

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年10月6日(06.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2011/122415 A1

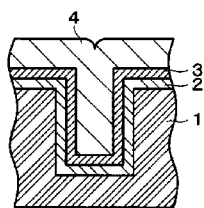
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) C09K 3/14 (2006.01)
B24B 37/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/056979
- (22) 国際出願日: 2011年3月23日(23.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-076088 2010年3月29日(29.03.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (Asahi Glass Company, Limited.)
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 鈴木 勝 (SUZUKI Masaru) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

[続葉有]

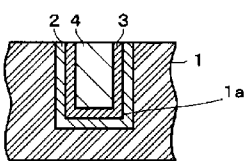
(54) Title: POLISHING AGENT, POLISHING METHOD AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR INTEGRATED CIRCUIT DEVICE

(54) 発明の名称: 研磨剤、研磨方法および半導体集積回路装置の製造方法

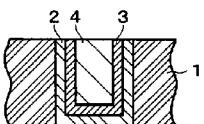
[図1]



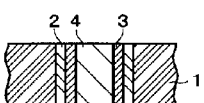
(a)



(b)



(c)



(d)

(57) Abstract: Disclosed is a polishing agent for chemical mechanical polishing of a surface to be polished including surfaces comprising silicon oxide and surfaces comprising metal, wherein the polishing agent contains cerium oxide particles, a complexing agent, and water.

(57) 要約: 本発明は、酸化ケイ素からなる面と金属からなる面を含む被研磨面を化学的機械的に研磨するための研磨剤であって、酸化セリウム粒子と錯形成剤と水とを含有することを特徴とする研磨剤に関する。

WO 2011/122415 A1

BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

研磨剤、研磨方法および半導体集積回路装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体集積回路装置の製造に用いられる研磨剤、および半導体集積回路装置の製造方法に関する。より詳しくは、シリコン貫通電極の形成の際の裏面研磨や、埋め込み配線の平坦化に適した化学的機械的研磨用の研磨剤、およびそれを用いた研磨方法および半導体集積回路装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体集積回路の高集積化・高機能化に伴い、素子の微細化・高密度化のための微細加工技術の開発が進められている。半導体集積回路装置の製造工程、特に多層配線形成工程においては、層間絶縁膜や埋め込み配線の平坦化が重要であり、この平坦化に化学的機械的研磨法（Chemical Mechanical Polishing、以下CMPという。）の技術が用いられている。すなわち、半導体集積回路の微細化・高密度化により配線の多層化が進むにつれて、各層での表面の凹凸（段差）が大きくなりやすい。

そして、この段差がリソグラフィの焦点深度を越え、十分な解像度が得られなくなるなどの問題を防ぐために、多層配線形成工程での高平坦化の技術が重要となってきている。

[0003] 例えば、埋め込み配線については、配線材料として、従来から使用されているAl合金に比べて比抵抗が低くエレクトロマイグレーション耐性に優れることから、銅（Cu）が着目されている。銅は、その塩化物ガスの蒸気圧が低く、反応性イオンエッチング法（RIE：Reactive Ion Etching）では配線形状への加工が難しいため、配線の形成にはダマシーン法（Damascene）が用いられる。この方法は、酸化ケイ素からな

る絶縁層に配線用の溝パターンやビア等の凹部を形成し、次にバリア層を形成した後に銅を溝部に埋め込むようにスパッタ法やメッキ法等で成膜し、その後溝部以外の絶縁層表面が露出するまで余分な銅層とバリア層を除去して表面を平坦化し、埋め込み配線を形成する方法である。

[0004] このような銅埋め込み配線の形成においては、絶縁層中への銅の拡散防止のためのバリア層として、タンタル（Ta）、Ta合金、Ta₂N等のタンタル化合物、もしくはチタン（Ti）、Ti合金、TiN等のチタン化合物の層が形成される。したがって、銅を埋め込む配線部以外では、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、バリア層を構成する前記金属または金属化合物は、研磨における性質が銅とは異なるため、銅を研磨する工程とは異なる工程でバリア層を除去することが考えられており、余分な配線金属層を除去する第1研磨工程と、余分なバリア層を研磨する第2研磨工程とからなる2段階研磨法が提案されている。そして、第2研磨工程では、絶縁層上の余分なバリア層を完全に除去するとともに、絶縁層を削り込んで配線金属層と同じ高さに揃えてディッシングと呼ばれる配線金属層の目減りをなくすために、銅の研磨速度を抑制し、バリア層および絶縁層の研磨速度を向上させた研磨剤が要求される。

[0005] しかしながら、酸化ケイ素粒子を研磨砥粒とする従来からの研磨剤は、バリア層に対する研磨速度は十分であるものの、絶縁層を構成する酸化ケイ素に対する研磨速度は十分に高いとはいえなかった。そのため、酸化ケイ素粒子の濃度を5～15質量%にまで高めたもので研磨するしかなく、高濃度粒子であるためのゲル化や、高コストになるという問題があった。

[0006] 近年、さらなる集積化を達成するために、半導体集積回路を形成したシリコン基板を200～10 μ mの厚さに薄化し、薄化された基板の複数枚を積層した構造が採られている。そして、情報（信号）伝達のために、それぞれのシリコン基板は金属ワイヤにより接合される。しかし、金属ワイヤによる接合は、半導体集積回路装置の高性能化による高速、高密度の情報伝達には不向きとされ、TSV（Through Silicon Via、シリコン貫

通電極)と呼ばれるシリコン基板を貫通する電極を形成し、金属ワイヤの代替とすることが研究されている。

[0007] このようなシリコン貫通電極を形成するには、シリコン基板の集積回路形成面(表面)に凹部を形成し、この凹部に酸化ケイ素から成る絶縁層を形成した後、バリア層を介して銅やタングステンのような金属を埋め込み形成したものを、シリコン基板の表裏両面からCMPを行う方法が採られることが多い。

[0008] シリコン基板の裏面(集積回路形成面と反対側の面)を研磨する場合は、最終的に金属電極が露出する必要があるため、シリコン基板と酸化ケイ素層を主として研磨し、金属電極をどの程度露出させるかにより、目的に合わせて調整された研磨速度で電極用の金属を研磨することが求められる。金属の研磨速度がほとんど出ない(極めて小さい)研磨剤で研磨することで、数 μ m程度の金属電極を露出させる方法が現在主流になっている。

[0009] しかしながら、金属電極に μ mオーダーの露出した凸部を作ることは、従来からの研磨剤を用いた通常の研磨方法では難しかった。すなわち、高速回転する研磨定盤を被研磨面に高圧で押し付けることで研磨を行うため、金属電極の露出した凸部が曲がったり、折れたり、クラックが入るといった、欠陥が生じやすかった。

[0010] この問題を解決するために、一旦金属電極も研磨してシリコン基板の裏面を平坦化した後、エッチングにより電極の周りのシリコンおよび酸化ケイ素層等を除去することで、前記欠陥の少ない金属電極を形成する方法が考えられている。この方法を用いるには、シリコン、酸化ケイ素、金属のそれぞれを同等の速度で研磨することができる研磨剤が必要である。そして、膜付け条件、配線の密度、太さ等が同じでなく、実際の金属電極形成の際の裏面研磨時の研磨速度と、ブランケットウエハにおける研磨速度とは必ずしも一致しないため、ブランケットウエハでのシリコン、酸化ケイ素、金属の各研磨速度を簡便な方法で調整し、実際の研磨時にそれぞれを同等の速度で研磨することを可能にする研磨剤が求められている。

[0011] 従来からのシリコン研磨用の研磨剤や金属研磨用の研磨剤では、コロイダルシリカのような酸化ケイ素砥粒が使用されている（例えば、特許文献1、特許文献2参照。）。しかし、これらの研磨剤を使用した場合には、シリコンや金属を高速で研磨することは可能であるが、酸化ケイ素を高速で研磨することができないという問題があった。そのため、シリコン、酸化ケイ素、金属を同等の研磨速度で研磨するには、酸化ケイ素の研磨速度に合わせてシリコンおよび金属の研磨速度を抑える以外に方法がなく、非効率的な研磨を行わざるを得なかった。

[0012] 一方、砥粒として酸化セリウム粒子を用いることで、酸化ケイ素の研磨速度を向上させる技術が広く知られている。しかし、酸化セリウム粒子により金属を研磨すると、研磨後の金属表面に肉眼でも見えるほどの大きな傷が付くという問題があった。そのため、酸化セリウム粒子は金属の研磨には使用することができないと考えられてきた。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：日本国特開昭49-111580号

特許文献2：日本国特許第3397501号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明は上記問題を解決するためになされたもので、半導体集積回路装置の製造において、酸化シリコンからなる面および金属からなる面をそれぞれ含む被研磨面をCMPにより研磨するために好適であり、研磨速度の制御性が向上した研磨剤、およびそれを用いた研磨方法および半導体集積回路装置の製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明の第1の態様は、酸化ケイ素からなる面と金属からなる面を含む被研磨面を化学的機械的に研磨するための研磨剤であって、酸化セリウム粒子

