

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-88424

(P2007-88424A)

(43) 公開日 平成19年4月5日(2007.4.5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 21/304 (2006.01)	H O 1 L 21/304 6 2 2 D	3 C O 5 8
B 2 4 B 37/00 (2006.01)	B 2 4 B 37/00 H	
C O 9 K 3/14 (2006.01)	C O 9 K 3/14 5 5 O C	
	C O 9 K 3/14 5 5 O Z	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2006-185705 (P2006-185705)	(71) 出願人	000004178
(22) 出願日	平成18年7月5日 (2006.7.5)		J S R株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2005-242895 (P2005-242895)		東京都中央区築地五丁目6番10号
(32) 優先日	平成17年8月24日 (2005.8.24)	(71) 出願人	000003078
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		株式会社東芝
			東京都港区芝浦一丁目1番1号
		(74) 代理人	100081994
			弁理士 鈴木 俊一郎
		(74) 代理人	100103218
			弁理士 牧村 浩次
		(74) 代理人	100107043
			弁理士 高畑 ちより
		(74) 代理人	100110917
			弁理士 鈴木 亨

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学機械研磨用水系分散体、該水系分散体を調製するためのキット、化学機械研磨方法、および半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】金属膜や絶縁膜に欠陥を引き起こすことなく、低摩擦で均一に金属膜を安定して研磨し得る金属膜CMP用スラリーを提供すること。

【解決手段】水、重量平均分子量が20万を超えるポリビニルピロリドン、酸化剤、水不溶性金属化合物を形成する第一の金属化合物形成剤と水溶性金属化合物を形成する第二の金属化合物形成剤とを含む保護膜形成剤および砥粒を含有することを特徴とする化学機械研磨用水系分散体。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水、重量平均分子量が 20 万を超えるポリビニルピロリドン、酸化剤、水不溶性金属化合物を形成する第一の金属化合物形成剤と水溶性金属化合物を形成する第二の金属化合物形成剤とを含む保護膜形成剤および砥粒を含有することを特徴とする化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 2】

前記水不溶性金属化合物が水不溶性錯体であることを特徴とする請求項 1 に記載の化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 3】

前記水溶性金属化合物が水溶性錯体であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 4】

ターンテーブル上に貼付された研磨布に、金属膜を有する半導体基板を当接させる工程、および

前記研磨布上に、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の化学機械研磨用水系分散体を滴下しながら前記金属膜の表面を研磨する工程を具備することを特徴とする化学機械研磨方法。

【請求項 5】

半導体基板上に絶縁膜を形成する工程と、

前記絶縁膜に凹部を形成する工程と、

前記凹部の内部および前記絶縁膜の上に金属を堆積して金属膜を形成する工程と、

前記絶縁膜上に堆積された前記金属膜の少なくとも一部を除去する工程とを具備し、かつ

前記金属の除去を、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の化学機械研磨用水系分散体を用いた化学機械研磨により行なうことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 6】

液 (I) および液 (II) からなり、これらの液を混合して請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の化学機械研磨用水系分散体を調製するためのキットであって、

前記液 (I) が、水、前記ポリビニルピロリドン、前記保護膜形成剤および前記砥粒を含む水系分散体であり、

前記液 (II) が、水および前記酸化剤を含む
ことを特徴とする化学機械研磨用水系分散体調製用キット。

【請求項 7】

液 (III) および液 (IV) からなり、これらの液を混合して、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の化学機械研磨用水系分散体を調製するためのキットであって、

前記液 (III) が、水および前記砥粒を含む水系分散体であり、

前記液 (IV) が、水および前記保護膜形成剤を含み、

前記ポリビニルピロリドンが、前記液 (III) および / または前記液 (IV) に含まれ、

前記酸化剤が、前記液 (III) および / または前記液 (IV) に含まれる

ことを特徴とする化学機械研磨用水系分散体調製用キット。

【請求項 8】

液 (V)、液 (VI) および液 (VII) からなり、これらの液を混合して、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の化学機械研磨用水系分散体を調製するためのキットであって、

前記液 (V) が、水および前記砥粒を含む水系分散体であり、

前記液 (VI) が、水および前記保護膜形成剤を含み、

前記液 (VII) が、水および前記酸化剤を含み、

前記ポリビニルピロリドンが、前記液 (V)、(VI) および (VII) から選ばれる少なくとも 1 つに含まれる

ことを特徴とする化学機械研磨用水系分散体調製用キット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学機械研磨用水系分散体、化学機械研磨方法、および半導体装置の製造方法に関する。特に金属膜の化学機械研磨用水系分散体およびこの化学機械研磨用水系分散体を調製するためのキット、ならびに金属膜の化学機械研磨方法、ダマシン配線を用いた半導体装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高性能LSIに搭載されるCuダマシン配線は、化学機械研磨(CMP)を用いて形成される。CMPでは主にCuを削る第一の研磨と、不要な金属および絶縁膜を削る第二の研磨とが行なわれる。第一の研磨はCuを800nm/minで研磨し、TaやTiなどのバリアメタルを実質的に削らず、Cuディッシングを20nm以下に抑制することが求められる。絶縁膜としてlow-k材料が用いられる場合、研磨摩擦が大きいと膜剥れや膜自体の破壊が生じる。このため、従来の研磨摩擦が大きい化学機械研磨用水系分散体(CMPスラリー)では適用困難になりつつある。

【0003】

第二の研磨もまた、第一の研磨と同様に低摩擦で研磨して被処理面と研磨布との親水性を高め、Cu上スクラッチやCuコロージョン、絶縁膜上のスクラッチを低減するとともに、Cuディッシングや絶縁膜エロージョンを改善することが望まれている。従来のシリコン系界面活性剤は、砥粒であるシリカに強く作用して粗大粒子を生じさせるため、スクラッチの抑制や研磨速度の安定化を図ることが困難である。

【0004】

上述したような第一の研磨および第二の研磨における要求を満たすべく、ポリビニルピロリドン(PVP)を用いたスラリーが提案されている(例えば、特許文献1, 2, および3参照)。しかしながら、Cuダマシン配線を形成するに当たって、Cuのディッシングやコロージョン、絶縁膜のスクラッチを抑制できるとともに、高い安定性を有するスラリーは得られていない。したがって、次世代LSIに要求される性能を十分に満たすことはできないのが現状である。

【特許文献1】特開2003-282494号公報

【特許文献2】特開2002-270549号公報

【特許文献3】特表2002-517593号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、金属膜や絶縁膜に欠陥を引き起こすことなく、金属膜を低摩擦で均一に安定して研磨することができ、かつCu膜の研磨選択性に優れた化学機械研磨用水系分散体およびこの化学機械研磨用水系分散体を調製するためのキットを提供することを目的とする。また本発明は、金属膜や絶縁膜に欠陥を引き起こすことなく、金属膜を低摩擦で均一に安定して研磨でき、かつCu膜を選択的に化学機械研磨することができる方法を提供することを目的とする。さらに本発明は、ダマシン配線を備え、高い信頼性を有する半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に係る化学機械研磨用水系分散体は、水、重量平均分子量が20万を超えるポリビニルピロリドン、酸化剤、水不溶性金属化合物を形成する第一の金属化合物形成剤と水溶性金属化合物を形成する第二の金属化合物形成剤とを含む保護膜形成剤および砥粒を含むことを特徴とする。

【0007】

前記水不溶性金属化合物は水不溶性錯体であることが好ましく、前記水溶性金属化合物は水溶性錯体であることが好ましい。

10

20

30

40

50

本発明に係る化学機械研磨方法は、ターンテーブル上に貼付された研磨布に、金属膜を有する半導体基板を当接させる工程、および前記研磨布上に、上記化学機械研磨用水系分散体を滴下しながら前記金属膜の表面を研磨する工程を具備することを特徴とする。

【0008】

本発明に係る半導体装置の製造方法は、半導体基板上に絶縁膜を形成する工程と、前記絶縁膜に凹部を形成する工程と、前記凹部の内部および前記絶縁膜の上に金属を堆積して金属膜を形成する工程と、前記絶縁膜上に堆積された前記金属膜の少なくとも一部を除去する工程とを具備し、かつ前記金属の除去を、上記化学機械研磨用水系分散体を用いた化学機械研磨により行なうことを特徴とする。 10

【0009】

本発明に係る第一の化学機械研磨用水系分散体調製用キットは、液(I)および液(II)からなり、これらの液を混合して上記化学機械研磨用水系分散体を調製するためのキットであって、前記液(I)が、水、前記ポリビニルピロリドン、前記保護膜形成剤および前記砥粒を含む水系分散体であり、前記液(II)が、水および前記酸化剤を含むことを特徴とする。

【0010】

また、本発明に係る第二の化学機械研磨用水系分散体調製用キットは、液(III)および液(IV)からなり、これらの液を混合して、上記化学機械研磨用水系分散体を調製するためのキットであって、前記液(III)が、水および前記砥粒を含む水系分散体であり、前記液(IV)が、水および前記保護膜形成剤を含み、前記ポリビニルピロリドンが、前記液(III)および/または前記液(IV)に含まれ、前記酸化剤が、前記液(III)および/または前記液(IV)に含まれることを特徴とする。 20

【0011】

さらに、本発明に係る第三の化学機械研磨用水系分散体調製用キットは、液(V)、液(VI)および液(VII)からなり、これらの液を混合して、上記化学機械研磨用水系分散体を調製するためのキットであって、前記液(V)が、水および前記酸化剤を含み、前記液(VI)が、水および前記砥粒を含む水系分散体であり、前記液(VII)が、水および前記保護膜形成剤を含み、前記ポリビニルピロリドンが、前記液(V)、(VI)および(VII)から選ばれる少なくとも1つに含まれることを特徴とする。 30

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、金属膜や絶縁膜に欠陥を引き起こすことなく、金属膜を低摩擦で均一に安定して研磨することができ、かつCu膜の研磨選択性に優れた化学機械研磨用水系分散体およびこの化学機械研磨用水系分散体を調製するためのキットが提供される。また、金属膜や絶縁膜に欠陥を引き起こすことなく、金属膜を低摩擦で均一に安定して研磨でき、かつCu膜を選択的に化学機械研磨することができる方法が提供される。さらに、ダマシン配線を備え、高い信頼性を有する半導体装置の製造方法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

