

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-526308

(P2004-526308A)

(43) 公表日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int.Cl.⁷

H01L 21/304
B24B 37/00
C09K 3/14

F 1

H01L 21/304 622D
B24B 37/00 H
C09K 3/14 550D
C09K 3/14 550Z

テーマコード(参考)

3C058

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2002-561265 (P2002-561265)
 (86) (22) 出願日 平成14年1月4日 (2002.1.4)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年7月16日 (2003.7.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/000205
 (87) 国際公開番号 WO2002/061810
 (87) 国際公開日 平成14年8月8日 (2002.8.8)
 (31) 優先権主張番号 60/261,928
 (32) 優先日 平成13年1月16日 (2001.1.16)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 500397411
 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
 アメリカ合衆国、イリノイ 60504,
 オーロラ、ノース コモンズ ドライブ
 870
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シュウ酸アンモニウムを含有する研磨系及び方法

(57) 【要約】

本発明は、基材を研磨又は平坦化するための研磨系及び方法を提供する。研磨系は、(i) 液体キャリヤー、(ii) シュウ酸アンモニウム、(iii) ヒドロキシカップリング剤、(iv) 研磨パッド及び/又は研磨剤を含む。研磨方法は、基材の少なくとも一部分を上記研磨系と接触させ、そして基材の当該部分をそれで研磨することを含む。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(i) 液体キャリヤー、(ii) シュウ酸アンモニウム、(iii) ヒドロキシカップリング剤、及び(iv) 研磨パッド及び/又は研磨剤を含む、基材を研磨するための系。

【請求項 2】

前記液体キャリヤーが非水性溶剤である、請求項1に記載の研磨系。

【請求項 3】

前記液体キャリヤーが水である、請求項1に記載の研磨系。

【請求項 4】

研磨剤が存在せず、前記研磨パッドが研磨作用のないパッドである、請求項3に記載の研磨系。 10

【請求項 5】

前記研磨パッドに研磨剤が固定されている、請求項3に記載の研磨系。

【請求項 6】

当該研磨系が水中に懸濁した研磨剤を含む、請求項3に記載の研磨系。

【請求項 7】

前記研磨剤が金属酸化物である、請求項6に記載の研磨系。

【請求項 8】

前記研磨剤がシリカである、請求項7に記載の研磨系。

【請求項 9】

前記ヒドロキシカップリング剤がウレイドプロピルトリメトキシシランである、請求項8に記載の研磨系。 20

【請求項 10】

皮膜形成剤を更に含む、請求項9に記載の研磨系。

【請求項 11】

前記皮膜形成剤が5~6員複素環式窒素含有環を少なくとも1つ含む有機複素環化合物である、請求項10に記載の研磨系。

【請求項 12】

前記皮膜形成剤がベンゾトリアゾールである、請求項11に記載の研磨系。

【請求項 13】

前記ヒドロキシカップリング剤がシラン含有化合物である、請求項3に記載の研磨系。 30

【請求項 14】

前記ヒドロキシカップリング剤がウレイドプロピルトリメトキシシランである、請求項13に記載の研磨系。

【請求項 15】

pHが約9~11である、請求項3に記載の研磨系。

【請求項 16】

基材の少なくとも一部分を請求項1に記載の研磨系と接触させ、そして基材の当該部分をそれによって研磨することを含む、基材の研磨方法。

【請求項 17】

前記基材が銅を含む、請求項16に記載の方法。 40

【請求項 18】

前記基材がタンタルを更に含む、請求項17に記載の方法。

【請求項 19】

Cu : Ta 除去速度が少なくとも約1:1である、請求項18に記載の方法。

【請求項 20】

前記基材がテトラエトキシシランを更に含む、請求項17に記載の方法。

【請求項 21】

Cu : TEOS 除去速度が少なくとも約1:2である、請求項20に記載の方法。

【請求項 22】

50

基材の少なくとも一部分を請求項 1 2 に記載の研磨系と接触させ、そして基材の当該部分をそれで研磨することを含む、基材の研磨方法。

【請求項 2 3】

前記基材が銅を含む、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記基材がタンタルを更に含む、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 5】

C u : T a 除去速度が少なくとも約 1 : 1 である、請求項 2 4 に記載の方法。

【請求項 2 6】

前記基材がテトラエトキシシランを更に含む、請求項 2 3 に記載の方法。 10

【請求項 2 7】

C u : T E O S 除去速度が少なくとも約 1 : 2 である、請求項 2 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、基材、特に導電性金属を含む表面を、研磨又は平坦化するための系 (s y s t e m) 及び方法を提供する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

化学機械研磨 (C M P) は、半導体ウェーハといったようなマイクロエレクトロニクスデバイスの基材の表面を平坦化するための周知の方法である。 C M P は一般的に、基材の表面に対し、化学的に反応性で且つ機械的に研磨作用のある研磨用組成物又は「スラリー」を適用することを必要とする。研磨用組成物は通常、基材表面を研磨用組成物で飽和した研磨パッドと接触させることによって基材の表面に適用される。研磨用組成物が基材と化学的に反応するにつれて、研磨剤が基材の表面から材料を除去し、それにより基材を研磨する。化学機械研磨のより詳しい説明は、米国特許第 4 6 7 1 8 5 1 号、第 4 9 1 0 1 5 5 号及び第 4 9 4 4 8 3 6 号明細書に記載されている。 20

【0 0 0 3】

平坦な表面が半導体ウェーハの性能を最大限にすることから、半導体ウェーハの選択された表面を、下層の構造又はトポロジーに不利な影響を与えることなく高速且つ高い選択性で研磨しなくてはならない。従って、除去速度及び選択性を最大にする組成物が、マイクロエレクトロニクスデバイスの効率的な製造にとってきわめて重要である。 30

【0 0 0 4】

除去速度及び選択性を改善するために数多くの C M P 組成物及び方法が知られてはいるが、そのような C M P 組成物は往々にして、高価で環境上望ましくない酸化剤を利用する。例えば、銅の化学機械研磨の際に酸化剤を利用することができる米国特許第 6 0 9 6 6 5 2 号明細書に記載されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

かくして、下層の構造又はトポロジーに対する表面欠陥や損傷を最小限におさえながら除去速度及び研磨選択性を改善し、且つ酸化剤を利用しない、別の研磨系及び方法に対する必要性が存在する。本発明は、そのような研磨系 (p o l i s h i n g s y s t e m) 及び方法を提供しようとするものである。本発明の利点も、発明の別の特徴も、ここに提示される本発明の説明から明らかになろう。 40