と錯形成剤と水とを含有することを特徴とする。

- [0016] 第2の態様は、第1の態様の研磨剤において、前記被研磨面はシリコンからなる面をさらに含み、かつ前記研磨剤はpH調整剤をさらに含有し、pHが9～14の範囲にあることを特徴とする。
- [0017] 第3の態様は、第2の態様の研磨剤において、前記pH調整剤が、塩基性化合物であることを特徴とする。
- [0018] 第4の態様は、第1～第3のいずれかの態様の研磨剤において、前記金属が、銅およびその合金、タンタルおよびその合金、チタンおよびその合金、タングステン、アルミニウムおよびニッケルから選ばれる少なくとも1種の金属であることを特徴とする。
- [0019] 第5の態様は、第1～第4のいずれかの態様の研磨剤において、前記被研磨面が、窒化タンタル、窒化チタンから選ばれる少なくとも1種の金属化合物からなる面をさらに含むことを特徴とする。
- [0020] 第6の態様は、第1～第5のいずれかの態様の研磨剤において、前記錯形成剤が、前記被研磨面に含まれる少なくとも1種の金属との錯イオン安定度定数が5以上のものであることを特徴とする。
- [0021] 第7の態様は、第6の態様の研磨剤において、前記錯形成剤が、窒素原子とカルボニル基をそれぞれ有し、かつ該窒素原子と該カルボニル基とが直接あるいは炭素数が2以下の有機基を介して結合された有機化合物であることを特徴とする。
- [0022] 第8の態様は、第6または第7の態様の研磨剤において、前記錯形成剤が、イミノ二酢酸、ピコリン酸、コハク酸イミド、グリシルグリシンから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする。
- [0023] 第9の態様は、第1～第8のいずれかの態様の研磨剤において、さらに酸化剤を含有することを特徴とする。
- [0024] 第10の態様は、第9の態様の研磨剤において、前記酸化剤が過酸またはその塩であることを特徴とする。
- [0025] 第11の態様は、第10の態様の研磨剤において、前記酸化剤が過硫酸ま

たはその塩であることを特徴とする。

- [0026] 第12の態様は、集積回路を有するシリコン基板を含む半導体集積回路装置の製造方法であって、第1～第11のいずれかの態様の研磨剤により、酸化ケイ素からなる面と金属からなる面を含むシリコン基板上の被研磨面を研磨する工程を有することを特徴とする。
- [0027] 第13の態様は、第12の態様の半導体集積回路装置の製造方法において、前記被研磨面は、シリコン基板の集積回路形成面と反対側の面であってシリコンからなる面をさらに含み、かつ前記研磨工程は、前記集積回路と導通された金属からなる面を含む被研磨面を、第1～第11のいずれかの態様の研磨剤により、研磨する工程を有することを特徴とする。
- [0028] 第14の態様は、酸化ケイ素からなる面と金属からなる面を含む被研磨面を化学的機械的に研磨する研磨方法であって、酸化セリウム粒子と錯形成剤と水とを含有する研磨剤により研磨することを特徴とする。
- [0029] 第15の態様は、第14の態様の研磨方法において、前記被研磨面はシリコンからなる面をさらに含み、かつ前記研磨剤はpH調整剤をさらに含有し、pHが9～14の範囲にあることを特徴とする。
- [0030] 第16の態様は、第15の態様の研磨方法において、前記pH調整剤が、塩基性化合物であることを特徴とする。
- [0031] 第17の態様は、第14～第16のいずれかの態様の研磨方法において、前記金属が、銅およびその合金、タンタルおよびその合金、チタンおよびその合金、タングステン、アルミニウムおよびニッケルから選ばれる少なくとも1種の金属であることを特徴とする。
- [0032] 第18の態様は、第14～第17のいずれかの態様の研磨方法において、前記被研磨面が、窒化タンタル、窒化チタンから選ばれる少なくとも1種の金属化合物からなる面をさらに含むことを特徴とする。
- [0033] 第19の態様は、第14～第18のいずれかの態様の研磨方法において、前記錯形成剤が、前記被研磨面に含まれる少なくとも1種の金属との錯イオン安定度定数が5以上のものであることを特徴とする。

- [0034] 第20の態様は、第19の態様の研磨方法において、前記錯形成剤が、窒素原子とカルボニル基をそれぞれ有し、該窒素原子と該カルボニル基とが直接あるいは炭素数が2以下の有機基を介して結合された有機化合物であることを特徴とする。
- [0035] 第21の態様は、第19または第20の態様の研磨方法において、前記錯形成剤が、イミノ二酢酸、ピコリン酸、コハク酸イミド、グリシルグリシンから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする。
- [0036] 第22の態様は、第14～第21のいずれかの態様の研磨方法において、さらに酸化剤を含有することを特徴とする。
- [0037] 第23の態様は、第22の態様の研磨方法において、前記酸化剤が過酸またはその塩であることを特徴とする。
- [0038] 第24の態様は、第23の態様の研磨方法において、前記酸化剤が過硫酸またはその塩であることを特徴とする。
- [0039] 第25の態様は、集積回路を有するシリコン基板を含む半導体集積回路装置の製造方法であって、第14～第24のいずれかの態様の研磨方法により、酸化ケイ素からなる面と金属からなる面を含むシリコン基板上の被研磨面を研磨する工程を有することを特徴とする。
- [0040] 第26の態様は、第25の態様の半導体集積回路装置の製造方法において、前記被研磨面は、シリコン基板の集積回路形成面と反対側の面であってシリコンからなる面をさらに含み、かつ前記研磨工程は、前記集積回路と導通された金属からなる面を含む被研磨面を、第14～第24のいずれかの態様の研磨方法により、研磨する工程を有することを特徴とする。

発明の効果

- [0041] 本発明によれば、半導体集積回路装置のシリコン貫通電極の形成や埋め込み配線の平坦化などに用いるCMPにおいて、酸化シリコンからなる面と金属からなる面をそれぞれ含む被研磨面を、酸化シリコンおよび金属のそれぞれに対する研磨速度を制御しながら研磨することができ、研磨傷をつけることなく平坦化された被研磨面を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0042] [図1]図1(a)、1(b)、1(c)及び1(d)は、第1の実施形態であるシリコン貫通電極形成の際の研磨工程を示す半導体集積回路装置の断面図である。

[図2]図2は、第1の実施形態に使用可能な研磨装置の一例を示す図である。

[図3]図3(a)、3(b)及び3(c)は、第2の実施形態である埋め込み配線形成時の研磨工程を模式的に示す半導体集積回路装置の断面図である。

発明を実施するための形態

[0043] 以下に本発明の実施の形態を、シリコン貫通電極の形成の際の裏面研磨に適する第1の実施形態、および埋め込み配線の平坦化に適する第2の実施形態に基づいて説明する。本発明はこれらの実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨に合致する限り、他の実施の形態も本発明の範疇に属し得る。

[0044] (1) 第1の実施形態：シリコン貫通電極の形成の際の裏面研磨に用いるCMP用研磨剤および研磨方法

[0045] (1-1) 研磨剤

本発明の第1の実施形態の研磨剤は、例えば半導体集積回路装置（以下、半導体デバイスともいう）の製造において、シリコンからなる面、酸化ケイ素からなる面および金属からなる面をそれぞれ含む（以下、シリコン、酸化ケイ素および金属をそれぞれ含むとも示す。）被研磨面を、化学的機械的に研磨するための研磨剤であって、酸化セリウム粒子と錯形成剤とpH調整剤と水をそれぞれ含有し、pHが9～14の範囲に調整されている。

この研磨剤には分散剤を含有させてもよい。また、酸化剤を含有させることができる。なお、「被研磨面」とは、半導体デバイスを製造する過程で現れる中間段階の表面を意味する。

[0046] この研磨剤を使用すると、半導体デバイスの被研磨面がシリコン、酸化シリコン、金属のそれぞれを含む場合に、シリコン、酸化シリコンおよび金属のそれぞれに対する研磨速度の制御が容易である。そのため、後述するよう

に、シリコン基板の裏面研磨によりシリコン貫通電極を形成する場合に、電極の高さおよびシリコンの厚さを高精度に制御することができる。また、この研磨剤は、砥粒である酸化セリウム粒子の凝集がないため、分散安定性にも優れており、研磨欠陥を発生させることがない点でも有利である。

[0047] 本発明の第1の実施形態において、研磨剤中の酸化セリウム粒子は研磨砥粒である。塩基性下では、シリコン表面に負に帯電したシラノール基が形成されるため、研磨砥粒として従来からのシリカ粒子に代えて酸化セリウム粒子を用いることで、化学反応による研磨作用が高まる。そのため、この研磨剤は、酸化ケイ素と同様にシリコンに対しても高い研磨速度を示す。

