

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5576112号  
(P5576112)

(45) 発行日 平成26年8月20日(2014.8.20)

(24) 登録日 平成26年7月11日(2014.7.11)

(51) Int.Cl.

**H01L 21/304 (2006.01)**  
**B24B 37/00 (2012.01)**  
**C09K 3/14 (2006.01)**

F 1

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

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2009-501436 (P2009-501436)  
(86) (22) 出願日 平成19年3月6日 (2007.3.6)  
(65) 公表番号 特表2009-530849 (P2009-530849A)  
(43) 公表日 平成21年8月27日 (2009.8.27)  
(86) 國際出願番号 PCT/US2007/005722  
(87) 國際公開番号 WO2007/111813  
(87) 國際公開日 平成19年10月4日 (2007.10.4)  
審査請求日 平成22年3月5日 (2010.3.5)  
審判番号 不服2013-17897 (P2013-17897/J1)  
審判請求日 平成25年9月17日 (2013.9.17)  
(31) 優先権主張番号 11/387,558  
(32) 優先日 平成18年3月23日 (2006.3.23)  
(33) 優先権主張國 米国(US)

(73) 特許権者 500397411  
キャボット マイクロエレクトロニクス  
コーポレイション  
アメリカ合衆国、イリノイ 60504,  
オーロラ、ノース コモンズ ドライブ  
870  
(74) 代理人 100099759  
弁理士 青木 篤  
(74) 代理人 100077517  
弁理士 石田 敏  
(74) 代理人 100087413  
弁理士 古賀 哲次  
(74) 代理人 100111903  
弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ヨウ素酸塩を含有する化学機械研磨用組成物及び化学機械研磨方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

基材を研磨するための化学機械研磨用組成物であって、

(a) 2.5 nm ~ 8.0 nm の平均粒子サイズを有する 0.25 wt % ~ 0.75 wt % のコロイドシリカの研磨剤と、

(b) 0.05 wt % ~ 0.1 wt % のヨウ素酸イオンと、(c) 0.05 wt % ~ 0.1 wt % の 1H-1,2,3-ベンゾトリアゾールと、(d) 水を含む液体キャリヤーとを含み、前記化学機械研磨用組成物の pH が 2.4 ~ 2.8 である、基材を研磨するための化学機械研磨用組成物。

10

## 【請求項2】

前記研磨剤が 0.25 wt % ~ 0.5 wt % の量で存在する、請求項1に記載の化学機械研磨用組成物。

## 【請求項3】

(a) 基材を用意する工程、

(b) 該基材を、研磨パッド及び請求項1又は2に記載の化学機械研磨用組成物と接触させる工程、

(c) 前記基材に対して前記研磨パッドを該化学機械研磨用組成物をそれらの間に置いて動かす工程、及び

(d) 該基材の少なくとも一部を削って該基材を研磨する工程

20

を含む、基材を化学機械研磨する方法。

【請求項 4】

前記基材が金属層を含む、請求項3に記載の方法。

【請求項 5】

前記金属層がタンタルを含む、請求項4に記載の方法。

【請求項 6】

前記金属層が銅をさらに含む、請求項5に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、化学機械研磨用組成物及びそれを用いた基材の研磨方法に関する。

【背景技術】

【0002】

20

次世代の半導体素子の開発は、素子上の導電層間のキャパシタンスを低減しつつ回路が作動できる周波数を増大させるために、前世代の金属よりも銅などのより低い抵抗値を有する金属の使用に重点を置いている。二酸化ケイ素基材上に平面の銅回路トレースを作成する1つの方法は、ダマシンプロセスと称される。このプロセスに従って、二酸化ケイ素の誘電体表面は、通常のドライエッチングプロセスによってパターニングされ、垂直及び水平の相互接続のためのホール及びトレンチが形成される。パターンニングされた表面は、タンタル若しくはチタンなどの付着促進層及び／又は窒化タンタル若しくは窒化チタンなどの拡散バリア層で被覆される。付着促進層及び／又は拡散バリア層は、次いで銅層で上塗りされる。化学機械研磨により、二酸化ケイ素表面の隆起部分が露出した平面を得るまで、銅の上塗り層の厚さと任意の付着促進層及び／又は拡散バリア層の厚さを低減する。ビア及びトレンチは、回路の相互接続を形成する導電性の銅で満たされたままである。

【0003】

タンタル及び窒化タンタルは、銅をベースとした素子のための付着促進層及び／又は拡散バリア層としてダマシンプロセスにおいて使用するのに特に好適な材料である。しかしながら、タンタル及び窒化タンタルの特性は銅の特性とは異なり、非常に化学的に不活性であるので、銅の研磨に有用な研磨用組成物が下地のタンタル及び窒化タンタルの除去に適していない場合が多い。典型的には、タンタル層の研磨では、有用な除去速度を達成するために、酸化剤、例えば、過酸化水素、並びに組成物の合計質量に基づいて高い固体含有量、即ち、5 wt %超の研磨剤を含む組成物が必要とされる。しかしながら、過酸化水素は、研磨用組成物の他の成分と反応し得る強い酸化剤であり、研磨用組成物の安定性を制限し、それゆえ研磨用組成物の有用な可使時間を制限する。したがって、過酸化水素は、通常、エンドユーザーによって研磨用組成物に添加される。即ち、過酸化水素は、研磨操作で追加の混合工程を必要とする所謂「ツー・ポット(two-pot)」組成物において使用される。さらに、過酸化水素などの強い酸化剤は、化学エッティングによって基材表面上の銅線を侵食することがある。高い含有量の固体又は研磨剤もまた問題がある。例えば、固体の含有量が多いと基材表面に欠陥が生成する可能性があり、基材から製造される任意の集積回路層の性能に不利に影響を及ぼすとともに、二酸化ケイ素に対するタンタルの選択性を低下させ得る。さらに、固体含有量の高い研磨用組成物は製造するのに費用がかかる。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