〔化学機械研磨用水系分散体〕

本発明に係る化学機械研磨用水系分散体は、水、高分子量のポリビニルピロリドン、酸化剤、保護膜形成剤および砥粒を含有する。以下、各成分について詳細に説明する。

【0014】

<ポリビニルピロリドン>

本発明に用いられるポリビニルピロリドン(PVP)は、水系GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)によって測定された、ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量(Mw)が20万を超え、好ましくは20万を超えて150万以下、より好ましくは30万~150万、さらに好ましくは50万~120万、特に好ましくは65万~1 50

10万である。重量平均分子量が上記範囲にあると、研磨摩擦を低減することができ、金属膜ディッシングや金属膜コロージョンを抑制することができる。また、金属膜を安定して研磨できる。重量平均分子量が上記下限より小さいとCu膜の研磨選択性が低下することがある。また、重量平均分子量が大きすぎると実用的な金属膜研磨速度が得られないことがある。また、スラリー供給装置内で砥粒の凝集を引き起こし、凝集した砥粒によってCu上のスクラッチが増加するおそれがある。

【0015】

また、上記PVPは、フィケンチャー（Fickentscher）法により求めたK値が好ましくは57を超え、より好ましくは57を超えて106以下、さらに好ましくは65～106、特に好ましくは76～100、最も好ましくは82～97である。K値が上記範囲にあると、研磨摩擦を低減することができ、金属膜ディッシングや金属膜コロージョンを抑制することができる。また、金属膜を安定して研磨できる。K値が上記下限より小さいとCu膜の研磨選択性が低下することがある。また、K値が大きすぎると実用的な金属膜研磨速度が得られないことがある。また、スラリー供給装置内で砥粒の凝集を引き起こし、凝集した砥粒によってCu上のスクラッチが増加するおそれがある。なお、PVPの分子量が大きくなるとK値は大きくなる傾向にある。

10

【0016】

なお、上記K値は以下の方法により求めることができる。K値が20未満である場合には5%（g/100ml）溶液の粘度を測定し、K値が20以上の場合は1%（g/100ml）溶液の粘度を測定する。試料濃度は乾燥物で換算する。K値が20以上の場合、試料1.0gを精密に測りとり、100mlのメスフラスコに入れ、室温で蒸留水を加え、振とうしながら完全に溶解し、さらに蒸留水を加えて正確に100mlに調整する。この試料溶液を恒温槽（25±0.2）に30分間放置後、ウペローデ型粘度計を用いて測定する。溶液が2つの印線の間を流れる時間を測定する。これを数回測定し、平均値を求める。相対粘度を規定するために、蒸留水についても同様に測定する。2つの得られた流動時間をハーゲンバッハ-キュッテ（Hagenbach-Couette）の補正值に基づいて補正する。

20

【0017】

【数1】

$$K\text{値} = \frac{\sqrt{300C \log Z + (C + 1.5C \log Z)^2} + 1.5C \log Z - C}{0.15C + 0.003C^2}$$

30

【0018】

上記式中、Zは濃度Cの溶液の相対粘度（ r_{el} ）、Cは濃度（%：g/100ml）、相対粘度 r_{el} は次式より得られる。

$$r_{el} = (\text{溶液の流動時間}) \div (\text{水の流動時間})$$

（PVPの重合方法）

本発明に用いられるPVPは、たとえば、下記の重合方法により製造することができる。ビニルピロリドン（以下VPという）水溶液に、レドックス系重合開始剤として水溶性有機過酸化物と亜硫酸塩とを添加することにより重合を開始してビニルピロリドン重合体を製造することができる。ここで、ビニルピロリドンとは、通常、N-ビニル-2-ピロリドンをいう。ビニルピロリドン重合体には、ビニルピロリドンの単独重合体およびビニルピロリドンと他の単量体との共重合体、好ましくはビニルピロリドン単位を20重量%以上、より好ましくは30重量%以上含有する共重合体が包含される。

40

【0019】

他の単量体としては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸のアルキルエステル（メチルアクリレート、エチルアクリレートなど）、メタクリル酸のアルキルエステル（メチルメタクリレート、エチルメタクリレートなど）、アクリル酸のアミノアルキルエステル（ジエチルアミノエチルアクリレートなど）、メタクリル酸のアミノアルキルエステル、アクリル酸とグリコールとのモノエステル、メタクリル酸とグリコールとのモ

50

ノエステル（ヒドロキシエチルメタクリレートなど）、アクリル酸のアルカリ金属塩、メタクリル酸のアルカリ金属塩、アクリル酸のアンモニウム塩、メタクリル酸のアンモニウム塩、アクリル酸のアミノアルキルエステルの第4級アンモニウム誘導体、メタクリル酸のアミノアルキルエステルの第4級アンモニウム誘導体、ジエチルアミノエチルアクリレートとメチルサルフェートとの第4級アンモニウム化合物、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルスルホン酸のアルカリ金属塩、ビニルスルホン酸のアンモニウム塩、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸塩、アリルスルホン酸、アリルスルホン酸塩、メタリルスルホン酸、メタリルスルホン酸塩、酢酸ビニル、ビニルステアレート、N - ビニルイミダゾール、N - ビニルアセトアミド、N - ビニルホルムアミド、N - ビニルカプロラクタム、N - ビニルカルバゾール、アクリルアミド、メタクリルアミド、N - アルキルアクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、N, N - メチレンビスアクリルアミド、グリコールジアクリレート、グリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、グリコールジアリルエーテルなどがある。

10

【0020】

V Pの重合反応またはV Pと他の単量体との共重合反応は、水媒体中での溶液重合によって行なうことができる。たとえば、V P水溶液に水溶性有機過酸化物水溶液と亜硫酸塩水溶液を添加して重合することができる。

【0021】

V P水溶液としては、たとえば、濃度が10～60重量%の水溶液を用いることができ、20～50重量%の水溶液を用いることが好ましい。V P水溶液の濃度が低すぎると、生産性が悪くコスト高を招くことがあり、濃度が高すぎると、重合中、経時的に粘度が高くなり攪拌が困難となり反応に支障をきたしやすくなる。

20

【0022】

有機過酸化物としては、上記重合系が水系であるため、またレドックス開始剤の還元剤が水溶性であるため、水溶性のものが望ましい。

水溶性有機過酸化物としては、たとえば、tert - ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、tert - ヘキシルヒドロパーオキシド、p - メンタンヒドロパーオキシドなどのすべてのヒドロパーオキシドならびにtert - ブチルパーオキシアセテートなどの水溶性のパーオキシエステルなどを挙げることができる。tert - ブチルヒドロパーオキシドを開始剤として用いた場合、副生するtert - ブタノールなどは、加熱することによって、または減圧することによって容易に除去することができるため好ましい。

30

【0023】

水溶性有機過酸化物の添加量は、V Pに対して0.005～5重量%であることが好ましく、より好ましくは0.02～3重量%である。水溶性有機過酸化物の添加量が少なすぎると、重合速度が低下し、生産性が悪くなることがある。また、添加量が多すぎると、重合後、不純物となるため品質上好ましくなく、分子量の高い重合体を製造することが困難になることがある。

【0024】

水溶性有機過酸化物は固体のまま添加してもよいし、水溶液として添加してもよい。

40

亜硫酸塩としては、たとえば、亜硫酸、チオ硫酸、次亜硫酸およびメタ亜硫酸を含む亜硫酸のアンモニウム塩、アルカリ金属塩（たとえば、ナトリウム塩、カリウム塩など）、アルカリ土類金属塩（たとえば、マグネシウム塩、カルシウム塩など）などをあげることができる。これらの亜硫酸塩のうち、灰分にならず、さらに揮発性が高いために容易に除去することができるという点で、亜硫酸アンモニウムが好ましい。

【0025】

亜硫酸塩の添加量は、V Pに対して0.005～10重量%であることが好ましく、より好ましくは0.02～7重量%である。亜硫酸塩の添加量が少なすぎると、高い重合率のものが得られにくく、未反応のモノマーが多く残りやすくなる。また、添加量が多すぎると、PVP中に亜硫酸塩またはその酸化物である硫酸塩が残りやすくなる。

50

【0026】

亜硫酸塩は、たとえば、水溶液としてV P水溶液に添加することができる。

水溶性有機過酸化物の添加量と亜硫酸塩の添加量とのモル比は、水溶性有機過酸化物を極力、P V P中に残さないために、1 : 0.5 ~ 1 : 20が好ましく、さらには1 : 1 ~ 1 : 10が好ましい。

【0027】

重合温度は、10 ~ 90 が好ましい。重合温度が低すぎると、重合速度が遅く、生産性が悪くなることがあり、重合温度が高すぎると、反応系中のラジカル濃度が高くなり、停止反応が促進され、開始剤が効率よく使われなくなり、開始剤添加量を増大させる必要性が生じることがある。

10

【0028】

重合反応は、通常0.5 ~ 10時間でほぼ完了する。

P V Pの重量平均分子量およびK値は、水溶性有機過酸化物および亜硫酸塩の添加量を低減することによって増大させることができる。

【0029】

また、本発明に用いられるP V Pは、上記重合方法以外にも特開2003-40911号公報に記載の方法により製造することもできる。

本発明の化学機械研磨用水系分散体におけるP V Pの含有率は、化学機械研磨用水系分散体の総量の0.001重量%以上0.5重量%以下が好ましく、0.005重量%以上0.3重量%以下がより好ましく、0.01重量%以上0.1重量%以下が特に好ましい。P V Pの含有率が0.001重量%未満の場合には、研磨摩擦を低減することができないことがあり、研磨布の温度が上昇する可能性がある。その結果、研磨が停止するという現象(C M Pストップ)も起こり易くなる。また、C uオーバープレATING部におけるC u除去力も低下することがある。一方、P V Pの含有率が0.5重量%を超えると、C uの研磨速度が低下することがある。また、化学機械研磨用水系分散体の粘度が高くなりすぎて研磨布上に安定してスラリーを供給できないことがある。その結果、研磨布の温度上昇や研磨むら(面内均一性の劣化)などが生じて、C u研磨速度やC uディッシングにばらつきが発生することがある。なお、前記問題を回避するためには化学機械研磨用水系分散体の粘度は2 m P a · s未満であることが好ましい。

