

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4641155号  
(P4641155)

(45) 発行日 平成23年3月2日 (2011.3.2)

(24) 登録日 平成22年12月10日 (2010.12.10)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/304 (2006.01)

B 2 4 B 37/00 (2006.01)

C O 9 K 3/14 (2006.01)

H O 1 L 21/304 6 2 2 C

H O 1 L 21/304 6 2 2 D

H O 1 L 21/304 6 2 2 X

B 2 4 B 37/00 H

C O 9 K 3/14 5 5 O D

請求項の数 11 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-166360 (P2004-166360)  
 (22) 出願日 平成16年6月3日 (2004.6.3)  
 (65) 公開番号 特開2005-347579 (P2005-347579A)  
 (43) 公開日 平成17年12月15日 (2005.12.15)  
 審査請求日 平成19年4月13日 (2007.4.13)

(73) 特許権者 000004628  
 株式会社日本触媒  
 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
 (74) 代理人 100073461  
 弁理士 松本 武彦  
 (72) 発明者 山下 毅  
 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
 日本触媒内  
 (72) 発明者 相澤 龍司  
 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
 日本触媒内  
 (72) 発明者 倉本 成史  
 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
 日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学機械研磨用の研磨剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イミノ二酢酸（塩）基を有し、炭素原子数と窒素原子数とが炭素原子数 / 窒素原子数 > 7（ただし、この計算は、イミノ二酢酸塩基を有する場合におけるその塩部分の炭素原子数と窒素原子数は除いてなされること）の関係を満たす水溶性化合物（この化合物は水溶性高分子化合物であっても良い）を 0.1 ~ 30 質量% 含み、半導体中の金属を化学機械研磨する際に用いられる研磨剤である、化学機械研磨用の研磨剤。

【請求項 2】

前記水溶性化合物は、イミノ二酢酸（塩）の NH 基と反応する化合物とイミノ二酢酸（塩）との反応を用いて得られる化合物である、請求項 1 に記載の研磨剤。

【請求項 3】

前記水溶性化合物は、分子量が 2000 未満の化合物である、請求項 1 または 2 に記載の研磨剤。

【請求項 4】

前記水溶性化合物は、分子量が 2000 以上の化合物である、請求項 1 または 2 に記載の研磨剤。

【請求項 5】

前記水溶性化合物として、分子量が 2000 未満の化合物と分子量が 2000 以上の化合物を併用する、請求項 1 または 2 に記載の研磨剤。

【請求項 6】

10

20

前記水溶性高分子化合物は、重合性の不飽和二重結合を有しイミノ二酢酸（塩）のNH基と反応することができる化合物とイミノ二酢酸（塩）とを反応させてなるモノマーを重合させることにより得られる化合物である、請求項1から5までのいずれかに記載の研磨剤。

【請求項7】

固体砥粒を含む、請求項1から6までのいずれかに記載の研磨剤。

【請求項8】

界面活性剤を含む、請求項1から7までのいずれかに記載の研磨剤。

【請求項9】

無機塩を含む、請求項1から8までのいずれかに記載の研磨剤。

10

【請求項10】

保護膜形成剤を含む、請求項1から9までのいずれかに記載の研磨剤。

【請求項11】

前記半導体中の金属が銅系金属である、請求項1から10までのいずれかに記載の研磨剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学機械研磨用の研磨剤に関する。詳しくは、半導体デバイスの製造で用いられる金属、特に、銅系金属を化学機械研磨（CMP）する際に用いるに好適な研磨剤に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、半導体デバイスの高集積化、高性能化に伴い、新たな微細加工技術として化学機械研磨（CMP）が開発されている。

CMPは、研磨剤と被研磨体との間の化学的作用を機械的な研磨と複合化した技術であり、半導体デバイスの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、埋め込み金属配線形成等において必須の技術となってきた。

CMPの一般的な方法は、基板の金属膜を形成した面に、液状態の研磨剤（研磨液）を供給しながら研磨パッドを備えた円形の研磨定盤（プラテン）を押し付け、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を回し、研磨剤と金属膜の凸部との化学的作用を機械的摩擦と組み合わせることによって凸部の金属膜を除去する。

30

【0003】

半導体デバイスの高速化のため、最近、電気抵抗の少ない銅系金属を用いた埋め込み金属配線の形成が主流になりつつある。

銅系金属のCMP用研磨剤として、従来から、アルミナやシリカのような無機酸化物粒子からなる研磨粒子と硝酸第二鉄や過酸化水素などの酸化剤とを主成分とする研磨剤が一般に用いられてきた。しかしながら、この研磨剤は銅系金属に対する研磨速度が遅いという問題があった。

そこで、銅系金属の研磨速度を上げるための添加剤の検討が種々なされている。

40

例えば、銅イオンと錯体を形成する錯化剤（例えば、アミンやグリシンなど）を添加剤として用いることにより、銅系金属を水溶性の銅錯体として除去する技術が報告されている。しかし、この錯化剤は、これまでエッチング剤として用いられてきたものであり、これを添加剤として銅系金属CMP研磨を行うと、研磨速度は向上するものの、エッチング効果が強すぎるために、例えば、埋め込まれた金属配線部分も除去されてしまうというディッシングの問題が生じていた。

【0004】

研磨速度は向上させるがディッシングは起こしにくい添加剤として、最近、アミノカルボン酸基またはイミノ二酢酸基を官能基として有するキレート樹脂粒子が報告されている（特許文献1参照）。これは、銅イオンと錯体を形成する錯化剤をキレート樹脂粒子とい

50

う形態で作用させることにより、錯化剤の強すぎるエッチング効果を抑制したものである。しかし、このものは、粒子状のキレート樹脂を調製しなければならないために製造コストが高くなるという問題点があり、また、使用条件によってはディッシングの抑制が不十分となるという問題点もあって、さらなる改良が求められていた。

【特許文献１】特開２００３－１７４４８号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

本発明が解決しようとする課題は、速い研磨速度と高いディッシング抑制効果を両立させることができる、CMP用研磨剤に好適な研磨剤を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明者は、イミノ二酢酸（塩）が持つ優れた研磨性能に着目し、そのディッシング作用を抑制するために、そのNH基の水素原子を他の有機基に置き換えることを考えて、鋭意、実験、検討を重ねた。

