(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3556978号
(P3556978)
(45)発行日　平成16年8月25日(2004.8.25)　(24)登録日　平成16年5月21日(2004.5.21)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C23F 1/18	C23F 1/18	
B24B 37/00	B24B 37/00	H
C09K 13/06	C09K 13/06	101
C23F 1/34	C23F 1/34	
H01L 21/304	H01L 21/304	647

請求項の数 7　(全 22 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平6-263613
(22)出願日　平成6年10月27日(1994.10.27)
(65)公開番号　特開平7-233485
(43)公開日　平成7年9月5日(1995.9.5)
審査請求日　平成11年9月10日(1999.9.10)
審判番号　不服2002-19418(P2002-19418/J1)
審判請求日　平成14年10月3日(2002.10.3)
(31)優先権主張番号　特願平5-313406
(32)優先日　平成5年12月14日(1993.12.14)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000003078
株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目１番１号
(74)代理人　100058479
弁理士　鈴江　武彦
(72)発明者　平林　英明
神奈川県横浜市磯子区新磯子町３３番地
株式会社東芝生産技術研究所内
(72)発明者　樋口　勝敏
神奈川県横浜市磯子区新磯子町３３番地
株式会社東芝生産技術研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】銅系金属の研磨方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
銅膜または銅合金膜が成膜された基板を基板ホルダに保持し、この基板の銅膜または銅合金膜をターンテーブルに設けられた研磨パッドに押圧し、前記ターンテーブルおよび前記基板ホルダを回転するとともに、前記研磨パッドと前記基板の銅膜または銅合金膜との間に研磨液を供給する銅系金属の研磨方法であって、
前記研磨液は、前記銅膜または銅合金膜と反応して前記銅膜または銅合金膜の表面に銅の水和物を生成する酸化剤とこの銅の水和物と反応して前記銅膜または銅合金膜の表面に錯体を形成するアミノ酢酸と水を含み、かつ前記アミノ酢酸と前記酸化剤の含有比率が重量割合で前記アミノ酢酸１に対して前記酸化剤が２０以上であること特徴とする銅系金属の研磨方法。
【請求項２】
前記酸化剤は、過酸化水素であることを特徴とする請求項１記載の銅系金属の研磨方法。
【請求項３】
前記アミノ酢酸は、前記研磨液中に０．０１～１０重量％の量で含有されていることを特徴とする請求項１ないし２いずれか記載の銅系金属の研磨方法。
【請求項４】
前記研磨液は、さらに研磨砥粒が含有されることを特徴とする請求項１ないし３いずれか記載の銅系金属の研磨方法。
【請求項５】

前記研磨砥粒は、シリカ、ジルコニア、酸化セリウムおよびアルミナ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４記載の銅系金属の研磨方法。
【請求項６】
前記研磨砥粒は、前記研磨液中に１～１４重量％の量で含有されることを特徴とする請求項４記載の銅系金属の研磨方法。
【請求項７】
前記研磨液は、さらにｐＨを９～１４に調節するためのアルカリ剤が含有されることを特徴とする請求項１ないし６いずれか記載の銅系金属の研磨方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、銅系金属の研磨方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
Ｊ．Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，ＶｏＬ．１３８．Ｎｏ１１，３４６０（１９９１）、ＶＭＩＣ Ｃｏｎｆｅｒｅｎｃｅ，ＩＳＭＩＣ－１０１／９２／０１５６（１９９２）またはＶＭＩＣ Ｃｏｎｆｅｒｅｎｃｅ，ＩＳＭＩＣ－１０２／９３／０２０５（１９９３）には、アミン系コロイダルシリカのスラリーまたは$K_3Fe(CN)_6$、$K_4(CN)_6$、$Co(NO_3)_2$が添加されたスラリーからなるＣｕ膜またはＣｕ合金膜の研磨液が開示されている。
【０００３】
しかしながら、前記研磨液は浸漬時と研磨時との間でＣｕ膜の溶解速度に差がないため、次のような問題がある。
半導体装置の製造工程の一つである配線層形成においては、表面の段差を解消する目的でエッチバック技術が採用されている。このエッチバック技術は、半導体基板上の絶縁膜に溝を形成し、前記溝を含む前記絶縁膜上にＣｕ膜を堆積し、前記Ｃｕ膜を研磨液を用いて研磨処理し、前記溝内のみにＣｕ膜を残存させて埋め込み配線層を形成する方法である。このようなエッチバック工程後において、前記溝内のＣｕ配線層は研磨液に接触されるため、浸漬時と研磨時との間でＣｕ膜のエッチング速度に差がない前述した組成の研磨液を使用すると、前記Ｃｕ配線層はさらに前記研磨液によりエッチングされる。その結果、前記溝内のＣｕ配線層の表面位置が前記絶縁膜の表面より低くなるため、前記絶縁膜の表面と面一の配線層の形成が困難になり、平坦性が損なわれる。また、形成された埋め込みＣｕ配線層は、絶縁膜の表面と面一に埋め込まれたＣｕ配線層に比べて抵抗値が高くなる。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、銅（Ｃｕ）膜または銅合金（Ｃｕ合金）膜の浸漬時において前記Ｃｕ膜等を殆どエッチングせず、かつ研磨処理時に前記Ｃｕ膜またはＣｕ合金膜を溶解して浸漬時と研磨処理時との間で数倍ないし数十倍のエッチング速度差を示す銅系金属の研磨方法を提供しようとするものである。
【０００７】
【課題を解決するための手段および作用】
本発明に係わる銅系金属の研磨方法は、銅膜または銅合金膜が成膜された基板を基板ホルダに保持し、この基板の銅膜または銅合金膜をターンテーブルに設けられた研磨パッドに押圧し、前記ターンテーブルおよび前記基板ホルダを回転するとともに、前記研磨パッドと前記基板の銅膜または銅合金膜との間に研磨液を供給する銅系金属の研磨方法であって、
前記研磨液は、前記銅膜または銅合金膜と反応して前記銅膜または銅合金膜の表面に銅の水和物を生成する酸化剤とこの銅の水和物と反応して前記銅膜または銅合金膜の表面に錯体を形成するアミノ酢酸と水を含み、かつ前記アミノ酢酸と酸化剤の含有比率が重量割合で前記アミノ酢酸１に対して前記酸化剤を２０以上であること特徴とするものである。

このような研磨方法によれば、前記基板に成膜されたＣｕ膜またはＣｕ合金膜の浸漬時において前記酸化剤の酸化作用により前記Ｃｕ膜またはＣｕ合金膜の表面にエッチングバリアとして機能する酸化層を形成し、また前記ターンテーブルの研磨パッドに前記基板ホルダにより前記基板の銅膜または銅合金膜を押圧し、前記ターンテーブルおよび前記基板ホルダを回転させるＣｕ膜またはＣｕ合金膜の研磨時おいて前記酸化層を機械的に除去して露出したＣｕ膜またはＣｕ合金膜を前記アミノ酢酸でエッチングする。このため、Ｃｕ膜またはＣｕ合金膜は研磨液に浸漬されている時は前記酸化層によりエッチングが抑制ないし防止され、研磨時に露出したＣｕ膜またはＣｕ合金膜が物理的な研磨と研磨液中のアミノ酢酸によるエッチングが進行する。その結果、浸漬時と研磨時との間のＣｕ膜またはＣｕ合金膜のエッチング速度差を十分大きく取ることが可能になる。

【０００８】

前記酸化剤としては、例えば過酸化水素（H_2O_2）、次亜塩素酸ソーダ（ＮａＣｌＯ）等を用いることができる。

前記研磨液は、前記有機酸が０．０１～１０重量％含有し、かつ重量割合で前記有機酸１に対して前記酸化剤を２０以上にすることが好ましい。このように研磨液中の有機酸の含有量および有機酸と酸化剤の含有比率を規定したのは、次のような理由によるものである。

【０００９】

前記有機酸の含有量を０．０１重量％未満にすると、研磨時のＣｕまたはＣｕ合金のポリシング速度（主に化学的溶解速度）が低下する恐れがある。一方、前記有機酸の含有量が１０重量％を越えると研磨液中に浸漬した時にＣｕまたはＣｕ合金のエッチングが過度に進行して浸漬時と研磨時との間のエッチング速度差が近似する恐れがある。より好ましい前記有機酸の含有量は、０．０１～１重量％である。

【００１０】

重量割合で有機酸１に対して酸化剤を２０未満にすると、ＣｕまたはＣｕ合金の浸漬時と研磨時との間で十分なエッチング速度差を取れなくなる恐がある。前記研磨液中の有機酸と酸化剤の含有比率は、重量割合で有機酸１に対して酸化剤を４０以上、さらに好ましくは１００以上にすることが望ましい。

【００１１】

前記有機酸に対する前記酸化剤の上限比率は、酸化剤の含有量から規定することが望ましく、例えば前記酸化剤の含有量を３０重量％にすることが好ましい。前記酸化剤の含有量が３０重量％を越えると、ＣｕまたはＣｕ合金の研磨時において露出した面に酸化層が直ぐに生成されてポリシング速度の低下を招く恐れがある。

【００１２】

なお、前記有機酸の含有量を前記範囲内の下限値（０．０１重量％）側にする場合には、前記有機酸と酸化剤の含有比率を重量割合で有機酸１に対して酸化剤を４０以上にすることが好ましい。

【００１３】

本発明に係わる研磨液は、前記有機酸および酸化剤の他にｐＨを９～１４に調節するアルカリ剤を含有することを許容する。このようなアルカリ剤としては、例えば水酸化カリウム、キノリンが好適である。

【００１４】

本発明に係わる研磨液は、前記有機酸および酸化剤の他にシリカ粒子、アルミナ粒子、酸化セリウム粒子、ジルコニア粒子等の研磨砥粒を添加することを許容する。これらの研磨砥粒は、２種以上の混合物の形態で用いてもよい。

【００１５】

前記研磨砥粒は、０．０２～０．１μｍの平均粒径を有することが好ましい。前記研磨砥粒は、１～１４重量％添加されることが好ましい。前記研磨砥粒の添加量を１重量％未満にすると、その効果を十分に達成することが困難になる。一方、前記研磨砥粒の添加量が１４重量％を越えると、研磨液の粘度等が高くなって取扱い難くなる。より好ましい研磨

