

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4188598号  
(P4188598)

(45) 発行日 平成20年11月26日(2008.11.26)

(24) 登録日 平成20年9月19日(2008.9.19)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 L 21/304	(2006.01)	HO 1 L	21/304	6 2 2 D	
B 2 4 B 37/00	(2006.01)	B 2 4 B	37/00	H	
CO 9 K 3/14	(2006.01)	CO 9 K	3/14	5 5 O Z	

請求項の数 20 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2001-517629 (P2001-517629)	(73) 特許権者	500397411
(86) (22) 出願日	平成12年8月10日 (2000. 8. 10)		キャボット マイクロエレクトロニクス コーポレーション
(65) 公表番号	特表2003-507896 (P2003-507896A)		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
(43) 公表日	平成15年2月25日 (2003. 2. 25)	(74) 代理人	100099759
(86) 国際出願番号	PCT/US2000/021952		弁理士 青木 篤
(87) 国際公開番号	W02001/012741	(74) 代理人	100077517
(87) 国際公開日	平成13年2月22日 (2001. 2. 22)		弁理士 石田 敬
審査請求日	平成14年11月14日 (2002. 11. 14)	(74) 代理人	100087413
審査番号	不服2006-4124 (P2006-4124/J1)		弁理士 古賀 哲次
審査請求日	平成18年3月6日 (2006. 3. 6)	(74) 代理人	100123593
(31) 優先権主張番号	60/148, 813		弁理士 関根 宣夫
(32) 優先日	平成11年8月13日 (1999. 8. 13)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 停止化合物を伴う研磨系及びその使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

研磨パッド及びノ又は研磨材と共に使用して、銅又は銅合金である第1の金属層、及びタンタル、窒化タンタル又は二酸化ケイ素である第2の層を有する多層基体の1又は複数の層を研磨するための組成物であって、

(i) 液体キャリア、

(ii) 0.1 ~ 30.0 wt%の少なくとも1種の酸化剤、

(iii) 基体の前記第1の層を研磨する速度を増加させ、且つリン酸塩、ホスホン酸及びその塩、並びにカルボキシル酸及びその塩からなる群より選択される、0.05 ~ 10.0 wt%の少なくとも1種の研磨添加剤、並びに

(iv) ポリエーテルアミン、ポリエチレンジアミン、ポリアシルアミド、N<sub>4</sub>-アミノ(N, N'-ビス-[3-アミノプロピル]エチレンジアミン)、4, 7, 10-トリオキサトリデカン-1, 13-ジアミン、3, 3-ジメチル-4, 4-ジアミノジシクロヘキシルメタン、2-フェニルエチルアミン、N, N-ジメチルジプロピレントリアミン、3-[2-メトキシエトキシ]プロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、1, 4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、又はそれらの混合物からなる群より選択される、カチオン性の窒素含有化合物である0.001 ~ 5.0 wt%の少なくとも1種の停止化合物、

を含有する、多層基体の1又は複数の層を研磨するための組成物。

【請求項2】

前記液体キャリアが非水性溶媒である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記液体キャリアが水である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 種の停止化合物が、0.05 ~ 3 wt % の濃度で前記液体キャリア中に存在する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 種の研磨添加剤が、ピロリン酸塩、トリ - リン酸塩、縮合リン酸塩、モノ - ホスホン酸、ジ - ホスホン酸、トリ - ホスホン酸、ポリ - ホスホン酸、これらのホスホン酸の塩、ジカルボキシル酸、トリカルボキシル酸、及びポリカルボキシル酸からなる群より選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の組成物。

10

【請求項 6】

ポリエチレンジイミンを含む少なくとも 1 種の停止化合物と、ジ - カルボキシル酸、トリ - カルボキシル酸、ポリ - カルボキシル酸、ピロリン酸塩、トリ - リン酸塩、縮合リン酸塩、ジ - ホスホン酸、トリ - ホスホン酸、ポリ - ホスホン酸、及びそれらの混合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の研磨添加剤を含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 種の酸化剤がペルオキシドである、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の組成物。

20

【請求項 8】

ペルオキシド、アミノトリ (メチレンホスホン酸)、及び 1, 4 - ビス (3 - アミノプロピル) ピペラジンを含有している、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 9】

ペルオキシド、酒石酸、及びポリエチレンジイミンを含有している、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 10】

前記基体に結合した少なくとも 1 つの層の研磨速度を低下させる少なくとも 1 種のポリマー化合物を更に含有している、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 11】

少なくとも 1 種の不動態フィルム形成剤を更に含有している、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の組成物。

30

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の組成物、並びに研磨パッド及び / 又は研磨材を含む、第 1 の金属層及び第 2 の層を有する多層基体の 1 又は複数の層を研磨するための系。

【請求項 13】

前記系が前記液体キャリアに懸濁されている研磨材を含有している、請求項 12 に記載の系。

【請求項 14】

前記研磨材が前記研磨パッドに固定されている、請求項 12 に記載の系。

40

【請求項 15】

前記研磨材が金属酸化物研磨材である、請求項 12 ~ 14 のいずれかに記載の系。

【請求項 16】

前記研磨材が、アルミナ、セリア、ゲルマニア、シリカ、チタニア、ジルコニア、及びそれらの共生成物、並びにそれらの混合物からなる群より選択される、請求項 15 に記載の系。

【請求項 17】

前記研磨材がアルミナである、請求項 16 に記載の系。

【請求項 18】

系に研磨材が存在せず、且つ前記研磨パッドが非研磨性のパッドである、請求項 12 に

50

記載の系。

【請求項 19】

請求項 12 ~ 18 のいずれかに記載の系を基体の表面に接触させること、及びこの系によって前記基体の少なくとも一部を研磨することを含む、基体の研磨方法。

【請求項 20】

銅又は銅合金である第 1 の金属層、及びタンタル、窒化タンタル又は二酸化ケイ素である第 2 の層を有する多層基体の 1 又は複数の層を研磨する方法であって、

(a) 請求項 12 ~ 18 のいずれかに記載の系を、前記第 1 の金属層に接触させること、及び

(b) 前記基体から前記第 1 の金属層の少なくとも一部が除去されるまで、前記第 1 の金属層を前記系で研磨すること、

を含む、多層基体の 1 又は複数の層を研磨する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

[発明の技術的分野]

本発明は、基体、特に第 1 の金属層及び第 2 の層を有する多層基体を研磨する研磨系、組成物及び方法に関する。

【0002】

[発明の背景]

集積回路は、シリコンウェハーのような基体上の又はその中に作られた何百万もの活性デバイスでできている。活性デバイスは化学的及び物理的に基体に接続し、多層相互接続の使用によって相互接続されて機能回路を作っている。典型的な多層相互接続は、第 1 の金属層、層間誘電体、並びに場合によっては第 3 及び更なる金属層を有する。層間誘電体、例えばドーパされている及びドーパされていない二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) 及び / 又は低 k 誘電体を使用して、異なる金属層を電氣的に絶縁している。