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 6】

本発明は、基材を、好ましくは比較的高い速度及び選択性で、研磨又は平坦化するための研磨系及び方法を提供する。研磨系は、(i) 液体キャリヤー、(i i) シュウ酸アンモニウム、(i i i) ヒドロキシカップリング剤、及び(i v) 研磨パッド及び/又は研磨

剤を含む。研磨方法は、基材の少なくとも一部分を上記の研磨系と接触させ、そして基材の当該部分をそれで研磨することを含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明は、基材を研磨又は平坦化するための研磨系及び方法を対象としている。研磨系は、(a)液体キャリヤー、(b)シュウ酸アンモニウム、(c)ヒドロキシカップリング剤、及び(d)研磨パッド及び/又は研磨剤を含む。研磨系は、好ましくは、(a)液体キャリヤー、(b)シュウ酸アンモニウム、(c)ヒドロキシカップリング剤、及び(d)研磨パッド及び/又は研磨剤、そしてこのほかに随意に(e)皮膜形成剤、から本質的に構成され、あるいはそれらで構成される。

10

【0008】

液体キャリヤーは、適切な任意のキャリヤー（例えば溶剤）でよい。適切な液体キャリヤーには、例えば、水性キャリヤー（例として水）及び非水性キャリヤー（例として有機液体）が含まれる。液体キャリヤーは、基材の表面上へ研磨系のその他の成分（例えばシュウ酸アンモニウム、ヒドロキシカップリング剤、そして存在し且つ液体キャリヤー中に懸濁されている場合における、研磨剤）を適用するのを容易にする。好ましくは、液体キャリヤーは水である。

【0009】

研磨添加剤、具体的に言うとシュウ酸アンモニウムは、任意の適切な量で研磨系中に存在する。好ましくは、シュウ酸アンモニウムは約0.1～5wt%の量で研磨系の液体部分に存在する。より好ましくは、シュウ酸アンモニウムは約0.5～1.5wt%の量で研磨系の液体部分に存在する。最も好ましくは、シュウ酸アンモニウムは約0.5～2wt%（例えば約1wt%）の量で研磨系の液体部分に存在する。

20

【0010】

ヒドロキシカップリング剤は、任意の適切なヒドロキシ(-OH)カップリング剤でよい。適切なヒドロキシカップリング剤には、例えば、金属酸化物研磨剤の表面ヒドロキシル密度を低下させるのに使用することができるカップリング剤が含まれる。金属酸化物研磨剤の表面ヒドロキシル密度を低下させる適切なヒドロキシカップリング剤には、例えば、シランカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、有機チタンカップリング剤、及び有機リンカップリング剤が含まれる。

30

【0011】

ヒドロキシカップリング剤は、好ましくは、式Y-Si-(X₁X₂R)をもつシラン含有化合物といったような、シラン含有化合物であり、式中のY、R、X₁及びX₂は個々に、シラン含有化合物がヒドロキシカップリング剤となるようにY、R、X₁及びX₂のうちの少なくとも1つがヒドロキシ含有置換基である限りにおいて、加水分解不能な置換基又は、例えばヒドロキシ置換基といったような、加水分解可能な置換基でよい。シラン含有化合物は、二量体、三量体、又は約4～15のシロキサン単位を含むことができるオリゴマーでよい。シラン含有化合物は、より好ましくは、式Y-Si-(X₁X₂R)を有し、この式のYはヒドロキシ又はアルコキシ（例えばC₁～C₁₀アルコキシ）であり、Rは加水分解不能な置換基であり、X₁及びX₂は個別に加水分解可能な置換基又は、最も好ましくは、加水分解不能な置換基である。加水分解可能な置換基は一般には、水性媒体中でSi(OH)を形成する結果になる置換基である。そのような加水分解可能な置換基には、例えばヒドロキシ、アルコキシ（例としてC₁～C₁₀アルコキシ）、ハロゲン例えば塩素、カルボキシレート、及びアミドが含まれる。加水分解不能な置換基は一般には、水性媒体中でSi(OH)を形成する結果に至らないものである。そのような加水分解不能な置換基には、例えばアルキル（例としてC₁～C₂₅アルキル）、アルケン（例としてC₂～C₂₅アルケン）及びアリール（例としてC₆～C₂₅アリール）が含まれ、これらのうちのいずれも、例えば酸素、窒素、硫黄、リン、ハロゲン、ケイ素及びそれらの組み合わせといったような任意の適切な原子で置換された、機能化した任意の形態をとることができる。好ましくは、加水分解不能な置換基は、アルキルトリル、アルキルアミド、アルキルカル

40

50

ボン酸又はアルキルウリエドからなる群より選択される機能化されたアルキル（例えばC₁～C₂₅アルキル）である。シラン含有化合物は、最も好ましくは、式Y-Si-(X₁X₂R)を有し、この式のY、X₁及びX₂は個々にヒドロキシ又はC₁～C₁₀アルコキシであり、Rはウレイド(C₁～C₁₀)アルキルである。

【0012】

適切なシラン含有ヒドロキシカップリング剤には、例えばアミノシラン、ウレイドシラン、アルコキシシラン、アルキルシラン、メルカプトシラン、ビニルシラン、シアノシラン、チオシアナトシラン、機能化されたシラン、ジシラン、トリシラン、及びそれらの組み合わせが含まれる。単一の加水分解可能な置換基をもつシランには、例えばシアノプロピルジメチルアルコキシシラン、N,N'-〔アルコキシメチルシリレン〕ビス[N-メチルベンズアミド]、クロロメチルジメチルアルコキシシラン、及びそれらの混合物が含まれる。加水分解可能な置換基を2つもつシランには、例えばクロロプロピルメチルジアルコキシシラン、1,2-エタンジイルビス[アルコキシジメチル]シラン、ジアルコキシメチルフェニルシラン、及びそれらの混合物が含まれる。加水分解可能置換基を3つもつ適切なシランには、例えばグリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、イソシアナトプロピルトリアルコキシシラン、ウレイドプロピルトリアルコキシシラン、メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、シアノエチルトリアルコキシシラン、4,5-ジヒドロ-1-(3-トリアルコキシシリルプロピル)イミダゾール、3-(トリアルコキシシリル)-メチルエステルプロパン酸、トリアルコキシ[3-(オキシラニルアルコキシ)プロピル]シラン、2-メチル,3-(トリアルコキシシリル)プロピルエステル2-プロパン酸、[3-(トリアルコキシシリル)プロピル]尿素、及びそれらの混合物が含まれる。最も好ましくは、ヒドロキシカップリング剤はウレイドプロピルトリメトキシシラン、特に-ウレイドプロピルトリメトキシシランである。