[0048] 酸化セリウム粒子としては、例えば、日本国特開平11-12561号公報または日本国特開2001-35818号公報に開示されている酸化セリウム砥粒を好ましく使用することができる。すなわち、硝酸セリウム(IV)アンモニウム水溶液にアルカリを加えて水酸化セリウムゲルを生成し、ろ過、洗浄、焼成して得られた酸化セリウム粉末を好ましく使用することができる。また、高純度の炭酸セリウムを粉砕後焼成し、さらに粉砕、分級して得られる酸化セリウム粒子も好ましく使用することができるが、特にこれらに限定されるものではない。

[0049] 酸化セリウム粒子の平均粒径(直径)は、研磨特性と分散安定性の点から、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.02 \sim 0.3 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ が特に好ましい。なお、平均粒径の測定には、レーザー散乱・回折式、動的光散乱式、光子相関式などの粒度分布計を使用することができる。平均粒径が大きすぎると、シリコン基板表面にスクラッチなどの研磨傷が発生しやすくなる。一方、平均粒径が小さすぎると、研磨速度が低くなるおそれがある。また、単位体積あたりの表面積の割合が大きくなるため、表面状態の影響を受けやすく、pHや添加剤濃度等の条件によっては、凝集しやすくなる。酸化セリウム粒子の凝集が起きると、シリコン基板の表面にスクラッチなどの研磨傷が発生しやすくなる。

[0050] 研磨剤中の酸化セリウム粒子の濃度(含有割合)は、研磨速度を制御する

うで十分な効果を得るために、0.01～10.0質量%の範囲とすることが好ましい。0.01質量%未満では十分な研磨速度を得ることが難しく、10.0質量%を超えると分散性が低下するおそれがある。より好ましい濃度は0.02～5.0質量%であり、さらに好ましい濃度は0.03～2.0質量%であり、特に好ましくは0.03～1.0質量%である。

[0051] 本発明の第1の実施形態の研磨剤において、錯形成剤は、研磨時に生じた金属イオンを捕捉して錯体（キレート）を形成することで、酸化セリウム粒子の凝集を抑制する働きをする。一般に、酸化セリウム粒子により金属を研磨する場合に研磨傷が発生しやすくなるのは、研磨中に生じた金属イオンが酸化セリウムに作用して強固な凝集を促し、巨大な固形物を生成することが原因と考えられる。錯形成剤を添加すると、研磨時に生成した金属イオンが直ちに錯形成剤に捕捉されるため、金属イオンの作用による酸化セリウム粒子の凝集が抑制される。

[0052] 本発明において好ましい錯形成剤は、被研磨物である少なくとも1種の金属との間の錯イオン安定度定数が5以上である錯形成剤である。錯イオン安定度定数が高いほど、金属イオンを捕捉する効果に優れている。錯イオン安定度定数が8以上である錯形成剤の使用がより好ましく、10以上である錯形成剤の使用がさらに好ましい。

[0053] このような錯形成剤としては、有機酸、アンモニア、アルキルアミン、アミノ酸、イミン、アゾール等の含窒素化合物とその塩、およびメルカプタンがよく知られている。銅と錯イオンを形成するものとしては、アンモニア、アセチルアセトン、5-アデノシン三リン酸、2-アミノエタノール、エチルアミン、エチレンジアミン、カテコール、クエン酸、グリシルグリシン、グリシン、L-グルタミン酸、L-2,4-ジアミノ酪酸、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ピコリン酸、ヒスチジン、2,2'-ジピリジル、1,10-フェナントロリン、L-フェニルアラニン、マロン酸等が挙げられる。

また、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ニトリロ

三酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、酢酸、クエン酸、アセト酢酸エチル、グリコール酸、グリオキシル酸、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ン酸ナトリウム、コハク酸、酒石酸、チオグリコール酸、アラニン、アスパラギン酸、トリメチレンジアミン、1, 2-エタンジチオール、1, 4-ジチオスレイトール、ビス(メチルチオ)メタン、ジメチルジチオカルバマート、5-メチル-3, 4-チアジアゾール-2-チオール、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、イミノ2酢酸、コハク酸イミドおよび没食子酸、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、グリセリン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、酒石酸、L-アラニン、 β -アラニン、L-2-アミノ酪酸、L-ノルバリン、L-バリン、L-ロイシン、L-ノルロイシン、L-イソロイシン、L-アロイソロイシン、L-フェニルアラニン、L-プロリン、サルコシン、L-オルニチン、L-リシン、タウリン、L-セリン、L-トレオニン、L-アロトレオニン、L-ホモセリン、L-チロシン、3, 5-ジヨード-L-チロシン、 β -(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、L-チロキシン、4-ヒドロキシ-L-プロリン、L-システイン、L-メチオニン、L-エチオニン、L-ランチオニン、L-シスタチオニン、L-シスチン、L-システイン酸、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-L-システイン、4-アミノ酪酸、L-アスパラギン、L-グルタミン、アザセリン、L-アルギニン、L-カナバニン、L-シトルリン、 δ -ヒドロキシ-L-リシン、クレアチン、L-キヌレニン、L-ヒスチジン、1-メチル-L-ヒスチジン、3-メチル-L-ヒスチジン、エルゴチオネイン、L-トリプトファン、アクチノマイシンC1、アパミン、アンギオテンシンI、アンギオテンシン

II、アンチパイン、ジチゾン、クプロイン（2，2'-ビキノリン）、ネオクプロイン（2，9-ジメチル-1，10-フェナントロリン）、バソクプロイン（2，9-ジメチル-4，7-ジフェニル-1，10-フェナントロリン）、キュペラゾン（ビスシクロヘキサノンオキサリルヒドラゾン）、ノニルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、トリアジンチオール、トリアジンジチオール、トリアジントリチオール等が挙げられる。

[0054] 本発明においてより好ましい錯形成剤は、銅イオンとの五員環形成のしやすさにより、窒素原子およびカルボニル基をそれぞれ有し、かつその窒素原子とカルボニル基との間に存在する有機基の炭素数が2以下である有機化合物、すなわち、窒素原子とカルボニル基とが直接結合されるか、あるいは炭素数が2以下の有機基を介して結合された有機化合物である。

[0055] 錯形成化学の分野では、窒素原子と酸素原子が金属イオンに配位して安定な錯体を形成することが知られている。しかし、同一分子内の窒素原子と酸素原子とが離れすぎていると、錯形成能が低下するため、窒素原子とカルボニル基との間に存在する炭素数が2以下であるものが好ましい。さらに好ましい錯形成剤は、窒素原子とカルボニル基との間に存在する炭素数が1以下の有機化合物である。このような有機化合物としては、前記錯形成剤中では、エチレンジアミン四酢酸、ジエレントリアミン五酢酸、ニトリロ三酢酸、イミノ2酢酸、コハク酸イミド、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、5-アデノシン三リン酸、グリシルグリシン、グリシン、L-2，4ジアミノ酪酸、ピコリン酸、ヒスチジン、L-アラニン、 β -アラニン、L-2-アミノ酪酸、L-ノルバリン、L-バリン、L-ロイシン、L-ノルロイシン、L-イソロイシン、L-アロイソロイシン、L-フェニルアラニン、L-プロリン、サルコシン、L-オルニチン、L-リシン、タウリン、L-セリン、L-トレオニン、L-アロトレオニン、L-ホモセリン、L-チロシン、3，5-ジヨード-L-チロシン、 β -(3，4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、L-チロキシン、4-ヒドロキシ-L-プロリン、L-システイン、L-メチオニン、L-エチオニン、L-ランチオニ

ン、L-シスタチオニン、L-シスチン、L-システイン酸、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-L-システイン、4-アミノ酪酸、L-アスパラギン、L-グルタミン、アザセリン、L-アルギニン、L-カナバニン、L-シトルリン、 δ -ヒドロキシ-L-リシン、クレアチン、L-キヌレニン、L-ヒスチジン、1-メチル-L-ヒスチジン、3-メチル-L-ヒスチジン、エルゴチオネイン、L-トリプトファン、アクチノマイシンC1、アパミン、アンギオテンシンI、アンギオテンシンIIが該当する。

- [0056] 本発明において特に好ましい錯形成剤は、イミノ二酢酸、ピコリン酸、コハク酸イミド、グリシルグリシンである。分子量が最も小さく、単位重量あたりの錯形成能が最も高いため、これらの中でもイミノ二酢酸がより好ましい。
- [0057] 研磨剤中における錯形成剤の濃度（含有割合）は、錯形成において十分な効果を得るために、0.01～10質量%の範囲で、溶解度、錯形成能を考慮して適宜設定することが好ましい。0.05～5質量%の範囲がより好ましく、0.1～2質量%がさらに好ましく、0.2～1質量%が特に好ましい。酸化セリウム粒子と錯形成剤との比は1：100～2：1が好ましい。1：50～1：1がより好ましく、1：20～1：3が特に好ましい。
- [0058] 本発明の第1の実施形態において、研磨剤中に含有されるpH調整剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、モノエタノールアミン、エチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、プロピレンジアミンおよびアンモニアから選ばれる1種類以上の塩基性化合物を好ましく例示することができる。pH調整のし易さの点から、これらの中でも水酸化カリウムが特に好ましい。
- [0059] pH調整剤を添加すると、シリコンの研磨が促進されるのは、酸化セリウム粒子による研磨効果と、被研磨物であるシリコン表面への塩基性化合物の吸着効果によると考えられる。シリコン表面には、塩基性化合物による化学的变化によってシラノール基が形成されるため、砥粒である酸化セリウム粒

