

(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2009-70908

(P2009-70908A)

(43) 公開日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(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>	B24B 37/00 H	
<b>C09K 3/14 (2006.01)</b>	C09K 3/14 550Z	
	C09K 3/14 550D	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2007-235508 (P2007-235508)	(71) 出願人	000005887
(22) 出願日	平成19年9月11日 (2007.9.11)		三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
		(72) 発明者	大池 節子 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	江藤 彰紀 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	藤井 重治 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	進藤 清孝 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内
		Fターム(参考)	3C058 AA07 AA09 CB01 DA12 DA17

(54) 【発明の名称】 研磨用スラリー

(57) 【要約】

【課題】

工業的に意味のある研磨速度を維持しつつ、高い研磨選択性と高いクリア性を有することでディッシングやエロージョンの発生を抑制した、CMP工程に好適に用いられる研磨用スラリーを提供する。

【解決手段】

アミド基を含有するビニル単量体90~100重量部とその他のビニル単量体0~10重量部とを重合して得られる水溶性樹脂(A)と、酸化剤と、錯形成剤と、防食剤と、アルミナ及び/又はシリカ粒子と、を含むことを特徴とする研磨用スラリーを用いる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アミド基を有するビニル単量体 90~100 重量部とその他のビニル単量体 0~10 重量部とを重合して得られる水溶性樹脂 (A) と、酸化剤と、錯形成剤と、防食剤と、無機粒子と、水とを含むことを特徴とする研磨用スラリー。

## 【請求項 2】

前記水溶性樹脂 (A) の含有量が 1 重量% 以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の研磨用スラリー。

## 【請求項 3】

前記水溶性樹脂 (A) に用いるアミド基を有するビニル単量体が、アクリルアミド及び / 又はメタクリルアミドであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の研磨用スラリー。

10

## 【請求項 4】

前記水溶性樹脂 (A) に用いるその他のビニル単量体が、カルボキシル基を有するビニル単量体であることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 に記載の研磨用スラリー。

## 【請求項 5】

前記防食剤が、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体、芳香族カルボン酸、芳香族アミノ酸、カルボキシル基を含むビニル単量体 15~100 重量部とその他のビニル単量体 0~85 重量部とを重合して得られる水溶性樹脂 (B) からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の防食剤であることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 に記載の研磨用スラリー。

20

## 【請求項 6】

前記水溶性樹脂 (B) に用いるカルボキシル基を含むビニル単量体が、アクリル酸及び / 又はメタクリル酸であることを特徴とする、請求項 5 に記載の研磨用スラリー。

## 【請求項 7】

前記錯形成剤が、有機酸、アミノ酸、アンモニア、及びこれらの塩からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の錯形成剤であることを特徴とする、請求項 1 乃至 6 に記載の研磨用スラリー。

## 【請求項 8】

前記無機粒子が、コロイダルシリカであることを特徴とする、請求項 1 乃至 7 に記載の研磨用スラリー。

30

## 【請求項 9】

更に有機粒子を含むことを特徴とする、請求項 1 乃至 8 に記載の研磨用スラリー。

## 【請求項 10】

更に消泡剤を含有することを特徴とする、請求項 1 乃至 9 に記載の研磨用スラリー。

## 【請求項 11】

前記消泡剤が、ポリエチレングリコール型非イオン性界面活性剤、ポリエーテル型非イオン性界面活性剤、脂肪酸エステル乳化物、からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の消泡剤であることを特徴とする、請求項 10 に記載の研磨用スラリー。

## 【発明の詳細な説明】

40

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、研磨用スラリー及び研磨用スラリーを用いた被研磨物の製造方法に関し、特に化学機械研磨 (Chemical Mechanical Polishing、以下 CMP と記す) に好適に用いられる研磨用スラリー、及び該研磨用スラリーを用いた被研磨物の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、半導体素子を製造する一工程である配線形成工程において、半導体ウェハ上に形成された絶縁膜上に配線を形成するための溝を掘り、該溝部を覆う様に配線用の金属膜を

50

メッキ法等を用いて埋め込み、過剰な金属膜を取り除くことによって金属配線を形成する技術が用いられている。ここで過剰な金属膜を取り除き半導体ウェハの表面を平坦化するために用いられているのがCMPである。CMPは、単に砥粒を用いた機械的な研磨ではなく、化学的な作用を施して変性された被研磨表面を機械的に研磨する方法であり、化学的な作用と機械的な作用との協同による研磨であることから、化学的な作用と機械的な作用との制御された統合が重要である。

#### 【0003】

従来、CMPに用いる砥粒として、セリア、アルミナ、シリカ等の無機粒子が使用されてきた。しかしこれらの無機粒子は硬度が高く、銅等の柔らかい金属を研磨する場合には、スクラッチ、ディッシング、エロージョン等が生じるという問題がある。

10

スクラッチとは、被研磨材料に対して砥粒が硬すぎたり、砥粒が凝集したりして、被研磨面を局部的に過剰に研磨することで生じる傷である。スクラッチは半導体素子の配線を断線させてしまう恐れがある。

ディッシングは、研磨時の研磨パッドの歪が原因となって生じる場合もあるが、研磨用スラリーの液性を整えるためのpH調整剤や、酸化剤、錯体形成剤等の種類や量と、被研磨面との相性が悪く、被研磨面の化学的な性状が機械研磨特性と整合しない場合に生じやすい。ディッシングの形態は、配線部分の中心部の金属膜が、周囲よりも過剰に研磨されることによって生じる凹形状である。

