



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101792655 B

(45) 授权公告日 2013.05.01

(21) 申请号 200910209364.X

21 行 - 第 7 页第 49 行 .

(22) 申请日 2000.08.17

US 4789648 , 1988.12.06, 说明书第 2 栏第 66 行 - 第 4 栏第 30 行 .

(30) 优先权数据

1999-308665 1999.10.29 JP

1999-230930 1999.08.17 JP

审查员 孙捷

(62) 分案原申请数据

00811731.4 2000.08.17

(73) 专利权人 日立化成株式会社

地址 日本东京都千代田区丸内一丁目 9 番 2 号

(72) 发明人 仓田靖 上方康雄 内田刚

寺崎裕树 五十岚明子

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

11243

代理人 钟晶

(51) Int. Cl.

H01L 21/304 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 846742 A2, 1998.06.10, 说明书第 4 页第

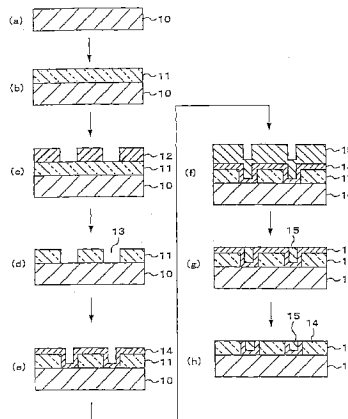
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 1 页

(54) 发明名称

化学机械研磨用研磨剂及基板的研磨法

(57) 摘要

本发明提供一种化学机械研磨用研磨剂,其特征是,含有导体的氧化剂、对金属表面的保护膜形成剂、酸和水, pH 在 3 以下,上述氧化剂的浓度为 0.01-3 重量%,钽与铜或铜合金的研磨速度比 Ta/Cu 大于 1,氮化钽与铜或铜合金的研磨速度比 TaN/Cu 大于 1。



1. 一种化学机械研磨用研磨剂,其特征是,
含有导体的氧化剂、对金属表面的保护膜形成剂、酸和水,
pH 在 3 以下,
上述氧化剂的浓度为 0.01-3 重量%,
钽与铜或铜合金的研磨速度比 Ta/Cu 大于 1,
氮化钽与铜或铜合金的研磨速度比 TaN/Cu 大于 1,
上述导体含有从铜、铜合金、铜氧化物和铜合金氧化物中选出的至少 1 种、以及防止铜原子扩散的屏障层,上述屏障层含有钽、钽合金或钽化合物。
2. 根据权利要求 1 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是还含有磨料。
3. 根据权利要求 2 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是上述磨料是从氧化硅、氧化铝、氧化铈、氧化钛、氧化锆和氧化锗中选出的至少 1 种。
4. 根据权利要求 3 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是上述磨料是胶态氧化硅或胶态氧化铝。
5. 根据权利要求 2 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是上述磨料的配合量为 0.1-5 重量%。
6. 根据权利要求 1 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是上述导体的氧化剂的浓度为 0.01-1.5 重量%。
7. 根据权利要求 1 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是上述导体的氧化剂的浓度为 0.15-3 重量%。
8. 根据权利要求 1 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是上述酸是有机酸。
9. 根据权利要求 8 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是上述酸是从丙二酸、苹果酸、酒石酸、乙醇酸和柠檬酸中选出的至少 1 种。
10. 根据权利要求 1 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是上述保护膜形成剂是从苯并三唑或其衍生物中选出的至少一种。
11. 根据权利要求 1 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是上述导体的氧化剂是从过氧化氢、硝酸、过碘酸钾、次氯酸和臭氧水中选出的至少 1 种。
12. 根据权利要求 1 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是, pH 为 2.49-2.95。
13. 根据权利要求 1 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是,
钽与二氧化硅的研磨速度比 Ta/SiO₂ 大于 10,
氮化钽与二氧化硅的研磨速度比 TaN/SiO₂ 大于 10。
14. 一种化学机械研磨用研磨剂,其特征是,
含有导体的氧化剂、对金属表面的保护膜形成剂、酸、水、以及水溶性高分子,
pH 在 3 以下,
上述氧化剂的浓度为 0.01-3 重量%,
钽与铜或铜合金的研磨速度比 Ta/Cu 大于 1,
氮化钽与铜或铜合金的研磨速度比 TaN/Cu 大于 1,
上述导体含有从铜、铜合金、铜氧化物和铜合金氧化物中选出的至少 1 种、以及防止铜原子扩散的屏障层,上述屏障层含有钽、钽合金或钽化合物。
15. 根据权利要求 14 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是上述水溶性高分子是从

聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸盐、聚酰胺酸、聚酰胺酸盐、聚丙烯酸酰胺、聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮组成的组中选出的至少 1 种。

16. 根据权利要求 14 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是还含有磨料。

17. 根据权利要求 16 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是上述磨料是从氧化硅、氧化铝、氧化铈、氧化钛、氧化锆和氧化锗中选出的至少 1 种。

18. 根据权利要求 16 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是上述磨料是胶态氧化硅或胶态氧化铝。

19. 根据权利要求 16 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是上述磨料的配合量为 0.1-5 重量%。

20. 根据权利要求 14 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是上述导体的氧化剂的浓度为 0.01-1.5 重量%。