40

したがって、コスト効率がよく、例えば、タンタルの除去速度を高めることによって全体の処理時間を低減するタンタル及び銅を含む基材のための改善された研磨用組成物及び研磨方法に関してニーズがある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

50

本発明は、基材を研磨するための化学機械研磨用組成物であって、(a) 0.05 wt % ~ 1.0 wt % の研磨剤と、(b) 0.05 wt % ~ 4 wt % のヨウ素酸アニオンと、(c) 窒素含有 C<sub>4-20</sub> 複素環及び C<sub>1-20</sub> アルキルアミンからなる群より選択される 0.01 wt % ~ 1 wt % の窒素含有化合物と、(d) 水を含む液体キャリヤーとを含み、前記化学機械研磨用組成物の pH が 1 ~ 5 である、基材を研磨するための化学機械研磨用組成物を提供する。

#### 【0006】

本発明は、(a) 基材を用意する工程、(b) 該基材を、研磨パッド及び化学機械研磨用組成物であって、(i) 0.05 wt % ~ 1.0 wt % の研磨剤と、(ii) 0.05 wt % ~ 4 wt % のヨウ素酸アニオンと、(iii) 窒素含有 C<sub>4-20</sub> 複素環及び C<sub>1-20</sub> アルキルアミンからなる群より選択される 0.01 wt % ~ 1 wt % の窒素含有化合物と、(iv) 水を含む液体キャリヤーとを含み、前記化学機械研磨用組成物の pH が 1 ~ 5 である化学機械研磨用組成物と接触させる工程、(c) 前記基材に対して前記研磨パッドを該化学機械研磨用組成物をそれらの間に置いて動かす工程、及び(d) 該基材の少なくとも一部を削って該基材を研磨する工程を含む、基材を化学機械研磨する方法をさらに提供する。  
10

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0007】

本発明は、基材を研磨するための化学機械研磨用組成物を提供する。この研磨用組成物は、(a) 研磨剤と、(b) ヨウ素酸イオンと、(c) 窒素含有化合物と、(d) 水を含む液体キャリヤーとを含む。この研磨用組成物は、望ましくは比較的より低い研磨剤濃度でより高くかつ調整可能な金属除去速度を可能にする。  
20

#### 【0008】

研磨用組成物は、ヨウ素酸イオン (IO<sub>3</sub><sup>-</sup>) を含む。ヨウ素酸イオンは酸化剤として作用する。ヨウ素酸イオンは、任意の好適な量で研磨用組成物中に存在することができる。ヨウ素酸イオンは、研磨用組成物の合計質量に基づいて、典型的には 0.01 wt % 以上、好ましくは 0.05 wt % 以上、より好ましくは 0.1 wt % 以上の量で研磨用組成物中に存在する。ヨウ素酸イオンは、研磨用組成物の合計質量に基づいて、典型的には 4 wt % 以下、好ましくは 2 wt % 以下、より好ましくは 1 wt % 以下、最も好ましくは 0.4 wt % 以下の量で研磨用組成物中に存在する。  
30

#### 【0009】

ヨウ素酸イオンは、任意の好適な技術、典型的には任意の好適なヨウ素酸塩を水中に溶解することによって溶液中に得られる。ヨウ素酸塩の例としては、限定されないが、ヨウ素酸ナトリウム、ヨウ素酸カリウム、ヨウ素酸アンモニウム、ヨウ素酸カルシウム、ヨウ素酸セシウム、ヨウ素酸リチウム、及びヨウ素酸マグネシウムが挙げられる。あるいはまた、ヨウ素酸イオンは、ヨウ素酸を水中に溶解することによって得られる。

#### 【0010】

望ましくは、ヨウ素酸イオンは過酸化物の酸化剤よりも安定である。したがって、ヨウ素酸イオンを含む研磨用組成物は、1つのパッケージ系、即ち、所謂「ワンポット (one-pot)」組成物としてエンドユーザーに供給することができる。  
40

#### 【0011】

研磨用組成物は窒素含有化合物をさらに含む。窒素含有化合物は、任意の好適な窒素含有化合物であることができる。窒素含有化合物の選択は、研磨されるべき特定の基材に典型的に依存している。典型的には、窒素含有化合物は、窒素含有 C<sub>4-20</sub> 複素環又は C<sub>1-20</sub> アルキルアミンである。好ましくは、窒素含有化合物は、1H-1,2,3-ベンゾトリアゾール、1H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-5-カルボン酸、1,2,4-トリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、4-アミノ-1,2,4-トリアゾール、1H-ベンゾトリアゾール-1-カルボキシアルデヒド、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール-5-カルボン酸、ピラゾール、2-ピラジンカルボン酸、2,6-ピリジンカルボン酸、4-ピリジル酢酸、1H-1,2,3-トリアゾロ[4,5-b]ピリ  
50