砥粒の添加量は、３～１０重量％の範囲である。

【００１６】

本発明に係わる銅系金属用研磨液により例えば基板上に成膜されたＣｕ膜またはＣｕ合金膜を研磨するには、図１に示すポリシング装置が用いられる。すなわち、ターンテーブル１上には例えば布から作られた研磨パッド２が被覆されている。研磨液を供給するための供給管３は、前記研磨パッド２の上方に配置されている。上面に支持軸４を有する基板ホルダ５は、研磨パッド２の上方に上下動自在でかつ回転自在に配置されている。このようなポリシング装置において、前記ホルダ５により基板６をその研磨面（例えばＣｕ膜）が前記パッド２に対向するように保持し、前記供給管３から前述した組成の研摩液７を供給しながら、前記支持軸４により前記基板６を前記研磨パッド２に向けて所望の加重を与え、さらに前記ホルド５および前記ターンテーブル１を互いに反対方向に回転させることにより前記基板上のＣｕ膜が研磨される。

【００１７】

以上説明した本発明に係わる銅系金属の研磨方法は、ＣｕまたはＣｕ合金の浸漬時において前記Ｃｕ等を殆どエッチングせず（好ましくは１００ｎｍ／ｍｉｎ以下のエッチング速度）、かつ浸漬時と研磨時との間で数倍ないし数十倍のエッチング速度差を示す。

【００１８】

すなわち、前記研磨液の一成分である有機酸（例えばアミノ酢酸）は、下記反応式に示すようにＣｕの水和物と反応して錯体を生成する性質を有する。

$$Cu(H_2O)_4^{2+} + 2H_2NCH_2COOH \rightarrow Cu(H_2NCH_2COOH)_2 + 4H_2O + 2H^+$$

Ｃｕは、前記アミノ酢酸と水との混合液とは反応しない。このような反応系において、酸化剤（例えば過酸化水素）を添加することにより前記反応式の矢印に示す方向に反応が進み、Ｃｕのエッチングなされる。

【００１９】

図２は、アミノ酢酸、過酸化水素および水からなる研磨液においてアミノ酢酸の含有量を０．１重量％と一定とし、過酸化水素の含有量を変化させた時の基板上に成膜されたＣｕ膜の浸漬時のエッチング速度および研磨処理時のポリシング速度をプロットしたものである。なお、研磨処理は前述した図１に示すポリシング装置を用いて行われる。即ち、基板ホルダ５にＣｕ膜が成膜された基板をそのＣｕ膜が例えばローデル・ニッタ社製商品名；ＳＵＢＡ８００からなる研磨パッド２側に対向するように逆さにして保持し、支持軸４により前記基板を研磨パッド２に４００ｇ／ｃｍ^2 の加重を与え、さらにターンテーブル１および前記ホルダ５をそれぞれ１００ｒｐｍの速度で互いに反対方向に回転させながら、研磨液を供給管３から１２．５ｍｌ／分の速度で前記研磨パッド２に供給することによって研磨処理を行った。

【００２０】

図２から明らかなようにＣｕ膜の浸漬時において、過酸化水素を添加しない研磨液を用いた場合にはＣｕ膜のエッチングは全く起きないが、過酸化水素を少量含有させるとＣｕ膜が急激にエッチングされることがわかる。これは、研磨液中の過酸化水素によりＣｕの水和物が生成し、これにアミノ酢酸が反応して錯体を生成してＣｕがエッチングされるためである。また、前記過酸化水素の含有量をさらに多くするとＣｕ膜のエッチング速度が遅くなり、過酸化水素の含有量が５重量％になるとエッチング速度が零になることがわかる。これは、過酸化水素の含有量を多くするとＣｕ膜の表面に前記研磨液によるエッチングを妨げる酸化層が生成するためであると考えられる。

【００２１】

事実、図３の（Ａ）に示すように基板１１上に凹凸を有するＣｕ膜１２を形成し、この基板１１を図２に示すエッチング速度が遅くなった組成の研磨液（アミノ酢酸０．１重量％、過酸化水素１３重量％含有）に３分間浸漬すると、図３の（Ｂ）に示すようにＣｕ膜１２表面に酸化層１３が生成される。また、前記研磨液に前記基板を浸漬した後、Ｃｕ膜表面をＸＰＳ（Ｘ－ｒａｙ　ｐｈｏｔｏｅｌｅｃｔｒｏｎ　ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）で

分析すると、図４の実線に示すスペクトルが現れることからも、酸化層が生成されていることが確認された。なお、図４の点線はＣｕ膜を基板に成膜した直後の加工前のスペクトルを示す。

【００２２】

図１に示すポリシング装置およびアミノ酢酸０．１重量％、過酸化水素１３重量％を含有する研磨液を用いて前述した研磨処理を行うと、図２に示すようにＣｕ膜のポリシング速度は浸漬時に比べて約１０ｎｍ／分の差が生じることが確認された。このような研磨処理によるＣｕ膜のポリシング速度の上昇は、図３の（Ｂ）に示す酸化層１３が表面に形成されたＣｕ膜１２を前記研磨液が存在する研磨パッドで研磨すると、図３の（Ｃ）に示すようにＣｕ膜１２の凸部に対応する酸化層１３が前記パッドにより機械的な研磨されて純Ｃｕが表面に露出し、研磨液中のアミノ酢酸および過酸化水素の作用により化学的研磨が急激になされてためである。つまり、研磨処理工程ではＣｕ膜の研磨面に常に純Ｃｕが露出して研磨液中のアミノ酢酸および過酸化水素による化学的エッチングがなされるためである。事実、研磨処理直後のＣｕ膜表面をＸＰＳで分析すると、図４の一点鎖線に示すスペクトルが現れ、Ｃｕが露出していることが確認された。

【００２３】

また、図５はアミノ酢酸、過酸化水素および水からなる研磨液においてアミノ酢酸の含有量を０．９重量％と一定とし、過酸化水素の含有量を変化させた時の基板上に成膜されたＣｕ膜の浸漬時のエッチング速度および研磨処理時のポリシング速度をプロットしたものである。なお、研磨処理は図１に示すポリシング装置を用いて前述したのと同様な手順により行った。図５から明らかなようにＣｕ膜の浸漬時において、過酸化水素を添加しない研磨液を用いた場合にはＣｕ膜のエッチングは全く起きないが、過酸化水素を少量含有させるとＣｕ膜が急激にエッチングされることがわかる。また、前記過酸化水素の含有量をさらに多くするとＣｕ膜のエッチング速度が遅くなり、過酸化水素の含有量が約１８重量％になるとエッチング速度が零になることがわかる。これは、過酸化水素の含有量を多くするとＣｕ膜の表面に前記研磨液によるエッチングを妨げる酸化層が生成するためであると考えられる。このような研磨液において、過酸化水素が１５重量％含有するものを用いて前述したのと同様な方法によりＣｕ膜を研磨処理すると、約８５ｎｍ／分の速度でＣｕ膜がポリシングされ、浸漬時と研磨処理時との間に十分なエッチング速度差が生じる。ただし、浸漬時にＣｕ膜が確実にエッチングされない条件である過酸化水素が２０重量％含有する研磨液、つまりアミノ酢酸と過酸化水素の含有比率が重量割合でアミノ酢酸１に対して過酸化水素を約２０とした研磨液においてもＣｕ膜の研磨処理時のポリシング速度は約６０ｎｍ／分となる。したがって、このように過酸化水素の含有量を多くした研磨液を用いた場合でも浸漬時と研磨処理時との間で十分なエッチング速度差をとることができる。

【００２４】

さらに、図６は有機酸であるアミド硫酸、過酸化水素および水からなる研磨液においてアミド硫酸の含有量を０．８６重量％と一定とし、過酸化水素の含有量を変化させた時の基板上に成膜されたＣｕ膜の浸漬時のエッチング速度および研磨処理時のポリシング速度をプロットしたものである。なお、研磨処理は図１に示すポリシング装置を用いて前述したのと同様な手順により行った。図６から明らかなように過酸化水素を添加しない研磨液を用いた場合にはＣｕ膜のエッチングは全く起きないが、過酸化水素を少量含有させるとＣｕ膜が急激にエッチングされることがわかる。また、前記過酸化水素の含有量をさらに多くするとＣｕ膜のエッチング速度が遅くなり、過酸化水素の含有量が約２２重量％以上になるとエッチング速度が５０ｎｍ／分になることがわかる。これは、過酸化水素の含有量を多くするとＣｕ膜の表面に前記研磨液によるエッチングを妨げる酸化層が生成するためであると考えられる。このような研磨液において、過酸化水素が３０重量％含有するもの、つまりアミド硫酸と過酸化水素の含有比率が重量割合でアミノ酢酸１に対して過酸化水素を約３５とした研磨液を用いて前述したのと同様な方法でＣｕ膜を研磨処理すると、約９５０ｎｍ／分の速度でＣｕ膜がポリシングされ、浸漬時と研磨処理時とのエッチング速

度差が約１９倍と十分に大きくとれる。

【００２５】

したがって、本発明に係わる研磨液はＣｕまたはＣｕ合金の浸漬時においてＣｕまたはＣｕ合金を殆どエッチングせず、かつ浸漬時と研磨時との間で数倍ないし数十倍のエッチング速度差を示す。このため、研磨処理工程において研磨液の供給タイミング等によりＣｕのエッチング量が変動する等の問題を回避でき、その操作を簡便に行うことができる。また、前記ポリシング装置による前記基板上のＣｕ膜の研磨の終了後において、前記Ｃｕ膜は研磨液に接触されると前述したように過酸化水素によりＣｕ膜に酸化層が形成されるため、研磨処理後においてもＣｕ膜がさらにエッチングされる、いわゆるオーバーエッチングを阻止することができる。さらに、図３の（Ｃ）に示すように凹凸を有するＣｕ膜１２は研磨工程において側面からのエッチングがなされず、前記研磨パッドと当接する凸部表面から順次エッチングすることができるため、後述するエッチバック技術に極めて好適である。

【００２６】

本発明に係わる研磨液において、水酸化カリウムのようなアルカリ剤を加えてｐＨを９～１４に調節することにより前記研磨液にＣｕまたはＣｕ合金を浸漬した際、ＣｕまたはＣｕ合金の表面に前記研磨液に対してエッチングバリア性の優れた酸化層を生成できる。また、ＣｕまたはＣｕ合金の表面に生成される酸化層の厚さを制御することができる。図７は、例えばアミノ酢酸０．９重量％、過酸化水素１２重量％を含み、水酸化カリウムを添加してｐＨを８．５～１１に調節した研磨液に基板上に成膜されたＣｕ膜を浸漬した時の前記Ｃｕ膜表面に生成された酸化層の厚さ変化を示す特性図である。この図７に示すようにｐＨが高くなるに伴ってＣｕ膜表面に生成される酸化層の厚さが厚くなる。

