 Sematech 公司制造)。

(图案薄片)

对基板上所形成的绝缘膜，形成配线密度 50%、配线幅宽 5 μ m 及 50 μ m 的配线图案，在形成有该配线图案的绝缘膜上，利用溅射法形成厚度 25nm 的 Ta 层而成膜，再在其上利用电镀法形成厚度 1500nm 的 Cu 层而成膜的 8 英寸薄片(商品名：831CMP000，由 Sematech 公司制造)。

(研磨剂的特性评价方法)

分别对研磨配线金属膜、阻挡膜和绝缘膜的研磨速度的评价，使用了敷层薄片，而对凹陷、磨耗的评价，使用了图案薄片。在图案薄片的研磨中，利用了由除去配线金属膜的第 1 研磨工序和除去阻挡膜的第 2 研磨工序构成的 2 阶段的研磨方法。作为第 1 研磨工序用的研磨剂，使用了由氧化铝、过氧化氢、柠檬酸、聚丙烯酸铵及水构成的研磨剂，它们对于研磨剂总质量分别为 3%、4%、0.1%、0.05% 及 92.85。实施例和比较例的第 1 研磨工序中都用上述研磨剂。

第 1 研磨工序后绝缘膜上的 Ta 外露的阶段，配线幅宽 5 μ m 的位置的凹陷为 40nm，配线幅宽 50 μ m 的位置的凹陷为 60nm，磨耗无论配线幅宽多少都为 0nm。此后，直到绝缘膜上的 Ta 消失都使用表 1 及表 2 所示组成的各例的研

磨剂来实施第 2 研磨工序。

对研磨特性，利用下述方法进行评价。研磨速度可从研磨前后的膜厚算出。测定膜厚时，针对 Cu 和 Ta，采用由四探针法所测得的表面电阻而进行计算的薄片电阻测定装置 RS75(KLA テンコール公司制造)；针对绝缘膜，采用光干涉式全自动膜厚测定装置 UV1280SE(KLA テンコール公司制造)。针对凹陷和磨耗的平坦化特性，采用触针式测定台阶高差的高清晰度プロファイラ HRP100(KLA テンコール公司制造)。

针对研磨剂的分散稳定性，通过配制刚完和 1 个月后的平均粒径的变化来进行评价。平均粒径利用显微经迹(microtrack)UPA(日机装公司制造)来进行测定。平均粒径的增加在 50% 以内的表示为○，比其更大的表示为×。

在表 3 中显示了 Cu、Ta、SiO₂ 的各膜的研磨速度(单位为 nm/分)，在表 4 中显示了凹陷和磨耗分别引起的台阶是高差(单位为 nm)和研磨剂的分散稳定性。

表 1

	成分(C)		成分(E)		pH	成分(A)	
	物质	浓度	物质	浓度		物质	浓度
例 1	BTA	1.0	甲醇	20	7.0	二氧化硅	10
例 2	BTA	0.2	乙醇	20	4.0	二氧化硅	4
例 3	BTA	0.2	IPA	5	4.0	二氧化硅	4
例 4	BTA	0.2	EG	5	4.0	二氧化硅	4
例 5	TTA	0.2	PG	5	3.0	二氧化硅	4
例 6	TTA	0.2	PGM	0.1	3.0	二氧化硅	4
例 7	TTA	0.2	PGE	0.1	3.0	二氧化硅	4
例 8	BTA	0.5	EG	5	4.0	氧化铝	4
例 9	BTA	0.01	EG	5	4.0	铈土	4
例 10	BTA	0.01	EG	5	4.0	钛土	4
例 11	BTA	0.05	EG	5	4.0	氧化锆	4
例 12	无	-	甲醇	10	9.0	氧化铝	4
例 13	BTA	0.1	无	-	4.0	二氧化硅	4
例 14	BTA	1.0	NMP	20	7.0	二氧化硅	10
例 15	BTA	0.2	NMP	20	4.0	氧化铝	4
例 16	BTA	0.2	DMFA	20	4.0	二氧化硅	4
例 17	BTA	0.2	DMSO	5	4.0	二氧化硅	4
例 18	TTA	0.2	BL	5	3.0	二氧化硅	4
例 19	TTA	0.2	PC	5	3.0	二氧化硅	4
例 20	无	0	无	0	3.0	二氧化硅	4
例 21	BTA	0.1	无	0	4.0	二氧化硅	4
例 22	BTA	0.005	EG	1	8.0	二氧化硅	4
例 23	BTA	0.005	NMP	1	8.0	二氧化硅	4
例 24	BTA	0.001	NMP	1	9.0	二氧化硅	4

