

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3805588号
(P3805588)

(45) 発行日 平成18年8月2日(2006.8.2)

(24) 登録日 平成18年5月19日(2006.5.19)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 L 21/304 (2006.01)	HO 1 L 21/304	6 2 2 A
B 2 4 B 37/00 (2006.01)	HO 1 L 21/304	6 2 2 X
C 2 3 F 1/18 (2006.01)	B 2 4 B 37/00	H
HO 1 L 21/3205 (2006.01)	C 2 3 F 1/18	
HO 1 L 23/52 (2006.01)	HO 1 L 21/88	K
請求項の数 13 (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平11-368640	(73) 特許権者	000005108
(22) 出願日	平成11年12月27日(1999.12.27)		株式会社日立製作所
(65) 公開番号	特開2001-185515(P2001-185515A)		東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
(43) 公開日	平成13年7月6日(2001.7.6)	(74) 代理人	110000350
審査請求日	平成15年10月3日(2003.10.3)		特許業務法人 日東国際特許事務所
		(74) 代理人	100068504
			弁理士 小川 勝男
		(74) 代理人	100086656
			弁理士 田中 恭助
		(72) 発明者	近藤 誠一
			東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
			株式会社 日立製作所 中央研究所内
		(72) 発明者	藤森 正成
			埼玉県比企郡鳩山町赤沼2520番地
			株式会社 日立製作所 基礎研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

半導体基板表面の凹凸を有する絶縁膜上に形成されたバリア金属からなる第1金属膜と、上記第1金属膜の表面に形成されたCu又はCuを主成分とする合金もしくはCu化合物からなる第2金属膜とを研磨して凸部分の前記第1金属膜と第2金属膜を除去して凹部分に前記第1金属膜と第2金属膜を埋め込む半導体装置の製造方法において、前記第2金属膜表面を酸化する酸化性物質と、前記酸化した第2金属膜表面の第2金属酸化膜をリン酸により水溶化して金属イオン化することにより前記凸部の第2金属膜を研磨するとともに、保護膜形成剤により保護膜を前記凹凸を有する前記第2金属表面に形成することにより凸部を選択的に研磨し、凹部は研磨を抑制しながら前記第2金属膜表面を平坦化する砥粒フリーの第1研磨液による第1研磨工程と、その後、上記第1研磨液に砥粒を加えてなる第2研磨液を用いて上記第1金属膜を研磨する第2研磨工程よりなることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】

前記酸化性物質は過酸化水素であり、前記リン酸はオルトリン酸又は亜リン酸であり、上記保護膜形成剤はベンゾトリアゾールであることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】

前記酸化性物質は過酸化水素であり、前記リン酸はオルトリン酸又は亜リン酸であり、上記保護膜形成剤はカルボキシル基を有するポリマーであることを特徴とする請求項1記載

の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】

前記酸化性物質は過酸化水素であり、前記リン酸はオルトリン酸又は亜リン酸であり、上記保護膜形成剤はポリアクリル酸、又はポリアクリル酸アンモニウム塩、又はポリアクリル酸アミン塩、もしくはそれらの架橋物であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】

半導体領域の上部に開口部を有する絶縁膜を形成し、前記絶縁膜上及び上記開口部内にバリア金属からなる第 1 金属膜と Cu 又は Cu を主成分とする合金もしくは Cu 化合物からなる第 2 金属膜とを堆積させて上記開口部内を上記堆積金属膜で充填し、前記第 2 金属膜表面を酸化する酸化性物質と、前記酸化した第 2 金属膜表面の第 2 金属酸化膜をリン酸により水溶化して金属イオン化することにより前記絶縁膜上の第 2 金属膜を研磨するとともに、保護膜形成剤により、保護膜を前記第 2 金属表面に形成することにより前記絶縁膜上の第 2 金属膜を選択的に研磨し、前記開口部内は研磨を抑制しながら前記第 2 金属膜表面を研磨する砥粒フリーの第 1 研磨液を用いた第 1 研磨工程によって、上記絶縁膜上の上記第 2 金属膜を除去して上記第 1 金属膜表面及び上記開口部内の上記第 2 金属膜表面を露出させる工程と、その後、砥粒を含む第 2 研磨液を用いて上記絶縁膜上に露出した上記第 1 金属膜を第 2 研磨工程によって除去する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

10

【請求項 6】

上記第 2 研磨液の上記砥粒を除いた組成は上記第 1 研磨液と同じであることを特徴とする請求項 5 記載の半導体装置の製造方法。

20

【請求項 7】

上記第 2 研磨液は上記第 1 研磨液よりも保護膜形成剤の含有量が多くされていることを特徴とする請求項 5 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】

半導体領域の上部に開口部を有する絶縁膜を形成し、前記絶縁膜上及び上記開口部内にバリア金属からなる第 1 金属膜と Cu 又は Cu を主成分とする合金もしくは Cu 化合物からなる第 2 金属膜とを堆積させて上記開口部内を上記堆積金属膜で充填し、前記第 2 金属膜表面を酸化する過酸化水素と、リン酸により前記第 2 金属酸化膜を水溶化して金属イオン化することにより前記絶縁膜上の第 2 金属膜を研磨するとともに、ベンゾトリアゾールと、ポリアクリル酸又はその塩又はその架橋物とを含む保護膜形成剤により、保護膜を前記第 2 金属表面に形成することにより前記絶縁膜上の第 2 金属膜を選択的に研磨し、前記開口部内は研磨を抑制しながら前記第 2 金属膜表面を研磨する砥粒フリーの第 1 研磨液を用いた化学機械研磨によって上記絶縁膜上の上記第 2 金属膜を除去して上記第 1 金属膜表面及び上記開口部内の上記第 2 金属膜表面を露出させ、その後、砥粒を含む第 2 研磨液を用いて上記絶縁膜上に露出した上記第 1 金属膜を化学機械研磨によって除去することを特徴とする半導体装置の製造方法。

30

【請求項 9】

上記第 2 研磨液の上記砥粒を除いた組成は上記第 1 研磨液と同じであることを特徴とする請求項 8 記載の半導体装置の製造方法。

40

【請求項 10】

上記第 2 研磨液は上記第 1 研磨液よりもベンゾトリアゾール、或いはポリアクリル酸又はその塩又はその架橋物の含有量が多くされていることを特徴とする請求項 8 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】

半導体基板表面の凹凸を有する絶縁膜上に形成されたバリア金属からなる第 1 金属膜と、上記第 1 金属膜の表面に形成された Cu 又は Cu を主成分とする合金もしくは Cu 化合物からなる第 2 金属膜とを研磨して凸部分の前記第 1 金属膜と第 2 金属膜を除去して凹部分に前記第 1 金属膜と第 2 金属膜を埋め込む半導体装置の製造方法において、前記第 2 金属膜

50

表面を酸化する酸化性物質と、前記酸化した第2金属膜表面の第2金属酸化膜をリン酸により水溶化して金属イオン化することにより前記凸部の第2金属膜を研磨するとともに、保護膜形成剤により保護膜を前記凹凸を有する前記第2金属表面に形成することにより凸部を選択的に研磨し、凹部は研磨を抑制しながら前記第2金属膜表面を平坦化する砥粒フリーの第1研磨液による研磨工程と、その後、ドライエッチング法によって上記第1金属膜を除去する第2工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項12】

半導体領域の上部に設けられた第1配線層上に上記第1配線層に達する溝を有する絶縁層を形成し、上記絶縁層の上部及び上記溝内にバリア金属からなる第1金属膜とCu又はCuを主成分とする合金もしくはCu化合物からなる第2金属膜との積層膜を上記溝内を充填するように堆積させて、前記第2金属膜表面を酸化する酸化性物質と、前記酸化した第2金属膜表面の第2金属酸化膜をリン酸により水溶化して金属イオン化することにより前記凸部の第2金属膜を研磨するとともに、保護膜形成剤により保護膜を前記凹凸を有する前記第2金属表面に形成することにより凸部を選択的に研磨し、凹部は研磨を抑制しながら前記第2金属膜表面を平坦化する砥粒フリーの第1研磨液による研磨工程と、その後、砥粒を含む第2研磨液を用いて上記絶縁膜上に露出した上記第1金属膜を化学機械研磨によって除去する工程によって上記絶縁層上の上記第2金属膜及び第1金属膜を除去して上記溝内に埋め込まれた上記第2金属膜を露出させ、上記露出した第2金属膜の表面を還元性雰囲気プラズマで処理し、しかる後、上記第2金属膜の上部に第2配線層を被着させることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項13】

前記酸化性物質は過酸化水素であり、前記リン酸はオルトリン酸又は垂リン酸であり、上記保護膜形成剤はベンゾトリアゾール及び又はカルボキシル基を有するポリマーであることを特徴とする請求項11又は12記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は金属膜の研磨技術に関し、特に半導体装置等の電子回路装置の多層配線形成に使用される研磨方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体集積回路装置（以下LSIと記す）の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨法（以下CMP（Chemical Mechanical Polishing）と記す）もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許No. 4944836に開示されている。

【0003】

また、最近LSIの高速性能化を達成するために、配線材料を従来のアルミニウム（Al）合金から低抵抗の銅（Cu）合金を利用しようとするのが試みられている。しかし、Cu合金はAl合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。

【0004】

そこで、溝加工の施された絶縁膜上にCu合金薄膜を堆積し、溝内に埋め込まれた部分以外のCu合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、所謂ダマシン（damascene）法が主に採用されている。

【0005】

この技術は、例えば特開平2-278822号公報に開示されており、Cu合金薄膜と絶縁膜の間には接着性向上とCu拡散バリアの目的から、数10nm程度の厚さの窒化チタン（TiN）膜やタンタル（Ta）膜もしくは窒化タンタル（Ta₂N₅）膜等のバリア金属膜を挿入することが一般的となっている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

従来、配線に用いられるCu合金等の金属膜のCMPに用いられる研磨液は、研磨砥粒と酸化性物質（酸化剤と呼ぶこともある）を主成分とするものが一般的である。

【 0 0 0 7 】

酸化性物質の酸化作用で金属膜表面を酸化し乍ら、研磨砥粒によってその酸化物を機械的に除去するのが基本的なCMPのメカニズムである。これに関しては、株式会社サイエンスフォーラム発行、柏木正弘編集「CMPのサイエンス」1997年8月20日発行の第299頁に開示されている。