子のメカニカルな作用によって削られ易くなる。その結果、シリコン表面の研磨が促進されるものと考えられる。これは、ガラス等のケイ酸化合物の表面の水和層が、酸化セリウム粒子により高速で研磨されるのと同じ機構によるものである。このように塩基性化合物による化学的なエッチング作用だけでなく、酸化セリウム粒子によるメカニカルな作用により、シリコンの研磨が促進される。

[0060] 本発明の第1の実施形態において、研磨剤中には、砥粒である酸化セリウム粒子の分散媒として水が含有される。この水については、特に制限はないが、他の成分に対する影響、不純物の混入、pH等への影響の少なさの点から、純水、超純水、イオン交換水等を使用することが好ましい。

[0061] シリコンを含む被研磨面を研磨する第1の実施形態の研磨剤は、アルカリ性のpH領域で使用される。研磨剤の研磨特性を考慮して、pH9~14の範囲が好ましい。pHが9未満の場合は、シリコンに対する十分な研磨速度を得られないおそれがある。

[0062] 本発明の第1の実施形態における研磨剤には、他の成分を共存させてもよい。代表的なものに分散剤を挙げることができる。分散剤とは、酸化セリウム粒子を純水等の分散媒中に安定的に分散させるために添加するものである。

[0063] 分散剤としては、陰イオン性、陽イオン性、ノニオン性、両性の界面活性剤や界面活性作用のある水溶性ポリマーを使用することができる。ここで、界面活性剤は重量平均分子量(M_w)が500以下のものをいうものとする。また、界面活性剤および界面活性作用のある水溶性ポリマーには、アミノ基を有する化合物を含まないものとする。M_wが500以下の界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、テトラアルキルアンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等を挙げることができる。界面活性作用のある水溶性ポリマーとしては、ポリアクリル酸塩等のカルボン酸塩基を有する水溶性ポリマーやポリビニルピロリドン等の他の水溶性ポリマーを挙げることができる。特に、カルボン酸アンモニウム塩基を有する水溶性ポリ

マーが好ましい。具体的には、ポリアクリル酸のカルボン酸基の少なくとも一部がカルボン酸アンモニウム塩基に置換されたポリマー（以下、ポリアクリル酸アンモニウムと示す。）等が挙げられる。界面活性作用のある水溶性ポリマーのM_wは500を超えることが好ましく、特に800～100,000の範囲が好ましい。

[0064] 分散剤（分散作用を有する水溶性ポリマーを含む）を使用する場合、その配合割合は、酸化セリウム粒子の質量に対して0.1～2.0質量%とすることが好ましく、0.3～1.5質量%とすることがより好ましい。分散剤の配合割合がこの範囲より低いと、砥粒である酸化セリウム粒子の分散性が不十分となりやすい。また、分散剤の配合割合がこの範囲を超えると、研磨時の平坦性や研磨速度に対して悪影響を与えるおそれがある。

[0065] 本発明の第1の実施形態の研磨剤においては、さらに酸化剤を添加することができる。

添加された酸化剤により金属を酸化し、酸化された金属を前記錯形成剤により金属イオン錯体として溶出し易くすることで、金属の研磨速度を制御することができる。

[0066] 本発明において、好ましい酸化剤は過酸およびその塩である。酸化セリウムにおけるセリウム（IV）（4価のセリウム）は強力な酸化剤であり、過酸化水素のように酸化還元電位がセリウム（IV）よりも低いものは、セリウム（IV）により酸化されて酸化剤をして機能しないため好ましくない。

[0067] 本発明で特に好ましい酸化剤は、過硫酸およびその塩である。水溶性の観点から過硫酸アンモニウムがより好ましい。

[0068] 研磨剤中における酸化剤の濃度（含有割合）は、金属の研磨速度を制御するうえで十分な効果が得られるように、10質量%以下の範囲で研磨剤スラリーの均一性やpHを考慮して適宜設定することが好ましい。酸化剤の濃度は、高すぎると凝集を招く可能性が出てくることから、5質量%以下であることがより好ましく、2質量%以下であることがさらに好ましい。

[0069] 本発明の第1の実施形態の研磨剤は、金属保護剤を添加する必要がない。

一般に金属を研磨するための研磨剤には、金属の腐食を抑制するための金属保護剤が添加されているが、本発明に係る研磨剤は、金属に対して腐食を発生させることがないため、金属保護剤の添加は不要である。

[0070] 本発明の第1の実施形態の研磨剤は、前記構成成分の全てが予め混合されたものとして研磨工程に供給される必要はない。研磨工程に供給されたときにはじめて、全ての構成成分が混合されて研磨剤の組成になるようにしてもよい。例えば、酸化セリウム粒子と水および必要に応じて分散剤（例えば、ポリアクリル酸アンモニウム）を含む液と、pH調整剤である塩基性化合物と錯形成剤、および酸化剤を含む液とに分け、研磨の際に適宜混合比率を調整して使用してもよい。また、その他の分け方で分けた2液を、適宜比率を調整して混合し使用してもよい。例えば、酸化セリウム粒子と錯形成剤と水および必要に応じて分散剤を混合した液に、pH調整剤である塩基性化合物と酸化剤を添加することで研磨剤を調製してもよい。

[0071] (1-2) 半導体デバイスの被研磨面

本発明の第1の実施形態の研磨剤は、シリコン貫通電極の形成において、シリコン基板の裏面を研磨して金属電極を露出させる裏面研磨に好適する。

[0072] 図1(a)～(d)は、シリコン貫通電極形成の際のCMPによる研磨工程を模式的に示す半導体デバイスの断面図である。この研磨工程は、シリコン基板の集積回路形成面（表面）側から研磨して平坦化する表面研磨工程（図1(a)から図1(b)の状態に研磨する工程）と、シリコン基板の集積回路形成面と反対側の裏面を研磨して金属電極を露出させる裏面研磨工程（図1(b)の状態のものを、図1(c)を経て図1(d)の状態に研磨する工程）とからなる。

[0073] シリコン貫通電極の形成では、まずシリコン基板1の表面を深堀エッチングして凹部1aを形成し、この凹部1aを含めてシリコン基板1上に酸化ケイ素からなる絶縁層2を形成した後にバリア層3を形成し、さらにその上にCu等の金属を凹部1aに埋め込むように成膜し、配線金属層4を形成する（図1(a)）。

- [0074] 次いで、シリコン基板 1 の表面側から研磨を行い、図 1 (b) に示すように、配線金属層 4 とバリア層 3 および絶縁層 2 を研磨して平坦化した後、裏面研磨を行う。裏面研磨工程では、シリコン基板 1 の裏面を最初の被研磨面として厚さ方向に CMP を行う。そして、図 1 (c) に示すように露出した絶縁層 2 (酸化ケイ素層) をシリコン基板 1 とともに研磨し、さらに露出したバリア層 3 も研磨していき、最終的には、図 1 (d) に示すように、露出した配線金属層 4 とバリア層 3 および絶縁層 2 の高さをシリコン基板 1 の裏面と同じ高さに揃えて、被研磨面を平坦化する。こうして金属電極が得られる。
- [0075] 本発明の第 1 の実施形態に係る研磨剤は、この裏面研磨工程に好適に使用することができる。すなわち、シリコン基板 1 を構成するシリコン、絶縁層 2 を構成する酸化シリコン、配線金属層 4 およびバリア層 3 を構成する金属のそれぞれに対する研磨速度を制御すること容易である。そのため、金属電極 (配線金属層 4) の露出面の高さをシリコン基板 1 の裏面と同じ高さに揃え、絶縁層 2 (酸化ケイ素層) とバリア層 3 を含めた被研磨面全体を平坦化することができる。また、上述のように、また、上述のように、一旦金属電極も研磨してシリコン基板の裏面を平坦化した後、エッチングにより電極の周りのシリコンおよび酸化ケイ素層等を除去することで、シリコン基板 1 の裏面から金属電極の先端が突出するようにし、かつその突出部の高さを例えば $5 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲で高精度に制御することもできる。
- [0076] 上記裏面研磨のための CMP 工程に本発明の第 1 の実施形態の研磨剤を用いる場合、特にバリア層 3 が、タンタル (Ta)、Ta 合金、TaN、チタン (Ti)、Ti 合金、TiN から選ばれる 1 種以上からなる層であるときに高い効果が得られる。
- [0077] また、上記配線金属層 4 が銅 (Cu) または Cu 合金の場合に、本発明の第 1 の実施形態の研磨剤により高い効果が得られる。ただし、Cu 以外の金属、例えばアルミニウム (Al)、ニッケル (Ni)、タングステン (W) 等の金属層に対しても適用可能である。