【0003】

異なる相互接続層間の電氣的接続は、金属パイアを使用して作っている。例えば米国特許第 5,741,626 号明細書は、TaN 誘電体層の調製方法を説明している。更に、米国特許第 4,789,648 号明細書は、複数の金属化層及び絶縁体膜の金属化パイアを調製する方法を開示している。同様な様式で、金属接触を使用して、相互接続層とウェルに作られたデバイスとの間の電氣的接続を作っている。金属パイア及び接触は、様々な金属及び合金、例えばチタン (Ti)、窒化チタン (TiN)、アルミニウム銅 (Al-Cu)、アルミニウムシリコン (Al-Si)、銅 (Cu)、タングステン (W) 及びそれらの組み合わせ (以下では「パイア金属」として言及する) で満たすことができる。

【0004】

パイア金属は一般に付着層 (すなわちバリアーフィルム)、例えばチタン (Ti)、窒化チタン (TiN)、タンタル (Ta)、窒化タンタル (Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>)、タングステン (W)、又は窒化タングステン (WN) のバリアーフィルムを使用して、パイア金属を  $\text{SiO}_2$  基体に付着させている。接触層では、バリアーフィルムが拡散バリアーとして機能して、パイア金属が  $\text{SiO}_2$  と反応するのを防いでいる。

【0005】

半導体製造プロセスでは、金属パイア及び / 又は接触を、ブランケット金属堆積とそれに続く化学機械研磨 (CMP) 工程によって作っている。典型的なプロセスでは、相互接続ライン又は半導体基体まで、層間誘電体 (ILD) を通るパイアホールをエッチングする。続いて、ILD 上にバリアーフィルムを形成し、エッチングしたパイアホール内にまで入れる。その後パイア金属を、バリアーフィルム上及びパイアホール内にブランケット堆積させる。パイアホールがブランケット堆積金属によって満たされるまで、堆積を継続する。最後に、過剰な金属を化学機械研磨 (CMP) によって除去して、金属パイアを作る。パイアの製造及び / 又は CMP 方法は、米国特許第 4,671,851 号及び同第 4,944,836 号明細書で開示されている。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 6 】

典型的なCMP系は、酸化水性媒体中に懸濁される研磨材、例えばシリカ又はアルミナを含有している。例えば米国特許第5,244,534号明細書は、アルミナ、過酸化水素、及び水酸化カリウム又はアンモニウム水酸化物のいずれかを含有する系を報告している。この系は、下側の絶縁層の除去を少なくして、タングステンを除去するのに有益である。米国特許第5,209,816号明細書は、水性媒体中の過塩素酸、過酸化水素及び固体研磨材を含有する系を開示している。これは、アルミニウムを研磨するのに有益である。米国特許第5,340,370号明細書は、フェリシアン化カリウム、酢酸カリウム、酢酸及びシリカを含有するタングステン研磨系を開示している。米国特許第5,391,258号及び同第5,476,606号明細書は、金属とシリカの組み合わせを研磨するための系を開示している。これは、水性媒体、砥粒、及びシリカ除去速度を制御するアニオンを含有している。米国特許第5,770,095号明細書は、酸化剤、化学剤、並びにアミノ酢酸及びアミド硫酸から選択されるエッチング剤を含有する研磨系を開示している。CMPの用途で使用される他の研磨系は、米国特許第4,956,313号、同第5,137,544号、同第5,157,876号、同第5,354,490号、及び同第5,527,423号明細書で説明されている。

10

## 【 0 0 0 7 】

チタン、窒化チタン、及び同様な金属、例えばタングステンのバリアーフィルムは、一般に化学的に活性である。従ってそのようなバリアーフィルムの性質は、パイア金属の化学的性質と同様である。従って単一系を使用して、Ti/TiNバリアーフィルムとパイア金属との両方を同じ速度で効果的に研磨することができる。しかしながらTa及びTaNバリアーフィルムは、Ti、TiN及び同様なバリアーフィルムとは有意に異なっている。Ti及びTiNと比較すると、Ta及びTaNは比較的化学的に不活性である。従ってタンタル層の研磨においては、上述の系はチタン層を研磨する場合と比較してあまり効果的でない(例えばタンタル除去速度はチタン除去速度に比べて有意に小さい)。パイア金属及びバリアー金属は同様に除去速度が大きかったので従来単一の系で研磨されていたが、従来の研磨系を使用するパイア金属とタンタル及び同様な材料との組み合わせの研磨は、望ましくない影響、例えば酸化物エロージョン及びパイア金属ディッシングをもたらす。

20

## 【 0 0 0 8 】

従って、第1の金属層の平坦化効果、均一性及び除去速度を最大化し、且つ第2の層の平坦化を最少化し、それによって望ましくない効果、例えば第1の金属層のディッシング、表面不完全性、及び下側形状への損傷を最少化する様式で、第1の金属層及び第2の層を有する基体を研磨する系、組成物及び/又は方法がまだ必要とされている。本発明は、そのような系、組成物及び方法を提供する。本発明のこれらの及び他の特徴は、本明細書の詳細な説明から明らかになる。

30

## 【 0 0 0 9 】

## [ 発明の概略 ]

本発明は、第1の金属層及び第2の層を有する多層基体の1又は複数の層を研磨する系を提供する。この系は、(i)液体キャリア、(ii)少なくとも1種の酸化剤、(iii)系が基体の少なくとも1つの層を研磨する速度を増加させる少なくとも1種の研磨添加剤、(iv)第1の金属層：第2の層の研磨選択性が少なくとも約30:1の少なくとも1種の停止化合物、並びに(v)研磨パッド及び/又は研磨材を含み、前記停止化合物は、アミン、イミン、アミド、イミド及びそれらの混合を含む化合物から選択されるカチオン性の窒素含有化合物である。

40

## 【 0 0 1 0 】

また本発明は、上述の系を基体の表面に接触させ、そしてそれによって基体の少なくとも一部を研磨することを含む、基体の研磨方法を提供する。更に本発明は、第1の金属層及び第2の層を有する多層基体の1又は複数の層を研磨する方法を提供する。この方法は、(a)第1の金属層に研磨系を接触させること、及び(b)第1の金属層の少なくとも

50

一部が基体から除去されるまで、前記系で第1の金属層を研磨すること、を含む。

【0011】

更に本発明は、第1の金属層及び第2の層を有する多層基体の1又は複数の層を研磨する組成物を提供する。この組成物は、(i)液体キャリア、(ii)少なくとも1種の酸化剤、(iii)系が基体の少なくとも1つの層を研磨する速度を増加させる少なくとも1種の研磨添加剤、(iv)第1の金属層：第2の層の研磨選択性が少なくとも約30：1の少なくとも1種の停止化合物を含有して、(v)研磨パッド及び/又は研磨材と共に使用される。ここでこの停止化合物は、アミン、イミン、アミド、イミド及びそれらの混合を含む化合物から選択されるカチオン性の窒素含有化合物である。

