

(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2007-208216

(P2007-208216A)

(43) 公開日 平成19年8月16日(2007.8.16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/304 (2006.01)	HO 1 L 21/304 6 2 2 D	3 C 0 5 8
B 2 4 B 37/00 (2006.01)	B 2 4 B 37/00 H	
CO 9 K 3/14 (2006.01)	CO 9 K 3/14 5 5 0 D	
	CO 9 K 3/14 5 5 0 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2006-28993 (P2006-28993)	(71) 出願人	306037311 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
(22) 出願日	平成18年2月6日(2006.2.6)	(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	富賀 敬充 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	3C058 AA07 CA05 CB02 CB03 CB07 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】絶縁膜、導体膜及びバリア金属膜を有する基板を、同一の金属用研磨液で連続的に研磨することが可能であり、研磨後の被研磨面の平坦性が良好で、且つ、スクラッチの発生を低減できる金属用研磨液、及びそれを用いた研磨方法を提供する。

【解決手段】半導体デバイス製造において銅又は銅合金からなる導体膜とバリア金属膜とを同一の金属用研磨液で連続的に化学的機械的研磨する際に用いる金属用研磨液であって、下記成分(1)、下記成分(2)及び下記成分(3)を含むことを特徴とする金属用研磨液。

(1) 表面の珪素原子の少なくとも一部がアルミニウム原子で修飾されているコロイダルシリカ

(2) 酸化剤

(3) カルボキシル基を2つ以上有するアミノ酸

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体デバイス製造において銅又は銅合金からなる導体膜とバリア金属膜とを同一の金属用研磨液で連続的に化学的機械的研磨する際に用いる金属用研磨液であって、下記成分(1)、下記成分(2)及び下記成分(3)を含むことを特徴とする金属用研磨液。

(1) 表面の珪素原子の少なくとも一部がアルミニウム原子で修飾されているコロイダルシリカ

(2) 酸化剤

(3) カルボキシル基を2つ以上有するアミノ酸

【請求項 2】

分子内に3つ以上の窒素原子を有する縮環構造である複素芳香環化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載の金属用研磨液。

【請求項 3】

分子内に4つ以上の窒素原子を有する複素芳香環化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載の金属用研磨液。

【請求項 4】

前記複素芳香環化合物がカルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、及びアルコキシ基からなる群より選択される少なくとも一つを有する化合物であることを特徴とする請求項2又は請求項3に記載の金属用研磨液。

【請求項 5】

凹部を有する層間絶縁膜の表面に一面に形成されたバリア金属膜と、該バリア金属膜の表面に前記凹部が埋まるように形成された銅又は銅合金からなる導体膜とを有する基板を、該導体膜側の面を被研磨面として、下記成分(1)、下記成分(2)及び下記成分(3)を含む金属用研磨液を用いて連続的に研磨することを特徴とする研磨方法。

(1) 表面の珪素原子の少なくとも一部がアルミニウム原子で修飾されているコロイダルシリカ

(2) 酸化剤

(3) カルボキシル基を2つ以上有するアミノ酸

【請求項 6】

研磨定盤上に貼付した研磨パッドに、前記金属用研磨液を供給しながら、前記基板の被研磨面を研磨パッドに押圧した状態で、該研磨パッドと前記基板とを相対的に移動させて被研磨面を研磨することを特徴とする請求項5に記載の研磨方法。

【請求項 7】

前記基板の被研磨面を研磨パッドに押圧した時の圧力が20kPa以下であることを特徴とする請求項6に記載の研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法に関するものであり、より詳細には、半導体デバイス製造において配線工程に用いられる金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法に関する。特に、銅平坦化に適用される化学的機械的技術において、高速度で研磨ができ、且つ同一の金属用研磨液で連続的に導体膜とバリア金属膜とを研磨する際に用いられる金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体集積回路(以下、適宜「LSI」と称する。)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、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は、化学的機械的研磨(Chemical Mechanical Polishing、以下、適宜「CMP」と称する。)等の種々の技術が用いられてきている。

10

20

30

40

50

【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盤の表面を平坦化するものである。

【0004】

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）とを含むものであって、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。