10

20

30

40

【0013】

ヒドロキシカップリング剤は、任意の適切な量で研磨系内に存在する。好ましくは、ヒドロキシカップリング剤は研磨系の液体部分に約0.01～1wt%の量で存在する。より好ましくは、ヒドロキシカップリング剤は研磨系の液体部分に約0.01～0.1wt%の量で存在する。

【0014】

研磨系では任意の適切な研磨パッドを使用することができる。研磨パッドは、研磨作用のある又は研磨作用のない任意の適切なパッドでよい。更に、研磨系は、研磨剤が研磨系の液体部分に懸濁されているか又は研磨剤が研磨系の液体部分に懸濁されていない研磨パッド（研磨作用のあるパッド又は研磨作用のないパッドのいずれか）を含むことができる。適切な研磨パッドは、例えば米国特許第5849051号及び第5849052号明細書に記載されている。適切な研磨パッドには、例えば織布及び不織布の研磨パッドが含まれる。更に、適切な研磨パッドは、様々な密度、硬度、厚み、圧縮性、圧縮時の回復能力、及び圧縮弾性率の、任意の適切なポリマーを含むことができる。適切なポリマーには、例えばポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、ナイロン、フルオロカーボン、ポリカーボネット、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリエーテル、ポリエチレン、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリメラミン、ポリアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリスルホン、及びそれらの同時製造生成物、そしてそれらの混合物が含まれる。研磨剤が研磨系の研磨パッド中に又はその上に全体又は部分的に固定（例えば埋込み）される場合、研磨パッドへのかかる固定は、任意の適切なやり方で行うことができる。

50

【0015】

研磨系は、任意の適切な研磨剤を含むことができる。研磨剤は、研磨系の液体キャリヤー（例えば水）に懸濁されて、研磨系の液体部分の一部となってよい。研磨系の研磨剤は、研磨パッド中又はその上（例えば研磨表面）に全体又は部分的に固定（例えば埋込み）することができる。

【0016】

50

研磨系の研磨剤は、任意の適切な研磨剤でよい。研磨剤は、熱処理及び／又は化学処理することができる（例えば、化学的に結合した有機官能基をもつ研磨剤）。適切な研磨剤には、例えば金属酸化物が含まれる。適切な金属酸化物には、例えばアルミナ、シリカ、チタニア、セリア、ジルコニア、ゲルマニア、マグネシア、及びそれらの同時製造生成物、そしてそれらの混合物が含まれる。金属酸化物は、本質的にヒュームド（例えば熱分解）、沈降、縮重合、又はコロイド金属酸化物でよい。例えば、金属酸化物は、米国特許第5230833号明細書に記載されたとおりのものでもよく、あるいは、商業的に入手できるAkzo-Nobel Bindzil 50/80又はNalco 1050、2327又は2329金属酸化物粒子でも、DuPont、Bayer、Applied Research、日産化学、及びClariant各社から入手可能なその他の同様の製品でもよい。研磨系の研磨剤は好ましくは、ヒュームド金属酸化物である。より好ましくは、研磨剤はヒュームドシリカである。

10

【0017】

研磨剤は、研磨系内に任意の適切な量で存在することができる。例えば、研磨剤は研磨系の液体部分に約0.1～20wt%の量で存在することができる。好ましくは、研磨剤は研磨系の液体部分に約0.1～10wt%の量で存在する。より好ましくは、研磨剤は研磨系の液体部分に約0.1～1wt%（例えば約0.2～0.8wt%）の量で存在する。

20

【0018】

研磨系は、随意に、皮膜形成剤を含む。皮膜形成剤は、任意の適切な皮膜形成剤でよい。適切な皮膜形成剤には、例えば、金属層及び／又は金属酸化物層上の保護層（すなわち溶解防止層）の形成を容易にする任意の化合物又は化合物の混合物が含まれる。適切な皮膜形成剤には、例えば窒素含有複素環化合物が含まれる。好ましくは、皮膜形成剤は5～6員複素環式窒素含有環を1又は2以上含む。より好ましくは、皮膜形成剤は、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、及びそれらの誘導体、例えばヒドロキシ、アミノ、イミノ、カルボキシ、メルカプト、ニトロ、尿素、チオ尿素又はアルキルで置換されたそれらの誘導体の如きもの、からなる群より選択される。最も好ましくは、皮膜形成剤はベンゾトリアゾールである。

30

【0019】

皮膜形成剤は、研磨系内に任意の適切な量で存在することができる。好ましくは、皮膜形成剤は研磨系の液体部分に約0.005～1wt%の量で存在する。より好ましくは、皮膜形成剤は研磨系の液体部分に約0.01～0.2wt%の量で存在する。

【0020】

研磨系は、任意の適切なpHを有することができる。研磨系のpHは好ましくは約7～13である。好ましくは、研磨系は約8～12のpHをもつ。より好ましくは、研磨系のpHは約9～11である。

【0021】

研磨系のpHを調整するために、任意の適切なpH調整剤を使用することができる。適切なpH調整剤には、例えば酸及び塩基が含まれる。標準的には、研磨系は、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化リチウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、又は水酸化バリウムなどの水酸化化合物、あるいはアミン化合物といったような、塩基を含む。pH調整剤は、水酸化カリウムと水酸化リチウムの混合物などのような、化合物の混合物でもよい。pH調整剤は、溶液、例えば水溶液の形をしていてもよい。pH調整剤になることのできる金属水酸化物含有溶液の一例は、水酸化カリウムの量が約0.1～0.5wt%（例えば約0.2～0.3wt%）である水酸化カリウムの脱イオン水溶液又は蒸留水溶液である。好ましくは、pH調整剤は水酸化カリウムである。

40

【0022】

他の化合物が、必要ではないが、研磨系内に存在してもよい。そのような他の化合物は、

50

研磨系を安定化させる化合物又は研磨系の性能を改善又は増強する化合物でもよい。例えば、緩衝剤が研磨系内に存在してもよい。適切な緩衝剤には、炭酸塩（例えば炭酸カリウム）、リン酸塩、及びカルボン酸が含まれる。望ましくは、研磨系は酸化剤を含有しない。