[0078] (1-3) 研磨方法

本発明の第1の実施形態の研磨剤を用いて半導体デバイスの被研磨面を研磨する方法としては、研磨剤を研磨パッドに供給しながら、半導体デバイスの被研磨面と研磨パッドとを接触させ、両者間の相対運動により研磨を行う研磨方法が好ましい。

[0079] 上記研磨方法において、研磨装置としては公知の研磨装置を使用することができる。図2は、本発明の第1の実施形態に使用可能な研磨装置の一例を示す図である。この研磨装置20は、半導体デバイス21を保持する研磨ヘッド22と、研磨定盤23と、研磨定盤23の表面に貼り付けられた研磨パッド24と、研磨パッド24に研磨剤25を供給する研磨剤供給配管26とを備えている。研磨剤供給配管26から研磨剤25を供給しながら、研磨ヘッド22に保持されたデバイス21の被研磨面を研磨パッド24に接触させ、研磨ヘッド22と研磨定盤23とを相対的に回転運動させて研磨を行うように構成されている。なお、本発明の実施形態に使用される研磨装置はこのような構造のものに限定されない。

[0080] 研磨ヘッド22は、回転運動だけでなく直線運動をしてもよい。また、研磨定盤23および研磨パッド24は、半導体デバイス21と同程度またはそれ以下の大きさであってもよい。その場合は、研磨ヘッド22と研磨定盤23とを相対的に移動させることにより、半導体デバイス21の被研磨面の全面を研磨できるようにすることが好ましい。さらに、研磨定盤23および研磨パッド24は回転運動を行うものでなくてもよく、例えばベルト式で一方方向に移動するものであってもよい。

[0081] このような研磨装置20の研磨条件には特に制限はないが、研磨ヘッド22に荷重をかけて研磨パッド24に押し付けることでより研磨圧力を高め、研磨速度を向上させることも可能である。研磨圧力は0.5~50kPa程度が好ましく、研磨速度における半導体デバイス21の被研磨面内均一性、平坦性、スクラッチなどの研磨欠陥防止の観点から、3~40kPa程度がより好ましい。研磨定盤23および研磨ヘッド22の回転数は、50~50

0rpm程度が好ましいがこれに限定されない。また、研磨剤25供給量については、被研磨面の構成材料や研磨剤の組成、上記各研磨条件等により適宜調整、選択される。

[0082] 研磨パッド24としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質樹脂、非多孔質樹脂などからなるものを使用することができる。また、研磨パッド24への研磨剤25の供給を促進し、あるいは研磨パッド24に研磨剤25が一定量溜まるようにするために、研磨パッド24の表面に格子状、同心円状、らせん状などの溝加工が施されていてもよい。

[0083] また、必要により、パッドコンディショナーを研磨パッド24の表面に接触させて、研磨パッド24表面のコンディショニングを行いながら研磨してもよい。

[0084] (2) 第2の実施形態：埋め込み配線の平坦化に用いる研磨剤および研磨方法

埋め込み配線の平坦化においては、第1の実施形態であるシリコン貫通電極の形成の際の裏面研磨とは異なり、被研磨面にシリコンからなる面は含まれない。第2の実施形態は、酸化ケイ素からなる面と金属からなる面をそれぞれ含む（以下、酸化ケイ素および金属をそれぞれ含むとも示す。）被研磨面を研磨して平坦化する工程に適用される。なお、「被研磨面」とは、半導体デバイスを製造する過程で現れる中間段階の表面を意味する。

[0085] (2-1) 研磨剤

本発明の第2の実施形態の研磨剤は、酸化セリウム粒子と錯形成剤と水とをそれぞれ含有する。この研磨剤を使用すると、半導体デバイスの被研磨面が酸化ケイ素と金属をそれぞれ含む場合に、研磨速度の制御が容易なため、半導体デバイスの製造工程において、酸化ケイ素および金属をそれぞれ研磨して平坦度の高い金属配線（埋め込み配線）を形成することができる。

[0086] 本発明の第2の実施形態の研磨剤において、酸化セリウム粒子は研磨砥粒であり、第1の実施形態で説明したものと同様のものを使用することができる。また、錯形成剤および水も、第1の実施形態で説明したものと同様のもの

のを使用することができる。

[0087] 第2の実施形態の研磨剤には、第1の実施形態と同様な分散剤を含有させてもよい。また、酸化剤を含有させることも可能である。さらに、この研磨剤は、酸化ケイ素と金属を含み、シリコンを含まない被研磨面を研磨するために使用されるものであるので、特にpH調整剤を添加する必要はないが、第1の実施形態と同様のpH調整剤を添加することも可能である。研磨剤の研磨特性を考慮すると、pH9~14の範囲に調整することが好ましい。

[0088] (2-2) 半導体デバイスの被研磨面

本発明の第2の実施形態の研磨剤は、配線金属層とバリア層と絶縁層とが形成された被研磨面を研磨するCMP工程に好適する。

[0089] より具体的には、図3に示すような、埋め込み配線の平坦化のための研磨工程に好適に使用される。埋め込み配線の平坦化では、まず図3(a)に示すように、シリコン基板1上の絶縁層2である酸化ケイ素層に配線用の溝部2a等を形成し、その上にバリア層3を形成した後、例えばCu等の金属を溝部2aに埋め込むように成膜して、配線金属層4を形成する。次いで、配線金属層4の表面を最初の被研磨面として厚さ方向に研磨し、図3(b)に示すようにバリア層3が露出したら、配線金属層4とバリア層3を研磨してゆき、溝部2a以外の絶縁層2表面を露出させるとともに平坦化する。こうして、図3(c)に示すように、平坦化された埋め込み金属配線が形成される。

[0090] 上記埋め込み配線の平坦化のためのCMP工程に本発明の第2の実施形態の研磨剤を用いる場合、特にバリア層3が、Ta、Ta合金、Ta₂N₅、Ti、Ti合金、TiNから選ばれる1種以上からなる層であるときに高い効果が得られる。また、本発明の第2の実施形態の研磨剤は、上記配線金属層4がCuまたはCu合金の場合に高い効果が得られ、Cu以外の金属、例えばAl、Ni、W等の金属層に対しても適用可能である。

[0091] (2-3) 研磨方法

本発明の第2の実施形態の研磨剤を用いて半導体デバイスの被研磨面を研

磨する方法としては、第1の実施形態の研磨剤を用いた研磨方法と同様に、研磨剤を研磨パッドに供給しながら、半導体デバイスの被研磨面と研磨パッドとを接触させ、両者間の相対運動により研磨を行う方法が好ましい。

[0092] また、この研磨方法において用いる研磨装置としては、前記第1の実施形態と同様に、公知の研磨装置を使用することができる。本発明の第2の実施形態の研磨剤を用いて研磨を行う際の、研磨条件は特に制限されず、前記第1の実施形態と同様の条件を好ましい条件として挙げるることができる。

実施例

[0093] 以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例および比較例において、「%」は、特に断らない限り質量%を意味する。また、特性値は下記の方法により測定し評価したものである。

[0094] [pH]

横河電機社製のpH81-11を使用し25℃で測定した。

[0095] [砥粒の平均粒径]

レーザー散乱・回折装置（堀場製作所製、商品名LA-920）を使用して求めた。

[0096] [研磨特性]

（1）研磨条件

全自動CMP研磨装置（Applied Materials社製、商品名Mirra）を使用して研磨を行った。研磨パッドはRodel社製の2層パッドIC-1400のk-grooveを使用し、研磨パッドのコンディショニングには、三菱マテリアル社製のMEC100-PH3.5Lを使用した。研磨剤の供給速度は200ミリリットル/分とした。研磨圧力は27.6kPa、研磨定盤の回転数は127rpm、研磨ヘッドの回転数は123rpmで研磨した。研磨は1分間行った。なお、シリコンを研磨するときは、例外として5分間研磨を行った。

[0097] （2）被研磨物

実施例 1～13 および比較例 1～3 で得られた研磨剤の研磨特性の測定用に、以下の被研磨物を使用した。すなわち、シリコンの被研磨物として、片面鏡面加工された 8 インチシリコンウエハ基板を使用し、この基板の研磨速度を測定した。また、酸化ケイ素の被研磨物として、CVD 法により酸化ケイ素膜を製膜した 8 インチシリコンウエハ基板を使用し、その研磨速度を測定した。さらに、金属は銅とし、銅の被研磨物として、シリコン基板上に厚さ 2000 nm の銅膜を湿式メッキで成膜した 8 インチシリコンウエハ基板を使用し、その研磨速度を測定した。

[0098] まず、錯形成剤の効果を調べるために以下の予備実験を行った。

(予備実験 1)

平均粒径 0.17 μm の酸化セリウム粒子と、分散剤である Mw 5000 のポリアクリル酸アンモニウムを、脱イオン水中で攪拌しながら混合してスラリー S を調製した。スラリー S は凝集しておらず、1 時間以上沈降しなかった。

[0099] (予備実験 2)