エロージョンは、配線パターンが密集している部分に生じるディッシングよりも大きい凹形状を指す。これは硬すぎる砥粒による過剰研磨や、被研磨面に存在する配線用金属、絶縁膜、バリア膜等の各被研磨対象に対する研磨用スラリーの研磨選択性が低いこと等が原因で生じる。

20

従来の無機粒子が研磨の主要な機能を担う研磨用スラリーでは、機械的な研磨作用が主要であるため研磨速度が速いという利点を有するが、被研磨物に対する研磨選択性が必ずしも高くはないのでエロージョンが発生しやすいという問題を抱えている。一般に被研磨半導体ウェハの全面において、配線部分以外の金属膜を完全に除去するために、研磨速度が最も遅い部分に合わせて研磨時間を設定するが、この場合、配線部が密集した領域では研磨速度が速いので過剰に研磨（オーバー研磨）されやすく、エロージョンが発生しやすい。

ディッシングとエロージョンは、配線抵抗の上昇やバラツキを生じさせ、更に上層に形成される配線間の短絡を発生させる。

30

一方で、エロージョンやディッシング、スクラッチ等の発生を危惧するあまり、研磨時間を短く設定すると、本来除去すべき金属膜が配線部以外にも残留する、クリア性が悪いという問題が発生する。クリア性が悪い場合は半導体素子の動作が不安定になる恐れがあるため、除去すべき金属は確実に除去する必要がある。

この様に、スクラッチ、ディッシング、エロージョン等が発生した場合、あるいはクリア性が悪い場合には、半導体素子の信頼性が著しく損なわれ、製造歩留まりが大幅に低下する。

#### 【0004】

最近では半導体素子の性能向上のため、絶縁膜上の1/2配線幅は90nmから65nmへ、さらに45nmへと微細化が進行している。1/2配線幅が45nmになるとバリア層の膜厚が従来以上に薄膜化するため、スクラッチ、ディッシング、エロージョン等が発生させない研磨用スラリー及び研磨方法が求められており、特にエロージョン対策が極めて重要となることが予想されている。

40

#### 【0005】

これらの問題を解決するために、無機粒子をアルミナからより柔らかいシリカとし、被研磨金属が不動態を形成して被研磨金属イオンが溶出しにくい中性からアルカリ性領域で研磨する研磨用スラリーが開発されている。しかし無機粒子をアルミナからシリカに替えても砥粒自身によるスクラッチの発生は抑制されるものの、砥粒の凝集物や被研磨金属の削り屑によってスクラッチやエロージョンが発生する問題については解決できていない

50

。

特許第3172008号公報(特許文献1)では、有機高分子化合物からなる粒子や非晶質炭素及びカーボンブラックからなる群れから選ばれた炭素を主成分とする粒子を研磨粒子として用いる研磨方法が開示されている。しかし特許文献1は、研磨後の被研磨面に残留する砥粒を完全に除去することを課題とし、有機高分子あるいは炭素からなる砥粒を研磨後に燃焼除去することで該課題を解決する発明が開示されているだけで、被研磨金属の表面を酸化する酸化剤が添加されていないことから化学的な作用が全く働かず、その結果として工業的に意味のある研磨速度は得られていない。

## 【0006】

特開2001-55559号公報(特許文献2)では、被研磨面と反応し得る官能基を有する有機粒子を含む化学機械研磨用水系分散体が開示されており、スクラッチを抑制しつつ研磨速度を向上させているが、ディッシングやエロージョンに関する評価は何らなされていない。

特開2004-532521号公報(特許文献3)では、水溶性カルボン酸重合体を含むCMP研磨用組成物が開示されているが、金属の腐食領域すなわち銅の場合において酸性領域で研磨していることから、銅層とパライヤ層の界面部分で銅の腐食反応が進行して銅イオンが溶出することで生じるファンクと呼ばれるスリット形状の窪みが形成されやすいという問題点がある。

特許第3337464号公報(特許文献4)及び特許第3627598号公報(特許文献5)には、第一の保護膜形成剤としてベンゾトリアゾール類が、第二の保護膜形成剤としてポリアクリル酸やポリメタクリル酸及びそれらの塩等の水溶性ポリマーを用いる発明が開示されているが、中性からアルカリ性領域で研磨していることからエッチングの抑制効果が低くディッシングの発生を抑制することは期待できない。また中和によって粘度が上昇して研磨液の流動性が低下して研磨速度と研磨品位とを低下させる恐れがある。また実質的に砥粒を含んでいないため工業的に意味のある研磨速度は得られず、金属膜が完全には除去できないクリア性が悪いという問題が生じる。

特開2003-313541号公報(特許文献6)には従来は無機粒子に比べて弾性率の低い樹脂粒子を用いることによってパライヤ層の材料として用いられるタンタルの研磨を抑制して、銅とタンタルの研磨選択性を向上させる発明が開示されているが、従来は無機粒子に比べて銅の研磨速度が遅いため十分な銅とタンタルとの研磨選択比を得ることが出来ず、エロージョンの発生を完全に抑制することは困難であると予想される。