21. 根据权利要求 14 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是上述导体的氧化剂的浓度为 0.15-3 重量%。

22. 根据权利要求 14 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是上述酸是有机酸。

23. 根据权利要求 22 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是上述酸是从丙二酸、苹果酸、酒石酸、乙醇酸和柠檬酸中选出的至少 1 种。

24. 根据权利要求 14 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是上述保护膜形成剂是从苯并三唑或其衍生物中选出的至少一种。

25. 根据权利要求 14 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是上述导体的氧化剂是从过氧化氢、硝酸、过碘酸钾、次氯酸和臭氧水中选出的至少 1 种。

26. 根据权利要求 14 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是, pH 为 2.49-2.95。

27. 根据权利要求 14 记载的化学机械研磨用研磨剂,其特征是,

钽与二氧化硅的研磨速度比 Ta/SiO_2 大于 10,

氮化钽与二氧化硅的研磨速度比 TaN/SiO_2 大于 10。

化学机械研磨用研磨剂及基板的研磨法

[0001] 本申请是原申请的申请日为 2000 年 8 月 17 日, 申请号为 200610141890. 3, 发明名称为《化学机械研磨用研磨剂及基板的研磨法》的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及适用于半导体装置的形成布线工序中研磨的化学机械研磨用的研磨剂, 和用它研磨基板的方法。

技术背景

[0003] 近年来, 伴随着半导体集成电路(以下记作 LSI) 的高集成化和高性能化, 开发了新型的细微加工技术。化学机械研磨法(以下记作 CMP) 就是其中一种, 是在 LSI 制造工序、特别是在形成多层布线工序中的层间绝缘膜的平坦化、形成金属栓塞、形成埋入布线中, 频繁利用的技术。该技术公开在如美国专利第 4944836 号公报中。

[0004] 最近, 为了使 LSI 高性能化, 作为布线材料, 试用了铜或铜合金。然而, 在以前形成铝合金布线中频繁利用的干腐蚀法, 对铜或铜合金难以进行细微加工。主要采用了所谓的金银线织(ダマシ)法在预先形成沟的绝缘膜上, 堆积并埋入铜或铜合金薄膜, 利用 CMP 除去沟部以外的铜或铜合金薄膜, 形成埋入布线。该技术公开在如特开平 2-278822 号公报中。

[0005] 铜或铜合金等金属 CMP 的一般方法, 是将研磨片贴在图形的研磨平台(研磨板)上, 用研磨剂浸渍研磨片的表面, 按压基板的形成金属膜的面, 从其背面施加一定的压力(以下记作研磨压力), 在此状态下旋转研磨平台, 通过研磨剂与金属膜凸部的机械摩擦, 除去凸部的金属膜。

[0006] CMP 中使用的研磨剂, 一般由氧化剂和磨料形成, 根据需要还可添加氧化金属溶解剂、保护膜形成剂。利用这种 CMP 用研磨剂进行 CMP 的基本机理, 认为首先由氧化剂氧化金属膜表面, 再由磨料将该氧化层磨削掉, 凹部分的金属表面氧化层由于不会太触及到研磨片, 磨料不会产生磨削效果, 所以在 CMP 进行的同时, 除去了凸部分的金属层, 形成平坦的基板表面。关于其详细内容公开在“电化学杂志”Journal of Electrochemical Society) 的第 138 卷 11 号(1991 年发行)中 3460-3464 页上。

[0007] 为了加快 CMP 的研磨速度, 添加氧化金属溶解剂是有效的。这可以解释成, 当由磨料磨削的金属氧化物微粒溶解在研磨剂中(以下记作腐蚀)时, 增加了磨料磨削的效果。然而, 当添加氧化金属溶解剂时, 凹部分金属膜表面的氧化层也被腐蚀(溶解), 当露出金属膜表面时, 氧化剂会进一步氧化金属膜表面。当这一过程反复进行时, 凹部分的金属膜腐蚀也会进行下去。因此, 研磨后埋入的金属布线表面中央部分, 出现像皿一样的坑洼现象(以下记作凹状腐蚀(デイスン)有损于平坦效果。

[0008] 为了防止此现象发生, 在 CMP 用金属研磨剂中进一步添加保护膜形成剂。保护膜形成剂在金属膜表面的氧化层上形成保护膜, 可防止氧化层向研磨剂中溶解。对于该保护膜、希望能容易用磨料削, 并且不降低 CMP 的研磨速度。

[0009] 为了抑制铜或铜合金的凹状腐蚀和研磨中的腐蚀形成可靠性高的 LSI 布线, 提倡作为氧化金属溶解剂, 可使用甘氨酸等氨基醋酸或酰胺硫酸, 作为保护膜形成剂, 可使用苯并三唑 (以下记用 BTA) 的 CMP 用研磨剂。该技术记载在如特开平 8-83780 号公报中。