【0012】

[発明の詳細な説明]

本発明は、第1の金属層及び第2の層を有する多層基体の1又は複数の層を研磨する系、組成物及び方法を提供する。この系は、(i)液体キャリア、(ii)少なくとも1種の酸化剤、(iii)系が基体の少なくとも1つの層を研磨する速度を増加させる少なくとも1種の研磨添加剤、(iv)第1の金属層：第2の層の研磨選択性が少なくとも約30：1の少なくとも1種の停止化合物、並びに(v)研磨パッド及び/又は研磨材を含み、この停止化合物は、アミン、イミン、アミド、イミド及びそれらの混合を含む化合物から選択されるカチオン性の窒素含有化合物である。本発明の系の成分(i)、(ii)、(iii)及び(iv)は、成分(v)と共に使用することができる組成物を作る。これらの成分(i)～(iv)は、以下では、まとめて「系の液体部分」として言及する。研磨材が存在して液体キャリアに懸濁されている場合、研磨材は系の液体部分の一部を構成する。

【0013】

本発明の系を使用して、任意の適当な基体、特に多層基体の1又は複数の層を研磨することができる。好ましくは本発明の系を使用して、第1の金属層、第2の層、及び随意に1又は複数の追加の層を有する多層基体を研磨する。適当な第1の金属層としては例えば、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、アルミニウム銅(Al-Cu)、アルミニウムシリコン(Al-Si)、チタン(Ti)、窒化チタン(TiN)、タングステン(W)、窒化タングステン(WN)、貴金属(例えばイリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、金(Au)、銀(Ag)、及び白金(Pt))、及びそれらの組み合わせを挙げることができる。適当な第2の層としては例えば、チタン(Ti)、窒化チタン(TiN)、タンタル(Ta)、窒化タンタル(TaN)、タングステン(W)、又は窒化タングステン(WN)、酸化物(例えば二酸化ケイ素)、低k材料及び誘電体(例えば多孔質シリカ、フッ素ドーブしたガラス、炭素ドーブしたガラス及び有機ポリマー)、並びにそれらの組み合わせを挙げることができる。本発明の系は、銅又は銅合金(すなわち銅と1又は複数の金属との組み合わせ)の第1の金属層、Ta又はTaNの付着層、並びに1又は複数の酸化層を有する基体を研磨するのに適当である。

【0014】

液体キャリアは任意の適当なキャリア(例えば溶媒)でよい。適当な液体キャリアとしては例えば、水性キャリア(例えば水)及び非水性キャリアを挙げることができる。好ましくは液体キャリアは水である。

【0015】

酸化剤は、任意の適当な酸化剤でよい。適当な酸化剤としては例えば、少なくとも1つのペルオキシ基(-O-O-)を有する1又は複数の過酸化化合物を挙げることができる。適当な過酸化化合物としては例えば、過酸化物(ペルオキシド)、過硫酸塩(例えばモノ過硫酸塩及びジ過硫酸塩)、過炭酸塩、並びにそれらの酸及びそれらの塩、並びにそれらの混合を挙げることができる。他の適当な酸化剤としては例えば、酸化ハロゲン化物(例えば塩素酸塩、臭素酸塩、ヨウ素酸塩、過塩素酸塩、過臭素酸塩、過ヨウ素酸塩、並びにそれらの酸、及びそれらの混合等)、過ホウ素酸、過ホウ素酸塩、過炭酸塩、ペルオキシ酸(過酢酸、過安息香酸、m-クロロ過安息香酸、それらの塩、それらの混合物等)、

10

20

30

40

50

過マンガン酸塩、クロム酸塩、セリウム化合物、フェリシアン化物（例えばフェリシアン化カリウム）、それらの混合等を挙げることができる。好ましい酸化剤としては例えば、過酸化水素、尿素 - 過酸化水素、過酸化ナトリウム、過酸化ベンジル、ジ - t - ブチルペルオキシド、過酢酸、一過硫酸、二過硫酸、ヨウ素酸、並びにそれらの塩及びそれらの混合を挙げることができる。

【 0 0 1 6 】

任意の適当な量の酸化剤を、本発明の系で使用することができる。好ましくは酸化剤は、約 0 . 1 ~ 約 3 0 . 0 w t % の量で系の液体部分に存在している。より好ましくは酸化剤は、約 0 . 3 ~ 約 1 7 . 0 w t % の量で、系の液体部分に存在する。最も好ましくは酸化剤は、約 0 . 5 ~ 約 1 0 . 0 w t % の量で、系の液体部分に存在する。

10

【 0 0 1 7 】

研磨添加剤は、系が基体の少なくとも 1 つの層を研磨する速度を増加させる任意の適当な化合物でよい。適当な研磨添加剤としては例えば、銅に結合する化合物を挙げることができる。好ましくは少なくとも 1 種の研磨添加剤は、有機研磨添加剤である。研磨添加剤が、リン含有化合物、窒素含有化合物、硫黄含有化合物、酸素含有化合物、及びそれらの混合からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物であることも好ましい。

【 0 0 1 8 】

研磨添加剤は任意の適当なリン含有化合物でよい。適当なリン含有化合物としては例えば、リン酸塩（例えばピロリン酸塩、トリ - リン酸塩、縮合リン酸塩）、ホスホン酸（モノ - ホスホン酸、ジ - ホスホン酸、トリ - ホスホン酸、ポリ - ホスホン酸）、及びホスホン酸の塩を挙げることができる。好ましいリン含有化合物としては例えば、ピロリン酸塩、ホスホノ酢酸、エチレンジ - ホスホン酸、1 - ヒドロキシエチリデン - 1 , 1 - ジ - ホスホン酸、及びそれらの混合を挙げることができる。また好ましいリン含有化合物としては例えば、 $M_n^{+1}H_{3-n}PO_4$  及び  $M_m^{+1}H_{4-m}P_2O_7$  を挙げることができる。ここで  $M^{+1}$  はカチオン性種（例えば Na、K、Cs、Rb、 $NH_4^+$ ）、n は 1 ~ 3、且つ m は 0 ~ 4 である。更に、好ましいリン含有化合物は R - O -  $PO_3$  であり、ここで R は、炭素原子が 1 ~ 1 8 のアルキル、アリール、環及び芳香族からなる群より選択される有機部分である。

20

【 0 0 1 9 】

研磨添加剤は、任意の適当な窒素含有化合物であってもよい。適当な窒素含有化合物は例えば、アミン、アミド、アミノ酸、イミン、イミド、イミノ酸、ニトリル、ニトロ（R -  $NO_2$ ）、及びそれらの混合から選択される 1 又は複数の基を有する。従って適当な窒素含有化合物は例えば、第 1 アミン、第 2 アミン、第 3 アミン、アミノアルコール、水酸化アミン、及びそれらの混合から選択される 1 又は複数の基を有することができる。