【 0 0 0 8 】

研磨砥粒としては、数10～数100nmの粒子径を持つアルミナ砥粒やシリカ砥粒が知られているが、一般に市販されているメタルCMP用の砥粒の多くは前者である。

10

【 0 0 0 9 】

酸化性物質としては、過酸化水素（ H_2O_2 ）、硝酸第二鉄（ $Fe(NO_3)_3$ ）、過ヨウ素酸カリウム（ KIO_3 ）が一般に用いられており、これらは例えば、上記の「CMPのサイエンス」の第299頁から第300頁に開示されている。これらの中でも過酸化水素が金属イオンを含まないことから、最近では頻繁に用いられるようになってきた。

【 0 0 1 0 】

しかしながら、従来のメタルCMP用の研磨砥粒を主成分として含む研磨液を用いて埋め込み配線やプラグを形成する場合、以下の（1）～（7）に挙げる問題があった。

【 0 0 1 1 】

即ち、（1）ディッシング（dishing、配線部材の凹み）やエロージョン（絶縁膜部の削れ）の発生、（2）スクラッチ（研磨傷）の発生、（3）はがれの発生、（4）CMP後洗浄による砥粒除去の必要性、（5）高い研磨剤コスト、（6）研磨剤供給装置、廃液処理設備に係わる高いコスト、（7）CMP装置からのクリーンルーム内における発塵である。

20

【 0 0 1 2 】

上記の問題点は研磨砥粒を含む研磨剤によってCMPを行うことが原因となっている。しかし、従来のCMPの方法では、研磨砥粒は酸化剤によって形成された酸化層を速やかに除去すべく機械的除去効果を生じさせるために必要であり、研磨砥粒を加えないと実用的な研磨速度に達しなかった。

30

【 0 0 1 3 】

これに対して、本願出願人は砥粒を含まない研磨液によって金属膜を研磨して埋め込み配線構造を形成する方法を研究し、その技術の特開平11 135466号公報に開示した。それによれば、酸化性物質と、酸化物を水溶性化する物質と水と、必要であれば防食性物質を含む研磨液を用いて、金属膜表面に機械的な摩擦をかけることにより埋め込み金属配線を形成することができる。例えば、過酸化水素水とクエン酸とベンゾトリアゾール（以下、BTAと略す。）を含む砥粒フリー研磨液でCu配線を形成する方法がその一例である。

【 0 0 1 4 】

【 発明が解決しようとする課題 】

上記の砥粒フリー研磨液を用いると前述の（1）～（7）の問題は解決されるが、通常の研磨条件におけるCu等の金属の研磨速度が80～150nm/分であった。300g/cm²以上の高い研磨荷重をかけても研磨速度が飽和して200nm/分を超えず、スループットをこれ以上向上させることができないという問題があった。市販のアルミナ研磨液の場合は高い研磨荷重をかけることにより200～400nm/分の研磨速度まで達するが、この場合はスクラッチやはがれ等の問題点がより深刻になった。

40

【 0 0 1 5 】

一方、これまでに本発明に係る公報がいくつか公開されている。その一つとして特開平7 94455号公報にCu用の砥粒含有研磨液の一つとしてリン酸水溶液が開示されている（上記公報の実施例4）。濃度3%のリン酸を含む砥粒含有研磨液を用いることに

50

より絶縁膜に対するCuの研磨速度比を14.5まで増加することができる」と記載されている(上記公報の図5; Cuが100%の場合)。

【0016】

しかし、我々の実験では、砥粒とリン酸水溶液の組み合わせだけでは実用的な研磨条件(研磨荷重500g/cm²以下、定盤回転数90rpm以下)において、50nm/分以上の研磨速度は得られず、砥粒を取り除くと20nm/分以下の研磨速度であった。従って、この砥粒含有研磨液は研磨速度比は高いものの、十分高いスループットで精度の高い(例えば、エロージョンの発生がない)研磨を行うことはできなかった。

【0017】

これに対し、本発明で開示する研磨液の研磨速度は500nm/分以上の高いものであり、上記公報の研磨液と比較すると1桁以上優れたものである。 10

【0018】

また、特開平10 265766号公報に開示されているタングステンCMP用の砥粒含有研磨液においても、リン酸もしくは有機酸を安定剤として用いているが、この場合の安定剤とは研磨液中に添加する触媒(硝酸第2鉄)と酸化剤(過酸化水素)の反応を抑制する薬剤である。

【0019】

我々の実験によると、この研磨液のCuのエッチング速度は100nm/分以上であり、Cu膜を研磨することは可能であるが、Cu配線はエッチングによって消滅してしまった。即ち、この研磨液はCuのCMPには適用できないものであった。この公報から、砥粒 20
を含まない研磨液にリン酸を添加してCuの研磨速度を増加させるという本発明の考え方は予測できないものである。

【0020】

特開平11 21546号公報にはCuのCMP用研磨液が開示されている。研磨液は研磨砥粒と酸化剤(例えば尿素 過酸化水素水)と錯生成剤(例えばシュウ酸アンモニウム)と膜生成剤(BTA)と界面活性剤から構成されるものである。

【0021】

同公報の[0025]欄及び[0034]欄に、チタンやタンタルのようなバリア層の研磨速度を促進するためにもしくはこの研磨液のpHを調整するために、硫酸、リン酸、硝酸等の無機酸を加えることが記載されている。ここで記載されている界面活性剤は研磨砥粒の 30
沈降、凝集、分解を抑制するためのものであり、我々の実験では、この公報に記載された研磨液から研磨砥粒を除去した研磨液ではCu膜を研磨することは実質的に困難であった。即ち、この研磨液は砥粒によるCu酸化物の機械的除去作用を必須作用とした研磨液である。この公報から、砥粒を含まない研磨液に界面活性剤や増粘剤を添加するという発明は予測できないものである。

【0022】

遊離砥粒を用いない研磨液は、特開昭52 21222号公報にカメラ部品等の銅装飾品の化学研磨液として開示されている。研磨液は界面活性剤と過酸化水素と硫酸とリン酸から構成されたものであり、砥粒が付着したエメリー(emery)研磨紙で銅表面を研磨して光沢を出すことを目的としている。この界面活性剤は研磨面の濡れ性を向上することにより 40
光沢を出す効果があるが、我々の実験によればこの研磨液のエッチング速度は1000nm/分以上であり、本発明の数100nmレベルの埋め込みCu配線を形成するための研磨液としては用いることができないものである。

【0023】

本発明の研磨液のCuのエッチング速度は10nm/分以下であることが必要である。その理由を以下に説明する。本発明の研磨液を適用する半導体装置の配線層の厚さは通常300nm~1000nmである。研磨時間が数分であることを考慮すると、例えば100nm程度のエッチング速度を有する研磨液を適用した場合、配線部分のCuが数100nmの深さまでエッチングされる可能性がある。すなわち、ディシングが数100nmに達する可能性がある。ディシング量を数10nm以下に抑制するためには、研磨液のエッチ 50

ング速度を10nm以下にしなければならない。さらに、オーバー研磨時間を考慮すると1nm/分以下であることが望ましい。

【0024】

特開昭55 47382号公報、及び特開平6 57455号公報には砥粒を含まない研磨液が開示されている。前者はAl製機械加工品のバリ取り等に用いる化学研磨液で、酸（リン酸を含む）と芳香族Alキレート剤から構成され、必要に応じて界面活性剤と過酸化水素を添加したものである。後者は黄銅のメッキ前処理用の化学研磨液であり、過酸化水素とオキシキノリンと錯化剤と界面活性剤から構成され、必要に応じてリン酸や硫酸を添加して光沢や梨地の調節を行う研磨液である。界面活性剤は濡れ性を向上するためと、気泡発生によるミストを防止するために添加している。いずれの化学研磨液のエッチング速度も100nm/分以上であり、これらはエッチング作用によって研磨する（摩擦をかけない）研磨液である。従って、本発明の埋め込みCu配線を形成するための研磨液としては用いることができないものである。又、本発明の対象としているLSIの埋め込み配線用の研磨液はナノメートルレベルで平坦性を出す必要があり、これら公報に記載された研磨液の光沢レベル以上に要求される平坦性（光沢）のレベルが高いものである。

10

【0025】

本発明はかかる点を鑑みてなされたものであり、埋め込み金属配線やビア等のプラグを形成する研磨工程において、上記(1)～(7)の問題点を改善する新しい研磨方法を提供するものである。

【0026】

更に具体的には、Cu、Cuを主成分とする合金、Cu化合物等の金属に対するエッチング速度が10nm/分以下であり、研磨速度の高速化（500nm/分以上）を実現することのできる改良された研磨方法や半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

20

【0027】

【課題を解決するための手段】

本願において開示される発明のうち、代表的なものの概要を簡単に説明すれば以下の通りである。

【0028】

即ち、本発明の一つはCu又はCuを主成分とする合金もしくはCu化合物からなる金属膜を、酸化性物質と、リン酸と、保護膜形成剤とを含む研磨液を用いた化学機械研磨によって除去するものである。

30

【0029】

リン酸(phosphoric acid)は酸化性物質によって酸化された金属膜表面の酸化物を効率良く水溶性化する働きがある。リン酸としてはオルトリン酸(orthophosphoric acid、H3PO4)が代表的なものであり、本発明では特に断らない限りオルトリン酸をリン酸と称する。

【0030】

オルトリン酸以外にも、亜リン酸（ホスホン酸、phosphorous acid、H2PHO3）、次亜リン酸（ホスフィン酸、hypophosphorous acid、HPH2O2）、メタリン酸(metaphosphoric acid、HPO3)や、ポリリン酸（polyphosphoric acid、例えば二リン酸（ピロリン酸、pyrophosphoric acid））、もしくはリン酸基を含む物質が挙げられる。

40

【0031】

これらの中で、オルトリン酸と亜リン酸が最も研磨速度を高める効果がある。また、オルトリン酸は化学的安定性に優れ、価格が最も安いという利点がある。

【0032】

亜リン酸や次亜リン酸はオルトリン酸と比較して、研磨液の有害性が低いという利点がある。オルトリン酸と亜リン酸は次亜リン酸やメタリン酸と比較して刺激性が低いという利点がある。亜リン酸はオルトリン酸と比較して研磨面の荒れが発生しにくいという利点がある。

【0033】

金属膜の過剰な酸化やエッチングを抑制する物質としては保護膜形成剤が有効である。こ

50

のための保護膜形成剤としては、研磨液に添加することにより研磨する金属のエッチング速度を低減する効果があるものであれば良く、配線加工後に生じるディッシング (dishing) を抑制することができる。

【0034】

本発明の研磨液に保護膜形成剤を添加する前の金属膜に対するエッチング速度は50nm/分を超えるものである。即ち、本質的に腐食性の高い研磨液である。この研磨液に保護膜形成剤を添加することにより防食効果が得られ、本発明のCMP用の研磨液として用いることができるようになる。具体的には10nm/分以下のエッチング速度になるように添加することが望ましい。