[0010] 在所谓形成铜或铜合金的金银线织 (ダマシ) 布线和形成钨等栓塞布线 (プラグ) 的金属埋入形成中, 当在埋入部分以外形成的层间绝缘膜二氧化硅膜的研磨速度接近金属膜的研磨速度时, 在每个层间绝缘膜产生叫做布线厚度变薄的轧花 (シニング) 的现象。结果产生由布线电阻增加和图案密度等引起电阻偏差。为此, 对于 CMP 用研磨剂, 相对研磨的金属膜, 要求所谓二氧化硅膜的研磨速度充分小的特性。因此, 利用酸分解产生的阴离子可抑制二氧化硅的研磨速度, 提倡使研磨剂的 PH 大于 $pka-0.5$ 的方法。该技术记载在如日本专利第 2819196 号公报中。

[0011] 另一方面, 在布线的铜或铜合金等下层, 为了防止铜向层间绝缘膜中扩散, 形成屏障层, 如由钽、钽合金、氮化钽、其他的钽化合物等形成。因此, 在埋入铜或铜合金的布线部分以外, 需要利用 CMP 除去露出的屏障层。然而, 构成这些屏障层的导体, 由于其硬度高于铜或铜合金, 铜或铜合金用的组合研磨材料, 多数情况是得不到充分的研磨速度。因此, 研究了由研磨铜或铜合金的第 1 道工序和研磨屏障层导体的第 2 道工序形成的 2 次研磨方法。

[0012] 作为第 2 工序的屏障层的 CMP 中, 需要防止埋入铜或铜合金布线部分的凹状腐蚀, 为了抑制铜或铜合金的研磨速度和腐蚀速度, 认为减小研磨剂的 PH 是一种负的效果。

[0013] 用作屏障层的钽、钽合金及钽化合物 (氮化钽), 化学性稳定, 很难腐蚀, 由于硬度高, 不像铜或铜合金那样容易机械研磨。为此, 提高磨料硬度时, 有时在铜或铜合金上产生研磨斑点, 形成导电性不良的原因。当提高磨料的粒子浓度时, 会增大二氧化硅膜的研磨速度, 存在所谓产生轧花的问题。

[0014] 发明公开

[0015] 本发明的目的是提供一种能抑制铜或铜合金布线中产生凹形腐蚀、轧花及研磨斑点、在低磨料浓度下实现屏障层的高速研磨、形成可靠性高的金属膜埋入图案的 CMP 用研磨剂, 和用它对基板的研磨方法。

[0016] 本发明者们为达到此目的, 进行了深入的研究, 结果发现, 对用作屏障层的导体钽、钽合金及钽化合物的研磨, 在研磨剂的 PH 低、且氧化剂的浓度低的场合下, 容易进行, 并至此完成本发明。本发明中提供的第 1 种化学机械研磨用的研磨剂含有这些导体的氧化剂、对金属表面的保护膜形成剂、酸和水, PH 在 3 以下, 且氧化剂浓度为 0.01-3 重量%。该第 1 种研磨剂还可含有磨料。

[0017] 在研磨屏障层时, 提高磨料硬度往往是使铜合金产生研磨斑点并形成导电性不良的原因, 当提高磨料的粒子浓度时, 又存在增大二氧化硅膜的研磨速度, 有时产生所谓轧花的问题。

[0018] 本发明者们发现, 对用作屏障层的钽和钽合金及氮化钽, 其他钽化合物的研磨, 在低 PH 区域、且低氧化剂浓度区域内, 容易进行。而且, 知道使用这种 CMP 用研磨剂时, 由于氧化剂浓度处于足够低的区域内, 一般在低 PH 区域内因增加成为问题的铜和铜合金的腐蚀速度引起布线凹状腐蚀, 也不会形成问题。

[0019] 本发明者们发现, 在用作屏障层导体的钽、钽合金或钽化合物的研磨中, 磨料粒径

过大时,屏障层的研磨速度会降低、而二氧化硅的研磨速度会增加,进而,即使磨料粒径很小,粒径分布的标准偏差过小时,二氧化硅的研磨速度也会增加。这种现象在用 PH 低、氧化剂浓度低的研磨剂研磨钽、钽合金或钽化合物时特别显著。

[0020] 使用这种研磨剂时,可知由于氧化剂浓度在足够低的区域内,一般在低 PH 区域内因成为问题的铜和铜合金的腐蚀速度增加引起布线凹状腐蚀,也不会形成问题,由于磨料浓度低,腐蚀也很小。

[0021] 因此,本发明中提供的研磨剂是含有导体的氧化剂、对金属表面的保护膜形成剂、酸和水的研磨剂,还含有磨料、该磨料的平均粒径在 50nm 以下,粒径分布的标准偏差值大于 5nm。

[0022] 该本发明的研磨剂,最好是 PH 在 3 以下,氧化剂的浓度为 0.01-3 重量%。通过降低 PH 和氧化剂浓度,可以抑制铜或铜合金布线凹状腐蚀、轧花和研磨疵点的产生,并能以低磨料浓度实现屏障层的高研磨速度。

[0023] 本发明的 CMP 用研磨剂,可含有水溶性高分子,此时的氧化剂浓度最好为 0.01-1.5 重量%。水溶性高分子最好是以下组成的组中选出的至少 1 种,即,聚丙烯酸或其盐、聚甲基丙烯酸或其盐、聚酰胺酸及其盐、聚丙烯酸酰胺、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮。

