

(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2009-10031

(P2009-10031A)

(43) 公開日 平成21年1月15日(2009.1.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01L 21/304 (2006.01)</b>	H01L 21/304 622D	3C058
<b>B24B 37/00 (2006.01)</b>	H01L 21/304 622X	
<b>C09K 3/14 (2006.01)</b>	B24B 37/00 H	
	C09K 3/14 550F	
	C09K 3/14 550Z	
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2007-167901 (P2007-167901)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成19年6月26日 (2007.6.26)		富士フイルム株式会社
			東京都港区西麻布2丁目26番30号
		(74) 代理人	100079049
			弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	上村 哲也
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
			士フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	3C058 AA06 AA07 BA05 CB03 DA02
			DA12 DA17

(54) 【発明の名称】 金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法

(57) 【要約】

【課題】ルテニウムをバリア金属材料として用いたバリア層を研磨するバリアCMPにおいて用いられる研磨液であって、バリア層に対する優れた研磨速度が得られる研磨剤を提供する。

【解決手段】表面にルテニウムを含むバリア層と導電性金属配線とを有する半導体デバイスの化学的機械的研磨工程において、ルテニウムを含むバリア層を研磨するための研磨液であって、酸化剤、及び、モース硬度が5以上であって、主成分が酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)以外の組成を有する研磨粒子を含有することを特徴とする研磨液である。

。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

表面にルテニウムを含むバリア層と導電性金属配線とを有する半導体デバイスの化学的機械的研磨工程において、ルテニウムを含むバリア層を研磨するための研磨液であって、酸化剤、及び、モース硬度が 5 以上であって、主成分が酸化ケイ素 (  $\text{SiO}_2$  ) 以外の組成を有する研磨粒子を含有することを特徴とする研磨液。

## 【請求項 2】

前記研磨粒子が、C、Co、Ni、Fe、Zr、Mg、Y、La、Sn、Ce、Pr、Nd、Al、Ti、Cr、Zn、Si、Mn、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sc、Sm、Tb、Tm、及び、Yb から選ばれる原子を主成分とする組成を有することを特徴とする請求項 1 に記載の研磨液。

10

## 【請求項 3】

前記研磨粒子が、ダイヤモンド、 $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、溶融アルミナ、酸化クロム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化セリウム、窒化ケイ素、酸化チタン、酸化コバルト、及び、酸化マンガンからなる群より選択される素材により構成される粒子であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の研磨液。

## 【請求項 4】

前記研磨粒子の濃度が、研磨液の全質量に対して 0.1 ~ 15 質量%であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の研磨液。

## 【請求項 5】

前記研磨粒子の一次平均粒径が、10 ~ 500 nm の範囲であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の研磨液。

20

## 【請求項 6】

さらに、腐食抑制剤、及び、分子内にカルボキシル基を有する化合物を含むことを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の研磨液。

## 【請求項 7】

前記分子内にカルボキシル基を有する化合物が、下記一般式 (A) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載の研磨液。

## 【化 1】



30

[ 一般式 (A) 中、 $\text{R}^{\text{A}1}$  及び  $\text{R}^{\text{A}2}$  はそれぞれ独立に炭化水素基を表す。 ]

## 【請求項 8】

前記腐食抑制剤が、1, 2, 3 - ベンゾトリアゾール、5, 6 - ジメチル - 1, 2, 3 - ベンゾトリアゾール、1 - (1, 2 - ジカルボキシエチル) ベンゾトリアゾール、1 - [N, N - ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル] ベンゾトリアゾール、及び 1 - (ヒドロキシメチル) ベンゾトリアゾールからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の研磨液。

## 【請求項 9】

さらにカチオン電荷を有する四級アンモニウム塩を含有することを特徴とする請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の研磨液。

40

## 【請求項 10】

さらに界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の研磨液。

## 【請求項 11】

さらに親水性ポリマーを含有することを特徴とする請求項 1 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の研磨液。

## 【請求項 12】

前記ルテニウムを含むバリア層におけるルテニウム膜がアトミック レイヤー ディポジ

50

ション (ALD) 方式によって生膜された膜であることを特徴とする請求項 1 から請求項 10 のいずれか 1 項に記載の研磨液。

【請求項 13】

半導体デバイスの化学的機械的研磨工程において、表面にルテニウムを含むバリア層と導電性金属配線とを有する基板の被研磨面に、酸化剤、及び、モース硬度が 5 以上であって、主成分が酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) 以外の組成を有する研磨粒子を含む研磨液を接触させ、該基板の被研磨面と研磨パッドの研磨面との研磨圧力が  $0.69 \text{ kPa} \sim 20.68 \text{ kPa}$  となる条件で研磨することを特徴とする研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、半導体デバイスの製造工程において用いられる研磨液に関し、詳細には、半導体デバイスの配線工程での平坦化において主としてバリア金属としてルテニウムを用いた基板のバリア層の研磨に好適に用いられる研磨液に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体集積回路 (以下 LSI と記す) で代表される半導体デバイスの開発においては、小型化・高速化のため、近年配線の微細化と積層化による高密度化・高集積化が求められている。このための技術として化学的機械的研磨 (Chemical Mechanical Polishing、以下 CMP と記す) 等の種々の技術が用いられてきている。この CMP は層間絶縁膜等の被加工膜の表面平坦化、プラグ形成、埋め込み金属配線の形成等を行う場合に必須の技術であり、基板の平滑化や配線形成時の余分な金属薄膜の除去や絶縁膜上の余分なバリア層の除去を行っている。

20

【0003】

CMP の一般的な方法は、円形の研磨定盤 (プラテン) 上に研磨パッドを貼り付け、研磨パッド表面を研磨液で浸して、パッドに基板 (ウエハ) の表面を押しつけ、その裏面から所定の圧力 (研磨圧力) を加えた状態で、研磨定盤及び基板の双方を回転させ、発生する機械的摩擦により基板の表面を平坦化するものである。

LSI などの半導体デバイスを製造する際には、微細な配線を多層に形成することが行われており、その各層において Cu などの金属配線を形成する際には層間絶縁膜への配線材料の拡散を防止することや、配線材料の密着性を向上させることを目的として、Ta や TaN、Ti、TiN などのバリアメタルを前もって形成することが行われている。

30

【0004】

各配線層を形成するためには、まず、メッキ法などで盛付けられた余分な配線材を除去する金属膜の CMP (以下、金属膜 CMP と呼ぶ) を 1 段若しくは多段に亘って行い、次に、これによって表面に露出したバリア金属材料 (バリアメタル) を除去する CMP (以下、バリアメタル CMP と呼ぶ) を行うことが一般的になされている。しかしながら、金属膜 CMP によって、配線部が過研磨されてしまういわゆるディッシングや、更にエロージョンを引き起こしてしまうことが問題となっている。

このディッシングを軽減するため、金属膜 CMP の次に行うバリアメタル CMP では、金属配線部の研磨速度とバリアメタル部の研磨速度とを調整して、最終的にディッシングやエロージョンなどの段差が少ない配線層を形成することが求められている。即ち、バリアメタル CMP では、金属配線材に比較してバリアメタルや層間絶縁膜の研磨速度が相対的に小さい場合は、配線部が早く研磨されるなどディッシングや、その結果としてのエロージョンが発生してしまうため、バリアメタルや絶縁膜層の研磨速度は適度に大きい方が望ましい。これはバリアメタル CMP のスループットを上げるメリットがあることに加え、実際的には金属膜 CMP によってディッシングが発生していることが多く、前述の理由からバリアメタルや絶縁膜層の研磨速度を相対的に高くすることが求められている点においても望ましいからである。

40

近年、配線の微細化に伴い、金属配線を保護するバリア層においても、バリア効果を低

50

減させることなく、より厚みを薄くすることが求められており、薄層でもバリア効果に優れるルテニウムが注目されている。ルテニウムは、バリア層に汎用のタンタルに比較してより高硬度であり、上記バリア層研磨に特有の問題点もタンタルを用いた場合より一層著しいといえる。

#### 【0005】

CMPに用いる金属用研磨溶液は、一般には砥粒（例えば、アルミナ、シリカ）と酸化剤（例えば、過酸化水素、過硫酸）とが含まれる。基本的なメカニズムは、酸化剤によって金属表面を酸化し、その酸化皮膜を砥粒で除去することで研磨していると考えられている。

しかしながら、このような固体砥粒を含む研磨液を用いてCMPを行うと、研磨傷（スクラッチ）、研磨面全体が必要以上に研磨される現象（シニング）、研磨金属面中央近傍が皿状にくぼむ現象（ディッシング）、金属配線間の絶縁体が必要以上に研磨された上、複数の配線金属面が皿状にくぼむ現象（エロージョン）などが発生することがある。

