



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119343748 A

(43) 申请公布日 2025.01.21

(21) 申请号 202380044924.9

(22) 申请日 2023.08.15

(30) 优先权数据

2022-139064 2022.09.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/029521 2023.08.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/048271 JA 2024.03.07

(71) 申请人 JSR株式会社

地址 日本东京港区东新桥一丁目9番2号

(72) 发明人 山田裕也 高圣渊

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

专利代理师 马雯雯 黄健

(51) Int.Cl.

H01L 21/304 (2006.01)

B24B 37/04 (2012.01)

C09G 1/02 (2006.01)

C09K 3/14 (2006.01)

权利要求书1页 说明书18页 附图2页

(54) 发明名称

化学机械研磨用组合物及研磨方法

(57) 摘要

本发明提供一种可高速地研磨含有银作为配线材料的被研磨面、且可获得高反射特性优异的被研磨面的化学机械研磨用组合物及使用其的研磨方法。本发明的化学机械研磨用组合物为含有(A)研磨粒、(B)液状介质、(C)氧化剂、以及(D)含氮杂环化合物的化学机械研磨用组合物,其中所述化学机械研磨用组合物中的所述(A)成分的仄他电位的绝对值为10mV以上,在将所述(C)成分的含量设为Mc(质量%)、将所述(D)成分的含量设为Md(质量%)的情况下,Mc/Md=10~200。

1. 一种化学机械研磨用组合物,为含有(A)研磨粒、(B)液状介质、(C)氧化剂、以及(D)含氮杂环化合物的化学机械研磨用组合物,其中所述化学机械研磨用组合物中的所述(A)成分的仄他电位的绝对值为10mV以上,在将所述(C)成分的含量设为Mc(质量%)、将所述(D)成分的含量设为Md(质量%)的情况下,Mc/Md=10~200。

2. 根据权利要求1所述的化学机械研磨用组合物,其中所述(A)成分具有下述通式(1)所表示的官能基,



(M⁺表示一价阳离子)。

3. 根据权利要求2所述的化学机械研磨用组合物,其中所述化学机械研磨用组合物中的所述(A)成分的仄他电位为-10mV以下。

4. 根据权利要求1所述的化学机械研磨用组合物,其中所述(A)成分具有下述通式(2)所表示的官能基,



(M⁺表示一价阳离子)。

5. 根据权利要求4所述的化学机械研磨用组合物,其中所述化学机械研磨用组合物中的所述(A)成分的仄他电位为-10mV以下。

6. 根据权利要求1所述的化学机械研磨用组合物,其中所述(A)成分具有下述通式(3)或下述通式(4)所表示的官能基,



(所述通式(3)及通式(4)中,R¹、R²及R³分别独立地表示氢原子、或经取代或者未经取代的烃基;M⁻表示阴离子)。

7. 根据权利要求6所述的化学机械研磨用组合物,其中所述化学机械研磨用组合物中的所述(A)成分的仄他电位为+10mV以上。

8. 根据权利要求1所述的化学机械研磨用组合物,其中pH为1以上且6以下。

9. 根据权利要求1所述的化学机械研磨用组合物,其中相对于所述化学机械研磨用组合物的总质量,所述(A)成分的含量为0.005质量%以上且15质量%以下。

10. 根据权利要求1所述的化学机械研磨用组合物,其中所述(D)成分具有唑结构。

11. 一种研磨方法,包括使用如权利要求1至10中任一项所述的化学机械研磨用组合物对半导体基板进行研磨的工序。

12. 根据权利要求11所述的研磨方法,其中所述半导体基板包括含有银的部位。

化学机械研磨用组合物及研磨方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种化学机械研磨用组合物及使用其的研磨方法。

背景技术

[0002] 化学机械研磨 (Chemical Mechanical Polishing, 以下也称为“CMP”) 法有效用于半导体制造工序、特别是多层配线形成工序中的层间绝缘膜的平坦化、金属插塞 (plug) 形成、埋入配线 (镶嵌配线) 形成中。对于此种半导体制造工序中的 CMP, 不仅要求对硅氧化物等绝缘材料、钽氮化物等位障材料、铝或铜等配线材料高速地进行研磨, 而且还要求取得了这些的高平坦性与低缺陷的平衡的研磨特性。

[0003] 近年来, 正在进行将铜替换为银来作为配线材料以获得性能更高的半导体元件的研究。银具有如下特性: 具有比铜更低的电阻率与更高的电迁移 (electromigration) 稳定性。因此, 银有可能有助于半导体元件的高性能化, 可期待作为有效的配线材料 (例如, 参照专利文献1、专利文献2)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1: 日本专利特表2005-518669号公报

[0007] 专利文献2: 日本专利特表2014-507799号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 但是, 银由于特性与铜大不相同, 因此无法直接转用现有的铜配线研磨用浆料, 需要通过现有的铜或铝不同的技术来抑制配线图案上的银残留 (银残渣)、研磨液的化学成分引起的配线部分的腐蚀或研磨损伤。

[0010] 本发明的若干形态提供一种可高速地研磨含有银作为配线材料的被研磨面、且可获得高反射特性优异的被研磨面的化学机械研磨用组合物及使用其的研磨方法。

[0011] 解决问题的技术手段

[0012] 本发明的化学机械研磨用组合物的一形态为含有

[0013] (A) 研磨粒、

[0014] (B) 液状介质、

[0015] (C) 氧化剂、以及

[0016] (D) 含氮杂环化合物

[0017] 的化学机械研磨用组合物, 其中

[0018] 所述化学机械研磨用组合物中的所述 (A) 成分的灰他电位的绝对值为10mV以上,

[0019] 在将所述 (C) 成分的含量设为 M_c (质量%)、将所述 (D) 成分的含量设为 M_d (质量%) 的情况下, $M_c/M_d = 10 \sim 200$ 。

[0020] 在所述化学机械研磨用组合物的一形态中,

- [0021] 所述(A)成分可具有下述通式(1)所表示的官能基。
- [0022] $-\text{SO}_3^- \text{M}^+ \cdots \cdots (1)$
- [0023] (M^+ 表示一价阳离子)
- [0024] 在所述化学机械研磨用组合物的一形态中,
- [0025] 所述化学机械研磨用组合物中的所述(A)成分的仄他电位可为-10mV以下。
- [0026] 在所述化学机械研磨用组合物的一形态中,
- [0027] 所述(A)成分可具有下述通式(2)所表示的官能基。
- [0028] $-\text{COO}^- \text{M}^+ \cdots \cdots (2)$
- [0029] (M^+ 表示一价阳离子)
- [0030] 在所述化学机械研磨用组合物的一形态中,
- [0031] 所述化学机械研磨用组合物中的所述(A)成分的仄他电位可为-10mV以下。
- [0032] 在所述化学机械研磨用组合物的一形态中,
- [0033] 所述(A)成分可具有下述通式(3)或下述通式(4)所表示的官能基。
- [0034] $-\text{NR}^1 \text{R}^2 \cdots \cdots (3)$
- [0035] $-\text{N}^+ \text{R}^1 \text{R}^2 \text{R}^3 \text{M}^- \cdots \cdots (4)$
- [0036] (所述式(3)及式(4)中, R^1 、 R^2 及 R^3 分别独立地表示氢原子、或经取代或者未经取代的烃基; M^- 表示阴离子)
- [0037] 在所述化学机械研磨用组合物的一形态中,
- [0038] 所述化学机械研磨用组合物中的所述(A)成分的仄他电位可为+10mV以上。
- [0039] 在所述化学机械研磨用组合物的一形态中,
- [0040] pH可为1以上且6以下。
- [0041] 在所述化学机械研磨用组合物的一形态中,
- [0042] 相对于所述化学机械研磨用组合物的总质量,所述(A)成分的含量可为0.005质量%以上且15质量%以下。
- [0043] 在所述化学机械研磨用组合物的一形态中,
- [0044] 所述(D)成分可具有唑结构。
- [0045] 本发明的研磨方法的一形态包括:
- [0046] 使用所述任一形态的化学机械研磨用组合物对半导体基板进行研磨的工序。
- [0047] 在所述研磨方法的一形态中,
- [0048] 所述半导体基板可包括含有银的部位。
- [0049] 发明的效果
- [0050] 通过本发明的化学机械研磨用组合物,可高速地研磨含有银作为配线材料的被研磨面,且可有效地减少研磨后的被研磨面上的腐蚀或研磨损伤的产生,因此可获得高反射特性优异的被研磨面。