ジン、メチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、トリエチルアミン、それらの塩、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される。好ましい実施態様では、窒素含有化合物は、1H-1,2,3-ベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール又はそれらの組み合わせである。

#### 【0012】

窒素含有化合物は任意の好適な量で存在することができる。窒素含有化合物は、研磨用組成物の合計質量に基づいて、典型的には0.01wt%以上、好ましくは0.05wt%以上、より好ましくは0.1wt%以上の量で研磨用組成物中に存在する。窒素含有化合物は、研磨用組成物の合計質量に基づいて、典型的には1wt%以下、好ましくは0.5wt%以下、より好ましくは0.25wt%以下の量で研磨用組成物中に存在する。 10

#### 【0013】

窒素含有化合物とヨウ素酸イオンを含む本発明の組成物に関して、タンタルの除去速度が他の酸化剤と比較してより高いことを意外にも見出した。タンタルの研磨において除去速度が増すことで、全体の処理時間が低減されることが期待される。

#### 【0014】

研磨用組成物は研磨剤をさらに含む。有意には、高いタンタル除去速度は、ヨウ素酸塩の酸化剤とともに比較的低い固体含有量を含む化学機械研磨用組成物を用いて達成できることが見出された。研磨剤は、研磨用組成物の合計質量に基づいて、典型的には0.05wt%以上（例えば、0.1wt%以上又は0.25wt%以上）の量で研磨用組成物中に存在する。研磨剤は、研磨用組成物の合計質量に基づいて、典型的には10wt%以下（例えば、5wt%以下、2wt%以下、1wt%以下、0.75wt%以下又は0.5wt%以下）の量で研磨用組成物中に存在する。 20

#### 【0015】

研磨剤は任意の好適な研磨剤であることができ、その多くは当技術分野で周知である。研磨剤は望ましくは金属酸化物を含む。好適な金属酸化物としては、アルミナ、シリカ、チタニア、セリア、ジルコニア、ゲルマニア、マグネシア、それらの共形成製品、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される金属酸化物が挙げられる。好ましくは、金属酸化物はシリカである。シリカは任意の好適な形態のシリカであることができる。有用な形態のシリカとしては、限定されないが、ヒュームドシリカ、沈降シリカ、及び縮重合シリカが挙げられる。最も好ましくは、シリカは縮重合シリカである。縮重合シリカの粒子は、典型的には $\text{Si(OH)}_4$ を縮合させてコロイド粒子を形成することによって調製される。このような研磨剤粒子は、米国特許第5,230,833号明細書に従って調製することができるか、又は種々の商業的に入手可能な製品、例えば、Fuso PL-1及びP1-2製品、Akzo-Nobel Bindzil 50/80製品、並びにNalco 1050、2327及び2329製品、並びにDuPont、Bayer、Appled Research、Nissan Chemical及びClariantから入手可能な他の類似の製品のいずれかとして得ることができる。 30

#### 【0016】

研磨剤粒子は任意の好適なサイズを有することができる。典型的には、研磨剤粒子は5nm～250nmの平均粒子サイズ（例えば、平均粒子径）を有する。好ましくは、研磨剤粒子は10nm～100nmの平均粒子サイズを有する。最も好ましくは、研磨剤粒子は25nm～80nmの平均粒子サイズを有する。非球形粒子の粒子サイズは、粒子を取り囲む最も小さい球の直径である。 40

#### 【0017】

液体キャリヤーは、それに溶解又は懸濁される研磨剤及び任意の成分を研磨（例えば、平坦化）されるべき好適な基材の表面に適用することを促進させるのに使用される。液体キャリヤーは典型的には水性キャリヤーであり、水のみであることができるか（即ち、水からなることができるか）、水から本質的になることができるか、水と好適な水混和性溶剤を含むことができるか、又はエマルジョンであることができる。好適な水混和性溶剤としては、アルコール、例えば、メタノール、エタノールなど、並びにエーテル、例えば、 50

ジオキサン及びテトラヒドロフランが挙げられる。水性キャリヤーは、好ましくは水、より好ましくは脱イオン水を含むか、水から本質的になるか又は水からなる。

#### 【0018】

研磨用組成物は任意の好適なpHを有することができる。例えば、研磨用組成物は1～5のpHを有することができる。典型的には、研磨用組成物は2以上のpHを有する。研磨用組成物のpHは典型的には4以下である。

#### 【0019】

研磨用組成物のpHは任意の好適な手段によって達成することができるか及び／又は維持することができる。より具体的には、研磨用組成物は、pH調整剤、pH緩衝剤又はそれらの組み合わせをさらに含むことができる。pH調整剤は任意の好適なpH調整用化合物であることができる。例えば、pH調整剤は、硝酸、水酸化カリウム又はそれらの組み合わせであることができる。pH緩衝剤は、任意の好適な緩衝剤、例えば、リン酸塩、硫酸塩、酢酸塩、ホウ酸塩、アンモニウム塩などであることができる。研磨用組成物は、任意の好適な量のpH調整剤及び／又はpH緩衝剤を含むことができる。但し、研磨用組成物のpHを本明細書に記載のpHの範囲内に達成及び／又は維持するのに好適な量が使用されなければならない。10