0.1% 硫酸銅水溶液中に、酸化セリウムの濃度が 0.1% となるようにスラリー S を滴下したところ、瞬時に酸化セリウムが凝集した。

[0100] (予備実験 3)

0.1% の硫酸銅水溶液に、1.0% のイミノ二酢酸を溶解した水溶液を調製した。この水溶液中に、酸化セリウムの濃度が 0.1% となるようにスラリー S を滴下したところ、凝集は見られなかった。

[0101] 以上の予備実験 1～3 から以下のことがわかる。酸化セリウム分散液であるスラリー S 自体は分散安定性がよいが、スラリー S 中に銅イオンが存在すると、酸化セリウム粒子の凝集が促進される。しかし、錯形成剤であるイミノ二酢酸により銅イオンが錯体（キレート）を形成した場合には、酸化セリウムの凝集が抑制されることがわかる。

[0102] (実施例 1)

平均粒径 0.17 μm の酸化セリウム粒子と Mw 5000 のポリアクリル

酸アンモニウムを、脱イオン水中で攪拌しながら混合し、液の全質量に対する酸化セリウム粒子の濃度が10%、ポリアクリル酸アンモニウムの濃度が0.07%となる研磨剤Aを作製した。

次いで、酸化セリウム粒子の濃度が0.05%になるように、研磨剤Aを希釈した後、これに塩基性化合物である水酸化カリウムと錯形成剤であるイミノ二酢酸を加え、水酸化カリウムの濃度が0.67%、イミノ二酢酸の濃度が0.5%の研磨剤Bを調製した。この研磨剤BのpHを組成とともに表1に示す。

[0103] (実施例2~6)

酸化セリウム粒子の濃度が0.05%になるように研磨剤Aを希釈したものに、水酸化カリウムとイミノ二酢酸を加えて研磨剤Bを調製した後、酸化剤である過硫酸アンモニウムを、表1に示すように、0.2、0.4、0.5、0.8、1.0%の濃度になるようにさらに加え、実施例2~6の研磨剤を調製した。これらの研磨剤の組成およびpHを表1に示す。

[0104] (実施例7)

酸化セリウム粒子の濃度が0.05%になるように研磨剤Aを希釈したものに、水酸化カリウムとイミノ二酢酸、および酸化剤である過硫酸アンモニウムを加え、表1に示すように、水酸化カリウムの濃度が0.67%、イミノ二酢酸の濃度が0.7%、過硫酸アンモニウムの濃度が0.8%の研磨剤を調製した。この研磨剤の組成およびpHを表1に示す。

[0105] (実施例8)

酸化セリウム粒子の濃度が0.05%になるように研磨剤Aを希釈したものに、水酸化カリウムと錯形成剤であるコハク酸イミドおよび過硫酸アンモニウムを加え、表1に示すように、水酸化カリウムの濃度が0.67%、コハク酸イミドの濃度が0.5%、過硫酸アンモニウムの濃度が0.5%の研磨剤を調製した。この研磨剤の組成およびpHを表1に示す。

[0106] (実施例9)

酸化セリウム粒子の濃度が0.05%になるように研磨剤Aを希釈したも

のに、水酸化カリウムと錯形成剤であるグリシルグリシンおよび過硫酸アンモニウムを加え、表 1 に示すように、水酸化カリウムの濃度が 0.40%、グリシルグリシンの濃度が 0.5%、過硫酸アンモニウムの濃度が 0.5% の研磨剤を調製した。この研磨剤の組成および pH を表 1 に示す。

[0107] (実施例 10)

酸化セリウム粒子の濃度が 0.05% になるように研磨剤 A を希釈したものに、水酸化カリウムと錯形成剤であるピコリン酸および過硫酸アンモニウムを加え、表 1 に示すように、水酸化カリウムの濃度が 0.42%、ピコリン酸の濃度が 0.5%、過硫酸アンモニウムの濃度が 0.5% の研磨剤を調製した。この研磨剤の組成および pH を表 1 に示す。

[0108] (実施例 11)

酸化セリウム粒子の濃度が 0.05% になるように研磨剤 A を希釈したものに、塩基性化合物であるモノエタノールアミンとイミノ二酢酸および過硫酸アンモニウムを加え、表 1 に示すように、モノエタノールアミンの濃度が 1.34%、イミノ二酢酸の濃度が 0.5%、過硫酸アンモニウムの濃度が 0.5% の研磨剤を調製した。この研磨剤の組成および pH を表 1 に示す。

[0109] (実施例 12、13)

酸化セリウム粒子の濃度が 0.25% になるように研磨剤 A を希釈したものに、水酸化カリウムとイミノ二酢酸および過硫酸アンモニウムを加え、表 1 に示すように、水酸化カリウムの濃度が 0.67%、イミノ二酢酸の濃度が 0.5%、過硫酸アンモニウムの濃度が 0.4% および 0.5% の研磨剤をそれぞれ調製した。これらの研磨剤の組成および pH を表 1 に示す。

[0110] (比較例 1)

研磨剤 A を希釈して酸化セリウム粒子の濃度を 0.05% としたものを、比較例 1 の研磨剤とした。この研磨剤の組成および pH を表 1 に示す。

[0111] (比較例 2)

酸化セリウム粒子の濃度が 0.05% になるように研磨剤 A を希釈したものに、水酸化カリウムのみを加え、水酸化カリウムの濃度が 0.67% の研

磨剤を調製した。この研磨剤の組成およびpHを表1に示す。

[0112] (比較例3)

酸化セリウム粒子の濃度が0.05%になるように研磨剤Aを希釈したものに、水酸化カリウムと過硫酸アンモニウムを加え、表1に示すように、水酸化カリウムの濃度が0.67%、過硫酸アンモニウムの濃度が1.0%の研磨剤を調製した。この研磨剤の組成およびpHを表1に示す。

[0113]

[表1]

	酸化セリウム濃度		塩基性化合物		錯形成剤		酸化剤		pH
	質量%	物質名	質量%	物質名	質量%	物質名	質量%	物質名	
実施例1	0.05	水酸化カリウム	0.67	イミノ2酢酸	0.5	なし			12.8
実施例2	0.05	水酸化カリウム	0.67	イミノ2酢酸	0.5	過硫酸アンモニウム	0.2		12.6
実施例3	0.05	水酸化カリウム	0.67	イミノ2酢酸	0.5	過硫酸アンモニウム	0.4		12.1
実施例4	0.05	水酸化カリウム	0.67	イミノ2酢酸	0.5	過硫酸アンモニウム	0.5		11.6
実施例5	0.05	水酸化カリウム	0.67	イミノ2酢酸	0.5	過硫酸アンモニウム	0.8		10.3
実施例6	0.05	水酸化カリウム	0.67	イミノ2酢酸	0.5	過硫酸アンモニウム	1.0		10.0
実施例7	0.05	水酸化カリウム	0.67	イミノ2酢酸	0.7	過硫酸アンモニウム	0.8		10.0
実施例8	0.05	水酸化カリウム	0.67	コハク酸イミド	0.5	過硫酸アンモニウム	0.5		10.0
実施例9	0.05	水酸化カリウム	0.40	グリシルグリシン	0.5	過硫酸アンモニウム	0.5		10.0
実施例10	0.05	水酸化カリウム	0.42	ピコリン酸	0.5	過硫酸アンモニウム	0.5		10.0
実施例11	0.05	モノエタノールアミン	1.34	イミノ2酢酸	0.5	過硫酸アンモニウム	0.5		10.0
実施例12	0.25	水酸化カリウム	0.67	イミノ2酢酸	0.5	過硫酸アンモニウム	0.4		10.6
実施例13	0.25	水酸化カリウム	0.67	イミノ2酢酸	0.5	過硫酸アンモニウム	0.5		10.5
比較例1	0.05	なし	—	なし	—	なし	—		9.0
比較例2	0.05	水酸化カリウム	0.67	なし	—	なし	—		13.0
比較例3	0.05	水酸化カリウム	0.67	なし	—	過硫酸アンモニウム	1.0		12.7

[0114] 次に、実施例1～13および比較例1～3でそれぞれ得られた研磨剤の研磨特性（銅、シリコン、酸化シリコンの研磨速度、および目視での銅の研磨傷の有無）をそれぞれ測定した。測定結果を表2に示す。

[0115] [表2]

	研磨速度($\mu\text{m}/\text{分}$)			銅における研磨傷
	銅	シリコン	酸化シリコン	
実施例1	0.01	0.95	0.23	なし
実施例2	0.11	0.95	0.25	なし
実施例3	0.49	0.92	0.30	なし
実施例4	0.64	0.93	0.24	なし
実施例5	0.89	0.73	0.13	なし
実施例6	1.04	0.74	0.13	なし
実施例7	0.97	0.74	0.13	なし
実施例8	0.91	0.76	0.19	なし
実施例9	0.66	0.64	0.14	なし
実施例10	0.76	0.85	0.13	なし
実施例11	1.05	1.01	0.05	なし
実施例12	0.50	0.95	0.66	なし
実施例13	0.63	0.94	0.54	なし
比較例1	0.02	検出下限以下	0.24	あり
比較例2	0.02	0.86	0.26	あり
比較例3	0.52	0.96	0.31	あり