20

【0030】

また、本発明の化学機械研磨用水系分散体をC uなどの配線金属を削りバリアメタルを残す化学機械研磨(以下、「第一の研磨」という)に使用する場合には、P V Pの含有率は、0.005重量%以上0.5重量%以下が好ましく、0.01重量%以上0.3重量%以下がより好ましく、0.02重量%以上0.2重量%以下が特に好ましい。P V Pの含有率が上記範囲にあると、低摩擦、高研磨速度、および低バリアメタル研磨速度を達成することができる。また、C uディッシングおよび絶縁膜エロージョンは抑制され、C uコロージョンおよびスクラッチなどの欠陥も低減することができる。さらに、C uオーバープレATING部のC u研磨力が向上して、研磨の安定性や研磨速度の均一性を高めることができる。

30

【0031】

一方、本発明の化学機械研磨用水系分散体をバリアメタルを削り絶縁膜を露出する化学機械研磨(以下、「第二の研磨」という)に使用する場合には、0.001重量%以上0.3重量%以下が好ましく、0.002重量%以上0.2重量%以下がより好ましく、0.005重量%以上0.1重量%以下が特に好ましい。P V Pの含有率が上記範囲にあると、低摩擦を達成することができ、C uディッシングや絶縁膜エロージョンが抑制される。また、C uコロージョン、スクラッチなどの欠陥も低減され、研磨の安定性や研磨速度の均一性を高めることができる。

40

【0032】

本発明では、上記P V Pを1種単独で使用してもよいが、上記P V Pの重量平均分子量および含有量が上記範囲にあれば、重量平均分子量の異なる2種以上のP V Pを組み合わせ

50

せて使用することもできる。

【0033】

<酸化剤>

本発明に用いられる酸化剤としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、硝酸第二鉄、硝酸二アンモニウムセリウム、硫酸鉄、オゾンおよび過ヨウ素酸カリウムなどが挙げられる。これらの酸化剤は1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。また、これらの酸化剤のうち、酸化力、保護膜との相性、および取り扱いやすさなどを考慮すると、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、および過酸化水素が特に好ましい。酸化剤の含有量は、化学機械研磨用水系分散体の総量の0.05重量%以上5重量%以下が好ましく、0.08重量%以上3重量%以下がより好ましい。酸化剤の含有量が0.05重量%未満の場合には、十分な研磨速度を確保できないことがあり、一方、5重量%を越えると、Cu膜などの金属膜の腐食やディッシングが大きくなるおそれがある。

10

【0034】

<保護膜形成剤>

本発明に用いられる保護膜形成剤は、水不溶性金属化合物を形成する第一の金属化合物形成剤と、水溶性金属化合物を形成する第二の金属化合物形成剤とを含有する。前記水不溶性金属化合物は水不溶性錯体であることが好ましく、前記水溶性金属化合物は水溶性錯体であることが好ましい。ここで、水不溶性とは、実質的に水に溶解しないことを意味し、酸化剤と共存した状態でのウェットエッチング速度が3nm/min未満であれば水難溶性も包含される。一方、水溶性とは、ウェットエッチング速度が3nm/min以上であることも包含する。保護膜形成剤の含有量は、化学機械研磨用水系分散体の総量の0.001重量%以上3.0重量%以下が好ましく、0.05重量%以上2.0重量%以下がより好ましい。保護膜形成剤の含有量が0.001重量%未満の場合には、Cuディッシングを20nm以下に抑制できないことがある。一方、保護膜形成剤の含有量が3.0重量%を越えると、研磨速度が低下するおそれがある。

20

【0035】

Cuなどの金属と水に不溶性または難溶性の金属化合物、特に錯体を形成する第一の金属化合物形成剤としては、例えば、少なくとも1個のN原子を含む複素六員環、複素五員環からなるヘテロ環化合物が挙げられる。より具体的には、キナルジン酸、キノリン酸、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、7-ヒドロキシ-5-メチル-1,3,4-トリアザインドリジン、ニコチン酸、およびピコリオン酸などを挙げることができる。

30

【0036】

また、Cuなどの金属と金属化合物を形成し得るアニオン界面活性剤も第一の金属化合物形成剤として用いることができる。このうち、アルキルベンゼンスルホン酸塩が好ましく、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウムなどが挙げられる。

【0037】

第一の金属化合物形成剤の含有量は、化学機械研磨用水系分散体の総量の0.0005重量%以上2.0重量%以下が好ましく、0.0075重量%以上1.5重量%以下が好ましい。第一の金属化合物形成剤の含有量が0.0005重量%未満の場合には、Cuディッシングが大きくなるおそれがある。一方、2.0重量%を越えると、十分に大きなCu研磨速度を得られないことがある。

40

【0038】

第一の金属化合物形成剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いてもよい。

水溶性の金属化合物、特に錯体を形成する第二の金属化合物形成剤は、研磨加速剤の役割を果たし、例えば、グリシン、アラニンおよびトリプトファンなどのアミノ酸；ギ酸、乳酸、酢酸、酒石酸、フマル酸、グリコール酸、フタル酸、マレイン酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、マロン酸およびグルタル酸などの有機酸；アンモニア、エチレンジアミン、およびTMAH（テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド）などの塩基性塩を

50

挙げることができる。

【0039】

第二の金属化合物形成剤の含有量は、化学機械研磨用水系分散体の総量の0.0005重量%以上2.0重量%以下が好ましく、0.0075重量%以上1.5重量%以下が好ましい。第二の金属化合物形成剤の含有量が0.0005重量%未満の場合には、十分に大きな速度でCuを研磨することができないことがある。一方、2.0wt%を越えると、CuディッシングやCuの腐食が大きく生じるおそれがある。

【0040】

第二の金属化合物形成剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

<砥粒>

本発明に用いられる砥粒としては、無機粒子または有機無機複合粒子が好ましい。無機粒子としては、ヒュームド法により、塩化ケイ素、塩化アルミニウムまたは塩化チタン等と酸素および水素とを気相中で反応させて合成されたヒュームドシリカ、ヒュームドアルミナ、ヒュームドチタニア；ゾルゲル法により、金属アルコキシドを加水分解縮合して合成されたシリカ；無機コロイド法等により合成され、精製により不純物を除去した高純度コロイダルシリカ等が挙げられる。

【0041】

有機無機複合粒子としては、有機粒子と無機粒子とが、研磨時に、容易に分離しない程度に一体に形成されていれば、その種類、構成等は特に限定されない。たとえば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等の重合体粒子の存在下で、アルコキシシラン、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド等を重縮合させ、重合体粒子の少なくとも表面に、ポリシロキサン、ポリアルミノキサン、ポリチタノキサン等の重縮合物が形成された複合粒子が挙げられる。形成された重縮合物は、重合体粒子の官能基に直接結合していてもよいし、シランカップリング剤等を介して結合していてもよい。

【0042】

また、有機無機複合粒子は、前記重合体粒子と、シリカ粒子、アルミナ粒子、チタニア粒子等を用いて形成してもよい。この場合、前記複合粒子は、ポリシロキサン、ポリアルミノキサン、ポリチタノキサン等の重縮合物をバインダーとして、重合体粒子の表面にシリカ粒子等が存在するように形成されていてもよいし、シリカ粒子等が有するヒドロキシル基等の官能基と、重合体粒子の官能基とが化学的に結合して形成されていてもよい。

【0043】

さらに、有機無機複合粒子として、ゼータ電位の符号が互いに異なる有機粒子と無機粒子とが、これらの粒子を含む水分散体において、静電力により結合している複合粒子を使用することもできる。

【0044】

有機粒子のゼータ電位は、全pH域、または低pH域を除く広範なpH域に渡って、負であることが多い。有機粒子は、カルボキシル基、スルホン酸基等を有すると、より確実に負のゼータ電位を有することが多い。有機粒子がアミノ基等を有すると、特定のpH域において正のゼータ電位を有することもある。

【0045】

一方、無機粒子のゼータ電位は、pH依存性が高く、ゼータ電位が0となる等電点を有し、pHによってその前後でゼータ電位の符号が逆転する。

したがって、特定の有機粒子と無機粒子とを、これらのゼータ電位が逆符号となるpH域で混合することによって、静電力により有機粒子と無機粒子とが結合し、一体化して複合粒子を形成することができる。また、混合時のpHではゼータ電位が同符号であっても、その後、pHを変化させ、一方の粒子、特に無機粒子のゼータ電位を逆符号にすることによって、有機粒子と無機粒子とを一体化することもできる。

【0046】

このように静電力により一体化された複合粒子は、この複合粒子の存在下で、アルコキシシラン、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド等を重縮合させることにより

10

20

30

40

50

、その少なくとも表面に、ポリシロキサン、ポリアルミノキサン、ポリチタノキサン等の重縮合物をさらに形成してもよい。

【0047】

砥粒の平均粒子径は5～1000nmが好ましい。この平均粒子径は、レーザー散乱回折型測定機により、または透過型電子顕微鏡による観察により、測定することができる。平均粒子径が5nm未満では、十分に研磨速度が大きい化学機械研磨用水系分散体を得ることができないことがある。1000nmを超えると、ディッシングおよびエロージョンの抑制が不十分となることがあり、また砥粒の沈降・分離により、安定な水系分散体を容易に得ることができないことがある。砥粒の平均粒子径は上記範囲でもよいが、より好ましくは10～700nm、特に好ましくは15～500nmである。平均粒子径がこの範囲にあると、研磨速度が大きく、ディッシングおよびエロージョンが十分に抑制され、かつ粒子の沈降・分離が発生しにくい、安定な化学機械研磨用水系分散体を得ることができる。

10

【0048】

ところで、鉄、ニッケル、亜鉛などの金属イオンが化学機械研磨処理された半導体装置に残留すると歩留まりの低下を引き起こすことが多いため、本発明では、砥粒にこれらの金属イオンが含まれる場合でも、その量が通常10ppm以下、好ましくは5ppm以下、さらに好ましくは3ppm以下、特に好ましくは1ppm以下の砥粒が好ましい。なお、砥粒にこれらの金属イオンが含まれないことが好ましいのは言うまでもない。

【0049】

20

上記砥粒は、化学機械研磨用水系分散体の総量の0.01～5重量%が好ましく、0.02～4重量%がより好ましい。砥粒量が0.01重量%未満になると十分な研磨速度を得ることができないことがあり、5重量%を超えるとコストが高くなるとともに安定した化学機械研磨用水系分散体を得られないことがある。