附图说明

- [0051] [图1]图1是示意性地表示适合在本实施方式的研磨方法中使用的被处理体的剖面图。
- [0052] [图2]图2是示意性地表示第一研磨工序结束时的被处理体的剖面图。

[0053] [图3]图3是示意性地表示第二研磨工序结束时的被处理体的剖面图。

[0054] [图4]图4是示意性地表示化学机械研磨装置的立体图。

具体实施方式

[0055] 以下,对本发明的优选实施方式进行详细说明。此外,本发明并不限定于下述实施方式,也包括在不变更本发明的主旨的范围内实施的各种变形例。

[0056] 在本说明书中,所谓“配线材料”,是指铝、铜、银、金、钴、钛、钨等导电体金属材料。所谓“绝缘膜材料”,是指二氧化硅、硅氮化物、非晶硅、铅氧化物等材料。所谓“位障金属材料”,是指钽氮化物、钛氮化物等以提升配线的可靠性为目的而与配线材料层叠使用的材料。

[0057] 在本说明书中,使用“X~Y”记载的数值范围被解释为包含数值X作为下限值、并且包含数值Y作为上限值。

[0058] 1. 化学机械研磨用组合物

[0059] 本发明的一实施方式的化学机械研磨用组合物含有:(A)研磨粒(在本说明书中,也称为“(A)成分”)、(B)液状介质(在本说明书中,也称为“(B)成分”)、(C)氧化剂(在本说明书中,也称为“(C)成分”)、以及(D)含氮杂环化合物(在本说明书中,也称为“(D)成分”),其中化学机械研磨用组合物中的所述(A)成分的仄他电位的绝对值为10mV以上。以下,对本实施方式的化学机械研磨用组合物中所含的各成分进行详细说明。

[0060] 1.1. (A)成分

[0061] 本实施方式的化学机械研磨用组合物含有(A)研磨粒。(A)成分只要为化学机械研磨用组合物中的仄他电位的绝对值为10mV以上的研磨粒,则并无特别限制。

[0062] 研磨粒例如可应用日本专利特开2007-153732号公报或日本专利特开2013-121631号公报中记载的方法来制造。通过利用官能基修饰以所述方式获得的研磨粒的表面的至少一部分,可制造化学机械研磨用组合物中的仄他电位的绝对值为10mV以上的研磨粒。

[0063] 化学机械研磨用组合物中的(A)成分的仄他电位的绝对值为10mV以上,优选为15mV以上,更优选为20mV以上。化学机械研磨用组合物中的(A)成分的仄他电位的绝对值优选为40mV以下。若化学机械研磨用组合物中的(A)成分的仄他电位的绝对值处于所述范围内,则通过研磨粒彼此的静电排斥力,化学机械研磨用组合物中的研磨粒的分散性提升。其结果,可在减少被研磨面上的研磨损伤或凹陷的产生的同时,高速研磨被研磨面。

[0064] (A)成分的平均二次粒径优选为5nm以上且200nm以下,更优选为10nm以上且100nm以下。若(A)成分的平均二次粒径处于所述范围内,则有时可获得充分的研磨速度,并且可获得不会发生粒子沉降、分离而稳定性优异的化学机械研磨用组合物。此外,(A)成分的平均二次粒径例如可使用马尔文(Malvern)公司制造的“杰塔思杰尤塔(ZetasizerUltra)”并通过动态光散射法来算出而求出。

[0065] (A)成分的形状并无特别限制,可为球状,也可为非球状。在(A)成分的形状为非球状的情况下,优选为表面具有多个突起的形状。此处所述的突起是指与研磨粒的粒径相比具有充分小的高度及宽度的突起。(A)成分在表面所具有的突起的数量优选为每粒研磨粒平均为三个以上,更优选为五个以上。(A)成分为表面具有多个突起的形状也可谓为具有所

谓的金平糖状 (confetti-like) 那样的特殊形状的研磨粒。通过 (A) 成分具有此种特殊的形状, 与使用球状的研磨粒的情况相比, 含有银的被研磨面的研磨速度提升。另外, 通过 (A) 成分为此种特殊的形状, 表面积变大, 与后述那样的具有官能基的化合物的反应性提高。由此, 化学机械研磨用组合物中的 (A) 成分的仄他电位的绝对值变大, 分散性提升。其结果, 可在减少被研磨面上的研磨损伤或凹陷的产生的同时, 对被研磨面进行高速研磨。

[0066] (A) 成分优选为含有氧化硅作为主成分。在 (A) 成分含有氧化硅作为主成分的情况下, 也可还含有其他成分。作为其他成分, 可列举铝化合物、硅化合物等。通过 (A) 成分还含有铝化合物或硅化合物, 可减小 (A) 成分的表面硬度, 因此存在可进一步减少被研磨面中的研磨损伤或凹陷的产生的情况。

[0067] 作为铝化合物, 例如可列举: 氢氧化铝、氧化铝 (氧化铝 (alumina))、氯化铝、氮化铝、乙酸铝、磷酸铝、硫酸铝、铝酸钠、铝酸钾等。另一方面, 作为硅化合物, 可列举: 氮化硅、碳化硅、硅酸盐、硅酮、硅树脂等。

[0068] (A) 成分优选为其表面的至少一部分被官能基修饰的研磨粒。表面的至少一部分被官能基修饰的研磨粒, 在 pH 为 1 以上且 6 以下的范围内, 与未通过官能基进行表面修饰的研磨粒相比, 仄他电位的绝对值变大, 研磨粒彼此的静电排斥力增大。其结果, 由于化学机械研磨用组合物中的研磨粒的分散性提升, 因此可在减少被研磨面上的研磨损伤或凹陷的产生的同时进行高速研磨。

[0069] 以下, 对 (A) 成分的具体形态进行详细说明。

[0070] 1.1.1. 第一形态

[0071] 作为 (A) 成分的第一形态, 可列举具有下述通式 (1) 所表示的官能基的研磨粒。

[0072] $-\text{SO}_3^- \text{M}^+ \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$

[0073] (M^+ 表示一价阳离子)

[0074] 所述式 (1) 中, 作为 M^+ 所表示的一价阳离子, 并不限于这些, 例如可列举 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 。即、所述通式 (1) 所表示的官能基也可改称为“选自由磺基及其盐所组成的群组中的至少一种官能基”。此处, 所谓“磺基的盐”, 是指用 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 等一价阳离子取代磺基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 中所含的氢离子而得的官能基。第一形态的 (A) 成分是在其表面经由共价键固定有所述通式 (1) 所表示的官能基的研磨粒, 且不包含在其表面物理性或离子性吸附有具有所述通式 (1) 所表示的官能基的化合物那样的研磨粒。

[0075] 第一形态的 (A) 成分可以如下方式进行制造。首先, 应用日本专利特开 2007-153732 号公报或日本专利特开 2013-121631 号公报中记载的方法来制作氧化硅粒子。继而, 将氧化硅粒子及含巯基的硅烷偶合剂在酸性介质中充分搅拌, 由此使含巯基的硅烷偶合剂共价键结于氧化硅粒子的表面。此处, 作为含巯基的硅烷偶合剂, 例如可列举 3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷等。接下来, 进而适量添加过氧化氢并充分放置, 由此可获得具有所述通式 (1) 所表示的官能基的研磨粒。

[0076] 第一形态的 (A) 成分的仄他电位在化学机械研磨用组合物中为负电位, 所述负电位优选为 -10mV 以下, 更优选为 -15mV 以下, 特别优选为 -20mV 以下。若第一形态的 (A) 成分的仄他电位处于所述范围内, 则存在可通过研磨粒间的静电排斥力有效地防止粒子彼此的凝聚, 并且在化学机械研磨时可选择性地研磨带正电荷的基板的情况。此外, 作为仄他电位测定装置, 可列举大冢电子股份有限公司制造的“ELSZ-2000ZS”、马尔文 (Malvern) 公司制造