また、固体砥粒を含有する研磨液を用いることによって、研磨後に、半導体面に残留する研磨液を除去するために通常行なわれる洗浄工程が複雑となり、更に、その洗浄後の液（廃液）を処理するには、固体砥粒を沈降分離する必要があるなどコスト面での問題点が存在する。

#### 【0006】

このような固体砥粒を含有する研磨液については、以下のような種々の検討がなされている。

例えば、研磨傷をほとんど発生させずに高速研磨することを目的としたCMP研磨剤及び研磨方法（例えば、特許文献1参照。）、CMPにおける洗浄性を向上させた研磨組成物及び研磨方法（例えば、特許文献2参照。）、及び、研磨砥粒の凝集防止を図った研磨用組成物（例えば、特許文献3参照。）がそれぞれ提案されている。

しかしながら、上記のような研磨液においても、バリア層を研磨する際に高研磨速度を実現し、且つ、層間絶縁膜の研磨速度を任意に制御しうる技術は、未だ得られていないのが現状である。

#### 【0007】

さらに、近年、配線の微細化と共に、銅シード膜と並んでバリアメタルの段差被覆性の向上が望まれており、新しい膜形成プロセスが開発されている。なかでも、特にアトムックレイヤーディポジション（ALD）方式による製膜は、銅拡散性能、RC時定数の低減、信頼性などの面で従来バリアメタルの被覆に用いられてきたスパッタリング方式（スパッタ法）やフィジカルベイパーディポジション（PVD）方式により得られた膜の性能を上回るようになっており、コストや拡張性においても優れている。ALD方式による製膜は、複数種のガス、或いはガス状原料を反応室に交互に供給し、基材表面での化学反応により製膜する方法であり、原子層レベルでの膜厚制御が可能であり、良質な皮膜をより低温で形成しうることを特徴とするもので、具体的には、得られた膜によればピアヤトレンチのバリア層の体積を最小限に抑えて配線抵抗を減らすことができ、これによって、デバイスのRC時定数が低減されることとなる。

#### 【0008】

バリアメタルの被覆にALD方式が採用されているにも関わらず、従来、金属用研磨液の評価はスパッタ法などによって成膜したバリア膜が使用されてきた。前記の如く、成膜方式の違いによって研磨されるバリア金属膜の膜質が異なり、従って、研磨挙動も全く異なる場合が多く、本発明者が評価した際にも、同じ研磨液を用いた場合にもALD方式とスパッタ法で成膜したルテニウム膜では、スパッタ法による膜がALD方式に比較し、数倍～数十倍の研磨速度を達成することが見出された。このように、従来の金属液では、スパッタ法のみならずALD方式による製膜においても優れた研磨速度を達成しうるかは不明瞭であり、ALD方式で形成したバリア膜、特に、ルテニウム膜においても実用上問題のない研磨性能を発現しうる金属研磨液が望まれている。

【特許文献1】特開2003-17446公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開2003-142435公報

【特許文献3】特開2000-84832公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、ルテニウムからなるバリア層を研磨するバリアCMPに用いられる固体砥粒を用いた研磨液であって、バリア層にルテニウムを用いた場合においても、優れた研磨速度が得られる金属用研磨液及び該金属用研磨液を用いた、バリア層にルテニウムを用いた場合においてもバリア層の高研磨速度を達成しうる化学的機械的研磨方法を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は鋭意検討した結果、下記研磨液を用いることによって上記問題を解決できることを見出して課題を達成するに至った。

本発明の金属用研磨液は、半導体デバイスにおいて、ルテニウムを用いたバリア層を高速度で研磨するための研磨液であって、酸化剤、及び、モース硬度が5以上であって、主成分が酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)以外の組成を有する研磨粒子を含有することを特徴とする。

本発明における研磨粒子は、C、Co、Ni、Fe、Zr、Mg、Y、La、Sn、Ce、Pr、Nd、Al、Ti、Cr、Zn、Si、Mn、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sc、Sm、Tb、Tm、及び、Ybから選ばれる原子を主成分とする組成を有することが好ましく、より具体的には、ダイヤモンド、 $\alpha$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、溶融アルミナ、酸化クロム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化セリウム、窒化ケイ素、酸化チタン、酸化コバルト、及び、酸化マンガンからなる群より選択される素材により構成される研磨粒子であり、その一次平均粒径が、10~500nmの範囲であることが好ましい。

20

このような研磨粒子は、金属用研磨液の全質量に対して0.1~15質量%の範囲で含むことが好ましい。

【0011】

本発明の金属用研磨液には、前記特定の研磨粒子や酸化剤に加えて、さらに、腐食抑制剤、及び、分子内にカルボキシル基を有する化合物を含むことが好ましい。

30

ここで分子内にカルボキシ基を有する化合物としては、下記一般式(A)で表される化合物であることが好ましい。

【0012】

【化1】



[一般式(A)中、R<sup>A1</sup>及びR<sup>A2</sup>はそれぞれ独立に炭化水素基を表す。]

【0013】

40

前記腐食抑制剤としては、1,2,3-ベンゾトリアゾール、5,6-ジメチル-1,2,3-ベンゾトリアゾール、1-(1,2-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール、及び1-(ヒドロキシメチル)ベンゾトリアゾールからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が好ましく用いられる。

本発明の研磨液には、さらに、カチオン電荷を有する四級アンモニウム塩、界面活性剤、高分子ポリマーなどを含むことができる。

本発明の研磨液によれば、スパッタ法、PVD方式のみならずALD方式によって製膜されたルテニウム膜においても実用上問題のないレベルの優れた研磨速度を達成することができる。

50

## 【 0 0 1 4 】

本発明の請求項 1 3 に係る化学的機械的研磨方法は、半導体デバイスの化学的機械的研磨工程において、表面にルテニウムを含むバリア層と導電性金属配線とを有する基板の被研磨面に、酸化剤、及び、モース硬度が 5 以上であって、主成分が酸化ケイ素 (  $\text{SiO}_2$  ) 以外の組成を有する研磨粒子を含む研磨液を接触させ、該基板の被研磨面と研磨パッドの研磨面との研磨圧力が 0 . 6 9 ~ 2 0 . 6 8 k P a ( 0 . 1 ~ 3 p s i ) となる条件で研磨することを特徴とする。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 5 】

本発明によれば、ルテニウムからなるバリア層を研磨するバリア CMP に用いられる固体砥粒を用いた研磨液であって、バリア層にルテニウムを用いた場合においても、優れた研磨速度が得られる金属用研磨液を提供することができる。

また、前記本発明の金属用研磨液を用いることで、バリア層にルテニウムを用いた場合においてもバリア層の高研磨速度を達成しうる化学的機械的研磨方法を提供することができる。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 1 6 】

以下、本発明の具体的態様について説明する。

本発明の研磨液は、金属配線とルテニウムを用いたバリア層とを備えた半導体デバイスにおけるバリア層を研磨するための研磨液であって、必須成分として、酸化剤、及び、モース硬度が 5 以上であって、主成分が酸化ケイ素 (  $\text{SiO}_2$  ) 以外の組成を有する研磨粒子 ( 以下、適宜、特定研磨粒子と称する ) とを必須成分として含み、所望により、公知の成分、例えば、腐食抑制剤、カルボキシル基を有する化合物、界面活性剤、水溶性ポリマーなどを含む。

## 【 0 0 1 7 】

本発明において「研磨液」とは、研磨に使用する際の研磨液 ( 即ち、必要により希釈された研磨液 ) のみならず、研磨液の濃縮液をも包含する意である。濃縮液又は濃縮された研磨液とは、研磨に使用する際の研磨液よりも、溶質の濃度が高く調製された研磨液を意味し、研磨に使用する際に、水又は水溶液などで希釈して、研磨に使用されるものである。希釈倍率は、一般的には 1 ~ 2 0 体積倍である。本明細書において「濃縮」及び「濃縮液」とは、使用状態よりも「濃厚」及び「濃厚な液」を意味する慣用表現にしたがって用いており、蒸発などの物理的な濃縮操作を伴う一般的な用語の意味とは異なる用法で用いている。