【0005】

しかしながら、このような固体砥粒を含む金属用研磨液を用いて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）、研磨金属面が平面状ではなく、中央のみがより深く研磨されて皿状のくぼみを生ずる現象（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うえ、複数の配線金属面表面が皿状の凹部を形成する現象（エロージョン）などが発生することがある。

【0006】

このような従来の固体砥粒における問題点を解決するために、砥粒を含まない金属用研磨液として、例えば、過酸化水素／リンゴ酸／ベンゾトリアゾール／ポリアクリル酸アンモニウム及び水からなる金属用研磨液及び研磨方法が開示されている（例えば、特許文献1参照）。同文献に記載の研磨方法によれば、半導体基体の凸部の金属膜が選択的にCMPされ、凹部に金属膜が残されて所望の導体パターンが得られるものの、従来の固体砥粒を含むよりもはるかに機械的に柔らかい研磨パッドとの摩擦によってCMPが進むため、十分な研磨速度が得難いという問題点がある。

【0007】

また、研磨パッドの劣化を抑える有機化合物を含有する化学機械研磨用水系分散体が開示されている（例えば、特許文献2参照）。しかしながら、この研磨用水系分散体によっても、配線部金属が過剰に研磨されて皿上に窪むディッシング現象に対する懸念がのこる。

【0008】

また、最近では生産性向上のため、LSI製造時のウエハ径が大型化しており、現在は直径200mm以上が汎用されており、300mm以上の大きさでの製造も開始され始めた。このようなウエハの大型化に伴い、ウエハ中心部と周辺部とでの研磨速度の差異が生じ易くなり、研磨の均一性を達成することが重要になってきている。

【0009】

これに対し、銅及び銅合金に対して機械的研磨手段をもたない化学研磨方法として、化学的溶解作用を利用した方法が知られている（例えば、特許文献3参照）。しかしながら、化学的溶解作用のみによる化学研磨方法は、凸部の金属膜が選択的に化学的機械的に研磨されるCMPに比べ、凹部の削れ込み、即ち、ディッシングなどの発生によりその平面性に大きな課題が残っている。

【0010】

また、銅配線使用時には、銅イオンが絶縁材料へ拡散することを防止する目的で、配線部と絶縁層の間にバリア層と呼ばれる拡散防止層が一般に設けられる。このバリア層は、Ta₂N₅、TaSiN₃、Ta₂O₅、TiN、Ti₂O₃、Ru、Nb、Ru、W、WN、Co、Zr、ZrN、及びCuTaなどの合金等から選ばれる1種を含む1層又は2層以上からなる金属膜（バリア金属膜）で構成されている。しかしながら、これらバリア層材料自体が導電性の性質を持っているため、リーク電流などのエラー発生を防ぐために絶縁層上のバリア層材料は完全に除去されなければならない。この除去加工は、金属配線材のバルク研磨と同様な方法によって達成されている（この方法を「バリアCMP」という場合がある）。

【0011】

現行では、半導体デバイス用製造ラインの生産効率を上げるために、導体膜の研磨速度

10

20

30

40

50

がバリア金属膜の研磨速度に対して高い金属用研磨液を使用し、バリア金属膜を停止層として導体膜を研磨し、引き続いて、異なる金属用研磨液を用いて、導体膜及びバリア金属膜の研磨を行うという２段階の工程が用いられている。また、それに合わせて、それぞれの金属用研磨液に対する最適なプロセス消耗部材は異なるため、複数のパッドを用いて研磨が行われている。

【0012】

しかし、上記複数のパッドを用いた場合、それら各々に合わせたプロセス消耗部材が必要でありコストがかかること、さらに、製造プロセスが複雑になり総加工時間の遅延を招くことなどの問題点が多い。そこで、これらの問題を解決するために、１つのパッドで研磨を行うことが考えられる。しかし、１つのパッドで複数の研磨液を用いてウエハを研磨するには、金属用研磨液の交換やその準備、さらにはパッドの洗浄に要する時間により、多大な時間と手間を有するなどの問題点が挙げられる。