的“杰塔思杰纳米 (Zetasizer nano) zs”等。第一形态的 (A) 成分的灰他电位可通过适当增减所述含巯基的硅烷偶合剂等的添加量来调整。

[0077] 在本实施方式的化学机械研磨用组合物含有第一形态的 (A) 成分的情况下, 在将化学机械研磨用组合物的总质量设为100质量%时, 第一形态的 (A) 成分的含量优选为0.005质量%以上, 更优选为0.1质量%以上, 特别优选为0.5质量%以上。在将化学机械研磨用组合物的总质量设为100质量%时, 第一形态的 (A) 成分的含量优选为15质量%以下, 更优选为8质量%以下, 特别优选为5质量%以下。若第一形态的 (A) 成分的含量处于所述范围内, 则存在可高速研磨含有银的被研磨面、并且化学机械研磨用组合物的保存稳定性变得良好的情况。

[0078] 1.1.2. 第二形态

[0079] 作为 (A) 成分的第二形态, 可列举具有下述通式 (2) 所表示的官能基的研磨粒。

[0080] $-COO^-M^+ \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2)$

[0081] (M^+ 表示一价阳离子)

[0082] 所述式 (2) 中, 作为 M^+ 所表示的一价阳离子, 并不限于这些, 例如可列举 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 。即、所述通式 (2) 所表示的官能基也可改称为“选自由羧基及其盐所组成的群组中的至少一种官能基”。此处, 所谓“羧基的盐”, 是指用 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 等一价阳离子取代羧基 ($-COOH$) 中所含的氢离子而得的官能基。第二形态的 (A) 成分是在其表面经由共价键固定有所述通式 (2) 所表示的官能基的研磨粒, 且不包含在其表面物理性或离子性吸附有具有所述通式 (2) 所表示的官能基的化合物那样的研磨粒。

[0083] 第二形态的 (A) 成分可以如下方式进行制造。首先, 应用日本专利特开2007-153732号公报或日本专利特开2013-121631号公报中记载的方法来制作氧化硅粒子。继而, 将氧化硅粒子及含羧酸酐的硅烷偶合剂在碱性介质中充分搅拌, 使含羧酸酐的硅烷偶合剂共价键结于氧化硅粒子的表面, 由此可获得具有所述通式 (2) 所表示的官能基的研磨粒。此处, 作为含羧酸酐的硅烷偶合剂, 例如可列举3-(三乙氧基硅烷基) 丙基琥珀酸酐等。

[0084] 第二形态的 (A) 成分的灰他电位在化学机械研磨用组合物中为负电位, 所述负电位优选为-10mV以下, 更优选为-15mV以下, 特别优选为-20mV以下。若第二形态的 (A) 成分的灰他电位处于所述范围内, 则存在可通过研磨粒间的静电排斥力有效地防止粒子彼此的凝聚, 并且在化学机械研磨时可选择性地研磨带正电荷的基板的情况。此外, 灰他电位测定装置可使用第一形态中记载的装置。第二形态的 (A) 成分的灰他电位可通过适当增减所述含羧酸酐的硅烷偶合剂等的添加量来调整。

[0085] 在本实施方式的化学机械研磨用组合物含有第二形态的 (A) 成分的情况下, 在将化学机械研磨用组合物的总质量设为100质量%时, 第二形态的 (A) 成分的含量优选为0.005质量%以上, 更优选为0.1质量%以上, 特别优选为0.5质量%以上。在将化学机械研磨用组合物的总质量设为100质量%时, 第二形态的 (A) 成分的含量优选为15质量%以下, 更优选为8质量%以下, 特别优选为5质量%以下。若第二形态的 (A) 成分的含量处于所述范围内, 则存在可高速研磨含有银的被研磨面、并且化学机械研磨用组合物的保存稳定性变得良好的情况。

[0086] 1.1.3. 第三形态

[0087] 作为 (A) 成分的第三形态, 可列举具有下述通式 (3) 或下述通式 (4) 所表示的官能

基的研磨粒。

[0088] $-NR^1R^2 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$ (3)

[0089] $-N^+R^1R^2R^3M^- \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$ (4)

[0090] (所述式(3)及所述式(4)中, R^1 、 R^2 及 R^3 分别独立地表示氢原子、或经取代或者未经取代的烃基; M^- 表示阴离子)

[0091] 所述通式(3)所表示的官能基表示氨基,所述通式(4)所表示的官能基表示氨基的盐。因此,也可将所述通式(3)所表示的官能基及所述通式(4)所表示的官能基汇总而改称为“选自由氨基及其盐所组成的群组中的至少一种官能基”。第三形态的(A)成分是在其表面经由共价键固定有所述通式(3)或所述通式(4)所表示的官能基的研磨粒,且不包含在其表面物理性或离子性吸附有具有所述通式(3)或所述通式(4)所表示的官能基的化合物那样的研磨粒。

[0092] 所述式(4)中,作为 M^- 所表示的阴离子,并不限于这些,例如除了 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 等阴离子以外,也可列举源于酸性化合物的阴离子。

[0093] 所述式(3)及所述式(4)中, $R^1 \sim R^3$ 分别独立地表示氢原子、或经取代或者未经取代的烃基,但 $R^1 \sim R^3$ 中的两个以上也可键结形成环结构。

[0094] 作为 $R^1 \sim R^3$ 所表示的烃基,可为脂肪族烃基、芳香族烃基、芳香脂肪族烃基或脂环式烃基的任一者。另外,脂肪族烃基及芳香脂肪族烃基的脂肪族可为饱和也可为不饱和,可为直链状也可为分支状。作为这些烃基,例如可列举直链状、分支状、环状的烷基、烯基、芳烷基及芳基等。

[0095] 作为烷基,优选为碳数为1~6的低级烷基,更优选为碳数为1~4的低级烷基。作为此种烷基,例如可列举:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、叔戊基、新戊基、正己基、异己基、仲己基、叔己基、环戊基、环己基等。

[0096] 作为烯基,优选为碳数为1~6的低级烯基,更优选为碳数为1~4的低级烯基。作为此种烯基,例如可列举:乙烯基、正丙烯基、异丙烯基、正丁烯基、异丁烯基、仲丁烯基、叔丁烯基等。

[0097] 作为芳烷基,优选为碳数为7~12的芳烷基。作为此种芳烷基,例如可列举:苄基、苯乙基、苯基丙基、苯基丁基、苯基己基、甲基苄基、甲基苯乙基、乙基苄基等。

[0098] 作为芳基,优选为碳数为6~14的芳基。作为此种芳基,例如可列举:苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、2,3-二甲苯基、2,4-二甲苯基、2,5-二甲苯基、2,6-二甲苯基、3,5-二甲苯基、萘基、蒽基等。

[0099] 所述芳基及芳烷基的芳香环也可具有例如甲基、乙基等低级烷基或卤素原子、硝基、氨基、羟基等作为取代基。

[0100] 第三形态的(A)成分可以如下方式进行制造。首先,应用日本专利特开2007-153732号公报或日本专利特开2013-121631号公报中记载的方法来制作氧化硅粒子。继而,将氧化硅粒子及含氨基的硅烷偶合剂在酸性介质中充分搅拌,使含氨基的硅烷偶合剂共价键结于氧化硅粒子的表面,由此可获得具有所述通式(3)或所述通式(4)所表示的官能基的研磨粒。此处,作为含氨基的硅烷偶合剂,例如可列举3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷等。

[0101] 第三形态的(A)成分的灰他电位在化学机械研磨用组合中为正电位,所述正电

位优选为+10mV以上,更优选为+15mV以上,特别优选为+20mV以上。若第三形态的(A)成分的仄他电位处于所述范围内,则存在可通过研磨粒间的静电排斥力有效地防止粒子彼此的凝聚,并且在化学机械研磨时可选择性地研磨带负电荷的基板的情况。此外,仄他电位测定装置可使用第一形态中记载的装置。第三形态的(A)成分的仄他电位可通过适当增减所述含氨基的硅烷偶合剂等的添加量来调整。

