

(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2005-518670

(P2005-518670A)

(43) 公表日 平成17年6月23日(2005.6.23)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/304	HO 1 L 21/304 6 2 2 D	3 C 0 5 8
B 2 4 B 37/00	HO 1 L 21/304 6 2 2 X	
CO 9 K 3/14	B 2 4 B 37/00 H	
	CO 9 K 3/14 5 5 0 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2003-571365 (P2003-571365)
 (86) (22) 出願日 平成15年2月26日 (2003. 2. 26)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年10月5日 (2004. 10. 5)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/006058
 (87) 国際公開番号 W02003/072672
 (87) 国際公開日 平成15年9月4日 (2003. 9. 4)
 (31) 優先権主張番号 60/359, 746
 (32) 優先日 平成14年2月26日 (2002. 2. 26)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), CN, JP, KR, SG

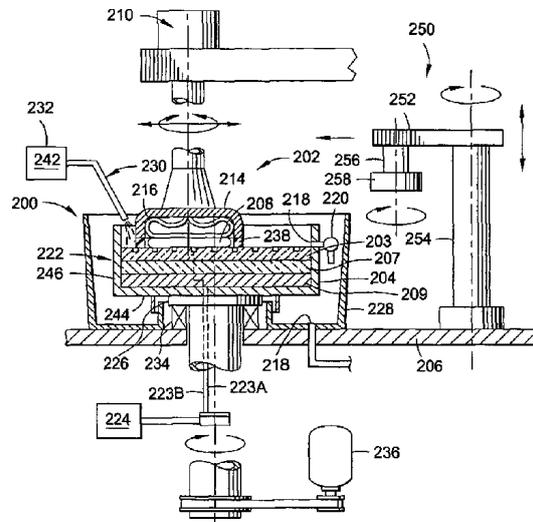
(71) 出願人 390040660
 アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド
 APPLIED MATERIALS, INCORPORATED
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95054 サンタ クララ パウアーズ アベニュー 3050
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100094318
 弁理士 山田 行一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板を研磨するための方法及び組成物

(57) 【要約】

基板表面から導電材料を除去するための研磨組成物及び方法が提供される。一態様においては、組成物は、酸ベースの電解液系と、1種以上のキレート化剤と、1種以上の腐食防止剤と、1種以上の無機酸塩又は有機酸塩と、1種以上のpH約3～約10を与えるpH調整剤と、研磨粒子、1種以上の酸化剤、及びその組合せより選ばれた研磨促進材料と溶媒とを含んでいる。該組成物は、電極を含むプロセス装置において導電材料層がその上に形成された基板を配置するステップと、該電極と基板との間に該組成物を供給するステップと、該電極と該基板との間に電位差を与えるステップと、該導電材料層から導電材料を供給するステップとを含む導電材料除去プロセスに用いることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板表面から少なくとも導電材料を除去するための組成物であって、
酸ベースの電解液系と；

1 種以上のキレート化剤と；

1 種以上の腐食防止剤と；

1 種以上の無機酸塩又は有機酸塩と；

1 種以上の pH 約 2 ~ 約 10 を与える pH 調整剤と；

研磨剤粒子、1 種以上の酸化剤、及びその組合せより選ばれた研磨促進材料と；

溶媒と；

10

を備えている、前記組成物。

【請求項 2】

該酸ベースの電解液系が、リン酸ベースの電解液、硫酸ベースの電解液、過塩素酸ベースの電解液、酢酸ベースの電解液、及びその組合せの群より選ばれる、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

1 種以上の該キレート化剤が、アミン基、アミド基、カルボキシレート基、ジカルボキシレート基、トリカルボキシレート基、及びその組合せからなる群より選ばれた 1 つ以上の官能基を有する化合物を含んでいる、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】

20

1 種以上の該キレート化剤が、エチレンジアミン、ヘキサジアミン、アミノ酸、エチレンジアミン四酢酸、メチルホルムアミド、クエン酸、酒石酸、コハク酸、シュウ酸、酢酸、アジピン酸、酪酸、カプリン酸、カプロン酸、カプリル酸、グルタル酸、グリコール酸、ギ酸、フマル酸、乳酸、ラウリン酸、リンゴ酸、マレイン酸、マロン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、フタル酸、プロピオン酸、ピルピン酸、ステアリン酸、吉草酸、及びその組合せからなる群より選ばれる、請求項 3 記載の組成物。

【請求項 5】

1 種以上の該腐食防止剤が、1 つ以上のアゾール基を有する、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 6】

30

1 種以上の腐食防止剤が、ベンゾトリアゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、及びヒドロキシ基、アミノ基、イミノ基、カルボキシ基、メルカプト基、ニトロ基、アルキル基で置換された、ベンゾトリアゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾールの誘導体、及びその組合せからなる群より選ばれる、請求項 5 記載の組成物。

【請求項 7】

1 種以上の該無機塩又は有機塩が、有機酸のアンモニウム塩、有機酸のカリウム塩、又はその組合せを含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 8】

40

1 種以上の該無機塩又は有機塩が、シュウ酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、コハク酸アンモニウム、一塩基性クエン酸カリウム、二塩基性クエン酸カリウム、三塩基性クエン酸カリウム、酒石酸カリウム、酒石酸アンモニウム、コハク酸カリウム、シュウ酸カリウム、及びその組合せの群より選ばれる、請求項 7 記載の組成物。

【請求項 9】

1 種以上の該 pH 調整剤が

有機カルボン酸、無機強酸、及びその組合せからなる群より選ばれた 1 種以上の酸；

リン酸塩含有成分；

水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、及びその組合せの群より選ばれた 1 種以上の塩基；又は

その組合せを備えている、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 10】

50

該研磨剤が、無機研磨剤、ポリマー研磨剤、又はその組合せを含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 1 1】

1 種以上の該酸化剤が、ペルオキシ化合物、ペルオキシ化合物の塩、有機ペルオキシド、硫酸塩、硫酸塩の誘導体、最高酸化状態で元素を含有する化合物、及びその組合せの群より選ばれる、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 1 2】

該組成物が

全組成物容量に対して約 1 % ~ 約 30 重量% (wt.%) の該酸ベースの電解液系と；

約 0.1 % ~ 約 1.5 容量又は重量% の 1 種以上の該キレート化剤と；

約 0.01 % ~ 約 1.0 容量又は重量% の 1 種以上の該腐食防止剤と；

約 0.1 % ~ 約 1.5 容量又は重量% の 1 種以上の該無機酸塩又は有機酸塩と；

約 0.1 % ~ 約 2.5 容量又は重量% の該 pH 調整剤と；

約 0.001 % ~ 約 30 重量% の研磨剤粒子と；

残量の溶媒と；

を備えている、請求項 1 記載の組成物。

10

【請求項 1 3】

約 0.1 % ~ 約 2.5 容量又は重量% の 1 種以上の該酸化剤を更に備えている、請求項 1 2 記載の組成物。

【請求項 1 4】

該組成物が

全組成物容量に対して約 1 % ~ 約 30 重量% の該酸ベースの電解液系と；

約 0.1 % ~ 約 1.5 容量又は重量% の 1 種以上の該キレート化剤と；

約 0.001 % ~ 約 5.0 容量又は重量% の 1 種以上の該腐食防止剤と；

約 0.1 % ~ 約 1.5 容量又は重量% の 1 種以上の該無機酸塩又は有機酸塩と；

約 0.1 % ~ 約 2.5 % 容量又は重量の該 pH 調整剤と；

約 0.1 % ~ 約 2.5 容量又は重量% の酸化剤と；

残量の溶媒と；

を備えている、請求項 1 記載の組成物。

20

【請求項 1 5】

該組成物が

約 6 容量% のリン酸と；

約 2 容量% のエチレンジアミンと；

約 0.3 重量% のベンゾトリアゾールと；

約 2 重量% のクエン酸アンモニウムと；

約 2 ~ 約 6 容量% の pH 約 5 を得るための水酸化カリウムと；

約 0.1 ~ 約 0.15 重量% のシリカ研磨剤と；

脱イオン水と；

を備えている、請求項 1 記載組成物。

30

【請求項 1 6】

約 0.45 容量% の過酸化水素を更に備えている、請求項 1 5 記載の組成物。

【請求項 1 7】

該組成物が

約 6 容量% のリン酸と；

約 2 容量% のエチレンジアミンと；

約 0.3 重量% のベンゾトリアゾールと；

約 2 重量% のクエン酸アンモニウムと；

約 2 % ~ 約 6 容量% の、pH 約 5 を与える水酸化カリウムと；

約 0.45 重量% の過酸化水素と；

脱イオン水と；

40

50

を備えている、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 18】

基板を処理する方法であって、

導電材料層がその上に形成された基板を第一電極と第二電極を備えているプロセス装置内に配置するステップであって、該基板が該第二電極と電気接触した状態にある、前記ステップと；