10

【0013】

そこで、絶縁膜（層間絶縁膜）、バリア金属膜及び導体膜を有する基板を、同一金属用研磨液で連続的に導体膜とバリア金属膜とを研磨する工程（以下、適宜、「１ステップ工程」と称する）が考えられる。

【0014】

１ステップ工程が実現されると、金属用研磨液の交換頻度の低減に伴う研磨時間の迅速化が可能であり、半導体デバイス製造ラインの生産効率が上がることで、さらに複数台の研磨装置を必要としないことに加えて、装置の小型化実現などの実用的な多くのメリットが期待できる。また、現行の研磨方法では、研磨後の廃液が２種類のスラリーが混合した状態になるので、処理が困難であるのに対し、１ステップ工程ではスラリーが１種類であることから、廃液処理が簡便になり、環境負荷低減にも寄与することが可能である。

20

【0015】

１ステップ工程を実現するには、導体膜、バリア金属膜、絶縁膜における研磨速度の比（以下、適宜、「選択比」と称する）を可能なだけ合わせる必要がある。

さらに、１ステップ金属用研磨液の実現に向けて障害になっているのが、導体膜とバリア膜を連続して研磨した場合、研磨を停止させる層、いわゆる停止層が存在しないことである。その結果、スクラッチが発生し、配線部と絶縁膜凸部の平坦性が悪化するなどの問題が生じる。

30

このように、CMPにおける１ステップ工程の実現に関しては、未だ有効な技術は提供されていないのが現状である。

【特許文献１】特開２００１－１２７０１９号公報

【特許文献２】特開２００１－２７９２３１号公報

【特許文献３】特開昭４９－１２２４３２号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

前記問題点を考慮してなされた本発明の目的は、絶縁膜、導体膜及びバリア金属膜を有する基板を、同一の金属用研磨液で連続的に研磨することが可能であり、研磨後の被研磨面の平坦性が良好で、且つ、スクラッチの発生を低減できる金属用研磨液、及びそれを用いた研磨方法を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明者は、１ステップ工程に用いられる金属用研磨液における問題点について鋭意検討した結果、特定の研磨粒子、酸化剤及び特定のアミノ酸を含む金属用研磨液を用いることによって、導体膜及びバリア金属膜を同一の金属用研磨液で連続的に研磨することができると共に、絶縁膜が停止層（ストッパー層）として機能しうることを見出し、本発を完成するに至った。

即ち、前記課題を解決するための手段は以下の通りである。

50

< 1 > 半導体デバイス製造において銅又は銅合金からなる導体膜とバリア金属膜とを同一の金属用研磨液で連続的に化学的機械的研磨する際に用いる金属用研磨液であって、下記成分(1)、下記成分(2)及び下記成分(3)を含むことを特徴とする金属用研磨液。

(1) 表面の珪素原子の少なくとも一部がアルミニウム原子で修飾されているコロイダルシリカ

(2) 酸化剤

(3) カルボキシル基を2つ以上有するアミノ酸

< 2 > 分子内に3つ以上の窒素原子を有する縮環構造である複素芳香環化合物を含有することを特徴とする< 1 >に記載の金属用研磨液。

< 3 > 分子内に4つ以上の窒素原子を有する複素芳香環化合物を含有することを特徴とする< 1 >に記載の金属用研磨液。

< 4 > 前記複素芳香環化合物がカルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、及びアルコキシ基からなる群より選択される少なくとも一つを有する化合物であることを特徴とする< 2 >又は< 3 >に記載の金属用研磨液。

< 5 > 凹部を有する層間絶縁膜の表面に一面に形成されたバリア金属膜と、該バリア金属膜の表面に前記凹部が埋まるように形成された銅又は銅合金からなる導体膜とを有する基板を、該導体膜側の面を被研磨面として、下記成分(1)、下記成分(2)及び下記成分(3)を含む金属用研磨液を用いて連続的に研磨することを特徴とする研磨方法。

(1) 表面の珪素原子の少なくとも一部がアルミニウム原子で修飾されているコロイダルシリカ

(2) 酸化剤

(3) カルボキシル基を2つ以上有するアミノ酸

< 6 >

研磨定盤上に貼付した研磨パッドに、前記金属用研磨液を供給しながら、前記基板の被研磨面を研磨パッドに押圧した状態で、該研磨パッドと前記基板とを相対的に移動させて被研磨面を研磨することを特徴とする< 5 >に記載の研磨方法。