【0035】

保護膜形成剤としてはCuやCu合金に対するBTA (benzotriazole)が代表的なものである。他に実用上使えるものとしては、トリルトリアゾール (tolyltriazole、以下TTAと記す)、BTAカルボン酸 (BTA carboxylic acid、以下BTA-COOHと記す)等のBTAの誘導体やキナルジン酸 (quinaldinic acid)もある。その内でも、BTAが最も安価であり、水への溶解度が高い (室温において純水への溶解度が2重量%)という利点がある。

【0036】

保護膜形成剤の研磨液中における溶解度を上げるためにアルコールを添加することは非常に有効である。研磨液の温度が0℃近くまで低下した場合や添加物を加えた場合は、保護膜形成剤の研磨液への溶解度は純水への溶解度よりも下回り、結晶化して研磨液中で析出することがあるため、室温における純水への溶解度の2倍以上にしておくことが必要である。例えば、BTAを保護膜形成剤として使う場合、メタノール (methanol)を1%程度研磨液に添加することによりBTAの溶解度は2倍以上に上がる。エタノール (ethanol)やイソプロピルアルコール (isopropyl alcohol)でも同様の効果がある。

【0037】

これ以外の保護膜形成剤としては、界面活性剤や増粘剤が挙げられ、これらのポリマーがCMP中に研磨液と金属の界面に吸着して、ポリマーの保護膜を形成することによりエッチングを抑制する効果がある。上記のBTAのようにCuに選択的に吸着しないため、汎用性がある。

【0038】

これらのポリマーの中ではカルボキシル基を含むものが金属の研磨速度を向上する目的から望ましい。例えば、ポリアクリル酸 (polyacrylic acid)、ポリメタクリル酸 (polymethacrylic acid)、及びこれらのアンモニウム塩 (ammonium salt)、トリエタノールアミン塩 (triethanolamine salt)、モノエタノールアミン塩、トリエチルアミン塩 (triethylamine salt)、ジイソプロパノールアミン塩 (diisopropanolamine salt)等が挙げられる。

【0039】

また、分子量の高いポリマーの保護膜形成効果はさらに高く、特に増粘作用の高い架橋型ポリマー (bridged bond type polymer)は研磨速度をさらに増加する効果がある。例えば、架橋型ポリアクリル酸及びその塩である。

【0040】

界面活性剤の中には殺菌、防かび作用のあるポリマーもあるが、これも研磨特性を高める効果とともに、研磨液使用前の保管液中や廃液中でかびやバクテリアが発生する問題を防ぐことができる。例えば塩化セチルピリジニウム (セチルピリジニウムクロライド, cetylpyridinium chloride)がこの例である。

【0041】

保護膜形成剤は、2種類の物質を混合して用いることにより研磨速度を個々に用いた場合よりも増加させることが可能である。例えば、防食剤と界面活性剤、防食剤と増粘剤がその例であり、BTAとポリアクリル酸アンモニウム塩、BTAと架橋型ポリアクリル酸アンモニウム塩、BTAと塩化セチルピリジニウムの組み合わせがその具体例である。

【0042】

10

20

30

40

50

なお、界面活性剤を添加した場合の泡立ちを防止するために、消泡剤を更に添加することができる。

【0043】

必要に応じて、上記の研磨液に有機酸(organic acid)もしくはその塩を添加することもできる。有機酸はリン酸と同様、研磨する金属をイオン(例えば Cu^{2+} イオン)化する際に、効率良く水溶性化する作用があり、リン酸系の酸のみの場合よりも研磨のウエハ内均一性を向上する効果と、研磨面の表面荒れを防止する効果がある。

【0044】

有機酸の中でも水酸基やカルボキシル基を含むヒドロキシ酸(hydroxy acid)、カルボン酸(carboxylic acid)、ヒドロキシカルボン酸は研磨速度を高める効果が高い。

10

【0045】

例えば、クエン酸(citric acid)、リンゴ酸(malic acid)、マロン酸(malonic acid)、コハク酸(succinic acid)、酒石酸(tartaric acid)、フタル酸(phthalic acid)、マレイン酸(maleic acid)、フマル酸(fumaric acid)、乳酸(lactic acid)、ピメリン酸(pimelic acid)、アジピン酸(adipic acid)、グルタル酸(glutaric acid)、シュウ酸(oxalic acid)、サリチル酸(salicylic acid)、グリコール酸(glycollic acid)、トリカルバリル酸(tricarballic acid)、安息香酸(benzoic acid)、ギ酸(formic acid)、酢酸(acetic acid)、プロピオン酸(propionic acid)、酪酸(butyric acid)、吉草酸(valeric acid)などの有機酸及びそれらの塩が挙げられる。その他にEDTA(etylenediaminetetraacetic acid)等のキレート剤(chelating agent)も用いることができる。

20

【0046】

塩は溶解度を高める効果があり、金属成分を含まないもの、例えばアンモニウム塩、もしくは半導体素子に悪影響を及ぼさない元素(例えばアルミニウム等)を含むものが望ましい。また、これらの薬剤は複数を組み合わせて用いても良い。

【0047】

上記の酸のうち、マロン酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、グリコール酸、トリカルバリル酸、乳酸が高研磨速度、低エッチング速度の観点から、本発明の研磨液に添加する有機酸として望ましい。

【0048】

上記の酸のうち、クエン酸、リンゴ酸、マロン酸、酒石酸は食品添加物としても一般に使用されており、毒性が低く、廃液としての害も低く、臭いもなく、水への溶解度も高いため本発明の研磨液に使用する有機酸として特に望ましい。

30

【0049】

酸化性物質は研磨する金属膜の表面を酸化させる作用がある物質である。過酸化水素が金属成分を含まないことから最も適している。また、硝酸、硝酸第二鉄、過ヨウ素酸カリウムも十分な酸化力があり、金属成分が障害にならない場合には用いることができる。これらの酸化性物質は複数を組み合わせて用いても良い。

【0050】

研磨砥粒に関しては、アルミナ砥粒やシリカ砥粒が本発明の研磨液に含まれていると研磨速度をさらに増加する効果が期待できる。但し、上に記載した問題点(1)~(7)が発生するため、このような問題点が障害にならない場合には適用できる。砥粒含有量の目安としては、次のように、各種の目的に応じて異なる。ディッシングとエロージョンを抑制する目的は、上記の研磨砥粒の濃度を0.05重量%以下にすることにより達成される。

40

【0051】

SiO_2 等の絶縁膜表面に発生するスクラッチを低減する目的は、上記の研磨砥粒の濃度を0.5重量%未満にすることにより達成される。

【0052】

金属膜表面に発生するスクラッチを低減する目的は、上記の研磨砥粒の濃度を0.1重量%以下にすることにより達成される。

【0053】

50

はがれを低減する目的は、上記の研磨砥粒の濃度を0.3重量%以下にすることによって達成される。

【0054】

洗浄性を向上する目的は、上記の研磨砥粒の濃度を0.01重量%以下にすることによって達成される。

【0055】

研磨液のコストを低減する目的は、上記の研磨砥粒の濃度を0.001重量%以下にすることによって達成される。

【0056】

研磨剤供給装置、廃液処理設備のコスト問題を解決する目的は、上記の研磨砥粒の濃度を0.0001重量%以下にすることによって達成される。 10

【0057】

クリーンルーム内の発塵を抑制する目的は、上記の研磨砥粒を添加しないことによって達成される。

【0058】

上記の種々の目的に応じた微量の砥粒含有量以下の研磨液をもって「砥粒フリー研磨液」を定義すべきであるが、本願発明ではデイスティング、エロージョン及びスクラッチの抑制が主の狙いであるので、この目的を考慮して特段のことが無い限りシリカ砥粒或いはアルミナ等の砥粒が全く含まれていない研磨液又は0.05重量%以下しか含まれていない研磨液を「実質的に砥粒を含有しない研磨液」或いは「砥粒フリーの研磨液」ということに 20

【0059】

埋め込みCu配線又はビア等のプラグを形成する場合、Cuの研磨(第1ステップ)では砥粒を実質的に含まない砥粒フリーの研磨液を用い、その後バリア金属の研磨(第2ステップ)では砥粒を含む研磨液に切り替える二つのステップ研磨を行うことにより、上記の問題点の特に(1)、(2)、(5)、(6)を大きく改善することができる。

【0060】

この場合、バリア金属膜を高速で研磨でき、かつ下地の窪みによるCu膜やバリア金属膜の研磨残り等のトラブルを回避できる利点がある。

【0061】

研磨液の供給方法としては、Cu用研磨定盤とバリア金属用研磨定盤のそれぞれに個別に供給する方法もあるが、一つの同じ組成の砥粒フリー研磨液をCu用研磨定盤とバリア金属用研磨定盤の両方に供給し、さらに砥粒分散液をバリア金属用研磨定盤に追加して供給する方法が便利である。このように砥粒の有無以外は同じ組成の研磨液を使用する場合は、研磨液の保管がしやすくなるだけでなく液の性質や性能の管理が簡単になる。 30

【0062】

また、研磨砥粒が埋め込まれた研磨パッドを用いたり、砥石を用いることも可能である。このことにより研磨廃液内の砥粒成分を低減することができ、(6)の廃液処理の問題解決が容易になる。砥石を用いる場合はCuの研磨から行っても平坦性が向上する利点があり、上記の(1)の問題を解決する。 40

【0063】

上記の2ステップで研磨する場合、第一ステップと第二ステップで研磨液の組成を変えることができる。最も効果があるのは、第二ステップでCuの研磨速度を下げることにより、エロージョンやデイスティングを積極的に抑制することである。このためには研磨液中の保護膜形成剤の濃度を第二ステップで増加して、バリア金属膜の研磨速度をCuの研磨速度に対して相対的に増加させることである。例えば、BTA及び又はポリマーの添加濃度を高くすることにより、バリア金属/Cu選択比を2倍以上に高めることができる。研磨液中に添加しなくても、研磨液と同時に、例えば高濃度(1%程度)のBTA水を同時に研磨定盤上に流すことにより同様の効果が得られる。

【0064】

上記の2ステップ研磨を行う代わりに、ドライエッチング法を組み合わせた配線形成方法もある。すなわち、第一ステップをCuの砥粒フリーCMP、第二ステップを研磨液を用いないドライエッチング法によるバリア金属膜の除去とすることにより、完全砥粒フリープロセスとすることが可能となる。これによって、上記の(1)~(7)の問題を解決する。

