

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4756814号  
(P4756814)

(45) 発行日 平成23年8月24日 (2011. 8. 24)

(24) 登録日 平成23年6月10日 (2011. 6. 10)

(51) Int. Cl.	F I		
HO 1 L 21/304 (2006. 01)	HO 1 L	21/304	6 2 2 C
B 2 4 B 37/00 (2006. 01)	HO 1 L	21/304	6 2 2 D
CO 9 K 3/14 (2006. 01)	B 2 4 B	37/00	H
	CO 9 K	3/14	5 5 O Z

請求項の数 10 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2002-368510 (P2002-368510)	(73) 特許権者	591024111
(22) 出願日	平成14年12月19日 (2002. 12. 19)		株式会社ハイニックスセミコンダクター
(65) 公開番号	特開2003-218067 (P2003-218067A)		HYNIX SEMICONDUCTOR
(43) 公開日	平成15年7月31日 (2003. 7. 31)		INC.
審査請求日	平成17年9月12日 (2005. 9. 12)		大韓民国京畿道利川市夫鉢邑牙美里山136-1
(31) 優先権主張番号	2001-88302		San 136-1, Ami-Ri, Bubaal-Eup, Ichon-Shi, Kyoungki-Do, Korea
(32) 優先日	平成13年12月29日 (2001. 12. 29)	(74) 代理人	100090033
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		弁理士 荒船 博司
前置審査		(74) 代理人	100093045
			弁理士 荒船 良男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ルテニウムCMP用溶液及びこれらを利用するルテニウムパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学的機械的研磨に用いるCMP用溶液であって、  
研磨剤を含まず、

0.01 ~ 1.0 M濃度の硝酸水溶液内に硝酸セリウムアンモニウム  $[(NH_4)_2Ce(NO_3)_6]$  が 0.01 ~ 5 Mの濃度になるように含まれたことを特徴とするルテニウムCMP用溶液。

【請求項 2】

前記硝酸水溶液は、濃度が 0.01 ~ 5 Mであることを特徴とする請求項 1 に記載のルテニウムCMP用溶液。

【請求項 3】

半導体基板上にルテニウムパターンを形成するルテニウムパターン形成方法であって、  
(a) 半導体基板上にコンタクトホールを備えた層間絶縁膜を形成する段階、  
(b) 前記層間絶縁膜上部にRu層を形成する段階、及び  
(c) 前記層間絶縁膜をエッチング停止膜に、請求項 1 に記載のルテニウムCMP用溶液を用いて前記Ru層の全面に対しRuCMP工程を行う段階を含むことを特徴とするルテニウムパターン形成方法。

【請求項 4】

前記(c)段階のあと、層間絶縁膜用スラリーを利用して前記結果物の全面に弱い研磨工程を行う段階をさらに含むことを特徴とする請求項 3 に記載のルテニウムパターン形成

方法。

【請求項 5】

前記層間絶縁膜は、酸化膜であることを特徴とする請求項 3 に記載のルテニウムパターン形成方法。

【請求項 6】

前記ルテニウムパターンは、下部電極パターンであることを特徴とする請求項 3 に記載のルテニウムパターン形成方法。

【請求項 7】

半導体基板上にルテニウムパターンを形成するルテニウムパターン形成方法であって、  
 ( a ) 半導体基板上にコンタクトホールを備えた層間絶縁膜パターンを形成する段階、  
 ( b ) 前記層間絶縁膜パターン上に金属接着層を形成する段階、  
 ( c ) 前記金属接着層上部に R u 層を形成する段階、  
 ( d ) 前記金属接着層が露出するまで R u 層の全面に対し、請求項 1 に記載のルテニウム C M P 用溶液を用いて R u C M P 工程を行う段階、  
 ( e ) 前記結果物の全面に対し、層間絶縁膜が露出するまで金属用スラリーを利用して前記金属接着層を研磨する C M P 工程を行う段階、及び  
 ( f ) 前記結果物の全面に対し、層間絶縁膜用スラリーを利用して弱い研磨工程を行う段階をさらに含むことを特徴とするルテニウムパターン形成方法。

10

【請求項 8】

前記層間絶縁膜は、酸化膜であることを特徴とする請求項 7 に記載のルテニウムパターン形成方法。

20

【請求項 9】

前記ルテニウムパターンは、下部電極パターンであることを特徴とする請求項 7 に記載のルテニウムパターン形成方法。

【請求項 10】

前記金属接着層は、チタニウム或いは窒化チタンであることを特徴とする請求項 7 に記載のルテニウムパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