その結果、イミノ二酢酸（塩）のNH基を炭素数の多い有機基（高分子化しているものを含む）で置き換えることとすれば、速い研磨速度を実現できる一方、ディッシングの抑制をも可能とさせることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明にかかる化学機械研磨用の研磨剤は、イミノ二酢酸（塩）基を有し、炭素原子数と窒素原子数とが炭素原子数／窒素原子数＞７（ただし、この計算は、イミノ二酢酸塩基を有する場合におけるその塩部分の炭素原子数と窒素原子数は除いてなされること）の関係を満たす水溶性化合物（この化合物は水溶性高分子化合物であっても良い）を０．１～３０質量％含み、半導体中の金属を化学機械研磨する際に用いられる研磨剤である。

20

【発明の効果】

【０００８】

本発明にかかる研磨剤は、化学機械の研磨において、速い研磨速度と高いディッシング抑制効果を両立できる。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【０００９】

以下、本発明について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更実施し得る。

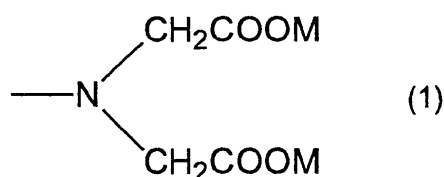
〔本発明におけるイミノ二酢酸（塩）基を有する水溶性化合物〕

本発明にかかる研磨剤用添加剤は、イミノ二酢酸（塩）基を有する水溶性化合物（この化合物は高分子化合物であっても良い）を含むものである。ここに、イミノ二酢酸（塩）基とは、下記の一般式（１）で表される基である。

【００１０】

【化１】

40



【００１１】

（一般式（１）において、Mは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基、または有機アンモニウム基を表す。）

50

本発明で用いられるイミノ二酢酸（塩）基を有する水溶性化合物の一態様は、炭素原子数と窒素原子数との比が炭素原子数／窒素原子数＞7（ただし、この計算は、イミノ二酢酸塩基を有する場合におけるその塩部分の炭素原子数と窒素原子数は除いてなされること）の関係を満たす水溶性化合物である。本発明において、イミノ二酢酸（塩）基を有する該水溶性化合物は、その炭素原子数と窒素原子数との比が好ましくは8以上、より好ましくは9以上である。

#### 【0012】

炭素原子数と窒素原子数との比が上記関係式を満たすこの水溶性化合物は、分子量が2000未満の化合物であっても良く、分子量が2000以上の化合物であっても良いし、分子量が2000未満の化合物と2000以上の化合物の混合物であっても良い。イミノ二酢酸（塩）基を有する水溶性化合物は、上述のように、高分子化合物であっても良いのである。

10

本発明におけるイミノ二酢酸（塩）基を有し、炭素原子数と窒素原子数との比が上記関係式を満たす水溶性化合物は、分子量が2000未満であると研磨速度が向上するという作用を発揮する傾向があり、分子量が2000以上であるとエッチング速度を抑制するという作用を発揮する傾向がある。したがって、本発明において、イミノ二酢酸（塩）基を有し、炭素原子数と窒素原子数との比が上記関係式を満たす水溶性化合物を2種以上含ませる場合は、分子量が2000未満の化合物と分子量が2000以上の化合物とを組み合わせる用いることが好ましい。このような組み合わせにすることにより、研磨速度を上げることとディッシングを抑制することとのバランスを容易に制御することができるからである。

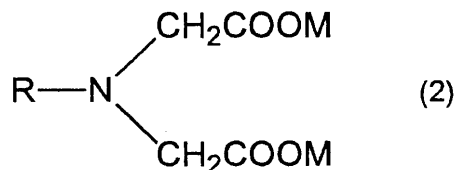
20

#### 【0013】

上記イミノ二酢酸（塩）基を有し、炭素原子数と窒素原子数との比が上記関係式を満たす水溶性化合物の一例を挙げると、下記一般式（2）で表される水溶性化合物がある。

#### 【0014】

#### 【化2】



30

#### 【0015】

（一般式（2）において、Rは炭素数3以上の有機基であり、Mは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基、または、有機アンモニウム基を表す。）

有機基Rは、炭素原子を必須に含み、炭素数3以上であれば、その種類は特に限定されない。有機基Rはまた、炭素原子以外の原子、例えば、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子や、金属原子などを含んでもよいのであり、炭素原子を含まない基としては、例えば、スルホン酸基、イミノ二酢酸基、水酸基、第3級アミノ基、第4級アンモニウム塩基、または、ニトロ基等がある。有機基Rの例としては、たとえば、直鎖もしくは分岐鎖アルキル基；ヒドロキシアルキル基、アミノアルキル基、アルコキシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシアルキル基、メルカプトアルキル基、スルホアルキル基等のアルキル誘導体基；フェニル基等の芳香族基；オキシエチレン基またはオキシプロピレン基、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリルアミド基、イミド基、カルボキシル基等が挙げられる。有機基Rとしては、好ましくは、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アリールオキシアルキル基またはアシルオキシアルキル基が選ばれる。

40

#### 【0016】

50

一般式(2)における上記アルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられる。

一般式(2)における上記有機アンモニウム基を与える有機アミンとしては、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ルカノールアミン；ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルモノアミン；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、N, N - ジメチルプロピルアミン等の多価アミンおよびそれらのエチレンオキシド付加物；これらの混合物；などが挙げられ、アルキルモノアミンが特に好ましい。

#### 【0017】

一般式(2)におけるMとしては、半導体中の金属の化学機械研磨では金属のコンタミを防止できる点で、アンモニウム基または有機アンモニウム基が好ましい。\_\_\_\_\_

10

#### 【0018】

本明細書では、便宜上、上記炭素原子数と窒素原子数との比に関わる関係式を満たす水溶性化合物と上記水溶性高分子化合物を併せて、「イミノ二酢酸(塩)基を有する本発明で用いられる水溶性化合物」と称することがある。

本発明におけるイミノ二酢酸(塩)基を有する水溶性高分子化合物の質量平均分子量は、好ましくは5,000,000以下、より好ましくは600~3,000,000、さらに好ましくは1,000~1,000,000である。