【００２７】

このようなｐＨを９～１４に調節された研磨液は、ＣｕまたはＣｕ合金の浸漬時にエッチングバリア性の高い酸化層を前記ＣｕまたはＣｕ合金の表面に生成させることができる。このため、前記研磨液中のアミノ酢酸のような有機酸の含有量を大きくしてもＣｕまたはＣｕ合金の浸漬時においてＣｕ等を殆どエッチングせず、一方、研磨時においては前記有機酸の含有量の増加によりＣｕまたはＣｕ合金のポリシング速度を高めることができる。したがって、アルカリ剤を添加しない場合に比べて浸漬時と研磨時との間でエッチング速度差を大きくすることができ、結果的にはＣｕまたはＣｕ合金の研磨処理時間を短縮することができる。

【００２８】

本発明に係わる研磨液において、シリカ粒子のような研磨砥粒を添加することによって前記研磨砥粒が未添加の研磨液に比べてＣｕまたはＣｕ合金の研磨時のポリシング速度を向上できる。例えば、アミノ酢酸０．１重量％、過酸化水素１３重量％を含有する水溶液に平均粒径３０ｎｍのシリカ粒子、平均粒径７４０ｎｍのアルミナ粒子、平均粒径１３００ｎｍの酸化セリウム粒子および平均粒径１１００ｎｍのジルコニア粒子をそれぞれ約９重量％添加して研磨液を調製した。これらの研磨液を図１に示すポリシング装置を用いて前述したのと同様な手順により基板に成膜された凹凸を有するＣｕ膜の研磨処理を行った。各研磨液によるＣｕ膜ポリシング速度を下記表１に示す。なお、下記表１には研磨砥粒が添加されないアミノ酢酸０．１重量％、過酸化水素１３重量％を含有する研磨液を用いた場合のＣｕ膜のポリシング速度を併記した。

【００２９】

【表１】

砥粒の種類	Ｃｕ膜の研磨速度（ｎｍ／ｍｉｎ）
シリカ粒子	３５．３
アルミナ粒子	９８．５
酸化セリウム粒子	３１．１
ジルコニア粒子	２２．１
無添加	１０．０

【００３０】
前記表１から明らかなように研磨砥粒が添加された研磨液では、研磨砥粒が添加されない研磨液に比べてＣｕ膜の研磨速度を向上できることがわかる。また、研磨砥粒の種類を変えることによってＣｕ膜のポリシング速度を制御できることがわかる。
【００３１】
また、前記シリカ粒子およびアルミナ粒子をそれぞれ砥粒として添加された研磨液を図１に示すポリシング装置を用いて前述したのと同様な手順により基板に成膜されたSiO_2膜、Si_3N_4膜およびボロン添加ガラス膜（ＢＰＳＧ膜）の研磨処理をそれぞれ行った。各研磨液による各種絶縁膜のポリシング速度を下記表２に示す。なお、表２中の括弧内の値は（同種の研磨液でのＣｕ膜のポリシング速度／各絶縁膜のポリシング速度）から求めた速度比である。後述する半導体装置の製造時において絶縁膜の溝等に埋め込みＣｕ配線層を研磨処理により形成する際、前記速度比が大きい程、Ｃｕの選択ポリシング性を向上することが可能になる。つまり、下地の絶縁膜の膜減りを抑制できる。
【００３２】
【表２】

砥粒の種類	絶縁膜のポリシング速度（ｎｍ／ｍｉｎ）		
	SiO_2膜	Si_3N_4膜	ＢＰＳＧ膜
シリカ粒子	1 (35.3)	0.4 (88.3)	4.7 (7.5)
アルミナ粒子	7.7 (12.8)	3.5 (28.1)	41.2 (2.39)

【００３３】
さらに、シリカ粒子のような研磨砥粒が添加された研磨液はＣｕ膜またはＣｕ合金膜の割れや微細な傷を生じることなく良好にポリシングすることができる。これは、図１に示すポリシング装置を用いた研磨工程においてＣｕ膜の研磨面と前記研磨パッドとの間の摩擦力を前記砥粒により緩和でき、Ｃｕ膜への衝撃力を低減して割れ等を防止することができるためである。
【００３４】
したがって、シリカ粒子のような研磨砥粒が添加された研磨液は研磨砥粒が添加されない研磨液に比べてＣｕまたはＣｕ合金のポリシング速度を向上できると共に研磨処理時におけるＣｕまたはＣｕ合金表面への損傷を抑制できる。

【００３５】
なお、有機酸がアミド硫酸で、シリカ粒子のような研磨砥粒を含む研磨液においても前記研磨砥粒が添加されない研磨液に比べてＣｕまたはＣｕ合金のポリシング速度を向上できると共に研磨処理時におけるＣｕまたはＣｕ合金表面への損傷を抑制できる。
【００３６】
本発明に係わる半導体装置の製造方法は、半導体基板上の絶縁膜に配線層の形状に相当する溝および開口部から選ばれる少なくとも１つの部材を形成する工程と、
前記部材を含む前記絶縁膜上に銅または銅合金からなる配線材料膜を形成する工程と、
銅と反応して錯体を形成する少なくとも１種の有機酸と酸化剤と水とを含有する研磨液を用いて前記配線材料膜を前記絶縁膜の表面が露出するまで研磨処理することにより前記絶縁膜に埋め込み配線層を形成する工程と
を具備したことを特徴とするものである。
本発明に係わる別の半導体装置の製造方法は、半導体基板上の絶縁膜に配線層の形状に相当する溝および開口部から選ばれる少なくとも１つの部材を形成する工程と、
前記部材を含む前記絶縁膜上に銅または銅合金からなる配線材料膜を形成する工程と、
アミド硫酸と酸化剤と研磨砥粒と水とを含有する研磨液を用いて前記配線材料膜を研磨処理することにより前記絶縁膜に埋め込み配線層を形成する工程と
を具備したことを特徴とするものである。
【００３７】
前記絶縁膜としては、例えばシリコン酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン酸化膜とこの上に積層されたシリコン窒化膜の２層膜、ボロン添加ガラス膜（ＢＰＳＧ膜）、リン添加ガラス膜（ＰＳＧ膜）等を用いることができる。
【００３８】
前記Ｃｕ合金としては、例えばＣｕ－Ｓｉ合金、Ｃｕ－Ａｌ合金、Ｃｕ－Ｓｉ－Ａｌ合金、Ｃｕ－Ａｇ合金等を用いることができる。
前記ＣｕまたはＣｕ合金からなる配線材料膜は、スパッタ蒸着、真空蒸着等により堆積される。
【００３９】
前記研磨液中の有機酸の含有量、およびそれら有機酸および酸化剤の含有比率は、前述した銅系金属用研磨液と同様な範囲にすることが好ましい。
前記研磨液は、前記有機酸および酸化剤の他にｐＨを９～１４に調節するアルカリ剤を含有することを許容する。このようなアルカリ剤としては、例えば水酸化カリウム、キノリンが好適である。
【００４０】
前記研磨液は、前記有機酸および酸化剤の他にシリカ粒子、アルミナ粒子、酸化セリウム粒子、ジルコニア粒子等の研磨砥粒を含有することを許容する。これらの研磨砥粒の平均粒径および添加量は前述した銅系金属用研磨液で説明したのと同様な範囲にすることが好ましい。
【００４１】
前記研磨液による研磨処理は、例えば前述した図１に示すポリシング装置が用いて行われる。
図１に示すポリシング装置を用いる研磨処理において、基板ホルダで保持された基板を前記研磨パッドに与える加重は研磨液の組成により適宜選定される。例えば、有機酸、酸化剤および水からなる組成の研磨液では前記加重を２００～２０００ｇ／ｃｍ^2　にすることが好ましい。さらにシリカ粒子のような研磨砥粒を含む組成の研磨液では、前記加重を１５０～１０００ｇ／ｃｍ^2　にすることが好ましい。
【００４２】
本発明に係わる半導体装置の製造において、前記半導体基板上の前記溝および／または開口部を含む前記絶縁膜には前記配線材料膜を堆積する前にバリア層を形成することを許容する。このようなバリア層を前記溝および／または開口部を含む前記絶縁膜に形成するこ

とによって、Ｃｕのような配線材料膜の堆積、エッチバックにより前記バリア層で囲まれた埋め込み配線層を形成することが可能になる。その結果、配線材料であるＣｕの拡散による半導体基板の汚染を防止できる。

【００４３】

前記バリア層は、例えばＴｉＮ、Ｔｉ、Ｎｂ、ＷまたはＣｕＴａ合金からなる。このようなバリア層は、１５～５０ｎｍの厚さを有することが好ましい。

本発明に係わる半導体装置の製造において、前述した図１に示すポリシング装置の前記テーブルの回転トルクの変化、研磨パッドの温度変化、または研磨パッドに供給される前記研磨液のｐＨ変化、に基づいて前記研磨処理の終点を検出することを許容する。また、前述した図１に示すポリシング装置のホルダの回転トルクの変化に基づいて前記研磨処理の終点を検出することを許容する。このような方法によれば、研磨処理の終点を簡単に検出できる。その結果、この終点検出を利用することにより前記絶縁膜にその表面と面一の埋め込み配線層を確実に形成することができる。

【００４４】

以上説明した本発明に係わる半導体装置の製造方法は、半導体基板上の絶縁膜に配線層に相当する溝および／または開口部を形成し、前記溝および／または開口部を含む前記絶縁膜上にＣｕまたはＣｕ合金からなる配線材料膜を堆積し、さらにアミノ酢酸およびアミド硫酸から選ばれる少なくとも１種の有機酸と酸化剤と水とを含有する研磨液および例えば前述した図１に示すポリシング装置を用いて前記配線材料膜を前記絶縁膜の表面が露出するまで研磨する。前記研磨液は、既述したようにＣｕ膜またはＣｕ合金膜の浸漬時において前記Ｃｕ膜またはＣｕ合金膜を殆どエッチングせず、かつ浸漬時と研磨時との間で数倍ないし数十倍のエッチング速度差を示す。その結果、前記研磨工程において前記配線材料膜はその表面から順次ポリシングされる、いわゆるエッチバックがなされるため、前記絶縁膜の溝および／または開口部にＣｕまたはＣｕ合金からなる埋め込み配線層を前記絶縁膜表面と面一に形成できる。また、エッチバック工程後の前記配線層は前記研磨液と接触されるが、前記配線層の露出表面には酸化層が形成されるため前記酸化層により前記配線層がエッチングされるのを回避できる。したがって、高精度の埋め込み配線層を有すると共に、表面が平坦な構造を有する半導体装置を製造することができる。