30

【 0 0 2 0 】

好ましい少なくとも 1 種の研磨添加剤は、構造  $XY - NCR^1R^2CR^3R^4N - X'Y'$  を有する。ここで X、Y、X'、Y'、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、水素（H）原子、ヘテロ原子含有官能基、アルキル基、ヘテロ原子含有アルキル基、環状基、ヘテロ原子含有環状基、芳香族基、ヘテロ原子含有芳香族基、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される。より好ましくは少なくとも 1 種の研磨添加剤は、構造  $XY - NCR^1R^2CR^3R^4N - X'Y'$  を有し、ここで X 及び X' が H 原子であり、Y、Y'、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  が水素（H）原子、ヘテロ原子含有官能基、アルキル基、ヘテロ原子含有アルキル基、環状基、ヘテロ原子含有環状基、芳香族基、ヘテロ原子含有芳香族基、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される。更により好ましくは、少なくとも 1 種の研磨添加剤は、構造  $XY - NCR^1R^2CR^3R^4N - X'Y'$  を有し、ここで X、Y、X' 及び Y' が H 原子であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  が水素（H）原子、ヘテロ原子含有官能基、アルキル基、ヘテロ原子含有アルキル基、環状基、ヘテロ原子含有環状基、芳香族基、ヘテロ原子含有芳香族基、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される。これに関して、第 1 アミン基からなる窒素含有化合物は、単独の又は第 1 アミン基と組み合わせた第 2 アミン基及び / 又は第 3 アミン基を含む窒素含有化合物よりも好まし

40

50

い。更に、少なくとも1種の研磨添加剤が上述のような構造を有して、この構造が、約4若しくはそれよりも多数（例えば約10若しくはそれよりも多数、約15若しくはそれよりも多数、約20若しくはそれよりも多数、約30若しくはそれよりも多数、約40若しくはそれよりも多数、又は約50若しくはそれよりも多数）の同様な又は同一の結合した構造を有するポリマーであることは適当である。最も好ましくは、窒素含有化合物は、ポリエチレンイミン、1,3-ジアミノ-2-プロパノール、イミノ-ジ-酢酸、2-アミノ-1-ブタノール、エチレンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、2,2'-アミノエトキシ-エタノールs、及びそれらの混合物からなる群より選択される。

#### 【0021】

「ヘテロ原子」とは本明細書の記載において、炭素及び水素原子以外の任意の原子に言及している。適当なヘテロ原子含有官能基としては例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル酸基、エステル基、ケトン基、アミノ基（第1、第2、及び第3アミノ基）、アミド基、イミド基、チオールエステル基、チオエーテル基、ニトリル基、ニトロ基、ハロゲン基、及びそれらの組み合わせを挙げることができる。「アルキル基」とは本明細書の記載において、任意の適当なアルキル基（例えば $C_1 \sim C_{30}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{24}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、又は $C_1 \sim C_6$ のアルキル基）、例えば直鎖の、枝分かれした、環状の、飽和又は不飽和の、芳香族又はヘテロ芳香族のアルキル基を示している。「環状基」とは本明細書の記載において、任意の適当な環状基（例えば $C_4 \sim C_{20}$ の環状基のような4～20員環の環状基）を示している。

#### 【0022】

研磨添加剤は任意の適当な硫黄含有化合物であってよい。適当な硫黄含有化合物としては例えば、チオール、チオエステル、チオエーテル、 $(R' C)(O)(SR'')$ カルボチオール酸、 $(RC)(O)(SH)$ カルボチオン酸、 $(RCS)(OH)$ チオカルボキシル酸、スルホン酸、チオサリチル酸、それらの塩、及びそれらの混合を挙げることができる。ここでR、R'及びR''は、1～18の炭素原子を有するアルキル、アリール、環状及び芳香族基からなる群より選択される。好ましい硫黄含有化合物としては例えば、チオジ酢酸、チオサリチル酸及びそれらの混合を挙げることができる。

#### 【0023】

研磨添加剤は、任意の適当な酸素含有化合物でよい。適当な酸素含有化合物としては例えば、ヒドロキシル酸塩、カルボニル酸塩、カルボキシル酸塩、及びそれらの酸を挙げることができる。適当なカルボキシル酸としては例えば、二カルボキシル酸、トリカルボキシル酸、及びポリカルボキシル酸を挙げることができる。好ましい酸素含有化合物としては例えば、マロン酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、リンゴ酸、アジピン酸、それらの塩及びそれらの混合を挙げることができる。

#### 【0024】

また適当な研磨添加剤としては、(i)リン及び窒素の両方を含有する化合物、(ii)リン及び硫黄の両方を含有する化合物、(iii)窒素及び硫黄の両方を含有する化合物、並びに(iv)リン、窒素及び硫黄を含有する化合物からなる群より選択される1又は複数の化合物を挙げることができる。好ましい研磨添加剤としては例えば、2-アミノエチルホスホン酸、アミノ(トリメチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレン-ホスホン酸)、ヘキサメチレンジアミン-テトラ(メチレンホスホン酸)、及びそれらの混合からなる群より選択される化合物を挙げることができる。更に、好ましい研磨添加剤としては例えば、第1、第2及び/又は第3アミンを含有するホスホン酸化合物、例えばN-(ホスホノメチル)イミノジ酢酸、2-アミノエチル二水素ホスフェート、2-アミノエチルホスホン酸、2-アミノエチルホスホン酸、アミノトリ(メチレンホスホン酸)(すなわちDequest(商標)2000製品)、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジ-ホスホン酸(すなわちDequest(商標)2010製品)、及びジエチレントリ-アミンペンタ(メチレンホスホン酸)(すなわちDequest(商標)

10

20

30

40

50

2060製品)を挙げることができる。

【0025】

研磨添加剤は、本発明の系に任意の適当な濃度で存在してよい。好ましくは研磨添加剤は、約0.05～10.0wt%の量で系の液体部分に存在している。より好ましくは、研磨添加剤は約0.3～5.0wt%の量で系の液体部分に存在している。

【0026】

停止化合物は、多層基体の1又は複数の層の少なくとも一部を系が研磨する能力を抑制する任意の適当な化合物でよい。適当な停止化合物は、上述のように、第1の金属層、第2の層、及び/又は多層基体の1又は複数の追加の層に作用(例えば付着)し、本発明の系による1又は複数の層の除去を少なくとも部分的に抑制する。好ましくは停止化合物は、上述のように、多層基体の第2の層に作用(例えば付着)し、系による第2の層の除去を少なくとも部分的に抑制する。「少なくとも部分的に抑制」とは、本明細書の記載において、系による第1の金属層：第2の層(Cu：Ta/TaN/SiO<sub>2</sub>)の研磨選択性が、少なくとも約10：1、好ましくは少なくとも約30：1、より好ましくは少なくとも約50：1、最も好ましくは少なくとも約100：1であることを意味している。