特開2003-303791号公報(特許文献7)、特開2003-303792号公報(特許文献8)、特開2001-214155号公報(特許文献9)、特開2000-323444号公報(特許文献10)、特開2000-315667号公報(特許文献11)、特開2005-109257号公報(特許文献12)には、カルボキシル基等のアニオン性官能基を含む水溶性重合体と微粒子からなる研磨剤を用いることによって、スクラッチやディッシングを抑制できることが開示されている。アニオン性官能基を有する水溶性重合体の利用は、ディッシングの発生を抑制する観点では有効であるが、研磨速度の低下あるいは研磨面のクリア性の悪化を招くことが懸念される。クリア性を確保するために無機粒子を砥粒として用いると、エロージョンの発生を抑制することが困難になると予想される。

特開2001-144049号公報(特許文献13)には、水溶性高分子を含む研磨液を用いることによって、エロージョンの発生を抑制できることが開示されているが、砥粒を実質的に含まないため、工業的に意味のある研磨速度が得られていない。

【特許文献1】特許第3172008号公報

【特許文献2】特開2001-55559号公報

【特許文献3】特表2004-532521号公報

【特許文献4】特許第3337464号公報

【特許文献5】特許第3627598号公報

【特許文献6】特開2003-313541号公報

10

20

30

40

50

- 【特許文献7】特開2003-303791号公報
- 【特許文献8】特開2003-303792号公報
- 【特許文献9】特開2001-214155号公報
- 【特許文献10】特開2000-323444号公報
- 【特許文献11】特開2000-315667号公報
- 【特許文献12】特開2005-109257号公報
- 【特許文献13】特開2001-144049号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

10

工業的に意味のある研磨速度を維持しつつ、高い研磨選択性を有する研磨用スラリー、とりわけ半導体素子を製造する工程において、過剰研磨を行ってもエロージョンの発生を抑制する、CMP工程に好適に用いられる研磨用スラリーを提供する。また、該研磨用スラリーを用いる被研磨物の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち本発明の研磨用スラリーは、アミド基を含有するビニル単量体90～100重量部とその他のビニル単量体0～10重量部とを重合して得られる水溶性樹脂(A)(以下、単に水溶性樹脂(A)と記す)と、酸化剤と、錯形成剤と、防食剤と、無機粒子とを含むことを特徴とする研磨用スラリーである。高い研磨速度を得る観点から、水溶性樹脂(A)の研磨用スラリーに占める割合は、好ましくは0.5～20重量%より好ましくは1～15重量%である。

20

水溶性樹脂(A)の含有量が0.5重量%未満では所望の研磨速度が得られない場合が生じる恐れがある。一方20重量%を超えると研磨用スラリーの粘度が高くなり研磨品質が低下する恐れが生じる。なお、研磨用スラリー中の樹脂成分の総重量は次の様にして測定することができる。研磨用スラリーを例えば株式会社日立製作所製himacCS100FX等の超遠心機を用いて85000rpm、20の条件で1時間遠心した後、沈降物と上澄みとを分離し、上澄みを蒸発乾固する等して上澄み液中の溶解物の重量を求め、別途上澄み中の添加剤等の低分子化合物の濃度をキャピラリー電気泳動等によって測定することにより、水溶性樹脂の総重量を算出することができる。

30

また水への分散性を高める観点から、水溶性樹脂(A)が陰イオン性の官能基を有するビニル単量体を有していることは好ましく、このような陰イオン性の官能基を有するビニル単量体としては、カルボキシル基を有するビニル単量体が特に好ましい。

【0009】

その他の成分として用いられる化合物等を具体的に例示すれば、酸化剤としては過酸化水素が、錯形成剤としてはカルボン酸をはじめとする有機酸類、アミン類、アミノ酸類、及びアンモニアを、防食剤としてはベンゾトリアゾール及びその誘導体、芳香族カルボン酸、芳香族アミノ酸、カルボキシル基を含むビニル単量体15～100重量部とその他のビニル単量体0～85重量部とを重合して得られる水溶性樹脂(B)(以下、単に水溶性樹脂(B)と記す)からなる群から選ばれた少なくとも1種の防食剤を挙げられる。

40

さらに高い研磨速度を得る観点からは、アルミナ及び/又はシリカ等の無機粒子を含有することが好ましい。

また被研磨物である半導体ウェハの被研磨面内での研磨速度の均一性を向上させる観点から、及び/又は研磨用スラリーを被研磨面に供給する供給ラインの目詰まりを防止する観点から、消泡剤を添加することは好ましいことである。消泡剤としては、ポリエチレングリコール型非イオン性界面活性剤、脂肪酸エステル乳化物、ポリエーテル系非イオン性界面活性剤等が好ましく用いられる。

【発明の効果】

【0010】

50

本発明の研磨用スラリーは、硬度の高い無機粒子の濃度が低くても、高い研磨速度、高い研磨選択性と高いクリア性を併せ持つ。とりわけ半導体素子を製造する一工程である配線形成工程で用いられるCMPに際して、過剰な配線形成金属層を完全に除去するために行われている過剰研磨を実施した際にもエロージョンの発生を抑制することができるという顕著な効果を奏するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の研磨用スラリーについて具体的に説明する。