以下、本発明の研磨液を構成する各成分について詳細に説明する。

< モース硬度が 5 以上であって、主成分が酸化ケイ素 (  $\text{SiO}_2$  ) 以外の組成を有する研磨粒子 >

本発明においては、タンタルよりも硬質のバリア膜を効率よく研磨するため、研磨粒子としてモース硬度が 5 以上の硬質粒子を用いる。

本発明におけるモース硬度とは、硬さの指標を 1 0 段階としてそれぞれに対応する標準物質を設定したものである。

即ち、モース硬度 5 の標準物質は「燐灰石」 ( 硬さ  $\text{Hk} = 4 3 0$  ) であり、本発明に用いられる研磨粒子を構成する物質はこの燐灰石よりもモース硬度が高いことを要する。モース硬度で最も難いとされるのは硬度 1 0 で、その標準物質はダイヤモンドである。

なお、一般に研磨粒子に使用される酸化ケイ素は、石英を標準物質とするモース硬度、即ち、モース硬度では、硬度 5 の燐灰石よりも硬く、ダイヤモンドより柔らかい硬度 7 を示すが、シリカ粒子をルテニウム研磨に用いた場合に十分な研磨速度が得られない。この理由は明確ではないが、シリカ粒子は表面に活性能を有するシラノール基を有し、このシラノール基を介し、Ru 表面がその他の添加剤、例えば水等と化学反応する事により、Ru 表面がより削られ難い表面に変化するからと考えられる。この傾向は、膜質に優れた ALD 方式により得られたルテニウム膜において顕著である。

10

20

30

40

50

## 【0018】

研磨粒子を構成する材料の組成としては、C、Co、Ni、Fe、Zr、Mg、Y、La、Sn、Ce、Pr、Nd、Al、Ti、Cr、Zn、Si、Mn、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sc、Sm、Tb、Tm、及び、Ybから選ばれる原子を主成分とする組成を有する材料が好ましく、より具体的には、ダイヤモンド（モース硬度：10、Hk：7000）、 $\alpha$ -アルミナ（モース硬度：8～9、Hk：1300～2000）、 $\beta$ -アルミナ（モース硬度：9、Hk：1900～2500）、溶融アルミナ（モース硬度：9、Hk：2100；結晶質として）、酸化クロム（モース硬度：8～9、Hk：1200～2100）、酸化ジルコニウム（モース硬度：7～9、Hk：1200～2000）、炭化ケイ素（モース硬度：8～10、Hk：2480）、酸化鉄（モース硬度：5～7、Hk：1000～1600）、酸化亜鉛（モース硬度：5～7、Hk：1000～1500）、酸化セリウム（モース硬度：5～7、Hk：1000～1600）、窒化ケイ素（モース硬度：5～7、Hk：1000～1500）、酸化チタン（モース硬度：5～8、Hk：1000～2000）、酸化コバルト（モース硬度：5～7、Hk：900～1500）、酸化マンガン（モース硬度：5～7、Hk：1000～1600）などが挙げられる。

モース硬度は、モース硬度の標準物質で被測定物質の表面を引っ掻き、キズの有無を調べることで相当するモース硬度を決定するものである。

## 【0019】

これらの粒子原料のなかで、Ruをより高研磨速度で研磨するという観点からは、ダイヤモンド、 $\alpha$ -アルミナ、酸化ジルコニウム、 $\beta$ -アルミナ、溶融アルミナ、酸化クロム、炭化ケイ素、酸化チタンなどが好ましい。

これら研磨粒子の一次平均粒径は、10～500nmの範囲であることが好ましく、20～300nmの範囲であることがより好ましい。

なお、ここで一次平均粒径とは、SEM（走査電子顕微鏡）にて研磨粒子を観測し、1粒子を構成する最小構成粒子径を測定した値である。

また、このような研磨粒子の研磨液に対する含有量は、固形分換算で、全質量に対して0.1～15質量%であることが好ましく、より好ましくは、0.5～10質量%の範囲である。

## 【0020】

本発明においては、このような特定の研磨粒子に加え、特定粒子以外の研磨粒子を、本発明の効果を損なわない限りにおいて併用することができるが、その場合でも、研磨粒子全量のうち、前記特定研磨粒子の含有割合は、好ましくは50質量%以上であり、特に好ましくは80質量%以上である。含有される砥粒の全てが前記特定研磨粒子であってもよい。

本発明の研磨液に対し、特定研磨粒子と併用しうる研磨粒子としては、ヒュームドシリカ、セリア、アルミナ、チタニア等が挙げられる。これら公知の研磨粒子のサイズは、同様に、一次平均粒径が10～500nmの範囲であるものが好ましい。

## 【0021】

## &lt;酸化剤&gt;

本発明の研磨液は、研磨対象の金属を酸化できる化合物（酸化剤）を含有する。

酸化剤としては、例えば、過酸化水素、過酸化物、硝酸塩、ヨウ素酸塩、過ヨウ素酸塩、次亜塩素酸塩、亜塩素酸塩、塩素酸塩、過塩素酸塩、過硫酸塩、重クロム酸塩、過マンガン酸塩、オゾン水、及び銀（II）塩、鉄（III）塩が挙げられ、中でも、過酸化水素が好ましく用いられる。

鉄（III）塩としては、例えば、硝酸鉄（III）、塩化鉄（III）、硫酸鉄（III）、臭化鉄（III）など無機の鉄（III）塩の他、鉄（III）の有機錯塩が好ましく用いられる。

## 【0022】

酸化剤の添加量は、バリアCMP初期のディッシング量によって調整できる。バリアCMP初期のディッシング量が大きい場合、即ち、バリアCMPにおいて配線材をあまり研

10

20

30

40

50

磨したくない場合には酸化剤を少ない添加量にすることが望ましく、ディッシング量が十分に小さく、配線材を高速で研磨したい場合は、酸化剤の添加量を多くすることが望ましい。このように、パリアCMP初期のディッシング状況によって酸化剤の添加量を変化させることが望ましいため、研磨に使用する際の研磨液の1L中に、0.01mol~1molとすることが好ましく、0.05mol~0.6molとすることが特に好ましい。

【0023】

本発明の研磨液には、上記特定研磨粒子及び酸化剤の必須成分に加え、本発明の効果を損なわない限りにおいて、目的に応じて適宜他の公知の添加成分を用いることができる。

以下、このような添加成分について述べる。

【0024】

< 腐食抑制剤 >

本発明の研磨液には、被研磨表面に吸着して皮膜を形成し、金属表面の腐食を制御する腐食抑制剤を含有する。本発明における腐食抑制剤としては、分子内に3以上の窒素原子を有し、且つ、縮環構造を有する複素芳香環化合物を含有することが好ましい。ここで、「3以上の窒素原子」は、縮環を構成する原子であることが好ましく、このような複素芳香環化合物としては、ベンゾトリアゾール、及び該ベンゾトリアゾールに種々の置換基が導入されてなる誘導体であることが好ましい。

【0025】

本発明に用いる腐食抑制剤としては、ベンゾトリアゾール、1,2,3-ベンゾトリアゾール、5,6-ジメチル-1,2,3-ベンゾトリアゾール、1-(1,2-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール、1-(ヒドロキシメチル)ベンゾトリアゾール等が挙げられ、なかでも、1,2,3-ベンゾトリアゾール、5,6-ジメチル-1,2,3-ベンゾトリアゾール、1-(1,2-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール、及び1-(ヒドロキシメチル)ベンゾトリアゾールから選ばれることがより好ましい。

【0026】

このような腐食抑制剤の添加量は、研磨に使用する際の研磨液の質量に対して、0.01質量%以上0.2質量%以下が好ましく、0.05質量%以上0.2質量%以下が更に好ましい。即ち、このような腐食抑制剤の添加量は、ディッシングを拡大させない点で、0.01質量%以上が好ましく、保存安定性の点から、0.2質量%以下が好ましい。

【0027】

< 分子内にカルボキシル基を有する化合物 >

本発明の研磨液には、分子内にカルボキシル基を有する化合物を含有することが好ましい。

分子内にカルボキシル基を有する化合物としては、分子内に少なくとも1つのカルボキシル基を有する化合物であれば特に制限はないが、研磨速度向上の観点から、下記一般式(A)で表される化合物を選択することが好ましい。

なお、分子内に存在するカルボキシル基は、1~4個であることが好ましく、安価に使用できる観点からは、1~2個であることがより好ましい。

【0028】

【化2】



【0029】

上記一般式(A)において、 $R^{A1}$ 及び $R^{A2}$ はそれぞれ独立に炭化水素基を表し、好ましくは、炭素数1~10の炭化水素基を表す。

$R^{A1}$ は、1価の炭化水素基である、例えば、炭素数1~10のアルキル基(例えば、メチル基、シクロアルキル基等)、アリール基(例えば、フェニル基等)、アルコキシ基