【0065】

バリア金属のドライエッチング法に用いるガスとしては六フッ化硫黄(SF₆)が最も適している。SF₆はプラズマ解離により多くのFラジカルを生成するので、TiNやTa₂Nを選択的に除去するのに有利であり、かつCuとの反応性が低いためである。Cuとバリア金属のエッチング選択比は3以上であることが望ましい。さらにこのドライエッチングプロセスのマージンを広げるためにはこの選択比が5以上であることがなお望ましい。

10

【0066】

なお、研磨する金属膜としては、Cu、Ti、TiN、Ta、Ta₂N等に適用できる。特に、CuはCuを主成分とする合金もしくはCu化合物の場合も含めて砥粒を実質的に含まない砥粒フリー研磨液を用いた場合の研磨速度が高く、本発明の対象金属として最も適している。Ti及びTiN、Ta及びTa₂Nに関しては砥粒を含まない研磨液を用いた場合の研磨速度はCuほど高くないが、砥粒を含む研磨剤を用いることにより適用可能である。

【0067】

酸化性物質とリン酸と保護膜形成剤から構成された研磨液を用いて、例えばCuのCMPを行うと、まずCu膜表面が保護膜形成剤によって被覆保護される。Cu膜表面の凸部は常に研磨布の機械的摩擦を受けるため、保護膜形成剤によって形成された保護膜は容易に除去される。

20

【0068】

研磨液に晒されたCu膜表面は酸化性物質によって酸化され、表面に薄い酸化層が形成される。

【0069】

次にリン酸が供給されると前記酸化層が水溶液となって溶出して前記酸化層の厚さが減る。酸化層が薄くなった部分は再度酸化性物質に晒されて酸化層の厚が増し、この反応を繰り返してCMPが進行する。

30

【0070】

従って、Cu膜表面の凸部は表面の反応生成物が除去され易く、かつ局所的に加熱されるために反応が促進され、上記の酸化/水溶性化の繰り返し反応は防食性保護膜が形成された凹部よりも速く進行する。すなわち、凸部の研磨速度は速くなり平坦化される。

【0071】

上記保護膜形成剤は金属膜表面に付着して凹部の反応を抑制し、最終的にディッシングの発生を阻止する効果がある。BTA誘導体のように一般的に防食剤として用いられている保護膜形成剤は非常に強固な保護膜をCu膜表面に形成する。また、ポリアクリル酸のような界面活性効果を有するポリマーも研磨液とCu表面との界面にポリマーの膜を形成することにより防食剤としての効果を発揮する。

40

【0072】

保護膜形成剤の研磨液中への添加濃度の目安としては、研磨速度を500nm/分以上に保ち、かつエッチング速度が10nm/分以下であるようにすることが望ましい(速度比が50以上)。さらに、エッチング速度は1nm/分以下(速度比が500以上)であればなお望ましい。それ以上の濃度で添加するとCMP速度が低下することがある。それ以下の濃度で添加するとエッチング速度が高くなり、CMPを行うことはできるがディッシングが発生し易くなる。

【0073】

本発明によればこのような研磨特性の調整が簡単にでき、特に電極配線密度が著しく異なる微細な多層配線を有するLSIや電子回路装置の実現に大きく貢献するものである。

50

【0074】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を図面を用いて具体的に詳細に説明する。

【0075】

(実施例1)

本実施例ではCuのCMPを行うことによってCu配線を形成する方法について説明する。

【0076】

図1の(a)は本発明の実施例において使用するCMP装置の主要部を示す概略断面図である。研磨布2が貼り付けられた定盤1の上部にバックアップパッド5によって半導体ウエハ4を裏返した状態で支持したホルダ3を配置し、定盤1及びホルダ3を回転させてCMPを行う構造になっている。

10

【0077】

CMP中に半導体ウエハ4がはずれないようにホルダ3にはリテーナリング6が設けられている。CMP中における研磨荷重はホルダ3の上部に加える荷重で調節した。標準的な研磨荷重は 220 g/cm^2 、定盤の回転数は 60 rpm 、ホルダの回転数は 20 rpm とした。なお、研磨荷重や回転数はこれに限られるものではない。研磨布2はロデル社製の硬質布IC1000を用いた。必要に応じて研磨布2には溝加工が施されたものを用いても良い。

【0078】

図2はこのCMP装置の主要部を上から見た平面図である。研磨定盤は同一構造のものが2つあり、第一定盤1はCuの研磨用、第二定盤11はバリア金属の研磨用として用いた。いずれの定盤にも図1のように研磨布2が貼り付けられている。両定盤1, 11間を搬送機構12がウエハ4を搬送することによって連続して(2ステップで)研磨することが可能である。なお、簡略化のためホルダ3は図示されていない。13はウエハローダー、14はウエーハアンローダーである。更に、バフ研磨を行うために3つの定盤(図示省略)を有するものであっても良い。

20

【0079】

本発明の研磨液9は図1の定盤1上部に設けられた第1の液体供給口7から研磨布2上に約 200 cc/分 の速度で滴下してCMPを行う。CMPが終了した段階で第1の供給口7を閉じて研磨液9の供給を停止し、第2の液体供給口8から純水を約 3000 cc/分 の速度で供給してリンスを $30\sim60$ 秒間行う。CMPは室温で行う。

30

【0080】

その後、ウエハ4を乾燥しないような状態で保持し、ブラシスクラブ洗浄により研磨液を除去した後、ウエハをリンサードライヤもしくはスピナー等で乾燥させる。

【0081】

まず、配線パターンが形成されていない平坦な半導体ウエハを用いて本発明の研磨液の基礎的な研磨特性を調べた。試料は図1の(b)にその断面図を示すように、平坦なシリコンの半導体基板20上に厚さ 200 nm のシリコン酸化膜23を形成した後、接着層として厚さ 50 nm のTiN膜(バリア金属膜)22と厚さ 2000 nm のCu膜21をスパッタリング法によって真空中で連続成膜したものである。ウエハ4の直径は5インチである。

40

【0082】

本実施例で用いた研磨液は過酸化水素水(市販の30重量% H_2O_2 水溶液)とオルトリン酸(以下、リン酸と略す。)とBTAとメタノールから構成された水溶液であり、アルミナやシリカ等の研磨砥粒を実質的に含まない所謂砥粒フリーの研磨液である。組成は過酸化水素水は30重量%、リン酸は0.2重量%、BTAは0.2重量%、メタノールは1重量%である。このリン酸系砥粒フリー研磨液を用いて、Cu膜21の研磨速度とエッチング速度を測定した。研磨速度及びエッチング速度はCu膜21の電気抵抗値変化から換算して求めた。研磨時間は2分とした。

50

【 0 0 8 3 】

その結果、Cu膜21の研磨速度は550nm/分であった。エッチング速度は1.0nm/分以下に抑制されており、ディッシング発生の問題はないことがわかった。なお、SiO₂膜23の研磨速度は0.1nm/分以下であり、エロージョン発生の問題もないことがわかった。この実験から判るように、前記した特開平11 135466に開示されている従来の有機酸系砥粒フリー研磨液（例えば、過酸化水素水は30重量%、クエン酸は0.15重量%、BTAは0.2重量%）の約5倍の研磨速度が得られていることが理解される。

【 0 0 8 4 】

上記の研磨液にリン酸を加えない研磨液、もしくは過酸化水素水を加えない研磨液ではCu膜21はほとんど研磨されなかった（研磨速度が50nm/分以下）。また、BTAを加えない研磨液ではCu膜21に対し200nm/分程度の研磨速度が得られたが、エッチング速度が100nm/分と非常に高い値となり、埋め込み配線加工用の研磨液としては適さないことがわかった。

【 0 0 8 5 】

次に、Cu膜21を上記研磨によって除去してバリア金属膜22を露出した後、上記の研磨液にシリカ砥粒を1重量%加えた研磨液を用いてバリア金属であるTiNの研磨を行った。上記のCu膜21に対するのと同様の研磨方法により実験した結果、TiN膜22の研磨速度は100nm/分の値が得られた。また、SiO₂膜23の研磨速度は1nm/分以下であった。

【 0 0 8 6 】

なお、この基礎実験ではバリア金属としてTiNを用いたが、Ta及びTa₂Nも研磨時間を変えて同様の方法で実験した結果、TaとTa₂Nの研磨速度はそれぞれ40nm/分、50nm/分の値が得られた。

【 0 0 8 7 】

一方、リン酸の代わりに亜リン酸、次亜リン酸、メタリン酸を用いて研磨液を作製し、上と同様にCuの研磨速度を測定した結果、それぞれ550nm/分、520nm/分、500nm/分であった。いずれもエッチング速度は1.0nm/分以下に抑制されており、ディッシング発生の問題はないことがわかった。

【 0 0 8 8 】

更に、亜リン酸はリン酸と比較して、研磨面の表面荒れを抑制する効果があることが研磨面の顕微鏡観察でわかった。また、いずれの研磨液においてもTiNの研磨速度は100nm/分、TaとTa₂Nの研磨速度はそれぞれ40nm/分及び50nm/分であった。なお、SiO₂の研磨速度は0.1nm/分以下であり、エロージョン発生の問題もないことがわかった。

【 0 0 8 9 】

次に、本発明に関わるリン酸の研磨液を用いて実際に埋め込み配線乃至埋め込みプラグを形成した例を説明する。なお、亜リン酸、次亜リン酸、メタリン酸等の他のリン酸系研磨液でも同様の方法により実施できる。

【 0 0 9 0 】

図3の(a)に試料の研磨前の半導体ウエーハの断面構造の例を示す。不純物ドーブ層や絶縁膜（図示省略）が形成されたシリコン基板25上に厚さ500nmのBPSG膜（ホウ素とリンが添加されたシリコン酸化膜）24と厚さ500nmのシリコン酸化膜23を成膜し、リソグラフィ工程及びドライエッチ工程によって深さ500nmの配線用の溝パターン28をシリコン酸化膜23内に形成した。

【 0 0 9 1 】

その溝28の底面部、側面部及びシリコン酸化膜23の表面上に接着層（バリア金属層）として厚さ50nmのTiN層22を成膜した後に、厚さ800nmのCu薄膜21をスパッタリング法により真空中で連続成膜した。さらに段差被覆性を良くするためにスパッタ装置内で摂氏450度で3分間の真空熱処理を行った。

10

20

30

40

50

【0092】

なお、シリコン基板25の表面部分にはMISFETを構成するソース、ドレイン等の不純物をドーブした半導体領域やゲート絶縁膜やゲート電極が形成されているが、前述したようにここでは簡略化のため図示を省略してある。