本発明の水溶性樹脂(A)を含有する研磨用スラリーは、高い研磨速度、高い研磨選択性と高いクリア性を併せ持つ。より具体的には、図1に模式的な部分断面図を示す。金属配線を形成するための金属配線形成部4の形状に溝を掘った半導体下地層1の上にバリア金属材料層2が施され、その上に金属配線層3がメッキ法等により施されている。幅9.0 $\mu$ mの金属配線形成部4と、幅1.0 $\mu$ mの絶縁膜とを交互に形成するパターンを研磨する場合を例にとる。金属配線形成部4を埋め込むために成膜した厚さ0.1~30 $\mu$ mの金属配線層3を、一定の研磨条件でバリア金属材料層2が露出するまで研磨するのに要する研磨時間を1.5倍した研磨時間まで過剰に研磨した際に生じる、バリア金属材料層2のへこみ量をエロージョン量とし、本発明の研磨用スラリーを用いて研磨した場合は、このエロージョン量を10nm以下、より好ましい場合には8nm以下に抑制することが可能である。

金属膜に銅、銅合金およびこれらの酸化物からなる群から選ばれた少なくとも1種が含まれる場合には、より大きな効果が得られる。またバリア金属材料層2にタンタル、窒化タンタル、タンタル合金、チタン、窒化チタン、チタン合金、ルテニウム、ルテニウム合金からなる群から選ばれた少なくとも1種が含まれる場合には、より大きな効果が得られる。

【0012】

(水溶性樹脂(A))

本発明の研磨用スラリーは、アミド基を含む水溶性樹脂(A)を含むことによって、高い研磨速度と高いクリア性を併せ持つことができる。本発明において樹脂が水溶性であるとは、濃度が10重量%の樹脂水溶液の波長400nmにおける光の透過度が85%以上ある樹脂をいう。

水溶性樹脂(A)を構成する単量体には、水溶性樹脂(A)の全単量体100重量部に対して90~100重量部含まれる単量体が、アミド基を含有するビニル単量体であることが好ましい。

アミド基を含有するビニル単量体としては、(メタ)アクリルアミド、N-ビニルアセトアミド、N-アルキル(メタ)アクリルアミド、N,N'-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、アミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等を例示することができる。これらのアミド基を含有するビニル単量体は、単独で用いても構わないし、異なる複数の単量体を混合して用いても構わない。

とりわけ(メタ)アクリルアミドは、高い研磨速度を得る観点から好ましい。ここで(メタ)アクリルアミドとは、アクリルアミドとメタクリルアミドの何れか一方あるいは両方を表す。

水溶性樹脂(A)を構成する、アミド基を含有しないその他の単量体としては、スチレン、(メタ)アクリル酸アルキル、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の疎水性ビニル単量体、(メタ)アクリロニトリル等のシアノ基含有ビニル単量体、(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基含有ビニル単量体、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有ビニル単量体、グリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基含有ビニル単量体、N,N'-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有ビニル単量体、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレ

ート等のアセトアセトキシ基含有ビニル単量体等を例示することができる。必要に応じて架橋性ビニル単量体を用いても良く、架橋性ビニル単量体としてはメチレンビス(メタ)アクリルアミド、ジビニルベンゼン、ポリエチレングリコール鎖含有ジ(メタ)アクリレート等が例示できる。また2つ以上のビニル基を含有する架橋性ビニル単量体を用いても構わない。

水への溶解度を高める観点から、水溶性樹脂(A)を構成する単量体に陰イオンを形成し得る官能基を有するビニル単量体を用いることは好ましい。陰イオンを形成し得る官能基としては、例えばカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等を例示することができ、特にカルボキシル基は好ましい。

陰イオンを形成し得る官能基としては、例えばカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等を例示することができ、特にカルボキシル基は好ましい。陰イオンを形成し得る官能基を有する単量体としては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、スチレンスルホン酸、メタリルスルホン酸、2-メタクロイロキシエチルアシッドフォスフェート等を例示することができる。

これらの陰イオンを形成し得る官能基を有する単量体の含有量としては、水溶性樹脂(A)の原料となる単量体の総重量に対して0.5~30重量%、より好ましくは1~20重量%の範囲で共重合させることが好ましい。

#### 【0013】

(水溶性樹脂(A)の製造方法)

本発明の研磨用スラリーに用いる水溶性樹脂(A)を合成する方法は従来公知の種々の合成法を用いることができ、特に限定されるものではないが、水を主成分とする溶媒中で重合して合成することができ、いわゆる水溶液重合を行うことで好ましく合成することができる。以下、水溶液重合による水溶性樹脂(A)の製造方法についてより具体的に説明する。

攪拌機と還流冷却器とを備えたフラスコに蒸留水を仕込み、不活性ガスで置換した後に所望の重合温度に昇温する。次いで重合開始剤を加え、フラスコ中を攪拌しながらビニル単量体の混合物を含有する水溶液をフラスコ中に徐々に滴下し、重合を完成させることで合成することができる。

本発明で用いる重合開始剤は、従来公知の重合開始剤を好適に用いることができ特に限定されるものではないが、水溶性ラジカル重合開始剤が好ましく用いられ、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩や4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)等の水溶性アゾ系重合開始剤が好ましく用いられる。

重合温度は特に限定されるものではないが、重合時間や重合反応の転化率等を考慮すると、通常30~95の範囲で重合させることが好ましく、特に50~85の範囲がより好ましい。また重合反応時の安定性を向上させる目的でpH調整剤や金属イオン封止剤であるEDTAもしくはその塩等を添加しても良い。

必要に応じて分子量調整剤を添加しても良い。分子量調整剤としては、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類、イソプロパノール等のアルコール類、-メチルスチレンダイマー、メタリルスルホン酸塩等を例示できる。