【0023】

研磨系は、好ましくは、少なくとも約1:1の、例えば少なくとも約2:1の、銅対タンタルの研磨選択性（すなわちCu:Ta除去速度）を有する。研磨系は、好ましくは、少なくとも約1:2の銅対テトラエトキシシラン（TEOS）の研磨選択性（すなわちCu:TEOS除去速度）を有する。

【0024】

本発明はまた、基材の少なくとも一部分を研磨系と接触させ、そして基材の当該一部分をそれで研磨することを含む、基材を研磨又は平坦化する方法も提供する。研磨系を使用して、任意の適切な基材、特に多層基材の1又は2以上の層、を研磨することができる。好ましくは、研磨系を使用して、第1の金属層、第2の層を含み、そして随意に1又は2以上の追加の層を含む多層基材を研磨する。適切な第1の金属層には、例えば銅（Cu）、アルミニウム（Al）、アルミニウム銅（Al-Cu）、アルミニウムケイ素（Al-Si）、チタン（Ti）、窒化チタン（TiN）、タングステン（W）、窒化タングステン（WN）、貴金属（例えばイリジウム（Ir）、ルテニウム（Ru）、金（Au）、銀（Ag）、及び白金（Pt））、そしてそれらの組み合わせが含まれる。適切な第2層には、例えばチタン（Ti）、窒化チタン（TiN）、タンタル（Ta）、窒化タンタル（TaN）、タングステン（W）、窒化タングステン（WN）、酸化物（例えば二酸化ケイ素）、低K材料及び誘電体（例えば多孔質シリカ、フッ素ドープガラス、炭素ドープガラス、及び有機ポリマー）、そしてそれらの組み合わせが含まれる。最も好ましくは、基材は、銅又は銅合金（すなわち銅と1又は2以上の金属の組み合わせ）の第1の金属層、タンタル（Ta）又は窒化タンタル（TaN）の密着層、及びテトラエトキシシラン（TEOS）の層を含む。

【0025】

半導体ウェーハを研磨するのに適しているのに加えて、該研磨系は、プライムシリコン、リジッドディスク又はメモリーディスク、層間絶縁膜（ILD）、マイクロエレクトロメカニカルシステム（MEMS）、強誘電体、磁気ヘッド、貴金属、ポリマーフィルム、そして低及び高誘電率フィルムといったような、その他の基材を研磨又は平坦化するのに使用してもよい。

【実施例】

【0026】

この例は本発明を更に説明するものであるが、当然のことながら、その範囲を多少なりとも限定するものと解すべきではない。この例は、特に銅含有マルチコンポーネント基材を研磨する際の銅の除去速度を上昇させるために、本発明の研磨系及び方法を使用することにより得ることができる向上した性能を説明する。

【0027】

9つの研磨系（A～I）を調製し、その各々は、約0.6wt%のヒュームドシリカ（Cabot社のCab-O-Sil（商標）L-90ヒュームドシリカ）、約0.25wt%の-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、約0.04wt%のベンゾトリアゾール、約0.03wt%の水酸化カリウム、約0.004wt%の炭酸カリウム、水を含有し、そして研磨添加剤を含まない（研磨系A）か又は1wt%の研磨添加剤を含有していた（研磨系B～I）。研磨添加剤は各々の研磨系で異なり、酒石酸（研磨系B）、N-アセチルグリシン（研磨系C）、シュウ酸カリウム（研磨系D）、アミノトリ（メチレンホスホン酸）（研磨系E）、硫酸アンモニウム（研磨系F）、酢酸アンモニウム（研磨系G）、ジアンモニウムEDTA（研磨系H）、又はシュウ酸アンモニウム（研磨系I）のいずれかであった。このように、この例には対照の研磨系（A）、比較用の研磨系（B～I）、及び本発明の研磨系（I）が含まれていた。これらの研磨系の各々を用いて、銅、タ

10

20

30

40

50

ンタル及びTEOSを含む同様の半導体ウェーハを同様の条件下で研磨した。基材上の銅の除去速度を各研磨系ごとに測定した。

【0028】

IPEC 472 研磨装置で Rode 1 (商標) IC1000 パッドを使用して、基材を上記の研磨系で研磨した。基材を、約 20 kPa (3 psi) の下向き圧力、87 rpm の定盤速度、及び 93 rpm のキャリヤー速度下で処理した。研磨系は、180 ~ 200 ml / 分の速度で 60 秒間研磨装置に供給した。研磨系の使用に続いて、基材からの銅の除去速度を測定した。結果として得たデータを以下の表に記す。

【0029】

【表1】

10

銅の除去速度

研磨系	研磨用添加剤	銅除去速度 [Å/min]
A	なし	270
B	酒石酸	291
C	N-アセチルグリシン	263
D	シュウ酸カリウム	227
E	アミノトリ(メチレンホスホン酸)	247
F	硫酸アンモニウム	234
G	酢酸アンモニウム	227
H	ジアンモニウムEDTA	260
I	シュウ酸アンモニウム	673

20

30

【0030】

表中に記されたデータから明らかであるように、シュウ酸アンモニウムを含有している本発明の研磨系(すなわち研磨系I)では、シュウ酸アンモニウムを含有しないがその他の点では本発明の研磨系と同様であった対照の研磨系及び比較用の研磨系(すなわち研磨系A ~ H)よりもはるかに高い銅除去速度が得られた。詳細には、シュウ酸アンモニウムを液体キャリヤー、ヒドロキシカップリング剤、そして研磨パッド及び/又は研磨剤とともに利用することで、銅の除去速度がシュウ酸アンモニウムを含まない同様の研磨系に比べて約 2 ~ 3 倍上昇した。

40

【0031】

特許明細書、特許出願明細書、及び刊行物を含めて、ここで言及した参考文献は全て、その全体が参照によりここに組み入れられる。

【0032】

好ましい態様に重点を置いて本発明を説明してきたとは言え、好ましい態様を改変したものを使用してもよく、ここで具体的に説明した以外の形で本発明を実施することも可能であるということが意図されている。従って、本発明には、請求項により確定されるとおりの本発明の精神及び範囲内に包含される全ての変更が含まれる。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
8 August 2002 (08.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/061810 A1

(51) International Patent Classification: H01L, 21/00, C09G 1/00, 1/02, C09K 3/14, 1101, 21/321, B24B 37/04

CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, IE, ES, FI, GB, GD, GH, GH, GM, IR, IU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, L, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) International Application Number: PCT/US02/00205

(22) International Filing Date: 4 January 2002 (04.01.2002)

(25) Filing Language:

English

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KU, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BJ, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 60/261,928 16 January 2001 (16.01.2001) US

Declarations under Rule 4.17:
— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(iii)) for all designations
— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations

(71) Applicant: CABOT MICROELECTRONICS CORPORATION [US/US]; a Delaware corporation, 870 North Commons Drive, Aurora, IL 60504 (US).