10

20

30

40

50

、アリアルオキシ基などが好ましい。

$R^{A2}$  は、2 価の炭化水素基である、例えば、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基（例えば、メチレン基、シクロアルキレン基等）、アリーレン基（例えば、フェニレン基等）、アルキレンオキシ基などが好ましい。

$R^{A1}$  及び  $R^{A2}$  で表される炭化水素基は更に置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、例えば、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、アリアル基、アルコキシ基、カルボキシル基、などが挙げられ、置換基としてカルボキシル基を有する場合、この化合物は複数のカルボキシル基を有することになる。

また、 $R^{A1}$  と  $R^{A2}$  は互いに結合して、環状構造を形成していてもよい。

#### 【0030】

前記一般式 (A) で表される化合物としては、例えば、2 - フランカルボン酸、2, 5 - フランジカルボン酸、3 - フランカルボン酸、2 - テトラヒドロフランカルボン酸、ジグリコール酸、メトキシ酢酸、メトキシフェニル酢酸、フェノキシ酢酸などが挙げられ、2, 5 - フランジカルボン酸、2 - テトラヒドロフランカルボン酸、ジグリコール酸、メトキシ酢酸、フェノキシ酢酸が好ましく、中でも、研磨速度向上の観点から、2 - フランカルボン酸、2, 5 - フランジカルボン酸、ジグリコール酸が好ましい。

#### 【0031】

本発明の研磨液において、分子内にカルボキシル基を有する化合物（好ましくは、一般式 (A) で表される化合物）の添加量は、研磨に使用する際の研磨液の質量に対して、0.1 質量% 以上 5 質量% 以下が好ましく、0.5 質量% 以上 2 質量% 以下が更に好ましい。即ち、このようなカルボキシル基を有する化合物の含有量は、十分な研磨速度を達成する点で、0.1 質量% 以上が好ましく、過剰なディッシングを発生させない点から、5 質量% 以下が好ましい。

#### 【0032】

< 有機酸 >

本発明における研磨液は更に有機酸を含有することができる。

ここでいう有機酸は、酸化の促進、pH 調整、緩衝剤としての作用を有する。

本発明における有機酸としては、以下の群から選ばれたものが好ましい。

即ち、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2 - メチル酪酸、n - ヘキサン酸、3, 3 - ジメチル酪酸、2 - エチル酪酸、4 - メチルペンタン酸、n - ヘプタン酸、2 - メチルヘキサン酸、n - オクタン酸、2 - エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、及びそれらのアンモニウム塩やアルカリ金属塩等の塩、硫酸、硝酸、アンモニア、アンモニウム塩類、又はそれらの混合物等が挙げられる。

これらの中では、ギ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸が、銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物から選ばれた少なくとも 1 種の金属層を含む積層膜に対して好適である。

#### 【0033】

本発明における有機酸として、アミノ酸等を好適なものとして挙げるができる。

このアミノ酸等としては、水溶性のものが好ましく、以下の群から選ばれたものがより適している。

即ち、例えば、グリシン、L - アラニン、D - アラニン、L - 2 - アミノ酪酸、L - ノルバリン、L - バリン、L - ロイシン、L - ノルロイシン、L - イソロイシン、L - アロイソロイシン、L - フェニルアラニン、L - プロリン、サルコシン、L - オルニチン、L - リシン、タウリン、L - セリン、L - トレオニン、L - アロトレオニン、L - ホモセリン、L - チロシン、3, 5 - ジヨード - L - チロシン、D - (3, 4 - ジヒドロキシフェニル) - L - アラニン、L - チロキシン、4 - ヒドロキシ - L - プロリン、L - システィン、L - メチオニン、L - エチオニン、L - ランチオニン、L - シスタチオニン、L - シスチン、L - システィン酸、L - アスパラギン酸、L - グルタミン酸、S - (カルボキシ

10

20

30

40

50

メチル) - L - シスチン、4 - アミノ酪酸、L - アスパラギン、L - グルタミン、アザセリン、L - アルギニン、L - カナバニン、L - シトルリン、L - ヒドロキシ - L - リシン、クレアチン、L - キヌレニン、L - ヒスチジン、1 - メチル - L - ヒスチジン、3 - メチル - L - ヒスチジン、エルゴチオネイン、L - トリプトファン、アクチノマイシン C 1、アパミン、アンギオテンシン I、アンギオテンシン II 及びアンチバイン等のアミノ酸等から少なくとも 1 種を含むことが望ましい。

これらの中でも、特に、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、グリシン、グリコール酸については実用的な CMP 速度を維持しつつ、エッチング速度を効果的に抑制できるという点が好ましい。

【0034】

有機酸の添加量は、研磨に使用する際の研磨液の 1 L 中、0.0005 mol ~ 0.5 mol とすることが好ましく、0.005 mol ~ 0.3 mol とすることがより好ましく、0.01 mol ~ 0.1 mol とすることが特に好ましい。即ち、有機酸の添加量は、エッチングの抑制の点から 0.5 mol 以下が好ましく、十分な効果を得る上で 0.0005 mol 以上が好ましい。

【0035】

<カチオン電荷を有する四級アンモニウム塩>

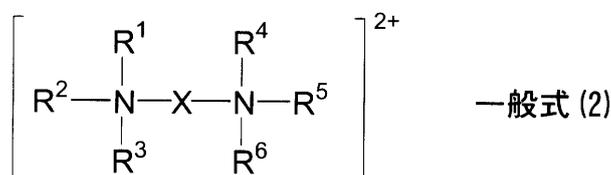
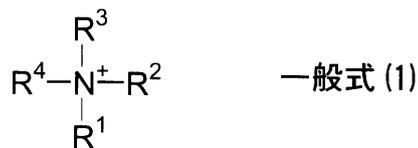
本発明の研磨液には、カチオン電荷を有する四級アンモニウム塩を添加することが、平坦性向上及び粒子の分散安定性の観点から好ましい。

ここで用いられるカチオン電荷を有する四級アンモニウム塩化合物としては、分子構造中に 1 つ又は 2 つの四級窒素を含む構造であれば特に限定されないが、なかでも、膜種に対する研磨性能を大きく阻害しない点から、下記一般式 (1) 又は一般式 (2) で表されるカチオンであることが好ましい。

以下、下記一般式 (1) 又は一般式 (2) で表される化合物について説明する。

【0036】

【化 3】



【0037】

前記一般式 (1) 中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> はすべて同一の炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基を表す。

R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> で表される炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、フェニル基などが挙げられ、中でも、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状アルキル基が好ましい。

【0038】

一般式 (1) で表される化合物の具体例としては、例えば、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラペンチルアンモニウムなどが挙げられる。

【0039】

一般式 (2) 中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup> は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、又は、アラルキル基を表し、R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup> のうち 2 つが互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0040】

10

20

30

40

50

$R^1 \sim R^6$ としての、炭素数1～20のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられ、中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が好ましい。

また、前記 $R^1 \sim R^6$ としての、アルケニル基としては、炭素数2～10のものが好ましく、具体的には、具体的には、エチニル基、プロピル基等が挙げられる。

【0041】

前記 $R^1 \sim R^6$ としての、シクロアルキル基としては、具体的には、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられ、中でも、シクロヘキシル基が好ましい。

前記 $R^1 \sim R^6$ としての、アリール基としては、具体的には、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、中でも、フェニル基が好ましい。

前記 $R^1 \sim R^6$ としての、アラルキル基としては、具体的には、ベンジル基、が挙げられ、中でも、ベンジル基が好ましい。

【0042】

上記 $R^1 \sim R^6$ で表される各基は、更に置換基を有していてもよく、導入しうる置換基としては、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、ヘテロ環基、ピリジニウム基、アミノアルキル基、リン酸基、イミノ基、チオール基、スルホ基、ニトロ基等が挙げられる。

【0043】

上記一般式(2)におけるXは、炭素数1～10のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、又はこれらの基を2以上組み合わせた基を表す。

なお、Xで表される連結基は、上記の有機連結基の他に、その鎖中に、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ を含んでいてもよい。

【0044】

前記炭素数1～10のアルキレン基としては、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基等が挙げられ、中でも、エチレン基、ペンチレン基が好ましい。

前記アルケニレン基としては、具体的には、エチニレン基、プロピニレン基等が挙げられ、中でも、プロピニレン基が好ましい。

前記シクロアルキレン基としては、具体的には、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基等が挙げられ、中でも、シクロヘキシレン基が好ましい。

前記アリーレン基としては、具体的には、フェニレン基、ナフチレン基が挙げられ、中でも、フェニレン基が好ましい。

【0045】

上記の各連結基は更に置換基を有していてもよく、導入しうる置換基としては、水酸基、アミノ基、スルフォニル基、カルボキシル基、ヘテロ環基、ピリジニウム基、アミノアルキル基、リン酸基、イミノ基、チオール基、スルホ基、ニトロ基などが挙げられる。