[0116] 表2の測定結果から、本発明の研磨剤である実施例1の研磨剤（研磨剤B）によれば、錯形成剤を含まない比較例1の研磨剤を使用した場合に比べて、銅の研磨傷が生じないことがわかる。また、実施例1～7の研磨剤の研磨特性から、酸化剤の濃度を調整することで銅の研磨速度を調整できることが

わかる。さらに、実施例 5、8～10 の研磨剤の研磨特性から、窒素原子とカルボニル基を持つ有機化合物で、窒素原子とカルボニル基の間に存在する炭素の数が 2 以下である錯形成剤を使用すれば、銅に研磨傷を生じさせることなく、銅、シリコン、酸化シリコンを制御された研磨速度で研磨できることがわかる。また、実施例 5 および実施例 11 の研磨剤の研磨特性から、pH 調整剤としての塩基性化合物も選択可能であることがわかる。またさらに、実施例 3 の研磨剤の研磨特性と実施例 12 の研磨剤の研磨特性との比較、あるいは実施例 4 の研磨剤の研磨特性と実施例 13 の研磨剤の研磨特性との比較から、酸化セリウム粒子の濃度を調整することで、酸化ケイ素の研磨速度を制御できることがわかる。

[0117] 本発明の第 1 の実施形態の研磨剤においては、シリコンの研磨速度は 0.7 $\mu\text{m}/\text{分}$ 以上が好ましい。また、銅、酸化シリコンの研磨速度は、電極形成時に様々な電極パターンでの平坦化に対応できるように、0.1～1.2 $\mu\text{m}/\text{分}$ の範囲で変化させられることが好ましい。本発明の第 2 の実施形態の研磨剤においては、酸化シリコンの研磨速度は 0.1 $\mu\text{m}/\text{分}$ 以上が好ましい。また、銅の研磨速度は、電極形成時に様々な電極パターンでの平坦化に対応できるように、0.1～0.8 $\mu\text{m}/\text{分}$ の範囲で変化させられることが好ましい。

[0118] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の範囲と精神を逸脱することなく、様々な修正や変更を加えることができることは、当業者にとって明らかである。

本出願は、2010年3月29日出願の日本特許出願2010-076088に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0119] 本発明の研磨剤によれば、半導体デバイスの製造において、酸化シリコンおよび金属を含む被研磨面、あるいはシリコン、酸化シリコンおよび金属を含む被研磨面を研磨する場合に、酸化シリコンと金属の研磨速度、あるいはシリコン、酸化シリコンおよび金属の研磨速度を広い範囲で精密に制御する

ことができる。したがって、埋め込み電極の形成のための研磨、あるいはシリコン貫通電極の形成の際の裏面研磨等に適用することができる。

符号の説明

[0120] 1…シリコン基板、2…絶縁層、3…バリア層、4…配線金属層、20…研磨装置、21…半導体デバイス、22…研磨ヘッド、23…研磨定盤、24…研磨パッド、25…研磨剤、26…研磨剤供給配管

請求の範囲

- [請求項1] 酸化ケイ素からなる面と金属からなる面を含む被研磨面を化学的機械的に研磨するための研磨剤であって、
酸化セリウム粒子と錯形成剤と水とを含有することを特徴とする研磨剤。
- [請求項2] 前記被研磨面はシリコンからなる面をさらに含み、かつ
前記研磨剤はpH調整剤をさらに含有し、pHが9～14の範囲にある請求項1に記載の研磨剤。
- [請求項3] 前記pH調整剤が、塩基性化合物である請求項2に記載の研磨剤。
- [請求項4] 前記金属が、銅およびその合金、タンタルおよびその合金、チタンおよびその合金、タングステン、アルミニウムおよびニッケルから選ばれる少なくとも1種の金属である請求項1～3のいずれか1項に記載の研磨剤。
- [請求項5] 前記被研磨面が、窒化タンタル、窒化チタンから選ばれる少なくとも1種の金属化合物からなる面をさらに含む請求項1～4のいずれか1項に記載の研磨剤。
- [請求項6] 前記錯形成剤が、前記被研磨面に含まれる少なくとも1種の金属との錯イオン安定度定数が5以上のものであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の研磨剤。
- [請求項7] 前記錯形成剤が、窒素原子とカルボニル基をそれぞれ有し、該窒素原子と該カルボニル基とが直接あるいは炭素数が2以下の有機基を介して結合された有機化合物であることを特徴とする請求項6に記載の研磨剤。
- [請求項8] 前記錯形成剤が、イミノ二酢酸、ピコリン酸、コハク酸イミド、グリシルグリシンから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項6または7に記載の研磨剤。
- [請求項9] さらに酸化剤を含有することを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の研磨剤。

- [請求項10] 前記酸化剤が過酸またはその塩であることを特徴とする請求項9に記載の研磨剤。
- [請求項11] 前記酸化剤が過硫酸またはその塩であることを特徴とする請求項10に記載の研磨剤。
- [請求項12] 集積回路を有するシリコン基板を含む半導体集積回路装置の製造方法であって、請求項1～11のいずれか1項に記載の研磨剤により、酸化ケイ素からなる面と金属からなる面を含むシリコン基板上の被研磨面を研磨する工程を有することを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。
- [請求項13] 前記被研磨面は、シリコン基板の集積回路形成面と反対側の面であってシリコンからなる面をさらに含み、かつ前記研磨工程は、前記集積回路と導通された金属からなる面を含む被研磨面を、請求項1～11のいずれか1項に記載の研磨剤により、研磨する工程を有することを特徴とする請求項12に記載の半導体集積回路装置の製造方法。
- [請求項14] 酸化ケイ素からなる面と金属からなる面を含む被研磨面を化学的機械的に研磨する研磨方法であって、
酸化セリウム粒子と錯形成剤と水とを含有する研磨剤により研磨することを特徴とする研磨方法。
- [請求項15] 前記被研磨面はシリコンからなる面をさらに含み、かつ
前記研磨剤はpH調整剤をさらに含有し、pHが9～14の範囲にある請求項14に記載の研磨方法。
- [請求項16] 前記pH調整剤が、塩基性化合物である請求項15に記載の研磨方法。
- [請求項17] 前記金属が、銅およびその合金、タンタルおよびその合金、チタンおよびその合金、タングステン、アルミニウムおよびニッケルから選ばれる少なくとも1種の金属である請求項14～16のいずれか1項に記載の研磨方法。
- [請求項18] 前記被研磨面が、窒化タンタル、窒化チタンから選ばれる少なくと

も1種の金属化合物からなる面をさらに含む請求項14～17のいずれか1項に記載の研磨方法。

[請求項19] 前記錯形成剤が、前記被研磨面に含まれる少なくとも1種の金属との錯イオン安定度定数が5以上のものであることを特徴とする請求項14～18のいずれか1項に記載の研磨方法。

[請求項20] 前記錯形成剤が、窒素原子とカルボニル基をそれぞれ有し、該窒素原子と該カルボニル基とが直接あるいは炭素数が2以下の有機基を介して結合された有機化合物であることを特徴とする請求項19に記載の研磨方法。

[請求項21] 前記錯形成剤が、イミノ二酢酸、ピコリン酸、コハク酸イミド、グリシルグリシンから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項19または20に記載の研磨方法。

[請求項22] さらに酸化剤を含有することを特徴とする請求項14～21のいずれか1項に記載の研磨方法。

[請求項23] 前記酸化剤が過酸またはその塩であることを特徴とする請求項22に記載の研磨方法。

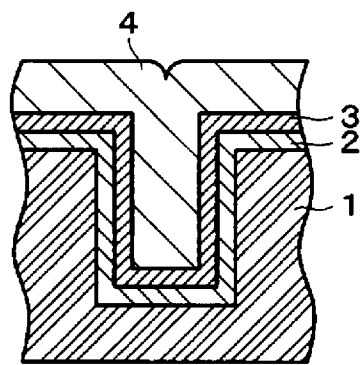
[請求項24] 前記酸化剤が過硫酸またはその塩であることを特徴とする請求項23に記載の研磨方法。

[請求項25] 集積回路を有するシリコン基板を含む半導体集積回路装置の製造方法であって、請求項14～24のいずれか1項に記載の研磨方法により、酸化ケイ素からなる面と金属からなる面を含むシリコン基板上の被研磨面を研磨する工程を有することを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