#### 【0014】

(酸化剤)

本発明の研磨用スラリーに用いる酸化剤としては、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等が例示され、特に過酸化水素が好適に用いられる。

酸化剤の添加量は研磨用スラリーの総重量に対して0.1~10重量%の範囲が好ましく、特に1~5重量%の範囲が好ましい。酸化剤の添加量が0.1重量%未満では被研磨金属と水溶性樹脂(A)との化学反応が進行せず、目的とする研磨速度が達成出来ない場合がある。また酸化剤の添加量が10重量%を超えると被研磨金属の表面に酸化膜が生成して不動態化し、研磨が進行しなくなる場合が発生する恐れがある。

#### 【0015】

(錯形成剤)

10

20

30

40

50

本発明の研磨用スラリーに用いる錯形成剤としては、酢酸、シュウ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸、クエン酸等のカルボン酸類、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、グリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノ酸類、アセチルアセトン等のケトン類、アンモニア等、が挙げられる。

この内、好ましくはカルボン酸類、アミン類、アミノ酸類、アンモニアが挙げられ、より好ましくはシュウ酸、マロン酸、酒石酸、グリシンを例示できる。

錯形成剤の添加量としては、研磨用スラリーの総重量に対して0.1～10重量%が好ましく、より好ましくは1～5重量%である。0.1重量%未満ではその効果が十分に発揮できず目的とする研磨速度を達成出来ない場合がある。一方10重量%より多い場合には被研磨金属が過剰に錯体を形成して溶出し、ディッシングの発生を助長する恐れがある。

#### 【0016】

(防食剤)

防食剤は被研磨金属の表面に保護膜を形成して被研磨金属のエッチングを抑制する機能を果たすものである。ディッシングの発生を抑制する観点から、好ましくはベンゾトリアゾール及び/又はその誘導体、キノリン酸、キナルジン酸等の芳香族ジカルボン酸類、トリプトファン、フェニルアラニン等の芳香族アミノ酸類、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン四酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、シクロヘキサジアミン四酢酸等の金属イオンに多座配位が可能なキレート性化合物等、カルボキシル基等の陰イオンを形成できる官能基を含有するビニル単量体を主成分とする水溶性樹脂(B)(以下、水溶性樹脂(B)と記す)が例示できる。これらのうち特にベンゾトリアゾール及び/又は水溶性樹脂(B)が好適に用いることができる。

研磨速度の低下を抑制する観点から、防食剤の含有量は研磨用スラリーに対して0.01～0.1重量%とすることが好ましい。0.1重量%以上では工業的に使用可能な高い研磨速度を得ることが難しく、一方0.01重量%未満ではディッシングの発生を十分に抑制することができない場合がある。

#### 【0017】

(水溶性樹脂(B))

防食剤として好適に用いることができる水溶性樹脂(B)についてより詳細に説明する。

(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、2-メタクロイロキシエチルアシッドフォスフェートからなる群から選ばれた少なくとも1種以上のビニル単量体を重合して得られる陰イオンを形成しやすい水溶性樹脂(B)も、本発明の研磨用スラリーに用いる防食剤として好適に用いることができる。

水溶性樹脂(B)の重合方法としては従来公知の種々の重合法が適用でき、特に限定されるものではないが、水溶液重合、乳化重合、分散重合等の重合方法を用いて重合することができる。水溶性樹脂(B)を構成する単量体の組成は、陰イオンを形成し得る官能基を有する単量体が15～100重量%、それ以外のビニル単量体が0～85重量%であることが好ましい。特に陰イオンを形成し得る官能基を有する単量体が20～100重量%が好ましく、より好ましくは30～100重量%であることが、高い研磨速度とディッシングの発生を抑制する観点から好ましい。

また市販されているポリアクリル酸等のホモポリマーも使用することができる。

#### 【0018】

(粒子)

研磨速度を向上させる観点から、本発明の研磨用スラリーにはアルミナ及び/又はシリカからなる無機粒子を加えることが好ましい。特にコロイダルアルミナ及び/又はコロイダルシリカが高い研磨速度を発現しつつスクラッチやディッシング、エロージョン等の発生を抑制する観点から好ましい。セリアを用いても構わない。

10

20

30

40

50



無機粒子の含有量は、研磨用スラリーの総重量に対して0.1～5重量%であることが好ましく、より好ましくは0.5～4重量%である。5重量%を超えると機械的な研磨作用が高くなりすぎて研磨選択性が低下してスクラッチやエロージョン等の欠陥が増大する場合がある。

また本発明の研磨用スラリーには更に有機粒子を添加しても良い。

#### 【0019】

(研磨用スラリーのpH)

本発明の研磨用スラリーのpHは、2～11の範囲が好ましく、より好ましくは3～9の範囲である。pHが7未満の場合は研磨用スラリーの腐食性が高く、研磨装置への負荷が大きい。またpHが11より大きいと研磨の終了点である半導体絶縁膜と被研磨金属とが同一平面を形成する際に、絶縁膜を溶解させたり部分的に分解させてしまう恐れがある。

10

#### 【0020】

(pH調整剤)

本発明の研磨用スラリーのpHを調整するためのpH調整剤としては特に限定されるものではなく、従来公知のものが使用できる。特に金属を含有しないpH調整剤が好適に用いられ、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム等のアルキルアンモニウム塩等から選ばれる1種または2種以上のpH調整剤が特に好適に用いられる。