【００４５】

また、水酸化カリウムのようなアルカリ剤により研磨液のｐＨを９～１４に調節することによって、前記研磨液に含有されるアミノ酢酸のような有機酸の量を多くしてもエッチバック工程後の前記配線層のエッチングをその表面に形成されたエッチングバリア性の高い酸化膜により防止できる。しかも、研磨液中の有機酸の含有量を高めることによって、前記配線材料膜のポリシング速度を高めることができ、結果的にはエッチバック時間を短縮できる。

【００４６】

さらに、シリカ粒子のような研磨砥粒が添加された研磨液を用いることによって前記配線材料層のポリシング速度を向上できるため、エッチバック時間を短縮できる。しかも、前記エッチバック工程において配線材料膜の割れや傷の発生を抑制できるため、信頼性の高い埋め込み配線層を前記絶縁膜の溝および／または開口部に形成することができる。

【００４７】

本発明に係わるさらに別の半導体装置の製造方法は、半導体基板上の絶縁膜に配線層の形状に相当する溝および開口部から選ばれる少なくとも１つの部材を形成する工程と、

前記部材を含む前記絶縁膜上に銅または銅合金からなる配線材料膜を形成する工程と、

銅と反応して錯体を形成する少なくとも１種の有機酸と酸化剤と水とを含有する研磨液を用いて前記配線材料膜を前記絶縁膜の表面が露出するまで研磨処理することにより前記絶縁膜に埋め込み配線層を形成する工程と、

前記配線層を含む前記絶縁膜表面を溶存オゾン水溶液で処理し、さらに希フッ酸水溶液で処理する工程と

を具備したことを特徴とするものである。

本発明に係わるさらに別の半導体装置の製造方法は、半導体基板上の絶縁膜に配線層の形状に相当する溝および開口部から選ばれる少なくとも１つの部材を形成する工程と、
前記部材を含む前記絶縁膜上に銅または銅合金からなる配線材料膜を形成する工程と、
アミド硫酸と酸化剤と研磨砥粒と水とを含有する研磨液を用いて前記配線材料膜を研磨処理することにより前記絶縁膜に埋め込み配線層を形成する工程と、
前記配線層を含む前記絶縁膜表面を溶存オゾン水溶液で処理し、さらに希フッ酸水溶液で処理する工程と
を具備したことを特徴とするものである。
本発明に係わるさらに別の半導体装置の製造方法は、半導体基板上の絶縁膜に配線層の形状に相当する溝および開口部から選ばれる少なくとも１つの部材を形成する工程と、
前記部材を含む前記絶縁膜上にバリア層を形成する工程と、
前記部材を含む前記バリア層上に銅または銅合金からなる配線材料膜を形成する工程と、
銅と反応して錯体を形成する少なくとも１種の有機酸と酸化剤と水とを含有する研磨液を用いて前記配線材料膜を前記絶縁膜上の前記バリア層表面が露出するまで研磨処理する工程と
を具備したことを特徴とするものである。

【００４８】
前記絶縁膜としては、例えばシリコン酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン酸化膜とこの上に積層されたシリコン窒化膜の２層膜、ボロン添加ガラス膜（ＢＰＳＧ膜）、リン添加ガラス膜（ＰＳＧ膜）等を用いることができる。

【００４９】
前記Ｃｕ合金としては、例えばＣｕ－Ｓｉ合金、Ｃｕ－Ａｌ合金、Ｃｕ－Ｓｉ－Ａｌ合金、Ｃｕ－Ａｇ合金等を用いることができる。
前記ＣｕまたはＣｕ合金からなる配線材料膜は、スパッタ蒸着、真空蒸着等により堆積される。

【００５０】
前記研磨液中の有機酸の含有量およびそれら有機酸および酸化剤の含有比率は、前述した銅系金属用研磨液と同様な範囲にすることが好ましい。
前記研磨液は、前記有機酸および酸化剤の他にｐＨを９～１４に調節するアルカリ剤を含有することを許容する。このようなアルカリ剤としては、例えば水酸化カリウム、キノリンが好適である。

【００５１】
前記研磨液は、前記有機酸および酸化剤の他にシリカ粒子、アルミナ粒子、酸化セリウム粒子、ジルコニア粒子等の研磨砥粒を含有することを許容する。これらの研磨砥粒の平均粒径および添加量は前述した銅系金属用研磨液で説明したのと同様な範囲にすることが好ましい。

【００５２】
前記研磨液による研磨処理は、前述した図１に示すポリシング装置を用いて行われる。
図１に示すポリシング装置を用いた研磨処理において、基板ホルダで保持された基板を前記研磨パッドに与える加重は研磨液の組成により適宜選定される。例えば、有機酸、酸化剤および水からなる組成の研磨液では前記加重を２００～２０００ｇ／ｃｍ^2　にすることが好ましい。さらにシリカ粒子のような研磨砥粒を含む組成の研磨液では、前記加重を１５０～１０００ｇ／ｃｍ^2　にすることが好ましい。

【００５３】
本発明に係わる別の半導体装置の製造において、前記半導体基板上の前記溝および／または開口部を含む前記絶縁膜には前記配線材料膜を堆積する前にバリア層を形成することを許容する。このようなバリア層を前記溝および／または開口部を含む前記絶縁膜に形成することによって、Ｃｕのような配線材料膜の堆積、エッチバックにより前記バリア層で囲まれた埋め込み配線層を形成することが可能になる。その結果、配線材料であるＣｕの拡散による半導体基板の汚染を防止できる。

【００５４】
前記バリア層は、例えばＴｉＮ、Ｔｉ、Ｎｂ、ＷまたはＣｕＴａ合金からなる。このようなバリア層は、１５～５０ｎｍの厚さを有することが好ましい。
本発明に係わる別の半導体装置の製造において、前述した図１に示すポリシング装置の前記テーブルの回転トルクの変化、研磨パッドの温度変化、または研磨パッドに供給される前記研磨液のｐＨ変化、に基づいて前記研磨処理の終点を検出することを許容する。また、前述した図１に示すポリシング装置のホルダの回転トルクの変化に基づいて前記研磨処理の終点を検出することを許容する。このような方法によれば、研磨処理の終点を簡単に検出できる。その結果、前記終点検出を利用することにより前記絶縁膜にその表面と面一の埋め込み配線層を確実に形成することができる。

【００５５】
前記溶存オゾン水溶液は、オゾン濃度が０．１～２５ｐｐｍであることが好ましい。前記溶存オゾン水溶液のオゾン濃度を０．１ｐｐｍ未満にすると前記絶縁膜上に残留した配線材料であるＣｕまたはＣｕ合金を酸化物に変換したり、有機物等の汚染物を酸化分解したりすることが困難になる。より好ましい前記溶存オゾン水溶液のオゾン濃度は、５～２５ｐｐｍである。

【００５６】
前記希フッ酸水溶液は、フッ酸濃度が０．０５～２０％であることが好ましい。前記希フッ酸水溶液のフッ酸濃度を０．０５％未満にすると、前記溶存オゾン水溶液での処理により変換されたＣｕまたはＣｕ合金を酸化物を効果的に溶解除去することが困難になる。一方、前記希フッ酸水溶液のフッ酸濃度が２０％を越えると絶縁膜としてシリコン酸化膜を用いた場合にはその酸化膜をも溶解除去された膜減りを生じる恐れがある。より好ましい前記希フッ酸水溶液のフッ酸濃度は０．１～５％である。

【００５７】
以上説明した本発明に係わる別の半導体装置の製造方法は、半導体基板上の絶縁膜に配線層に相当する溝および／または開口部を形成し、前記溝および／または開口部を含む前記絶縁膜上にＣｕまたはＣｕ合金からなる配線材料膜を堆積し、さらにアミノ酢酸およびアミド硫酸から選ばれる少なくとも１種の有機酸と酸化剤と水とを含有する研磨液および例えば前述した図１に示すポリシング装置を用いて前記配線材料膜を前記絶縁膜の表面が露出するまで研磨する。前記研磨液は、既述したようにＣｕ膜またはＣｕ合金膜の浸漬時において前記Ｃｕ膜またはＣｕ合金膜を殆どエッチングせず、かつ浸漬時と研磨時との間で数倍ないし数十倍のエッチング速度差を示す。その結果、前記研磨工程において前記配線材料膜はその表面から順次ポリシングされる、いわゆるエッチバックがなされるため、前記絶縁膜の溝および／または開口部にＣｕまたはＣｕ合金からなる埋め込み配線層を前記絶縁膜表面と面一に形成できる。また、エッチバック工程後の前記配線層は前記研磨液と接触されるが、前記配線層の露出表面には酸化層が形成されるため前記酸化層により前記配線層がエッチングされるのを回避できる。

【００５８】
さらに、前記エッチバック工程後に前記配線層を含む前記絶縁膜表面を溶存オゾン水溶液で処理することにより前記絶縁膜上に残留した微細な配線材料、つまりＣｕまたはＣｕ合金を酸化物に変換したり、有機物等の汚染物質を酸化分解することができる。このような溶存オゾン水溶液での処理後に希フッ酸水溶液で処理することによって、前記絶縁膜上にＣｕまたはＣｕ合金の酸化物や前記汚染物質の酸化分解物を容易に溶解除去することができる。

【００５９】
したがって、高精度の埋め込み配線層を有すると共に、表面が平坦な構造を有し、さらに絶縁膜表面の有機物や残留配線材料が除去された清浄な表面を有する半導体装置を製造することができる。

【００６０】
また、水酸化カリウムのようなアルカリ剤により研磨液のｐＨを９～１４に調節すること

によって、前記研磨液に含有されるアミノ酢酸のような有機酸の量を多くしてもエッチバック工程後の前記配線層のエッチングをその表面に形成されたエッチングバリア性の高い酸化膜により防止できる。しかも、研磨液中の有機酸の含有量を高めることによって、前記配線材料膜のポリシング速度を高めることができ、結果的にはエッチバック時間を短縮できる。

【００６１】

さらに、シリカ粒子のような研磨砥粒が添加された研磨液を用いることによって前記配線材料層のポリシング速度を向上できるため、エッチバック時間を短縮できる。しかも、前記エッチバック工程において配線材料膜の割れや傷の発生を抑制できるため、信頼性の高い埋め込み配線層を前記絶縁膜の溝および／または開口部に形成することができる。