該第一電極と該基板との間に研磨組成物を供給するステップであって、該研磨組成物が酸ベースの電解液系と；

1 種以上のキレート化剤と；

1 種以上の腐食防止剤と；

1 種以上の無機酸塩又は有機酸塩と；

1 種以上の pH 約 2 ~ 約 10 を与える pH 調整剤と；

研磨剤粒子、1 種以上の酸化剤、及びその組合せの群より選ばれた研磨促進材料と；
溶媒と；

を備えている、前記ステップと；

該第一電極と該第二電極との間に電位差を与えるステップと；

該導電材料層から導電材料を除去するステップと

を備えている、前記方法。

10

【請求項 19】

該電位差を該基板に与えてアノード溶解を約 0.01 ミリアンペア/cm² ~ 約 100 ミリアンペア/cm² の電流密度で開始する、請求項 18 記載の方法。

20

【請求項 20】

該酸ベースの電解液系が、リン酸ベースの電解液、硫酸ベースの電解液、過塩素酸ベースの電解液、酢酸ベースの電解液、及びその組合せの群より選ばれる、請求項 18 記載の方法。

【請求項 21】

1 種以上の該キレート化剤が、アミン基、アミド基、カルボキシレート基、ジカルボキシレート基、トリカルボキシレート基、及びその組合せからなる群より選ばれた 1 つ以上の官能基を有する化合物を含んでいる、請求項 18 記載の方法。

【請求項 22】

1 種以上の該キレート化剤が、エチレンジアミン、ヘキサジアミン、アミノ酸、エチレンジアミン四酢酸、メチルホルムアミド、クエン酸、酒石酸、コハク酸、シュウ酸、酢酸、アジピン酸、酪酸、カプリン酸、カプロン酸、カプリル酸、グルタル酸、グリコール酸、ギ酸、フマル酸、乳酸、ラウリン酸、リンゴ酸、マレイン酸、マロン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、フタル酸、プロピオン酸、ピルピン酸、ステアリン酸、吉草酸、及びその組合せからなる群より選ばれる、請求項 21 記載の方法。

30

【請求項 23】

1 種以上の該腐食防止剤が、1 つ以上のアゾール基を有する、請求項 18 記載の方法。

【請求項 24】

1 種以上の腐食防止剤が、ベンゾトリアゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、及びヒドロキシ基、アミノ基、イミノ基、カルボキシ基、メルカプト基、ニトロ基、アルキル基で置換された、ベンゾトリアゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾールの誘導体、及びその組合せからなる群より選ばれる、請求項 23 記載の方法。

40

【請求項 25】

1 種以上の該無機塩又は有機塩が、有機酸のアンモニウム塩、有機酸のカリウム塩、又はその組合せを備えている、請求項 18 記載の方法。

【請求項 26】

1 種以上の該無機塩又は有機塩が、シュウ酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、コハク酸アンモニウム、一塩基性クエン酸カリウム、二塩基性クエン酸カリウム、三塩基性

50

クエン酸カリウム、酒石酸カリウム、酒石酸アンモニウム、コハク酸カリウム、シュウ酸カリウム、その組合せの群より選ばれる、請求項 25 記載の方法。

【請求項 27】

1 種以上の該 pH 調整剤が
有機カルボン酸、無機強酸、及びその組合せからなる群より選ばれた 1 種以上の酸；
リン酸塩含有成分；
水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、及びその組合せの群より選ばれた 1 種以上の塩基；又は
その組合せを備えている、請求項 18 記載の方法。

【請求項 28】

該研磨剤が、無機研磨剤、ポリマー研磨剤、又はその組合せを備えている、請求項 18 記載の方法。

10

【請求項 29】

1 種以上の該酸化剤が、ペルオキシ化合物、ペルオキシ化合物の塩、有機ペルオキシド、硫酸塩、硫酸塩の誘導體、最高酸化状態で元素を含有する化合物、その組合せの群より選ばれる、請求項 18 記載の方法。

【請求項 30】

該組成物が
全組成物容量に対して約 1% ~ 約 30 重量% (wt.%) の該酸ベースの電解液系と；
約 0.1% ~ 約 15 容量又は重量% の 1 種以上の該キレート化剤と；
約 0.01% ~ 約 1.0 容量又は重量% の 1 種以上の該腐食防止剤と；
約 0.1% ~ 約 15 容量又は重量% の 1 種以上の該無機酸塩又は有機酸塩と；
約 0.1% ~ 約 25 容量又は重量% の該 pH 調整剤と；
約 0.01% ~ 約 30 重量% の研磨剤粒子と；
残量の溶媒と；
を備えている、請求項 18 記載の組成物。

20

【請求項 31】

約 0.1% ~ 約 25 容量又は重量% の 1 種以上の該酸化剤を更に含む、請求項 30 記載の組成物。

【請求項 32】

該組成物が
全組成物容量に対して約 1% ~ 約 30 重量% の該酸ベースの電解液系と；
約 0.1% ~ 約 15 容量又は重量% の 1 種以上の該キレート化剤と；
約 0.01% ~ 約 1.0 容量又は重量% の 1 種以上の該腐食防止剤と；
約 0.1% ~ 約 15 容量又は重量% の 1 種以上の該無機酸塩又は有機酸塩と；
約 0.1% ~ 約 25 容量又は重量% の該 pH 調整剤と；
約 0.1% ~ 約 25 容量又は重量% の酸化剤と；
残量の溶媒と；
を備えている、請求項 18 記載の方法。

30

【請求項 33】

該組成物が
約 6 容量% のリン酸と；
約 2 容量% のエチレンジアミンと；
約 0.3% 重量のベンゾトリアゾールと；
約 2 重量% のクエン酸アンモニウムと；
約 2 ~ 約 6 容量% の pH 約 5 を得るための水酸化カリウムと；
約 0.1 ~ 約 0.15 重量% のシリカ研磨剤と；
脱イオン水と；
を備えている、請求項 18 記載方法。

40

【請求項 34】

50

約 0.45 容量%の過酸化水素を更に備えている、請求項 33 記載の方法。

【請求項 35】

該組成物が

約 6 容量%のリン酸と；

約 2 容量%のエチレンジアミンと；

約 0.3 重量%のベンゾトリアゾールと；

約 2 重量%のクエン酸アンモニウムと；

約 2%～約 6 容量%の pH 約 5 を与える水酸化カリウムと；

約 0.45 容量%の過酸化水素と；

脱イオン水と；

10

を備えている、請求項 18 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の説明】

【0001】

【0001】本出願は、“有機ポリマー粒子に関する銅 CMP スラリー”と称する 2002 年 2 月 26 日出願の米国仮特許出願第 60/359,746 号 [代理人事件整理番号第 6505L 号]の優先権を主張し、その出願の開示内容は本明細書に援用されている。本出願は、また、“電解化学機械的研磨に対する研磨組成物と処理”と称する 2001 年 12 月 21 日出願の同時係属米国特許出願第 10/032,275 号 [代理人事件整理番号第 5988 号]と “電気化学機械的研磨を用いた基板の平坦化”と称する 2002 年 1 月 3 日に 20 出願の同時係属米国特許出願第 10/038,066 号 [代理人事件整理番号第 5699 号]の一部継続出願であり、両出願の開示内容は本明細書に援用されている。