【0027】

停止化合物は、アミン、イミン、アミド、イミド、それらのポリマー、及びそれらの混合からなる化合物の群より選択される任意の適当なカチオン性の窒素含有化合物でよい。また適当な停止化合物としては例えば、アミン、イミン、アミド、イミド、それらのポリマー、及びそれらの混合を含む化合物の群より選択されるカチオン性の窒素含有化合物を挙げることができる。適当な停止化合物としては例えば、第1アミン、第2アミン、第3アミン、第4アミン(すなわち第4アンモニウム塩)、エーテルアミン、オリゴマーアミン、オリゴマイミン、オリゴマーアミド、オリゴマイミド、ポリマーアミン、ポリマイミン、ポリマーアミド、ポリマイミド、又はそれらの混合を挙げることができる。また好ましい停止化合物としては例えば、ポリエーテルアミン、ポリエチレンイミン、ポリアシルアミド、N<sub>4</sub>-アミン(N, N'-ビス-[3-アミノプロピル]エチレンジアミン)、4, 7, 10-トリオキサトリデカン-1, 13-ジアミン、3, 3-ジメチル-4, 4-ジアミノジシクロ-ヘキシルメタン、2-フェニルエチルアミン、N, N-ジメチルジ-プロピレントリアミン、3-[2-メトキシエトキシ]プロピルアミン、ジメチルアミノプロピル-アミン、1, 4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、及びそれらの混合を挙げることができる。

【0028】

本発明の系は、少なくとも一種の研磨添加剤と少なくとも一種の停止化合物の任意の適当な組み合わせを含むことができる。例えば系は、ポリエチレンイミンと、カルボキシル酸(好ましくはジ-、トリ-又はポリ-カルボキシル酸)、リン酸塩(好ましくはピロリン酸塩、トリ-リン酸塩、又は縮合リン酸塩)、それらの酸、及びホスホン酸(好ましくはジ-、トリ-又はポリ-ホスホン酸)からなる群より選択される少なくとも1種の研磨添加剤とを含むことができる。更に系は、ペルオキシド、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、及び1, 4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、並びに随意に1又は複数の5～6員ヘテロ窒素含有環を有する少なくとも1種の不動態フィルム形成剤を含むことができる。また系は、ペルオキシド、酒石酸、及びポリエチレンイミン、並びに随意に1又は複数の5～6員ヘテロ窒素含有環を有する少なくとも1種の不動態フィルム形成剤を含むことができる。

【0029】

停止化合物は、本発明の系に任意の適当な濃度で存在してよい。例えば停止化合物は、系の液体部分に約0.001～5.0wt%の濃度で存在することが適当である。好ましくは停止化合物は、系の液体部分に、約0.05～約3.0wt%の濃度で存在する。

【0030】

本発明の系は、任意の研磨パッド及び/又は研磨材を含むことができる。例えば本発明



の系は研磨パッド（例えば研磨性のパッド又は非研磨性のパッド）及び／又は系の液体キャリア（例えば水）中に懸濁されて系の液体部分の一部となった研磨材を含むことが適当である。更に本発明の系が研磨パッド（例えば研磨性のパッド又は非研磨性のパッド）を含み、系の液体キャリア中に研磨材が懸濁されていないことが適当である。

#### 【0031】

研磨パッドは、任意の適当な研磨性の又は非研磨性のパッドでよい。適当な研磨パッドは例えば、米国特許第5,849,051号及び同第5,849,052号明細書で説明されている。適当な研磨パッドとしては例えば、織物の又は不織の研磨パッドを挙げることができる。更に適当な研磨パッドは、様々な密度、堅さ、厚さ、圧縮性、圧縮に対する戻り性、及び圧縮弾性の任意の適当なポリマーを含むことができる。適当なポリマーとしては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリフッ素化ビニル、ナイロン、フルオロカーボン、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、及びそれらの共生成物、並びにそれらの混合を挙げることができる。系の研磨パッド上又はその中に完全に又は部分的に研磨材を固定する（例えば埋め込む）場合、そのような研磨パッドへの固定は、任意の適当な様式で行うことができる。

10

#### 【0032】

適当な研磨材としては例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、セリア、及びそれらの共生成物、並びにそれら混合のような金属酸化物研磨材を挙げることができる。研磨材はフューム生成物であってよい。好ましくは系の研磨材は、アルミナ（例えばフュームドアルミナ）及び／又はシリカ（例えばフュームドシリカ）である。

20

#### 【0033】

上述のような研磨材は、系の研磨パッド上又はその中に完全に又は部分的に固定することができる。更に研磨材は、任意の適当な量で系の液体部分中に存在していてよい。好ましくは研磨材は、系の液体部分に約0.1～30.0wt%の量で存在する。より好ましくは研磨材は、系の液体部分に約0.5～6.0wt%の量で存在する。

#### 【0034】

本発明の系は更に、系の性能を改良又は促進する1又は複数の追加の添加剤を含有することができる。適当な追加の添加剤としては例えば、不動態フィルム形成添加剤、基体の少なくとも1つの層の研磨速度を低下させるポリマー化合物、分散剤、界面活性剤、安定化剤、pH調節剤、調節剤、緩衝剤、及び／又は金属及び酸化物の研磨を促進及び／又は制御する他の添加剤を挙げることができる。そのような追加の添加剤は、当業者に既知である。

30

#### 【0035】

適当な不動態フィルム形成剤としては例えば、金属層及び／又は金属酸化物層において不動態フィルム（すなわち溶解抑制層）の形成を促進することができる任意の化合物又は化合物の混合を挙げることができる。適当な不動態フィルム形成剤としては例えば、窒素含有ヘテロ環化合物を挙げることができる。好ましくは、不動態フィルム形成剤は、1又は複数の5～6員ヘテロ窒素含有環を含む。より好ましくは、不動態フィルム形成剤は、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール及びそれらの誘導体、例えばそれらのヒドロキシ-、アミノ-、イミノ-、カルボキシ-、メルカプト-、ニトロ-及び尿素-、チオ尿素-、又はアルキル-置換誘導体からなる群より選択される。最も好ましくは不動態フィルム形成剤は、ベンゾトリアゾール(BTA)、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、及びそれらの混合からなる群より選択される。

40

#### 【0036】

不動態フィルム形成剤は、本発明の系に任意の適当な濃度で存在していてよい。好ましくは不動態フィルム形成剤は、本発明の系の液体部分に、約0.005～1.0wt%の量で存在している。好ましくは不動態フィルム形成剤は、系の液体部分に、約0.01～