[0024] 酸优选有机酸,最好是从丙二酸、苹果酸、酒石酸、乙醇酸、和柠檬酸中至少选出 1 种。

[0025] 导体的氧化剂,最好是从过氧化氢、硝酸、过碘酸钾、次氯酸、臭氧水中至少选出 1 种。

[0026] 保护膜形成剂,最好是从苯并三唑 (BTA) 及其衍生物中至少选出 1 种 (以下记作 BTA 类)。

[0027] 磨料。最好是从氧化硅、氧化铝、氧化铈、氧化钛、氧化锆、氧化锗、碳化硅中至少选出 1 种,平均粒径在 50nm 以下的胶态氧化硅或胶态氧化铝最适宜本发明。磨料的平均粒径最好在 30nm 以下,粒径分布的标准偏差最好在 10nm 以上。磨料浓度好的为 0.05-10 重量%,更好为 0.1-5 重量%,尤其好为 0.2 ~ 3 重量%。最好是利用水解硅醇盐制造胶态氧化硅,也可使用将硅酸钠作原料进行制造的。

[0028] 本发明的 CMP 用研磨剂,最好是使钽或氮化钽与铜 (包括铜合金) 的研磨速度比 (Ta/Cu、TaN/Cu) 大于 1,而且,钽或氮化钽与二氧化硅膜的研磨速度比 (Ta/SiO₂、TaN/SiO₂) 大于 10。

[0029] 作为适宜使用本发明 CMP 用研磨剂研磨的导体 (包括半导体),有铜、铜合金、氧化铜及构成它们的屏障层 (为防铜原子扩散的层) 的钽、钽合金、钽化合物 (氮化钽) 等。在本发明中提供了使用本发明的 CMP 用研磨剂,研磨含有钽、钽合金及钽化合物 (氮化钽等) 的屏障层的研磨方法,以及使用本发明的 CMP 用研磨剂,研磨含有布线层 (铜、铜合金和/或它们的氧化物) 和其屏障层 (防铜原子扩散的层) 的面的研磨方法。

附图说明

[0030] 图 1 是实施例中基板研磨工序的示意说明图。

[0031] 实施发明的最佳形态

[0032] 本发明的研磨剂,最适宜的研磨对象,是在表面具有二氧化硅凹部的基板上形成。

填充含有屏障层和铜或铜金属膜的基板。这样的基板,例如通过以下过程获得,如图 1 所示,在硅片 10(图 1(a))表面上形成二氧化硅膜 11(图 1(b))、在该表面上形成规定图案的保护膜层 12(图 1(c)),利用干腐蚀在二氧化硅膜 11 上形成凹部 13,除去保护膜层(图 1(d))、利用蒸镀、CVD 等形成钽等金属屏障膜的屏障层 14(图 1(e)),以复盖二氧化硅膜 11 表面和硅片 10 的露出部位,再利用蒸镀、电镀或 CVD 在其表面上,使铜等金属成膜构成布线层 15(图 1(f))。

[0033] 使用布线层(铜和/或铜合金)/屏障层的研磨速度比足够大的铜和铜合金用研磨剂,对该基板进行 CMP 时,得到基板凸部(即,设置二氧化硅 11 的部位)的屏障层 14 露出表面、布线层(铜或铜合金膜)15 残留在凹部的所要求的导体图案(图 1(g))。

[0034] 使用能对屏障层 14 和布线层 15 两层进行研磨的 CMP 用研磨剂对该基板进行研磨时,如图 1(h) 所示,得到二氧化硅 11 露出表面的半导体基板。

[0035] 本发明的第 1 种 CMP 用研磨剂,是含有导体的氧化剂、对金属表面的保护膜形成剂、酸和水的研磨剂,调整 PH 在 3 以下,氧化剂浓度为 0.01-3 重量%,根据需要,也可添加水溶性高分子、磨料。

[0036] 当 CMP 用研磨剂的 PH 超过 3 时,钽、钽合金和/或钽化合物的研磨速度小。通过酸的添加量可调整 PH。也可通过添加氨、氢氧化钠、卤化四甲基铵等碱性成分进行调整。

[0037] 当导体的氧化剂浓度接近 0.15 重量%时,钽、钽合金和/或钽化合物的研磨速度达到极大。利用氧化剂,在钽、钽合金、钽化合物等导体膜表面,形成容易进行机械研磨的一次氧化层,获得很高的研磨速度。

[0038] 一般讲,PH 小于 3 时,铜或铜合金膜的腐蚀速度大,保护膜形成剂很难抑制腐蚀。然而,本发明中,由于氧化剂的浓度足够低,所以保护膜形成剂能抑制腐蚀。氧化剂浓度超过 3 重量%过大时,铜或铜合金的腐蚀速度变得很大,不仅容易产生凹状腐蚀现象,而且,在钽、钽合金、氮化钽、其他钽化合物等导体膜表面上,形成比一次氧化层更难研磨的二次氧化层,导致研磨速度降低。氧化剂的浓度低于 0.01 重量%时,由于没有充分形成氧化层,所以研磨速度变小,也会发生钽膜剥离等现象。

[0039] 本发明的第 1 种 CMP 用研磨剂,还可含有磨料,为了提高分散稳定性,减少研磨损伤次数,其平均粒径希望在 100nm 以下,最好在 50nm 以下。