30

本発明は、ルテニウム (Ruthenium: 以下、「R u」と記す) に対する化学的機械的研磨 (Chemical Mechanical Planarization: 以下、「C M P」と記す) に用いる C M P 用溶液及びこれを利用したルテニウムパターン形成方法に関し、より詳しくは金属キャパシタ (capacitor) の下部電極に用いる R u の研磨速度及び研磨特性を向上させる硝酸水溶液及び酸化剤を含む C M P 用溶液及びこれを利用したルテニウムパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

最近、D R A M 素子内で金属層 - 誘電膜 (insulating film) - 金属層キャパシタ (capacitor) の製造時に下部電極物質で形成されて用いられている R u は、化学的及び機械的に非常に安定した貴金属 (noble metal) 物質でありながら、高性能半導体素子を製造するのに必須の物質である。

40

しかし、R u は化学的反応性が低いため、研磨を行う場合適切に用いることができるスラリーがないので、タングステン用スラリーやアルミニウム用スラリーのような金属用スラリーを用いた。

【0003】

前記金属用スラリーはシリコン基板上に形成された各種の金属層を平坦化するために利用する薬品であるが、一般的に過酸化水素  $H_2O_2$  又は  $F e (N O_3)_2$  のような酸化剤とアルミナ  $A l_2O_3$  又は酸化マンガン  $M n O_2$  等のような研磨剤 (abrasive) を含む p H 2 ~ 4 ほどの強酸溶液であり、C M P 特性を向上させるため界面活性剤 (surfactant) 及び分散剤

50

等を少量さらに添加することもある。

このような金属用スラリーを利用してR u層を研磨する場合R uは研磨速度が非常に小さいため、R uを平坦化するためには高い研磨圧力下で長時間研磨しなければならない欠点がある。

【0004】

前記のような場合、層間絶縁膜に対するR u層の付着力(adhesion)が非常に低いため、R u層が層間絶縁膜から離脱する現象が発生し、層間絶縁膜と隣接したR u層では激しいディッシング(dishing)現象とエロージョン(erosion)現象が発生する。

それだけでなく、長時間のR u層研磨工程で前記金属スラリー内に含まれていた研磨剤が下部の層間絶縁膜に激しいスクラッチ(scratch)を発生させ、研磨工程後もスラリー滓のような不純物が残存して素子の特性を大きく低下させることもある。

10

【0005】

従来の場合、貴金属を研磨するため、強い塩基性溶液内に研磨剤とハロゲンを含むスラリーを導入したことがある。(例えば、特許文献1)

【0006】

【特許文献1】

米国特許第6290736号明細書(第7頁、第2図)

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献1の場合にはおおよそpH10以上の塩基性水溶液である水酸化ナトリウム水溶液にBr、I又はCl等のハロゲン元素及びアルミナ、セリウム(CeO<sub>2</sub>)及びシリコン(SiO<sub>2</sub>)等の研磨剤を含むスラリーを用いてPtのような貴金属を研磨することができることは記載しているが、R uを研磨するスラリーに対しては具体的に開示したところがない。

20

【0008】

本発明の課題は低い圧力下でもR u層の研磨速度は向上されながら、R u層のディッシング現象及び層間絶縁膜のスクラッチ現象を減少させる、CMP用溶液、R u CMP用溶液を提供すること、及び前記CMP用溶液、R u CMP用溶液を利用したルテニウムパターン形成方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

請求項1に記載の発明は、化学的機械的研磨に用いるルテニウムCMP用溶液であって、研磨剤を含まず、0.01~10M濃度の硝酸水溶液内に硝酸セリウムアンモニウム[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]が0.01~5Mの濃度になるように含まれたことを特徴とする。

30

【0012】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のルテニウムCMP用溶液であって、前記硝酸水溶液は、濃度が0.01~5Mであることを特徴とする。

【0018】

請求項3に記載の発明は、半導体基板上にルテニウムパターンを形成するルテニウムパターン形成方法であって、(a)半導体基板上にコンタクトホールを備えた層間絶縁膜を形成する段階、(b)前記層間絶縁膜上部にR u層を形成する段階、及び(c)前記層間絶縁膜をエッチング停止膜に、請求項1に記載のルテニウムCMP用溶液を用いて前記R u層の全面に対しR u CMP工程を行う段階を含むことを特徴とする。

40

【0019】

請求項4に記載の発明は、請求項3に記載のルテニウムパターン形成方法であって、前記(c)段階のあと、層間絶縁膜用スラリーを利用して前記結果物の全面に弱い研磨工程を行う段階をさらに含むことを特徴とする。