50

0.2wt%の量で存在している。

【0037】

本発明の系は更に、アンモニア源（例えばアンモニア又はアンモニウム塩）を含有することができる。アンモニア及び/又はアンモニウム塩は、系の1又は複数の成分（例えば研磨添加剤）と作用することによって、系の除去速度及び/又は除去選択性（例えばCu：Taの除去選択性）を促進する。好ましくは本発明の系は、アンモニア及び/又はアンモニウム塩と、1又は複数の研磨添加剤を含有する。好ましくは系は、アンモニア源と、カルボキシル酸（好ましくはジ-、トリ-又はポリ-カルボキシル酸）、リン酸塩（好ましくはピロリン酸塩、トリ-リン酸塩、又は縮合リン酸塩）、それらの酸、及びホスホン酸（好ましくはジ-、トリ-又はポリ-ホスホン酸）からなる群より選択される少なくとも1種の研磨添加剤を含有する。例えば系は、アミノトリ（メチレン-ホスホン酸）と、アンモニア源（例えばアンモニア及び/又はアンモニウム塩）を含有することができる。

10

【0038】

適当なポリマー化合物としては例えば、基体に結合した少なくとも1つの層の研磨速度を減少させる任意の適当なポリマー化合物を挙げることができる。好ましくは系は、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、スルホン酸ポリマー、スルホン酸塩ポリマー、又はそれらの混合を含む少なくとも1種のポリマー化合物を含有する。

【0039】

適当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、それらの混合等を挙げることができる。適当なpH調整剤、調節剤又は緩衝剤としては例えば、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、硫酸、塩酸、硝酸、ホスホン酸、クエン酸、リン酸カリウム、それらの混合等を挙げることができる。

20

【0040】

また本発明は、本明細書で示される系で基体を研磨する方法を提供する。更に本発明は、系で上述のような多層基体を研磨する方法を提供する。本発明の系は、比較的大きい速度で基体（例えば多層基体）を研磨すること、例えば比較的大きい速度で基体の第1の金属層、第2の層、及び/又は1又は複数の追加の層を除去することができる。

【0041】

研磨パッドの使用を包含する任意の適当な技術によって、本発明の系で基体を処理することができる。好ましくは系を基体表面に適用し、基体の1又は複数の層の少なくとも一部が除去されるようにして研磨する。より好ましくは、第1の金属層及び第2の層を有する多層基体の第1の金属層に系を適用し、そして第1の金属層の少なくとも一部が基体から除去されるまで、系で第1の金属層を研磨する。その後、第2の研磨系、組成物及び/又はスラリーを続く研磨工程で使用して、多層基体の第2の層、誘電体層、及び/又は1又は複数の追加の層の少なくとも一部を除去する。好ましくは第2の研磨系は、多層基体の第2の層（Ta又はTa<sub>2</sub>N<sub>5</sub>又はSiO<sub>2</sub>）に対する研磨選択性が、基体の第1の金属層（例えばCu）に対する研磨選択性よりも大きい。更に、一連の研磨工程の一部又は全ての後で清浄化組成物を使用して、研磨された基体の断片、及び/又は研磨系、組成物及び/又はスラリーの断片を除去することができる。

30

40

【0042】

系の液体部分を、例えばバッチ又は連続プロセスで、研磨パッド又は基体の表面に供給する前に配合することは適当である。また2又はそれよりも多くの別個の供給源から系の液体部分の複数の成分を供給し、これらの成分が研磨パッドの表面又は基体の表面において出会うようにすることによって、研磨パッドの表面又は基体の表面で、系の液体部分を配合（例えば混合）することも適当である。これに関して、系の液体部分の成分を研磨パッド又は基体の表面に供給する流量（すなわち系の特定の成分の供給量）を、研磨プロセスの前に及び/又は研磨プロセスの間に変化させ、それによって系の研磨選択性及び/又は粘度を変化させることができる。更に、系の液体部分の特定の成分を別個の供給源から

50

供給して、研磨パッドの表面又は基体の表面への供給の前に、異なる pH 値、実質的に同じ pH 値又は等しい pH 値を有するようにすることが適当である。また、特定の成分を 2 又はそれよりも多くの別個の供給源から供給して、研磨パッドの表面又は基体の表面に達する前に、それぞれ独立にろ過し又は組み合わせることも適当である。

【0043】

例

以下の例は、本発明を更に説明するものであるが、本発明の範囲をいかようにも限定するものではないことを理解すべきである。

【0044】

以下の全ての例において言及されているタンタルウェハー及び以下の例のうちの一つ(すなわち例 4)を除いて言及されている銅ウェハーは、それぞれタンタルブランケットフィルム及び銅ブランケットフィルムであった。以下の全ての例において言及されている二酸化ケイ素ウェハーは、厚さ約 9,000 のブランケットフィルムであった。全てのブランケットフィルムは、シリコン基体に堆積させたものである。

10

【0045】

以下の例における銅、タンタル及び二酸化ケイ素ウェハー(以下ではまとめて「試験ウェハー」として言及する)は、それぞれ I P E C 4 7 2 研磨装置で研磨した。以下の例のうちの一つ(すなわち例 4)を除く全ての例で使用されている研磨パッドは、R o d e l (商標) S U B A I V パッドに重ねられた R o d e l (商標) I C 1 0 0 0 研磨パッドであった。例 4 で使用した研磨パッドは、R o d e l (商標) I C 1 0 0 0 研磨パッドであり、R o d e l (商標) S U B A I V パッドに重ねられていないものであった。以下の例のうちの一つ(すなわち例 4)を除く全ての例の試験ウェハーは、約 20 k P a ( 3 p s i ) の押しつけ力、0 k P a ( 0 p s i ) の背圧、50 r p m の定盤速度、及び 30 r p m のウェハーホルダー速度を使用して研磨した。例 4 の試験ウェハーは、約 20 k P a ( 3 p s i ) の押しつけ力、約 14 k P a ( 2 p s i ) の背圧、55 r p m の定盤速度、及び 30 r p m のウェハーホルダー速度を使用して研磨した。

20

【0046】

ウェハー除去速度は、T e n c o r S u r f s c a n (商標) U V 1 0 5 0 装置及び T e n c o r R S - 7 5 を使用して、研磨の前後でそれぞれの試験ウェハーの厚さを直接に測定することによってを決定した。

30

【0047】

以下の例のうちの一つ(すなわち例 3)を除く全ての例の系は、特に示さない場合は水酸化アンモニウム ( N H <sub>4</sub> O H ) で目標 pH に調節した。

【0048】

例 1

この例は、研磨系によって達成可能な多層基体の研磨選択性が、系の研磨添加剤及び停止化合物の種類及び存在によって影響を受けることを示している。尚、ここで系 1 A 及び 1 C ~ 1 F は本発明の研磨系であり、系 1 B 及び 1 G は参考例の研磨系である。