【0050】

<界面活性剤>

本発明の化学機械研磨用水系分散体には、必要に応じて、非イオン性界面活性剤、アニオン界面活性剤またはカチオン界面活性剤を配合することができる。上記非イオン性界面活性剤としては、例えば、三重結合を有する非イオン性界面活性剤が挙げられる。具体的には、アセチレングリコールおよびそのエチレンオキサイド付加物、アセチレンアルコールなどが挙げられる。また、シリコーン系界面活性剤、ポリビニルアルコール、シクロデキストリン、ポリビニルメチルエーテル、およびヒドロキシエチルセルロースなども挙げられる。上記アニオン界面活性剤としては、例えば、脂肪族せっけん、硫酸エステル塩、およびリン酸エステル塩などが挙げられる。上記カチオン界面活性剤としては、例えば、脂肪族アミン塩および脂肪族アンモニウム塩などが挙げられる。これらの界面活性剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。また、上記界面活性剤のうち、PVPよりも平均分子量の小さい非イオン性界面活性剤が好ましい。PVP以外の高分子量の化合物が配合された場合には、研磨速度が大幅に低下したり、ディッシングが大幅に劣化するなどの不都合が生じるおそれがある。

30

【0051】

40

界面活性剤の含有量は、化学機械研磨用水系分散体の総量の0.001重量%以上0.5重量%以下が好ましく、0.05重量%以上0.3重量%以下がより好ましい。界面活性剤の含有量が上記範囲にあると、Cuディッシングを十分に抑制することができる。

【0052】

<化学機械研磨用水系分散体の物性>

本発明の化学機械研磨用水系分散体は、上記成分が水に分散した水系分散体であり、その粘度は2mPa・s未満であることが好ましい。この粘度はPVPの平均分子量および含有量をコントロールすることによって調整することができる。化学機械研磨用水系分散体の粘度が上記範囲を超えると研磨布上に安定してスラリーを供給できないことがある。その結果、研磨布の温度上昇や研磨むら（面内均一性の劣化）などが生じて、Cu研磨速

50

度やCuディッシングにばらつきが発生することがある。

【0053】

また、pHは特に限定されず、目的に応じて適宜調整すればよいが、たとえば、水酸化カリウム等のpH調整剤を添加して、アルカリ性に調節することができる。

〔化学機械研磨用水系分散体を調製するためのキット〕

本発明では、水に、上記ポリビニルピロリドン、酸化剤、保護膜形成剤および砥粒を添加して化学機械研磨用水系分散体を調製し、これをそのまま化学機械研磨に使用してもよいが、各成分を高濃度で含有する化学機械研磨用水系分散体、すなわち濃縮された水系分散体を調製し、使用時にこれを所望の濃度に希釈して化学機械研磨に使用してもよい。

【0054】

また、以下のように、上記成分のいずれかを含む複数の液（例えば、2つまたは3つの液）を調製し、これらを使用時に混合して使用することもできる。この場合、複数の液を混合して化学機械研磨用水系分散体を調製した後、これを化学機械研磨装置に供給してもよいし、複数の液を個別に化学機械研磨装置に供給して定盤上で化学機械研磨用水系分散体を形成してもよい。

10

【0055】

< 第一のキット >

本発明に係る第1の化学機械研磨用水系分散体調製用キット（以下、単に「キット」ともいう）は、水、上記ポリビニルピロリドン、上記保護膜形成剤および上記砥粒を含む水系分散体である液（I）、および水および上記酸化剤を含む液（II）からなり、これらの液を混合して上記化学機械研磨用水系分散体を調製するためのキットである。

20

【0056】

上記液（I）および（II）における各成分の濃度は、これらの液を混合して最終的に調製される化学機械研磨用水系分散体中の各成分の濃度が上記範囲になる範囲であれば特に限定されない。たとえば、各成分を化学機械研磨用水系分散体の濃度よりも高濃度で含有する液（I）および（II）を調製し、使用時に、必要に応じて液（I）および（II）を希釈して、これらを混合し、各成分の濃度が上記範囲にある化学機械研磨用水系分散体を調製する。具体的には、上記液（I）と（II）とを1：1の重量比で混合する場合には、化学機械研磨用水系分散体の濃度の2倍の濃度の液（I）および（II）を調製すればよい。また、化学機械研磨用水系分散体の濃度の2倍以上の濃度の液（I）および（II）を調製し、これらを1：1の重量比で混合した後、各成分が上記範囲となるように水で希釈してもよい。

30

【0057】

このように、液（I）と液（II）とを独立して調製することにより、水系分散体の保存安定性、特に酸化剤を含む液の保存安定性を向上させることができる。

第一のキットを使用する場合、研磨時に上記化学機械研磨用水系分散体が形成されていれば、液（I）と液（II）との混合の方法およびタイミングは特に限定されない。たとえば、液（I）と液（II）とを混合して上記化学機械研磨用水系分散体を調製した後、これを化学機械研磨装置に供給してもよいし、液（I）と液（II）とを独立して化学機械研磨装置に供給し、定盤上で混合してもよい。あるいは、液（I）と液（II）とを独立して化学機械研磨装置に供給し、装置内でライン混合してもよいし、化学機械研磨装置に混合タンクを設けて、混合タンク内で混合してもよい。また、ライン混合の際には、より均一な水系分散体を得るために、ラインミキサーなどを用いてもよい。

40

【0058】

< 第二のキット >

第二のキットは、水および上記砥粒を含む水系分散体である液（III）、および水および上記保護膜形成剤を含む液（IV）からなり、これらの液を混合して上記化学機械研磨用水系分散体を調製するためのキットである。ポリビニルピロリドンおよび酸化剤は、それぞれ独立に、上記液（III）および上記液（IV）のいずれか一方または両方に含まれる。

【0059】

50

上記液（Ⅲ）および（Ⅳ）における各成分の濃度は、これらの液を混合して最終的に調製される化学機械研磨用水系分散体中の各成分の濃度が上記範囲になる範囲であれば特に限定されない。たとえば、各成分を化学機械研磨用水系分散体の濃度よりも高濃度で含有する液（Ⅲ）および（Ⅳ）を調製し、使用時に、必要に応じて液（Ⅲ）および（Ⅳ）を希釈して、これらを混合し、各成分の濃度が上記範囲にある化学機械研磨用水系分散体を調製する。具体的には、上記液（Ⅲ）と（Ⅳ）とを1：1の重量比で混合する場合には、化学機械研磨用水系分散体の濃度の2倍の濃度の液（Ⅲ）および（Ⅳ）を調製すればよい。また、化学機械研磨用水系分散体の濃度の2倍以上の濃度の液（Ⅲ）および（Ⅳ）を調製し、これらを1：1の重量比で混合した後、各成分が上記範囲となるように水で希釈してもよい。

10

【0060】

このように、液（Ⅲ）と液（Ⅳ）とを独立して調製することにより、水系分散体の保存安定性を向上させることができる。

第二のキットを使用する場合、研磨時に上記化学機械研磨用水系分散体が形成されていれば、液（Ⅲ）と液（Ⅳ）との混合の方法およびタイミングは特に限定されない。たとえば、液（Ⅲ）と液（Ⅳ）とを混合して上記化学機械研磨用水系分散体を調製した後、これを化学機械研磨装置に供給してもよいし、液（Ⅲ）と液（Ⅳ）とを独立して化学機械研磨装置に供給し、定盤上で混合してもよい。あるいは、液（Ⅲ）と液（Ⅳ）とを独立して化学機械研磨装置に供給し、装置内でライン混合してもよいし、化学機械研磨装置に混合タンクを設けて、混合タンク内で混合してもよい。また、ライン混合の際には、より均一な水系分散体を得るために、ラインミキサーなどを用いてもよい。

20

【0061】

< 第三のキット >

第三のキットは、水および前記砥粒を含む水系分散体である液（Ⅴ）、水および前記保護膜形成剤を含む液（Ⅵ）、ならびに水および前記酸化剤を含む液（Ⅶ）からなり、これらの液を混合して上記化学機械研磨用水系分散体を調製するためのキットである。ポリビニルピロリドンは、上記液（Ⅴ）、（Ⅵ）および（Ⅶ）から選ばれる少なくとも1つに含まれる。

【0062】

上記液（Ⅴ）、（Ⅵ）および（Ⅶ）における各成分の濃度は、これらの液を混合して最終的に調製される化学機械研磨用水系分散体中の各成分の濃度が上記範囲になる範囲であれば特に限定されない。たとえば、各成分を化学機械研磨用水系分散体の濃度よりも高濃度で含有する液（Ⅴ）、（Ⅵ）および（Ⅶ）を調製し、使用時に、必要に応じて液（Ⅴ）、（Ⅵ）および（Ⅶ）を希釈して、これらを混合し、各成分の濃度が上記範囲にある化学機械研磨用水系分散体を調製する。具体的には、上記液（Ⅴ）と（Ⅵ）と（Ⅶ）とを1：1：1の重量比で混合する場合には、化学機械研磨用水系分散体の濃度の3倍の濃度の液（Ⅴ）、（Ⅵ）および（Ⅶ）を調製すればよい。また、化学機械研磨用水系分散体の濃度の3倍以上の濃度の液（Ⅴ）、（Ⅵ）および（Ⅶ）を調製し、これらを1：1：1の重量比で混合した後、各成分が上記範囲となるように水で希釈してもよい。

30

【0063】

このように、液（Ⅴ）と液（Ⅵ）と液（Ⅶ）とを独立して調製することにより、水系分散体の保存安定性、特に酸化剤を含む液の保存安定性を向上させることができる。

第三のキットを使用する場合、研磨時に上記化学機械研磨用水系分散体が形成されていれば、液（Ⅴ）と液（Ⅵ）と液（Ⅶ）との混合の方法およびタイミングは特に限定されない。たとえば、液（Ⅴ）と液（Ⅵ）と液（Ⅶ）とを混合して上記化学機械研磨用水系分散体を調製した後、これを化学機械研磨装置に供給してもよいし、液（Ⅴ）と液（Ⅵ）と液（Ⅶ）とを独立して化学機械研磨装置に供給し、定盤上で混合してもよい。あるいは、液（Ⅴ）と液（Ⅵ）と液（Ⅶ）とを独立して化学機械研磨装置に供給し、装置内でライン混合してもよいし、化学機械研磨装置に混合タンクを設けて、混合タンク内で混合してもよい。また、ライン混合の際には、より均一な水系分散体を得るために、ラインミ