[0040] 本发明的第 2 种 CMP 用研磨剂,是含有导体氧化剂、对金属表面的保护膜形成剂、酸和水的 CMP 用研磨剂,进而含有平均粒径 50nm 以下、而且粒径分布的标准偏差大于 5nm 的磨料。该第 2 研磨剂也最好通过调整使 PH 在 3 以下,而且导体氧化剂的浓度为 0.01 ~ 3 重量%。根据需要也可添加水溶性高分子。磨料的平均粒径在 30nm 以下、其粒径分布的标准偏差大于 10nm 的磨料,特别适宜本发明。平均粒径超过 50nm 过大时,屏障层膜的研磨速度很小,而二氧化硅膜的研磨速度很大。并发现,平均粒径即使在 50nm 以下,粒径分布的标准偏差低于 5nm 时,二氧化硅膜的研磨速度也趋于增大。

[0041] 本发明的第 1 种或第 2 种 CMP 用研磨剂中的导体氧化剂的浓度,在含有水溶性高分子时,最好为 0.01-1.5 重量%。由于水溶性高分子吸附在钽、钽合金、钽化合物、或其氧化膜的表面上,所以获得较高研磨速度的氧化剂浓度范围变小。特别是,由于水溶性高分子很容易吸附在氮化钽膜、氮化钛等氮化合物膜的表面上、所以氮化钽膜、氮化钛等氮化合物膜的研磨速度变小。另一方面,水溶性高分子具有金属表面形成保护膜的效果,所以提

高了凹状腐蚀和轧花等平坦化持性。

[0042] 作为本发明的导体氧化剂,有过氧化氢 (H_2O_2) 硝酸、过碘酸钾、次氯酸、臭氧水等,其中,过氧化氢最好。基板是含有集成电路用元件的硅基板时,由于不希望由碱金属、碱土金属、卤化物等引起污染,所以最好是不含有不挥发成分的氧化剂。由于臭氧水组成随时间激烈变化,所以过氧化氢最为适用。适用对象的基板是不含半导体元件的玻璃基板等时,即使是含有不挥发成分的氧化剂也无妨。

[0043] 作为本发明中使用的酸,最好是甲酸或有机酸(醋酸、丙酸、戊酸、2-甲基酪酸、n-己酸、3,3-二甲基酪酸、2-乙基酪酸、4-甲基戊酸、n-庚酸、2-甲基己酸、n-辛酸、2-乙基己酸、安息香酸、乙醇酸、水杨酸、甘油酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、甘草酸、己二酸、庚二酸、马来酸、酞酸、苹果酸、酒石酸、棕檬酸等),进而还可使用它们的氨盐等盐、硫酸、硝酸、氨、铵盐类,例如,过硫酸铵、硝酸铵、氯化铵、酪酸等或它们的混合物等。这些中,从所谓获得实用的CMP研磨速度方面考虑,最好是丙二酸、苹果酸、酒石酸、乙醇酸和柠檬酸。

[0044] 本发明中的保护膜形成剂,可从下列物质中选出,即,苯并三唑(BTA)、BTA衍生物(例如,将BTA的苯环中一个氢原子用甲基取代的甲苯三唑、用羧基等取代的苯并三唑-4羧酸、其甲基、乙基、丙基、丁基和辛基酯等)、蔡三唑、蔡三唑衍生物,或含它们的混合物。

[0045] 作为本发明中使用的水溶性高分子,例如有聚丙烯酸、聚丙烯酸氨盐、聚丙烯酸钠盐、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸氨盐、聚甲基丙烯酸钠盐、聚丙烯酰胺等将具有羧基的单体作为基本构成单元的聚合物或基盐、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮等具有乙烯基的单体作为基本构成单元的聚合物、适用的基板为半导体集成电路用硅基板等时,由于不希望由碱金属、碱土金属、卤化物等引起污染,所以最好是酸或其氨盐。基板为玻璃基板时,对其没有限制。通过添加这些水溶性高分子,可以提高由保护膜形成剂抑制腐蚀效果产生的凹状腐蚀。

[0046] 在本发明中,提供了钽或氮化钽与铜(铜合金)的研磨速度比(Ta/Cu 、 TaN/Cu)大于1,而且钽或氮化钽与二氧化硅的研磨速度比(Ta/SiO_2 、 TaN/SiO_2)大于10的CMP用研磨剂。

[0047] 如前所述,本发明中,通过使CMP用研磨剂的PH小于3、制成低氧化剂浓度(氧化剂浓度接近0.15重量%),用作屏障层的钽和钽合金及氮化钽、及其他钽化合物的研磨速度能变得极大,PH小于3时,铜和铜合金膜的的腐蚀速度变大,由于氧化剂浓度足够低,所以能由保护膜形成剂进行抑制,若使用二氧化硅的研磨速度变小的平均粒径50nm的胶态氧化硅、胶态氧化铝等磨料,钽或氮化钽与铜(含铜合金)的研磨速度比(Ta/Cu 、 TaN/Cu)大于1,而且,钽或氮化钽与二氧化硅的研磨速度比(Ta/SiO_2 、 TaN/SiO_2)大于10。