【発明の背景】

【0002】

発明の分野

【0002】本発明の実施形態は、基板から導電材料を除去するための組成物及び方法に関する。

【0003】

関連技術の背景

【0003】2 分の 1 ミクロン未満且つ更に小さな特徴部を信頼度よく製造することは半導体 30 デバイスの次世代の大規模集積回路 (VLSI) と超大規模集積回路 (ULSI) に対する重要な技術の一つである。しかしながら、回路技術の制約に押され、VLSI と ULSI の技術における相互接続部の縮小する寸法は処理能力に関する追加的要求を課して来た。相互接続部の信頼できる形成は、VLSI と ULSI の成功に重要であり、個々の基板とダイの回路密度と品質を高める継続的努力に重要である。

【0004】

【0004】多重レベルの相互接続部はその中に特徴部を形成する基板表面上において順次材料を堆積し、材料を除去する技術を用いて形成されている。材料の層が順次堆積され、除去されるとき、基板の最上面はその表面を通して平坦でなくなり、研磨の前に平坦化が必要となる。平坦化、即ち、“研磨”は、材料がほぼ平らで平坦な表面を形成するように 40 基板表面から除去されるプロセスである。平坦化は次に行われるリトグラフィとその処理に対して、過剰に堆積された材料を取り除き、平らな表面を提供できるように粗い表面、塊になった材料、結晶格子の損傷、引っかき傷、及び汚染された層のような不要な表面形状と表面欠陥を除去するのに有効である。

【0005】

【0005】電気化学機械的研磨 (ECMP) は基板の表面を平坦化する一方法である。ECMP は、従来の化学機械的平坦化 (CMP) 処理に比べて機械的摩耗部が低減された基板を研磨しつつ電気化学的 “アノード” 溶解により基板表面から銅のような導電材料を除去するものである。典型的 ECMP システムは、研磨組成物を含むベースンに配置された基板支持体と二つの電極を含んでいる。基板は一方の電極と電氣的に接触しており、処理中 50

実効的に基板が材料除去の電極になる。作動中、基板表面の金属原子は二つの電極に接続された電源のような電位差源からの電流によりイオン化される。金属イオンは周辺の研磨組成物に溶解する。

【0006】

[0006]しかしながら、ECMP処理は、典型的には従来の化学機械的研磨プロセスに比べてより除去速度が低減されたと見られ、除去速度を改善するように基板と研磨パッドとの間の圧力を増加させ、処理時間を増加させるように処理条件を改良したが、除去速度を上げるのに十分な結果を与えなかったばかりか、ある場合には基板表面に削りすぎや損傷を増大させる結果となった。たとえば、低誘電率(低k誘電率)を持つ材料を含む基板上で研磨圧力を増加させると研磨圧力増加から引き起こされるせん断力により剥離や傷のような堆積材料上に欠陥を引き起こすのが観測された。

10

【0007】

[0007]従って、平坦化処理中に基板の損傷を最小化する基板から導電材料を除去するための組成物及び方法が求められている。

【発明の概要】

【0008】

[0008]本発明の態様は、電気化学的研磨技術により導電材料を除去するための組成物及び方法を提供する。一態様においては、組成物は酸ベースの電解液系と、1種以上のキレト化剤と、1種以上の腐食防止剤と、1種以上の無機酸塩又は有機酸塩と、1種以上のpH約3～約10を与えるpH調整剤と、研磨剤粒子、1種以上の酸化剤、及びその組合せの群より選択された研磨促進材料、及び溶媒を含む基板表面から少なくとも導電材料を除去するために供給される。

20

【0009】

[0009]他の態様においては、組成物は、第一電極と第二電極を備えているプロセス装置において導電材料層がその上に形成される基板を堆積するステップであって、基板が第二電極と電氣的に接触した状態にある、前記ステップと、第一電極と基板の間に組成物を供給するステップと、第一電極と第二電極の間に電位差を与えるステップと、導電材料層から導電材料を除去するステップとを含む基板を処理するために提供される方法に用いられる。

【0010】

[0010]本発明の上記態様を得られ、詳細に理解され得るように、上で簡単に纏めた本発明の実施形態のより具体的な説明は、添付された図面に示されるその実施形態を参照することによってなされるものである。

30

【0011】

[0011]しかしながら、添付された図面は、本発明の典型的な実施形態のみを図示するもので、従ってその範囲を制限するものと考えられるべきものではなく、本発明が他の等しく有効な実施形態にも許容できることに留意されるべきである。

【好適実施形態の詳細な説明】

【0012】

[0012]一般に、本発明の態様は基板表面から少なくとも導電材料を除去するための組成物及び方法を提供する。本発明は電気化学機械的研磨(ECMP)による基板表面から導電材料を除去するための平坦化プロセスを参照して以下のように記載される。

40

【0013】

[0013]本明細書で用いられる語句は特に定義されない限り、当業者により当該技術において通常及び慣習的に用いられる意味を示すものである。化学的研磨は広く解釈されており、化学的反応を用いる基板表面を平坦化することを含んでいるがこれに限定されない。電氣的研磨は広く解釈されており、電気化学活性の応用によって基板を平坦化することを含んでいるがこれに限定されない。電気化学機械的研磨(ECMP)は広く解釈されており、基板表面から材料を除去するため、電気化学的活性、機械的活性、又は電気化学的活性と機械的活性の、両方の組合せの応用によって基板を平坦化することを含んでいる。

50

【 0 0 1 4 】

[0015]アノード溶解は広く解釈されており、基板表面から導電材料を除去し、周縁の研磨組成物に取り込まれる直接的或いは間接的に基板にアノード電位差を与えることを含んでいるがこれに限定されない。研磨組成物は広く解釈されており、イオン導電性を与え、従って液体媒体中で導電性を与える組成物を含んでいるがこれに限定されない。研磨組成物中の電解液成分の容量又は重量%は、液体組成物成分に対する容量に基づく%と固体組成物成分に対する重量に基づく%を意味する。

【 0 0 1 5 】

装置の一実施形態

[0016]図1は、“うつ伏せにした”プロセスセル200の一実施形態を示す断面図である。プロセスセル200は、一般的にはベースン204と研磨ヘッド202を含んでいる。基板208は研磨ヘッド202に保持され、うつ伏せの(例えば裏面を上にした)方向に処理中、ベースン204の中に下げられる。本明細書に記載されるような電解液がベースン204の中へ流され、基板表面とパッドアセンブリ222に接触した状態であり、一方研磨ヘッド202はパッドアセンブリ222と接触した状態で基板208に位置する。ベースン204は、パッドアセンブリ222と、底部244と、パッドアセンブリ222を収容する容器を画成する側壁246を含んでいる。この側壁246は、そこを通過してベースン204から研磨組成物を除去することを可能にするように形成されるポート218を含む。ポート218は、ベースン204に研磨組成物を選択的に排出又は保持するバルブ220に結合される。

10

20

【 0 0 1 6 】

[0017]ベースン204内に配置された基板208とパッドアセンブリ222は、研磨動作(或いはメッキの均一性を向上させる動作)を与えるように互いに相対的に移動される。研磨動作は、一般的には、その他さまざまな動作の中の軌道を描く、回転する、直線或いは曲線を描く動作、又はその組合せで定義される少なくとも一つの動作を備えている。研磨動作は研磨ヘッド202及び/又はベースン204のいずれか又は両方を移動させることによって達成することができる。研磨ヘッド202は、研磨ヘッド202によって保持されるベースン204と基板208との間の相対的動作の少なくとも一部を与えるように静止しても駆動されてもよい。図1に示される実施形態においては、研磨ヘッド202は駆動システム210に結合されている。駆動システム210は、少なくとも回転する、軌道を描く、掃き集める動作、又はその組合せで研磨ヘッド202を移動させる。

30

【 0 0 1 7 】

[0018]研磨ヘッド202は、一般的には処理中基板208を保持する。一実施形態においては、研磨ヘッド202はブラッダ216を取り囲むハウジング214を含んでいる。ブラッダ216は、基板に接触している時のその間で真空を作り出すように空気が抜かれてもよく、それによって基板を研磨ヘッド202に固定する。ブラッダ216は、ベースン204に保持されるパッドアセンブリ222と接触して基板を押し付けるように付加的に膨らんでもよい。保持リング238は、ハウジング214に結合され、処理中研磨ヘッド202から基板がずり落ちないように基板208の周囲に外接している。本発明から利益を得るよう適合することができる一研磨ヘッドは、カリフォルニア州サンタクララにあるアプライドマテリアルズ社から入手可能なTITANHEAD(登録商標)キャリアヘッドである。本発明から利益を得るよう適合することができる研磨ヘッドの他の例は、その全体においてここに引用することによって取り込まれている2001年12月12日発行の米国特許第6,159,079号に記載され、その開示内容は本明細書に全体で援用されている。