表 2

	成分(B)		酸		碱		pH 缓冲剂	
	物质	浓度	物质	浓度	物质	浓度	物质	浓度
例 1	过氧化氢	5	硝酸	1	氨	0.5	琥珀酸	0.2
例 2	过氧化氢	5	硝酸	1	氨	0.5	琥珀酸	0.2
例 3	过氧化氢	5	硝酸	1	氨	0.5	琥珀酸	0.2
例 4	过氧化氢	5	硝酸	1	氨	0.5	琥珀酸	0.2
例 5	过氧化氢	5	硝酸	1	氨	0.5	琥珀酸	0.2
例 6	过氧化氢	5	硝酸	1	氨	0.5	琥珀酸	0.2
例 7	过氧化氢	5	硝酸	1	氨	0.5	琥珀酸	0.2
例 8	过氧化氢	5	硝酸	1	氨	0.5	琥珀酸	0.2
例 9	过氧化氢	5	硝酸	1	氨	0.5	柠檬酸	0.2
例 10	过氧化氢	5	硝酸	1	氨	0.5	酒石酸	0.2
例 11	过硫酸铵	5	硫酸	1	TEAH	0.5	甘氨酸 甘氨酸	0.2
例 12	过氧化氢	5	硝酸	0.5	KOH	0.5	琥珀酸	0.2
例 13	过硫酸铵	1	硝酸	1	氨	0.3	柠檬酸	0.2
例 14	过氧化氢	5	硝酸	1	氨	0.5	琥珀酸	0.2
例 15	过氧化氢	5	硝酸	1	氨	0.5	琥珀酸	0.2
例 16	过氧化氢	5	硝酸	1	氨	0.5	琥珀酸	0.2
例 17	过氧化氢	5	硝酸	1	氨	0.5	琥珀酸	0.2
例 18	过氧化氢	5	硝酸	1	氨	0.5	琥珀酸	0.2
例 19	过氧化氢	5	硝酸	1	氨	0.5	琥珀酸	0.2
例 20	过氧化氢	5	硝酸	0.5	KOH	0.5	琥珀酸	0.2
例 21	过氧化氢	5	硝酸	1	氨	0.3	琥珀酸	0.2
例 22	过氧化氢	1	硝酸	1	KOH	1.5	柠檬酸	0.2
例 23	过氧化氢	1	硝酸	1	KOH	1.5	柠檬酸	0.2
例 24	过氧化氢	1	硝酸	1	KOH	1.5	柠檬酸	0.2

表 3

	Cu 研磨速度	Ta 研磨速度	SiO ₂ 研磨速度
例 1	80nm/分	160nm/分	15nm/分
例 2	50	120	10
例 3	60	120	10
例 4	40	110	10
例 5	50	110	10
例 6	30	120	10
例 7	40	120	5
例 8	20	100	5
例 9	30	100	5
例 10	30	100	5
例 11	30	100	5
例 12	150	50	50
例 13	50	30	40
例 14	30	120	10
例 15	50	110	10
例 16	60	110	10
例 17	40	110	10
例 18	50	110	10
例 19	30	110	10
例 20	180	40	50
例 21	50	30	40
例 22	40	100	80
例 23	40	100	80
例 24	30	100	80

表 4

	凹 陷		磨 耗		分散 稳定性
	50 μ m	50 μ m	50 μ m	50 μ m	
例 1	20	80	60	20	○
例 2	10	40	40	10	○
例 3	15	40	40	10	○
例 4	20	40	40	15	○
例 5	20	40	40	15	○
例 6	20	50	40	20	○
例 7	15	50	40	20	○
例 8	15	60	50	15	○
例 9	15	60	50	15	○
例 10	15	60	50	15	○
例 11	15	60	50	15	○
例 12	50	150	150	100	○
例 13	50	100	100	50	×
例 14	10	30	50	20	○
例 15	10	40	40	10	○
例 16	15	40	40	10	○
例 17	20	40	40	15	○
例 18	20	40	40	15	○
例 19	20	50	40	20	○
例 20	60	180	160	100	×
例 21	60	110	50	50	×
例 22	20	30	30	10	○
例 23	20	30	30	10	○
例 24	20	40	40	20	○