#### 【0020】

研磨用組成物は任意選択で腐食防止剤（即ち、膜形成剤）を含む。腐食防止剤は、基材の任意の1つ又は複数の成分のための任意の好適な腐食防止剤であることができる。好ましくは、腐食防止剤は銅腐食防止剤である。本発明の目的のために、腐食防止剤は、研磨される表面の少なくとも一部の上にパッシベーション層（passivation layer）（即ち、溶解防止層）を形成することを容易にする任意の化合物又は化合物の混合物である。本発明の研磨系は任意の好適な量の腐食防止剤を含むことができる。一般的に、研磨系の研磨用組成物は、0.005wt%～1wt%（例えば、0.01～0.5wt%又は0.02～0.2wt%）の腐食防止剤を含む。20

#### 【0021】

研磨用組成物は、任意選択で1つ又は複数の他の添加剤をさらに含む。研磨用組成物は、界面活性剤及び／又はレオロジー制御剤、例えば、粘度増強剤及び凝固剤（例えば、高分子レオロジー制御剤、例えば、ウレタンポリマーなど）を含むことができる。好適な界面活性剤としては、例えば、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素化界面活性剤、それらの混合物などが挙げられる。30

#### 【0022】

研磨用組成物は、その多くが当業者に公知である任意の好適な技術によって調製することができる。研磨用組成物はバッチ又は連続プロセスで調製することができる。一般的には、研磨用組成物は、それらの成分を任意の順序で組み合わせることによって調製することができる。本明細書で用いられる「成分」という語は、個々の成分（例えば、窒素含有化合物、研磨剤など）並びに複数の成分（例えば、窒素含有化合物、ヨウ素酸イオン源、界面活性剤など）の任意の組み合わせを含む。

#### 【0023】

例えば、研磨剤は好適な液体キャリヤー中に分散することができる。次いで、ヨウ素酸イオン源と窒素含有化合物を添加することができ、これらの成分を研磨用組成物に組み入れることができる任意の方法によって混合することができる。研磨用組成物は、使用の直前（例えば、使用前1分以内、使用前1時間以内又は使用前7日以内）に研磨用組成物に添加される1つ又は複数の成分、例えば、ヨウ素酸イオン源とともに、使用前に調製することができる。研磨用組成物はまた、研磨操作の間に基材の表面でこれらの成分を混合することによって調製することもできる。40

#### 【0024】

研磨用組成物は、ヨウ素酸イオン源、窒素含有化合物、研磨剤、及び液体キャリヤーを含む1つのパッケージ系として供給することができる。あるいはまた、研磨剤を液体キャリヤー中の分散体として第1の容器において供給することができ、ヨウ素酸イオン源を乾50

燥した形態であるか又は液体キャリヤー中の溶液若しくは分散体として第2の容器において供給することができる。窒素含有化合物を第1及び/又は第2の容器又は第3の容器に入れることができる。さらには、第1又は第2の容器中の成分は乾燥した形態であることができ、一方で、残りの1つ又は複数の容器中の成分は水性分散体の形態であることができる。さらには、第1又は第2の容器中の成分は異なるpH値を有するか、実質的に類似の又は等しいpH値を有することが適切である。ヨウ素酸塩の酸化剤は、研磨用組成物の他の成分とは別々に供給することができ、例えば、エンドユーザーにより使用の直前(例えば、使用前1週間以内、使用前1日以内、使用前1時間以内、使用前10分以内又は使用前1分以内)に、研磨用組成物の他の成分と組み合わせることができる。研磨用組成物の成分の他の2つの容器又は3つ以上の容器の組み合わせは当業者の知識の範囲内である。

10

#### 【0025】

好ましい実施態様では、研磨用組成物は1つのパッケージ系として供給される。

#### 【0026】

本発明の研磨用組成物はまた、使用前に適切な量の液体キャリヤーで希釈されることを意図した濃縮物として提供することもできる。このような実施態様では、研磨用組成物の濃縮物は、濃縮物を適切な量の液体キャリヤーで希釈した時に、研磨用組成物の各成分が各成分について上に記載した適切な範囲内の量で研磨用組成物中に存在するような量において、研磨剤、ヨウ素酸イオン、窒素含有化合物及び液体キャリヤーを含むことができる。例えば、研磨剤、ヨウ素酸イオン及び窒素含有化合物は、各成分について上に記載した濃度の2倍(例えば、3倍、4倍又は5倍)の量で濃縮物中にそれぞれ存在して、濃縮物を等量の液体キャリヤー(例えば、それぞれ2倍等量の液体キャリヤー、3倍等量の液体キャリヤー又は4倍等量の液体キャリヤー)で希釈した時に、各成分が研磨用組成物中に各成分について上に記載した範囲内の量で存在するようにすることができる。さらに、当業者であれば理解するように、ヨウ素酸イオン、窒素含有化合物及び他の好適な添加剤が濃縮物中に少なくとも部分的に又は完全に溶解することを確実にするために、濃縮物は、最終的な研磨用組成物中に存在する適切な割合の液体キャリヤーを含有することができる。

20

#### 【0027】

本発明はまた、基材を本明細書に記載の研磨用組成物で研磨する方法を提供する。基材を研磨する方法は、(i)基材を上記の研磨用組成物と接触させる工程、及び(ii)該基材の少なくとも一部を削るか又は除去して該基材を研磨する工程を含む。