【0049】

銅ウェハー、タンタルウェハー及び二酸化ケイ素 ( S i O <sub>2</sub> ) ウェハーを、以下の成分を含有する 8 つの異なる研磨系 (系 1 A ~ 1 G とする) でそれぞれ研磨した: 3 w t % のアルミナ (具体的には C a b o t 社の S e m i - S p e r s e (商標) W - A 3 5 5 製品)、2.5 w t % の酸化剤 (具体的には H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )、様々な濃度の研磨添加剤 (具体的には 1.25 w t % の酒石酸、0.5 w t % の 1 - ジ - ホスホン酸 (すなわち D e q u e s t (商標) 2 0 1 0 製品)、0.75 w t % のアミノトリ (メチレンホスホン酸) (すなわち D e q u e s t (商標) 2 0 0 0 製品)、0.8 w t % の D e q u e s t (商標) 2 0 1 0 製品、又は 2.5 w t % の D e q u e s t (商標) 2 0 0 0 製品)、並びに様々な濃度の停止化合物 (具体的には 0.25 w t % の、25 % のエチレンイミンポリマーを含有する L u p a s o l (商標) S K A (すなわち 0.06 w t % のポリエチレンイミン)、0.1 w t % のジシアノイミダゾール、0.5 w t % の L u p a s o l S K A (すな

40

50

わち0.12wt%のポリエチレンイミン)、0.5wt%のポリアシルアミド、又は0.5wt%の1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、又は0.5wt%の、セチルトリメチル塩化アンモニウムを含有するVarisoft(商標)300)。ここで、それぞれの系は、pHが5(系1E)又はpHが7.7(系1A~D、1F~1G)であった。更に系1Cは、0.005wt%の界面活性剤(具体的にはTriton DF-16)を含有していた。

【0050】

比較のために、試験ウェハーを、以下の成分を含有する標準対照系(「標準対照」)でも研磨した:3wt%のアルミナ(具体的にはCabot社のSemi-Sperse(商標)W-A355製品)及び2.5wt%の酸化剤(具体的にはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)。ここでこの標準対照系のpHは7.7であった。更に、比較のために、以下の(i)及び(ii)の比較系でも試験ウェハーを研磨した:(i)3wt%のアルミナ(具体的にはCabot社のSemi-Sperse(商標)W-A355製品)、2.5wt%の酸化剤(具体的にはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)及び1.25wt%の研磨添加剤(具体的には酒石酸)を伴う比較研磨系(「比較1」)、並びに(ii)3wt%のアルミナ(具体的にはCabot社のSemi-Sperse(商標)W-A355製品)、2.5wt%の酸化剤(具体的にはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)及び1wt%の研磨添加剤(具体的にはDequest(商標)2010製品)を伴う比較研磨系(「比較2」)。ここでそれぞれの比較系のpHは7.7であった。

10

【0051】

系の使用の後で、それぞれの系による銅、タンタル及びSiO<sub>2</sub>の除去速度(RR)、並びに銅のタンタルに対する相対的な除去速度(「Cu:Tal」)を測定した。試験結果のデータは表1に示している。

20

【0052】

【表1】

表1

系	研磨添加剤	停止化合物	Cu RR [Å/min]	Ta RR [Å/min]	SiO <sub>2</sub> RR [Å/min]	Cu:Ta
標準 対照	なし	なし	87	198	-	1:2
比較1	1.25 wt. % 酒石酸	なし	3615	133	53	27:1
比較2	1 wt. % Dequest® 2010	なし	4777	406	-	12:1
1 A	1.25 wt. % 酒石酸	0.06 wt. % ポリエチレン イミン	2375	19	12	125:1
1 B	0.5 wt. % Dequest® 2010	0.1 wt. % ジシアノイミ ダゾール	3163	175	54	18:1
1 C	0.75 wt. % Dequest® 2000	0.12 wt. % ポリエチレン イミン	3265	28	16	117:1
1 D	0.8 wt. % Dequest® 2010	0.12 wt. % ポリエチレン イミン	2949	35	26	84:1
1 E	0.75 wt. % Dequest® 2000	0.5 wt. % ポリアシルア ミド	6381	43	28	148:1
1 F	2.5 wt. % Dequest® 2000	0.5 wt. % 1,4-ビス-(3- アミノプロピ ル)ピペラジン	3860	109	5.5	35:1
1 G	2.5 wt. % Dequest® 2000	0.5 wt. % Varisoft® 300	2260	97.6	3.6	23:1

## 【0053】

表1に挙げたデータから明らかなように、研磨添加剤及び停止化合物を含有する系（系1A～1G）によって示される銅の除去とタンタルの除去との比（すなわちCu：Ta除去選択性）は、標準対照研磨系と比較2の研磨系の両方のCu：Ta除去選択性よりも大きく、また比較1の系のCu：Ta除去選択性と同様又はそれよりも大きかった。更に、研磨添加剤及び停止化合物を含有す研磨系（系1A～1G）によって示されるSiO<sub>2</sub>除去速度は、比較1の研磨系によって示されるSiO<sub>2</sub>の除去速度と同様又はそれよりも小さかった。

## 【0054】

これらの結果は、本発明の系に含まれる研磨添加剤及び停止化合物の組み合わせの重要性、並びに特定の停止化合物と組み合わせた特定の研磨添加剤の、本発明の系及び方法によって達成可能な研磨速度及び選択性への影響を示している。

## 【 0 0 5 5 】

## 例 2

この例では、本発明の系によって達成可能な多層基体の研磨選択性が、系の研磨添加剤及び停止化合物の存在及び種類に依存していることを示す。

## 【 0 0 5 6 】

銅ウェハー、タンタルウェハー、及び二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) ウェハーを、以下の成分を含む3つの異なる研磨系 (系 2 A ~ 2 C とする) でそれぞれ研磨した: 5 wt % のシリカ (具体的には Cabot 社の Cab - O - Spers e (商標) SC - E 製品)、2.5 wt % の酸化剤 (具体的には  $\text{H}_2\text{O}_2$ )、様々な濃度の研磨添加剤 (具体的には 0.8 wt % の 1 - ジ - ホスホン酸 (すなわち Dequest (商標) 2010 製品)、0.75 wt % の アミノトリ (メチレンホスホン酸) (すなわち Dequest (商標) 2000 製品)、又は 0.75 wt % のジエチレントリアミンペンタ (メチレンホスホン酸) (すなわち Dequest (商標) 2060 製品))、並びに 0.5 wt % の停止化合物 (具体的には 0.5 wt % の、25 % のエチレンイミンポリマーを含有する Lupasol (商標) SKA (すなわち 0.12 wt % のポリエチレンイミン))。ここで、それぞれの系は、pH が 7.7 であった。比較のために、試験ウェハーを、以下の成分を含有する標準対照系 (「標準対照」) でも研磨した: 5 wt % のシリカ (具体的には Cabot 社の Cab - O - Spers e (商標) SC - E 製品) 及び 2.5 wt % の酸化剤 (具体的には  $\text{H}_2\text{O}_2$ )。ここでこの標準対照系の pH は 8 であった。系の使用の後で、それぞれの系による銅、タンタル及び  $\text{SiO}_2$  の除去速度 (RR)、並びに銅のタンタルに対する相対的な除去速度 (「Cu : Ta」) を測定した。試験結果のデータは表 2 に示している。