40

【 0 0 1 8 】

[0019]ベースン204は、一般的には、フルオロポリマー、TEFLON(登録商標)ポリマー、ペルフルオロアルコキシ樹脂(PFA)、ポリエチレン系プラスチック(PE)、スルホン化ポリフェニルエーテルスルホン(PES)、又は電気メッキ或いは電気研磨に用いることができる研磨組成物と適合する或いは反応しない他の材料のようなプラステ

50

ックから製造される。ベースン204は、軸受234によってベース206の上に回転するように支持される。駆動システム236は、ベースン204に結合され、処理中、ベースン204を回転させる。キャッチベースン228は、ベース206上に配置され、処理中及び/又は処理後にベースン204を通して配置されたポート218から流れ出す研磨組成物のような処理液を集めるよう外接している。

【0019】

[0020]研磨組成物分配システム232は、一般的には、ベースン204に隣接して配置されている。研磨組成物分配システム232は、研磨組成物供給源242に結合されたノズル或いは出口230を含んでいる。出口230は、研磨組成物供給源242からベースン204の中へ研磨組成物又は他の処理液を流出させる。処理中、研磨組成物は、一般的には、基板208に電位差を与え、基板208上に材料を除去及び/又は堆積させる電気化学プロセスを駆動させるための電氣的経路を与える。或いは、研磨組成物分配システムは処理容器の底部244を通して研磨組成物を供給するとともに研磨パッドと基板を接触させるようにパッドアセンブリを通して研磨組成物を流出させる。或いは、再循環システムは、研磨組成物を回収し再使用させるように用いられる。更に、循環システムは、同一の或いは付加的処理ステップに対して研磨組成物の有効な製造寿命を延長させるために用いることができる。

10

【0020】

[0021]任意により、また、図1に示されるコンディショニングデバイス250をパッドアセンブリ222に周期的に条件を与え、或いは再生するようにベースン204に近接して設けることができる。典型的には、コンディショニングデバイス250は、パッドアセンブリ222を横切って位置を調節し、コンディショニング素子258を走査する支柱254に結合されたアーム252を含む。コンディショニング素子258はアーム252と容器204の側壁の間にクリアランスを許容するようにシャフト256によってアーム252に結合されるが、コンディショニング素子258はパッドアセンブリ222に接触するように押し下げる。コンディショニング素子258は、典型的には、ダイヤモンドかシリコンカーバイドのディスクでそれは処理の均一性を向上させるあらかじめ決められた表面の条件/状態へパッドアセンブリ222の表面の作業を向上させるようにパターン化されてもよい。本発明から利益を得るように適合することができる一コンディショニング素子258はLiらによる2000年9月28日出願の米国特許出願第09/676,280号に記載されており、その開示内容は本明細書で主張する態様及び説明と一致する程度まで本明細書に援用されている。

20

30

【0021】

[0022]電源224は、電線223A、223Bによってパッドアセンブリ222と結合されている。電源224は以下に記載されるように電気化学プロセスを駆動するようにパッドアセンブリ222に電位差を与える。223A、223Bは、ベースン204の下に配置されるスリップリング226を通じて配線される。スリップリング226は、電源224とパッドアセンブリ222の間をベースン204が回転するように連続的な電気接続を可能にする。電線223A、223Bは処理液と適合する、又は処理液から電線223A、223Bを保護する被覆或いはコーティングをしたワイヤ、テープ、その他の導電体である。電線223A、223Bに用いることができる材料の例としては、その他の材料の内絶縁された銅、グラファイト、チタン、白金、金およびH A S T E R O Y (登録商標)が挙げられる。電線の周りに配置されるコーティングにはフルオロカーボン、PVC、ポリアミド等のポリマーが含まれてもよい。

40

【0022】

[0023]パッドアセンブリ222は、電気化学セルのアノードとカソードの両方を備えている素子を含むので、両方のアノードとカソードはベースン204から使用済みパッドアセンブリ222を単に取り除くとともにベースン204へ新しい電氣的支持構成品を有する新しいパッドアセンブリ222を挿入することによって同時に交換される。

【0023】

50

[0024]図示されたパッドアセンブリ222は、バックング207に結合される導電パッド203を含んでいる。バックング207は電極209に結合することができる。誘電性の挿入部(図示されていない)は導電パッドの全部或いは一部を通る電解液の流れを調節するように導電パッド203とバックング207又は電極209との間に配置することができる。導電パッド203は、エッジ接触部のような従来の電位差供給装置を使用することなく基板表面に一様な電位差を与えるように用いられる。電極209は、一般には、電線、例えば、電線223Aを経て電源224への接続を通じてカソードとして電位差が当てられ、導電パッド203と、基板はECMPプロセスにおけるアノード溶解に対する陽極として電位差がつけられる。

【0024】

10

[0025]典型的には、導電パッド203、バックング207、場合によっては、誘電挿入部、及び電極209は、容器204からパッドアセンブリ222の除去、交換を可能にする単一の本体を形成するように一緒に固定される。典型的には、導電パッド203、バックング207、場合によっては、誘電挿入部、及び電極209は、お互いに接着或いは結合される。或いは、導電パッド203、バックング207、場合によっては、誘電挿入部、及び電極209はさまざまな方法の内、縫製、固縛、熱着、リベット止め、ねじ止め、クランプ締結を含む他の方法又はその組合せによって結合することができる。導電パッド203の例は、2001年12月27日出願の米国特許出願第10/033,732号に更に完全に開示されており、その開示内容は本明細書に主張される態様及び開示に一致する程度まで本明細書に援用されている。

20

【0025】

[0026]面を下にした研磨装置は“基板研磨方法及び装置”と称する、アプライドマテリアルズ社に共同譲渡された2002年5月16日出願の米国特許出願第10/151,538号[代理人事件整理番号第6906号]に更に完全に開示されており、その段落25-81は請求の範囲の態様と説明に本明細書に主張される態様と説明と一致する程度まで本明細書に援用されている。同様に、面を上にした研磨に対する相対運動は基板と電極及び/又はパッドとの間に与えられる。

【0026】

[0027]プロセスセル200は、Reflexion(登録商標)CMPシステム、Mirra(登録商標)CMPシステム、Mirra(登録商標)MesaCMPシステムのような研磨プラットフォーム上に配置され、それらはカリフォルニア州サンタクララのApplied Material社から市販されている。更に、本明細書に記載される方法又は組成物を用いる電気化学機械的研磨を可能にするいかなるシステムも利便を与えるように用いることができる。

30

【0027】

研磨組成物とプロセス

[0028]一態様においては、銅のような金属を平坦化することができる研磨組成物が提供される。一般に、研磨組成物は、酸ベースの電解液系と、1種以上のキレート化剤と、1種以上の腐食防止剤と、1種以上の無機酸塩又は有機酸塩と、1種以上のpH調整剤、pH約2~約10と、研磨剤粒子、1種以上の酸化剤、及びその組合せの群より選択された研磨促進材料と、溶剤とを含んでいる。本明細書に記載される研磨組成物は基板の効果的な平坦化と研磨後の平滑な表面をもたらすECMP中に銅のような導電材料の改善された研磨と効果的な除去速度に貢献すると考えられる。

40

【0028】

[0029]研磨組成物は特に銅を除去するのに有効であるが、研磨組成物はアルミニウム、白金、タンゲステン、チタン、窒化チタン、タンタル、窒化タンタル、コバルト、金、銀、及びその組合せのような他の導電材料の除去にも用いられると考えられる。基板表面に導電材料の特徴部を形成するのに用いられる他の材料はバリア層を形成する材料を含み、例えば、タンタル、窒化タンタル、チタン、窒化チタンは本明細書に記載される処理によって除去することができる。研磨パッド及び/又は研磨剤との接触からのような機械的研磨は、導電材料の平面と除去を向上させるのに用いられ、また炭素がドーブされた酸化ケ