【0093】

この試料4を、前述のリン酸系砥粒フリー研磨液を用いて図2の第一定盤1においてCMPを行った。その結果、上方部のCu膜21が研磨によって除去され、図3の(b)にその断面図を(c)に平面図を示すように、ディッシングやエロージョンが約50nm以下の実質的に平坦な表面形状に加工することができた。従来の有機酸系砥粒フリー研磨液と比較して約4分の1の時間で研磨が終了した。はがれや研磨傷は発生しなかった。なお、断面図(b)は平面図(c)でのB-Bラインでの断面を示している。

10

【0094】

引き続き、上記のリン酸系研磨液にシリカ砥粒を1重量%添加した研磨液を用いて、絶縁膜(SiO₂膜)23上に残されたTiN膜22の研磨を図2の第二定盤11にて行った。研磨時間は40秒である。その結果、絶縁膜上のTiN膜22が除去され、図3の(d)に断面図を(e)に平面図を示すように、ディッシングやエロージョンが約50nm以下の実質的にほぼ平坦な表面形状の埋め込み配線層21'に加工することができた。なお、断面図(d)は平面図(e)でのD-Dラインでの断面を示している。

【0095】

一つの定盤でCuとバリア金属の両方の研磨を行うと、研磨パッド2に残留した砥粒によって、砥粒フリー研磨の際にエロージョンが発生した。このことから、砥粒フリーCMP専用の研磨定盤及びパッドを用意しなければならないことがわかった。

20

【0096】

上記の埋め込み配線と同様にして、図4の(a)に断面を示す試料を2ステップでCMPすることによって、図4の(d)に断面図を(e)に平面図を示すように、SiO₂等の絶縁膜によってその周囲が取り囲まれたCuの埋め込みプラグ構造(21')を形成することができた。

【0097】

Cu膜21に対するCMP後のバリア金属が溝内に残存した状態は図3と同様に図4の(b)及び(c)に示した。いずれの段階においてもディッシングやエロージョンは約50nm以下となる形状に加工することができた。はがれや研磨傷は発生しなかった。なお、この例では、プラグを形成する場合のCuの成膜は、孔28内へのCuの埋め込み性を向上させるために電解メッキ法で行った。

30

【0098】

上記のバリア金属の研磨で用いた研磨液のBTA濃度は0.2重量%であり、この濃度はCu研磨に用いた研磨液の濃度と同じである。

【0099】

バリア金属用の研磨液でCuの研磨速度を低減し、ディッシングをさらに抑制するためにはバリア金属用研磨液のBTA濃度を高めることが有効である。例えば、バリア金属を研磨する際にBTAを0.5重量%に増加することにより、Cuの研磨速度は半分程度まで低下する。バリア金属用の研磨液中にこの濃度のBTAを予め添加しておく方法と、定盤11にCu研磨液の供給と同時に例えば1%BTA水を追加供給する方法がある。図2の16はそのような研磨液の組成調整を可能とするための液体供給管である。

40

【0100】

図3の(d)で形成された埋め込みCu配線21'の電気抵抗率を測定した結果、TiN層の部分も含めて1.9マイクロオームセンチメートルの値を得た。また、蛇行配線(配線幅0.3マイクロメートルから3マイクロメートル、長さ40mm)や櫛形配線(配線間隔0.3マイクロメートルから3マイクロメートル、長さ40mm)を用いて導通/絶縁試験を行った結果、ほぼ100%の歩留まりが得られた。

【0101】

50

更に、図5の(a)に断面図を示すように、不純物がドーブされた半導体層45から絶縁層24内の溝に埋め込まれたタングステンからなるプラグ42を有する半導体基板に対して、上記図4で説明したようにCuプラグ21'を形成した。その結果、タングステンプラグ42を通して、正常に導通が得られ、LSIとしての動作も正常であることがわかった。この場合も、最上層を形成する絶縁膜23及びその中に埋め込まれた配線プラグ21'の平坦特性は、前記同様デイスティング及びエロージョンが50nm以下の実質的に平坦な主表面を呈していることを確認した。

【0102】

また、本発明は後で詳細に説明するが、基本的には図5の(b)に示すような多層配線構造体の形成のために極めて有益である。即ち、基板25上の第1絶縁層24の上に第1配線層30を設け、その上に第2絶縁層23を堆積し、この絶縁層23に貫通する溝28を設け、この溝28内部表面及び絶縁膜23の表面にバリア金属膜22及びCu膜21を被着させ、前述したように本発明のCMP技術によって絶縁膜23上の金属21及び22を除去して埋め込み配線又はプラグ21'を形成し、しかる後通常の方法で所定パターンを有する第2層目の配線層33を形成する。この時、第2層目の配線層はスパッタリングや蒸着技術によって絶縁層23の全表面に被着され、それに対して微細なパターンを有するフォトリソグラフィを用いた写真処理或いはドライエッチング技術によって所定の微細なパターンに加工されるが、その際の焦点合わせや位置合わせ等の処理で絶縁膜23及び配線層33の表面の平坦特性は非常に大事であり、本発明が極めて有益に貢献する。

【0103】

なお、図5の(b)のように本発明のCMP技術を用いてCuの埋め込み配線或いはプラグ21を形成した時に、前記した研磨液中の保護膜形成剤等によってCu表面に薄い保護膜が形成されているので、第2の配線層との電気的接続特性を改善するために第2配線層を被着する前にこのCuの表面をアンモニアプラズマ等の還元性雰囲気でのプラズマで処理してその保護膜を除去しておくことは重要である。このプラズマ処理の詳細は本願出願人が先に特許出願した特願平11-226876に記載されている通りであり、ここでは省略する。また、以下の各種適用例でもこのプラズマ処理を施したが詳細な説明は重複を避けるために省略した。

【0104】

更に、図3の埋め込み配線構造と図4の埋め込みプラグ構造の製造プロセスを繰り返すことにより、図6のような積層配線構造を形成することもできた。図6の(b)は平面図であり、(a)はそのA-Aラインでの断面図を示している。31は埋め込みCu配線である。プラグ40の導通歩留まりはほぼ100%の値が得られ、LSIとしての正常な動作も確認した。なお、プラグ40の材料はCuを用いても、タングステンを用いても同様に導通を得ることができた。

【0105】

タングステンの場合は、CVDによる成膜が埋め込み性の観点から有利であり、TiNやTi等の接着金属膜は設けなくとも良い。

【0106】

更に、図7のようなデュアルダマシンによって形成されたプラグ41を形成することもできた。これにより積層配線の工程数を減少させることが可能となった。この方法でもLSIとしての正常な動作を確認した。同図の(b)は平面図を、(a)はそのA-Aラインでの断面図を示している。

【0107】

図6及び図7で形成された多層配線構造体においても、最上層を形成する絶縁膜35及びその中に埋め込まれた配線層21'の平坦特性は、前記同様バリア金属層と共にデイスティング及びエロージョンが50nm以下の実質的に平坦な共通の主表面を呈していることを確認した。

【0108】

図6及び図7の配線形成方法及びプラグ形成方法を用いることにより、配線層が3層以上

10

20

30

40

50

となるLSIの多層配線形成に適用することができた。特に、一つの半導体チップ上に電極配線密度が場所によって大いに異なる多層配線を有するシステムLSIに適用して、その効果を確認した。

【0109】

以下、そのことについて詳細に説明する。

【0110】

図8の(a)は、エロージョンやデイシングを発生させる従来の研磨液乃至研磨方法でCMPを行った場合の配線要部断面図であり、配線部の表面にSiO₂等の絶縁膜23の部分的エッチングによる窪み、即ちエロージョンが発生し、またCu等の金属部21の部分的沈み込みによる窪み、即ちデイシングが発生している。

10

【0111】

それに対し、本発明によれば図8の(b)に示したように、配線部材を埋め込んだ絶縁膜23及びその配線部材にエロージョンやデイシングを50nm以下に抑えた即ち実質的に平坦な表面を実現することができ、これが多層配線の形成に極めて大きな効果をもたらすのである。

【0112】

図9を基に、従来のCMP技術によって多層配線を形成した場合と本発明の研磨液乃至研磨方法を用いたCMPによって多層配線を形成した場合との違いを説明する。なお、図9では簡略化のために、層間絶縁膜内に埋め込まれた金属配線部材乃至プラグを主体に描かれており、それらに接続された複数の多層配線の構成は省略されている。それらの構成は

20

【0113】

図9の(a1)~(a5)は従来の研磨液を用いたCMPによって多層配線を形成した場合の多層配線要部の工程毎の拡大断面図を示す。(a1)における21はCMPによって絶縁膜23の中に埋め込まれたCu等のプラグであり、(a2)のようにその上に所定パターンの第2層目の配線52が設けられ、その上に第3番目の層間絶縁膜53が設けられる。(a3)のように、絶縁膜53内に溝が設けられ、その溝内部を埋めるように絶縁膜53上にCu等の金属膜54が形成される。次いで、(a4)のように、この金属膜54に対して2度目のCMPが施される。しかし、(a1)のCMP工程で発生した窪み(エロージョン乃至デイシング)47の中に金属54が残ってしまうため、それを除去すべく過剰のCMPを継続させて第2層目の埋め込み配線部材乃至プラグ54を形成し、(a5)のように窪み47よりも深さが深くされた窪み48を有する多層配線構造となっている。

30

【0114】

このように従来の研磨液でCMPを行うと、下層で発生したデイシングやエロージョンの影響で上層になるほど研磨残りが発生するという問題があった。図9の(a4)に示した研磨残りを除去するために余分なオーバーCMP時間が上層になるにつれて増加し、さらにそれがデイシングやエロージョンを加速するという問題があった。即ち、この余分なCMPによって図9の(a5)に示したように上層になればなるほどデイシングやエロージョンが増加していた。

40

【0115】

配線層数が3層以上になると研磨残りがさらに増大し、これを完全に除去しようとする密集部の配線自体がエロージョンによって半分以上消滅するという問題が発生する。すなわち、従来の研磨方法ではデイシング及びエロージョンを50nm以下に抑制することは困難であった。また、7層まで作製した場合も当然100nm以下に抑制することは困難であった。

【0116】

一方、図9の(b1)から(b5)は本発明の研磨方法を用いたCMPにより多層配線を形成した場合の同様な工程別の要部断面図であり、(b1)における21はCMPによって第2層目の絶縁膜23の中に埋め込まれたCu等の金属配線部材又はプラグであり、そ