40

50

キサーなどを用いてもよい。

【0064】

〔化学機械研磨方法および半導体装置の製造方法〕

本発明に係る化学機械研磨方法および半導体装置の製造方法を、図面を用いて詳細に説明する。なお、本発明の化学機械研磨方法および半導体装置の製造方法に用いられる研磨対象物は、表面に金属膜を有する基板であればその構造は図面に記載の構造に限定されない。

【0065】

<半導体装置の製造 - 1>

(半導体装置素材の作製)

まず、図1に示すように、半導体素子(図示せず)が形成された半導体基板10上に、 SiO_2 からなる絶縁膜11を設けて、バリアメタル12を介してプラグ13を形成する。バリアメタル12は、たとえばTiNにより形成することができ、プラグ13の材料としてはWを使用することができる。その上に、第一の低誘電率絶縁膜14および第二の低誘電率絶縁膜15を順次形成して、積層絶縁膜を形成する。この第一の低誘電率絶縁膜14は、比誘電率が2.5未満の低誘電率絶縁材料により構成することができ、例えば、ポリシロキサン、ハイドロジェンシロセスキオキサン、ポリメチルシロキサン、メチルシロセスキオキサンなどのシロキサン骨格を有する膜; ポリアリレーンエーテル、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾシクロブテンなどの有機樹脂を主成分とする膜; および多孔質シリカ膜などのポーラス膜からなる群から選択される少なくとも1種の膜を形成することが

10

20

【0066】

この上に形成される第二の低誘電率絶縁膜15はキャップ絶縁膜として作用し、第一の低誘電率絶縁膜14より大きな比誘電率を有する絶縁材料により形成することができる。例えば、TEOS(テトラエトキシシラン)、SiC、SiCH、SiCN、SiOC、およびSiOCHからなる群から選択される少なくとも1種の比誘電率2.5以上の絶縁材料を用いて形成することができる。

【0067】

第二の低誘電率絶縁膜15および第一の低誘電率絶縁膜14には、凹部としての配線溝Aを設け、全面に常法によりバリアメタル16としてTa膜を堆積させ、その上にCu膜17を堆積させる。バリアメタル16とCu膜17とによって、金属膜18が構成される。上記配線溝Aは、微細配線と幅広配線とを形成することができる。

30

【0068】

(第一の化学機械研磨)

このようにして作製した半導体装置素材の金属膜18の一部であるCu膜17を上記化学機械研磨用水系分散体を用いてCMPにより除去して、図2に示すように、バリアメタル16の表面を露出させ、Cu膜が配線溝A内に埋め込まれた状態を形成する。

【0069】

Cu膜17のCMPは、まず、図3に示すように、スラリー供給ノズル25から上記化学機械研磨用水系分散体(スラリー27)を供給し、かつ研磨布21が貼付されたターンテーブル20を回転させながら、半導体基板22を保持したトップリング23を当接させることにより行う。なお、図3には、水供給ノズル24およびドレッサー26も併せて示してある。

40

【0070】

トップリング23の研磨荷重は、 $10 \sim 1,000 \text{ gf/cm}^2$ の範囲内で選択することができ、好ましくは $30 \sim 500 \text{ gf/cm}^2$ である。また、ターンテーブル20およびトップリング23の回転数は $10 \sim 400 \text{ rpm}$ の範囲内で適宜選択することができ、好ましくは $30 \sim 150 \text{ rpm}$ である。スラリー供給ノズル25から供給されるスラリー27の流量は、 $10 \sim 1,000 \text{ cc/min}$ の範囲内で選択することができ、好ましくは $50 \sim 400 \text{ cc/min}$ である。

50

【0071】

(第二の化学機械研磨(タッチアップCMP))

第一の化学機械研磨により、余剰のCu膜17を除去した後、必要に応じて、素材表面に露出したバリアメタル16を、上記化学機械研磨用水系分散体を用いて研磨(タッチアップCMP)し、図4に示すように第二の低誘電率絶縁膜15の表面を露出させる。

【0072】

タッチアップCMPは、まず、図3に示すように、スラリー供給ノズル25から上記化学機械研磨用水系分散体(スラリー27)を供給し、かつ研磨布21が貼付されたターンテーブル20を回転させながら、半導体基板22を保持したトップリング23を当接させることにより行なう。

10

【0073】

トップリング23の研磨荷重は、 $10 \sim 1,000 \text{ gf/cm}^2$ の範囲内で選択することができ、好ましくは $30 \sim 500 \text{ gf/cm}^2$ である。また、ターンテーブル20およびトップリング23の回転数は $10 \sim 400 \text{ rpm}$ の範囲内で適宜選択することができ、好ましくは $30 \sim 150 \text{ rpm}$ である。スラリー供給ノズル25から供給されるスラリー27の流量は、 $10 \sim 1,000 \text{ cc/min}$ の範囲内で選択することができ、好ましくは $50 \sim 400 \text{ cc/min}$ である。

【0074】

<半導体装置の製造-2>

(半導体装置素材の作製)

また、本発明に係る化学機械研磨方法は、図6に示すような半導体装置の製造方法にも適用することができる。以下、図5および図6を参照して、詳細に説明する。

20

【0075】

まず、図5に示すように、半導体素子(図示せず)が形成された半導体基板10上に、 SiO_2 からなる絶縁膜11を設け、凹部としてのホールBを形成する。次いで、バリアメタル12およびプラグ材料膜13aを順次堆積させる。バリアメタル12としては、たとえばTiN膜を形成することができ、プラグ材料膜13aとしてはW膜を堆積させることができる。

【0076】

その後、作製した半導体装置素材に対し、CMPによりプラグ材料膜13aおよびバリアメタル12を含む金属膜19を選択的に除去して、図6に示すように、バリアメタル12を介してホールB内にプラグ13が埋め込まれた状態を形成する。

30

【0077】

金属膜19のCMPは、上記<半導体装置の製造-1>における第一および第二の化学機械研磨と同様の方法により行なうことができる。

[実施例]

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、この実施例により何ら限定されるものではない。

【0078】

<無機粒子を含む水分散体の調製>

40

(1)ヒュームドシリカ粒子を含む水分散体の調製

ヒュームドシリカ粒子(日本アエロジル(株)製、商品名「アエロジル#90」、平均一次粒子径 20 nm) 2 kg を、イオン交換水 6.7 kg 中に、超音波分散機を用いて分散させた。これを孔径 $5 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過することにより、ヒュームドシリカ粒子を含有する水分散体を得た。この水分散体中に含まれるヒュームドシリカの平均二次粒子径は、 220 nm であった。

【0079】

(2)コロイダルシリカ粒子を含む水分散体の調製

濃度25質量%のアンモニア水70質量部、イオン交換水40質量部、エタノール170質量部及びテトラエトキシシラン20質量部を、フラスコに仕込み、回転速度 180 r

50

p mで攪拌しながら60 に昇温した。温度を60 に維持しながら攪拌を2時間継続した後、室温まで冷却した。これにより、コロイダルシリカ粒子のアルコール分散体を得た。

【0080】

次いで、ロータリーエバポレータを用い、得られた分散体の温度を80 に維持しながらイオン交換水を添加しながらアルコール分を除去する操作を数回繰り返した。この操作により、コロイダルシリカ粒子を20質量%含む水分散体を調製した。

【0081】

この水分散体に含まれるコロイダルシリカ粒子の平均一次粒子径は25nmであり、平均二次粒子径は40nmであった。ここで調製した水分散体中に含まれるコロイダルシリカ粒子を「C25」という。

【0082】

また、上記において、アンモニア水、エタノール及びテトラエトキシシランの使用量を变量した他は上記と同様に実施し、表1に記載のコロイダルシリカ粒子をそれぞれ含む水分散体を調製した。

【0083】

【表1】

表1

コロイダルシリカの名称	水分散体中のコロイダルシリカ含量(wt%)	平均一次粒子径(nm)	平均二次粒子径(nm)
C15	20.0	15	25
C20	20.0	20	35
C25	20.0	25	40
C35	20.0	35	70
C40	20.0	40	75

【0084】

<ポリビニルピロリドン水溶液の調製>

容量500mLのフラスコに、脱気したN-ビニル-2-ピロリドン60g及び脱気した水240gを仕込んだ。これを窒素気流中、攪拌下60 に昇温し、10質量%の亜硫酸ナトリウム水溶液0.3g及び10質量%のt-ブチルヒドロパーオキシド水溶液0.3gを添加した。60 にて3時間攪拌を継続した後、10質量%の亜硫酸ナトリウム水溶液1.8g及び10質量%のt-ブチルヒドロパーオキシド水溶液1.2gを添加し、さらに3時間攪拌を継続した。この反応混合物をイオン交換水で希釈することにより、ポリビニルピロリドンの20質量%水溶液を得た。なお、ここで調製したポリビニルピロリドンについて、0.1mol/LのNaCl水溶液/アセトニトリル=80/20(v/v)を溶離液とした水系ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにて測定したポリエチレングリコール換算の重量平均分子量(Mw)は1,000,000であった。また、K値は95であった。ここで調製した水溶液に含まれるポリピロリドンを、「PVP K95」という。

【0085】

また、上記において、10質量%亜硫酸ナトリウム水溶液及び10質量%t-ブチルヒドロパーオキシド水溶液の添加量を变量する他は上記と同様にして、表2に記載のポリビニルピロリドンをそれぞれ含有するポリピロリドン水溶液7種類(ポリマー含有量はいずれも20質量%である。)を調製した。

【0086】

【表 2】

表 2

ポリマー名称	重量平均分子量	K 値
PVP K30	25,000	30
PVP K60	250,000	60
PVP K70	400,000	70
PVP K80	600,000	80
PVP K90	800,000	90
PVP K110	1,500,000	110
PVP K140	3,000,000	140

10

【0087】

[実施例 1]