[0102] 在本实施方式的化学机械研磨用组合物含有第三形态的(A)成分的情况下,在将化学机械研磨用组合物的总质量设为100质量%时,第三形态的(A)成分的含量优选为0.005质量%以上,更优选为0.1质量%以上,特别优选为0.5质量%以上。在将化学机械研磨用组合物的总质量设为100质量%时,第三形态的(A)成分的含量优选为15质量%以下,更优选为8质量%以下,特别优选为5质量%以下。若第三形态的(A)成分的含量处于所述范围内,则存在可高速研磨含有银的被研磨面、并且化学机械研磨用组合物的保存稳定性变得良好的情况。

[0103] 1.2. (B) 液状介质

[0104] 本实施方式的化学机械研磨用组合物含有(B)液状介质。作为(B)成分,可列举水、水与醇的混合介质、包含水及与水具有相容性的有机溶剂的混合介质等。这些中,优选为使用水、水与醇的混合介质,更优选为使用水。作为水,并无特别限制,但优选为纯水。水只要作为化学机械研磨用组合物的构成材料的剩余部分来调配即可,对水的含量并无特别限制。

[0105] 1.3. (C) 氧化剂

[0106] 本实施方式的化学机械研磨用组合物含有(C)氧化剂。通过含有(C)成分,可使含有银的被研磨面氧化而形成脆弱的改质层,从而高速研磨所述被研磨面。作为(C)成分,可列举:过氧化氢、过乙酸、过苯甲酸、叔丁基过氧化氢等有机过氧化物,高锰酸钾等高锰酸化合物,重铬酸钾等重铬酸化合物,碘酸钾等氢卤酸化合物,硝酸铁等硝酸化合物,过氯酸等过氢卤酸化合物,过硫酸铵等过硫酸盐,以及杂多酸。这些中,优选为有机过氧化物,更优选为过氧化氢。这些氧化剂可单独使用一种,也可并用两种以上。

[0107] 在将化学机械研磨用组合物的总质量设为100质量%时,本实施方式的化学机械研磨用组合物中的(C)成分的含量优选为0.01质量%以上,更优选为0.1质量%以上,特别优选为0.4质量%以上。在将化学机械研磨用组合物的总质量设为100质量%时,(C)成分的含量优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,特别优选为1质量%以下。

[0108] 1.4. (D) 含氮杂环化合物

[0109] 本实施方式的化学机械研磨用组合物含有(D)含氮杂环化合物。通过(D)成分吸附于含有银的被研磨面,从而保护所述被研磨面。由此,可有效地减少研磨后的被研磨面上的腐蚀或研磨损伤的产生,因此可获得高反射特性优异的被研磨面。所谓含氮杂环化合物,是指具有至少一个氮原子且包含选自杂五员环及杂六员环中的至少一种杂环的有机化合物。作为含氮杂环,可列举:吡咯结构、咪唑结构、三唑结构等杂五员环;吡啶结构、嘧啶结构、哒嗪结构、吡嗪结构等杂六员环。这些杂环也可形成缩合环。具体而言,可列举:吡啶结构、异吡啶结构、苯并咪唑结构、苯并三唑结构、喹啉结构、异喹啉结构、喹唑啉结构、噌啉(cinnoline)结构、酞嗪结构、喹喔啉结构、吡啶结构等。在具有此种结构的杂环化合物中,优选为具有吡啶结构、喹啉结构、苯并咪唑结构、苯并三唑结构的杂环化合物。

[0110] 作为含氮杂环化合物的具体例,可列举:氮丙啶、吡啶、嘧啶、吡咯烷、哌啶、吡嗪、三嗪、吡咯、咪唑、吡啶、喹啉、异喹啉、苯并异喹啉、嘌呤、蝶啶(pteridine)、三唑、三唑烷、苯并三唑、羧基苯并三唑、及具有这些的骨架的衍生物。这些中,优选为具有唑结构的化合物,更优选为选自三唑、苯并三唑、羧基苯并三唑、及具有这些的骨架的衍生物中的至少一种。这些含氮杂环化合物可单独使用一种,也可组合两种以上使用。

[0111] 在将化学机械研磨用组合物的总质量设为100质量%时,本实施方式的化学机械研磨用组合物中的(D)成分的含量优选为0.001质量%以上,更优选为0.005质量%以上,特别优选为0.01质量%以上。在将化学机械研磨用组合物的总质量设为100质量%时,(D)成分的含量优选为1质量%以下,更优选为0.1质量%以下,特别优选为0.07质量%以下。

[0112] 此外,本实施方式的化学机械研磨用组合物需要将所述(C)成分与所述(D)成分的含有比例设为规定范围内。在本实施方式的化学机械研磨用组合物中,在将所述(C)成分的含量设为Mc(质量%)、将所述(D)成分的含量设为Md(质量%)的情况下,Mc/Md的值为10以上,优选为11以上,更优选为12以上。另外,Mc/Md的值为200以下,优选为190以下,更优选为185以下。若Mc/Md的值处于所述范围内,则高速研磨含有银的被研磨面的效果与减少研磨后的被研磨面上的腐蚀或研磨损伤的产生的效果的平衡变得良好,可使这些效果并存。

[0113] 1.5.其他成分

[0114] 本实施方式的化学机械研磨用组合物除了含有所述各成分以外,视需要也可含有有机酸及其盐、磷酸酯、水溶性高分子、表面活性剂、无机酸及其盐、碱性化合物等。

[0115] <有机酸及其盐>

[0116] 本实施方式的化学机械研磨用组合物也可含有选自由有机酸及其盐所组成的群组中的至少一种(以下,也称为“有机酸(盐)”)。有机酸及其盐存在通过与(A)成分的协同效应而可进一步增大含有银的被研磨面的研磨速度的情况。

[0117] 作为有机酸及其盐,优选为具有羧基的化合物、具有磺基的化合物。作为具有羧基的化合物,例如可列举:硬脂酸、月桂酸、油酸、肉豆蔻酸、烯基琥珀酸、乳酸、酒石酸、富马酸、乙醇酸、邻苯二甲酸、马来酸、甲酸、乙酸、草酸、柠檬酸、苹果酸、丙二酸、戊二酸、琥珀酸、苯甲酸、喹啉酸、喹哪啶酸、酰胺硫酸、丙酸、三氟乙酸;甘氨酸、丙氨酸、天冬氨酸、麸氨酸、赖氨酸、精氨酸、色氨酸、十二烷基氨基乙基氨基乙基甘氨酸、芳香族氨基酸、杂环型氨基酸等氨基酸;烷基亚氨基二羧酸等亚氨基酸;及这些的盐。作为具有磺基的化合物,例如可列举十二烷基苯磺酸、对甲苯磺酸等烷基苯磺酸;丁基萘磺酸等烷基萘磺酸;十四碳烯磺酸等 α -烯基磺酸等。这些化合物可单独使用一种,也可组合两种以上使用。

[0118] 在本实施方式的化学机械研磨用组合物含有有机酸(盐)的情况下,在将化学机械研磨用组合物的总质量设为100质量%时,有机酸(盐)的含量优选为0.001质量%以上,更优选为0.01质量%以上。在将化学机械研磨用组合物的总质量设为100质量%时,有机酸(盐)的含量优选为5质量%以下,更优选为1质量%以下。

[0119] <磷酸酯>

[0120] 本实施方式的化学机械研磨用组合物也可含有磷酸酯。磷酸酯存在通过吸附于含有银的被研磨面的表面而可提高减少凹陷的产生的效果的情况。

[0121] 一般而言,所谓磷酸酯,是指具有磷酸($O=P(OH)_3$)所具有的三个氢的全部或部分被有机基取代的结构的化合物的总称。在磷酸酯中,就减少凹陷的产生的效果特别高的

方面而言,可优选地使用聚氧乙烯烷基醚磷酸酯。聚氧乙烯烷基醚磷酸酯为非离子型阴离子系表面活性剂,可由下述通式(5)表示。

[0122] $[R^4-O-(CH_2CH_2O)_n]_m-H_{3-m}PO_{4-m} \cdots \cdots (5)$

[0123] 在所述式(5)中, R^4 表示碳数为10以上的烃基, n 为5以上且小于30, m 为1或2。作为 R^4 所表示的碳数为10以上的烃基,优选为碳数为10以上的烷基,更优选为碳数为10~30的烷基。作为碳数为10~30的烷基的具体例,可列举:癸基、异癸基、月桂基、十三烷基、鲸蜡基、油烯基、硬脂基等。所述式(5)中,在 $m=2$ 的情况下,两个 R^4 可为相同的基,也可多个基组合。此种聚氧乙烯烷基醚磷酸酯的分子量通常为400以上。