【0046】

本発明の研磨液において、カチオン電荷を有する四級アンモニウム塩化合物の添加量は、研磨に使用する際の研磨液の質量に対して、0.00001～10質量%が好ましく、0.0001～1質量%が更に好ましい。即ち、このような四級アンモニウム塩化合物の含有量は、粒子の分散安定性を達成する点で、0.00001質量%以上が好ましく、良好な平坦性を達成する点から、10質量%以下が好ましい。

【0047】

<界面活性剤>

本発明の研磨液は、界面活性剤を含有することができる。

本発明の研磨液において、界面活性剤の種類、量を調整することで、絶縁層の研磨速度を制御することや、絶縁層の研磨速度を向上することができる。

中でも、絶縁層の研磨速度を向上させる観点から、下記一般式(3)で表される化合物が好ましく、絶縁層の研磨速度を制御させる観点から、下記一般式(4)で表される化合物が好ましい。

10

20

30

40

50

$R-SO_3^-$  一般式(3)

【0048】

上記一般式(3)における、Rは炭化水素基を表し、好ましくは、炭素数6~20の炭化水素基を表す。

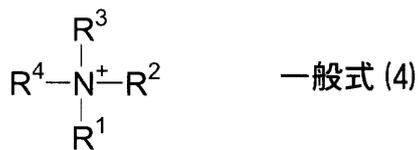
具体的には、例えば、炭素数6~20のアルキル基、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)などが好ましく、このアルキル基やアリール基は、更にアルキル基等の置換基を有していてもよい。

【0049】

一般式(3)で表される化合物の具体例としては、例えば、デシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、テトラデシルベンゼンスルホン酸、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸、ドデシルナフタレンスルホン酸、テトラデシルナフタレンスルホン酸等の化合物が挙げられる。

【0050】

【化4】



【0051】

上記一般式(4)において、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に炭素数1~18の炭化水素基を表す。但し、 $R^1 \sim R^4$ が全て同じ炭化水素基であることはない。

$R^1 \sim R^4$ で表される炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、フェニル基などが挙げられ、中でも、炭素数1~20の直鎖及び分鎖アルキル基が好ましく挙げられる。

なお、 $R^1 \sim R^4$ のうち2つが互いに結合し、ピリジン構造、ピロリジン構造、ピペリジン構造、ピロール構造などの環状構造を形成してもよい。

【0052】

一般式(4)で表される界面活性剤の具体例としては、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウム、ラウリルトリエチルアンモニウム、ステアリルトリメチルアンモニウム、パルチルトリメチルアンモニウム、オクチルトリメチルアンモニウム、ドデシルピリジニウム、デシルピリジニウム、オクチルピリジニウム等の化合物が挙げられる。

【0053】

上記一般式(3)又は一般式(4)で表される化合物以外のアニオン性界面活性剤としては、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩が挙げられる。

より具体的には、カルボン酸塩としては、石鹼、N-アシルアミノ酸塩、ポリオキシエチレン又はポリオキシプロピレンアルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチド；

硫酸エステル塩として、硫酸化油、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン又はポリオキシプロピレンアルキルアリルエーテル硫酸塩、アルキルアミド硫酸塩；

リン酸エステル塩として、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレン又はポリオキシプロピレンアルキルアリルエーテルリン酸塩を好ましく用いることができる。

【0054】

界面活性剤の添加量は、総量として、研磨に使用する際の研磨液の1L中、0.001~10gとすることが好ましく、0.01~5gとすることがより好ましく0.01~1gとすることが特に好ましい。即ち、界面活性剤の添加量は、十分な効果を得る上で、0.01g以上が好ましく、CMP速度の低下防止の点から1g以下が好ましい。

【0055】

<親水性ポリマー>

本発明の研磨液は、親水性ポリマーを含有することができる。

本発明の研磨液において、親水性ポリマーの種類、量を調整することで、絶縁層の研磨

10

20

30

40

50

速度を制御することや、絶縁層の研磨速度を向上することができる。

本発明に使用しうる親水性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコールアルケニルエーテル、アルキルポリエチレングリコール、アルキルポリエチレングリコールアルキルエーテル、アルキルポリエチレングリコールアルケニルエーテル、アルケニルポリエチレングリコール、アルケニルポリエチレングリコールアルキルエーテル、アルケニルポリエチレングリコールアルケニルエーテル、ポリプロピレングリコールアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールアルケニルエーテル、アルキルポリプロピレングリコール、アルキルポリプロピレングリコールアルキルエーテル、アルキルポリプロピレングリコールアルケニルエーテル、アルケニルポリプロピレングリコール、アルケニルポリプロピレングリコールアルキルエーテル及びアルケニルポリプロピレングリコールアルケニルエーテル等のエーテル；カルボキシメチルセルロース、カードラン及びプルラン等の多糖類；グリシンアンモニウム塩及びグリシナトリウム塩等のアミノ酸塩；ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ(p-スチレンカルボン酸)、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸塩(ポリアミック酸)、及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びその塩；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマー等が挙げられる。

10

20

#### 【0056】

親水性ポリマーの添加量は、総量として、研磨に使用する際の金属用研磨液の1L中、0.001~10gとすることが好ましく、0.01~1gとすることがより好ましく0.02~0.5gとすることが特に好ましい。

即ち、前記界面活性剤及び/又は親水性ポリマーの添加量は、十分な効果を得る上で、0.001g以上が好ましく、CMP速度の低下防止の点から10g以下が好ましい。また、これらの界面活性剤及び/又は親水性ポリマーの重量平均分子量としては、500~100000が好ましく、特に2000~50000が好ましい。ポリマーは1種のみでもよいし、2種以上を使用してもよく、異なる種類の活性剤を併用することもできる。

30

#### 【0057】

<研磨液のpH及びその調整>

本発明の研磨液のpHは2.0~12.0の範囲であることが好ましい。研磨液のpHをこの範囲に制御することで、層間絶縁膜の研磨速度調整をより顕著に行うことが可能となる。

pHを上記好ましい範囲に調整するために、アルカリ/酸又は緩衝剤が用いられる。本発明の研磨液は、pHがこの範囲において優れた効果を発揮する。

アルカリ/酸又は緩衝剤としては、アンモニア、水酸化アンモニウム及びテトラメチルアンモニウムヒドロキサイドなどの有機水酸化アンモニウム、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリスプロパノールアミンなどのようなアルカノールアミン類などの非金属アルカリ剤、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、硝酸、硫酸、りん酸などの無機酸、炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、リン酸三ナトリウムなどのリン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩等を好ましく挙げることができる。特に好ましいアルカリ剤として水酸化アンモニウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム及びテトラメチルアンモニウムヒドロキサイドである。

40

#### 【0058】

アルカリ/酸又は緩衝剤の添加量としては、前述した電気伝導度の値以下であれば、pHが好ましい範囲に維持される量であればよく、研磨に使用する際の研磨液の1L中、0.0001mol~1.0molとすることが好ましく0.003mol~0.5molとすることがより好ましい。

#### 【0059】

50

## &lt;キレート剤&gt;

本発明の研磨液は、混入する多価金属イオンなどの悪影響を低減させるために、必要に応じてキレート剤（すなわち硬水軟化剤）を含有することが好ましい。

キレート剤としては、カルシウムやマグネシウムの沈澱防止剤である汎用の硬水軟化剤やその類縁化合物であり、例えば、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、N, N, N - トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン - N, N, N', N' - テトラメチレンスルホン酸、トランスシクロヘキサジアミン四酢酸、1, 2 - ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミンオルトヒドロキシフェニル酢酸、エチレンジアミンジ琥珀酸（SS体）、N - (2 - カルボキシラートエチル) - L - アスパラギン酸、 - アラニンジ酢酸、2 - ホスホノブタン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸、1 - ヒドロキシエチリデン - 1, 1 - ジホスホン酸、N, N' - ビス(2 - ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン - N, N' - ジ酢酸、1, 2 - ジヒドロキシベンゼン - 4, 6 - ジスルホン酸等が挙げられる。

## 【0060】

キレート剤は必要に応じて2種以上併用してもよい。

キレート剤の添加量は混入する多価金属イオンなどの金属イオンを封鎖するのに充分な量であれば良く、例えば、研磨に使用する際の研磨液の1L中、0.0003mol ~ 0.07molになるように添加する。