[0048] 作为本发明CMP用研磨剂的磨料,可以是氧化硅、氧化铝、氧化铈、氧化钛、氧化锆、氧化锗、碳化硅等无机物磨料、聚苯乙烯、聚丙烯酸、聚氯乙烯等有机物磨料中的任何一种,但在研磨剂中的分散稳定性很好,由CMP产生的研磨损伤(疵点)次数很少时,最好是平均粒径在50nm以下的胶态氧化硅、胶态氧化铝。屏障层的研磨速度变更大、二氧化硅的研磨速度变更小时,平均粒径更好在30nm以下,在20nm以下尤其好。作为胶态氧化硅,例如可以使用由硅醇盐的水解或硅酸钠的离子交换进行制造的,作为胶态氧化铝,例如可以使用由硝酸铝水解制造的。

[0049] 在第1或第2CMP用研磨剂中的磨料添加量,相对于总重量,好的为0.01-10重

量%，更好为 0.05-5 重量%。该配合量低于 0.01 重量%时，与不含磨料时的研磨速度没有太大差异，超过 10 重量%时，即使加入更多也不会再提高 CMP 研磨速度。

[0050] 本发明的 CMP 用研磨剂，特别适用于对铜、铜合金、氧化铜及它们的屏障层（例如，钽、钽合金、钽化合物（氮化钽等）的导体（包括半导体）的研磨。

[0051] 本发明研磨剂中酸的配合量，对于总量 100g 导体的氧化剂、酸、保护膜形成剂、水溶性高分子和水，好的为 0.0001-0.05mol，更好为 0.001-0.01mol。该配合量超过 0.05mol 时，铜或铜合金的腐蚀趋于增加。

[0052] 本发明研磨剂的保护膜形成剂配合量，对于总量 100g 导体的氧化剂、酸、保护膜形成剂、水溶性高分子和水，好的为 0.0001-0.01mol，更好为 0.005-0.005mol。该配合量低于 0.0001mol 时，铜或铜合金的腐蚀趋于增加，超过 0.01mol 时，效果没有变化。

[0053] 本发明中也可添加水溶性高分子，水溶性高分子的配合量，对于总量 100g 导体的氧化剂、酸、保护膜形成剂、水溶性高分子和水，好的为 0.001-0.5 重量%，更好为 0.01-0.2 重量%。该配合量低于 0.001 重量%时，在抑制凹状腐蚀中，趋于不出现与保护膜形成剂的并用效果，当超过 0.5 重量%时，由 CMP 引起的研磨速度趋于降低。

[0054] 使用本发明 CMP 用研磨剂研磨基板的方法是将 CMP 用研磨剂研磨平台上的研磨片上，与被研磨面接触，使被研磨面与研磨片作相对运动，进行研磨的研磨方法。作为研磨装置，可使用具有保持带有被研磨面的半导体基板等夹持器和贴有研磨片的（安装可变转数的马达）研磨平台的一般研磨装置。作为研磨片，可使用一般的无纺布、发泡聚氨酯、多孔氟树脂等，没有特殊限制。研磨条件也没有限制，研磨平台的旋转速度以基板不飞出为准，最好在 200rpm 以下的低速旋转。将具有被研磨面（被研磨膜）的半导体基板压向研磨片的压力，好的为 9.8-98.1kpa (100-1000gf/cm²)，为了使研磨速度满足片面内均匀性和图案平坦性，更好为 9.8-49.0kpa (100-500gf/cm²)。研磨期间，用泵连续地将 CMP 用研磨剂供给研磨片。该供给量没有限制，但最好用研磨剂经常地覆盖住研磨片的表面。研磨结束后，将半导体基板用流动水洗于净后，最好用旋转干燥器等清除掉附着在半导体基板上的水滴后，再进行干燥。

[0055] 实施例

[0056] 以下利用实施例具体说明本发明。本发明不受这些实施例所限制。

[0057] (1) 调制化学机械研磨用的研磨剂

[0058] 如表 1 所示，向酸 0.4 重量%、磨料（实施例 1 不添加，实施例 2-9 添加 1 重量份，实施例 10-13 添加 1 重量%）、水溶性高分子 0.05 重量份（只是实施例 4,6,7 添加）、和保护膜形成剂 (BTA) 0.2 重量%中，加入水（实施例 1-9 为 98.85 重量份、实施例 10-13 为 97.9 重量%），进行溶解，作为导体的氧化剂，加入过氧化氢水（试剂特级、30%水溶液），所得物作为 CMP 用研磨剂。添加的磨料是在氨溶液中使四乙氧硅烷水解后制作的平均粒径为 20-60nm 的胶态氧化硅。使用的苹果酸和乙醇酸的 pka 分别为 3.2。

[0059] 表 1

[0060]

实施例	酸	过氧化氢浓度(重量%)	pH	磨料(胶态氧化硅)		水溶性高分子
				粒径(nm)	粒度分布标准偏差(nm)	
1	乙醇酸	0.15	2.58	-	-	无
2	苹果酸	0.15	2.50	20	10	无
3	苹果酸	1.5	2.49	20	10	无
4	苹果酸	0.15	2.80	20	10	聚丙烯酸铵
5	乙醇酸	0.15	2.58	20	10	无
6	乙醇酸	0.15	2.95	20	10	聚丙烯酸铵
7	苹果酸	1.8	2.76	20	10	聚丙烯酸铵
8	苹果酸	3.3	2.45	20	10	无
9	苹果酸	0.15	3.25	20	10	无
10	苹果酸	0.15	2.50	25	10	无
11	苹果酸	0.15	2.50	40	14	无
12	苹果酸	0.15	2.52	60	13	无
13	苹果酸	0.15	2.51	30	5	无