[0124] 作为聚氧乙烯烷基醚磷酸酯的具体例,可列举:聚氧乙烯癸基醚的磷酸单酯、聚氧乙烯癸基醚的磷酸二酯、聚氧乙烯异癸基醚的磷酸单酯、聚氧乙烯异癸基醚的磷酸二酯、聚氧乙烯月桂基醚的磷酸单酯、聚氧乙烯月桂基醚的磷酸二酯、聚氧乙烯十三烷基醚的磷酸单酯、聚氧乙烯十三烷基醚的磷酸二酯、聚氧乙烯烯丙基苯基醚的磷酸单酯、聚氧乙烯烯丙基苯基醚的磷酸二酯等。这些可单独使用一种或组合两种以上使用。另外,这些聚氧乙烯烷基醚磷酸酯中有单酯、二酯等,但在本实施方式的化学机械研磨用组合物中,单酯及二酯可分别单独使用,也可作为混合物使用。

[0125] 在本实施方式的化学机械研磨用组合物含有磷酸酯的情况下,在将化学机械研磨用组合物的总质量设为100质量%时,磷酸酯的含量优选为0.001质量%以上,更优选为0.002质量%以上。在将化学机械研磨用组合物的总质量设为100质量%时,磷酸酯的含量优选为0.1质量%以下,更优选为0.01质量%以下。

[0126] <水溶性高分子>

[0127] 本实施方式的化学机械研磨用组合物也可含有水溶性高分子。水溶性高分子存在吸附于含有银的被研磨面的表面而减少研磨摩擦从而可减少被研磨面的凹陷的产生的情况。

[0128] 作为水溶性高分子的具体例,可列举:多羧酸、聚苯乙烯磺酸、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚醚、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯亚胺、聚烯丙基胺、羟基纤维素等。这些可单独使用一种,也可组合两种以上使用。

[0129] 水溶性高分子的重量平均分子量(Mw)优选为5,000以上且800,000以下,更优选为7,000以上且100,000以下。此处,所谓“重量平均分子量”,是指通过凝胶渗透色谱法(Gel Permeation Chromatography, GPC)测定的聚乙二醇换算的重量平均分子量。

[0130] 在本实施方式的化学机械研磨用组合物含有水溶性高分子的情况下,在将化学机械研磨用组合物的总质量设为100质量%时,水溶性高分子的含量优选为0.001质量%以上,更优选为0.002质量%以上。在将化学机械研磨用组合物的总质量设为100质量%时,水溶性高分子的含量优选为0.1质量%以下,更优选为0.01质量%以下。

[0131] <表面活性剂>

[0132] 作为表面活性剂,并无特别限制,可使用阴离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂等。作为阴离子性表面活性剂,例如可列举:烷基醚硫酸盐、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸盐等硫酸盐;全氟烷基化合物等含氟系表面活性剂等。作为阳离子性表面活性剂,例如可列举脂肪族胺盐、脂肪族铵盐等。作为非离子性表面活性剂,例如可列举乙炔二醇、乙炔二醇环氧乙烷加成物、乙炔醇等具有三键的非离子性表面活性剂;聚乙二醇

型表面活性剂等。这些表面活性剂可单独使用一种,也可组合两种以上使用。

[0133] <无机酸及其盐>

[0134] 作为无机酸,优选为选自盐酸、硝酸、硫酸及磷酸中的至少一种。此外,无机酸也可与化学机械研磨用组合物中另行添加的碱形成盐。

[0135] <碱性化合物>

[0136] 作为碱性化合物,可列举有机碱及无机碱。作为有机碱,优选为胺,例如可列举:三乙胺、单乙醇胺、四甲基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、苄基胺、甲基胺、乙二胺、二甘醇胺、异丙胺等。作为无机碱,例如可列举氨、氢氧化钾、氢氧化钠等。这些碱性化合物中,优选为氨、氢氧化钾。这些碱性化合物可单独使用一种,也可组合两种以上使用。

[0137] 1.6. pH

[0138] 本实施方式的化学机械研磨用组合物的pH优选为1以上且6以下,更优选为1以上且5以下,特别优选为2以上且4以下。若pH处于所述范围内,则化学机械研磨用组合物中的(A)成分的仄他电位的绝对值变大,由此分散性提升,因此可在减少含有银的被研磨面上的研磨损伤或凹陷的产生的同时进行高速研磨。

[0139] 此外,本实施方式的化学机械研磨用组合物的pH视需要可通过适当增减有机酸及其盐、无机酸及其盐、碱性化合物的含量来调整。

[0140] 在本发明中,所谓pH,是指氢离子指数,其值可在25℃、1气压的条件下,使用市售的pH计(例如,堀场制作所股份有限公司制造,桌上型pH计)进行测定。

[0141] 1.7. 用途

[0142] 本实施方式的化学机械研磨用组合物适合作为用于对构成半导体装置的具有多种材料的半导体基板进行化学机械研磨的研磨材料。作为研磨对象的半导体基板除了具有作为导电体金属的银以外,也可具有硅氧化物、硅氮化物、非晶硅、多晶硅等绝缘膜材料或钛、钛氮化物、钽氮化物等位障金属材料。

[0143] 本实施方式的化学机械研磨用组合物的研磨对象优选为包括含有银的部位的半导体基板。作为此种半导体基板的具体例,例如可列举在作为导电体金属的银膜的基底上施加了如图1所示那样的作为位障金属的钽氮化物膜与作为绝缘膜的硅氧化物膜的半导体基板。通过本实施方式的化学机械研磨用组合物,可高速研磨此种半导体基板,且可有效地减少研磨后的被研磨面上的腐蚀或研磨损伤的产生,因此可获得高反射特性优异的被研磨面。

[0144] 1.8. 化学机械研磨用组合物的制备方法

[0145] 本实施方式的化学机械研磨用组合物可通过使所述各成分溶解或分散于水等液状介质中来制备。溶解或分散的方法并无特别限制,只要可均匀地溶解或分散,则可应用任何方法。另外,对所述各成分的混合顺序、混合方法也无特别限制。

[0146] 另外,本实施方式的化学机械研磨用组合物也可作为浓缩类型的原液而制备,并在使用时利用水等液状介质加以稀释来使用。

[0147] 2. 研磨方法

[0148] 本发明的一实施方式的研磨方法包括使用所述化学机械研磨用组合物对半导体基板进行研磨的工序。所述半导体基板优选为包括含有银的部位。所述化学机械研磨用组合物由于可高速研磨含有银的被研磨面,且可有效地减少研磨后的被研磨面上的腐蚀或研

磨损伤的产生,因此可获得高反射特性优异的被研磨面。在所述被研磨面中,也可包含含有钽或钛等的位障金属膜和/或硅氧化物或钨氧化物等的绝缘膜。以下,使用附图对本实施方式的研磨方法的一具体例进行详细说明。

[0149] 2.1. 被处理体

[0150] 图1是示意性地表示适合在本实施方式的研磨方法中使用的被处理体的剖面图。被处理体100通过经过下述工序(1)~工序(4)而形成。

[0151] (1)首先,如图1所示,准备基体10。基体10例如可包含硅基板及形成于其上的硅氧化物膜。进而,可在基体10上形成晶体管(未示出)等功能元件。接下来,在基体10上,使用热氧化法形成作为绝缘膜的硅氧化物膜12。

[0152] (2)继而,在硅氧化物膜12上形成钽氮化物膜14。钽氮化物膜14例如可通过化学气相成长法(Chemical Vapor Deposition,CVD)或物理气相成长法(Physical Vapor Deposition,PVD)来形成。

[0153] (3)继而,利用旋涂机在钽氮化物膜14上形成感光性抗蚀剂膜,利用光掩模选择性地曝光、显影。继而,照射等离子体,蚀刻并无抗蚀剂的部分。其后,除去经保护的抗蚀剂。