50

イ素及びドーブされた又はドーブされていない炭化ケイ素を含む導電材料を除去するのにも用いることができる。

【0029】

[0030] 研磨組成物は、電気的導電性を与えるため酸ベースの電解液系を含んでいる。適切な酸ベースの電解液系は、例えば、硫酸ベースの電解液、リン酸ベースの電解液、過塩素酸ベースの電解液、酢酸ベースの電解液、その組合せを含んでいる。適切な酸電解液系は、リン酸及び硫酸のような酸電解液と、アンモニウム塩及びそのカリウム塩を含む酸電解液誘導体も含んでいる。酸ベースの電解液系は、また、基板を処理するために望ましいpHレベルを維持するように組成物を緩衝化することができる。

【0030】

[0031] 適当な酸ベースの電解液はリン酸、リン酸カリウム (K_3PO_4)、リン酸銅、リン酸二水素アンモニウム ($NH_4H_2PO_4$)、リン酸水素二アンモニウム ($(NH_4)HPO_4$) のようなリン酸基 (PO_4^{3-}) を有する化合物と硫酸、硫酸水素アンモニウム ($(NH_4)_2HSO_4$)、硫酸銅又はその組合せのような硫酸基 (SO_4^{2-}) を有する化合物を含んでいる。本発明は、また、従来 of 既知及び未知の電解液が本明細書に記載されるプロセスを用いて本明細書に記載される組成物を形成するのにも用いることができることを企図している。

【0031】

[0032] 或いは、酸ベースの電解液系は本明細書に記載されるプロセスを実施するのに適した導電性を与えるように組成物の約1~30重量% (wt.%) 又は容量% (vol.%) 量で供給することができる。例えば、リン酸二水素及び/又はリン酸水素二アンモニウムは溶液の約15~25重量又は容量%の量で組成物中に存在することができる。リン酸は、30 wt.% まで、例えば約2 wt.% ~ 約6 wt.% の濃度で存在することができる。

【0032】

[0033] 本明細書に記載される実施形態のいずれにおいても、キレート化剤は銅イオンのような導電材料に結合することができ、金属材料の除去速度を上げ、且つ基板を処理するために望ましいpHレベルを維持するように研磨組成物を緩衝化又は調節するために用いることができる。

【0033】

[0034] 1種以上のキレート化剤は、アミン基、アミド基、カルボキシレート基、ジカルボキシレート基、トリカルボキシレート基、ヒドロキシル基、ヒドロキシル基とカルボキシレート基の混合物、及びその組合せより選択された1つ以上の官能基を有する化合物を含むことができる。1種以上のキレート化剤は、また、本明細書に記載されるキレート化剤の塩を含むことができる。銅のような除去のための金属材料は、官能基と結合前、結合中、結合後に0、1又は2のようにいかなる酸化状態にあってもよい。官能基は、処理中に基板表面上に生成される金属材料を結合するとともに基板表面から金属材料を除去することができる。

【0034】

[0035] 研磨組成物は、1種以上のキレート化剤を約0.1% ~ 15容量又は重量%、例えば約0.1% ~ 約4容量又は重量%の濃度で含むことができる。例えば、約2容量又は重量%のエチレンジアミンをキレート化剤として用いることができる。

【0035】

[0036] 適切なキレート化剤の例としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジエチレントリアミン誘導体、ヘキサジアミン、アミノ酸、エチレンジアミン四酢酸、メチルホムアミド、又はその組合せのような1種以上のアミン官能基やアミド官能基を有する化合物が挙げられる。

【0036】

[0037] 1種以上のカルボキシレート基をもつ適切なキレート化剤の例としてはクエン酸、酒石酸、コハク酸、蔞酸およびそれらの組み合わせたものが挙げられる。1種以上のカルボキシレート基を有する他の適切な酸としては、酢酸、アジピン酸、酪酸、カプリン酸、カ

10

20

30

40

50

ブロン酸、カプリル酸、グルタル酸、グリコール酸、ギ酸、フマル酸、乳酸、ラウリン酸、リンゴ酸、マレイン酸、マロン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、フタル酸、プロピオン酸、ピルビン酸、ステアリン酸、吉草酸及びその組合せが含まれる。

【0037】

[0038]本明細書に記載される実施形態のいずれにおいても、無機酸塩又は有機酸塩はキレート化剤として行うことができる。研磨組成物は、1種異常の無機酸塩又は有機酸塩を組成物の約0.1%～約15容量又は重量%、例えば、0.1%～6容量又は重量%の濃度で含むことができる。例えば、クエン酸アンモニウムの約2容量又は重量%が研磨組成物において用いることができる。

【0038】

[0039]適切な無機酸塩又は有機酸塩の例としては、シュウ酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、コハク酸アンモニウム、一塩基性クエン酸カリウム、二塩基性クエン酸カリウム、三塩基性クエン酸カリウム、酒石酸カリウム、酒石酸アンモニウム、コハク酸カリウム、シュウ酸カリウム、及びその組合せのような有機酸のアンモニウム塩やカリウム塩を含んでいる。更に、本明細書に記載されるカルボン酸のアンモニウム塩やカリウム塩も本明細書に記載される組成物の有機酸塩としても用いることができる。

【0039】

[0040]本明細書に記載される実施形態のいずれにおいても、腐食防止剤は基板表面上に堆積される材料と周辺の電解液との間で化学的相互作用を低減又は最少にするように材料層を形成することによって金属表面の酸化又は腐食を防止することができる。腐食防止剤によって形成される材料層は周辺の電解液から表面を絶縁し、従って電気化学的堆積及び/又は溶解を制限するように基板表面から電気化学的流れを抑制又は最少にする。研磨組成物は、アゾール基を有する約0.001%と約5.0重量%、例えば、約0.2%～約0.4重量%の有機化合物を含むことができる。

【0040】

[0041]1種以上の腐食防止剤は、1種以上のアゾール基を有する有機化合物を含むことができる。アゾール基を有する有機化合物の例としては、ベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾトリアゾール、5-メチル-1-ベンゾトリアゾール、及びその組合せが挙げられる。他の適切な腐食防止剤としては環状化合物、例えば、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、及びその組合せである膜形成剤が含まれる。ヒドロキシ基、アミノ基、イミノ基、カルボキシ基、メルカプト基、ニトロ基及びアルキル基で置換された、ベンゾトリアゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール誘導体が腐食防止剤として用いることができる。他の腐食防止剤には、他のさまざまなものの中の尿素やチオ尿素が含まれる。

【0041】

[0042]或いは、重合禁止剤、非制限例としてポリアルキルアリアルエーテルホスフェート又はアンモニウムニルフェノールエトキシレートスルフェートは、アゾール含有腐食防止剤と置き換えて或いはそれとともに約0.002%～1.0%の量で用いることができる。

【0042】

[0043]1種以上のpH調整剤は、研磨組成物のpH調整に寄与する。研磨組成物の好ましいpHは、約2～約10、例えば、pH約4～約6であってもよい。研磨組成物は、1種以上のpH調整剤の約70wt.%までの1種以上のpH調整剤、例えば、約0.2%～約25容量又は重量%の1種以上のpH調整剤を含むことができる。異なる化合物は一定の濃度に対して異なるpHレベルを与えることができる。例えば、組成物は好ましいpHレベルを与えるのに約0.1%～約10容量%の水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、又はその組合せのような塩基を含むことができる。

【0043】

[0044]1種以上のpH調整剤は、有機酸、例えば、酢酸、クエン酸、シュウ酸、リン酸、リン酸アンモニウム、リン酸カリウム、又はその組合せを含むリン酸含有成分のような

10

20

30

40

50

カルボン酸、又はその組合せであり得る硫酸、硝酸、及びその組合せを含む強酸のような無機酸も、研磨組成物において用いることができる。

【0044】

[0045] 1種以上のpH調整剤は、また、塩基、例えば、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、又はその組合せを含むことができる。研磨組成物に用いられる塩基の量は、典型的には組成物のpHを約2～約10の望ましいレベルに調整するのに必要な量である。