20

pH調整剤は先に述べた錯形成剤と同一の物質を、研磨用スラリーのpHを調整しかつ被研磨金属と錯体を形成させる二つの目的のために使用しても良い。

#### 【0021】

(消泡剤)

本発明の研磨用スラリーには、発泡を抑制するための消泡剤を添加しても良い。消泡剤としては、ポリエチレングリコール型非イオン性界面活性剤、ポリエーテル型非イオン性界面活性剤、脂肪酸エステルの乳化物、等の消泡剤を用いることができ、これらのうちから1種類のみを用いてもよいし2種以上を混合して用いても構わない。金属を含まない消泡剤が好ましい。

30

#### 【0022】

(その他の添加剤)

本発明の研磨用スラリーには、これまで述べたものの他に目的に応じて更に添加剤を加えても構わない。その他の添加剤としては、濡れ剤、帯電防止剤、防腐剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、浸透剤、流動性改良剤等を例示することができる。本発明の目的を達成する限りにおいてどのような添加剤を加えても良いが、金属を含有しない添加剤を適宜選択することが好ましい。本発明の研磨用スラリーにこれらのその他の添加剤を添加する時期としては、水溶性樹脂(A)を重合する前、重合中、重合後のいずれであっても添加することができる。

40

#### 【0023】

(研磨用スラリーの調製方法)

本発明の研磨用スラリーの調製方法を説明する。

本発明の研磨用スラリーは、水溶性樹脂(A)と、酸化剤と、錯形成剤と、防食剤と、無機粒子と、及び必要に応じてその他の添加剤とを、水に溶解あるいは分散させて調製することができる。本発明の研磨用スラリーの調製方法は特に限定されるものではないが、pHを調整した無機粒子を水に分散させたスラリーと、錯形成剤の水溶液とを攪拌しながら混合し、さらに水溶性樹脂(A)の水溶液と、防食剤の水溶液とを攪拌しながら混合して安定なスラリーを調製し、その後必要に応じてその他の添加剤を混合して、再度pHを調整する。その後不溶解物や凝集体を除去して本発明の研磨用スラリーとする。酸化剤は研磨用スラリーを用いて研磨する直前に加えるのが好ましい。

50

実際のCMP工程で被研磨金属に不要な損傷を与えないためには、研磨用組成物中に金属成分が存在しないことが好ましい。本願発明の研磨用スラリーを調製する際に用いる、水溶性樹脂(A)、酸化剤、錯形成剤、防食剤、粒子、その他の添加剤はもとより、水溶性樹脂(A)や防食剤として用いる水溶性樹脂(B)、有機粒子を調整する際の重合開始剤や分子量調整剤等についても金属を含まない物質を用いることが好ましい。

金属を含まない重合開始剤としては、例えば過酸化水素や、過硫酸アンモニウム、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の有機化合物、アゾビスシアノ吉草酸、2,2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)二塩基酸塩等のアゾ化合物が挙げられ、これらの1種、または2種以上を選択して使用することが出来る。重合開始剤としては水溶性であることが好ましく、過硫酸アンモニウム、アゾビスシアノ吉草酸、2,2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)二塩基酸塩が好ましく用いられる。

重合開始剤の使用量としては、一般に重合させる単量体の全量に対して0.1~5重量%である。

#### 【0024】

(研磨用スラリーの用途)

本発明の研磨用スラリーは、半導体素子の一製造工程である配線形成工程での過剰な配線金属を研磨するCMPに好適に用いられるが、ハードディスク基板の研磨やその他の研磨にも用いることが出来る。特に銅、ニッケル、亜鉛等の、アミド基や有機酸等の官能基と錯化合物を形成しやすい比較的柔らかい金属の研磨に好適に用いることができる。

CMPについて具体的に説明する。一般的に、半導体素子の製造方法においてその一工程である配線形成工程では、半導体ウェハ上に回路を形成する溝を掘り、次いで溝を埋めるようにメッキ法等で金属層を形成する。ここで過剰に金属層が形成された半導体ウェハの回路形成面をCMPにより研磨するために図2に一例を示す研磨装置が用いられる。研磨装置のターンテーブル21上には研磨布(研磨パッド)22が装着されている。研磨用スラリー27を供給する供給管23は研磨布22の上に研磨用スラリーを滴下できる様に配置されている。上側に支持軸24を有する基盤ホルダ25は、研磨布22の上方に対向して上下動自在にかつ回転自在に配置されている。

このような研磨装置の基盤ホルダ25に被研磨物である半導体ウェハ26をその被研磨面が研磨布22に対向するように固定し、供給管23から研磨用スラリー27を供給しながら、支持軸24により半導体ウェハ26を研磨布22に対向させて所望の荷重を加え、さらに基盤ホルダ25とターンテーブル21とを互いに反対方向に回転させることによって半導体ウェハ26の表面に存在する過剰の金属層を研磨する。

#### 【実施例】

##### 【0025】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの諸例に限定されるものではない。なお実施例中の部数及び%は特に指定のない場合は全て重量部及び重量%を表す。

##### 【0026】

(研磨性能の評価)