[0061] (2) 研磨

[0062] 使用得到的 CMP 用研磨剂实施 CMP。研磨条件如下。

[0063] 基板：

[0064] 形成 200nm 厚钽膜的硅基板

[0065] 形成 100nm 厚氮化钽膜的硅基板

[0066] 形成 1 μm 厚二氧化硅膜的硅基板

[0067] 形成 1 厚铜膜的硅基板

[0068] 研磨片：具有独立气泡的发泡聚氨酯树脂

[0069] 研磨压力：250gf/cm²

[0070] 基板与研磨平台的相对速度：18m/分钟

[0071] (3) 研磨品评价项目

[0072] 对实施 CMP 的研磨品，就如下各项进行评价。

[0073] CMP 形成的研磨速度：

[0074] 由电阻值换算求得膜 CMP 前后的膜厚度差。

[0075] 腐蚀速度：

[0076] 由电阻值换算求得在 25℃ 以 100rpm 进行搅拌的化学机械研磨用研磨剂的浸渍前后的铜层厚度差。

[0077] 凹状腐蚀量：

[0078] 向二氧化硅中形成 $0.5\ \mu\text{m}$ 深的沟, 利用公知的溅射法形成 50nm 厚的氮化钽膜, 作为屏障层, 同样用溅射法形成铜膜, 利用公知的热处理, 将埋入的硅基板用作基板, 进行 2 次研磨, 用触针式台阶差计, 从 $100\ \mu\text{m}$ 宽布线金属部、 $100\ \mu\text{m}$ 宽绝缘膜部交替并排的形成线条状的图案部的表面形状, 求出布线金属部分相对绝缘膜部分的膜减少量。作为铜用的第 1 次研磨剂, 使用相对于氮化钽的铜研磨速度比足够大的铜和铜合金用的研磨剂, 进行研磨在 1 次研磨后, 制作成基板样品, 在绝缘膜部上露出屏障层的状态下测定的凹状腐蚀量达到 50nm , 使用上述化学机械研磨用研磨剂进行 2 次研磨直到绝缘膜部没有屏障层为止。

[0079] 轧花量:

[0080] 对在上述凹状腐蚀评价用基板上形成的布线金属部宽 $45\ \mu\text{m}$ 、绝缘膜部宽 $5\ \mu\text{m}$ 交替平排的总宽 2.5mm 的线条状图案部的表面形状, 利用触针式台阶差计进行测定, 求出相对于线条状图案周边的绝缘膜区域部的图案中央附近绝缘膜部分的膜减少量。在 1 次研磨后制作成基板样品, 在绝缘膜部上露出屏障层的状态下测定的轧花量为 20nm , 使用上述化学机械研磨用研磨剂进行 2 次研磨直到绝缘膜部分上没有屏障层为止。

[0081] (4) 评价结果

[0082] 各实施例中由 CMP 形成的研磨速度示于表 2。凹状腐蚀量和轧花量示于表 3。

[0083] 表 2

[0084]

实施例	CMP 研磨速度 (nm/分)				铜腐蚀速度 (nm/分)
	铜	钽	氮化钽	二氧化硅	
1		4.0	5.0	0	0.5
2		36.2	54.7	0.8	0.8
3		24.9	44.9	1.3	3.2
4		34.9	24.9	1.2	0.3
5		33.0	61.5	1.3	0.7
6		20.0	25.0	1.3	0.6
7		1.1	5.5	1.7	0.4
8		10.5	17.3	1.2	6.7
9		2.0	3.0	0.7	0.1
10	11.4	36.2	54.7	0.8	
11	3.2	28.8	43.2	0.8	
12	13.0	22.0	43.4	6.7	
13	23.4	30.4	57.7	9.5	

[0085] 表 3

[0086]

	实 施 例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
凹状腐蚀量 (nm)	40	55	70	45	55	45	65	100	55	40	40	60	55
轧花量(nm)	20	30	35	30	35	30	70	55	70	20	20	60	100

[0087] 实施例 1-13 都获得了良好的凹状腐蚀和轧花特性。特别是氧化剂浓度为 0.01-3 重量%、PH 在 3 以下的实施例 1-6, 钽和氮化钽的研磨速度很大, 凹状腐蚀量、轧花量都很小, 特别理想。实施例 10、11 中, 由于屏障层导体的钽、氮化钽膜的研磨速度很大, 二氧化硅膜的研磨速度比较小, 所以获得了良好的凹状腐蚀和轧花特性。

[0088] 特别是使用水溶性高分子, 氧化剂浓度为 0.01-1.5 重量%范围内的实施例 4, 6, 与氧化剂添加量更多的实施例 7(1.8 重量%) 相比, 很好, 凹状腐蚀量、轧花量很小。使用水溶性高分子时, 氧化剂的浓度最好取为 0.01-1.5 重量%, 添加量比其更多时, 钽和氮化钽的研磨速度趋于减小, 轧花量增大。