I. 化学機械研磨用水系分散体の調製

ポリエチレン製の瓶に、砥粒として上記で調製したコロイダルシリカ C25 を含む水分散体をシリカに換算して 0.5 質量% に相当する量、ポリビニルピロリドンとして上記で調製した PVP K60 を含む水溶液をポリビニルピロリドンに換算して 0.02 質量% に相当する量、水溶性錯体形成剤としてアラニン 0.3 質量% 相当量、水不溶性錯体形成剤としてキナルジン酸 0.5 質量% 相当量、界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸カリウム 0.1 質量% 相当量及び酸化剤として過硫酸アンモニウム 2 質量% 相当量を順次投入し、さらに pH が約 9 となるように水酸化カリウムを添加した後、15 分間攪拌した。次いで、全構成成分の量が 100 質量% となるようにイオン交換水を加えた後、孔径 5 μm のフィルターで濾過することにより、化学機械研磨用水系分散体 S1 を得た。なお、この水系分散体 S1 の粘度を、B 型粘度計を用いて 25 において測定したところ、1.1 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ であった。また、pH は 9.1 であった。

20

【0088】

II. 研磨性能の評価

II-1. パターンなし基板の研磨試験

(1) 各種被研磨材料に対する研磨速度の評価

30

化学機械研磨装置（（株）荏原製作所製、型式「EPO112」）に、多孔質ポリウレタン製研磨パッド（ニッタ・ハース（株）製、品番「IC1000-050-（603）-（P）-S400J」）を装着し、上記で調製した化学機械研磨用水系分散体 S1 を供給しながら、下記の各種研磨速度測定用基板について、下記研磨条件にて 1 分間化学機械研磨処理を行い、下記の手法によって研磨速度を算出した。

【0089】

< 研磨速度測定用基板 >

- ・ 8 インチ熱酸化膜付きシリコン基板上に膜厚 20,000 の銅膜が設けられたもの。
- ・ 8 インチ熱酸化膜付きシリコン基板上に膜厚 3,000 のタンタル膜が設けられたもの。
- ・ 8 インチ熱酸化膜付きシリコン基板上に膜厚 3,000 のチタン膜が設けられたもの。

40

【0090】

< 研磨条件 >

- ・ ヘッド回転数：80 rpm
- ・ ヘッド荷重：200 g / cm^2
- ・ テーブル回転数：100 rpm
- ・ 化学機械研磨用水系分散体の供給速度：200 mL / min

< 研磨速度の算出方法 >

抵抗率測定器（エヌピーエス（株）製、形式「S-5」）を用いて、直流 4 針法によっ

50

て研磨処理後のシート抵抗値を測定し、下記式によって研磨後の金属膜の厚さを算出し、化学機械研磨により減少した膜厚と研磨時間とから研磨速度を算出したところ、下記のとおりであった。

【0091】

金属膜の厚さ () = シート抵抗値 (/ cm^2) \div 各金属の理論抵抗値 (/ cm)
 $\times 10^8$

< 研磨速度 >

- ・銅膜の研磨速度 (R_{Cu}) : 9 , 6 0 0 / min
- ・タンタル膜の研磨速度 (R_{Ta}) : 3 0 / min
- ・チタン膜の研磨速度 (R_{Ti}) : 8 0 / min
- ・銅膜の研磨速度 / タンタル膜の研磨速度比 (R_{Cu} / R_{Ta}) : 3 2 0
- ・銅膜の研磨速度 / チタン膜の研磨速度 (R_{Cu} / R_{Ti}) : 1 2 0

10

なお、銅膜を研磨した際の、研磨装置のテーブルトルク電流の最大値は、8 . 0 A であった。

(2) 銅に対する連続研磨試験

上記研磨速度の評価と同様の条件において、銅膜を有する基板の研磨を連続して行い、研磨を繰り返すにつれて研磨速度の低下が見られるか否かを調べた。

【0092】

25 枚の連続研磨を実施したが、研磨速度の低下は見られなかった。

II - 2 . パターン付き基板の研磨試験

20

パターン付きウェハ (SEMATECH INTERNATIONAL 製、形式「SEMATECH 854」、種々の配線パターンを有する銅膜研磨のテスト用の基板) を被研磨物として、研磨時間を、研磨開始からテーブルトルク電流の変化によって検出した終点に至るまでの時間の 1 . 3 倍とした他は、上記「パターンなし基板の研磨試験」における研磨条件と同様にして、化学機械研磨を行い、下記のようにして微細配線パターン上の銅残り、銅配線のディッシング及びコロージョンを評価した。

【0093】

< 微細配線パターン上の銅残り >

幅 0 . 1 8 μm の配線部及び幅 0 . 1 8 μm の絶縁部 (とともに長さは 1 . 6 mm である) が交互に連続したパターンが、長さ方向に垂直な方向に 1 . 2 5 mm 連続した部分について、KLA テンコール (株) 製の精密段差計 (形式「HRP - 240」) を使用して当該部分に残存した銅膜の厚さを測定したところ、10 であった。

30

【0094】

なお、当該部分に残存した銅膜の厚さが 100 以下のときには、本発明の化学機械研磨用水系分散体による研磨工程に引き続き行われるべきバリアメタルの除去を目的とした次工程の化学機械研磨により、当該部分に残存した銅は容易に除去することができる。

【0095】

< 銅配線のディッシング >

幅 100 μm の配線部及び幅 100 μm の絶縁部 (とともに長さは 3 . 0 mm である。) が交互に連続したパターンが、長さ方向に垂直な方向に 3 . 0 mm 連続した部分について、配線幅 100 μm の部分の銅配線の窪み量 (ディッシング) を、KLA テンコール (株) 製の精密段差計 (形式「HRP - 240」) を使用して測定したところ、200 であった。

40

【0096】

< コロージョン >

1 $\text{cm} \times 1 \text{cm}$ の銅の領域について、欠陥検査装置 (KLA テンコール (株) 製、形式「2351」) を使用して観察し、10 $\text{nm}^2 \sim 100 \text{nm}^2$ 程度のコロージョン数を測定した。なお、100 nm^2 を越えるコロージョンは観察されなかった。

【0097】

[実施例 2 ~ 18 及び比較例 1 ~ 3]

50

実施例 1 において、化学機械研磨用水系分散体の各成分の種類及び添加量を、表 3 及び表 4 に記載の通りに変更した他は、実施例 1 と同様にして、化学機械研磨用水系分散体 S 2 ~ S 1 8 並びに R 1 ~ R 3 を調製した。水系分散体の pH は実施例 1 と同様に約 9 となるように水酸化カリウムを添加して調整した。なお、表 3 および表 4 に記載の pH 値は水酸化カリウム添加後の実測値である。また、表 3 中、「 - 」は、対応する欄に相当する成分を添加しなかったことを示す。また、実施例 8 ~ 1 6 及び 1 8 並びに比較例 2 及び 3 は、砥粒として 2 種類の粒子を併用した。実施例 1 7 は、2 種類の水溶性錯体形成剤を併用した。実施例 1 8 は、2 種類の界面活性剤を併用した。実施例 8 ~ 1 5、1 7 及び 1 8 並びに比較例 2 及び 3 は、2 種類の水不溶性錯体形成剤を併用した。

【 0 0 9 8 】

10

実施例 1 において、化学機械研磨用水系分散体 S 1 の代わりに上記で調製した各水系分散体を使用した他は、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 5 に示す。

なお、コロージョンの評価については、いずれの実施例および比較例においても大きさが 1 0 0 n m 平方を越えるコロージョンは観察されなかった。

【 0 0 9 9 】

また、比較例 1 の銅に対する連続研磨試験においては、研磨開始後 5 枚目の基板において、5 0 % 程度の研磨速度の低下が見られた。

【 0 1 0 0 】

【表 3】

表 3

	実施例 1-7	実施例 8-15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
砥粒	種類	C 25	C 20+C 40	C 20+ヒュードシリカ	C 40
	配合量(質量部)	0.5	0.4+0.1	0.3+0.05	0.5
水溶性錯体	種類	アラニン	グリシン	グリシン	アラニン
	配合量(質量部)	0.3	0.5	0.3	0.5+0.1
形成剤	種類	キナルジン酸	キナルジン酸+キリジ酸	キナルジン酸+キリジ酸	キナルジン酸+キリジ酸
	配合量(質量部)	0.5	0.3+0.2	0.5	0.2+0.3
水不溶性錯体	種類	DBS-K	DBS-A	DBS-K	DBS-K+ACD
	配合量(質量部)	0.1	0.05	0.05	0.1+0.1
界面活性剤	種類	APS	APS	APS	APS
	配合量(質量部)	2.0	1.5	1.5	0.2
酸化剤	種類	表 4 参照	表 4 参照	PVP K95	PVP K95
	配合量(質量部)	表 4 参照	表 4 参照	0.03	0.03
PVP	種類	表 4 参照	表 4 参照	1.2	1.2
	配合量(質量部)	表 4 参照	表 4 参照	9.1	9.0
スラリー粘度 (mPa・s)					
スラリー pH					

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
砥粒	種類	C 25	C 20+C 40
	配合量(質量部)	0.5	0.4+0.1
水溶性錯体	種類	アラニン	グリシン
	配合量(質量部)	0.3	0.5
形成剤	種類	キナルジン酸	キナルジン酸+キリジ酸
	配合量(質量部)	0.5	0.3+0.2
水不溶性錯体	種類	DBS-K	DBS-A
	配合量(質量部)	0.1	0.05
界面活性剤	種類	APS	APS
	配合量(質量部)	2.0	1.5
酸化剤	種類	—	PVP K30
	配合量(質量部)	—	1.0
PVP	種類	—	1.0
	配合量(質量部)	1.1	3.8
スラリー粘度 (mPa・s)			
スラリー pH			

DBS-K：ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム
 DBS-A：ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム
 ACD：サーフィノール 465 (商品名、
 Air Products And Chemicals, Inc. 社製、
 アセチレンジオール系界面活性剤)
 APS：過硫酸アンモニウム
 PVP：ポリビニルピロリドン

【 0 1 0 1 】

【表 4】

表 4

	ポリビニルピロリドン		スラリー粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	スラリー pH
	種類	配合量 (質量部)		
実施例 1	PVP K60	0.02	1.1	9.1
実施例 2	PVP K60	0.1	1.1	9.0
実施例 3	PVP K60	0.3	1.2	9.1
実施例 4	PVP K70	0.1	1.1	9.1
実施例 5	PVP K70	0.3	1.3	9.0
実施例 6	PVP K80	0.05	1.1	9.2
実施例 7	PVP K80	0.1	1.2	9.1
実施例 8	PVP K90	0.05	1.2	9.2
実施例 9	PVP K90	0.1	1.4	9.0
実施例 10	PVP K95	0.03	1.2	9.1
実施例 11	PVP K95	0.05	1.4	9.0
実施例 12	PVP K110	0.01	1.1	9.1
実施例 13	PVP K110	0.05	1.6	9.1
実施例 14	PVP K140	0.2	1.9	9.0
実施例 15	PVP K140	0.01	1.6	9.2