50

れらはその下の第1番目の絶縁層50上の第1配線層51に接続されている。次いで、(b2)のようにその上に所定パターンの第2層目の配線層52が設けられ、その上に第3番目の層間絶縁膜53が設けられる。次に、(b3)のように、第3の絶縁膜53内に溝が設けられ、その溝内部を埋めるように絶縁膜53上にCu等の金属膜54が形成される。次いで、(b4)のように、この金属膜54に対して2度目のCMPが施される。しかる後、(b5)のように、この第3絶縁層53及び第2の配線部材又はプラグ54上に第3の配線層55を設ける。

【0117】

本発明のCMP技術によれば、図9の(b4)に示したように研磨残りは全く発生せず、平坦な第2番目の配線部材又はプラグ54及び第3の絶縁層53の共通主表面を実現できた。従って、図9の(b5)に示したように、この第3の絶縁層上に通常のリソグラフィ技術によって微細なパターン形状の第3の配線層56を設けることが容易にできた。

10

【0118】

同様な工程を繰り返して行い第4層まで金属配線を作製してもディッシング及びエロージョンが50nm以下に抑制することが可能となった。

【0119】

また、図10に示したように第7層まで本発明のCMPを使って金属配線を作製しても最上層のディッシング及びエロージョンを80nm以下に抑制することが可能となった。図10は試作した電子回路装置の要部断面図であり、Dはベースとなる半導体等の基板、P1~P7は絶縁膜内に埋め込まれたCuの金属配線部材乃至プラグ(このようなプラグをビアとも称する)等の配線部材であり、M1~M7はそれら金属配線部材乃至プラグと電氣的に接続された配線層である。

20

【0120】

この図10はシングルダマシンを採用した場合であり、層間絶縁層内に埋設された配線部材又はプラグ形成も含めて14回のCMP(M1~M7、P1~P7)を繰り返して完成させたものである。これをデュアルダマシんで形成した場合でも同様にディッシング及びエロージョンを80nm以下に抑制することができた。

【0121】

この種の多層配線構造体を有する電子回路装置では、その用途にもよって異なるが、大体が第10層目位の配線層から下層部に比べ比較的ラフなパターンで配線が形成されているので、図10に示したように少なくとも上方の第7層目の配線M7をその上に形成する第7番目の埋め込み配線部材又はプラグ及びそれを埋め込む層間絶縁膜P7(即ち、化学機械研磨処理が施されて形成される最上部の絶縁層)が形成する主表面レベルを上記したように平坦にすることが望ましい。本発明では上記したように、その内に埋設された上記配線部材又はプラグがエロージョン80nm以下、ディッシング80nm以下の実質的に平坦な主表面レベルを有している(即ち、起伏又は凹凸の高低差が80nm以下の実質的に平坦な)最上層絶縁膜を得ることができた。しかも、この平坦な共通主表面がほぼ基板の上部の広い領域にまたがって得ることができ、その上の堆積絶縁膜の平坦度も80nm以下にすることができた。

30

【0122】

更に、図11はLSIチップ内におけるメモリアレイ部102とロジック等の周辺回路部101の上に多層配線を形成した場合の要部断面図を示したものである。メモリアレイ部102を構成する半導体基板(チップ)の領域にはDRAM、SRAM、フラッシュメモリ等のように多数の半導体回路素子(図示省略)が周辺回路部101を構成する半導体基板の領域よりもはるかに高密度にその中に集積されており、従って、半導体基板25の表面上部の電極配線が密集しており、周辺回路部と比較して電極配線密度が30%以上の割合で著しく高い。

40

【0123】

従って、メモリアレイ部102と周辺回路部101とでは電極配線密度の疎密差が大きく、従来の研磨方法ではメモリアレイ部102の上部の多層金属配線形成時のオーバーCM

50

P時間が長くなり、図11の(a)に示したようにロジック部101と比較してエロージョン及びディッシングが増大する。これを多層化すると図9の(a1)~(a5)で説明した問題が発生し、3層以上積層すると配線抵抗が大幅に増大するという問題が発生した。

【0124】

この対策方法として、みかけ上の電極配線密度を均等にするために、電氣的にどこにも接続されていないダミー配線や1ミクロンオーダーのダミープラグを予め多数設けその上に堆積した絶縁層や金属膜を研磨することも考えられるが、不要な寄生配線容量が発生する等の心配がある。

【0125】

これに対して、本発明の研磨方法はオーバーCMPに対する耐性が高いため、このような電極配線の疎密差の大きい部分が同一チップ内に共存するLSIであっても、本発明に関わるCMPを繰り返し行なうことによって、図11の(b)に示したようにディッシング及びエロージョンを50nm以下に抑制することができた。特に、このように電極配線密度が極端に大きいメモリマツトをチップ内に内蔵するLSIに本発明を適用することによって、上方の第3層目の積層配線55を上記したように実質的に平坦な(即ち、起伏又は凹凸の高低差が50nm以下の)第3番目のプラグ及び層間絶縁膜53の共通主表面上に形成することができた。また、この平坦な主表面が素子形成密度乃至配線密度の異なる離間した半導体領域にまたがって1枚の半導体ウエーハ上部に形成できたことは、これからの更に大規模なLSIへ展開する上で大いに貢献するものである。

【0126】

また、このように形成された第3層配線の上に更に配線層を積層しても配線抵抗の増大なく平坦な配線層を形成することができる。

【0127】

上記図9乃至11からも判るように、本発明によれば化学機械研磨を多数回(少なくとも3回)繰り返して多層配線構造体を形成しても、エロージョンやディッシングが極めて少ない実質的に平坦な最上層を実現することができる。それにより、LSIや電子回路装置を製造する上で例えば次のような種々の効果を発揮するものである。(1)Cu配線抵抗をLSIの設計規格通りに低い値で作製でき、(2)オーバーCMPをせずともウエーハ面内の配線抵抗のばらつきが減少できる。また、(3)その上の層に対するリソグラフィ工程で光学的焦点合わせもやりやすくなり精度高く加工でき、それにより(4)上部にダマシン配線を形成する場合には研磨残りを防止することができる。(5)無駄なダミー配線やプラグ(ビア)を設ける必要が無い。

【0128】

(実施例2)

本実施例で用いたCu用の砥粒フリー研磨液は過酸化水素水(市販の30% H_2O_2 水溶液)とリン酸とポリアクリル酸アンモニウム塩から構成された水溶液である。組成は、過酸化水素水は30重量%、リン酸は0.2重量%、ポリアクリル酸アンモニウム塩は0.1重量%である。この研磨液を用いて、Cu膜の研磨速度とエッチング速度を測定した。研磨特性の評価は実施例1と同様に行った。バリア金属膜の研磨用には上記の研磨液にシリカ砥粒を1%添加したものをを用いた。

【0129】

その結果、Cuの研磨速度は500nm/分、エッチング速度は1.0nm/分以下に抑制されており、ディッシング発生の問題はないことがわかった。前記した従来の有機酸系砥粒フリー研磨液の約5倍の研磨速度が得られた。なお、 SiO_2 の研磨速度は0.1nm/分以下であり、エロージョン発生の問題もないことがわかった。

【0130】

シリカ砥粒を1%添加した研磨液によるバリアメタルTiNの研磨速度は100nm/分であった。本実施例ではTiNを用いたが、TaとTa₂Nも研磨時間を変えて同様に実施できる。TaとTa₂Nの研磨速度はそれぞれ40nm/分、50nm/分であった。なお、 SiO_2 の研磨速度は1nm/分以下であった。

【0131】

埋め込み配線を形成する試料を、前述の研磨液で2ステップでCMPを行った結果、図3の(d)及び(e)のように、ディッシングやエロージョンが約50nm以下となる形状に加工することができた。従来の有機酸系砥粒フリー研磨液と比較して約5分の1の時間でCu研磨が終了した。はがれや研磨傷も発生しなかった。

【0132】

プラグ構造も図4(d)及び(e)のように、ディッシングやエロージョンが約50nm以下となる形状に加工することができた。

【0133】

形成されたCu配線の電気抵抗率を測定した結果、TiN層の部分も含めて1.9マイクロオームセンチメートルの値を得た。また、蛇行配線(配線幅0.3マイクロメートルから3マイクロメートル、長さ40mm)や櫛形配線(配線間隔0.3マイクロメートルから3マイクロメートル、長さ40mm)を用いて導通/絶縁試験を行った結果、ほぼ100%の歩留まりが得られた。

【0134】

図5、図6及び図7のような積層配線構造を作製することもできた。LSIの動作も正常であることがわかった。又、図10及び図11の(b)のような多層配線を有する電子回路システム及びLSIにも適用した結果、実施例1で説明したのとほぼ同じ効果が得られることも確認した。

【0135】

本実施例2ではポリアクリル酸アンモニウム塩を用いたが、代わりに同じ濃度の塩化セチルピリジニウムを添加することにより、上記の研磨速度を達成し、かつ研磨液保管時や廃液中におけるかび及びバクテリアの発生を防止することができた。

【0136】

さらに、本実施例2で用いたポリアクリル酸アンモニウム塩の分子量は1万程度のものであるが、分子量10万程度のものであることによりCuの研磨速度を20%増加させることが可能であった。又、分子量100万を超える架橋型ポリアクリル酸アンモニウム塩を用いることによりCuの研磨速度を30%増加させることが可能であった。

【0137】

本実施例2で用いた研磨液に、第二の保護膜形成剤としてさらにBTAを0.2重量%添加することによりCuの研磨速度を50%増加させることが可能であった。

【0138】

(実施例3)

本実施例で用いた研磨液は過酸化水素水(市販の30% H_2O_2 水溶液)とリン酸とBTAとメタノールから構成された水溶液である。組成は過酸化水素水は30重量%、リン酸は0.2重量%、BTAは0.2重量%、メタノールは1重量%である。さらに、この研磨液にシリカ砥粒を1%添加したのも用意した。これら2種類の研磨液を用いて、Cu膜の研磨速度とエッチング速度を測定した。研磨特性の評価は実施例1と同様に行った。

【0139】

その結果、シリカ砥粒入りの研磨液のCuの研磨速度は800nm/分であり、エッチング速度は1.0nm/分以下に抑制されており、ディッシング発生の問題はないことがわかった。シリカ砥粒を含まない研磨液のCuの研磨速度は実施例1と同様に550nm/分であった。

【0140】

又、シリカ砥粒入りの研磨液のTiNの研磨速度は100nm/分、シリカ砥粒を含まない研磨液のTiNの研磨速度は20nm/分であった。Taの研磨速度はそれぞれ40nm/分(砥粒有り)、10nm/分(砥粒無し)であり、TaNの研磨速度はそれぞれ50nm/分(砥粒有り)、15nm/分(砥粒無し)の値が得られた。以下の実験では、TiNをバリア金属膜として用いた例を示す。TaとTaNも研磨時間を変えて同様の方法で実施できる。