[0154] (4)继而,通过物理气相成长法(PVD)堆积16,000 Å的银膜16。通过经过以上那样的工序(1)~工序(4)而可制作被处理体100。

[0155] 2.2. 研磨方法

[0156] 2.2.1. 第一研磨工序

[0157] 图2是示意性地表示第一研磨工序结束时的被处理体100的剖面图。如图2所示,第一研磨工序是使用可高速研磨银膜16的化学机械研磨用组合物对银膜16进行粗略研磨的工序。在第一研磨工序中,由于使用可高速研磨银膜的化学机械研磨用组合物,因此在银膜16的表面有时会产生如图2所示那样的被称为凹陷的表面缺陷。

[0158] 2.2.2. 第二研磨工序

[0159] 图3是示意性地表示第二研磨工序结束时的被处理体100的剖面图。如图3所示,第二研磨工序是使用所述(本发明的)化学机械研磨用组合物对钽氮化物膜14及银膜16进行研磨以使这些平坦化的工序。所述(本发明的)化学机械研磨用组合物可平衡良好地控制钽氮化物膜14及银膜16的研磨速度,因此减少银膜16的凹陷的产生,并且高速且平衡良好地研磨所露出的钽氮化物膜14及银膜16,由此可进行平坦化。另外,所述(本发明的)化学机械研磨用组合物由于(A)成分的分散性良好,因此可减少被研磨面上的研磨损伤的产生。

[0160] 2.3. 化学机械研磨装置

[0161] 在所述第一研磨工序及第二研磨工序中,例如可使用图4所示的研磨装置200。图4是示意性地表示研磨装置200的立体图。所述第一研磨工序及第二研磨工序通过如下方式进行:从浆料供给喷嘴42供给浆料(化学机械研磨用组合物)44,并且一面使贴附有研磨用垫46的转盘(turntable)48旋转,一面使保持半导体基板50的承载头(carrier head)52抵接。此外,在图4中,也一并示出了供水喷嘴54及修整器(dresser)56。

[0162] 承载头52的研磨负荷可在0.7psi~70psi的范围内选择,优选为1.5psi~35psi。另外,转盘48及承载头52的转速可在10rpm~400rpm的范围内适当选择,优选为30rpm~150rpm。从浆料供给喷嘴42供给的浆料(化学机械研磨用组合物)44的流量可在10mL/分钟~1,000mL/分钟的范围内选择,优选为50mL/分钟~400mL/分钟。

[0163] 作为市售的研磨装置,例如可列举:荏原制作所公司制造的型号“EPO-112”、“EPO-222”;莱玛特(Lapmaster)SFT公司制造的型号“LGP-510”、“LGP-552”;应用材料(Applied Materials)公司制造的型号“米拉(Mirra)”、“来福来克森(Reflexion)”;G&P科技(G&P TECHNOLOGY)公司制造的型号“波利(POLI)-400L”;AMAT公司制造的型号“来福来克森(Reflexion)LK”等。

[0164] 3. 实施例

[0165] 以下,通过实施例来说明本发明,但本发明不受这些实施例任何限定。此外,本实施例中的“份”及“%”只要无特别说明,则为质量基准。

[0166] 3.1. 研磨粒的制备

[0167] <研磨粒A的制备>

[0168] 将扶桑化学工业公司制造的高纯度胶体氧化硅(编号:PL-1;氧化硅浓度为12质量%)5kg与3-巯基丙基三甲氧基硅烷6g混合,加热回流2小时,由此获得硫醇化氧化硅溶胶。在所述氧化硅溶胶中加入过氧化氢来加热回流8小时,由此使氧化硅粒子的表面氧化而将磺基固定化。如此获得含有12质量%的研磨粒A的分散体,所述研磨粒A中,平均一次粒径为20nm、平均二次粒径为38nm且利用磺基修饰了氧化硅表面。

[0169] <研磨粒B的制备>

[0170] 将扶桑化学工业公司制造的高纯度胶体氧化硅(编号:PL-3;氧化硅浓度为20质量%)5kg与3-巯基丙基三甲氧基硅烷6g混合,加热回流2小时,由此获得硫醇化氧化硅溶胶。在所述氧化硅溶胶中加入过氧化氢来加热回流8小时,由此使氧化硅粒子的表面氧化而将磺基固定化。如此获得含有20质量%的研磨粒B的分散体,所述研磨粒B中,平均一次粒径为45nm、平均二次粒径为68nm且利用磺基修饰了氧化硅表面。

[0171] <研磨粒C的制备>

[0172] 使扶桑化学工业公司制造的高纯度胶体氧化硅(编号:PL-3;氧化硅浓度为20质量%)900g分散于纯水100g、甲醇2850g的混合溶剂中后,加入29%氨水50g。在所述分散液中加入3-(三乙氧基硅烷基)丙基琥珀酸酐40.0g,在沸点下回流6小时。其后,追加纯水,一面保持分散液的容积,一面对甲醇及氨进行水置换。在分散液的pH为8.5以下且塔顶温度达到100℃的时间点,结束纯水的添加。放置分散液使温度成为30℃以下。如此获得含有14质量%的研磨粒C的分散体,所述研磨粒C中,平均一次粒径为47nm、平均二次粒径为69nm且利用羧基修饰了氧化硅表面。

[0173] <研磨粒D的制备>

[0174] 使扶桑化学工业公司制造的高纯度胶体氧化硅(编号:PL-3;氧化硅浓度为20质量%)1000g分散于纯水100g、甲醇2850g的混合溶剂中后,加入3-氨基丙基三甲氧基硅烷5.0g,在沸点下回流4小时。其后,追加纯水,一面保持分散液的容积,一面对甲醇进行水置换。在塔顶温度达到100℃的时间点,结束纯水的添加,放置分散液使温度成为30℃以下。如此获得含有15质量%的研磨粒D的分散体,所述研磨粒D中,平均一次粒径为46nm、平均二次粒径为69nm且利用氨基修饰了氧化硅表面。

[0175] <平均一次粒径及平均二次粒径的测定>

[0176] 研磨粒A~研磨粒D的平均一次粒径是依照日本专利特开2004-315300号公报中记载的方法来算出。具体而言,将研磨粒的分散体分别在热板上预干燥后,在800℃下热处理1

小时,利用氮吸附法(BET法,麦奇克(Microtrac)公司制造的“贝尔索普(BELSORP)MR6”)测定比表面积,将氧化硅的真比重设为2.2,通过一次粒径(nm)=2727/比表面积(m²/g)的计算式来算出。研磨粒A~研磨粒D的平均二次粒径是使用马尔文(Malvern)公司制造的“杰塔思杰尤塔(ZetasizerUltra)”并通过动态光散射法来算出而求出。

[0177] 3.2.化学机械研磨用组合物的制备

[0178] 将表1~表2中记载的研磨粒以成为规定浓度的方式添加至容量10L的聚乙烯制瓶子中,以成为表1~表2所示的组成的方式添加各成分,进而利用氨(富士胶片和光纯药公司制造,商品名“氨水”)水溶液调整成表1~表2所示的pH,并以全部成分的合计量成为100质量%的方式添加作为(B)液状介质的纯水进行调整,由此制备各实施例及各比较例的化学机械研磨用组合物。对于以所述方式获得的各化学机械研磨用组合物,使用灰他电位测定装置(马尔文(Malvern)公司制造,型号“杰塔思杰尤塔(Zetasizer Ultra)”)测定研磨粒的灰他电位并将所得的结果一并示于表1~表2中。

[0179] 3.3.评价方法

[0180] 3.3.1.研磨速度评价

[0181] 使用上述获得的化学机械研磨用组合物,将直径12英寸的带6000 Å的银膜的晶片、直径12英寸的带2000 Å的钽氮化物膜的晶片、直径12英寸的带10000 Å的硅氧化物膜的晶片分别作为被处理体,在下述的研磨条件下进行30秒化学机械研磨试验。

[0182] <研磨条件>

[0183] ■研磨装置:G&P技术(G&P TECHNOLOGY)公司制造,型号“POLI-762L”

[0184] ■研磨用垫:尼塔杜邦(NITTA DuPont)公司制造,“IC1000XYP”