## 【0061】

本発明の研磨液は、一般に、銅金属及び/又は銅合金からなる配線と層間絶縁膜との間に存在する、銅の拡散を防ぐためのバリア金属材料からなるバリア層の研磨に適する。

## 【0062】

〔バリア金属材料〕

本発明の研磨液の研磨対象のバリア層を構成する材料としては、低抵抗のメタル材料であって、膜厚が薄い場合でもバリア性に優れることからルテニウムが用いられる。ルテニウムは、単独でも、その他金属との合金でもよく、酸化ルテニウム、窒化ルテニウムの如きルテニウム誘導体であってもよい。

本発明におけるバリア層であるルテニウム膜の製膜方法は任意であり、スパッタリング方式、ALD方式、PVD (Physical Vapor Deposition) 方式など、公知の製膜方法により得られたもののいずれにも本発明の研磨液は適用可能であるが、通常の研磨液では優れた研磨速度が得難いALD方式により製膜されたルテニウム膜に適用して、本発明の効果が著しいといえる。

## 【0063】

〔層間絶縁膜〕

本発明の研磨液の研磨対象デバイスに備えられる層間絶縁膜としては、TEOS等の通常用いられる層間絶縁膜の他、例えば、比誘電率が3.5 ~ 2.0程度の低誘電率の材料（例えば、有機ポリマー系、SiOC系、SiOF系等が挙げられる）を含む低誘電率層間絶縁膜（通常、Low-k膜と略称される）を用いることも可能である。

なお、TEOSの如き一般的な誘電体材料の比誘電率は、約3.8 ~ 4.2の範囲である。

前述の如き低誘電率の層間絶縁膜としては、有機シロキサン構造を有する比誘電率3.0以下の低比誘電率の絶縁膜が好ましく挙げられる。

前記低比誘電率の絶縁膜の形成に用いる材料としては、有機シロキサン構造を有する比誘電率3.0以下の絶縁膜を形成する材料を、特に限定なく適用することができる。

有機シロキサン構造を有するSiOC（例えば、複数のSi-C、又はSi-H結合を含むSiOC）、MSQ等の有機系の材料が好ましい。

## 【0064】

上記有機シロキサン構造としては、例えば、下記一般式(5)で表わされるものが挙げられる。

## 【0065】

10

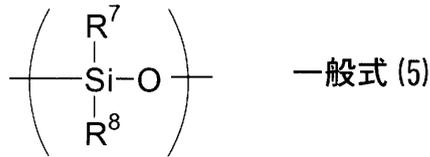
20

30

40

50

## 【化5】



## 【0066】

上記一般式(5)中、 $R^7$ は、水素原子、炭化水素基又は $OR^9$ を表し、 $R^8$ は炭化水素基又 $OR^{10}$ を表す。 $R^9$ 、 $R^{10}$ はそれぞれ独立に炭化水素基を表す。

また上記一般式(5)中、 $R^7 \sim R^{10}$ で表される炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基が挙げられる。

## 【0067】

前記低比誘電率の絶縁膜の形成に用いることができる材料として、具体的には、SiOC系としては、HSG-R7(日立化成工業：2.8)、BLACKDIAMOND(Applied Materials, Inc：2.4-3.0)、p-MTES(日立開発：3.2)、Coral(Novellus Systems, Inc：2.4-2.7)、Aurora(日本エーエムエス：2.7)が挙げられ、また、MSQ系としてはOCDT-9(東京応化工業：2.7)、LKD-T200(JSR：2.5-2.7)、HOSP(Honeywell Electronic Materials：2.5)、HSG-RZ25(日立化成工業：2.5)、OCLT-31(東京応化工業製：2.3)、LKD-T400(JSR製：2.0-2.2)、HSG-6211X(日立化成工業製：2.1)、ALCAP-S(旭化成工業製：1.8-2.3)、OCLT-77(東京応化工業製：1.9-2.2)、HSG-6211X(日立化成工業製：2.4)、silica aerogel(神戸製鋼所製：1.1-1.4)などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0068】

前記低比誘電率の絶縁膜を形成できる材料は、1種単独で用いられても複数種が併用されてもよい。さらに、これらの材料は、微小な空孔を有する形態であって構わない。

## 【0069】

本発明における絶縁膜の形成方法としては、プラズマCVD法やスピン塗布法を適用することができる。

本発明において低比誘電率の絶縁膜の比誘電率は3.0以下であるものを指し、特に好ましくは1.8~2.8である。

比誘電率は、べた膜に関しては水銀プローブを用いた測定方法、配線が設けられた絶縁膜の比誘電率については、プレジジョン4284A LCRメータにより測定することができる。

## 【0070】

〔配線金属原材料〕

本発明においては、研磨対象である被研磨体は、例えば、LSI等の半導体デバイスに適用されるような、銅金属及び/又は銅合金からなる配線を有することが好ましい。特にこの配線の原材料としては、銅合金が好ましい。更に、銅合金の中でも銀を含有する銅合金が好ましい。

なお、銅合金に含有される銀含量は、40質量%以下が好ましく、特に10質量%以下、更には1質量%以下が好ましく、0.00001~0.1質量%の範囲である銅合金において最も優れた効果を発揮する。

## 【0071】

〔配線の太さ〕

本発明においては、研磨対象である被研磨体が、例えば、DRAMデバイス系に適用される場合、ハーフピッチで0.15 $\mu$ m以下である配線を有することが好ましく、より好

10

20

30

40

50

ましくは $0.10\ \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.08\ \mu\text{m}$ 以下である。

一方、被研磨体が、例えば、MPUデバイス系に適用される場合、 $0.12\ \mu\text{m}$ 以下である配線を有することが好ましく、より好ましくは $0.09\ \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.07\ \mu\text{m}$ 以下である。

このような配線を有する被研磨体に対して、上述の本発明における研磨液は特に優れた効果を発揮する。

#### 【0072】

##### 〔研磨方法〕

本発明の研磨液は、1.濃縮液であって、使用する際に水又は水溶液を加えて希釈して使用液とする場合、2.各成分が次項に述べる水溶液の形態で準備され、これらを混合し、必要により水を加え希釈して使用液とする場合、3.使用液として調製されている場合がある。

10

本発明の研磨液を用いた研磨方法にはいずれの場合の研磨液も適用可能である。

この研磨方法は、研磨液を研磨定盤上の研磨パッドに供給し、被研磨体の被研磨面と接触させて、被研磨面と研磨パッドを相対運動させる方法である。

#### 【0073】

研磨に用いられる装置としては、被研磨面を有する被研磨体（例えば、導電性材料膜が形成されたウエハ等）を保持するホルダーと、研磨パッドを貼り付けた（回転数を変更可能なモータ等を取り付けてある）研磨定盤と、を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨パッドとしては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。また、研磨条件には制限はないが、研磨定盤の回転速度は被研磨体が飛び出さないように $200\ \text{rpm}$ 以下の低回転が好ましい。被研磨面（被研磨膜）を有する被研磨体の研磨パッドへの押しつけ圧力（研磨圧力）は $0.69\sim 20.68\ \text{kPa}$ （ $0.1\sim 3\ \text{psi}$ ）の範囲にあることが好ましく、研磨速度の被研磨体の面内均一性及びパターンの平坦性を満足するためには、 $3.45\sim 20.68\ \text{kPa}$ （ $0.5\sim 3.0\ \text{psi}$ ）であることがより好ましい。

20

#### 【0074】

研磨している間、研磨パッドには、研磨液をポンプ等で連続的に供給する。

研磨終了後の被研磨体は、流水中でよく洗浄された後、スピンドライヤ等を用いて被研磨体上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させる。

30

#### 【0075】

本発明において、前記1.の方法のように、濃縮液を希釈する際には、下記に示す水溶液を用いることができる。水溶液は、予め、酸化剤、有機酸、添加剤、界面活性剤のうち少なくとも1つ以上を含有した水であり、この水溶液中に含有している成分と、希釈される濃縮液中に含有している成分と、を合計した成分が、研磨する際に使用する研磨液（使用液）の成分となるようにする。

このように、濃縮液を水溶液で希釈して使用する場合には、溶解しにくい成分を水溶液の形で後から配合することができることから、より濃縮した濃縮液を調製することができる。

#### 【0076】

40

また、濃縮液に水又は水溶液を加え希釈する方法としては、濃縮された研磨液を供給する配管と水又は水溶液を供給する配管とを途中で合流させて混合し、混合し希釈された研磨液の使用液を研磨パッドに供給する方法がある。濃縮液と水又は水溶液との混合は、圧力を付した状態で狭い通路を通して液同士を衝突混合する方法、配管中にガラス管などの充填物を詰め液体の流れを分流分離、合流させることを繰り返し行う方法、配管中に動力で回転する羽根を設ける方法など通常に行われている方法を採用することができる。