本発明の効果を十分に発現させるためには、本発明におけるイミノ二酢酸(塩)基を有する水溶性化合物は、イミノ二酢酸(塩)基の数が多いほうが好ましい。例えば、分子量1000当たり1個以上(分子量1000未満の場合は分子量に関わらず1個以上)のイミノ二酢酸(塩)基を有する水溶性化合物であることが好ましい。イミノ二酢酸(塩)基を有する水溶性化合物におけるイミノ二酢酸(塩)基の数の上限は、特に限定されないが、本発明の効果を十分に発現させるためには、イミノ二酢酸(塩)基を有する水溶性化合物の分子量1000当たり6個以下(分子量1000未満の場合は分子量に関わらず6個以下)であることが好ましい。

20

#### 【0019】

本発明におけるイミノ二酢酸(塩)基を有する本発明で用いられる水溶性化合物は、好ましくは、イミノ二酢酸(塩)のNH基と反応する化合物とイミノ二酢酸(塩)との反応を用いて得られる化合物である。

30

上記において、イミノ二酢酸(塩)のNH基と反応する官能基としては、例えば、エポキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、ビニル基、ハロゲン、イソシアネート基、アルデヒド基、ケトン基、シアノ基、などが挙げられる。イミノ二酢酸(塩)のNH基との反応性が高い点で、エポキシ基が特に好ましい。

イミノ二酢酸(塩)のNH基と反応する化合物としては、イミノ二酢酸(塩)のNH基と反応する官能基がエポキシ基の場合、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、エポキシブタンなどが挙げられ、これらのうちのいずれかであることが好ましい。

#### 【0020】

40

イミノ二酢酸(塩)のNH基と反応する官能基がカルボキシ基の場合、例えば、ラウリン酸、プロピオン酸、フタル酸、カプロン酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸などが挙げられる。

イミノ二酢酸(塩)のNH基と反応する官能基が酸無水物基の場合、無水フタル酸、無水3-ニトロフタル酸、無水4-ニトロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水ドデセニルコハク酸、無水オクチルコハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物、4-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物、4-メチル-4-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、ジグリコー

50

ル酸無水物などが挙げられる。

#### 【 0 0 2 1 】

イミノ二酢酸（塩）のNH基と反応する官能基がビニル基の場合、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルなどが挙げられる。

イミノ二酢酸（塩）のNH基と反応する官能基がハロゲンの場合、例えば、クロロ酢酸、クロロ吉草酸、クロロメチルスチレン、塩化（メタ）アクリロイル、塩化ビニルなどが挙げられる。

イミノ二酢酸（塩）のNH基と反応する官能基がイソシアネート基の場合、アリルイソシアネート、トルリルイソシアネート、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 2 - プロピレンジイソシアネート、1, 2 - ブチレンジイソシアネート、2, 3 - ブチレンジイソシアネート、1, 3 - ブチレンジイソシアネート、エチリレンジイソシアネート、ブチリレンジイソシアネート、3 - イソシアネートメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、1, 3 - シクロペンタレンジイソシアネート、1, 3 - シクロヘキサレンジイソシアネート、m - メチレンジイソシアネート、p - メチレン - メチレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルジイソシアネート、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、1, 4 - ナフタレンジイソシアネートなどが挙げられる。

#### 【 0 0 2 2 】

本発明において、イミノ二酢酸（塩）基を有する本発明で用いられる水溶性化合物は、イミノ二酢酸（塩）のNH基と反応する化合物とイミノ二酢酸（塩）との反応で得られた化合物そのままであっても良いが、イミノ二酢酸（塩）のNH基と反応する化合物が重合性の不飽和二重結合を有する場合には、この化合物とイミノ二酢酸（塩）との反応で得られた化合物をモノマーとして用い、前記不飽和二重結合を利用して、該モノマーを重合させることにより、本発明にかかる研磨剤用添加剤としてのイミノ二酢酸（塩）基を有する水溶性化合物（水溶性高分子化合物）とすることもできる。

上記重合を行う場合は、イミノ二酢酸（塩）のNH基と反応する化合物とイミノ二酢酸（塩）との反応で得られた化合物（1種類もしくは複数種類）のみの重合でもよいし、共重合可能な他の重合性モノマーを併用して共重合させてもよい。

#### 【 0 0 2 3 】

共重合可能な他の重合性モノマーとしては、特に限定されないが、例えば、

マレイン酸、無水マレイン酸、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸、無水フマル酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、グルタコン酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、フォスフィノカルボン酸、 - ハロアクリル酸、 - カルボン酸などの、不飽和カルボン酸類、またはこれらの塩（例えば、ナトリウム塩、アンモニウム塩、トリエチルアミン塩など）；

フマル酸エステルなどの、不飽和カルボン酸エステル類；

アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、イソプレンスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、イソアミレンスルホン酸などの、不飽和スルホン酸類、またはこれらの塩（例えば、ナトリウム塩、アンモニウム塩、トリエチルアミン塩など）；

ビニルアルコール、アリルアルコール、メチルビニルアルコール、エチルビニルアルコール、ビニルグリコールなどの、不飽和アルコール類；

メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、n - ブチル（メタ）アクリレート、2 - エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどの、（メタ）アクリル酸エステル類；

ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート

、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシフェノキシエチル(メタ)アクリレートなどの、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル類；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの、ビニルエステル類；

スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ビニルナフタレンなどの、芳香族ビニル化合物類；

イソブチレン、ジイソブチレンなどの、 $\alpha$ -オレフィン類；

ブタジエン、イソプレン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1-クロロ-1,3-ブタジエンなどの、脂肪族共役ジエン類；

ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどの、ビニルエーテル類；

アリルアルコール、アリルエチルエーテル、アリルブチルエーテル、アリルグリシジルエーテル、アリルアルコールのアルキレンオキシド付加物(エチレンオキシド付加物、プロピレンオキシド付加物など)などの、アリル化合物類；

(メタ)アクリロニトリルなどの、ニトリル化合物類；

(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-ジ-n-ジプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-エチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-アクリルアミドプロパンスルホン酸、N-2,3-ジヒドロキシプロピルアクリルアミドなどの、N-アルキル置換(メタ)アクリルアミド類；

N-ビニルホルムアミドなどのN-アルキル置換ホルムアミド類；

2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンなどの、ビニルピリジン類；

N-ビニルピロリドンなどの、ビニルピロリドン類；

マレイミドなどの、マレイミド類；

などが挙げられ、これらの1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0024】

イミノ二酢酸(塩)のNH基と反応する化合物とイミノ二酢酸(塩)との反応、および、この反応で得られた化合物のみの重合、または、この反応で得られた化合物と共重合可能な他の重合性モノマーとの共重合は、特に限定されず、例えば、従来公知の反応方法や重合方法が適用される。