Published:
with international search report
before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

(72) Inventors: CHOU, Homer; 1800 West Cottonwood Trail, Hoffman Estates, IL 60195 (US), HAWKINS, Joseph, D.; 3500 Fairfax Court West, Aurora, IL 60504 (US), ZHOU, Renjie; 2181 Welcott Road, Aurora, IL 60504 (US).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guideance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(74) Agents: TURNER-BRIM, Phyllis, T. et al.; Legal Department, Cabot Microelectronics Corporation, 870 North Commons Drive, Aurora, IL 60504 (US).

(81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU,

WO 02/061810 A1

(54) Title: AMMONIUM OXALATE-CONTAINING POLISHING SYSTEM AND METHOD

(57) Abstract: The invention provides a polishing system and method for polishing or planarizing a substrate. The polishing system comprises (i) a liquid carrier, (ii) ammonium oxalate, (iii) a hydroxy coupling agent, (iv) a polishing pad and/or an abrasive. The polishing method comprises contacting at least a portion of a substrate with the polishing system and polishing the portion of the substrate therewith.

1

**AMMONIUM OXALATE-CONTAINING
POLISHING SYSTEM AND METHOD****TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION**

- 5 The present invention provides a system and method for polishing or planarizing a substrate, especially a surface comprising a conductive metal.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Chemical-mechanical polishing (CMP) is a well-known process for planarizing 10 the surfaces of substrates of microelectronic devices, such as semiconductor wafers. CMP typically involves applying a chemically reactive and mechanically abrasive polishing composition or "slurry" to the surface of a substrate. Polishing compositions generally are applied to the surface of a substrate by contacting the surface with a polishing pad saturated with the polishing composition. As the polishing composition 15 chemically reacts with the substrate, the abrasive removes material from the surface of the substrate, thereby polishing the substrate. A more detailed explanation of chemical-mechanical polishing is set forth in U.S. Patents 4,671,851, 4,910,155, and 4,944,836.

Because planar surfaces optimize the performance of semiconductor wafers, 20 select surfaces of a semiconductor wafer must be polished without adversely affecting underlying structures or topology at a rapid rate and with high selectivity. Compositions that maximize removal rates and selectivity, therefore, are crucial to the efficient fabrication of microelectronic devices.

Although many CMP compositions and methods are known for improving 25 removal rates and selectivity, such CMP compositions often utilize expensive and environmentally undesirable oxidizing agents. For example, the utilization of an oxidizing agent during the chemical-mechanical polishing of copper is described in U.S. Patent 6,096,652.

Thus, there exists a need for other polishing systems and methods that improve 30 removal rates and polishing selectivity, while minimizing surface defects and damage to underlying structures or topography, and that do not utilize an oxidizing agent. The invention is directed to providing such a polishing system and method. The advantages of the invention, as well as additional inventive features, will be apparent from the description of the invention provided herein.

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

The invention provides a polishing system and method for polishing or planarizing a substrate, desirably at a relatively high rate and selectivity. The polishing system comprises (i) a liquid carrier, (ii) ammonium oxalate, (iii) a hydroxy coupling agent, and (iv) a polishing pad and/or an abrasive. The polishing method comprises contacting at least a portion of a substrate with the polishing system and polishing the portion of the substrate therewith.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

10 The invention is directed to a polishing system and method for polishing or planarizing a substrate. The polishing system comprises (a) a liquid carrier, (b) ammonium oxalate, (c) a hydroxy coupling agent, and (d) a polishing pad and/or an abrasive. The polishing system desirably consists essentially of or consists of (a) a liquid carrier, (b) ammonium oxalate, (c) a hydroxy coupling agent, and (d) a polishing

15 pad and/or an abrasive, as well as optionally (e) a film-forming agent.

The liquid carrier can be any suitable carrier (e.g., solvent). Suitable liquid carriers include, for example, aqueous carriers (e.g., water) and nonaqueous carriers (e.g., organic liquids). The liquid carrier facilitates the application of other components of the polishing system (e.g., the ammonium oxalate, the hydroxy

20 coupling agent, and, if present and suspended in the liquid carrier, the abrasive) onto the surface of the substrate. Preferably, the liquid carrier is water.

A polishing additive, specifically, ammonium oxalate is present in the polishing system in any suitable amount. Preferably, the ammonium oxalate is present in the liquid portion of the polishing system in an amount of about 0.1-5 wt.%. More

25 preferably, the ammonium oxalate is present in the liquid portion of the polishing system in an amount of about 0.5-1.5 wt.%. Most preferably, the ammonium oxalate is present in the liquid portion of the polishing system in an amount of about 0.5-2 wt.% (e.g., about 1 wt.%).

The hydroxy coupling agent can be any suitable hydroxy (-OH) coupling agent.

30 Suitable hydroxy coupling agents, include, for example, coupling agents that can be used to reduce the surface hydroxyl density of metal oxide abrasives. Suitable hydroxy coupling agents that reduce the surface hydroxyl density of metal oxide abrasives include, for example, silane coupling agents, aluminum coupling agents, organotitanium coupling agents, and organophosphorous coupling agents.