10

20

30

40

50

【0141】

図3の(a)に示した埋め込みCu配線を形成する試料を、シリカ砥粒入りの研磨液で1ステップで(即ち、Cu膜とTiN膜を続けて図2の第二定盤11で)CMPを行った結果と実施例1と同様に2ステップで研磨した場合でCu配線の加工形状を比較した。1ステップで研磨した場合は図8の(a)のような形状に加工され、50nm以上のエロージョンが発生した。ディシングに関しては50nm以下に抑制されている。一方、2ステップでCMPした試料の同じ配線構造の部分を観察した結果は図8の(b)に示すように実質的に平坦な表面が得られることが判った。砥粒の有無によるエロージョンの大きさの違いが見られる。

【0142】

又、研磨傷を表面欠陥検査装置で調べると、1ステップの場合はウエハ当たり数10~数100個の研磨傷が発生していることがわかった。

【0143】

このような問題があるものの、上記の1ステップCMPは2ステップCMPの場合と比較して、TiNの研磨時間まで含めると約3分の1の時間で研磨が終了したので、スループット向上の観点からはメリットがある。

【0144】

1ステップCMPで形成されたCu配線の電気抵抗率を測定した結果、TiN層の部分も含めて1.9マイクロオームセンチメートルの値を得た(膜厚減少分を考慮)。但し、配線抵抗値は2ステップで得た値と比較して10%程度高い値となった。これはエロージョンが大きかったためと考えられる。また、蛇行配線(配線幅0.3マイクロメートルから3マイクロメートル、長さ40mm)や楕形配線(配線間隔0.3マイクロメートルから3マイクロメートル、長さ40mm)を用いて導通/絶縁試験を行った結果、ほぼ100%の歩留まりが得られた。

【0145】

更に、実施例1と同様に、図5, 6, 7, 10及び11のように積層配線を形成してLSIを試作した結果ほぼ同様な効果が得られ、又LSIの回路動作を調べた結果、正常に動作するこ

とも確認した。

【0146】

(実施例4)

本実施例4では、砥粒フリーの研磨液でCuを研磨した後ドライエッチング法によってバリア金属を除去した完全砥粒フリープロセスについての例を述べる。

【0147】

ドライエッチングにはSF₆(六弗化硫黄)ガスを用いた。ガス流量は25cc/分、処理圧力は5mmTorr、プラズマ用高周波出力は600W、バイアス用高周波出力は0~100Wである。

【0148】

この条件でバリア金属膜とSiO₂膜のエッチング選択比を調べた結果、バイアス電力が高くなるほどエッチング速度が増加するが、バイアス電力を印加しない場合に最も選択比が高くなった。バイアス電力0で、TiN/SiO₂選択比が15、TaN/SiO₂選択比が11であった。

【0149】

TiNやTaNはフラジカルによるエッチング効果が大きいものに対して、SiO₂はフラジカルのみによってはエッチングされにくく、バイアス電力印加によるイオンの加速効果を必要とするために、バイアス電力を印加しない方が選択比が大きくなったものと考えられる。

【0150】

なお、Cuはこの条件では全くエッチングされないことも確認した。

【0151】

ドライエッチング速度はTiNの場合で320nm/分、TaNの場合で240nm/分であった。

【0152】

以下に上記のドライエッチング法を用いてCu配線乃至プラグを形成する方法をより詳細に説明する。バリア金属はTaNを用いた。TiNの場合も全く同様である。

【0153】

図3や図4の(a)に示した試料を用意し、CuのCMPに関しては、他の実施例に記載したリン酸系砥粒フリー研磨液を用いて同様に実施した。その後、ウエハをブラシスクラブ洗浄して乾燥後、ドライエッチング装置にて上記の条件でTaN膜の除去を行った結果、図3の(d)及び(e)のようにディッシングやエロージョンが約50nm以下となる形状に加工することができた。

10

【0154】

また、プラグに関しても図4(d)及び(e)のような平坦構造を形成することができた。この場合、Cuの成膜は埋め込み性を向上させるために公知の電解メッキ法で行った。この場合も、ディッシングやエロージョンは約50nm以下となる形状に加工することができた。はがれや研磨傷は発生しなかった。

【0155】

上の方法で形成されたCu配線の電気抵抗率を測定した結果、TaN層の部分も含めて1.9マイクロオームセンチメートルの値を得た。また、蛇行配線(配線幅0.3マイクロメートルから3マイクロメートル、長さ40mm)や楕形配線(配線間隔0.3マイクロメートルから3マイクロメートル、長さ40mm)を用いて導通/絶縁試験を行った結果、ほぼ100%の歩留まりが得られた。

20

【0156】

又、図5のように不純物ドーブ層45からタングステンプラグ42を通して正常に導通が得られ、LSIの動作も正常であることを確認した。

【0157】

図3の配線構造と図4のプラグ構造の製造プロセスを繰り返し行うことにより図6のような積層配線構造を形成することもできた。プラグの導通歩留まりはほぼ100%の値が得られ、LSIの正常な動作も確認した。

【0158】

なお、プラグの材料はCuを用いても、タングステンを用いても同様に導通を得ることができた。タングステンの場合はCVDによる成膜が埋め込み性の観点から有利であり、接着金属膜は無くても良い。また、この場合はタングステンのCMPを行った。

30

【0159】

さらに、図7のようなデュアルダマシンによって形成されたプラグ41を形成することもできた。これにより積層配線の工程数を減少させることが可能となった。この方法でもLSIの正常な動作を確認した。

【0160】

更に、実施例1と同様に、図5, 6, 7, 10及び11のように積層配線を形成してLSIを試作した結果ほぼ同様な効果が得られ、又LSIの回路動作を調べた結果正常に動作することも確認した。

40

【0161】

(実施例5)

本実施例5で用いた研磨液は過酸化水素水(市販の30% H_2O_2 水溶液)とリン酸とBTAとメタノールとマロン酸から構成された水溶液である。組成は過酸化水素水は30重量%、リン酸は0.2重量%、BTAは0.2重量%、メタノールは1重量%、マロン酸は0.1重量%である。この研磨液を用いて、Cu膜の研磨速度とエッチング速度を測定した。研磨特性の評価は実施例1と同様に行った。

【0162】

その結果、研磨速度は600nm/分であり、エッチング速度は1.0nm/分以下に抑

50

制されており、ディッシング発生の問題はないことがわかった。実施例 1 の研磨液と比較して、研磨速度が 50 nm / 分速く、Cu の研磨面の滑らかさが向上していることが走査電子顕微鏡 (SEM) 観察でわかった。

【0163】

図 3 の (a) に示した埋め込み配線を形成する試料を、前述の研磨液で CMP を行った結果、図 3 の (d) 及び (e) のように、ディッシングやエロージョンが約 50 nm 以下となる形状に加工することができた。従来の有機酸系砥粒フリー研磨液と比較して約 6 分の 1 の時間で研磨が終了した。はがれや研磨傷も発生しなかった。

【0164】

プラグ構造も図 4 の (d) 及び (e) のように、ディッシングやエロージョンが約 50 nm 以下となる形状に加工することができた。 10

【0165】

形成された Cu 配線の電気抵抗率を測定した結果、TiN 層の部分も含めて 1.9 マイクロオームセンチメートルの値を得た。また、蛇行配線 (配線幅 0.3 マイクロメートルから 3 マイクロメートル、長さ 40 mm) や楕形配線 (配線間隔 0.3 マイクロメートルから 3 マイクロメートル、長さ 40 mm) を用いて導通 / 絶縁試験を行った結果、ほぼ 100% の歩留まりが得られた。

【0166】

図 5、図 6 のような積層配線構造を作製することもでき、LSI の動作も正常であることがわかった。 20

【0167】

更に、実施例 1 と同様に、図 5、6、7、10 及び 11 のように積層配線を形成して LSI を試作した結果ほぼ同様な効果が得られ、又 LSI の回路動作を調べた結果、正常に動作することも確認した。

【0168】

【発明の効果】

本発明のリン酸を含む研磨液で CMP を行う方法は、従来の研磨液で CMP を行う方法と比較して、スクラッチやはがれ、ディッシング、エロージョンを抑制し、且つ高い研磨速度で研磨を行うことができる。

【図面の簡単な説明】 30

【図 1】CMP 装置の概略を示す断面図。

【図 2】CMP 装置の概略を示す平面図。

【図 3】CMP 工程を説明するための配線要部の構造図。

【図 4】CMP 工程を説明するための他の配線要部の構造図。

【図 5】CMP によって形成された配線要部の構造図。

【図 6】CMP によって形成された他の配線要部の構造図。

【図 7】CMP によって形成された更に他の配線要部の構造図。

【図 8】本発明の効果を説明するための配線要部の構造図。

【図 9】本発明の他の効果を説明するための配線要部の構造図。

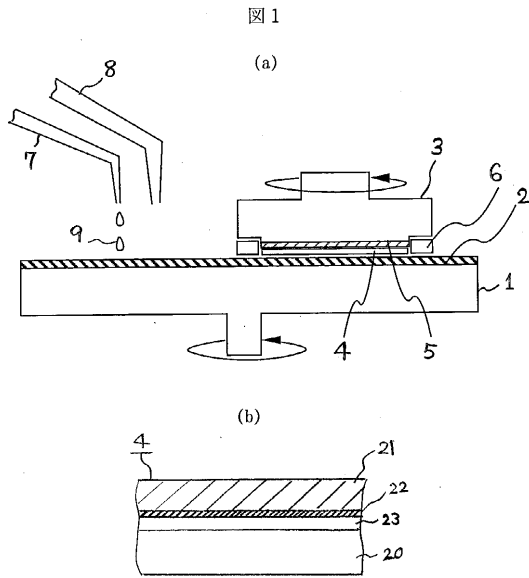
【図 10】本発明による多層配線を有する電子回路装置の要部断面図。 40

【図 11】本発明の更に他の効果を説明するための配線要部の構造図。

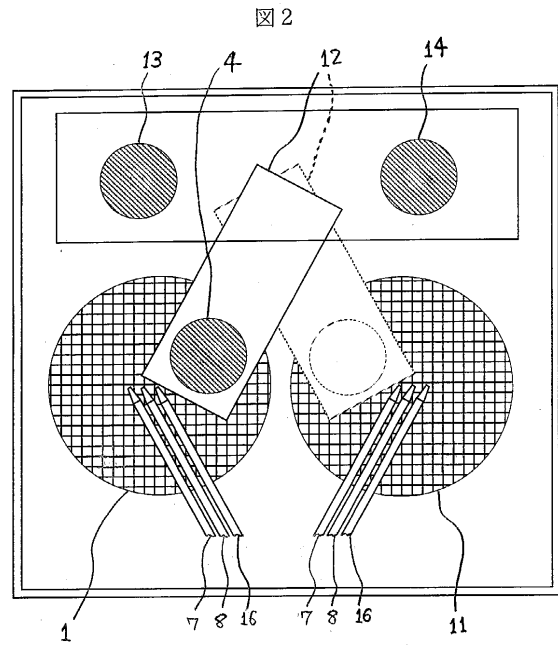
【符号の説明】

21 : Cu 等の金属膜、21' : 絶縁層内に埋め込まれた金属配線部乃至プラグ、22 : バリア金属膜、23 : 1 層目の配線層部分の SiO₂ 膜、24 : BPSG 膜、25 : 不純物ドーブ層や絶縁膜が形成された Si 基板、26 : 金属膜表面の凹部、27 : 金属膜表面の凸部、28 : 絶縁膜に設けられた溝、31...2 層目の Cu 配線、35...2 層目の SiO₂ 膜、39...2 層目のバリア金属膜、40...プラグ、41...デュアルダマシンによって形成されたプラグ、42...タングステン、45...不純物ドーブ層、52...1 層目の配線層と 2 層目の配線層の間の層間絶縁層。