イミノ二酢酸(塩)基を有する本発明で用いられる水溶性化合物は、例えば、以下のような方法によって得ることもできる。

その1つは、米国特許第5804606号公報に記載されているような方法を応用して合成することができる。すなわち、スチレン/ジビニルベンゼンコポリマーをクロロメチル化したポリマーにヘキサメチレンテトラミンを反応させてアミノ化ポリマーとし、これにクロロ酢酸を反応させる方法である。もう1つは、特公平7-116274号公報に記載されているような方法を適用して合成することである。すなわち、フェノールとホルマリン水溶液、イミノ二酢酸ナトリウムを懸濁重合することによってイミノ二酢酸(塩)ポリマーを合成する方法である。

#### 【0025】

〔添加剤〕

本発明にかかる研磨剤用添加剤は、上述したイミノ二酢酸(塩)基を有する本発明で用いられる水溶性化合物を必須として含むものであれば良く、そのため、研磨剤となるために必要な水や後述するその他の成分が予め配合されていても良いのである。すなわち、最

10

20

30

40

50

最終的に研磨剤となるまでの準備物でありさえすれば、上述したイミノ二酢酸（塩）基を有する本発明で用いられる水溶性化合物以外の何が配合されていても良いのである。

本発明にかかる研磨剤用添加剤中のイミノ二酢酸（塩）基を有する本発明で用いられる水溶性化合物の含有割合は、その準備状態によって様々である。

#### 【0026】

本発明にかかる研磨剤用添加剤は、イミノ二酢酸（塩）基を有する本発明で用いられる水溶性化合物を、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上を含んでいても良い。

本発明に用いられるイミノ二酢酸（塩）基を有し、炭素原子数と窒素原子数とが炭素原子数 / 窒素原子数  $> 7$ （ただし、この計算は、イミノ二酢酸塩基を有する場合におけるその塩部分の炭素原子数と窒素原子数は除いてなされること）の関係を満たす水溶性化合物は、その分子量が2000未満であると、研磨速度が向上するという点で優れ、その分子量が2000以上であると、エッチング速度を抑制するという点で優れる。

したがって、本発明にかかる研磨剤用添加剤において、イミノ二酢酸（塩）基を有し、炭素原子数と窒素原子数とが炭素原子数 / 窒素原子数  $> 7$ （ただし、この計算は、イミノ二酢酸塩基を有する場合におけるその塩部分の炭素原子数と窒素原子数は除いてなされること）の関係を満たす水溶性化合物を2種以上含ませる場合は、特に限定する訳ではないが、分子量が2000未満の化合物と分子量が2000以上の化合物とを組み合わせで用いることが好ましい。このような組み合わせにすることにより、研磨速度を上げることとディッシングを抑制することとのバランスを容易に制御することができるからである。

#### 【0027】

本発明にかかる研磨剤用添加剤は、取扱い性の面などから、その他の成分として水を含むことが好ましい。

本発明にかかる研磨剤用添加剤が水を含む場合は、前述のイミノ二酢酸（塩）基を有する本発明で用いられる水溶性化合物を調製する際、その水溶性化合物を水溶液として得たものをそのまま研磨剤用添加剤として使用してもよい。

本発明にかかる研磨剤用添加剤中の水の含有割合は、0～99.9質量%が好ましく、3～99.5質量%がより好ましく、10～99質量%がさらに好ましく、20～98質量%が特に好ましい。

#### 【0028】

##### 〔研磨剤〕

本発明にかかる研磨剤は、上で定義した本発明の研磨剤用添加剤を含むものである。

本発明にかかる研磨剤中における、イミノ二酢酸（塩）基を有する本発明で用いられる水溶性化合物の含有割合は、0.1～30質量%が好ましく、1～15質量%がより好ましく、1～10質量%がさらに好ましく、5～10質量%が特に好ましい。本発明にかかる研磨剤中におけるイミノ二酢酸（塩）基を有する本発明で用いられる水溶性化合物の含有割合が上記範囲を外れると、本発明の効果が十分に発揮できなくなるおそれがある。

##### 〔研磨剤用その他の成分〕

本発明にかかる添加剤や研磨剤は、イミノ二酢酸（塩）基を有する本発明で用いられる水溶性化合物以外の成分として、例えば、以下のようなものを含むことができる。

#### 【0029】

まず、イミノ二酢酸やその他のエッチング剤を含むことができる。その他のエッチング剤としては、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、トランス-1,2-シクロヘキサジアミン四酢酸（CyDTA）、ニトリロトリ酢酸（NTA）、ジエチレントリアミンペンタ酢酸（DTPA）、N-（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン-N',N'-トリ酢酸（EDTA-OH）、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸や、これらの塩などが挙げられる。

粘度調整等のために、イミノ二酢酸（塩）基を有する本発明で用いられる水溶性化合物以外の水溶性ポリマーを含むことができる。

#### 【0030】

研磨効果を向上させるために、固体砥粒を含むことができる。固体砥粒を含む場合は、

10

20

30

40

50



スラリー状となっていることが多い。

固体砥粒の粒子の質量平均粒子径は、好ましくは $1 \sim 10000 \text{ nm}$ 、より好ましくは $1 \sim 5000 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 1000 \text{ nm}$ である。

固体砥粒としては、無機粒子、有機高分子微粒子、有機無機複合微粒子が好ましく挙げられる。これらの固体砥粒は、研磨速度を高める効果があり、中でも無機粒子が特に好ましい。

無機粒子としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウムおよび酸化チタンから選ばれる少なくとも1種以上が好ましい。中でも、フュームドシリカ、コロイダルシリカとして知られる二酸化ケイ素の粒子が好ましく、特にコロイダルシリカが好ましい。コロイダルシリカは保存中でも沈殿が生じにくく、粒子径が揃っており、Cu等に傷やスクラッチが発生しにくい。