35 The hydroxy coupling agent preferably is a silane-containing compound, such as a silane-containing compound that has the formula Y-Si-(X₁X₂R), wherein Y, R, X₁, and X₂ individually can be a non-hydrolyzable substituent or a hydrolyzable

- substituent such as, for example, a hydroxy substituent, so long as at least one of Y, R,
X₁, and X₂ is a hydroxy-containing substituent such that the silane-containing
compound is a hydroxy coupling agent. The silane-containing compound can be a
dimer, trimer, or oligomer that can contain from about 4 to 15 siloxane units. The
silane-containing compound more preferably has the formula Y-Si-(X₁X₂R), wherein
Y is hydroxy or alkoxy (e.g., C₁-C₁₀ alkoxy), R is a non-hydrolyzable substituent, and
X₁ and X₂ individually are hydrolyzable substituents or, most preferably, non-
hydrolyzable substituents. The hydrolyzable substituents generally are those
substituents that result in the formation of Si(OH) in an aqueous medium. Such
hydrolyzable substituents include, for example, hydroxy, alkoxy (e.g., C₁-C₁₀ alkoxy),
halogen such as chloride, carboxylate, and amide. The non-hydrolyzable substituents
generally are those that do not result in the formation of Si(OH) in an aqueous
medium. Such non-hydrolyzable substituents include, for example, alkyl (e.g., C₁-C₂₅
alkyl), alkene (e.g., C₂-C₂₅ alkene), and aryl (e.g., C₆-C₂₅ aryl), any of which can be in
any configuration, functionalized, and substituted with any suitable atom, such as
oxygen, nitrogen, sulfur, phosphorous, halogen, silicon, and combinations thereof.
Preferably, the non-hydrolyzable substituent is a functionalized alkyl (e.g., a C₁-C₂₅
alkyl) selected from the group consisting of alkylnitrile, alkylamide, alkylcarboxylic
acid, or alkyluriedo. The silane-containing compound most preferably has the formula
Y-Si-(X₁X₂R), wherein Y, X₁, and X₂ individually are hydroxy or C₁-C₁₀ alkoxy, and
R is a ureido(C₁-C₁₀)alkyl.

Suitable silane-containing hydroxy coupling agents include, for example,
aminosilanes, ureidosilanes, alkoxy silanes, alkylsilanes, mercaptosilanes, vinylsilanes,
cyanosilanes, thiocyanatosilanes, functionalized silanes, disilanes, trisilanes, and
combinations thereof. Silanes with a single hydrolyzable substituent include, for
example, cyanopropyl dimethylalkoxysilane, N,N'-(alkoxymethylsilylene)bis[N-
methyl-benzamide], chloromethyl dimethylalkoxysilane, and mixtures thereof. Silanes
with two hydrolyzable substituents include, for example, chloropropyl
methylalkoxysilane, 1,2-ethanediyl bis[alkoxydimethyl] silane,
dialkoxymethylphenyl silane, and mixtures thereof. Suitable silanes with three
hydrolyzable substituents include, for example, glycidoxypropyltrialkoxysilane,
isocyanatopropyltrialkoxysilane, ureidopropyltrialkoxysilane,
mercaptopropyltrialkoxysilane, cyanoethyltrialkoxysilane, 4,5-dihydro-1-(3-
trialkoxysilylpropyl)imidazole, 3-(trialkoxysilyl)-methyl ester propanoic acid,
trialkoxyl[3-(oxiranylalkoxy)propyl]-silane, 2-methyl, 3-(trialkoxysilyl)propyl ester 2-
propenoic acid, [3-(trialkoxysilyl)propyl] urea, and mixtures thereof. Most preferably,

the hydroxy coupling agent is ureidopropyltrimethoxysilane, especially gamma-ureidopropyltrimethoxysilane.

The hydroxy coupling agent is present in the polishing system in any suitable amount. Preferably, the hydroxy coupling agent is present in the liquid portion of the 5 polishing system in an amount of about 0.01-1 wt.%. More preferably, the hydroxy-coupling agent is present in the liquid portion of the polishing system in an amount of about 0.01-0.1 wt.%.

- Any suitable polishing pad can be used in the polishing system. The polishing pad can be any suitable abrasive or non-abrasive pad. Moreover, the polishing system 10 can comprise a polishing pad (either an abrasive pad or a non-abrasive pad), wherein either an abrasive is suspended in the liquid portion of the polishing system or no abrasive is suspended in the liquid portion of the polishing system. Suitable polishing pads are described, for example, in U.S. Patents 5,849,051 and 5,849,052. Suitable polishing pads include, for example, woven and non-woven polishing pads. Moreover, 15 suitable polishing pads can comprise any suitable polymer of varying density, hardness, thickness, compressibility, ability to rebound upon compression, and compression modulus. Suitable polymers include, for example, polyvinylchlorides, polyvinylfluorides, nylons, fluorocarbons, polycarbonates, polyesters, polyacrylates, polyethers, polyethylenes, polyurethanes, polystyrenes, polypropylenes, 20 polymelamines, polyamides, polyvinyl acetates, polyacrylic acids, polyacrylamides, polysulfones, and coformed products thereof, and mixtures thereof. When an abrasive is fixed (e.g., embedded), in whole or in part, in or on the polishing pad of the polishing system, such fixation on the polishing pad can be accomplished in any suitable manner.
- 25 The polishing system can comprise any suitable abrasive. The abrasive can be suspended in the liquid carrier (e.g., water) of the polishing system, thereby being a part of the liquid portion of the polishing system. The abrasive of the polishing system can be fixed (e.g., embedded), in whole or in part, in or on a polishing pad (e.g., polishing surface).
- 30 The abrasive of the polishing system can be any suitable abrasive. The abrasive can be heat-treated and/or chemically-treated (e.g., an abrasive with chemically-linked organic functional groups). Suitable abrasives include, for example, metal oxides. Suitable metal oxides include, for example, alumina, silica, titania, ceria, zirconia, germania, magnesia, and coformed products thereof, and mixtures thereof. The metal 35 oxides can be fumed (i.e., pyrogenic), precipitated, condensation-polymerized, or colloidal in nature. For example, the metal oxides can be as described in U.S. Patent 5,230,833 or the commercially available Akzo-Nobel Bindzil 50/80 or Nalco 1050,

2327, or 2329 metal oxide particles, as well as other similar products available from DuPont, Bayer, Applied Research, Nissan Chemical, and Clariant. The abrasive of the polishing system preferably is a fumed metal oxide. More preferably, the abrasive is fumed silica.

- 5 The abrasive can be present in the polishing system in any suitable amount. For example, the abrasive can be present in the liquid portion of the polishing system in an amount of about 0.1-20 wt%. Preferably, the abrasive is present in the liquid portion of the polishing system in an amount of about 0.1-10 wt%. More preferably, the abrasive is present in the liquid portion of the polishing system in an amount of about
10 0.1-1 wt% (e.g., about 0.2-0.8 wt%).