30

#### 【0028】

特には、本発明は、(a)基材を用意する工程、(b)該基材を、研磨パッド及び化学機械研磨用組成物であって、(i)0.05wt%~10wt%の研磨剤と、(ii)0.05wt%~4wt%のヨウ素酸アニオンと、(iii)窒素含有C<sub>4-20</sub>複素環及びC<sub>1-20</sub>アルキルアミンからなる群より選択される0.01wt%~1wt%の窒素含有化合物と、(iv)水を含む液体キャリヤーとを含み、前記化学機械研磨用組成物のpHが1~5である化学機械研磨用組成物と接触させる工程、(c)前記基材に対して前記研磨パッドを該化学機械研磨用組成物をそれらの間に置いて動かす工程、及び(d)該基材の少なくとも一部を削って該基材を研磨する工程を含む、基材を化学機械研磨する方法をさらに提供する。

40

#### 【0029】

本発明の研磨用組成物は任意の基材の研磨に有用であるが、この研磨用組成物はタンタルを含む少なくとも1つの金属層を含む基材の研磨に特に有用である。基材は任意の好適なタンタル含有基材(例えば、集積回路、金属、ILD層、半導体及び薄膜)であることができ、任意の好適な絶縁層及び/又は他の金属若しくは金属合金層(例えば、金属導電層)をさらに含むことができる。絶縁層は、金属酸化物、ガラス、有機ポリマー、フッ素化有機ポリマー又は他の任意の好適な高若しくは低k絶縁層であることができる。絶縁層はシリコン系金属酸化物であることが好ましい。追加の金属又は金属合金層は、任意の好

50

適な金属又は金属合金層であることができる。タンタル含有基材は、銅を含む金属層をさらに含むことが好ましい。

#### 【0030】

本発明によれば、基材は、任意の好適な技術によって本明細書に記載の研磨用組成物で平坦化又は研磨することができる。本発明の研磨方法は、化学機械研磨(CMP)装置とともに使用するのに特に適している。典型的には、CMP装置は、使用の際に動き、軌道、直線又は円運動から生じる速度を有するプラテンと、このプラテンと接触し、プラテンが動くとともに動く研磨パッドと、研磨パッドの表面に対して接触し動くことにより研磨すべき基材を保持するキャリヤーとを含む。基材の研磨は、基材を研磨パッド及び本発明の研磨用組成物と接触させることにより行われ、次いで研磨パッドを基材に対して動かして基材の少なくとも一部を削って基材を研磨するようとする。

#### 【0031】

基材は、任意の好適な研磨パッド(例えば、研磨表面)とともに研磨用組成物で平坦化又は研磨することができる。好適な研磨パッドとしては、例えば、織及び不織の研磨パッドが挙げられる。さらに、好適な研磨パッドは、種々の密度、硬度、厚さ、圧縮性、圧縮に対する反発力、及び圧縮弾性率の任意の好適なポリマーを含むことができる。好適なポリマーとしては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、ナイロン、フッ化炭素、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリエーテル、ポリエチレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリプロピレン、それらの共形成製品、及びそれらの混合物が挙げられる。

#### 【0032】

望ましくは、CMP装置は、その多くが当技術分野で公知である現場(*in situ*)研磨終点検出システムをさらに含む。ワークピースの表面から反射される光又は他の放射線を分析することによって研磨プロセスを点検及び監視する技術は当技術分野で公知である。このような方法は、例えば、米国特許第5,196,353号明細書、同第5,433,651号明細書、同第5,609,511号明細書、同第5,643,046号明細書、同第5,658,183号明細書、同第5,730,642号明細書、同第5,838,447号明細書、同第5,872,633号明細書、同第5,893,796号明細書、同第5,949,927号明細書、及び同第5,964,643号明細書に記載されている。望ましくは、研磨されるワークピースに関する研磨プロセスの進行の点検又は監視は、研磨終点の決定、即ち、特定のワークピースに関する研磨プロセスを終了するタイミングの決定を可能にする。

#### 【実施例】

#### 【0033】

以下の例によって本発明をさらに説明するが、当然ながら、これらの例は、何ら本発明の範囲を限定するものとして解されるべきではない。

#### 【0034】

以下の各例では、タンタル、銅及びTEOSのプランケットウェハを従来のCMP装置を用いて異なる研磨用組成物で研磨した。研磨装置は以下のとおりであった。プラテン上の研磨パッドに対するキャリヤー上の基材の下向き力が9.3kPa(1.35psi)、プラテン速度が110rpm、キャリヤー速度が102rpm、そして研磨用組成物の流量が150ml/minであった。研磨に續いて、プランケットウェハからのタンタル、銅及び誘電酸化物の除去速度を/minで測定した。

#### 【0035】

#### [例1]

本例は、本発明の研磨用組成物を用いてタンタル、銅及び誘電酸化物の除去速度に関するヨウ素酸塩濃度の効果を評価するものである。

#### 【0036】

タンタル、銅及びTEOSのプランケット層を含む同様の基材を6個の異なる研磨用組成物(研磨用組成物1A、1B、1C、1D、1E及び1F)で研磨した。各研磨用組成

物は、0.5 wt %の縮重合シリカ（直径 80 nm）と 0.1 wt % のベンゾトリアゾールを水中に pH 2.4 で含んでいた。研磨用組成物 1 A ~ 1 F は、それぞれ 0.01 wt %、0.025 wt %、0.05 wt %、0.1 wt %、0.2 wt % 及び 0.25 wt % の KIO<sub>3</sub> をさらに含んでいた。タンタル、銅及び TEOS の除去速度の結果を表 1 に示す。