【0020】

請求項5に記載の発明は、請求項3に記載のルテニウムパターン形成方法であって、前

50

記層間絶縁膜は、酸化膜であることを特徴とする。

【0021】

請求項6に記載の発明は、請求項3に記載のルテニウムパターン形成方法であって、前記ルテニウムパターンは、下部電極パターンであることを特徴とする。

【0022】

請求項7に記載の発明は、半導体基板上にルテニウムパターンを形成するルテニウムパターン形成方法であって、(a)半導体基板上にコンタクトホールを備えた層間絶縁膜パターンを形成する段階、(b)前記層間絶縁膜パターン上に金属接着層を形成する段階、(c)前記金属接着層上部にRu層を形成する段階、(d)前記金属接着層が露出するまでRu層の全面に対し、請求項1に記載のルテニウムCMP用溶液を用いてRuCMP工程を行う段階、(e)前記結果物の全面に対し、層間絶縁膜が露出するまで金属用スラリーを利用して前記金属接着層を研磨するCMP工程を行う段階、及び(f)前記結果物の全面に対し、層間絶縁膜用スラリーを利用して弱い研磨工程を行う段階をさらに含むことを特徴とする。

10

【0023】

請求項8に記載の発明は、請求項7に記載のルテニウムパターン形成方法であって、前記層間絶縁膜は、酸化膜であることを特徴とする。

【0024】

請求項9に記載の発明は、請求項7に記載のルテニウムパターン形成方法であって、前記ルテニウムパターンは、下部電極パターンであることを特徴とする。

20

請求項10に記載の発明は、請求項7に記載のルテニウムパターン形成方法であって、前記金属接着層は、チタニウム或いは窒化チタンであることを特徴とする。

【0027】

【発明の実施の形態】

本発明では、硝酸水溶液に酸化剤を添加したルテニウムCMP用溶液を提供する。

前記ルテニウムCMP用溶液は硝酸水溶液の濃度が0.01M以下になると、酸化剤に用いられる硝酸セリウムアンモニウム(Ceric Ammonium Nitrate:  $[(NH_4)_2Ce(NO_3)_6]$ )が安定して酸化剤に作用することができない。したがって、前記硝酸水溶液の濃度は0.01~10M、好ましくは0.01~5Mであり、pHは1~5、好ましくは1~3である。

30

【0028】

さらに、前記酸化剤はRu原子から電子を取り出してRuを酸化させる物質で硝酸セリウムアンモニウムを用い、前記硝酸水溶液内に濃度0.01~10M、好ましくは0.01~5Mに含まれるのが好ましい。

このとき、前記酸化剤は硝酸水溶液でなるCMP用溶液のpHが1~5、好ましくはpH1~3の範囲を外れないよう添加するのが好ましい。

【0029】

このように、本発明に係るRuCMP用溶液は硝酸水溶液と酸化剤によりRuの表面を酸化させて物理的、化学的物性の変化をもたらす、その結果、Ruの原子間結合力及び緻密度が減少して表面の腐食速度及び溶解速度が増加し、同一の圧力下で研磨速度が増加するため研磨が容易になる。

40

【0030】

なお、前記本発明に係るRuCMP用溶液は従来のCMP用スラリー等とは別に、研磨剤を含んでいないため層間絶縁膜に発生するスクラッチ現象が減少する。

【0031】

さらに、本発明に係るRuCMP用溶液の製造方法は次の通りである。

0.01~10M濃度の硝酸水溶液を製造した後、攪拌しながら硝酸セリウムアンモニウムを前記硝酸水溶液内に0.01~10M濃度になるよう添加する。前記結果物が完全に混合されて安定化するまで約30分間さらに攪拌し、本発明に係るRuCMP用溶液を製造する。

50

## 【0032】

さらに、前記のように製造したRu CMP用溶液で

- (a) 半導体基板上にコンタクトホールを備えた層間絶縁膜パターンを形成する段階、
- (b) 前記層間絶縁膜パターン上にRu層を形成する段階、及び
- (c) 本発明に係るRu CMP用溶液を用い、前記Ru層の全面に対してRu CMP工程を行う段階を含むルテニウムパターン形成方法を提供する。

このとき、前記(c)段階のあと、層間絶縁膜用スラリーを利用して前記結果物の全面に対し弱い研磨(touch polishing)工程を行う段階をさらに含むことができる。

## 【0033】

前記工程をより詳しく説明すると、前記Ru CMP工程でRu層が形成された半導体素子をCMP装置の回転テーブルに形成された研磨パッドに加圧接触した後、本発明に係るRu CMP溶液を供給してRu層を研磨する。

このとき、CMP研磨工程条件はRuの研磨速度と層間絶縁膜の研磨特性を考慮し研磨圧力1~3psi、回転型装置の場合テーブル回転数10~80rpm及び線形式装置の場合、テーブル移動速度100~600fpmで行う。

その後、前記Ru層と層間絶縁膜の研磨選択比の差で発生するディッシング(dishing)現象を防ぐための緩衝作用(buffering step)の1つとして、層間絶縁膜が露出する時点で層間絶縁膜用スラリーを利用した弱い研磨(touch polishing)工程を行う。