##### 1. 研磨速度の算出

研磨速度の算出は被研磨物1を超純水洗浄及び超音波洗浄した後、乾燥させ、4端子プローブを用いたシート抵抗測定により研磨前後での膜厚を測定し、膜厚の変化量と研磨時間から平均研磨速度を算出した。研磨条件は以下に示すとおりである。

研磨用組成物： 以下の被研磨物を用いた。

被研磨物1： 8インチシリコンウェハ/熱酸化膜(500nm)/スパッタ法により形成したタンタル膜(30nm)/スパッタ法により形成した銅シード膜(150nm)/メッキ法で形成した銅膜(1500nm)

被研磨物2： 配線パターンが形成されたシリコンウェハ(SEMATECH#854、膜厚L1;1300nm、膜厚L2;30nm)

10

20

30

40

50

研磨装置： MAT - ARW - 681M  
 研磨布： IC - 1000 / suba400、XYグループ  
 研磨荷重： 3.0 psi  
 研磨時間： 1 min.  
 研磨用スラリー供給量： 200 cc  
 ターンテーブル回転数： 60 rpm  
 基盤回転数： 60 rpm

## 2. ディッシング測定

上記の研磨条件で被研磨物2を研磨した後、被研磨物2の配線の幅が10 μmの配線間の絶縁膜の幅が10 μmの領域における配線パターンの窪み量を、触診式段差計を用いて測定してディッシング量とした。

10

## 3. エロージョン測定

研磨後の被研磨物2について、配線の幅(L)が9 μm、配線間の絶縁膜の幅(S)が1 μmである配線パターンが繰り返される領域について、触診式段差計を用いて該配線パターン部の端部から150 μm(繰り返しパターンとして15パターン分)を走査し、端部の絶縁膜であるタンタル膜の高さと、端部から100 μmの位置にある絶縁層であるタンタル膜の高さとの差をエロージョン量とした。研磨条件は上述のとおりであるが研磨時間は溝が形成されていない部分の配線形成金属の研磨が完了するまでに要する時間の1.5倍とし、過剰研磨が生じる様に設定した。

20

【0027】

(水溶性樹脂(A)の合成方法)

攪拌機、還流冷却器を備えたフラスコに蒸留水200重量部を仕込み、窒素ガスで置換した後に75 に昇温した。次いで過硫酸アンモニウム2.0部を加えフラスコ内を攪拌しながら、表1に記載した重量部数のビニル単量体と蒸留水200重量部の混合物を2時間かけて連続的に滴下し、さらに同温度で2時間熟成して重合反応を完結させて、水溶性樹脂(A-1)、(A-2)を得た。

【表1】

水溶性樹脂	A-1	A-2
メタクリルアミド	99	90
メタクリル酸	1	10

30

(水溶性樹脂(B)の合成方法)

攪拌機、還流冷却器を備えたフラスコに蒸留水360重量部を仕込み、窒素ガスで置換した後に80 に昇温した。次いで過硫酸アンモニウム2重量部を加えフラスコ内を攪拌しながら、エチルアクリレート65.0重量部、メタクリル酸35.0重量部、蒸留水40.0重量部、ラウリル硫酸アンモニウム0.1重量部からなる乳化物を、該乳化物を攪拌しながら4時間かけて連続的にフラスコ内に滴下し、さらに4時間熟成して重合を完結させた。28%アンモニア水を用いてpHを7に調整して水溶性樹脂(B-1)を得た。

40

(有機粒子の製造方法)

砥粒として有機粒子を含む場合について、有機粒子の合成方法を説明する。

50

攪拌機、還流冷却器を備えたフラスコに蒸留水 392.5 重量部とアミド基を有する水溶性樹脂 (A) 1507.4 重量部を仕込み、窒素ガスで置換した後に 80 に昇温した。次いで過硫酸アンモニウムを 2 重量部加えフラスコ内を攪拌しながら、スチレン 40.0 重量部、アクリロニトリル 30.0 重量部、メタクリル酸 30.0 重量部、蒸留水 40.0 重量部、ラウリル硫酸アンモニウム 0.1 重量部からなる乳化物を攪拌しながら 4 時間かけて連続的にフラスコ内に滴下し、さらに同温度で 4 時間熟成して重合を完結させ、有機粒子 (C-1) を得た。

【0028】

(研磨用スラリーの調製)

(実施例 1~9、比較例 1~3)

水溶性樹脂 (A) と扶桑化学工業株式会社製のコロイダルシリカ銘柄名 PL-1 とを固形物換算で 10 重量% 含有するスラリーに、アンモニアを用いて pH をそれぞれ表 2 に記載した pH に調整した錯形成剤を滴下混合して、1 mol/l のアンモニア水を用いて再度 pH を調整した後、蒸留水で濃度を調整した。有機粒子を併用した実施例 4 ではコロイダルシリカの添加量のうちその 1/3 を有機粒子に置き換えた。研磨性能を評価する直前に酸化剤、防食剤、消泡剤を添加して本発明の研磨用スラリーとした。酸化剤には過酸化水素を、防食剤にはベンゾトリアゾール単独及び水溶性樹脂 B-1、和光純薬工業株式会社製のポリアクリル酸を併用した。消泡剤はサンプロコ株式会社製 SN デフォーマ 477 を研磨用スラリー全量に対して 0.2 重量% を加えた。