#### 【0031】

上記有機高分子微粒子としては、ポリスチレンやスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレートなどの（メタ）アクリル樹脂やアクリル系共重合体；ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、飽和ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、フェノキシ樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンなどのポリオレフィンやオレフィン系共重合体等の熱可塑性樹脂；などからなる粒子が挙げられる。また、スチレンやメチルメタクリレート等とジビニルベンゼンやエチレングリコールジメタクリレート等とを共重合させて得られる架橋構造を有する重合体からなる粒子も用いることができ、架橋の程度によって硬度を調整することもできる。さらに、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステルなどの熱硬化性樹脂からなる粒子も用いることができる。

#### 【0032】

上記有機無機複合微粒子としては、有機粒子と無機粒子とが研磨時に容易に分離しない程度に一体に成形された複合微粒子であればよく、その種類や構成等は特に限定されないが、例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等の重合体粒子の存在下、アルコキシシラン、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド等を重縮合させ、重合体粒子の少なくとも表面にポリシロキサン等が結合されてなるものが挙げられる。このとき、生成する重縮合体は、重合体粒子が有する官能基に直接結合されていてもよいし、シランカップリング剤等を介して結合されていてもよい。また、重縮合体は必ずしも重合体粒子に化学的に結合される必要はなく、例えば、三次元的に成長した重縮合体が重合体粒子の表面に物理的に保持されている状態でもよい。前記アルコキシシラン等に代えてシリカ粒子、アルミナ粒子等を用いることもできる。これらはポリシロキサン等と絡み合って保持されていてもよいし、それらが有するヒドロキシル基等の官能基により重合体粒子に化学的に結合されていてもよい。有機無機複合微粒子としては、符号の異なるゼータ電位を有する有機粒子と無機粒子とを含む水分散体において、これら粒子が静電力により結合されてなるものを用いることもできる。また、上述のような静電力により一体に複合化された粒子の存在下、アルコキシシラン、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド等を重縮合させ、複合粒子の少なくとも表面にポリシロキサン等が結合されてさらに複合化されてなるものを用いることもできる。

#### 【0033】

固体砥粒として機能する無機粒子、有機高分子微粒子、有機無機複合微粒子の形状は、球状であることが好ましい。ここでいう球状とは、鋭角部分を有さない略球形であればよく、真球である必要はない。球状の固体砥粒を用いることにより、十分な研磨速度で研磨することができるとともに、被研磨面におけるスクラッチ等の発生も抑えられる。

本発明において、固体砥粒の含有割合は、研磨剤となった状態において、 $0.1 \sim 20$ 質量%であることが好ましく、 $0.1 \sim 10$ 質量%であることがより好ましく、 $0.1 \sim 5$ 質量%であることが特に好ましい。固体砥粒の含有割合が上記範囲を外れると、研磨速度を高める効果がなく、研磨剤の安定性が不良となるおそれがある。

#### 【0034】

本発明にかかる添加剤や研磨剤は、界面活性剤を含むことができる。界面活性剤は研磨剤の保存安定性を高めるのに有用である。

界面活性剤としては、アニオン系官能基を有するアニオン系界面活性剤であることが好ましく、アニオン系官能基の数が2以上であることが特に好ましい。ここでいうアニオン系官能基とは、水中でアニオン性を示す基を表し、具体的にはスルホン酸基、硫酸エステル基、ホスホン酸基、リン酸基、カルボン酸基等が挙げられる。アニオン系界面活性剤が、アニオン系官能基のほかに、エーテル結合をも有する場合、研磨剤の保存安定性を高めるのに一層有用である。

#### 【0035】

2以上のアニオン系官能基を有するアニオン系界面活性剤の例としては、例えば、アルキレンジスルホン酸ジNa塩、ナフタレンジスルホン酸ホルマリン縮合物ジNa塩、フェノールジスルホン酸ホルマリン縮合物ジNa塩、フェニルフェノールジスルホン酸ホルマリン縮合物ジNa塩等が挙げられる。

アニオン系官能基のほかに、エーテル結合をも有するアニオン系界面活性剤としては、例えば、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸、アルキルジフェニルエーテルジホスホン酸、アルキルジフェニルエーテルジカルボン酸、またはそれらの塩が挙げられる。

中でも、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸またはその塩がよく、より具体的には、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ジNa塩またはドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ジアンモニウム塩、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ジトリエタノールアミン塩が好ましい。

#### 【0036】

これらの界面活性剤は、1種類のみ含まれていても良いし、2種類以上が含まれていても良い。

界面活性剤の含有割合は、研磨剤となった状態において、0.01~20質量%であることが好ましく、0.01~10質量%であることがより好ましく、0.01~5質量%であることが特に好ましい。

本発明にかかる添加剤や研磨剤は、無機塩を含むことができる。

上記無機塩としては、硝酸、リン酸、塩酸、および硫酸から選ばれる一種の無機酸と、水酸化アルキルアンモニウム、アンモニア、アルキルアミン、アルカノールアミン、およびヒドロキシルアミン類から選ばれる1種のアミン類との塩から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。無機塩はこれらの無機酸とアミン類とを組み合わせることによって得られる。また無機塩は一般的に市販されているものを用いてもよい。

#### 【0037】

ここで、水酸化アルキルアンモニウムとしては、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が、アルキルアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等が、アルカノールアミンとしては、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、2-(2-アミノエトキシ)エタノール等が、ヒドロキシルアミン類としては、ヒドロキシルアミン、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン等が挙げられる。

本発明にかかる添加剤や研磨剤に含有される無機塩としては、無機酸が硝酸である硝酸塩が好ましい。硝酸塩としては具体的には硝酸テトラメチルアンモニウム、硝酸アンモニウム、モノエタノールアミン硝酸塩、ヒドロキシルアミン硝酸塩が挙げられ、中でも特に硝酸アンモニウムが好ましい。

#### 【0038】

無機塩は、1種類のみ含まれていても良いし、2種類以上が含まれていても良い。

無機塩の含有割合は、研磨剤となった状態において、0.1~20質量%であることが好ましく、0.1~10質量%であることがより好ましく、0.1~5質量%であることが特に好ましい。

本発明にかかる研磨剤は、有機酸や無機酸を含むことができる。これらの酸は、研磨剤の安定性を高めるとともに、研磨効果を高める作用を有する。

有機酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、シュウ酸、アジピン酸、酪酸、カプリン酸、カプロン酸、クエン酸、グルタル酸、グリコール酸、フマル酸、乳酸、ラウリン酸、リンゴ酸、マレイン酸、マロン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、フタル酸、プロピオン酸、ピルビン酸、ステアリン酸、コハク酸、酒石酸、パレアリン酸、安息香酸などが挙げられ、これらの１種のみ用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。無機酸としては、例えば、硝酸、硫酸、リン酸などが挙げられ、これらの１種のみ用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