The polishing system optionally comprises a film-forming agent. The film-forming agent can be any suitable film-forming agent. Suitable film-forming agents include, for example, any compound, or mixture of compounds, that facilitates the formation of a passivation layer (i.e., a dissolution-inhibiting layer) on a metal layer
15 and/or a metal oxide layer. Suitable film-forming agents include, for example, nitrogen-containing heterocyclic compounds. Preferably, the film-forming agent comprises one or more 5-6 member heterocyclic nitrogen-containing rings. More preferably, the film-forming agent is selected from the group consisting of 1,2,3-triazole, 1,2,4-triazole, benzotriazole, benzimidazole, benzothiazole, and derivatives
20 thereof, such as, for example, hydroxy-, amino-, imino-, carboxy-, mercapto-, nitro-, urea-, thiourea-, or alkyl-substituted derivatives thereof. Most preferably, the film-forming agent is benzotriazole.

The film-forming agent can be present in the polishing system in any suitable amount. Preferably, the film-forming agent is present in the liquid portion of the
25 polishing system in an amount of about 0.005-1 wt%. More preferably, the film-forming agent is present in the liquid portion of the polishing system in an amount of about 0.01-0.2 wt%.

The polishing system can have any suitable pH. The pH of the polishing system desirably is about 7-13. Preferably, the polishing system has a pH of about 8-
30 12. More preferably, the pH of the polishing system is about 9-11.

Any suitable pH adjusting agent can be used to adjust the pH of the polishing system. Suitable pH adjusting agents include, for example, acids and bases. Typically, the polishing system will include a base, such as a hydroxide compound, e.g., potassium hydroxide, sodium hydroxide, ammonium hydroxide, lithium
35 hydroxide, magnesium hydroxide, calcium hydroxide, or barium hydroxide, or an amine compound. The pH adjusting agent can be a mixture of compounds, such as a mixture of potassium hydroxide and lithium hydroxide. The pH adjusting agent can be

WO 02/061810

PCT/US02/00205

in the form of a solution, e.g., an aqueous solution. An example of a metal hydroxide-containing solution that can be a pH adjusting agent is a solution of potassium hydroxide in deionized or distilled water in which the amount of potassium hydroxide is about 0.1-0.5 wt.% (e.g., about 0.2-0.3 wt.%). Preferably, the pH adjusting agent is 5 potassium hydroxide.

Other components can be, but need not be, present in the polishing system. Such other components can be compounds that stabilize the polishing system or that improve or enhance the performance of the polishing system. For example, buffers can be present in the polishing system. Suitable buffers include carbonates (e.g., 10 potassium carbonate), phosphates, and carboxylic acids. Desirably, the polishing system does not contain an oxidizing agent.

The polishing system preferably has a polishing selectivity of copper to tantalum (i.e., a Cu:Ta removal rate) of at least about 1:1, such as at least about 2:1. The polishing system preferably has a polishing selectivity of copper to 15 tetraethoxysilane (TEOS) (i.e., a Cu:TEOS removal rate) of at least about 1:2.

The invention also provides a method of polishing or planarizing a substrate comprising contacting at least a portion of a substrate with the polishing system and polishing the portion of the substrate therewith. The polishing system can be used to polish any suitable substrate, especially one or more layers of a multi-layer substrate. 20 Preferably, the polishing system is used to polish a multi-layer substrate that includes a first metal layer, a second layer, and optionally one or more additional layers. Suitable first metal layers include, for example, copper (Cu), aluminum (Al), aluminum copper (Al-Cu), aluminum silicon (Al-Si), titanium (Ti), titanium nitride (TiN), tungsten (W), tungsten nitride (WN), noble metals (e.g., iridium (Ir), ruthenium (Ru), gold (Au), 25 silver (Ag), and platinum (Pt)), and combinations thereof. Suitable second layers include, for example, titanium (Ti), titanium nitride (TiN), tantalum (Ta), tantalum nitride (TaN), tungsten (W), tungsten nitride (WN), oxides (e.g., silicon dioxide), low- κ materials and dielectrics (e.g., porous silica, fluorine-doped glass, carbon-doped glass, and organic polymers), and combinations thereof. Most preferably, the substrate 30 comprises a first metal layer of copper or a copper alloy (i.e., a combination of copper and one or more metals), an adhesive layer of tantalum (Ta) or tantalum nitride (TaN), and a layer of tetraethoxysilane (TEOS).

In addition to being suitable for polishing semiconductor wafers, the polishing system can be used to polish or planarize other substrates, such as prime silicon, rigid 35 or memory disks, inter-layer dielectrics (ILDs), micro-electromechanical systems (MEMS), ferroelectrics, magnetic heads, noble metals, polymeric films, and low and high dielectric constant films.

EXAMPLE

This example further illustrates the present invention but, of course, should not be construed as in any way limiting its scope. This example illustrates the improved performance that can be achieved through use of the polishing system and method of the invention, particularly to provide an increased copper removal rate in polishing a copper-containing multi-component substrate.

- Nine polishing systems (A – I) were prepared, each of which contained about 0.6 wt.% fumed silica (Cabot's Cab-O-Sil® L-90 fumed silica), about 0.25 wt.% potassium hydroxide, about 0.004 wt.% potassium carbonate, water, and either no polishing additive (polishing system A) or 1 wt.% of a polishing additive (polishing systems B – I). The polishing additive was different in each polishing system and was either tartaric acid (polishing system B), N-acetyl glycine (polishing system C), potassium oxalate (polishing system D), aminotri(methylenephosphonic acid) (polishing system E), ammonium sulfate (polishing system F), ammonium acetate (polishing system G), diammmonium EDTA (polishing system H), or ammonium oxalate (polishing system I). Thus, this example involved a control polishing system (A), comparative polishing systems (B – I), and the polishing system of the invention (I). Each of these polishing systems was used to polish a similar semiconductor wafer comprising copper, tantalum, and TEOS under similar conditions. The rate at which the copper on the substrate was removed was determined for each polishing system.

The substrates were polished with the polishing systems on an IPEC 472 polishing device using a Rodel® IC1000 pad. The substrates were subjected to a downforce pressure of about 20 kPa (3 psi), a platen speed of 87 rpm, and a carrier speed of 93 rpm. The polishing systems were supplied to the polishing device at a rate of 180-200 ml/ min for 60 sec. Following the use of the polishing systems, the removal rates of copper from the substrates were measured. The resulting data is set forth in the following table.