得られた研磨用スラリーの組成を表 2 に、それぞれの研磨用スラリーの研磨性能を表 3 に示す。

10

20

【表 2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
水溶性樹脂(A) 含有量(%)	A-1 0.5	A-2 3.0	A-1 3.0	A-1 3.0	A-1 3.0	A-1 3.0
粒子 含有量(%)	コロイダルシリカ 3.0	コロイダルシリカ 3.0	コロイダルシリカ 3.0	コロイダルシリカ 2.0	コロイダルシリカ 3.0	コロイダルシリカ 3.0
	—	—	—	C-1 1.0	—	—
過酸化水素(%)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
錯形成剤 含有量(%)	シュウ酸 1.0	シュウ酸 1.0	シュウ酸 1.0	シュウ酸 1.0	シュウ酸 1.0	シュウ酸 1.0
防食剤 含有量(%)	ヘンゾ トリアゾール 0.02	ヘンゾ トリアゾール 0.02	ヘンゾ トリアゾール 0.02	ヘンゾ トリアゾール 0.02	ヘンゾ トリアゾール 0.02	ヘンゾ トリアゾール 0.02
	—	—	—	—	ホリアクリル 酸 0.2	B-1 0.2
pH	8.5	7.0	7.3	8.0	8.0	7.0

10

20

	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3
水溶性樹脂(A) 含有量(%)	A-1 3.0	A-1 3.0	A-1 3.0	—	—	—
粒子 含有量(%)	コロイダルシリカ 3.0	コロイダルシリカ 3.0	コロイダルシリカ 3.0	コロイダルシリカ 3.0	コロイダルシリカ 3.0	コロイダルシリカ 5.0
	—	—	—	—	—	—
過酸化水素(%)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
錯形成剤 含有量(%)	グリシン 1.0	リンゴ酸 1.0	グリコール酸 1.0	シュウ酸 1.0	シュウ酸 1.0	シュウ酸 1.0
防食剤 含有量(%)	ヘンゾ トリアゾール 0.02	ヘンゾ トリアゾール 0.02	ヘンゾ トリアゾール 0.02	ヘンゾ トリアゾール 0.02	ヘンゾ トリアゾール 0.02	ヘンゾ トリアゾール 0.02
	—	—	—	ホリアクリル 酸 0.2	B-1 0.2	—
pH	7.3	7.3	7.3	8.0	7.0	7.0

30

40

50

10

20

30

【表 3】

	研磨速度 nm/min.	ディッシング nm	エロージョン nm
実施例1	380	60	8.0
実施例2	430	90	10.0
実施例3	510	80	10.0
実施例4	540	100	9.5
実施例5	490	70	8.5
実施例6	290	110	6.5
実施例7	240	100	6.5
実施例8	310	120	8.0
実施例9	200	90	9.0
比較例1	160	235	19.0
比較例2	180	110	21.0
比較例3	640	190	16.0

10

20

30

40

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本発明のクリア性を評価するために用いる被研磨物の断面構造を示す模式図である。

【図2】研磨装置の概要を示す模式図である。

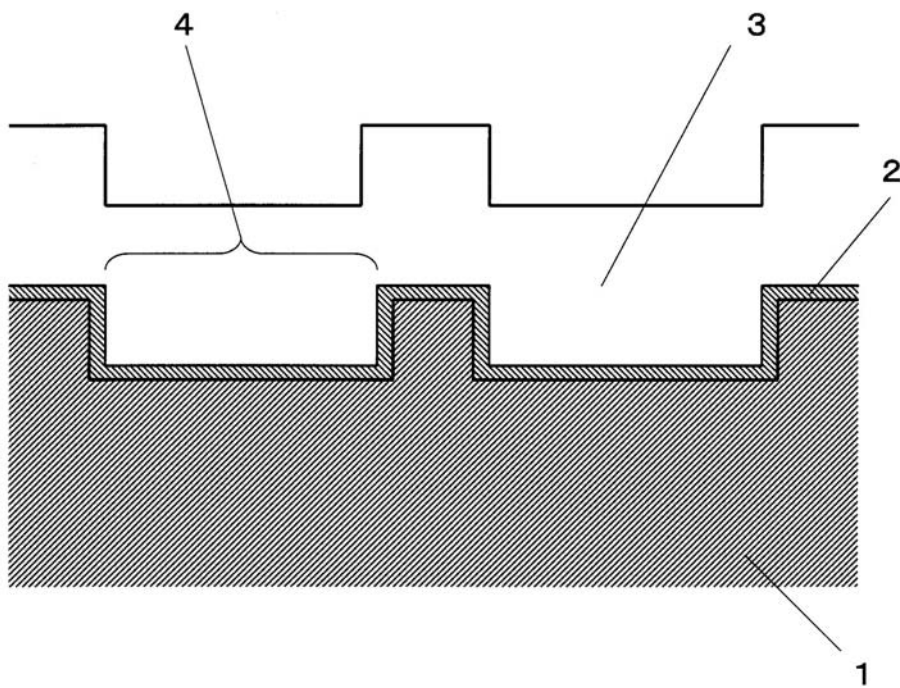
【符号の説明】

50

【 0 0 3 0 】

- 1 半導体ウェハ下地層
- 2 バリヤメタル層
- 3 金属配線層
- 4 金属配線形成部
- 2 1 ターンテーブル
- 2 2 研磨布
- 2 3 供給管
- 2 4 支持軸
- 2 5 基盤ホルダ
- 2 6 半導体ウェハ
- 2 7 研磨用スラリー

【 図 1 】





【 図 2 】