【００６２】

【実施例】

以下、本発明の好ましい実施例を詳細に説明する。

実施例１

まず、図８の（Ａ）に示すように表面に図示しないソース、ドレイン等の拡散層が形成されたシリコン基板２１上にＣＶＤ法により層間絶縁膜としての例えば厚さ１０００ｎｍのSiO_2　膜２２を堆積した後、前記SiO_2　膜２２にフォトエッチング技術により配線層に相当する形状を有する深さ５００ｎｍの複数の溝２３を形成した。つづいて、図８の（Ｂ）に示すように前記溝２３を含む前記SiO_2　膜２２上にスパッタ蒸着により厚さ１５ｎｍのＴｉＮからなるバリア層２４および厚さ６００ｎｍのＣｕ膜２５をこの順序で堆積した。

【００６３】

次いで、前述した図１に示すポリシング装置の基板ホルダ５に図８の（Ｂ）に示す基板２１を逆さにして保持し、前記ホルダ５の支持軸４により前記基板をターンテーブル１上のローデル・ニッタ社製商品名；ＳＵＢＡ８００からなる研磨パッド２に３００ｇ／ｃｍ^2　の加重を与え、前記ターンテーブル１およびホルダ５をそれぞれ１００ｐｐｍの速度で互いに反対方向に回転させながら、研磨液を供給管３から２０ｍｌ／分の速度で前記研磨パッド２に供給して前記基板２１に堆積したＣｕ膜２５およびバリア層２４を前記SiO_2　膜２２の表面が露出するまで研磨した。ここで、前記研磨液としてアミノ酢酸０．１重量％、過酸化水素１３．０重量％および平均粒径０．０４μｍのシリカ粉末８重量％を含む純水からなり、重量割合でアミノ酢酸１に対して過酸化水素が１３０であるものを用いた。前記研磨工程において、前記研磨液はＣｕ膜との接触時のエッチング速度が零であり、前記研磨パッドによる研磨時のポリシング速度が約７７ｎｍ／分で浸漬時に比べて十分に大きなエッチング速度差を示した。このため、研磨工程において図８の（Ｂ）に示す凸状のＣｕ膜２５は前記研磨パッドと機械的に接触する表面から優先的にポリシングされ、さらに露出したバリア層２４がポリシングされる、いわゆるエッチバックがなされた。その結果、図８の（Ｃ）に示すように前記溝２３内のみにバリア層２４が残存すると共に、前記バリア層２４で覆われた前記溝２３に前記SiO_2　膜２２表面と面一な埋め込みＣｕ配線層２６が形成された。また、前記ポリシング装置のホルダ５による前記研磨パッド２への加重を解除し、かつターンテーブル１およびホルダ５の回転の停止した後において、前記Ｃｕ配線層２６が前記研磨液に接触されてもエッチングが進行することがなかった。

【００６４】

また、前述した図１のポリシング装置によるポリシング工程（エッチバック工程）において研磨パッドから研磨液を逐次採取してｐＨ測定計によりｐＨの変化を測定した。研磨時間に対する研磨液のｐＨ変化を図９に示す。図９から明らかなように、ｐＨはホルダによる基板の加重後に一度下がり、再度上昇する。このｐＨが上昇する時、例えば加重開始後８分間経過した時、をエッチング終点とした。このような終点検出によりエッチバック時間を設定することによって、前記SiO_2　膜２２の溝２３に前記SiO_2　膜２２表面と面一な埋め込みＣｕ配線層２６を再現性よく形成することができた。

【００６５】
なお、前述した図１のポリシング装置によるポリシング工程（エッチバック工程）において温度センサにより前記研磨パッドの温度変化の測定、およびターンテーブルの駆動モータの電圧変化、をそれぞれ測定した。研磨時間に対する前記研磨パッドの温度変化を図１０に、研磨時間に対する前記駆動モータの電圧変化を図１１に、それぞれ示す。温度変化を示す図１０において、加重開始直後に研磨パッドの温度が上昇して一定の温度になり、再度温度が上昇する。この温度上昇が起こる時をエッチング終点とした。電圧変化を示す図１１において、加重開始直後にターンテーブルの駆動モータの電圧が上昇して一定の電圧になり、再度、電圧が上昇する。この電圧が上昇する時をエッチング終点とした。このような終点検出によりエッチバック時間を設定することによって、前述した研磨液のｐＨ測定の場合と同様に前記SiO_2膜２２の溝２３に前記SiO_2膜２２表面と面一な埋め込みＣｕ配線層２６を再現性よく形成することができた。

【００６６】
さらに、前記埋め込み配線層の形成後の基板をオゾン濃度０．００１％の溶存オゾン水溶液に３分間浸漬して処理した後、フッ酸濃度１０％の希フッ酸水溶液に９０秒間浸漬して処理した。図１２は、ＸＰＳで分析したスペクトル図であり、実線はＣｕ配線層形成直後の表面のスペクトル、点線は溶存オゾン水溶液で処理した後のＣｕ配線層表面のスペクトル、一点鎖線は希フッ酸処理後のＣｕ配線層表面のスペクトル、である。図１２から明らかなように配線形成後の基板を溶存オゾン水溶液に浸漬して処理すると、点線に示すスペクトルのように配線形成直後で見られた金属Ｃｕの信号はなくなり、Ｃｕ配線層表面が酸化物に変化したことがわかる。この後、希フッ酸水溶液で処理すると一点鎖線に示すスペクトルのように前記溶存オゾン水溶液の処理で見られたＣｕＯの信号がなくなり、純ＣｕがＣｕ配線層表面に露出したことがわかる。このように溶存オゾン水溶液で処理することによって、SiO_2膜２２等の表面に残留したアミノ酢酸のような有機物を分解できると共に、前記SiO_2膜２２に残留したＣｕを酸化物に変換できる。溶存オゾン水溶液の処理で生成された有機物の分解物およびＣｕの酸化物は、この後の希フッ酸水溶液の処理により除去できると共に、前記研磨液との接触によりＣｕ配線層２６表面に生成されたＣｕ酸化物層も除去することができる。その結果、SiO_2膜２２の表面を清浄化でき、さらにＣｕ配線層２６表面に純Ｃｕを露出することができる。

【００６７】
したがって、実施例１によれば前記SiO_2膜２２の溝２３内にその深さと同様な厚さを有する埋め込みＣｕ配線層２６を前記SiO_2膜２２表面と面一に形成することができ、配線層２６の形成後の基板２１表面を平坦化することがてきた。また、Ｃｕ配線層２６の形成後に溶存オゾン水溶液の処理、希フッ酸水溶液の処理を行うことによって、SiO_2膜２２表面の清浄化、研磨液の酸化により生成された抵抗成分となる酸化層の除去がなされるため、Ｃｕ本来の低抵抗性を持つ埋め込みＣｕ配線層を有し、かつ信頼性の高い半導体装置を製造することができる。

【００６８】
なお、前記実施例１において研磨液としてアミド硫酸０．８６重量％、過酸化水素水３０重量％、平均粒径０．０９μｍのシリカ粉末８重量％を含む純水からなるものを用いたところ、実施例１と同様、層間絶縁SiO_2膜の溝内に埋め込み配線層を前記絶縁SiO_2膜表面と面一に形成することができた。

【００６９】
実施例２
まず、図１３の（Ａ）に示すように表面に図示しないソース、ドレイン等の拡散層が形成されたシリコン基板２１上にＣＶＤ法により例えば厚さ８００ｎｍのSiO_2膜２２および厚さ２００ｎｍのSi_3N_4膜２７をこの順序で堆積して層間絶縁膜を形成した後、前記Si_3N_4膜２７および前記SiO_2膜２２にフォトエッチング技術により配線層に相当する形状を有する深さ５００ｎｍの複数の溝２３を形成した。つづいて、図１３の（Ｂ）に示すように前記溝２３を含む前記Si_3N_4膜２７上にスパッタ蒸

着により厚さ１５ｎｍのＴｉＮからなるバリア層２４および厚さ６００ｎｍのＣｕ膜２５をこの順序で堆積した。

【００７０】

次いで、前述した図１に示すポリシング装置の基板ホルダ５に図１３の（Ｂ）に示す基板２１を逆さにして保持し、前記ホルダ５の支持軸４により前記基板をローデル・ニッタ社製商品名；ＳＵＢＡ８００からなる研磨パッド２に３００ｇ／ｃｍ^2 の加重を与え、前記ターンテーブル１およびホルダ５をそれぞれ１００ｐｐｍの速度で互いに反対方向に回転させながら、研磨液を供給管３から２０ｍｌ／分の速度で前記研磨パッド２に供給して前記基板２１に堆積したＣｕ膜２５およびバリア層２４を前記Si_3N_4 膜２７の表面が露出するまで研磨した。ここで、前記研磨液としてアミノ酢酸０．１重量％、過酸化水素１３．０重量％および平均粒径０．０４μｍのシリカ粉末８重量％を含む純水からなり、重量割合でアミノ酢酸１に対して過酸化水素が１３０であるものを用いた。前記研磨工程において、前記研磨液はＣｕ膜との接触時のエッチング速度が零であり、前記研磨パッドによる研磨時のポリシング速度が約７７ｎｍ／分で浸漬時に比べて十分に大きなエッチング速度差を示した。このため、図１３の（Ｂ）に示す凸状のＣｕ膜２５は前記研磨パッドと機械的に接触する表面から優先的にポリシングされ、さらに露出したバリア層２４がポリシングされる、いわゆるエッチバックがなされた。

【００７１】

その結果、図１３の（Ｃ）に示すように前記溝２３内のみにバリア層２４が残存すると共に、前記バリア層２４で覆われた前記溝２３に前記Si_3N_4 膜２７表面と面一な埋め込みＣｕ配線層２６が形成された。また、前記ポリシング装置のホルダ５による前記研磨パッド２への加重を解除し、かつターンテーブル１およびホルダ５の回転の停止した後において、前記Ｃｕ配線層２６が前記研磨液に接触されてもエッチングが進行することがなかった。

【００７２】

さらに、前記シリカ粒子を研磨砥粒として含む研磨液を用いたポリシング工程において前記層間絶縁膜は表面側が優れた耐ポリシング性を有するSi_3N_4 膜２７で形成されているため、前記エッチバック工程での膜減りを抑制することができた。このため、良好な絶縁耐圧を有する層間絶縁膜を備えた半導体装置を製造することができた。