< 7 >

前記基板の被研磨面を研磨パッドに押圧した時の圧力が20kPa以下であることを特徴とする< 6 >に記載の研磨方法。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、絶縁膜、導体膜及びバリア金属膜を有する基板を、同一の金属用研磨液で連続的に研磨することが可能であり、研磨後の被研磨面の平坦性が良好で、且つ、スクラッチの発生を低減できる金属用研磨液、及びそれを用いた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】

【0019】

以下、本発明の具体的態様について説明する。

[金属用研磨液]

半導体デバイス製造において銅又は銅合金からなる導体膜とバリア金属膜とを同一の金属用研磨液で連続的に化学的機械的研磨する際に用いる金属用研磨液であって、下記成分(1)、下記成分(2)及び下記成分(3)を含むことを特徴とする。

(1) 表面の珪素原子の少なくとも一部がアルミニウム原子で修飾されているコロイダルシリカ

(2) 酸化剤

(3) カルボキシル基を2つ以上有するアミノ酸

以下、本発明の金属用研磨液について説明するが、これらに限定されるものではない。

【0020】

本発明の金属用研磨液は、前記成分(1)、前記成分(2)及び前記成分(3)を必須

10

20

30

40

50

成分として含有し、通常、水を含んで構成される。本発明の金属用研磨液は、所望により、さらに他の成分を含有してもよい。好ましい他の成分としては、いわゆる不動態膜形成剤として添加される化合物（複素芳香環化合物など）、界面活性剤及び/又は親水性ポリマー、酸、アルカリ、緩衝剤、等の添加剤を挙げることができる。金属用研磨液が含有する上記各成分（必須成分及び任意成分）は、1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0021】

なお、本発明において「金属用研磨液」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、金属用研磨液の濃縮液をも包含する意である。

また、金属用研磨液の濃縮液とは、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1～20体積倍である。

なお、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。

【0022】

以下、各構成成分について説明する。

<成分(1):表面の珪素原子の少なくとも一部がアルミニウム原子で修飾されているコロイダルシリカ>

本発明で用いられる該コロイダルシリカは、本発明の金属用研磨組成物中で砥粒として機能するものであり、以下、本明細書において、適宜、特定コロイダルシリカと称する。

本発明において「表面の一部がアルミニウムで修飾されているコロイダルシリカ」とは、配位数4の珪素原子を含むサイトを有するコロイダルシリカ表面に、アルミニウム原子が存在している状態を意味するものであり、該コロイダルシリカ表面に4個の酸素原子が配位したアルミニウム原子が結合し、アルミニウム原子が4配位の状態で固定された新たな表面が生成した状態であってもよく、また、表面に存在する珪素原子が一旦引き抜かれて、アルミニウム原子と置き換わった新たな表面が生成した状態であってもよい。

【0023】

特定コロイダルシリカの調製に用いられるコロイダルシリカとしては、粒子内部にアルカリ金属などの不純物を含有しない、アルコキシシランの加水分解により得たコロイダルシリカであることがより好ましい。一方、ケイ酸アルカリ水溶液からアルカリを除去する方法で製造したコロイダルシリカも用いることができるものの、この場合、粒子の内部に残留するアルカリ金属が徐々に溶出し、研磨性能に影響を及ぼす懸念があるため、そのような観点からは、前記アルコキシシランの加水分解により得られたものが原料としてはより好ましい。