## 【0034】

前記CMP工程で用いられる研磨パッドは研磨される(application)層、即ち、Ru層の研磨特性に従い異なる性質のパッドを用いるが、例えば、研磨される層の均一度(uniformity)を高めるときはソフト(soft)パッド、平面化度(planarity)を高めるときはハード(hard)パッドを用い、二種類が全て積層された(stack)パッド、又は前記2つのパッドを共に用いることもある。

## 【0035】

さらに、本発明ではRu間の接着性を増加させるため、前記(a)段階後、(b)段階前に層間絶縁膜の全面にチタニウムTi或いは窒化チタンTiN等の金属接着層(adhesion layer)をさらに形成することができる(図1参照)。

## 【0036】

前記金属接着層を利用したルテニウムパターン形成過程は、下記のように

- (a) 半導体基板上にコンタクトホールを備えた層間絶縁膜パターンを形成する段階、
- (b) 前記層間絶縁膜パターン上に金属接着層を形成する段階、
- (c) 前記金属接着層上部にRu層を形成する段階、
- (d) 前記金属接着層が露出するまでRu層の全面に対し、本発明に係るRu CMP用溶液を用いてRu CMP工程を行う段階、
- (e) 前記結果物の全面に対し、層間絶縁膜が露出するまで金属用スラリーを利用して前記金属接着層を研磨するCMP工程を行う段階、及び
- (f) 前記結果物の全面に対し、層間絶縁膜用スラリーを利用して弱い研磨工程を行う段階をさらに含む。

このとき、前記層間絶縁膜は酸化膜を利用して形成するのが好ましく、前記ルテニウムパターンは下部電極パターンに用いるのが好ましい。

## 【0037】

前記工程をより詳しく説明すると、前記1次CMP工程でRu層が形成された半導体素子を、CMP装置の回転テーブルに形成された研磨パッドに加圧して接触した後、本発明に係るRu CMP溶液を供給してRuを研磨する。

このとき、CMP研磨工程条件は前述のように、研磨速度と層間絶縁膜の研磨特性を考慮して研磨圧力1~3psi、回転型装置の場合テーブル回転数10~80rpm、及び線形式装置の場合テーブル移動速度100~600fpmで行う。

## 【0038】

その後、前記金属用CMPスラリーを利用して金属接着層を研磨する(図2参照)。

10

20

30

40

50

そして、前記金属接着層と層間絶縁膜の研磨選択比の差で発生するディッシング現象を防ぐため、緩衝作用の1つとして、層間絶縁膜が露出する時点で層間絶縁膜用スラリーを利用した弱い研磨工程を行う(図3参照)。

このとき、前記金属用CMPスラリーと層間絶縁膜用CMPスラリーは一般的なものを用いる。

【0039】

【発明の効果】

上述のように、本発明の硝酸水溶液に硝酸セリウムアンモニウムを添加したRu CMP用溶液、及びこれを利用した研磨工程は低い圧力でRu層の研磨速度は向上させ、Ru層のディッシング現象を減少させるだけでなく従来の金属用スラリーと別に研磨剤を含んでいないので、研磨時に発生する層間絶縁膜のスクラッチ現象を減少させて半導体工程上の段差除去及び素子分離(isolation)工程に対する技術進歩をもたらすことができる。

【図面の簡単な説明】

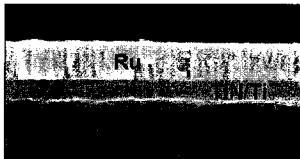
【図1】本発明に係るRu CMP用溶液を利用したCMP前に、ルテニウム層が形成されている金属パターンの断面写真である。

【図2】本発明に係るRu CMP用溶液を利用したルテニウムCMP後の金属パターンの表面写真である。

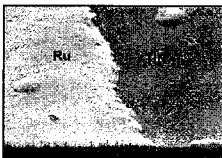
【図3】本発明に係るRu CMP用溶液を利用したCMPのあと、ルテニウム層が除去された金属パターンの断面写真である。

10

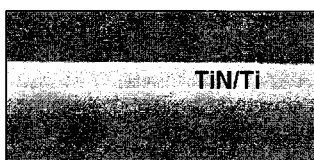
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 李 宇鎮

大韓民国京畿道利川市大月面巳洞里 4 4 1 - 1 現代電子社員アパート 1 0 7 - 7 0 3

審査官 馬場 進吾

(56)参考文献 国際公開第 0 1 / 0 2 0 6 4 7 ( W O , A 2 )

国際公開第 0 1 / 0 7 8 1 1 6 ( W O , A 2 )

特開 2 0 0 1 - 1 1 5 1 4 4 ( J P , A )

特開 2 0 0 1 - 1 8 5 5 1 5 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L 21/304

B24B 37/00

C09K 3/14