【００７３】

実施例３

まず、図１４の（Ａ）に示すように表面に図示しないソース、ドレイン等の拡散層が形成されたシリコン基板２１上にＣＶＤ法により層間絶縁膜としての例えば厚さ１０００ｎｍのSi_3N_4 膜２７を堆積した後、前記Si_3N_4 膜２７にフォトエッチング技術により配線層に相当する形状を有する深さ５００ｎｍの複数の溝２３を形成した。つづいて、図１４の（Ｂ）に示すように前記溝２３を含む前記Si_3N_4 膜２７上にスパッタ蒸着により厚さ６００ｎｍのＣｕ膜２５を堆積した。

【００７４】

次いで、前述した図１に示すポリシング装置の基板ホルダ５に図１４の（Ｂ）に示す基板２１を逆さにして保持し、前記ホルダ５の支持軸４により前記基板をローデル・ニッタ社製商品名；ＳＵＢＡ８００からなる研磨パッド２に４００ｇ／ｃｍ^2 の加重を与え、前記ターンテーブル１およびホルダ５をそれぞれ１００ｐｐｍの速度で互いに反対方向に回転させながら、研磨液を供給管３から２０ｍｌ／分の速度で前記研磨パッド２に供給して前記基板２１に堆積したＣｕ膜２５を前記Si_3N_4 膜２７の表面が露出するまで研磨した。ここで、前記研磨液としてアミノ酢酸０．９重量％、過酸化水素２２．０重量％および水酸化カリウム３．７重量％を含む純水からなり、重量割合でアミノ酢酸１に対して過酸化水素が約２４であるｐＨ１０．５のものを用いた。前記研磨工程において、前記研磨液はＣｕ膜との接触時のエッチング速度が零であり、前記研磨パッドによる研磨時のポリシング速度が約２２０ｎｍ／分で浸漬時に比べて十分に大きなエッチング速度差を示した。このため、図１４の（Ｂ）に示す凸状のＣｕ膜２５は前記研磨パッドと機械的に接

触する表面から優先的にポリシングされる、いわゆるエッチバックがなされた。
【００７５】
その結果、図１４の（Ｃ）に示すように前記溝２３内に前記Si_3N_4膜２７表面と面一な埋め込みＣｕ配線層２６が形成された。また、前記ポリシング装置のホルダ５による前記研磨パッド２への加重を解除し、かつターンテーブル１およびホルダ５の回転の停止した後において、前記Ｃｕ配線層２６が前記研磨液に接触されてもエッチングが進行することがなかった。
【００７６】
さらに、前記埋め込みＣｕ配線層２６が形成される溝２３を有する層間絶縁膜２７は、Ｃｕの拡散バリア性の優れたSi_3N_4からなる。その結果、Ｃｕ配線層２６からＣｕが前記層間絶縁膜を通して前記シリコン基板２１に拡散することがないため、前記溝２３内面のＴｉＮのようなバリア層を形成しなくとも、前記シリコン基板２１の汚染を回避することができた。
【００７７】
実施例４
まず、図１５の（Ａ）に示すように表面にn^+型拡散層３１が形成されたｐ型シリコン基板３２上にＣＶＤ法により第１層間絶縁膜としての例えば厚さ１０００ｎｍのSiO_2膜３３を堆積した後、前記拡散層３１に対応する前記SiO_2膜３３にフォトエッチング技術によりビアホール３４を形成した。つづいて、図１５の（Ｂ）に示すように前記ビアホール３４を含む前記SiO_2膜３３上にスパッタ蒸着により厚さ２０ｎｍのＴｉＮからなるバリア層３５を堆積した後、スパッタ蒸着により厚さ１１００ｎｍのＣｕ膜３６を堆積した。
【００７８】
次いで、前述した図１に示すポリシング装置のホルダ５に図１５の（Ｂ）に示す基板３２を逆さにして保持し、前記ホルダ５の支持軸４により前記基板をローデル・ニッタ社製商品名；ＳＵＢＡ８００からなる研磨パッド２に３００ｇ／ｃｍ^{2}の加重を与え、前記ターンテーブル１およびホルダ５をそれぞれ１００ｐｐｍの速度で互いに反対方向に回転させながら、研磨液を供給管３から２０ｍｌ／分の速度で前記研磨パッド２に供給して前記基板３２に堆積したＣｕ膜３６およびバリア層３５を前記SiO_2膜３３の表面が露出するまで研磨した。ここで、前記研磨液としてアミノ酢酸０．２重量％、過酸化水素２０．０重量％および平均粒径０．０４μｍのシリカ粉末１０重量％を含む純水からなり、重量割合でアミノ酢酸１に対して過酸化水素が１００であるものを用いた。前記研磨工程において、前記研磨液はＣｕ膜との接触時のエッチング速度が零であり、前記研磨パッドによる研磨時のポリシング速度が約７０ｎｍ／分で浸漬時に比べて十分に大きなエッチング速度差を示した。このため、図１５の（Ｂ）に示す凸状のＣｕ膜３６は前記研磨パッドと機械的に接触する表面から優先的にポリシングされ、さらに露出したバリア層３５がポリシングされる、いわゆるエッチバックがなされた。その結果、図１５の（Ｃ）に示すように前記ビアホール３４内のみにバリア層３５が残存すると共に、前記バリア層３５で覆われた前記ビアホール３４に前記SiO_2膜３３表面と面一なＣｕからなるビアフィル３７が形成された。また、前記ポリシング装置のホルダ５による前記研磨パッド２への加重を解除し、かつターンテーブル１およびホルダ５の回転の停止した後において、前記ビアフィル３７が前記研磨液に接触されてもエッチングが進行することがなかった。つづいて、前記ビアフィル３７の形成後の基板をオゾン濃度０．００２％の溶存オゾン水溶液に３分間浸漬して処理した後、フッ酸濃度５％の希フッ酸水溶液に９秒間浸漬して処理することによりSiO_2膜３３表面を清浄化した。
【００７９】
次いで、図１６の（Ｄ）に示すように前記ビアフィル３７を含む前記SiO_2膜３３上にＣＶＤ法により第２層間絶縁膜としての例えば厚さ８００ｎｍのSi_3N_4膜３８を堆積した後、前記Si_3N_4膜３８にフォトエッチング技術により配線層に相当する形状を有する深さ４００ｎｍの複数の溝３９を形成した。さらに、前記ビアフィル３７

上にに位置する前記溝３９にフォトエッチング技術によりスルーホール４０を形成した。つづいて、図１６の（Ｅ）に示すように前記溝３９およびスルーホール４０を含む前記Si_3N_4膜３８上にスパッタ蒸着により厚さ９００ｎｍのＣｕ膜４１を堆積した。

【００８０】

次いで、前述した図１に示すポリシング装置の基板ホルダ５に図１６の（Ｅ）に示す基板３２を逆さにして保持し、前記ホルダ５の支持軸４により前記基板をローデル・ニッタ社製商品名；ＳＵＢＡ８００からなる研磨パッド２に３００ｇ／ｃｍ^2 の加重を与え、前記ターンテーブル１およびホルダ５をそれぞれ１００ｐｐｍの速度で互いに反対方向に回転させながら、前述したエッチバック工程で用いたのと同様な組成を有する研磨液を供給管３から２０ｍｌ／分の速度で前記研磨パッド２に供給して前記基板３２に堆積したＣｕ膜４１を前記Si_3N_4膜３８の表面が露出するまで研磨した。その結果、図１６の（Ｅ）に示す凸状のＣｕ膜４１は前記研磨パッドと機械的に接触する表面から優先的にポリシングされる、いわゆるエッチバックがなされた。このようなエッチバックにより図１６の（Ｆ）に示すように前記溝３９内に前記Si_3N_4膜３８表面と面一な埋め込みＣｕ配線層４２が形成された。同時に、前記スルーホール４０を通して前記ビアフィル３７と接続される埋め込みＣｕ配線層４２が形成された。また、前記ポリシング装置のホルダ５による前記研磨パッド２への加重を解除し、かつターンテーブル１およびホルダ５の回転の停止した後において、前記Ｃｕ配線層４２が前記研磨液に接触されてもエッチングが進行することがなかった。

【００８１】

したがって、実施例４によれば第１、第２の層間絶縁膜３３、３９を有し、前記第１層間絶縁膜３３にその表面と面一なビアフィル３７が形成され、第２層間絶縁膜３９にその表面と面一なＣｕ配線層４２が形成された多層配線構造を有し、かつ表面が平坦化された半導体装置を製造することができた。

【００８２】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によればＣｕまたはＣｕ合金の浸漬時においてＣｕ、Ｃｕ合金を殆どエッチングせず、かつ浸漬時と研磨時との間で数倍ないし数十倍のエッチング速度差を示す銅系金属用研磨液を提供できる。

【００８３】

また、本発明によれば半導体基板上の絶縁膜に溝および／または開口部を形成し、前記絶縁膜上に堆積されたＣｕまたはＣｕ合金からなる配線材料膜を短時間でエッチバックでき、ひいては前記絶縁膜にＣｕまたはＣｕ合金からなる埋め込み配線層を前記絶縁膜表面と面一となるように形成した表面が平坦な半導体装置の製造方法を提供できる。

【００８４】

さらに、本発明によれば半導体基板上の絶縁膜に溝および／または開口部を形成し、前記絶縁膜上に堆積されたＣｕまたはＣｕ合金からなる配線材料膜を短時間でエッチバックして絶縁膜表面と面一の埋め込み配線層を形成することができ、さらにエッチバック後の絶縁膜表面の有機物や残留配線材料が除去された清浄で平坦な表面を有する半導体装置の製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の研磨工程に使用されるポリシング装置を示す概略図。

【図２】０．１重量％のアミノ酢酸、過酸化水素および水からなる組成の研磨液における過酸化水素の量とその研磨液に浸漬した時のＣｕ膜のエッチング速度、研磨処理時のＣｕ膜のポリシング速度との関係を示す特性図。

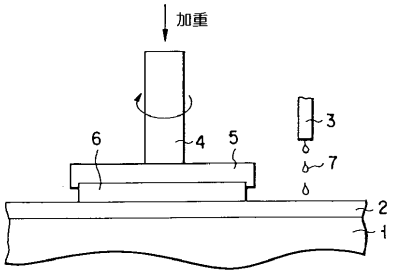
【図３】凹凸を有するＣｕ膜をアミノ酢酸、過酸化水素および水からなる組成の研磨液に浸漬した時、ポリシング装置を用いて研磨処理した時の状態を示す断面図。