【0045】

[0046] 或いは、研磨組成物は、ベースと酢酸、クエン酸、シュウ酸、リン酸、リン酸アンモニウム、リン酸カリウム、又はその組合せからなる群より選ばれた化合物を含むことができる。ベースとここで確認された群より選ばれた化合物の両方を含む組成物において、該組成物は約0.1%～10%のベースと、約0.2%～約25容量又は重量%の酢酸、クエン酸、シュウ酸、リン酸、リン酸アンモニウム、リン酸カリウム、又はその組合せからなる群より選ばれた化合物を備えていてもよい。

10

【0046】

[0047] 研磨組成物は研磨剤粒子、1種以上の酸化剤、その組合せを含む1種以上の研磨促進材料を含む。

【0047】

[0048] 研磨剤粒子は、研磨中基板表面から導電材料の除去速度或いは除去を改善するのに用いることができる。研磨剤粒子は、処理中約35wt.%までの研磨組成物を備えてもよい。約0.001wt.%～5wt.%の研磨剤粒子の濃度が研磨組成物において用いること

20

【0048】

[0049] 適切な研磨剤粒子は、無機の研磨剤、ポリマー研磨剤、又はその組合せを含んでいる。電解液において用いることができる無機研磨剤粒子は、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化セリウム、ゲルマニア、又は既知或いは未知の酸化金属のいかなる他の研磨剤をも含み、平均の大きさが約20nm～約1000nmである。一般に、適切な無機研磨剤のモース硬さは6以上であり、本発明は研磨組成物においてより低いモース硬さが低い研磨剤の使用を企図している。

【0049】

[0050] 本明細書に記載されるポリマー研磨剤は、また、“有機ポリマー粒子研磨剤”、“有機研磨剤”又は“有機粒子”と呼ぶことができる。ポリマー研磨剤は、ポリマー研磨材料を備えてもよい。ポリマー研磨剤の例としては、ポリメチルメタアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリスチレン、ポリメタアクリロニトリル、又はその組合せが挙げられる。

30

【0050】

[0051] ポリマー研磨剤のショア硬度は約60～約80であり、より大きい或いはより小さい硬さに変化させることができる。ポリマー研磨剤は、また、本明細書に記載される無機粒子より軟らかくてもよく、そのことは研磨対象と基板との間の摩擦が低下してしまい、無機粒子に比べて掻き傷やその他の表面欠陥の数と厳しさにおいて低下することになる。ポリマー研磨剤は、また、研磨パッド材料のみに比べて研磨性能が改善されたいかなる研磨パッド材料において用いられる材料よりも硬いものである。

40

【0051】

[0052] ポリマー研磨剤の硬さは、研磨剤におけるポリマー架橋の程度を制御することによって変えることができる。例えば、より高度な架橋はポリマーの硬度が大きくなり、従って研磨剤を与える。ポリマー研磨剤の平均直径は、典型的には約1ミクロン～約20ミクロン以下の球形ビーズとして形成される。

【0052】

[0053] ポリマー研磨剤は、基板又は組成物から除去される導電材料又は導電材料のイオンに対して親和性を有する、即ち、結合することができる官能基、例えば、1種以上の官能基をもつように変性することができ、それによって処理中に基板の表面から導電材料を

50

除去させることに役立つ。例えば、銅が研磨プロセス中に除去される場合には、有機ポリマー粒子は除去される銅を結合するように、例えば、キレート化剤のように組成物中の化学活性剤に加えて、又は代用品として用いられるアミン基、カルボキシレート基、ピリジン基、ヒドロキシド基、銅に高い親和性を有するリガンド、又はその組合せをもつように変性させることができる。銅のような除去される金属材料は、官能基と結合前、結合中、結合後に0、1、2のようないかなる酸化状態にもなり得る。官能基は、処理中に基板表面上に生成される金属材料を結合するとともに基板表面から金属材料を除去することができる。

【0053】

[0054]更に、ポリマー研磨剤は、望ましい化学的性質を有する。例えば、ポリマー研磨剤は広いpH範囲に対して安定であり、お互いに集合しようとししない。このことはポリマー研磨剤が組成物中の界面活性剤又は分散剤が減少した又は全くなく用いられることを可能にする。

10

【0054】

[0055]或いは、本明細書に記載されたポリマー材料で被覆された無機粒子もまた研磨組成物とともに用いることができる。組成物中に用いられる研磨剤は、ポリマー研磨剤、無機研磨剤、ポリマー被覆無機研磨剤の組合せであってもよく、望ましい研磨性能と結果に左右される。

【0055】

[0056]1種以上の酸化剤は、基板表面から導電材料の除去或いは除去速度を向上させるため本明細書で用いることができる。本明細書に用いられる酸化剤は、一般的には、研磨される基板の1又は複数の層から電子を受け取り、材料のより効果的除去のためその上の材料を酸化させる物質である。例えば、酸化剤が金属層に対応する酸化物又は水酸化物に例えば、銅を酸化銅に酸化させるのに用いることができる。 Cu^{1+} を含む酸化された既存の銅は Cu^{2+} イオンのようにより高い酸化状態へ更に酸化されることができる。これは次にキレート化剤と反応することができる。

20

【0056】

[0057]酸化剤は約0.01%~約90容量又は重量%、例えば、約0.1%~約20容量又は重量%の範囲にある量で研磨組成物中に存在し得る。研磨組成物の実施形態においては、約0.1%~約15%の過酸化水素が研磨組成物中に存在する。

30

【0057】

[0058]適切な酸化剤の例としては、ペルオキシ化合物、例えば、過酸化水素と尿素過酸化水素、ペルカーボネート、及び、例えば、アルキルペルオキシド、環状又はアリールペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過酢酸、又はジ-t-ブチルペルオキシドを含む有機ペルオキシドを含むその付加物のようなヒドロキシ基によって解離することができる化合物が挙げられる。一過硫酸塩や二過硫酸塩のような硫酸塩や硫酸塩誘導体も、例えば、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、又は過硫酸カリウムを含めて用いることができる。過炭酸ナトリウムと過酸化ナトリウムのような過酸化化合物の塩もまた用いられる。

【0058】

40

[0059]酸化剤もまた無機化合物又は最高の酸化状態にある元素を含む化合物で在りうる。無機化合物或いは最高の酸化状態にある元素を含む化合物の例としては、過ヨウ素酸、過ヨウ素酸塩、過臭素酸、過臭素酸塩、過塩素酸、過塩素酸塩、過ホウ素酸、硝酸塩(硝酸セリウム、硝酸鉄、硝酸アンモニウムのような)、過ホウ素塩又は過マンガン酸塩が挙げられるがこれらに限定されない。他の酸化剤としては臭素酸塩、塩素酸塩、クロム酸塩、ヨウ素酸塩、ヨウ素酸、又は硝酸セリウムアンモニウムのようなセリウム(IV)化合物が挙げられる。

【0059】

[0060]上記研磨組成物の残部、即ち、残りのものは水、好ましくは脱イオン水、及び有機溶媒、例えば、アルコール又はグリコールを含む極性溶媒のような溶媒である。

50

【0060】

[0061]更に、腐食防止剤と酸化剤のような研磨組成物の成分の量と種類を制御することにより、プロセスの望ましい除去速度を調整することになり得る。例えば、少量の腐食防止剤は腐食防止速度が高い組成物と比較して除去速度を増加させることになり、少量の酸化剤は酸化剤組成物の多い組成物と比較して除去速度が遅くなる。

【0061】

[0062]本明細書に記載される研磨組成物の例は、約2容量%のエチレンジアミンと、約2重量%のクエン酸アンモニウム、約0.3重量%のベンゾトリアゾール、約0.1%~約3容量又は重量%、例えば、約0.45%の過酸化水素、及び/又は約0.01%~1重量%、例えば、0.15重量%の研磨剤粒子、及び約6容量%のリン酸を含んでいる。組成物のpHは約5であり、例えば、好ましい範囲にpHを調整するように水酸化カリウムを更に含む組成物によって達成することができる。研磨組成物の残りは脱イオン水である。

10

【0062】

[0063]或いは、研磨組成物は基板表面の研磨において研磨組成物の有効性を改善する抑制剤、促進剤、平滑化剤、光沢剤、安定剤、およびストリッピング剤を含む電解液添加剤を更に含むことができる。例えば、ある添加剤は金属原子のイオン化速度を低減させることができ、それによって溶解プロセスを阻止する。これに対して他の添加剤は仕上げられた光沢基板表面を与えることができる。添加剤は約15重量又は容量%までの濃度で研磨組成物中に存在することができ、研磨後の望ましい結果に基づいて変化させることができる。