#### 【0077】

研磨液の供給速度は $10\sim 1000\ \text{ml/min}$ が好ましく、研磨速度の被研磨面内均一性及びパターンの平坦性を満足するためには、 $170\sim 800\ \text{ml/min}$ であることがより好ましい。

50

## 【0078】

更に、濃縮液を水又は水溶液などにより希釈しつつ、研磨する方法としては、研磨液を供給する配管と水又は水溶液を供給する配管とを独立に設け、それぞれから所定量の液を研磨パッドに供給し、研磨パッドと被研磨面の相対運動で混合しつつ研磨する方法がある。また、1つの容器に、所定量の濃縮液と水又は水溶液とを入れ混合してから、研磨パッドにその混合した研磨液を供給し、研磨をする方法を用いることもできる。

## 【0079】

また、別の研磨方法としては、研磨液が含有すべき成分を少なくとも2つの構成成分に分けて、それらを使用する際に、水又は水溶液を加え希釈して研磨定盤上の研磨パッドに供給し、被研磨面と接触させて被研磨面と研磨パッドを相対運動させて研磨する方法がある。

10

例えば、酸化剤を構成成分(A)とし、有機酸、添加剤、界面活性剤、及び水を構成成分(B)とし、それらを使用する際に水又は水溶液で、構成成分(A)及び構成成分(B)を希釈して使用することができる。

また、溶解度の低い添加剤を2つの構成成分(A)と(B)に分け、例えば、酸化剤、添加剤、及び界面活性剤を構成成分(A)とし、有機酸、添加剤、界面活性剤、及び水を構成成分(B)とし、それらを使用する際に水又は水溶液を加え、構成成分(A)及び構成成分(B)を希釈して使用する。

## 【0080】

上記のような例の場合、構成成分(A)と構成成分(B)と水又は水溶液とをそれぞれ供給する3つの配管が必要であり、希釈混合は、3つの配管を、研磨パッドに供給する1つの配管に結合し、その配管内で混合する方法があり、この場合、2つの配管を結合してから他の1つの配管を結合することも可能である。具体的には、溶解しにくい添加剤を含む構成成分と他の構成成分を混合し、混合経路を長くして溶解時間を確保してから、更に、水又は水溶液の配管を結合する方法である。

20

その他の混合方法は、上記したように直接に3つの配管をそれぞれ研磨パッドに導き、研磨パッドと被研磨面の相対運動により混合する方法や、1つの容器に3つの構成成分を混合して、そこから研磨パッドに希釈された研磨液を供給する方法がある。

## 【0081】

上記した研磨方法において、酸化剤を含む1つの構成成分を40以下にし、他の構成成分を室温から100の範囲に加温し、1つの構成成分と他の構成成分とを混合する際、又は、水若しくは水溶液を加え希釈する際に、液温を40以下とするようにすることができる。この方法は、温度が高いと溶解度が高くなる現象を利用し、研磨液の溶解度の低い原料の溶解度を上げるために好ましい方法である。

30

## 【0082】

上記の他の構成成分を室温から100の範囲で加温することで溶解させた原料は、温度が下がると溶液中に析出するため、低温状態の他の構成成分を用いる場合は、予め加温して析出した原料を溶解させる必要がある。これには、加温し、原料が溶解した他の構成成分を送液する手段と、析出物を含む液を攪拌しておき、送液し、配管を加温して溶解させる手段と、を採用することができる。加温した他の構成成分が、酸化剤を含む1つの構成成分の温度を40以上に高めると酸化剤が分解する恐れがあるので、この加温した他の構成成分と酸化剤を含む1つの構成成分とを混合した場合、40以下となるようにすることが好ましい。

40

## 【0083】

このように、本発明においては、研磨液の成分を二分割以上に分割して、被研磨面に供給してもよい。この場合、酸化物を含む成分と有機酸を含有する成分とに分割して供給することが好ましい。また、研磨液を濃縮液とし、希釈水を別にして被研磨面に供給してもよい。

本発明において、本発明においては、研磨液の成分を二分割以上に分割して、被研磨面に供給する方法を適用する場合、その供給量は、各配管からの供給量の合計を表すもので

50

ある。

【0084】

〔パッド〕

本発明の研磨方法に適用しうる研磨用の研磨パッドは、無発泡構造パッドでも発泡構造パッドでもよい。前者はプラスチック板のように硬質の合成樹脂バルク材をパッドに用いるものである。また、後者は更に独立発泡体（乾式発泡系）、連続発泡体（湿式発泡系）、2層複合体（積層系）の3つがあり、特に2層複合体（積層系）が好ましい。発泡は、均一でも不均一でもよい。

更に、一般的に研磨に用いる砥粒（例えば、セリア、シリカ、アルミナ、樹脂など）を含有したものでよい。また、それぞれに硬さは軟質のものと硬質のものがあり、どちらでもよく、積層系ではそれぞれの層に異なる硬さのものをを用いることが好ましい。材質としては、不織布、人工皮革、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート等が好ましい。また、被研磨面と接触する面には、格子溝／穴／同心溝／らせん状溝などの加工を施してもよい。

【0085】

〔ウエハ〕

本発明における研磨液でCMPを行なう対象の被研磨体としてのウエハは、径が200mm以上であることが好ましく、特に300mm以上が好ましい。300mm以上である時に顕著に本発明の効果を発揮する。

【0086】

〔研磨装置〕

本発明の研磨液を用いて研磨を実施できる装置は、特に限定されないが、Mirra Mesa CMP、Reflection CMP（アプライドマテリアルズ）、FLEX 200、FLEX 300（荏原製作所）、NPS 3301、NPS 2301（ニコン）、A-FP-310A、A-FP-210A（東京精密）、2300 TERES（ラムリサーチ）、Momentum（Speedfam IPEC）などを挙げることができる。

【実施例】

【0087】

以下、実施例によって本発明をより詳しく説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0088】

〔実施例1〕

下記に示す組成の研磨液を調製し、研磨実験を行った。

<組成(1)>

・（研磨粒子）	- アルミナ（モース硬度：8～9、粒径50nm）	100g/L	
・（有機酸）	クエン酸（和光純薬工業（株）製）	15g/L	
・（腐食抑制剤）	ベンゾトリアゾール（BTA）	1g/L	
純水を加えて	全量	1000mL	
pH（アンモニア水と硝酸で調整）		5.0	40
（酸化剤）	過酸化水素	20ml/L	

【0089】

〔評価方法〕

研磨装置としてムサシノ電子社製装置「MA-300D」を使用し、下記の条件で、スラリーを供給しながら、下記に示す各ウエハ膜を研磨した。

テ-ブル回転数：		112rpm	
ヘッド回転数：		113rpm	
研磨圧力：		9.19kPa（1.33psi）	
研磨パッド：	ロデル・ニッタ株式会社製	IC1400	XY-K-Pad
研磨液供給速度：		50ml/min	50

## 【 0 0 9 0 】

( 研 磨 対 象 )

S i 基 盤 上 に 研 磨 対 象 物 で あ る R u 膜 を A L D 製 膜 装 置 ( A L D I N N A : ( 株 ) 日 立 国 際 電 気 製 ) を 用 い て 成 膜 し た 8 イ ン チ ウ エ ハ を 6 c m × 6 c m に カ ッ ト し た カ ッ ト ウ エ ハ を 使 用 し た。

## 【 0 0 9 1 】

< 研 磨 速 度 >

研 磨 速 度 は、C M P 前 後 に お け る R u ( バ リ ア 層 ) の 膜 厚 を 測 定 し、以 下 の 式 か ら 換 算 す る こ と で 求 め た。

研 磨 速 度 ( / 分 ) = ( 研 磨 前 の 層 ( 膜 ) 厚 さ - 研 磨 後 の 層 ( 膜 ) 厚 さ ) / 研 磨 時 間

得 ら れ た 結 果 を 表 1 に 示 す。

10

## 【 0 0 9 2 】

[ 実 施 例 2 ~ 4 5、及 び 比 較 例 1 ~ 1 0 ]

実 施 例 1 に お け る 組 成 ( 1 ) を、下 記 表 1、表 2、表 3 に 記 載 の 組 成 に 変 更 し て 調 製 し た 研 磨 液 を 用 い、実 施 例 1 と 同 様 の 研 磨 条 件 で、研 磨 実 験 を 行 っ た。結 果 を 表 1 ~ 表 3 に 示 す。