【図４】加工前、本発明の研磨液の浸漬後および研磨処理後のＣｕ膜表面のＸＰＳによるスペクトル図。

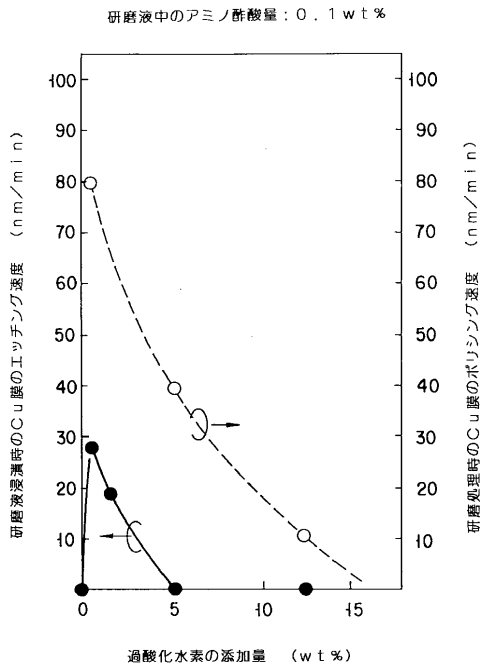
【図５】０．９重量％のアミノ酢酸、過酸化水素および水からなる組成の研磨液における

過酸化水素の量とその研磨液に浸漬した時のＣｕ膜のエッチング速度、研磨処理時のＣｕ膜のポリシング速度との関係を示す特性図。
【図６】アミド硫酸、過酸化水素および水からなる組成の研磨液における過酸化水素の量とその研磨液に浸漬した時のＣｕ膜のエッチング速度、研磨処理時のＣｕ膜のポリシング速度との関係を示す特性図。
【図７】本発明の研磨液のｐＨとＣｕ膜表面に生成される酸化層の厚さ変化を示す特性図。
【図８】本発明の実施例１における半導体装置の製造工程を示す断面図。
【図９】実施例１の研磨処理（エッチバック工程）での研磨液のｐＨ変化を示す特性図。
【図１０】実施例１の研磨処理（エッチバック工程）での研磨布の温度変化を示す特性図。
【図１１】実施例１の研磨処理（エッチバック工程）でのターンテーブルの駆動モータの電圧変化を示す特性図。
【図１２】本発明の実施例１におけるＣｕ配線層形成直後の表面、オゾン処理後のＣｕ配線層表面、および希フッ酸処理後のＣｕ配線層表面のＸＰＳ分析により得られたスペクトル図。
【図１３】本発明の実施例２おける半導体装置の製造工程を示す断面図。
【図１４】本発明の実施例３おける半導体装置の製造工程を示す断面図。
【図１５】本発明の実施例４おける半導体装置の製造工程を示す断面図。
【図１６】本発明の実施例４おける半導体装置の製造工程を示す断面図。
【符号の説明】
１…ターンテーブル、２…研磨パッド、３…供給管、５…ホルダ、１１、２１、３２…シリコン基板、１２、２５、３６、４１…Ｃｕ膜、１３…酸化層、２２、３３…SiO_2膜、２３、３９…溝、２４、３５…バリア層、２６、４２…Ｃｕ配線層、３７…ビアフィル。

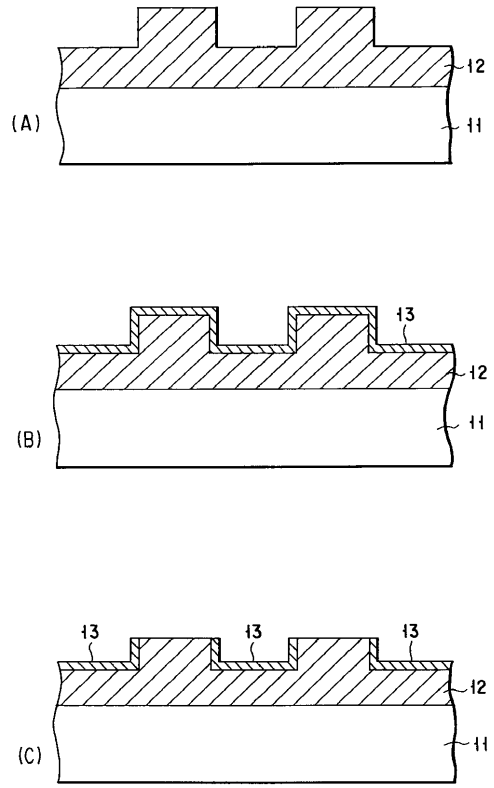
【図１】



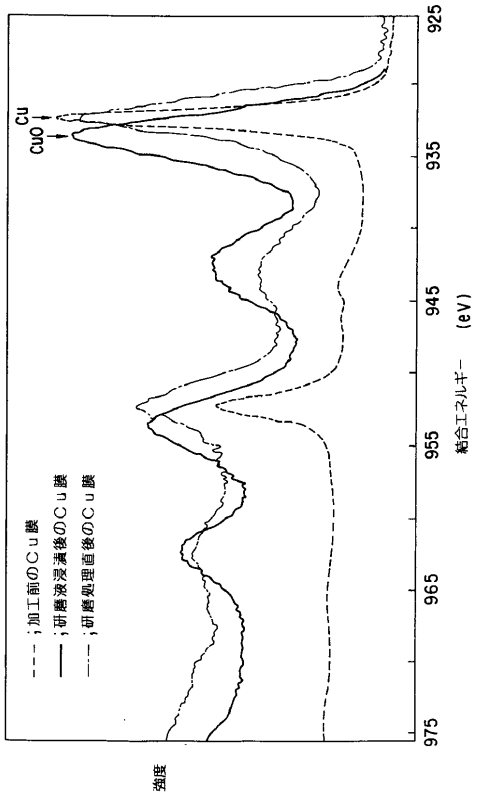
【図２】



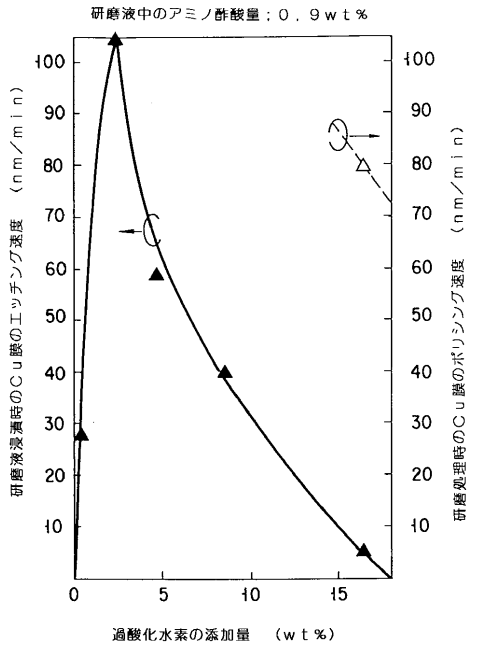
【図３】


(A)
12
11
(B)
13
12
11
(C)
13
13
13
12
11

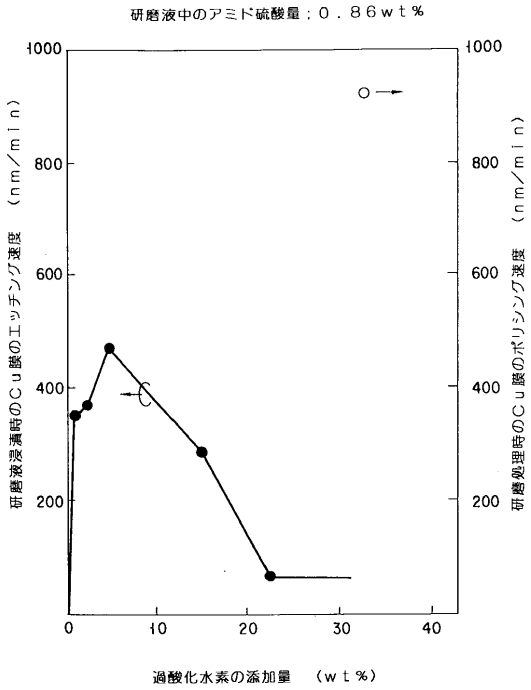
【図４】


Cu
CuO
925
935
945
955
965
975
結合エネルギー (eV)
強度
---；加工前のCu膜
——；研磨液浸漬後のCu膜
-·-；研磨処理直後のCu膜

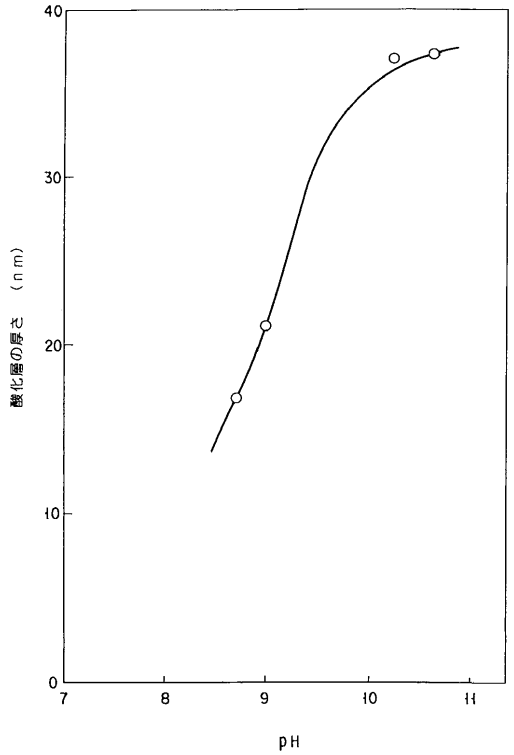
【図５】


研磨液中のアミノ酢酸量；０．９ｗｔ％
研磨液浸漬時のＣｕ膜のエッチング速度 （ｎｍ／ｍｉｎ）
研磨処理時のＣｕ膜のポリシング速度 （ｎｍ／ｍｉｎ）
過酸化水素の添加量 （ｗｔ％）
0
5
10
15
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