20

【0063】

[0064]例えば、1種以上の界面活性剤を研磨組成物中に用いることができる。界面活性剤は、金属や金属イオン或いは処理中に生成された副産物のような材料の溶解或いは材料の溶解度を増加させ、研磨組成物中の研磨剤粒子のいかなる潜在的な集合をも低下させ、研磨組成物の成分の化学安定性を向上させるとともに分解を低減させるのに用いることができる。1種以上の界面活性剤は、研磨組成物の約0.001%~約10%の濃度を含むことができる。約0.01%~約2%、例えば、約0.1%~約1容量又は重量%の界面活性剤の濃度は、研磨組成物の一実施形態において用いることができる。

【0064】

[0065]1種以上の界面活性剤は、非イオン性界面活性剤、又は陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤、又は両性イオン界面活性剤のような1つを超えるイオン官能基を有するイオン性界面活性剤を含むイオン性界面活性剤を含むことができる。分散剤は、界面活性剤が本明細書で用いられるような界面活性剤であると考えられる。ポリマー研磨剤を含む組成物は広いpHの範囲にわたって安定であり、お互いに集合する蛍光がない。このことはポリマー研磨剤が組成物中に界面活性剤が少ししかない或いは全くない或いは分散剤が全くな用いられることを可能にする。

30

【0065】

[0066]添加剤の他の例は、基板表面上の溶解電流を抑制する添加剤として本明細書に広く定義される1種以上の平滑化剤を含む。平滑化剤は導電材料に付着させ、電極と導電材料の間の電気化学的反応を阻止することによって溶解電流を抑制し、及び/又は電気化学的反応を制限する減極剤を形成する。約0.005%~約10容量又は重量%、例えば、約0.05%~2容量又は重量%の平滑化剤の濃度を用いることができる。

40

【0066】

[0067]平滑化剤としては、ポリエチレングリコールやポリエチレングリコール誘導体が含まれるがこれらに限定されない。本明細書に記載されるプロセスで用いることができる他の平滑化剤としては、ポリエチレンジアミン、ポリグリシン、2-アミノ-1-ナフトルスルホン酸、3-アミノ-1-プロパンスルホン酸、4-アミノトルエン-2-スルホン酸を含むポリアミン、ポリアミド、ポリイミドのような電気めっき技術において用いられるいかなるものも含まれる。

【0067】

50

[0068] 研磨組成物の導電性を低減する電氣的抵抗添加剤のようなサブレッサが組成物の約 0.005% ~ 約 2 容量又は重量%の量で組成物に添加されてもよい。サブレッサとしては、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ポリマー、ポリカルボキシレートポリマー、ココナツジエタノールアミド、オレインジエタノールアミド、エタノールアミド誘導体、又はその組合せが含まれる。

【0068】

[0069] 1 種以上の安定剤は、組成物の安定性に測定可能な改善を与えるのに十分な量で存在することができる。1 種以上の安定剤は約 100 ppm ~ 約 5.0 重量% (wt.%) の範囲にある量で存在することができる。好ましい安定剤の限定されない例としては、アミノトリ(メチレンホスホン)酸、1-ヒドロキシエチリデン-4-ジホスホン酸、ヘキサメチレンジアミンテトラメチレンリン酸、又はジエチレントトラミンペンタメチレンホスホン酸、又はその誘導体塩が含まれるがこれらに限定されない。

10

【0069】

[0070] 促進剤は、研磨組成物に含むことができる添加剤の他の例である。促進剤は、金属除去を増加させるように基板表面上に配置された金属の電氣化学反応を増大させる。組成物は、約 0.1 ~ 約 1 の容量又は重量%、例えば約 0.25 ~ 約 0.8 の容量または重量%の濃度で 1 種以上の促進剤を含むことができる。促進剤は、亜硫酸または二硫酸塩のような硫黄含有化合物を含むことができる。

【0070】

[0071] 研磨組成物への添加剤の例は、更に、2002年5月7日出願の米国特許出願第 10/141,459号により十分に記載され、この開示内容は本明細書に請求される態様及び開示と矛盾しない範囲で本明細書に援用されている。

20

【0071】

[0072] 本明細書に記載される研磨組成物で処理される基板は皿状化、浸食(金属特徴部を取り囲んでいる誘電材料の除去)、引っかけ傷のようなより少ない表面欠陥と改善された平面を含む表面仕上げを改善したことが観察されている。

【0072】

電力供給と処理:

[0073] 電力は導電材料を除去するように電極と基板の間に電位差を与えることによって、上記容器 200 のようなプロセス装置内に導電材料層がその上に形成された基板に供給

30

【0073】

[0074] 研磨プロセスの例においては、基板 208 は、図 1 に示されるように平坦化プロセスに用いられる研磨ヘッド 202 内に配置される。研磨ヘッド 202 は、電氣化学的にまた機械的に研磨される基板表面に、約 0.01 psi ~ 約 1 psi、例えば、約 0.1 psi ~ 約 0.5 psi の範囲で圧力を与えるために研磨パッドアセンブリ 222 に接触させることができる。

【0074】

[0075] 研磨パッドアセンブリ 222 は、本明細書に記載される電解液を含むベースン内に配置される。基板 208 は、研磨組成物にさらされ、導電パッド 203 と電氣的に接触される。電源 224 からの電位差は、次に基板 208 と導電パッド 203 の間に与えられる。電位差は、一般的には約 300 mm まで、例えば、200 mm の基板に対して約 0.01 ~ 約 40 ミリアンペア/cm² の基板の処理を含むように 100 ミリアンペア/cm² までの電流密度で基板の表面から導電材料のアノード溶解を与えるようかけられる。

40

【0075】

[0076] 電位差は基板表面から材料を除去するのに使用者の要求に応じて電力と供給が変化してもよい。電位差は、また、電氣パルス変調技術によっても与えられ、それは 2002年4月22日出願の“電氣化学的機械平坦化のための方法及び装置”と称する同時係属米国特許出願番号第 6,379,223号に記載されるように、第一時間周期に対して一定の電流密度或いは電圧を与え、次に第二時間周期に対して一定の逆の電流密度或いは電圧

50

を与え、第一ステップと第二ステップを繰り返すものであり、その開示内容は本明細書に主張される態様及び開示と一致する程度まで本明細書に援用されている。

【0076】

[0077]電位差は、一般的には、約100オングストローム/分～15,000オングストローム/分のような約15,000オングストローム/分の速度で銅含有材料を除去するように研磨組成物にさらされた基板表面に与えられる。除去される銅の材料が5,000オングストローム未満の厚さである本発明の一実施形態においては、電圧は約100オングストローム/分～約5,000オングストローム/分間の除去速度を与えるように供給することができる。

【0077】

[0078]基板は、典型的には研磨組成物とその上に配置された材料の少なくとも一部又は全部を除去するのに十分な時間研磨組成物と電力供給にさらされる。

【0078】

[0079]基板を平坦化するための正確なメカニズムは不明であるが、平坦化処理は以下のようであると考えられる。基板の表面を化学的に及び/又は電氣的に絶縁する不動態化層が、基板表面を腐食防止剤、又は除去される材料と不動態化膜又は絶縁膜を形成することができる他の材料、例えば、酸化層を形成し得る酸化剤、及び/又はキレート化層を形成し得るキレート化剤にさらすことから形成される。電位差は導電材料の除去のために或いはアノード溶解によって基板表面から銅含有材料のような導電材料の除去を向上させるために与えられる。

【0079】

[0080]不動態化層はアノード溶解のための電流を絶縁又は抑制し、機械的研磨は、透過性ディスクと基板との間の接触領域から、例えば、下にある層の過剰な堆積又はトポグラフィから基板表面上に形成される突起から不動態化層を除去するとともに下にある銅含有材料にさらすように基板と透過性ディスクとの間に与えられる。不動態化層は基板表面の溝又は谷部のように最小の或いは接触のない領域に保持される。露出された銅含有材料は、次に電氣的に電解液に接続され、アノード溶解によって除去することができる。