#### 【００３９】

有機酸および／または無機酸の含有割合は、研磨剤となった状態において、０．００１～１０質量％であることが好ましく、０．００１～５質量％であることがより好ましく、  
１０  
０．００１～３質量％であることがさらに好ましい。有機酸および／または無機酸の含有割合が０．００１質量％よりも少ないと、研磨カスが増加する傾向にあり、研磨剤の安定性が低下する傾向がある。有機酸および／または無機酸の含有割合が１０質量％よりも多いと、エッチングの抑制効果が低下するおそれがある。

本発明にかかる添加剤や研磨剤は、研磨速度をより大きく向上させることなどを目的として、酸化剤を含むことができる。

#### 【００４０】

酸化剤としては、例えば、過酸化水素；過酢酸、過安息香酸、*t*-ブチルヒドロパーオキサイドなどの有機過酸化物；過マンガン酸カリウムなどの過マンガン酸化合物；重クロム酸カリウムなどの重クロム酸化合物；ヨウ素酸カリウムなどのハロゲン酸化合物；硝酸、硝酸鉄などの硝酸化合物；過塩素酸などの過ハロゲン酸化合物；フェリシアン化カリウムなどの遷移金属塩；過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；ヘテロポリ酸；などが挙げられ、これらの１種のみ用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの酸化剤の中でも、金属元素を含有せず分解生成物が無害である点で、過酸化水素、有機過酸化物が好ましい。

#### 【００４１】

酸化剤の含有割合は、研磨剤となった状態において、０．０１～１０質量％であることが好ましく、０．０１～５質量％であることがより好ましく、０．０１～３質量％であることがさらに好ましい。酸化剤の含有割合が０．０１質量％よりも少ないと、エッチングを抑制する効果が小さくなる恐れがあり、酸化剤の含有割合が１０質量％よりも多いと、  
30  
十分に速い研磨速度が得られない恐れがある。

本発明にかかる添加剤や研磨剤は、エッチングの防止などを目的として、保護膜形成剤を含むことができる。

保護膜形成剤としては、金属の表面保護膜を形成し得るものであれば特に限定されないが、例えば、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、チオ尿素、ベンズイミダゾール、ベンゾフロキサン、２，１，３-ベンゾチアジアゾール、２-メルカプトベンゾチアジアゾール、２-メルカプトベンゾチアジアゾール、２-メルカプトベンゾオキサゾール、７-ヒドロキシ-５-メチル-１，３，４-トリアザインダゾリン、メラミン樹脂などの複素環化合物や、サリチルアルドキシム、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、カテコール、*o*-アミノフェノールなどが挙げられ、これらの１種のみ用いてもよいし、  
40  
２種以上を併用してもよい。

#### 【００４２】

保護膜形成剤の含有割合は、研磨剤となった状態において、０．００１～１０質量％であることが好ましく、０．００１～３質量％であることがより好ましく、０．００１～１質量％であることがさらに好ましい。保護膜形成剤の含有割合が０．００１質量％よりも少ないと、エッチング抑制効果が十分に得られない恐れがある。保護膜形成剤の含有割合が１０質量％よりも多いと、保護膜形成剤による保護膜形成効果が大きくなりすぎ、エッチングの抑制効果は十分であるが、一方で、研磨速度を顕著に低下させてしまうおそれがある。

一般に、研磨剤のｐＨは、好ましくは２～１２、より好ましくは３～１０、さらに好ま

10

20

30

40

50

しくは3～9、特に好ましくは3～5である。本発明にかかる添加剤や研磨剤は、上記pHに調整するために、pH調整剤を含むことができる。

#### 【0043】

pH調整剤としては、例えば、硝酸、リン酸、硫酸、水酸化アンモニウム、アミンなどの、金属イオンを含まない酸やアルカリが挙げられ、これらの1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明にかかる添加剤や研磨剤は、過酸化水素などの酸化剤の機能を促進させて研磨速度をより向上させるために、多価金属イオンを含んでいてもよい。多価金属イオンとしては、例えば、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ゲルマニウム、ジルコニウム、モリブデン、錫、アンチモン、タンタル、タングステン、鉛、セリウムなどの金属のイオンが挙げられ、これらの1種のみ含んでいてもよいし、2種以上を含んでいてもよい。

#### 【0044】

本発明にかかる添加剤および研磨剤を調製する方法は特に限定されないが、例えば、イミノ二酢酸(塩)基を有する本発明で用いられる水溶性化合物と、水とその他の成分、例えば、有機酸および/または無機酸、酸化剤、保護膜形成剤、pH調整剤、界面活性剤、多価金属イオンなどを、同時に混合してもよいし、これらの中の少なくとも1種の成分の少なくとも1部を残りの成分よりも後に混合してもよい。

#### [研磨方法]

本発明にかかる研磨剤を用いて化学機械研磨(CMP)を行う際には、従来汎用の研磨装置など、いかなる研磨装置も用いることができ、従来公知の研磨方法によって化学機械研磨(CMP)を行うことができる。

#### 【0045】

本発明にかかる研磨剤を用いて化学機械研磨(CMP)を行う対象となる金属膜としては、特に限定されないが、銅系金属が好ましく、より具体的には、銅、銅合金、それらの酸化物から選ばれる少なくとも1種を含む金属膜がより好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0046】

以下に、実施例および比較例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、以下において「部」は質量部を表す。

実施例および比較例における、評価方法を以下に示す。

#### <質量平均分子量>

合成したポリマーの質量平均分子量は、下記条件のGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー:ポリアクリル酸換算)分析で測定した。

装置:日立製、L-7000シリーズ

検出器:RI

カラム:SHODEX社製、SB-G+SB-804HQ+SB-803HQ+SB-802.5HQ

カラム温度:40

検量線:ジーエルサイエンス社製、POLYETHYLENE OXIDE STANDARD

GPCソフト:日本分光社製、BORWIN

溶離液:0.5M酢酸+0.5M酢酸ナトリウム

流速:0.8ml/min

#### <研磨条件>

研磨機:枚葉式CMP装置 CMS-200M(株式会社ニューフレアテクノロジー製)