【0102】

10

20

【表 5】

表 5

	パターンなし基板の研磨試験										パターン付き基板の研磨試験			
	研磨速度 (Å/分)			研磨速度比		銅研磨時の 7-μm電流 最大値 (A)	銅の連続研磨 25枚連続研磨後 の速度低下有無	微細配線 パターン上の 銅残り (Å)	銅配線の デイスシング (Å)	コージョン (個)				
	銅	タンタル	チタン	Cu/Ta	Cu/Ti									
実施例 1	9600	30	80	320	120	8.0	なし	10	200	10				
実施例 2	9500	15	65	633	146	7.8	なし	10	190	8				
実施例 3	8500	12	50	708	170	7.5	なし	20	170	7				
実施例 4	9100	13	60	700	152	7.7	なし	10	180	4				
実施例 5	8400	10	30	840	280	7.5	なし	20	160	2				
実施例 6	9000	16	55	563	164	7.6	なし	10	170	0				
実施例 7	8800	11	50	800	176	7.5	なし	10	150	0				
実施例 8	9200	10	40	920	230	7.4	なし	0	130	0				
実施例 9	8300	9	35	922	237	7.5	なし	0	100	0				
実施例 10	8800	18	65	489	135	7.4	なし	0	150	0				
実施例 11	9000	8	30	1125	300	7.5	なし	0	110	0				
実施例 12	8900	20	55	445	162	7.8	なし	0	160	2				
実施例 13	8400	7	20	1200	420	7.5	なし	20	100	0				
実施例 14	8200	6	15	1367	547	7.5	なし	60	80	0				
実施例 15	8000	8	40	1000	200	7.7	なし	100	200	2				
実施例 16	10200	15	60	680	170	7.5	なし	0	190	3				
実施例 17	8300	18	70	461	119	7.4	なし	0	200	4				
実施例 18	8800	20	75	440	117	7.5	なし	0	130	0				
比較例 1	10200	50	130	204	78	10.2	あり	150	500	30				
比較例 2	9800	45	120	218	82	8.0	なし	30	400	20				
比較例 3	4500	5	10	900	450	12.0	なし	300	60	0				

[実施例 19]

I . 化学機械研磨用水系分散体調製用キットの調製

I - 1 . 液 (I) の調製

ポリエチレン製の瓶に、砥粒として上記で調製したコロイダルシリカ C 1 5 を含む水分分散体をシリカに換算して 0 . 6 質量 % に相当する量およびコロイダルシリカ C 3 5 を含む水分分散体をシリカに換算して 0 . 4 質量 % に相当する量、ポリビニルピロリドンとして上記で調製した P V P K 9 5 を含む水溶液をポリビニルピロリドンに換算して 0 . 0 6 質量 % に相当する量、水溶性錯体形成剤としてアラニン 0 . 6 質量 % 相当量、水不溶性錯体形成剤としてキナルジン酸 0 . 6 質量 % 相当量およびキノリン酸 0 . 4 質量 % 相当量、界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸カリウム 0 . 2 質量 % 相当量およびアセチレンジオール系界面活性剤 (商品名「サーフィノール 4 6 5」、エアープロダクツ社製) 0 . 2 質量 % 相当量を順次投入し、さらに p H が約 1 0 . 5 となるように水酸化カリウムを添加した後、15 分間攪拌した。次いで、全構成成分の量が 1 0 0 質量 % となるようにイオン交換水を加えた後、孔径 5 μ m のフィルターで濾過することにより、水系分散体である液 (I - 1) を得た。

10

【 0 1 0 4 】

I - 2 . 液 (II) の調製

過硫酸アンモニウム濃度が 3 質量 % となるように過硫酸アンモニウムとイオン交換水とを混合して、液 (II - 1) を得た。

【 0 1 0 5 】

20

II . 化学機械研磨用水系分散体の調製

上記で調製した液 (I - 1) 5 0 質量部と液 (II - 1) 5 0 質量部とを混合し、化学機械研磨用水系分散体 S 1 9 を調製した。この化学機械研磨用水系分散体 S 1 9 の p H は 9 . 0、B 型粘度計を用いて 2 5 において測定した粘度は 1 . 2 m P a \cdot s であった。このように、液 (I - 1) と液 (II - 1) とを独立して調製し、これらを混合して化学機械研磨用水系分散体 S 1 9 を調製しても、各成分を同時に混合して調製した化学機械研磨用水系分散体 S 1 8 と同一の化学機械研磨用水系分散体を得ることができた (表 6 参照) 。

【 0 1 0 6 】

【表 6】

表 6

		実施例18	実施例19	
			液 (I-1)	液 (II-1)
砥粒	種類	C15+C35	C15+C35	
	配合量(質量部)	0.3+0.2	0.6+0.4	
水溶性錯体	種類	アラニン	アラニン	
	配合量(質量部)	0.3	0.6	
水不溶性錯体	種類	キリジン酸+キリン酸	キリジン酸+キリン酸	
	配合量(質量部)	0.3+0.2	0.6+0.4	
界面活性剤	種類	DBS-K+ACD	DBS-K+ACD	
	配合量(質量部)	0.1+0.1	0.2+0.2	
酸化剤	種類	APS		APS
	配合量(質量部)	1.5		3.0
PVP	種類	PVP K95	PVP K95	
	配合量(質量部)	0.03	0.06	
混合比(重量比)			50	50
スラリー粘度 (mPa・s)		1.2	1.2	
スラリーpH		9.0	9.0	

DBS-K : ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム

ACD : サーフイノール465 (商品名、

Air Products And Chemicals, Inc. 社製、

アセチレンジオール系界面活性剤)

APS : 過硫酸アンモニウム

PVP : ポリビニルピロリドン

【0107】

III. 研磨性能の評価

実施例18において、化学機械研磨用水系分散体S18の代わりに上記で調製した化学機械研磨用水系分散体S19を使用した他は、実施例18と同様にして評価したところ、実施例18と同じ結果を得た。

【0108】

[実施例20]

実施例18において、化学機械研磨用水系分散体S18を供給する代わりに、実施例19で調製した液(I-1)および液(II-1)を、それぞれ独立に供給速度100mL/minで化学機械研磨装置に供給し、これらの液を定盤上で接触、混合させた他は、実施例18と同様にして研磨性能を評価したところ、実施例18と同じ結果を得た。

【0109】

[実施例21]

10

20

30

40

50

I . 化学機械研磨用水系分散体調製用キットの調製

I - 1 . 液 (III) の調製

ポリエチレン製の瓶に、砥粒として上記で調製したコロイダルシリカ C 4 0 を含む水分散体をシリカに換算して 2 . 0 質量 % に相当する量、3 5 質量 % の過酸化水素水を過酸化水素に換算して 0 . 8 質量 % に相当する量で順次添加し、さらに pH が約 9 となるように水酸化カリウムを添加した後、1 5 分間攪拌した。次いで、全構成成分の量が 1 0 0 質量 % となるようにイオン交換水を加えた後、孔径 5 μ m のフィルターで濾過することにより、水系分散体である液 (III - 1) を得た。

【 0 1 1 0 】

I - 2 . 液 (IV) の調製

ポリエチレン製の瓶に、ポリビニルピロリドンとして上記で調製した P V P K 9 5 を含む水溶液をポリビニルピロリドンに換算して 0 . 1 2 質量 % に相当する量、水溶性錯体形成剤としてアラニン 2 . 0 質量 % 相当量およびアンモニア 0 . 4 質量 % 相当量、水不溶性錯体形成剤としてキナルジン酸 0 . 8 質量 % 相当量およびキノリン酸 1 . 2 質量 % 相当量、界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム 0 . 4 質量 % 相当量を順次投入し、さらに pH が約 9 となるように水酸化カリウムを添加した後、1 5 分間攪拌した。次いで、全構成成分の量が 1 0 0 質量 % となるようにイオン交換水を加えた後、孔径 5 μ m のフィルターで濾過することにより、水系分散体である液 (IV - 1) を得た。

【 0 1 1 1 】

II . 化学機械研磨用水系分散体の調製

上記で調製した液 (III - 1) 2 5 質量部と液 (IV - 1) 2 5 質量部とイオン交換水 5 0 質量部とを混合し、化学機械研磨用水系分散体 S 2 0 を調製した。この化学機械研磨用水系分散体 S 2 0 の pH は 9 . 2 、B 型粘度計を用いて 2 5 において測定した粘度は 1 . 2 m P a \cdot s であった。このように、液 (III - 1) と液 (IV - 1) とを独立して調製し、これらを混合して化学機械研磨用水系分散体 S 2 0 を調製しても、各成分を同時に混合して調製した化学機械研磨用水系分散体 S 1 7 と同一の化学機械研磨用水系分散体を得ることができた (表 7 参照) 。

【 0 1 1 2 】

10

20

【表 7】

表 7

		実施例17	実施例21		
			液 (III-1)	液 (IV-1)	イオン交換水
砥粒	種類	C40	C40		
	配合量(質量部)	0.5	2.0		
水溶性錯体	種類	アミン+アモニ		アミン+アモニ	
	配合量(質量部)	0.5+0.1		2.0+0.4	
形成剤	種類	キリン酸+キリン酸		キリン酸+キリン酸	
	配合量(質量部)	0.2+0.3		0.8+1.2	
界面活性剤	種類	DBS-A		DBS-A	
	配合量(質量部)	0.1		0.4	
酸化剤	種類	過酸化水素	過酸化水素		
	配合量(質量部)	0.2	0.8		
PVP	種類	PVP K95		PVP K95	
	配合量(質量部)	0.03		0.12	
混合比(重量比)			25	25	50
スラリー粘度 (mPa・s)		1.2		1.2	
スラリーpH		9.2		9.2	