## 【0037】

【表 1】

表 1：ヨウ素酸塩濃度の関数としての材料除去速度

研磨用組成物	KIO <sub>3</sub> (wt%)	タンタルの除去速度 (Å/分)	銅の除去速度 (Å/分)	TEOSの除去速度 (Å/分)
1 A	0.01	320	200	<50
1 B	0.025	470	300	100
1 C	0.05	740	900	100
1 D	0.1	1080	2400	100
1 E	0.2	330	3400	100
1 F	0.25	310	3600	100

10

## 【0038】

これらの結果は、誘電酸化物（TEOS）の除去速度が主としてヨウ素酸塩の濃度から独立していることを実証している。対照的に、タンタル及び銅の除去速度はヨウ素酸塩の濃度に強く依存している。銅の除去速度は、ヨウ素酸塩の濃度の増加とともに増加している。タンタルの除去速度は、0.1 wt % 付近の中間のヨウ素酸塩濃度で最大 1000 / 分超まで達している。1000 / 分を超える高いタンタル除去速度は、同様に低い研磨剤含有量、例えば、0.5 wt % における従来の酸化剤では達成されない。

20

## 【0039】

## 【例 2】

本例は、本発明の研磨用組成物を用いてタンタル、銅及び誘電酸化物の除去速度に関する研磨剤濃度の効果を評価するものである。

30

## 【0040】

タンタル、銅及び TEOS のプランケット層を含む同様の基材を 5 個の異なる研磨用組成物（研磨用組成物 2 A、2 B、2 C、2 D 及び 2 E）で研磨した。各研磨用組成物は、0.05 wt % の KIO<sub>3</sub> と 0.1 wt % のベンゾトリアゾール（BTA）を水中に pH 2.4 で含んでいた。研磨用組成物 2 A ~ 2 E は、それぞれ 0.25 wt %、0.5 wt %、1 wt %、1.5 wt % 及び 2 wt % の縮重合シリカ（直径 80 nm）をさらに含んでいた。タンタル、銅及び TEOS の除去速度を表 2 に示す。

## 【0041】

【表 2】

40

表 2：研磨剤濃度の関数としての材料除去速度

研磨用組成物	シリカ (wt%)	タンタルの除去速度 (Å/分)	銅の除去速度 (Å/分)	TEOSの除去速度 (Å/分)
2 A	0.25	690	800	<25
2 B	0.5	750	1000	<50
2 C	1	900	1550	100
2 D	1.5	890	1300	250
2 E	2	900	1250	340

50

## 【0042】

これらの結果は、誘電酸化物（TEOS）の除去速度が研磨剤の濃度に強く依存していることを実証している。対照的に、タンタル及び銅の除去速度は比較的研磨剤の濃度から独立している。図1のグラフは、Ta/TEOSの選択率を研磨剤濃度の関数として示している。このグラフは、より低い研磨剤濃度でTa/TEOSの選択率が高いことを実証している。

## 【0043】

## [例3]

本例は、pHに関する材料除去速度の依存性を評価するものである。

## 【0044】

タンタル、銅及びTEOSのブランケット層を含む同様の基材を6個の異なる研磨用組成物（研磨用組成物3A、3B、3C、3D、3E及び3F）で研磨した。各研磨用組成物は、0.1wt%のKIO<sub>3</sub>と、0.1wt%のBTAと、0.5wt%の縮重合シリカ（直径80nm）とを含んでいた。研磨用組成物3AのpHは2.19、研磨用組成物3BのpHは2.45、研磨用組成物3CのpHは2.6、研磨用組成物3DのpHは2.8、研磨用組成物3EのpHは3.12、研磨用組成物3FのpHは3.67であった。タンタル、銅及びTEOSの除去速度の結果を表3に示す。

## 【0045】

## 【表3】

10

表3：pHの関数としての材料除去速度

研磨用組成物	pH	タンタルの除去速度 (Å/分)	銅の除去速度 (Å/分)	TEOSの除去速度 (Å/分)
3A	2.19	828	3305	100
3B	2.45	1011	2850	36
3C	2.6	1073	2122	51
3D	2.8	764	1736	17
3E	3.12	338	691	27
3F	3.67	12	213	46

20

30

## 【0046】

これらの結果は、KIO<sub>3</sub>を含む研磨用組成物のpHに関するタンタル、銅及びTEOSの除去速度の強い依存性を実証している。

## 【0047】

## [例4]

本例は、本発明の研磨用組成物を用いてタンタル及び銅の除去速度に関する窒素含有化合物の効果を評価するものである。

## 【0048】

タンタル及び銅のブランケット層を含む同様の基材を5個の異なる研磨用組成物（研磨用組成物4A、4B、4C、4D及び4E）で研磨した。各研磨用組成物は、0.05wt%のKIO<sub>3</sub>と0.5wt%の縮重合シリカ（直径80nm）を水中にpH2.6で含んでいた。研磨用組成物4Aはベンゾトリアゾール（「BTA」）を含んでおらず、研磨用組成物4B～4Eは、それぞれ0.025wt%、0.05wt%、0.1wt%及び0.2wt%のBTAをさらに含んでいた。タンタル及び銅の除去速度の結果を表4に示す。