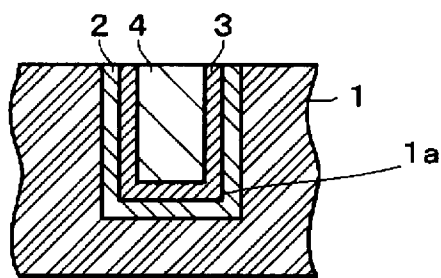
[請求項26] 前記被研磨面は、シリコン基板の集積回路形成面と反対側の面であってシリコンからなる面をさらに含み、かつ前記研磨工程は、前記集積回路と導通された金属からなる面を含む被研磨面を、請求項14～24のいずれか1項に記載の研磨方法により、研磨する工程を有することを特徴とする請求項12に記載の半導体集積回路装置の製造方法

o

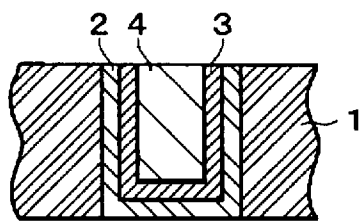
[図1]



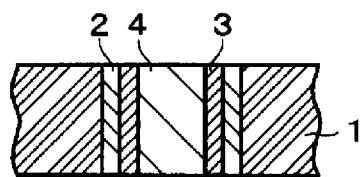
(a)



(b)

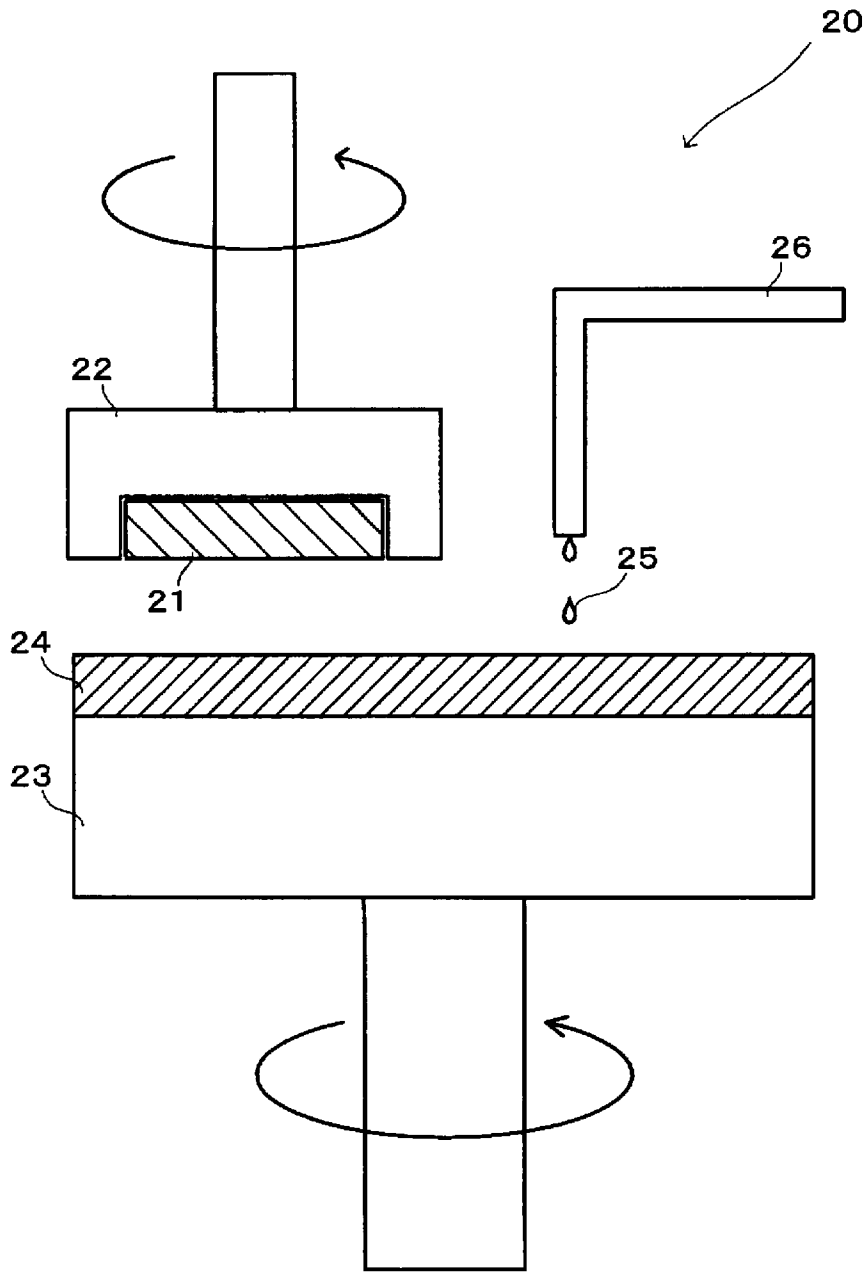


(c)

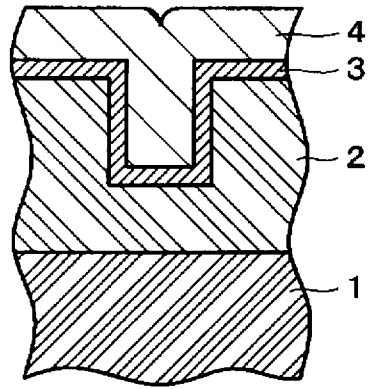


(d)

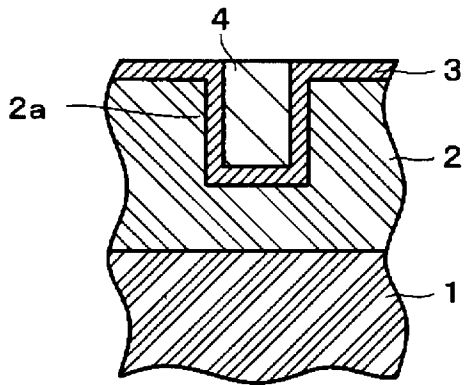
[図2]



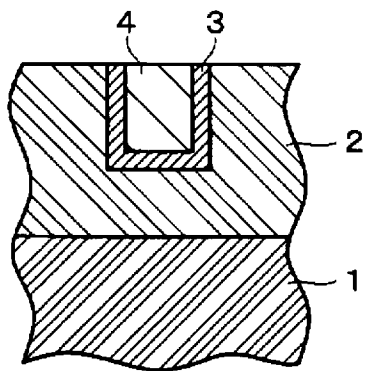
[図3]



(a)



(b)



(c)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/056979

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304(2006.01)i, B24B37/00(2006.01)i, C09K3/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/304, B24B37/00, C09K3/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/33620 A1 (Seimi Chemical Co., Ltd.), 10 May 2001 (10.05.2001), entire text; all drawings & US 6679761 B1 & EP 1235261 A1 & AU 1054501 A & CN 1415114 A	1-26
X	JP 2009-272418 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 November 2009 (19.11.2009), paragraphs [0001] to [0018], [0034] to [0039], [0046] to [0048], [0058] to [0064], [0068] to [0071], [0086]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-26

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 April, 2011 (12.04.11)

Date of mailing of the international search report
26 April, 2011 (26.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/056979

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/036705 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 01 May 2003 (01.05.2003), entire text; all drawings & US 2004/0194392 A1 & EP 1445796 A1 & DE 60225171 T & CN 1572017 A & TW 231821 B & KR 10-2010-0009581 A & AT 386786 T	1-26
X	JP 2008-518481 A (Cabot Microelectronics Corp.), 29 May 2008 (29.05.2008), paragraphs [0002], [0012], [0017], [0021], [0024], [0029] to [0030], [0037] to [0038], [0042] & US 2006/0086055 A1 & EP 1812523 A2 & WO 2006/049892 A2 & KR 10-2007-0072925 A & CN 101044220 A	1-5, 9, 12-14, 17-18, 22, 25-26

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01L21/304(2006.01)i, B24B37/00(2006.01)i, C09K3/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01L21/304, B24B37/00, C09K3/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 01/33620 A1 (セイミケミカル株式会社) 2001.05.10, 全文, 全 図 & US 6679761 B1 & EP 1235261 A1 & AU 1054501 A & CN 1415114 A	1-26
X	JP 2009-272418 A (旭硝子株式会社) 2009.11.19, 段落【0001】 - 【0018】, 【0034】 - 【0039】, 【0046】 - 【00 48】, 【0058】 - 【0064】, 【0068】 - 【0071】, 【0 086】, 図1-2 (ファミリーなし)	1-26

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
 12.04.2011

国際調査報告の発送日
 26.04.2011

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 西中村 健一
 電話番号 03-3581-1101 内線 3364

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 03/036705 A1 (旭硝子株式会社) 2003.05.01, 全文, 全図 & US 2004/0194392 A1 & EP 1445796 A1 & DE 60225171 T & CN 1572017 A & TW 231821 B & KR 10-2010-0009581 A & AT 386786 T	1-26
X	JP 2008-518481 A (キャボット マイクロエレクトロニクス コーポレーション) 2008.05.29, 段落【0002】, 【0012】, 【0017】, 【0021】, 【0024】, 【0029】 - 【0030】, 【0037】 - 【0038】, 【0042】 & US 2006/0086055 A1 & EP 1812523 A2 & WO 2006/049892 A2 & KR 10-2007-0072925 A & CN 101044220 A	1-5, 9, 12-14, 17-18, 22, 25-26