[0089] 氧化剂浓度在 3 重量%以下、PH 在 3 以下的实施例 2, 与氧化剂浓度超过 3 重量%的实施例 8 相比, 铜的腐蚀速度迟缓, 与 PH 超过 3 的实施例 9 相比, 钽和氮化钽的研磨速度加快, 由于凹状腐蚀量、轧花量很小, 所以很理想。

[0090] 实施例 10、11 与磨料粒径大的实施例 12 相比, 屏障层膜 (特别是钽膜) 的研磨速度很快、二氧化硅膜的研磨速度很小, 就凹状腐蚀和轧花特性方面很优良。实施例 10、11 与粒度分布标准偏差小的实施例 13 相比, 屏障层膜 (特别是钽膜) 的研磨速度相同, 二氧化硅膜的研磨速度很小, 所以凹状腐蚀和轧花特性优良。

[0091] 工业上应用性

[0092] 如上所述, 根据本发明, 可以有效地研磨用作屏障层的钽、钽合金、钽化合物等, 并且能抑制铜或铜合金布线的凹状腐蚀、轧花, 研磨疵点的发生, 能形成可靠性高的埋入金属膜的图案。

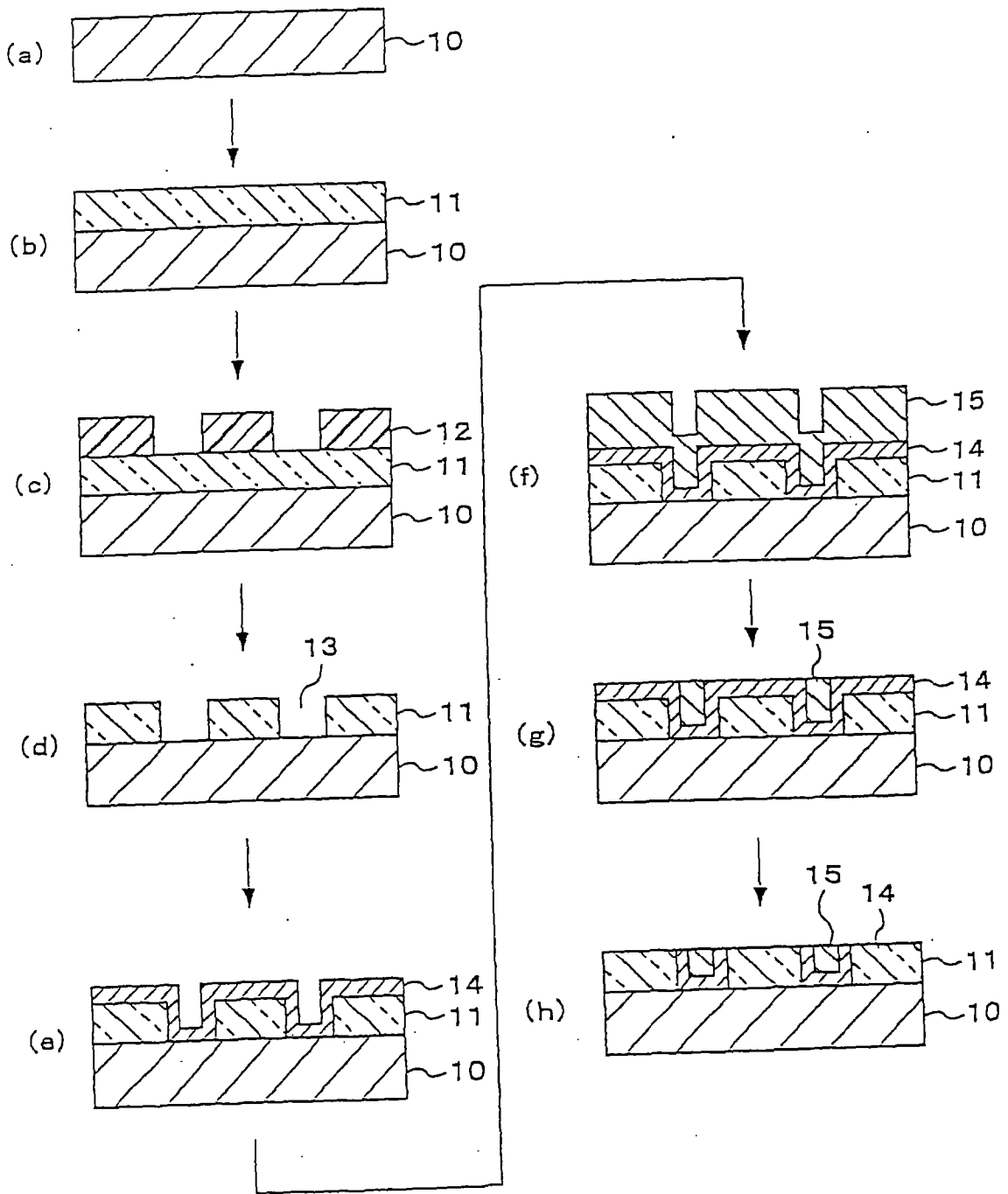


图 1