## 【0049】

40

## 【表4】

表4：BTA濃度の関数としての材料除去速度

研磨用組成物	BTA (wt%)	タンタルの除去速度 (Å/分)	銅の除去速度 (Å/分)
4 A (比較)	0	530	1200
4 B (本発明)	0.025	600	3600
4 C (本発明)	0.05	610	1900
4 D (本発明)	0.1	710	1000
4 E (本発明)	0.2	700	500

10

## 【0050】

BTAは銅除去の周知の防止剤である。しかしながら、表4に示す結果から明らかなように、BTAはヨウ素酸塩との組み合わせにおいてタンタルの除去速度を増加させた。タンタルの除去速度は、BTA濃度の増加とともに増加し、0.1wt%のBTA濃度で平坦域に達した。研磨用組成物4Dは、BTAなしの研磨用組成物、即ち、研磨用組成物4Aに関して観測されたものよりも約60%高いタンタル除去速度を示した。銅の除去速度は、BTAの濃度の増加とともにまず増加し、そして減少した。

## 【0051】

20

## [例5]

本例は、タンタルの除去速度を向上させるための、ヨウ素酸塩と窒素含有化合物、例えば、BTAとの間の相乗作用を評価するものである。

## 【0052】

タンタルのブランケット層を含む同様の基材を6個の異なる研磨用組成物(研磨用組成物5A、5B、5C、5D、5E及び5F)で研磨した。研磨用組成物5A(比較)は、0.5wt%の縮重合シリカ(直径80nm)と0.05wt%のKIO<sub>3</sub>を水中にpH2.4で含んでいた。研磨用組成物5B(本発明)は、0.1wt%のBTAと、0.5wt%の縮重合シリカ(直径80nm)と、0.05wt%のKIO<sub>3</sub>とを水中にpH2.4で含んでいた。研磨用組成物5C(比較)は、12wt%の縮重合シリカ(直径25nm)と、1wt%のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>と、40ppmの酢酸カルシウムとをpH9で含んでいた。研磨用組成物5D(比較)は、0.1wt%のBTAと、12wt%の縮重合シリカ(直径25nm)と、1wt%のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>と、40ppmの酢酸カルシウムとをpH9で含んでいた。タンタルの除去速度の結果を表5に示す。

30

## 【0053】

## 【表5】

表5：異なる組成物の材料除去速度

研磨用組成物	タンタルの除去速度 (Å/分)
5 A (比較)	470
5 B (本発明)	756
5 C (比較)	244
5 D (比較)	284

40

## 【0054】

表5に示すタンタルの除去速度の結果から明らかなように、ヨウ素酸塩とBTAを含む研磨用組成物5Bは、同様の少量のヨウ素酸塩を含むがBTAを含まない研磨用組成物5Aと比べて高いタンタルの除去速度を示した。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を単独で又はBTAとともに含むが

50

ヨウ素酸塩を含まない研磨用組成物、即ち、研磨用組成物 5 C 及び 5 D は、タンタルの除去速度の増加に関して B T A との相乗作用を示さなかった。

### 【0055】

#### [例 6]

本例は、本発明の組成物中の様々な窒素含有化合物の有効性を評価するものである。

### 【0056】

タンタル、銅及びTEOS のプランケット層を含む同様の基材を 16 個の異なる研磨用組成物（研磨用組成物 6 A、6 B、6 C、6 D、6 E、6 F、6 G、6 H、6 I、6 J、6 K、6 L、6 M、6 N、6 O 及び 6 P）で研磨した。各研磨用組成物は、0.1 wt % の  $KIO_3$  と 0.5 wt % の縮重合シリカ（直径 80 nm）を水中に pH 2.6 で含んでいた。研磨用組成物 6 A は BTA を含んでおらず、研磨用組成物 6 B は 0.1 wt % の BTA を含み、研磨用組成物 6 C は 0.01 wt % の 1H-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール-5-カルボン酸を含み、研磨用組成物 6 D は 0.1 wt % の 1, 2, 4-トリアゾールを含み、研磨用組成物 6 E は 0.1 wt % のピラゾールを含み、研磨用組成物 6 F は 0.1 wt % の 2-ピラジンカルボン酸を含み、研磨用組成物 6 G は 0.1 wt % の 4-ピリジル酢酸塩酸塩を含み、研磨用組成物 6 H は 0.1 wt % の 4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールを含み、研磨用組成物 6 I は 3, 5-ジアミノ-1, 2, 4-トリアゾールを含み、研磨用組成物 6 J は 0.1 wt % の 2, 6-ピリジンカルボン酸を含み、研磨用組成物 6 K は 0.1 wt % の 5-メチル-1H-ベンゾトリアゾールを含み、研磨用組成物 6 L は 0.002 wt % の 3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール-5-カルボン酸を含み、研磨用組成物 6 M は 0.02 wt % の 1H-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール-5-カルボン酸を含み、研磨用組成物 6 N は 0.02 wt % の 1H-1, 2, 3-トリアゾロ[4, 5 b]ピリジンを含み、研磨用組成物 6 O は 0.1 wt % のメチルアミンを含み、研磨用組成物 6 P は 0.1 wt % のトリメチルアミンを含んでいた。タンタル、銅及び TEOS の除去速度の結果を表 6 に示す。