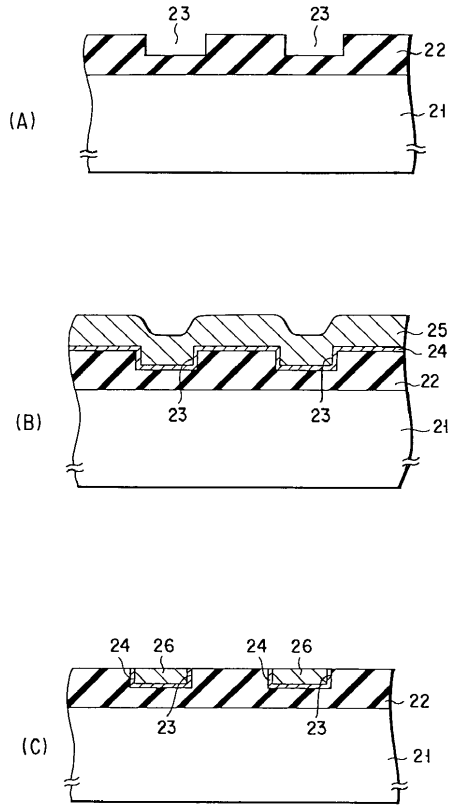
【図６】


研磨液中のアミド硫酸量；０．８６ｗｔ％
研磨液浸漬時のＣｕ膜のエッチング速度 （ｎｍ／ｍｉｎ）
研磨処理時のＣｕ膜のポリシング速度 （ｎｍ／ｍｉｎ）
過酸化水素の添加量 （ｗｔ％）
0
10
20
30
40
200
400
600
800
1000

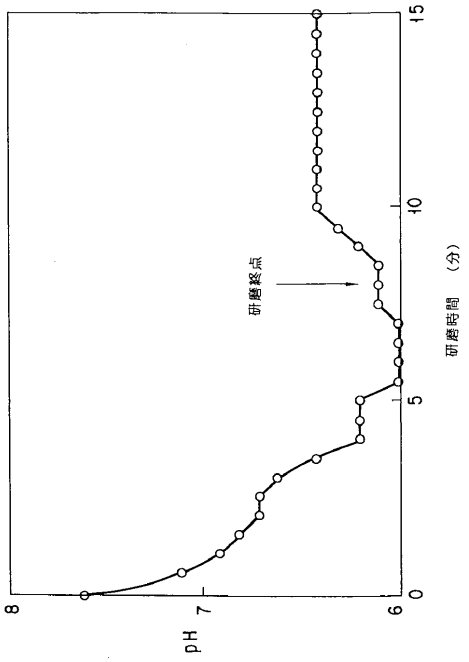
【図７】



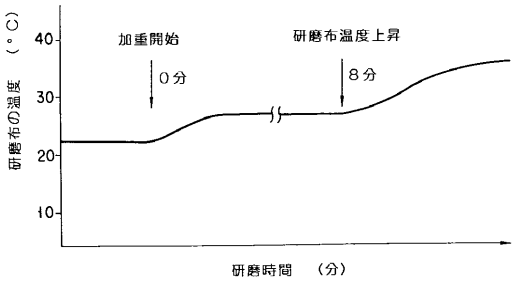
【図８】



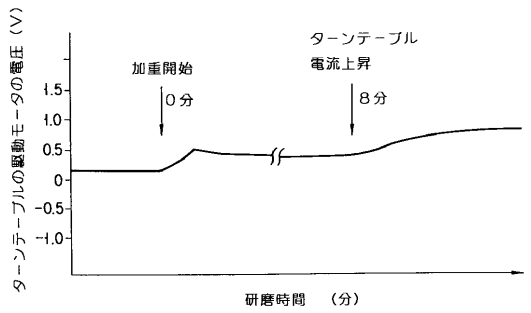
【図９】



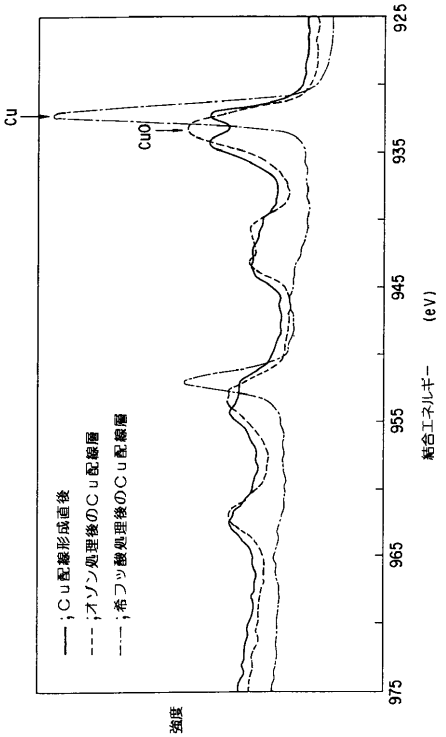
【図１０】



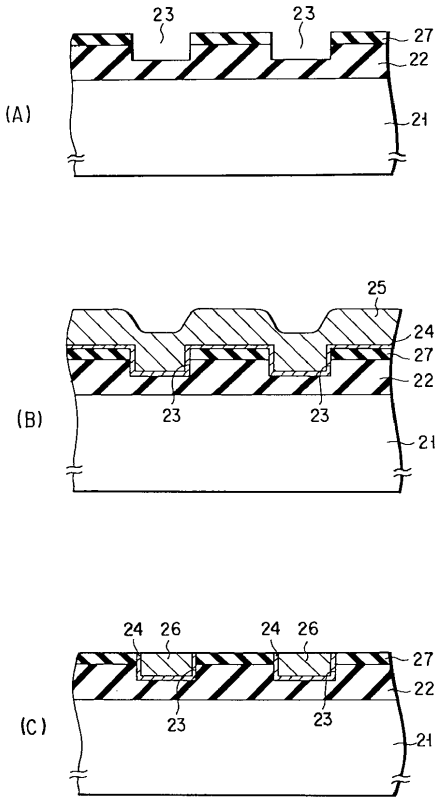
【図１１】



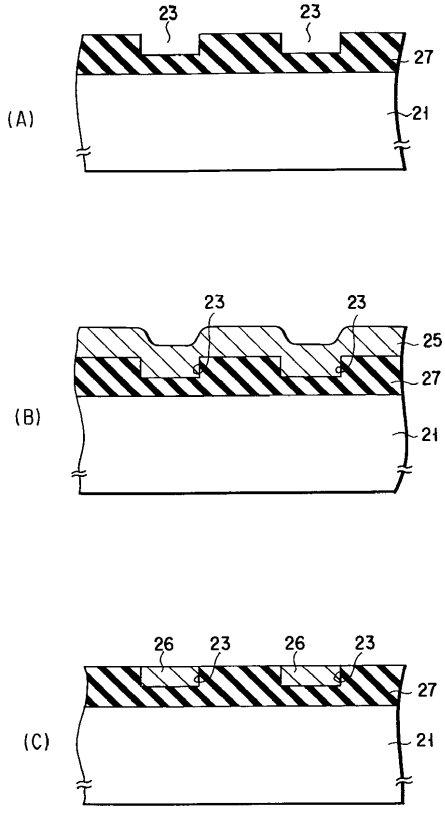
【図１２】



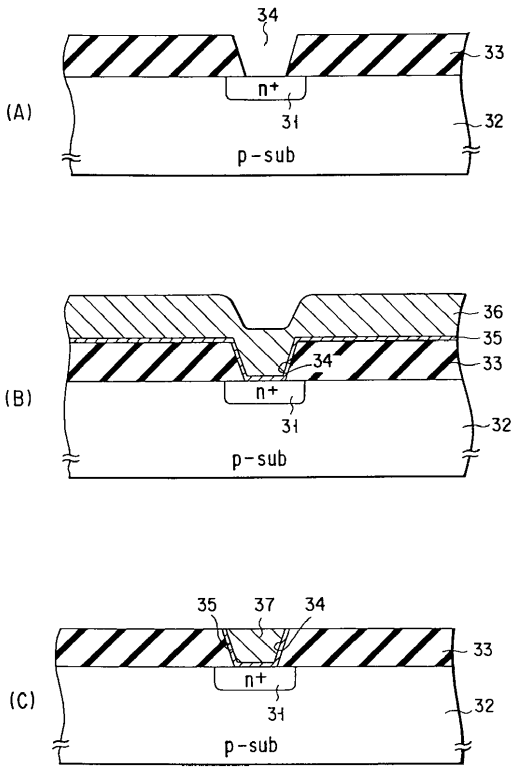
【図１３】



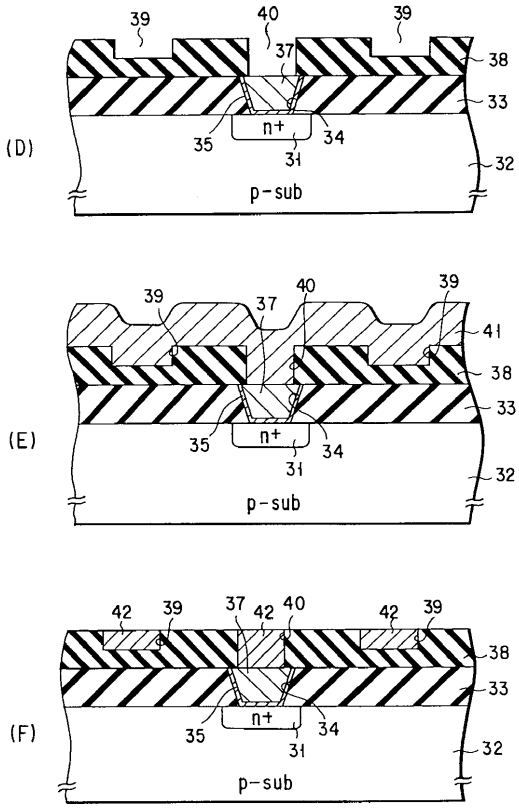
【図１４】



【図１５】



【図１６】


(D)
39
40
39
37
38
33
n+
35
34
31
32
p-sub
(E)
39
37
40
39
41
38
33
n+
35
34
31
32
p-sub
(F)
42
39
37
42
40
42
39
38
33
n+
35
34
31
32
p-sub

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	F I
H01L 21/3205	H01L 21/88 K

合議体
審判長 池田 正人
審判官 三崎 仁
審判官 川真田 秀男

(56)参考文献 特開昭58－64385（JP, A）
特開昭48－17439（JP, A）
特開昭61－591（JP, A）
特開昭47－3409（JP, A）
特開昭50－148253（JP, A）
特開昭52－22192（JP, A）
特開昭62－102544（JP, A）
特開昭62－102543（JP, A）
特開平5－259110（JP, A）
特開平5－166776（JP, A）
特開平3－218015（JP, A）
特表平8－510437（JP, A）