## 【 0 0 9 3 】

【表 1】

	研磨粒子 (含有量_粒径)	腐食抑制剤 (含有量)	分子内にカルボキシル基 を有する化合物 (含有量)	酸化剤 (含有量)	その他の成分 (含有量)	pH	Ru研磨速度 (nm/min)
実施例 1	A-2 (100g/L_50nm)	BTA (1g/L)	クエン酸 (15g/L)	過酸化水素 (20ml/L)	TBA添加材 (1g/L)	5.0	10
実施例 2	A-1 (100g/L_150nm)	BTA (1g/L)	2-テトラヒドロ フランカルボン酸 (15g/L)	過酸化水素 (20ml/L)		3.5	15
実施例 3	A-2 (100g/L_80nm)	BTA (1g/L)	乳酸 (15g/L)	過酸化水素 (20ml/L)		8.5	7
実施例 4	A-3 (100g/L_100nm)	DCEBTA (1g/L)	ジグリコール酸 (15g/L)	過硫酸アンモニウム (15g/L)	TMA添加材 (1g/L)	5.0	10
実施例 5	A-4 (100g/L_60nm)	BTA (1g/L)	メトキシ酢酸 (15g/L)	過酸化水素 (20ml/L)	DBSA (0.03g/L)	6.5	15
実施例 6	A-5 (100g/L_50nm)	BTA (1g/L)	酒石酸 (15g/L)	過酸化水素 (20ml/L)	ポリアクリル酸 (1g/L)	7.5	12
実施例 7	A-1 (100g/L_200nm)	BTA (1g/L)	ジグリコール酸 (15g/L)	過酸化水素 (20ml/L)	TMA添加材 (1g/L)	2.5	18
実施例 8	A-3 (100g/L_100nm)	BTA (1g/L)	メトキシ酢酸 (15g/L)	過酸化水素 (20ml/L)	HMC添加材 (1g/L)	2.0	6
実施例 9	A-6 (100g/L_150nm)	HMBTA (1g/L)	クエン酸 (15g/L)	過酸化水素 (20ml/L)		8.0	10
実施例 10	A-7 (100g/L_100nm)	BTA (1g/L)	乳酸 (15g/L)	過酸化水素 (20ml/L)		4.0	16

【 0 0 9 4 】

10

20

30

40

【 表 2 】

	研磨粒子 (含有量_粒径)	腐食抑制剤 (含有量)	分子内カルボキシル基 を有する化合物 (含有量)	酸化剤 (含有量)	その他の成分 (含有量)	pH	Ru研磨速度 (nm/min)
実施例11	A-8 (100g/L_200nm)	BTA (1g/L)	グリコール酸 (15g/L)	過硫酸アンモニウム (15g/L)	ポリオキシ エチレン ラウリルエーテル (0.05g/L)	3.5	12
実施例12	A-9 (100g/L_300nm)	BTA (1g/L)	2-テトラヒドロ フランカルボン酸 (15g/L)	過酸化水素 (20ml/L)	DBSA (0.03g/L)	5.0	15
実施例13	A-10 (100g/L_20nm)	DBTA (1g/L)	ジグリコール酸 (15g/L)	過酸化水素 (20ml/L)		3.5	10
実施例14	A-1 (100g/L_300nm)	DCEBTA (1g/L)	リンゴ酸 (15g/L)	過酸化水素 (20ml/L)	ポリオキシ エチレン ラウリルエーテル (0.05g/L)	5.0	16
実施例15	A-11 (100g/L_200nm)	BTA (1g/L)	ジグリコール酸 (15g/L)	過硫酸アンモニウム (15g/L)	LTM添加材 (1g/L)	6.5	5
実施例16	A-6 (100g/L_100nm)	BTA (1g/L)	クエン酸 (15g/L)	過酸化水素 (20ml/L)		8.0	9
実施例17	A-12 (100g/L_60nm)	BTA (1g/L)	酒石酸 (15g/L)	過酸化水素 (20ml/L)		8.5	13
実施例18	A-10 (100g/L_50nm)	BTA (1g/L)	メトキシ酢酸 (15g/L)	過酸化水素 (20ml/L)	DBSA (0.03g/L)	5.0	10
実施例19	A-3 (100g/L_300nm)	BTA (1g/L)	リンゴ酸 (15g/L)	過酸化水素 (20ml/L)		6.5	8

【 0 0 9 5 】

10

20

30

40

【 表 3 】

	研磨粒子 (含有量_粒径)	腐食抑制剤 (含有量)	分子内にカルキシル基 を有する化合物 (含有量)	酸化剤 (含有量)	その他の成分 (含有量)	pH	Ru研磨速度 (nm/min)
実施例20	A-13 (100g/L_50nm)	BTA (1g/L)	メトキシ酢酸 (15g/L)	過酸化水素 (20ml/L)	ポリアクリル酸 (1g/L)	8.5	9
実施例21	A-2 (100g/L_80nm)	BTA (1g/L)	グリコール酸 (15g/L)	過酸化水素 (20ml/L)		6.0	11
実施例22	A-10 (100g/L_200nm)	BTA (1g/L)	クエン酸 (15g/L)	過硫酸アンモニウム (15g/L)		5.0	12
実施例23	A-14 (100g/L_20nm)	BTA (1g/L)	2-テトラヒドロ フランカルボン酸 (15g/L)	過硫酸アンモニウム (15g/L)		6.5	15
実施例24	A-10 (100g/L_150nm)	BTA (1g/L)	クエン酸 (15g/L)	過酸化水素 (20ml/L)	TMA添加材 (1g/L)	3.5	10
実施例25	A-12 (100g/L_60nm)	BTA (1g/L)	ジグリコール酸 (15g/L)	過酸化水素 (20ml/L)	DBSA (0.03g/L)	4.0	10
比較例1	なし	BTA (1g/L)	酒石酸 (15g/L)	過酸化水素 (20ml/L)		3.5	<0.1
比較例2	A-15 (100g/L_150nm)	BTA (1g/L)	酒石酸 (15g/L)	過酸化水素 (20ml/L)		5.0	0.9

10

20

30

40

## 【 0 0 9 6 】

上記表1、表3中において略記された化合物の詳細を下記に示す。

T B A : 硫酸テトラブチルアンモニウム〔カチオン性四級アンモニウム塩化合物〕

T M A : 硫酸テトラメチルアンモニウム〔カチオン性四級アンモニウム塩化合物〕

H M C : ヘキサメチウムクロライド〔カチオン性四級アンモニウム塩化合物〕

B T A : 1, 2, 3 - ベンゾトリアゾール〔腐食抑制剤〕

H M B T A : 1 - (ヒドロキシメチル) ベンゾトリアゾール〔腐食抑制剤〕

D C E B T A : 1 - (1, 2 - ジカルボキシエチル) ベンゾトリアゾール〔腐食抑制剤〕

50

D B S A : ドデシルベンゼンスルホン酸〔界面活性剤〕

L T M : 硝酸ラウリルトリメチルアンモニウム〔界面活性剤〕

また、表 1 ~ 表 3 に記載された砥粒の詳細は下記表 4 に示す通りである。表中に、研磨粒子の一次平均粒径及びモース硬度を表示する。なお、これら粒子の一次平均粒径は、S E M (走査電子顕微鏡) にて研磨粒子を観測し、1 粒子を構成する最小構成粒子径を測定した値である。

【 0 0 9 7 】

【表 4】

	研磨粒子	モース硬度
A-1	ダイヤモンド	10
A-2	$\alpha$ -アルミナ	9
A-3	酸化ジルコニウム	7~9
A-4	$\gamma$ -アルミナ	8~9
A-5	溶融アルミナ	9
A-6	酸化クロム	8~9
A-7	炭化ケイ素	8~10
A-8	酸化鉄	5~7
A-9	酸化亜鉛	5~7
A-10	酸化セリウム	5~7
A-11	窒化ケイ素	5~7
A-12	酸化チタン	5~8
A-13	酸化コバルト	5~7
A-14	酸化マンガン	5~7
A-15	有機粒子 (ポリアクリル酸粒子)	<1

10

20

30

40

【 0 0 9 8 】

表 1 ~ 表 3 によれば、実施例 1 ~ 2 5 の研磨液を用いた場合は、A L D 方式により製膜された R u 膜に対しても、高い研磨速度が得られることがわかる。他方、特定研磨粒子を含まない比較例 1、及び、モース硬度の低い研磨粒子を含む比較例 2 は、バリア層である R u の十分な研磨速度が得られなかった。このことから、本発明によれば、研磨液の研磨粒子を選択することで、A L D 方式により製膜されたルテニウムをバリア金属として用いた場合においても、優れたバリア C M P 研磨速度を達成しうることがわかる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 K 3/14 5 5 0 D