パッド:ポリウレタンタイプ

パッド定盤の回転数 : 78rpm

被研磨ウエハー保持台の回転数：75 rpm

研磨圧力：15 KPa

研磨スラリー流量：150 ml / 分

洗浄工程：超純水を用いて、ロールブラシ洗浄、ペンシルブラシ洗浄、メガソニック洗浄、スピンドライの順序で実施した。

#### 【0047】

##### <評価方法>

##### (1) 研磨速度

メッキ法によりSiウエハー上にCu膜を成膜したものを被研磨ウエハーとし、上記研磨条件に従って研磨を行った。研磨前後において、膜厚を電子顕微鏡で測長した。研磨前後における膜厚差を研磨時間で除することで研磨速度を求めた。

##### (2) エッチング速度

メッキ法によりSiウエハー上にCu膜を成膜したウエハーを準備し、研磨剤に浸漬し、その場合のCu膜エッチング速度をシート抵抗法により測定した。

#### 【0048】

##### (3) 研磨傷の有無

研磨傷の有無は、研磨後の基板の全面を顕微鏡で観察して確認した。

##### (4) ディッシングの確認

SEMATECH社製の831パターンウエハを用いて研磨した。研磨は、除去すべき銅からなる層が除去された時点で研磨を終了させた。研磨後のパターン形状から見られるディッシング量（埋め込まれた金属配線膜の中心部分の膜厚と端部分の膜厚との差）は、ウエハの断面を電子顕微鏡で観察した。観察部位は10 μm配線部分を用いた。

##### 〔実施例1-1〕

攪拌機およびコンデンサーを備えた容量2リットルのガラス製反応器に、イオン交換水433.8部、48質量%水酸化ナトリウム429.6部、およびイミノ二酢酸342.9部を仕込んだ。攪拌下、65℃に保ちながら、アリルグリシジルエーテル293.7部を滴下ノズルより60分かけて滴下した。滴下終了後、65℃で30分間さらに維持して反応を完結させ、イミノ二酢酸基を含有する水溶性化合物(1)の水溶液を得た。水溶性化合物(1)の分子量は291、炭素原子数と窒素原子数との比（炭素原子数/窒素原子数）が10であった。

#### 【0049】

##### 〔実施例1-2〕

攪拌機およびコンデンサーを備えた容量2リットルのガラス製反応器に、イオン交換水433.8部、48質量%水酸化ナトリウム429.6部、およびイミノ二酢酸342.9部を仕込んだ。攪拌下、65℃に保ちながら、フェニルグリシジルエーテル386.7部を滴下ノズルより60分かけて滴下した。滴下終了後、65℃で8時間さらに維持して反応を完結させ、イミノ二酢酸基を含有する水溶性化合物(2)の水溶液を得た。水溶性化合物(2)の分子量は327、炭素原子数と窒素原子数との比（炭素原子数/窒素原子数）が13であった。

#### 【0050】

##### 〔実施例1-3〕

攪拌機およびコンデンサーを備えた容量2リットルのガラス製反応器に、イオン交換水433.8部、48質量%水酸化ナトリウム429.6部、およびイミノ二酢酸342.9部を仕込んだ。攪拌下、65℃に保ちながら、エポキシブタン293.7部を滴下ノズルより60分かけて滴下した。滴下終了後、65℃で30分間さらに維持して反応を完結させ、イミノ二酢酸基を含有する水溶性化合物(3)の水溶液を得た。水溶性化合物(3)の分子量は249、炭素原子数と窒素原子数との比（炭素原子数/窒素原子数）が8であった。

#### 【0051】

##### 〔実施例1-4〕

攪拌機およびコンデンサーを備えた容量 2 リットルのガラス製反応器に、イオン交換水 433.8 部、48 質量%水酸化ナトリウム 429.6 部、およびイミノ二酢酸 342.9 部を仕込んだ。攪拌下、50 に保ちながら、グリシジルメタクリレート 365.8 部を滴下ノズルより 60 分かけて滴下した。滴下終了後、50 で 3 時間さらに維持して反応を完結させ、イミノ二酢酸基を含有する水溶性化合物 (4) の水溶液を得た。水溶性化合物 (4) の分子量は 319、炭素原子数と窒素原子数との比 (炭素原子数 / 窒素原子数) が 11 であった。

【0052】

〔実施例 1 - 5〕

攪拌機およびコンデンサーを備えた容量 2 リットルのガラス製反応器に、イオン交換水 1040 部、25 質量%アンモニア水 353.6 部、およびイミノ二酢酸 348.4 部を仕込んだ。攪拌下、50 に保ちながら、グリシジルメタクリレート 369.2 部を滴下ノズルより 60 分かけて滴下した。滴下終了後、50 で 3 時間さらに維持して反応を完結させ、イミノ二酢酸基を含有する水溶性化合物 (5) の水溶液を得た。水溶性化合物 (5) の分子量は 309、炭素原子数と窒素原子数との比 (炭素原子数 / 窒素原子数) が 11 であった。

【0053】

〔実施例 1 - 6〕

攪拌機およびコンデンサーを備えた容量 2 リットルのガラス製反応器に、イオン交換水 1040 部、25 質量%アンモニア水 353.6 部、およびイミノ二酢酸 348.4 部を仕込んだ。攪拌下、50 に保ちながら、アリルグリシジルエーテル 296.4 部を滴下ノズルより 60 分かけて滴下した。滴下終了後、50 で 3 時間さらに維持して反応を完結させ、イミノ二酢酸基を含有する水溶性化合物 (6) の水溶液を得た。水溶性化合物 (6) の分子量は 281、炭素原子数と窒素原子数との比 (炭素原子数 / 窒素原子数) が 10 であった。

【0054】

〔実施例 1 - 7〕

温度計、攪拌機を備えたガラス製の反応器に、実施例 1 - 4 で得られた水溶性化合物 (4) の水溶液 1000 部とイオン交換水 500 部を仕込み、60 に昇温した後、重合開始剤として 4, 4' - アゾビス (4 - シアノ吉草酸) 8 部を加え、窒素雰囲気下で 10 時間反応させ、イミノ二酢酸基を含有する水溶性化合物 (7) の水溶液を得た。イミノ二酢酸基を含有する水溶性化合物 (7) はポリマーであり、質量平均分子量は 75, 100 であった。