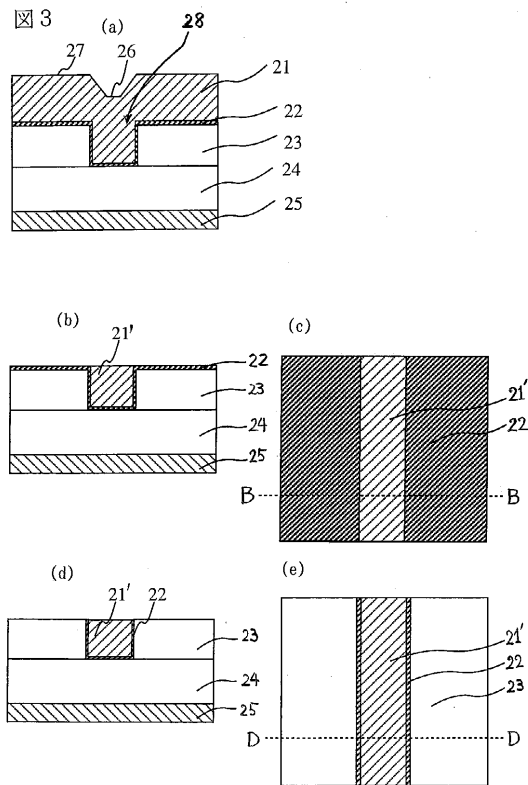
【 図 1 】



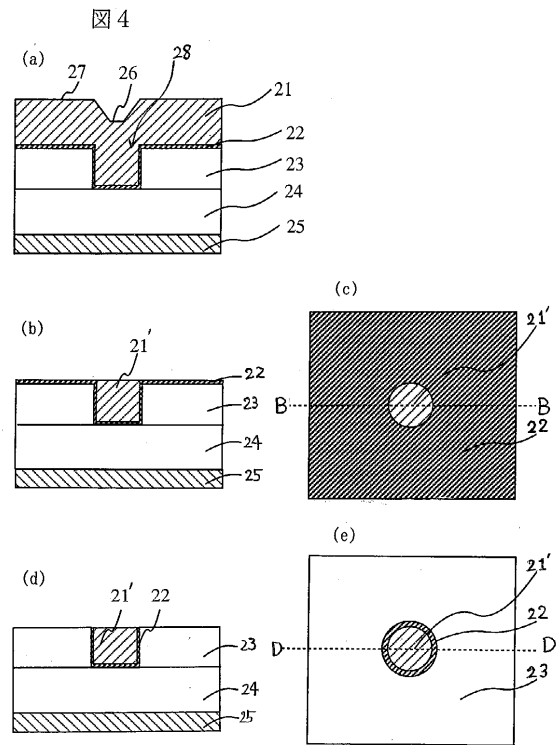
【 図 2 】



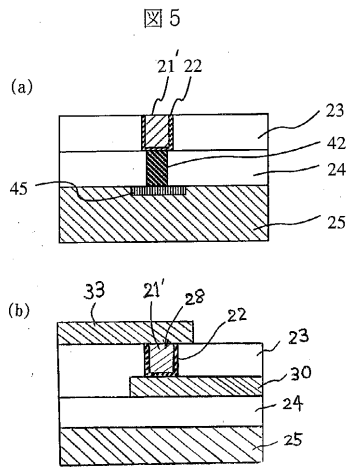
【 図 3 】



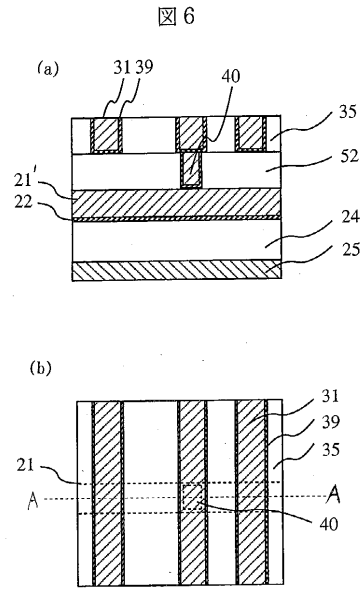
【 図 4 】



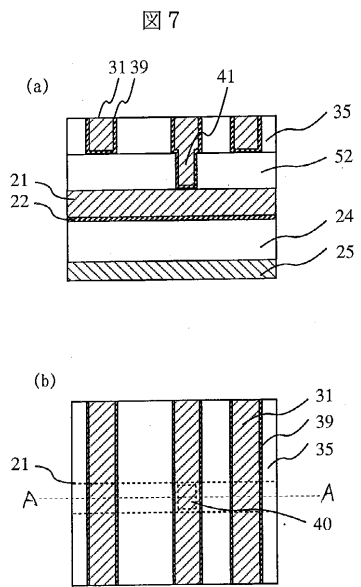
【 図 5 】



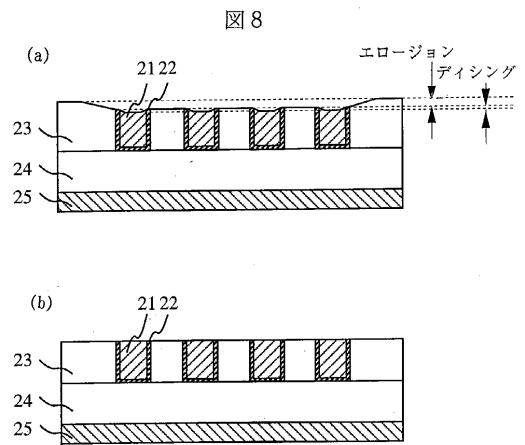
【 図 6 】



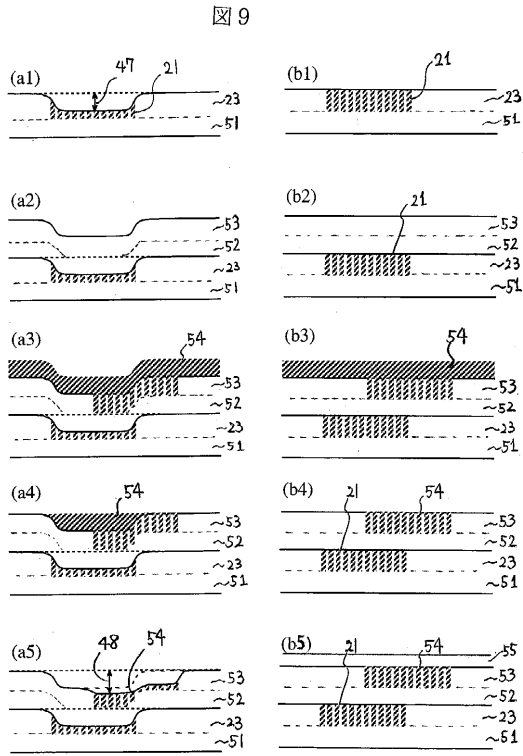
【 図 7 】



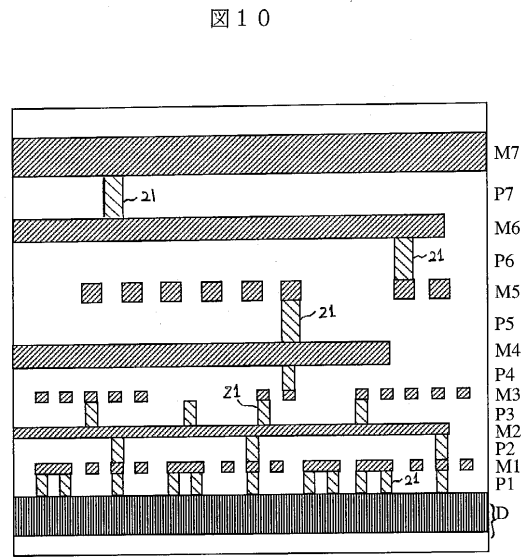
【 図 8 】



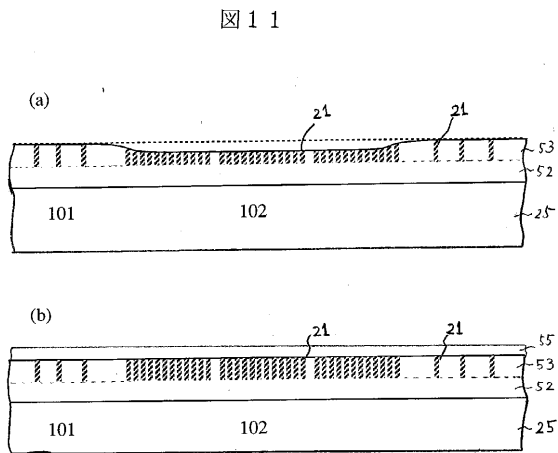
【 図 9 】



【 図 10 】



【 図 11 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/88 M

(72)発明者 佐久間 憲之
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社 日立製作所 中央研究所内

(72)発明者 本間 喜夫
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社 日立製作所 中央研究所内

審査官 小野田 達志

(56)参考文献 特開平11-195628(JP,A)
特開平07-070767(JP,A)
特表2002-519471(JP,A)
特開平07-094455(JP,A)
特開平11-021546(JP,A)
特開2001-144060(JP,A)
特開2001-144062(JP,A)
特開2000-315666(JP,A)
特開2001-053076(JP,A)
特開平10-214834(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/304

B24B 37/00

C23F 1/18

H01L 21/3205

H01L 23/52