## 【 0 0 5 7 】

## 【表 2】

表 2

系	研磨添加剤	停止化合物	Cu RR [Å/min]	Ta RR [Å/min]	$\text{SiO}_2$ RR [Å/min]	Cu:Ta
標準 対照	なし	なし	306	383	299	1:1.3
2 A	0.8 wt. % Dequest® 2010	0.12 wt. % Lupasol SKA	1789	13	5	138:1
2 B	0.75 wt. % Dequest® 2000	0.12 wt. % Lupasol SKA	1733	9	20	193:1
2 C	0.75 wt. % Dequest® 2060	0.12 wt. % Lupasol SKA	2132	7	12	305:1

## 【 0 0 5 8 】

表 2 に挙げたデータから明らかなように、研磨添加剤及び停止化合物を含有する系 (系 2 A ~ 2 C) によって示される銅の除去とタンタルの除去との比 (すなわち Cu : Ta 除去選択性) は、研磨添加剤及び停止化合物を含有していない標準対照系の Cu : Ta 除去選択性よりも大きかった。更に、停止化合物及び Dequest (商標) 2060 製品を含有する系 (系 2 C) の銅除去速度及び Cu : Ta 除去選択性は、停止化合物及び Dequest (商標) 2000 製品を含有する系 (系 2 B) の銅除去速度及び Cu : Ta 除去

選択性よりも大きかった。またこの系 2 B の銅除去速度及び Cu : Ta 除去選択性は、停止化合物及び Dequest (商標) 2010 製品を含有する系 (系 2 A) の銅除去速度及び Cu : Ta 除去選択性よりも大きかった。更に研磨添加剤及び停止化合物を含有する系 (系 2 A ~ 2 C) によって示される SiO<sub>2</sub> 除去速度は、研磨添加剤及び停止化合物を含有しない標準対照系の SiO<sub>2</sub> の除去速度よりも小さかった。

【0059】

これらの結果は、本発明の系に含まれる研磨添加剤及び停止化合物の組み合わせの重要性、並びに停止化合物と組み合わせた特定の研磨添加剤の、本発明の方法によって達成可能な研磨速度及び選択性への影響を示している。

【0060】

【0061】

【0062】

【0063】

【0064】

【0065】

例 4

この例では、本発明の系によって達成可能な多層基体の研磨選択性及び表面欠陥の最少化が、系の停止化合物の種類に依存していることを示す。

【0066】

銅ウェハー、タンタルウェハー、及び二酸化ケイ素 (SiO<sub>2</sub>) ウェハーを、以下の成分を含む 2 つの異なる研磨系 (系 4 A 及び 4 B とする) でそれぞれ研磨した: 3 wt % のアルミナ (具体的には Cabot 社の Semi-Sperse (商標) W-A355 製品)、2.5 wt % の酸化剤 (具体的には H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、1.25 wt % 研磨添加剤 (具体的には酒石酸)、及びそれぞれ 0 wt % 又は 0.06 wt % の停止化合物 (具体的にはエチレンイミンポリマー (すなわち Lupasol SKA))。ここで、それぞれの系は pH が 7.7 であった。系の使用の後で、銅のタンタルに対する相対的な除去 (「Cu : Ta」)、銅のディッシング、及び SiO<sub>2</sub> のエロージョンを測定した。この結果のデータは下記の表 4 に示している。銅ラインのウェハーディッシング (すなわち銅ディッシング) 及び SiO<sub>2</sub> のエロージョンは、Tencor P-20 Long Scan Profiler を使用して測定した。銅ディッシングは、10 μm 構造寸法及び 50 μm 構造寸法 (「10 μm / 50 μm」) で測定した。SiO<sub>2</sub> エロージョンは、2 μm ライン及び 4 μm ピッチのアレー (「2 μm / 4 μm アレー」) に関して測定した。

【0067】

【表 4】

表 4

系	研磨添加剤	停止化合物	Cu:Ta	Cuディッシング [10 μm/50 μm]	SiO <sub>2</sub> エロージョン [2 μm/4 μmアレー]
4 A	1.25 wt. % 酒石酸	なし	81:1	952 Å/1868 Å	896 Å
4 B	1.25 wt. % 酒石酸	0.06 wt. % Lupasol® SKA	220:1	840 Å/1552 Å	714 Å

【0068】

表 4 に挙げたデータから明らかなように、研磨添加剤及び停止化合物を含有する研磨系 (系 4 B) によって示される銅除去とタンタル除去との比 (すなわち Cu : Ta 除去選択性) は、研磨添加剤のみを含有する系 (系 4 A) によって示される Cu : Ta 除去選択性

よりも大きかった。更に、研磨添加剤及び停止化合物を含有する系（系４Ｂ）によって示されるCuディッシング及びSiO<sub>2</sub>エロージョンは、研磨添加剤のみを含有する系（系４Ａ）によって示されるCuディッシング及びSiO<sub>2</sub>エロージョンよりも小さかった。

【0069】

これらの結果は、本発明の系によって達成可能な研磨選択性並びに本発明の系によって研磨される基体の表面欠陥の最少化に関して、本発明の系における停止化合物の存在の重要性を示している。

【0070】

特許公報、特許出願公報、及び公開文献を包含する本明細書で示されている全ての参考文献は、ここで参照してその記載の全てを本明細書の記載に含める。

10

【0071】

本発明を好ましい態様に関して説明してきたが、これらの好ましい態様の変形が使用できること、及び本明細書で特定した以外でも本発明を実施できることは当業者に明らかである。従って本発明は、特許請求の範囲に示される範囲及び本質内の全ての変形を包含している。



## フロントページの続き

- (72)発明者 ワン, シュミン  
アメリカ合衆国, イリノイ 60563, ネイパービル, ダコタ サークル 1006
- (72)発明者 ブラシック カウフマン, プラスタ  
アメリカ合衆国, イリノイ 60134, ジュネーブ, イーストン アベニュー 721
- (72)発明者 グランバイン, スティーブン ケー.  
アメリカ合衆国, イリノイ 60504, オーロラ, クレストビュー ドライブ 2523
- (72)発明者 ケリアン, アイザック ケー.  
アメリカ合衆国, イリノイ 60504, オーロラ, レイクストーン レーン 1036

## 合議体

審判長 野村 亨  
審判官 豊原 邦雄  
審判官 尾家 英樹

- (56)参考文献 特開平11-116948(JP, A)  
特開平11-21546(JP, A)  
特表2001-500922(JP, A)  
特開2000-160141(JP, A)  
特開2000-160139(JP, A)  
特表2003-507894(JP, A)  
米国特許第6001730(US, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L21/304  
B24B37/00  
C09K3/14