〔実施例 1 - 8〕

温度計、攪拌機を備えたガラス製の反応器に、実施例 1 - 5 で得られた水溶性化合物 (5) の水溶液 1000 部を仕込み、60 に昇温した後、重合開始剤として 4, 4' - アゾビス (4 - シアノ吉草酸) 5 部を加え、窒素雰囲気下で 10 時間反応させ、イミノ二酢酸基を含有する水溶性化合物 (8) の水溶液を得た。イミノ二酢酸基を含有する水溶性化合物 (8) はポリマーであり、質量平均分子量は 17, 100 であった。

【0055】

〔実施例 1 - 9〕

温度計、攪拌機を備えたガラス製の反応器に、実施例 1 - 5 で得られた水溶性化合物 (5) の水溶液 1000 部とメタクリル酸メチル 15 部を仕込み、60 に昇温した後、重合開始剤として 4, 4' - アゾビス (4 - シアノ吉草酸) 5 部を加え、窒素雰囲気下で 10 時間反応させ、イミノ二酢酸基を含有する水溶性化合物 (9) の水溶液を得た。イミノ二酢酸基を含有する水溶性化合物 (9) はポリマーであり、質量平均分子量は 26, 800 であった。

〔実施例 2 - 1〕

水溶性化合物 (3) 50 重量部および過酸化水素水 15 重量部の配合物に対し、水を全体が 1000 重量部になるように加え、混合した。該混合液に硝酸を加えて pH 4 に調製

10

20

30

40

50

し、研磨剤（１）とした。

【００５６】

〔実施例２－２〕

水溶性化合物（５）５０重量部および過酸化水素水１５重量部の配合物に対し、水を全体が１０００重量部になるように加え、混合した。該混合液に硝酸を加えてｐＨ４に調製し、研磨剤（２）とした。

〔比較例２－１〕

実施例２－１において、水溶性化合物（３）の代わりにイミノ二酢酸を用いる以外は全く同様に行い、比較研磨剤（１）とした。

〔実施例２－３〕

水溶性化合物（８）５０重量部および過酸化水素水１５重量部の配合物に対し、水を全体が１０００重量部になるように加え、混合した。該混合液に硝酸を加えてｐＨ４に調製し、研磨剤（３）とした。

【００５７】

〔比較例２－２〕

実施例２－１において水溶性化合物（３）の代わりに官能基としてイミノ二酢酸基を有するキレート樹脂を乾式粉碎したもの（特開２００３－１７４４８号公報の実施例１と同じ処理により得られたもの）を用いる以外は全く同様に行い、比較研磨剤（２）とした。

〔実施例２－４〕

水溶性化合物（５）２５重量部、水溶性化合物（８）２５重量部および過酸化水素水１５重量部の配合物に対し、水を全体が１０００重量部になるように加え、混合した。該混合液に硝酸を加えてｐＨ４に調製し、研磨剤（４）とした。

【００５８】

〔実施例２－５〕

水溶性化合物（８）７５重量部、コロイダルシリカ１０重量部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ジアンモニウム１重量部、ベンゾトリアゾール０．０５重量部および過酸化水素水１５重量部の配合物に対し、水を全体が１０００重量部になるように加え、混合した。該混合液に硝酸を加えてｐＨ４に調製し、研磨剤（５）とした。

〔実施例２－６〕

水溶性化合物（８）７５重量部、コロイダルシリカ２０重量部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ジトリエタノールアミン１重量部、硝酸アンモニウム２５重量部、ベンゾトリアゾール０．１重量部および過酸化水素水１５重量部の配合物に対し、水を全体が１０００重量部になるように加え、混合した。該混合液に硝酸を加えてｐＨ４に調製し、研磨剤（６）とした。

【００５９】

〔比較例２－３〕

実施例２－６において水溶性化合物（８）を除く以外は全く同様に行い、比較研磨剤（３）とした。

上記のようにして得られた研磨剤（１）～（６）と比較研磨剤（１）～（３）を用いてＣＭＰ研磨を行なった結果を、下記表１に示す。

【００６０】

10

20

30

40

【表 1】

	研磨剤 (1)	研磨剤 (2)	比較 研磨剤 (1)	研磨剤 (3)	比較 研磨剤 (2)	研磨剤 (4)	研磨剤 (5)	研磨剤 (6)	比較 研磨剤 (3)
Cu膜研磨速度 (Å/分)	2288	2800	1286	3478	5500	4040	7790	8000	1200
Cuエッチング速度 (Å/分)	453	280	1087	159	130	120	113	57	12
研磨傷	無し	無し	僅かに 有り	無し	無し	無し	無し	無し	有り
ディッシング* (Å)	小	小	大	小	大	小	小	小	大

\*配線溝の1/10以下のディッシングを小、1/10～1/5のディッシングを中、1/5以上のディッシングを大とする。

## 【0061】

研磨剤(1)および(2)では、速い速度でCuが研磨でき、研磨後のCu膜上の研磨傷も確認されず、ディッシングが小さかった。一方、水溶性化合物の代わりに、炭素原子数/窒素原子数<7のイミノニ酢酸を用いた比較研磨剤(1)では、研磨後のCu膜上の研磨傷がわずかに確認され、ディッシング抑制がされていない。

研磨剤(3)および(4)では、さらに速い速度でCuが研磨でき、研磨後のCu膜上の研磨傷も確認されず、ディッシングが小さかった。一方、水溶性化合物の代わりに不溶性のイミノニ酢酸基を有するキレート樹脂を用いた比較研磨剤(2)では、ディッシングが大きかった。

## 【0062】

10

20

30

40

50



研磨剤（５）および（６）では、著しく速い速度でＣｕが研磨でき、研磨後のＣｕ膜上の研磨傷も確認されず、ディッシングが小さかった。一方、水溶性化合物のみを削除した比較研磨剤（３）では、Ｃｕの研磨速度が遅くなり、ディッシングが大きくなった。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 K 3/14 5 5 0 Z

(72)発明者 松見 泰夫  
茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 勝田 修之  
茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

審査官 高 辻 将人

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 0 1 7 4 4 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 L 2 1 / 3 0 4  
B 2 4 B 3 7 / 0 0  
C 0 9 K 3 / 1 4