【0080】

[0081]不動態化層を谷部に保持しつつ与えられた電位差の下で研磨対象物、例えば、導電パッド203との接触により突起から不動態化層を選択的に除去することは、溶解の増大及び/又は不動態化層の下にある導電材料の除去に関連して基板表面の不動態化のない部分から過剰な銅含有材料の除去を可能にする。溶解の増大とその上に形成された不動態化層のない銅含有材料の除去は、その上に形成された谷部に比較して基板表面上に形成された突起の低減の増大を可能にし、その結果、基板表面の平坦化が促進される。

【0081】

[0082]更に、研磨とアノード溶解によって材料を除去することは従来の研磨より低い研磨圧（即ち、約2psi以下）で基板表面が平坦化されることを可能にする。より低い研磨圧は、この処理を研磨からの変形と欠陥形成が低減された或いは最小で、低k誘電率材料を研磨するように基板と研磨パッドの間の接触圧に敏感な基板表面を平坦化するのに適したものにする、より小さいせん断力と摩擦力に対応している。更に、より小さいせん断力と摩擦力は、研磨中皿状化と引っかき傷のようなトポグラフィ欠陥形成を低減又は最小化するように観察された。

【実施例】

【0082】

[0083]次の制限されない実施例は、本発明の実施形態を更に具体的に説明するため示される。しかしながら、実施例は本明細書に記載される本発明の範囲をすべて含むことを意図したものでなく、また限定することを意図したものでない。

【0083】

実施例1：

[0084]銅メッキされたウエハを、カリフォルニア州サンタクララのApplied Material

10

20

30

40

50

s社から入手可能なReflection(登録商標)システムについて改変したセル内に下記研磨組成物を用いて研磨し平坦化した。

約6容量%のリン酸；
 約2容量%のエチレンジアミン；
 約2重量%のクエン酸アンモニウム；
 約0.3重量%のベンゾトリアゾール；
 約2%～約6%の約5のpHを与える水酸化カリウム；
 約0.45容量%の過酸化水素；
 脱イオン水。

【0084】

実施例2：

[0085]銅メッキされたウエハを、カリフォルニア州サンタクララのアプライドマテリアルズ社から入手可能なReflection(登録商標)システムについて改変したセル内に下記研磨組成物を用いて研磨し平坦化した。

約6容量%のリン酸；
 約2容量%のエチレンジアミン；
 約2重量%のクエン酸アンモニウム；
 約0.3重量%のベンゾトリアゾール；
 約2%～約6%の約5のpHを与える水酸化カリウム；
 約0.45容量%の過酸化水素；
 約0.15重量%のシリカ(SiO₂)研磨剤粒子；
 脱イオン水。

【0085】

実施例3：

[0086]銅メッキされたをカリフォルニア州サンタクララのApplied Materials社から入手可能なReflection(登録商標)システムについて改変したセル内に下記研磨組成物を用いて研磨し平坦化した。

約6容量%のリン酸；
 約2容量%のエチレンジアミン；
 約2重量%のクエン酸アンモニウム；
 約0.3重量%のベンゾトリアゾール；
 約2%～約6%のpH約6を与える水酸化カリウム；
 約0.1重量%のシリカ(SiO₂)研磨剤粒子；
 脱イオン水。

【0086】

[0087]上記は本発明の実施形態に関するが、本発明の更に多くの実施形態がその基本的範囲から離れることなく工夫され、その範囲は続く特許請求の範囲によって決定される。

【図面の簡単な説明】

【0087】

【図1】研磨プロセスステーションの一実施形態の断面図である。

【符号の説明】

【0088】

200...プロセスセル、202...研磨ヘッド、203...導電パッド、204...ベースン、
 206...ベース、207...バックング、208...基板、209...電極、210...駆動システム、
 214...ハウジング、216...ブラダ、218...ポート、220...バルブ、222...パッドアセンブリ、
 223A、B...電線、224...電源、226...スリップリング、228...キャッチベースン、
 230...出口、232...分配システム、234...軸受、236...駆動システム、
 238...保持リング、242...研磨組成物供給源、244...底部、246...側壁、
 250...コンディショニングデバイス、252...アーム、256...シャフト

10

20

30

40

50

、 2 5 8 ... コンディショニング素子。

【 図 1 】

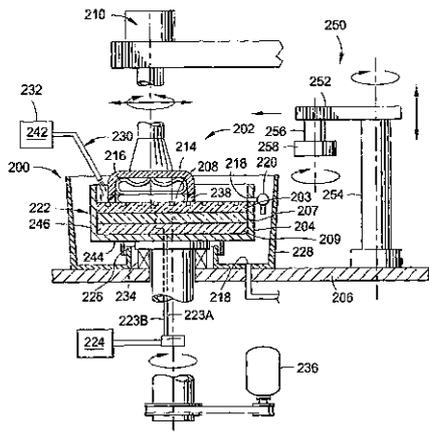


FIG. 1

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Internat application No PCT/US 03/06058
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09G1/02 H01L21/321		
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 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 348 076 B1 (CANAPERI DONALD F ET AL) 19 February 2002 (2002-02-19) column 1, line 60 -column 2, line 11 column 3, line 51 -column 4, line 24 claims 1,3,11	1,2,5-7, 10,11
X	WO 01 77241 A (APPLIED MATERIALS INC) 18 October 2001 (2001-10-18) page 6, line 11 -page 6, line 29 claims 1,4-6	1-14
Y	---	15-35
Y	WO 99 53532 A (FERRO CORP) 21 October 1999 (1999-10-21) page 7, line 6 -page 7, line 20 claims 1,2,5,9	15-35

	---/--	
<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 :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
16 June 2003		25/06/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-8016		Authorized officer Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern:	Application No
PCT, ...	3/06058

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 811 665 A (CABOT CORP) 10 December 1997 (1997-12-10) page 4, line 23 -page 4, line 52 claims 1,4,14,19,20,56,57 ---	15-35
Y	EP 1 103 346 A (APPLIED MATERIALS INC) 30 May 2001 (2001-05-30) paragraph '0007! paragraph '0010! - paragraph '0012! claims 1,14 ---	15-35
A	WO 98 04646 A (MCGHEE LAURENCE ;SMALL ROBERT J (US); EKC TECHNOLOGY INC (US); MAL) 5 February 1998 (1998-02-05) claims 1,2,6,8,13,15,17,25 -----	1-35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 03/06058

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6348076	B1	19-02-2002	NONE
WO 0177241	A	18-10-2001	WO 0177241 A2 US 2002148169 A1
WO 9953532	A	21-10-1999	EP 1086484 A1 JP 2002511650 T WO 9953532 A1
EP 0811665	A	10-12-1997	US 5858813 A AU 2804897 A EP 0811665 A2 IL 120753 A JP 10044047 A WO 9743087 A1
EP 1103346	A	30-05-2001	US 6379223 B1 EP 1103346 A2 JP 2001196335 A US 2002111121 A1
WO 9804646	A	05-02-1998	AU 3661997 A EP 0852615 A1 JP 2000501771 T US 6117783 A WO 9804646 A1 US 6313039 B1 US 2002111024 A1

フロントページの続き

- (72)発明者 リュ, フェン, キュー.
アメリカ合衆国, カリフォルニア州, サン ノゼ, ラゴ ヴィスタ サークル 4729
- (72)発明者 ツァイ, スタン, ディー.
アメリカ合衆国, カリフォルニア州, フレモント, デッカー テラス 5444
- (72)発明者 フー, ヨンキー
アメリカ合衆国, カリフォルニア州, カンプベル, 9番, マラソン ドライヴ 600
- (72)発明者 ネオ, シュー, エス.
アメリカ合衆国, カリフォルニア州, サンタ クララ, スイート 292, ハルフォード
アヴェニュー 1556
- (72)発明者 ワン, ヤン
アメリカ合衆国, カリフォルニア州, サニーヴェール, 11ビー, ロックフェラー ドラ
イヴ 920
- (72)発明者 ダブスト, アレン
アメリカ合衆国, カリフォルニア州, サニーヴェール, ブライアン アヴェニュー 668
- (72)発明者 チェン, リャン - ユー
アメリカ合衆国, カリフォルニア州, フォスター シティ, メルボルン ストリート 14
00

Fターム(参考) 3C058 AA07 AC04 CB01 DA02 DA12 DA17