Table: Copper Removal Rates

Polishing System	Polishing Additive	Copper Removal Rate [Å/min]
A	none	270
B	tartaric acid	291
C	N-acetyl glycine	263
D	potassium oxalate	227
E	aminotri(methylenephosphonic acid)	247
F	ammonium sulfate	234
G	ammonium acetate	227
H	diammonium EDTA	260
I	ammonium oxalate	673

As is apparent from the data set forth in the table, the polishing system of the invention (i.e., polishing system I) that contained ammonium oxalate achieved a much higher copper removal rate than the control and comparative polishing systems (i.e., polishing systems A – H) that did not contain ammonium oxalate but were otherwise similar to the polishing system of the invention. In particular, the utilization of ammonium oxalate in conjunction with a liquid carrier, a hydroxy coupling agent, and a polishing pad and/or an abrasive increased the copper removal rate by a factor of about 2-3, as compared to similar polishing systems that did not contain ammonium oxalate.

All of the references cited herein, including patents, patent applications, and publications, are hereby incorporated in their entireties by reference.

While this invention has been described with an emphasis upon preferred embodiments, variations of the preferred embodiments may be used, and it is intended that the invention may be practiced otherwise than as specifically described herein. Accordingly, this invention includes all modifications encompassed within the spirit and scope of the invention as defined by the claims.

WO 02/061810

PCT/US02/00205

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A system for polishing a substrate comprising (i) a liquid carrier, (ii) ammonium oxalate, (iii) a hydroxy coupling agent, and (iv) a polishing pad and/or an abrasive.
2. The polishing system of claim 1, wherein the liquid carrier is a nonaqueous solvent.
- 10 3. The polishing system of claim 1, wherein the liquid carrier is water.
4. The polishing system of claim 3, wherein no abrasive is present, and the polishing pad is a non-abrasive pad.
- 15 5. The polishing system of claim 3, wherein an abrasive is fixed on the polishing pad.
6. The polishing system of claim 3, wherein the polishing system comprises an abrasive suspended in the water.
- 20 7. The polishing system of claim 6, wherein the abrasive is a metal oxide.
8. The polishing system of claim 7, wherein the abrasive is silica.
- 25 9. The polishing system of claim 8, wherein the hydroxy coupling agent is ureidopropyltrimethoxysilane.
10. The polishing system of claim 9, further comprising a film-forming agent.
- 30 11. The polishing system of claim 10, wherein the film-forming agent is an organic heterocycle comprising at least one 5-6 member heterocyclic nitrogen-containing ring.
- 35 12. The polishing system of claim 11, wherein the film-forming agent is benzotriazole.

WO 02/061810

PCT/US02/00205

10

13. The polishing system of claim 3, wherein the hydroxy coupling agent is a silane-containing compound.

14. The polishing system of claim 13, wherein the hydroxy coupling agent
5 is ureidopropyltrimethoxysilane.

15. The polishing system of claim 3, wherein the pH is about 9-11.

16. A method of polishing a substrate comprising contacting at least a
10 portion of a substrate with the polishing system of claim 1 and polishing the portion of the substrate therewith.

17. The method of claim 16, wherein the substrate comprises copper.

15 18. The method of claim 17, wherein the substrate further comprises tantalum.

19. The method of claim 18, wherein the Cu:Ta removal rate is at least about 1:1.

20 20. The method of claim 17, wherein the substrate further comprises tetraethoxysilane.

25 21. The method of claim 20, wherein the Cu:TEOS removal rate is at least about 1:2.

22. A method of polishing a substrate comprising contacting at least a portion of a substrate with the polishing system of claim 12 and polishing the portion of the substrate therewith.

30 23. The method of claim 22, wherein the substrate comprises copper.

24. The method of claim 23, wherein the substrate further comprises tantalum.

35 25. The method of claim 24, wherein the Cu:Ta removal rate is at least about 1:1.

WO 02/061810

PCT/US02/00205

11

26. The method of claim 23, wherein the substrate further comprises tetraethoxysilane.

5 27. The method of claim 26, wherein the Cu:TEOS removal rate is at least about 1:2.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inte...al Application No PCT/US 02/00205
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 H01L21/00 C09G1/02 C09K3/14 H01L21/321 B24B37/04		
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) IPC 7 C09G C09K H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	<p>WO 01 04226 A (CABOT MICROELECTRONICS CORP) 18 January 2001 (2001-01-18)</p> <p>page 2, line 17 -page 3, line 13 page 6, line 6 - line 24 page 10, line 8 - line 12 page 10, line 28 -page 11, line 6 example 4</p> <p>---</p> <p>---</p>	1-3, 5-10,13, 14,16-27
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents:		
<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>*U* 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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed</p>		
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		
<p>*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</p> <p>*V* 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</p>		
G document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report	
24 June 2002	08/07/2002	
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer	
European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-0016	Matthijssen, J-J	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inter nal Application No PCT/US 02/00205
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 49723 A (WOOD THOMAS E ;HARDY L CHARLES (US); KAIKAI DAVID A (US); KRANZ H) 5 November 1998 (1998-11-05) page 3, line 11 – line 29 page 4, line 5 – line 8 page 5, line 30 –page 6, line 2 page 6, line 19 –page 7, line 2 page 21, line 20 – line 22 page 25, line 1 – line 4 page 31, line 11 – line 16 table 1 -----	1,3,5-8, 10-12, 16-18

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family membersInternational Application No
PCT/US 02/00205

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0104226	A	18-01-2001	AU EP WO	5785700 A 1200532 A1 0104226 A2	30-01-2001 02-05-2002 18-01-2001
WO 9849723	A	05-11-1998	AU BR CN EP JP WO	734883 B2 9809311 A 1254441 T 1016133 A1 2001523395 T 9849723 A1	21-06-2001 24-11-1998 04-07-2000 24-05-2000 05-07-2000 20-11-2001 05-11-1998

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P,L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 チョウ, ホーマー

アメリカ合衆国, イリノイ 60195, ホフマン エステイツ, ウエスト コットンウッド ト
レイル 1800

(72)発明者 ホーキンズ, ジョセフ ディー.

アメリカ合衆国, イリノイ 60504, オーロラ, フェアファックス コート ウエスト 35
00

(72)発明者 ツォウ, レンジー

アメリカ合衆国, イリノイ 60504, オーロラ, ウォルコット ロード 2181

F ターム(参考) 3C058 AA07 CB01 CB03 CB10 DA02 DA13 DA17