产业上的可能性

若采用本发明的研磨剂研磨在绝缘膜上形成了配线金属膜和阻挡膜的基板时，则可以高的研磨速度、抑制凹陷和磨耗的发生地、形成划痕少、可靠性高、电特性优异的埋入配线部。本发明的研磨剂很难发生经时沉淀和凝胶化等，分散稳定性也优异。

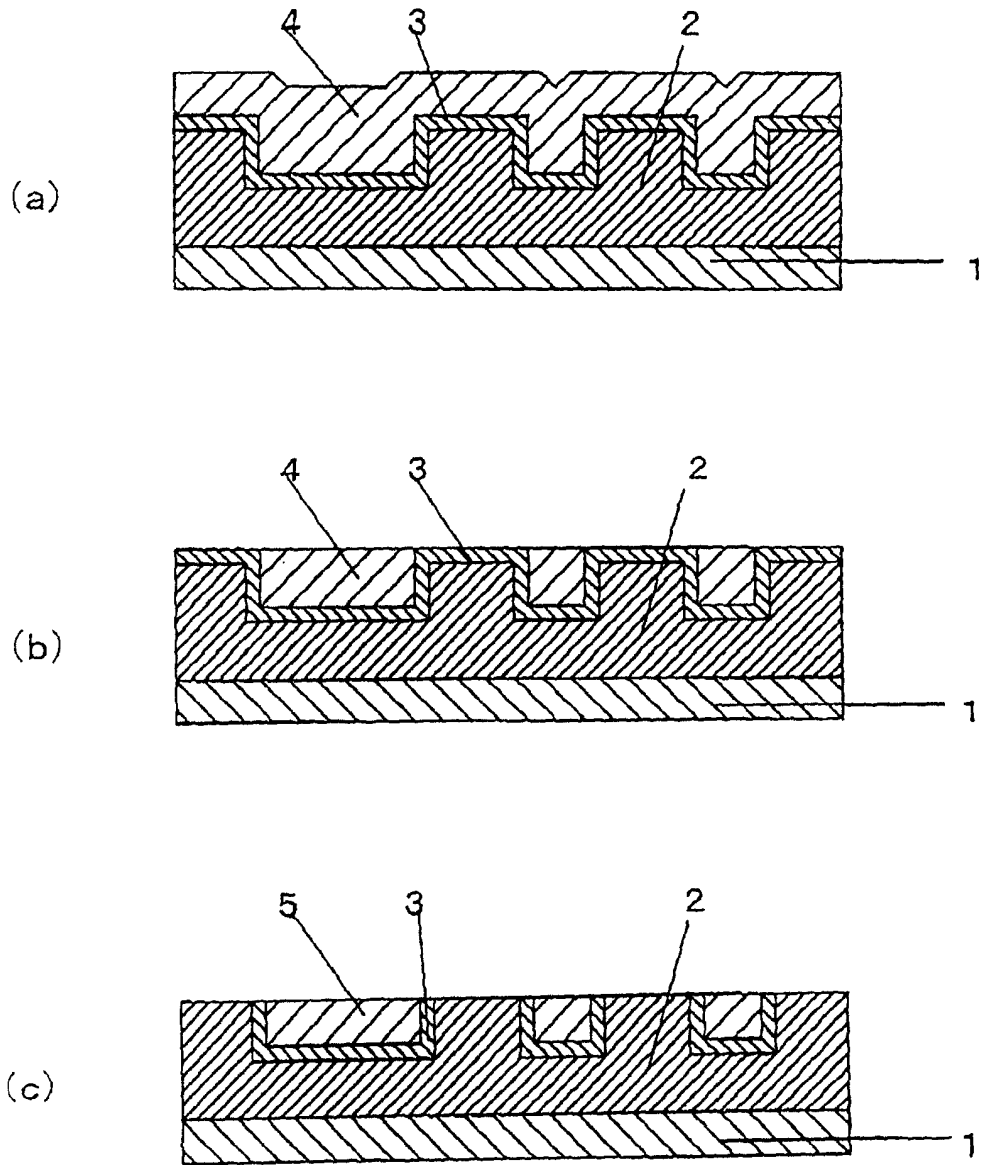


图 1

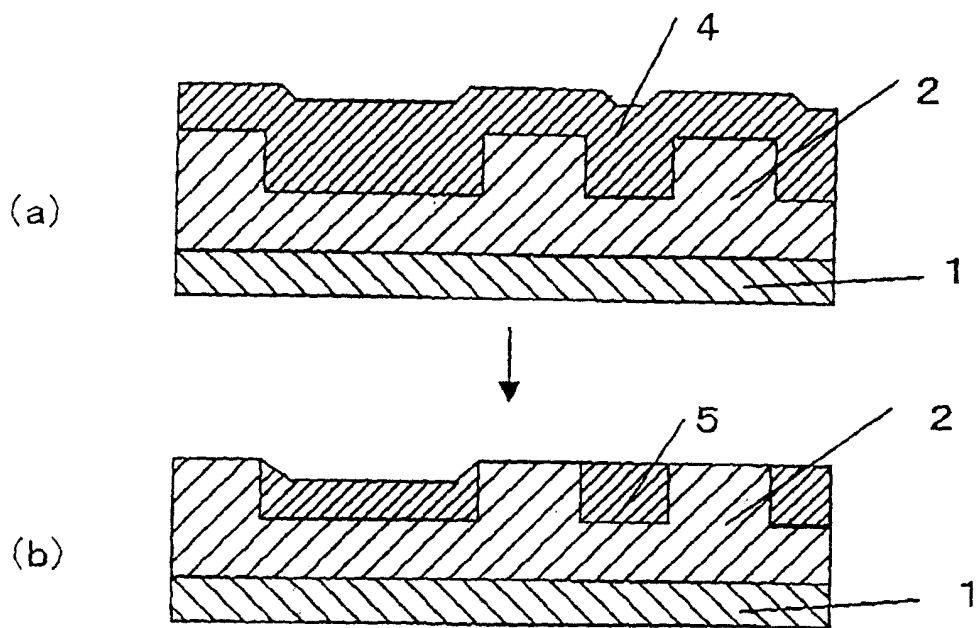


图 2

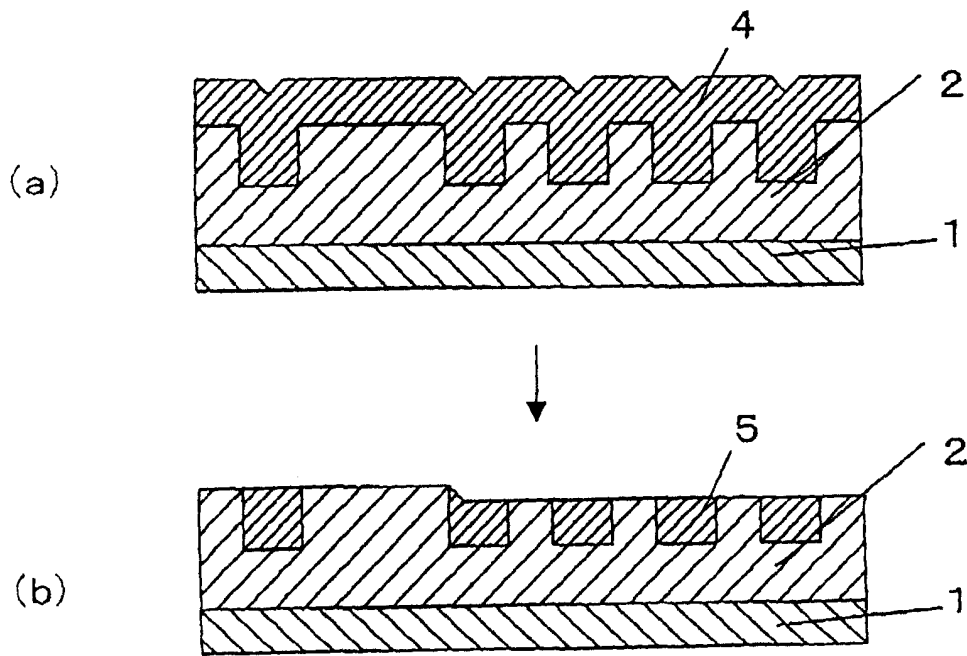


图 3