DBS-A：ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム

PVP：ポリビニルピロリドン

10

20

30

40

【0113】

III. 研磨性能の評価

実施例17において、化学機械研磨用水系分散体S17の代わりに上記で調製した化学機械研磨用水系分散体S20を使用した他は、実施例17と同様にして評価したところ、実施例17と同じ結果を得た。

【0114】

[実施例22]

50

I. 化学機械研磨用水系分散体調製用キットの調製

I - 1. 液 (V) の調製

ポリエチレン製の瓶に、砥粒として上記で調製したコロイダルシリカ C 1 5 を含む水分分散体をシリカに換算して 1 . 2 質量 % に相当する量およびコロイダルシリカ C 3 5 を含む水分分散体をシリカに換算して 0 . 8 質量 % に相当する量を順次投入し、さらに pH が約 1 0 . 5 となるように水酸化カリウムを添加した後、1 5 分間攪拌した。次いで、全構成成分の量が 1 0 0 質量 % となるようにイオン交換水を加えた後、孔径 5 μ m のフィルターで濾過することにより、水系分散体である液 (V - 1) を得た。

【 0 1 1 5 】

I - 2. 液 (VI) の調製

ポリエチレン製の瓶に、ポリビニルピロリドンとして上記で調製した P V P K 9 5 を含む水溶液をポリビニルピロリドンに換算して 0 . 1 2 質量 % に相当する量、水溶性錯体形成剤としてアラニン 1 . 2 質量 % 相当量、水不溶性錯体形成剤としてキナルジン酸 1 . 2 質量 % 相当量およびキノリン酸 0 . 8 質量 % 相当量、界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸カリウム 0 . 4 質量 % 相当量およびアセチレンジオール系界面活性剤 (商品名「サーフィノール 4 6 5」、エアープロダクツ社製) 0 . 4 質量 % 相当量を順次投入し、さらに pH が約 1 0 . 5 となるように水酸化カリウムを添加した後、1 5 分間攪拌した。次いで、全構成成分の量が 1 0 0 質量 % となるようにイオン交換水を加えた後、孔径 5 μ m のフィルターで濾過することにより、水系分散体である液 (VI - 1) を得た。

10

【 0 1 1 6 】

I - 2. 液 (VII) の調製

上記実施例 1 9 の I - 2 と同様にして、3 質量 % の過硫酸アンモニウムを含む液 (VII - 1) を調製した。

20

【 0 1 1 7 】

II. 化学機械研磨用水系分散体の調製

上記で調製した液 (V - 1) 2 5 質量部と液 (VI - 1) 2 5 質量部と、液 (VII - 1) 5 0 質量部とを混合し、化学機械研磨用水系分散体 S 2 1 を調製した。この化学機械研磨用水系分散体 S 2 1 の pH は 9 . 0、B 型粘度計を用いて 2 5 において測定した粘度は 1 . 2 m P a \cdot s であった。このように、液 (V - 1) と液 (VI - 1) と液 (VII - 1) とを独立して調製し、これらを混合して化学機械研磨用水系分散体 S 2 1 を調製しても、各成分を同時に混合して調製した化学機械研磨用水系分散体 S 1 8 と同一の化学機械研磨用水系分散体を得ることができた (表 8 参照)。

30

【 0 1 1 8 】

【表 8】

表 8

		実施例18	実施例22		
			液 (V-1)	液 (VI-1)	液 (VII-1)
砥粒	種類	C15+C35	C15+C35		
	配合量(質量部)	0.3+0.2	1.2+0.8		
水溶性錯体	種類	アラニン		アラニン	
	配合量(質量部)	0.3		1.2	
水不溶性錯体	種類	キルジン酸+キリン酸		キルジン酸+キリン酸	
	配合量(質量部)	0.3+0.2		1.2+0.8	
界面活性剤	種類	DBS-K+ACD		DBS-K+ACD	
	配合量(質量部)	0.1+0.1		0.4+0.4	
酸化剤	種類	APS			APS
	配合量(質量部)	1.5			3.0
PVP	種類	PVP K95		PVP K95	
	配合量(質量部)	0.03		0.12	
混合比(重量比)			25	25	50
スラリー粘度 (mPa・s)		1.2		1.2	
スラリーpH		9.0		9.0	

DBS-K：ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム

ACD：サーフイノール465 (商品名、

Air Products And Chemicals, Inc. 社製、

アセチレンジオール系界面活性剤)

APS：過硫酸アンモニウム

PVP：ポリビニルピロリドン

【0119】

III. 研磨性能の評価

実施例18において、化学機械研磨用水系分散体S18の代わりに上記で調製した化学機械研磨用水系分散体S21を使用した他は、実施例18と同様にして評価したところ、実施例18と同じ結果を得た。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 0 】

[実施例 2 3]

実施例 1 8 において、化学機械研磨用水系分散体 S 1 8 を供給する代わりに、実施例 2 2 で調製した液 (V - 1)、液 (VI - 1) および液 (VII - 1) を、それぞれ供給速度 5 0 m L / m i n、5 0 m L / m i n、1 0 0 m L / m i n で独立に化学機械研磨装置に供給し、これらの液を定盤上で接触、混合させた他は、実施例 1 8 と同様にして研磨性能を評価したところ、実施例 1 8 と同じ結果を得た。

【 0 1 2 1 】

[実施例 2 4]

実施例 2 2 で調製した液 (V - 1) 5 0 質量部と液 (VI - 1) 5 0 質量部とを混合して、水系分散体を調製した。 10

【 0 1 2 2 】

実施例 1 8 において、化学機械研磨用水系分散体 S 1 8 を供給する代わりに、この水系分散体および実施例 2 2 で調製した液 (VII - 1) を、それぞれ独立に供給速度 1 0 0 m L / m i n で化学機械研磨装置に供給し、これらの液を定盤上で接触、混合させた他は、実施例 1 8 と同様にして研磨性能を評価したところ、実施例 1 8 と同じ結果を得た。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 2 3 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明に係る半導体装置の製造方法における化学機械研磨前の半導体装置の断面図である。 20

【 図 2 】 図 2 は、第一の化学機械研磨後の図 1 の半導体装置の断面図である。

【 図 3 】 図 3 は、CMP の状態を示す概略図である。

【 図 4 】 図 4 は、第二の化学機械研磨後の図 1 の半導体装置の断面図である。

【 図 5 】 図 5 は、本発明に係る半導体装置の製造方法における化学機械研磨前の半導体装置の断面図である。

【 図 6 】 図 6 は、化学機械研磨後の図 5 の半導体装置の断面図である。

【 符号の説明 】

【 0 1 2 4 】

1 0 ... 半導体基板

1 1 ... 絶縁膜

1 2 ... バリアメタル

1 3 ... プラグ

1 3 a ... プラグ材料膜

1 4 ... 第一の低誘電率絶縁膜

1 5 ... 第二の低誘電率絶縁膜

1 6 ... バリアメタル

1 7 ... C u 膜

1 8 ... 金属膜

1 9 ... 金属膜

A ... 配線溝

B ... ホール

2 0 ... ターンテーブル

2 1 ... 研磨布

2 2 ... 半導体基板

2 3 ... トップリング

2 4 ... 水供給ノズル

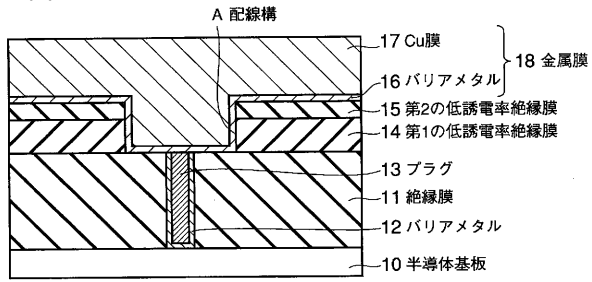
2 5 ... スラリー供給ノズル

2 6 ... ドレッサー

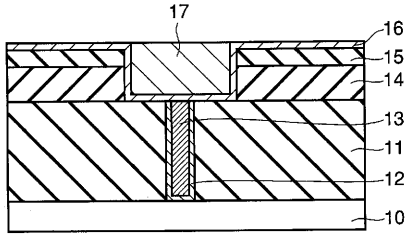
30

40

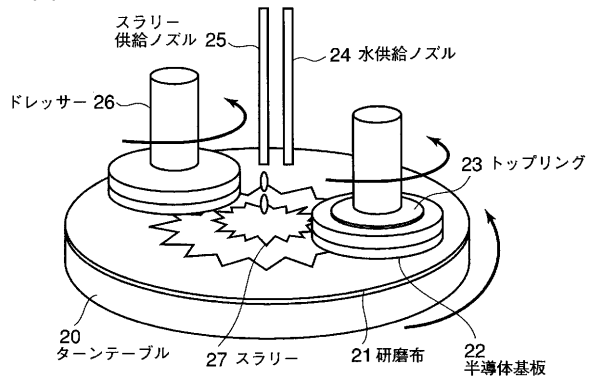
【図 1】



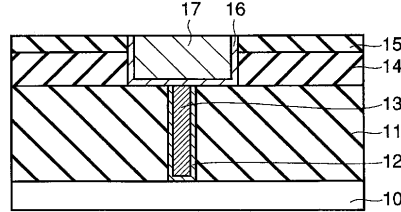
【図 2】



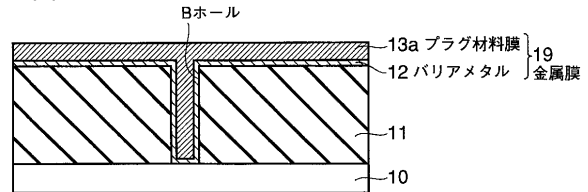
【図 3】



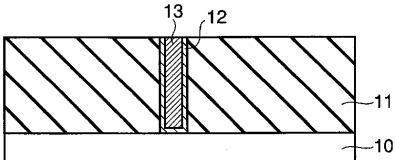
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 仕田 裕貴
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
- (72)発明者 竹村 彰浩
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
- (72)発明者 服部 雅幸
愛知県弥富市鰺浦町西前新田9番22号
- (72)発明者 南幅 学
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内
- (72)発明者 福島 大
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内
- (72)発明者 倉嶋 延行
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内
- (72)発明者 山本 進
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内
- (72)発明者 矢野 博之
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内
- (72)発明者 豎山 佳邦
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内
- Fターム(参考) 3C058 AA07 CA05 CB02 CB04 CB10 DA02 DA12 DA17