[0185] ■化学机械研磨用组合物供给速度:300mL/分钟

[0186] ■压盘转速:87rpm

[0187] ■头转速:93rpm

[0188] ■头按压压力:2psi

[0189] ■研磨速度(Å/分)=(研磨前的膜的厚度(Å)-研磨后的膜的厚度(Å))/研磨时间(分钟)

[0190] 银膜及钽氮化物膜的厚度是通过电阻率测定机器(国际电气半导体服务(Kokusai Electric Semiconductor Service)公司制造,型号“VR300DEC”),以直流四探针法对电阻进行测定,并根据此片电阻值及银或钽氮化物的体积电阻率而由下述式算出。

[0191] 膜的厚度(Å)=[银或钽氮化物膜的体积电阻率(Ω·m)÷片电阻值(Ω)]×10¹⁰

[0192] 硅氧化物膜的厚度是通过使用非接触式光学式膜厚测定装置(斯库林控股(SCREEN Holdings)公司制造,型号“VM-1310”)测定折射率而算出。

[0193] 研磨速度的评价基准如下所述。将银膜、钽氮化物膜及硅氧化物膜的研磨速度、以及研磨速度的评价结果一并示于表1~表2中。

[0194] (评价基准)

[0195] ■“A”…在银膜的研磨速度为500 Å/分钟以上的情况下,在实际的半导体研磨中可大幅度地缩短配线的研磨时间,因此判断为良好。

[0196] ■“B”…在银膜的研磨速度小于500 Å/分钟的情况下,研磨速度小,难以供于实用,因此判断为不良。

[0197] 3.3.2. 研磨后的银膜的反射率测定

[0198] 使用上述获得的化学机械研磨用组合物,将直径12英寸的带6000 Å的银膜的晶片作为被处理体,以下述研磨条件进行30秒化学机械研磨试验。在产生银腐蚀或研磨损伤的情况下,银的反射率变低,因此可通过反射率的评价来评价银膜的研磨面的腐蚀与研磨损伤。

[0199] <研磨条件>

[0200] ■ 研磨装置:G&P技术(G&P TECHNOLOGY)公司制造,型号“POLI-762L”

[0201] ■ 研磨用垫:尼塔杜邦(NITTA DuPont)公司制造,“IC1000XYP”

[0202] ■ 化学机械研磨用组合物供给速度:300mL/分钟

[0203] ■ 压盘转速:87rpm

[0204] ■ 头转速:93rpm

[0205] ■ 头按压压力:2psi

[0206] 使用非接触式光学式膜厚测定装置(菲鲁迈特力库斯(Filmetrics)公司制造,型号“F40-UV”)测定459nm的反射率。

[0207] 银膜的反射率的评价基准如下所述。将其评价结果一并示于表1~表2中。

[0208] (评价基准)

[0209] ■ “A”…在反射率为92%以上的情况下,银膜表面的腐蚀与研磨损伤少而判断为良好。

[0210] ■ “B”…在反射率小于92%的情况下,银膜表面的腐蚀或研磨损伤多而判断为不良。

[0211] 3.4. 评价结果

[0212] 在表1~表2中示出各实施例及各比较例的化学机械研磨用组合物的组成以及各评价结果。

[0213]

[表 1]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
(A) 研磨粒	种类	研磨粒 A	研磨粒 A	研磨粒 A	研磨粒 A	研磨粒 A	研磨粒 A	研磨粒 B	研磨粒 B	研磨粒 C	研磨粒 D	研磨粒 A	研磨粒 A
	灰他电位 (mV)	-22.5	-23.0	-24.1	-18.2	-20.5	-25.6	-20.1	-28.0	-11.5	32.0	-15.0	-21.5
	灰他电位绝对值含量 (质量%)	22.5	23.0	24.1	18.2	20.5	25.6	20.1	28.0	11.5	32.0	15.0	21.5
(C) 氧化剂	种类	过氧化氢	过氧化氢	过氧化氢	过氧化氢	过氧化氢	过氧化氢	过氧化氢	过氧化氢	过氧化氢	过氧化氢	过氧化氢	过氧化氢
	含量 Mc (质量%)	0.5	1.0	2.0	0.5	0.5	2.0	1.2	0.5	0.5	0.4	1.0	0.5
(D) 含氮杂环化合物	种类	苯并三唑	苯并三唑	苯并三唑	苯并三唑	苯并三唑	2,2'-[[[甲基-1H-苯并三唑-1-基]甲基]亚氨基]双乙醇	羧基苯并三唑	124-三唑	苯并三唑	苯并三唑	苯并三唑	1-(2,3-二羧基丙基)苯并三唑
	含量 Md (质量%)	0.005	0.010	0.025	0.040	0.065	0.010	0.015	0.020	0.015	0.003	0.025	0.005
	酸	150	75	20	19	12	30	33	30	50	183	20	100
其他添加剂	种类	0.077	0.077	0.050	0.077	0.077	0.080	0.040	0.077	0.050	0.030	0.150	0.077
	含量 (质量%)				四乙基氢氧化铵	聚丙烯酸	聚氧乙烯烯丙基苯基磷酸酯盐	聚乙烯吡咯烷酮	聚乙二醇	聚乙二醇	柠檬酸	四乙基氢氧化铵	
	pH	2.1	2.3	2.7	2.1	2.1	2.8	3.0	2.1	2.1	3.3	3.0	2.3
评价项目	银膜的研磨速度 (Å/分钟)	2700	2349	1050	730	604	1407	821	2202	1654	1654	2444	2433
	钼氧化物膜的研磨速度 (Å/分钟)	1310	1400	1666	1299	1000	1474	1451	1587	889	291	1393	1274
	硅氧化物膜的研磨速度 (Å/分钟) 评价	64	80	101	60	55	89	132	89	100	215	75	55
	银膜的反射率 (%) 评价	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		92	94	94	95	95	92	92	93	92	92	92	93
		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0214]

[表 2]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
(A) 研磨粒	种类	研磨粒 A	研磨粒 A	研磨粒 B	研磨粒 A	PL-1	PL-3
	仄他电位 (mV)	-22.2	-26.8	-26.3	-23.5	-1.0	-2.1
	仄他电位绝对值	22.2	26.8	26.3	23.5	1.0	2.1
	含量 (质量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(C) 氧化剂	种类	过氧化氢	过氧化氢		过氧化氢	过氧化氢	过氧化氢
	含量 Mc (质量%)	0.20	0.75		2.10	0.50	0.60
(D) 含氮杂环化合物	种类	苯并三唑		苯并三唑	苯并三唑	苯并三唑	苯并三唑
	含量 Md (质量%)	0.025		0.010	0.010	0.020	0.010
Mc/Md		8	-	0	210	25	60
酸	种类	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸
	含量 (质量%)	0.077	0.077	0.077	0.077	0.050	0.050
其他添加剂	种类	四乙基氢氧化铵		四乙基氢氧化铵			
	含量 (质量%)	0.005		0.01			
pH		2.1	2.1	2.5	2.1	2.5	2.6
银膜的研磨性能	银膜的研磨速度 (Å/分钟)	452	9749	51	9400	1075	1075
	钼氧化物膜的研磨速度 (Å/分钟)	1464	1395	105	741	247	329
	硅氧化物膜的研磨速度 (Å/分钟)	64	63	98	70	77	166
	评价	B	A	B	A	A	A
	银膜的反射率 (%)	94	86	88	85	91	87
评价	A	B	B	B	B	B	B