### 【0057】

#### 【表 6】

表 6：異なる窒素含有化合物の関数としての材料除去速度

研磨用組成物	タンタルの除去速度 (Å/分)	銅の除去速度 (Å/分)	TEOSの除去速度 (Å/分)
6 A (比較)	338	884	35
6 B (本発明)	804	1326	6
6 C (本発明)	488	2025	25
6 D (本発明)	565	3338	56
6 E (本発明)	560	1911	63
6 F (本発明)	584	721	43
6 G (本発明)	579	399	72
6 H (本発明)	577	2133	60
6 I (本発明)	9	131	20
6 J (本発明)	567	163	63
6 K (本発明)	995	1536	62
6 L (本発明)	622	1962	68
6 M (本発明)	636	3035	0
6 N (本発明)	825	3555	47
6 O (本発明)	466	913	76
6 P (本発明)	524	1515	データなし

### 【0058】

表 6 に示す結果から明らかなように、3, 5-ジアミノ-1, 2, 4-トリアゾールを

30

40

50

除く全ての窒素含有化合物が、ヨウ素酸塩とともに高いタンタルの除去速度を示した。

**【0059】**

**[例7]**

本例は、本発明の組成物中の様々な研磨剤の有効性を評価するものである。

**【0060】**

タンタル、銅及びTEOSのプランケット層を含む同様の基材を6個の異なる研磨用組成物(研磨用組成物7A、7B、7C、7D、7E及び7F)で研磨した。各研磨用組成物7Aは、0.2wt%のKIO<sub>3</sub>と1wt%の縮重合シリカ(直径25nm)を水中にpH2.2で含んでいた。各研磨用組成物7Bは、0.05wt%のKIO<sub>3</sub>と0.5wt%の縮重合シリカ(直径80nm)を水中にpH2.4で含んでいた。各研磨用組成物7Cは、0.2wt%のKIO<sub>3</sub>と0.5wt%のヒュームドシリカを水中にpH2.2で含んでいた。各研磨用組成物7Dは、0.2wt%のKIO<sub>3</sub>と0.5wt%のヒュームドアルミナを水中にpH2.2で含んでいた。各研磨用組成物7Eは、0.2wt%のKIO<sub>3</sub>と0.5wt%のアルミナを水中にpH2.2で含んでいた。各研磨用組成物7Fは、1wt%のKIO<sub>3</sub>と1wt%のセリアを水中にpH2.1で含んでいた。タンタル、銅及びTEOSの除去速度の結果を表7に示す。  
10

**【0061】**

**[表7]**

表7：研磨剤のタイプの関数としての材料除去速度

20

研磨用組成物	研磨剤	タンタルの除去速度 (Å/分)	銅の除去速度 (Å/分)	TEOSの除去速度 (Å/分)
7A	25nm シリカ	558	4442	
7B	80nm シリカ	470	1606	62
7C	ヒュームドシリカ	74	2687	79
7D	ヒュームドアルミナ	38	3195	58
7E	α-アルミナ	39		
7F	セリア	55		

30

**【0062】**

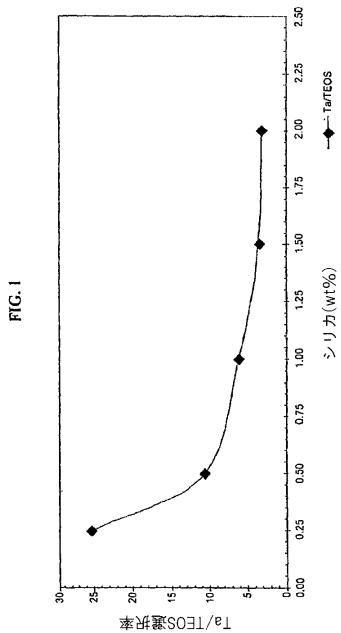
表7に示すタンタルの除去速度から明らかなように、KIO<sub>3</sub>を含む研磨用組成物において縮重合シリカを使用することで高いタンタル除去速度を示した。

**【図面の簡単な説明】**

**【0063】**

【図1】研磨剤濃度の関数としてのTa/TEOSの選択率のグラフである。

【図1】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 リ, ショウティエン

アメリカ合衆国, イリノイ 60504, オーロラ, ノース コモンズ ドライブ 870, キヤ  
ボット マイクロエレクトロニクス コーポレイション, シー / オー リーガル デパートメント

(72)発明者 カーター, フィリップ

アメリカ合衆国, イリノイ 60504, オーロラ, ノース コモンズ ドライブ 870, キヤ  
ボット マイクロエレクトロニクス コーポレイション, シー / オー リーガル デパートメント

(72)発明者 ツアン, イエン

アメリカ合衆国, イリノイ 60506, オーロラ, ノース コモンズ ドライブ 870, キヤ  
ボット マイクロエレクトロニクス コーポレイション, シー / オー リーガル デパートメント

合議体

審判長 長屋 陽二郎

審判官 久保 克彦

審判官 刈間 宏信

(56)参考文献 特開2001-139937 (JP, A)

特表2004-532521 (JP, A)

特表2005-513765 (JP, A)

特開2004-311565 (JP, A)

特開2007-103485 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L21/304

B24B37/00

C09K3/14