[0215] 表1 ~ 表2中的各成分分别使用下述商品或试剂。

[0216] <研磨粒>

[0217] ■ 研磨粒A: 上述制备的表面由磺基修饰的胶体氧化硅, 平均二次粒径38nm

[0218] ■ 研磨粒B: 上述制备的表面由磺基修饰的胶体氧化硅, 平均二次粒径68nm

[0219] ■ 研磨粒C: 上述制备的表面由羧基修饰的胶体氧化硅, 平均二次粒径69nm

[0220] ■ 研磨粒D: 上述制备的表面由氨基修饰的胶体氧化硅, 平均二次粒径69nm

- [0221] ■ PL-1:扶桑化学工业公司制造,超高纯度非修饰胶体氧化硅,平均二次粒径40nm
- [0222] ■ PL-3:扶桑化学工业公司制造,超高纯度非修饰胶体氧化硅,平均二次粒径70nm
- [0223] <氧化剂>
- [0224] ■ 过氧化氢:富士胶片和光纯药公司制造,商品名“过氧化氢”
- [0225] <含氮杂环化合物>
- [0226] ■ 苯并三唑:城北化学公司制造,商品名“BT-120SG”
- [0227] ■ 2,2'-[[(甲基-1H-苯并三唑-1-基) 甲基] 亚氨基] 双乙醇:城北化学公司制造,商品名“TT-LYK”
- [0228] ■ 羧基苯并三唑:城北化学公司制造,商品名“CBT-SG”
- [0229] ■ 1,2,4-三唑:东京化成工业公司制造,商品名“1,2,4-三唑(1,2,4-Triazole)”
- [0230] ■ 1-(2,3-二羧基丙基) 苯并三唑:城北化学公司制造,商品名“BT-250”
- [0231] <酸>
- [0232] ■ 硝酸:富士胶片和光纯药公司制造,商品名“硝酸(1.38)”
- [0233] <其他添加剂>
- [0234] (碱性化合物)
- [0235] ■ 四乙基氢氧化铵:东京化成工业公司制造,商品名“四乙基氢氧化铵(Tetraethylammonium Hydroxide)(在水中为10%(10% in Water))”
- [0236] (水溶性高分子)
- [0237] ■ 聚丙烯酸:东亚合成公司制造,商品名“朱丽马(Julimar)AC-10L”
- [0238] ■ 聚乙烯吡咯烷酮:东京化成工业公司制造,商品名“聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone)K 15平均分子量(Average Molecular Wt.)10000”
- [0239] ■ 聚乙二醇:东邦化学工业公司制造,商品名“PEG-400”
- [0240] (磷酸酯)
- [0241] ■ 聚氧乙烯烯丙基苯基磷酸酯胺盐:竹本油脂公司制造,商品名“新卡珍(New Kargen)FS-3AQ”(20%水溶液)
- [0242] (有机酸)
- [0243] ■ 柠檬酸:扶桑化学工业公司制造,商品名“精制柠檬酸(结晶)L”
- [0244] 根据实施例1~12的化学机械研磨用组合物,得知可高速地研磨含有银的被研磨面,且可有效地减少研磨后的被研磨面上的腐蚀或研磨损伤的产生,因此可获得高反射特性优异的被研磨面。
- [0245] 比较例1、3的化学机械研磨用组合物为Mc/Md的值小于10或不含(C)成分的例子。得知在此种情况下,银膜的研磨速度明显降低。
- [0246] 比较例2、4的化学机械研磨用组合物为Mc/Md的值为200以上或不含(D)成分的例子。得知在此种情况下,无法抑制研磨后的被研磨面上的腐蚀或研磨损伤的产生,银膜的反射率变低。
- [0247] 比较例5、6的化学机械研磨用组合物为(A)成分的仄他电位的绝对值小于10mV的例子。得知在此种情况下,(A)成分容易凝聚,因凝聚的研磨粒而银膜表面产生研磨损伤,银膜的反射率变低。
- [0248] 本发明并不限于所述实施方式,能够进行各种变形。例如,本发明包括与实施方

式中所说明的结构实质上相同的结构(例如功能、方法及结果相同的结构、或者目的及效果相同的结构)。另外,本发明包括对实施方式中所说明的结构非本质部分进行替换而成的结构。另外,本发明包括发挥与实施方式中所说明的结构相同的作用效果的结构或可实现相同目的的结构。另外,本发明包括对实施方式中所说明的结构附加已知技术所得的结构。

[0249] 符号的说明

[0250] 10:基体

[0251] 12:硅氧化物膜

[0252] 14:钽氮化物膜

[0253] 16:银膜

[0254] 42:浆料供给喷嘴

[0255] 44:浆料(化学机械研磨用组合物)

[0256] 46:研磨用垫

[0257] 48:转盘

[0258] 50:半导体基板

[0259] 52:承载头

[0260] 54:供水喷嘴

[0261] 56:修整器

[0262] 100:被处理体

[0263] 200:研磨装置

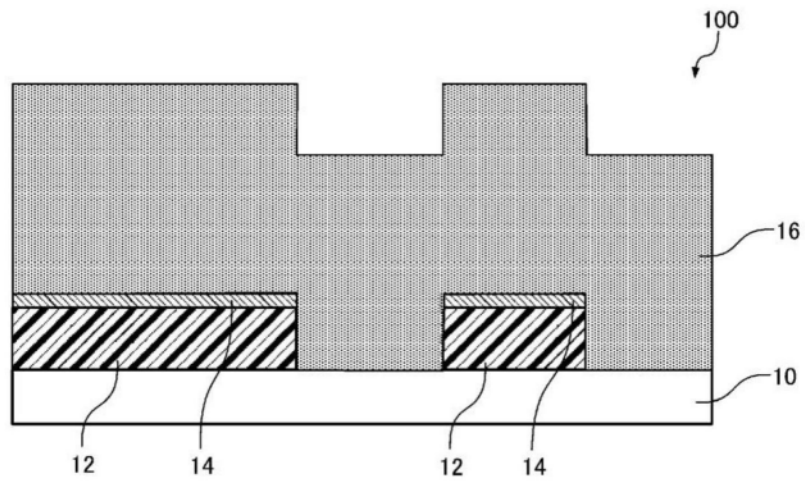


图1

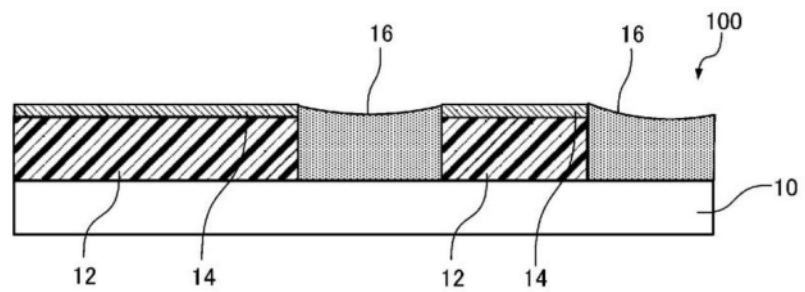


图2

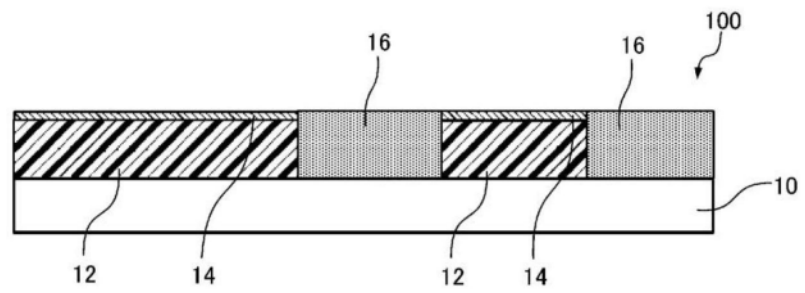


图3

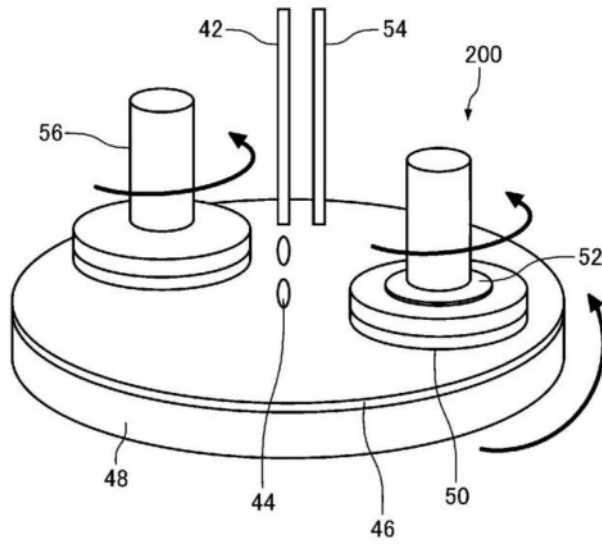


图4