原料となるコロイダルシリカの粒径は、砥粒の使用目的に応じて適宜選択されるが、一般的には10～200nm程度である。

【0024】

このようなコロイダルシリカ粒子表面のケイ素原子をアルミニウム原子に修飾し、特定コロイダルシリカを得る方法としては、例えば、コロイダルシリカの分散液にアルミン酸アンモニウム等のアルミン酸化合物を添加する方法を好適に用いることができ、より具体的には、アルミン酸アルカリ水溶液を添加して得られたシリカゾルを80～250で0.5～20時間加熱し、陽イオン交換樹脂又は陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂に接触させる方法、酸性珪酸液とアルミニウム化合物水溶液をSiO₂含有アルカリ水溶液又はアルカリ金属水酸化物水溶液に添加する方法、またはアルミニウム化合物が混在する酸性珪酸液をSiO₂含有アルカリ水溶液又はアルカリ金属水酸化物水溶液に添加する方法、によって調製したアルミニウム化合物含有アルカリ性シリカゾルを陽イオン交換樹脂で処理して脱アルカリする方法が挙げられる。これらの方法は、特許第3463328号公報、特開昭63-123807号公報に詳細に記載され、この記載を本発明に適用することができる。

10

20

30

40

50

また、その他の方法として、コロイダルシリカの分散液にアルミニウムアルコキシドを添加する方法が挙げられる。

ここで用いるアルミニウムアルコキシドはいかなるものでもよいが、好ましくは、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムブトキシド、アルミニウムメトキシド、アルミニウムエトキシドであり、特に好ましくはアルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムブトキシドである。

【0025】

特定コロイダルシリカは、4配位のアルミン酸イオンとコロイダルシリカ表面のシラノール基との反応によって生成したアルミノシリケートサイトが負の電荷を固定し、粒子に負の大きなゼータポテンシャルを与えることによって、酸性においても分散性に優れている。したがって、前述の如き方法によって製造した特定コロイダルシリカは、アルミニウム原子が4個の酸素原子に配位された状態で存在することが重要である。

10

【0026】

このような構造即ち、コロイダルシリカ表面においてケイ素原子とアルミニウム原子との修飾が生じていることは、例えば、砥粒のゼータ電位を測定することによって容易に確認することができる。

【0027】

コロイダルシリカ表面の珪素原子をアルミニウム原子に修飾する場合の、アルミニウム原子への修飾量は、コロイダルシリカ分散液に添加するアルミン酸化合物、アルミニウムアルコキシドなどの添加量(濃度)を制御することにより、適宜制御することができる。

20

【0028】

ここで、コロイダルシリカ表面へのアルミニウム原子の導入量(導入アルミニウム原子数/表面珪素原子サイト数)は、分散液中に添加したアルミニウム系化合物のうち、反応後に残存する未反応アルミニウム系化合物から消費されたアルミニウム系化合物の量を算出し、それらが100%反応したと仮定し、コロイダルシリカ直径から換算される表面積、コロイダルシリカの比重2.2、及び、単位表面積あたりのシラノール基数(5~8個/nm²)から見積もることができ、実際の測定は、得られた特定コロイダルシリカ自体を元素分析し、アルミニウムが粒子内部に存在せず、表面に均一に薄くひろがると仮定し、上記コロイダルシリカの表面積/比重、及び、単位表面積あたりのシラノール基数を用いて求める。

30

【0029】

具体的な製法を挙げれば、まず、コロイダルシリカを5~25重量%の範囲で水に分散させ、該分散液にpH調整剤を加えてpHを5~11に調整し、その後、攪拌しながらAl₂O₃濃度3.6重量%、Na₂O/Al₂O₃モル比1.50のアルミン酸ナトリウム水溶液15.9gを数分以内にゆっくり添加し0.5時間攪拌した。その後、溶媒を除去して、成分(1)を得る方法が挙げられる。

得られた成分(1)のサイズ(体積相当径)は、3nmから200nmが好ましく、5nmから100nmが更に好ましく、10nmから60nmが特に好ましい。なお、成分(1)の粒径(体積相当径)は、動的光散乱法を採用した粒度分布測定装置(堀場製作所製、LB-500)により測定した値を採用している。

40

【0030】

本発明の金属用研磨液に含有される砥粒のうち、成分(1)の重量割合は、好ましくは50%以上であり、特に好ましくは80%以上である。含有される砥粒の全てが成分(1)であってもよい。

金属用研磨液の使用時の研磨液濃度における成分(1)の含有量は、好ましくは0.001重量%以上5重量%以下であり、更に好ましくは0.01重量%以上0.5重量%以下であり、特に好ましくは0.05重量%以上0.2重量%以下である。

【0031】

本発明の金属用研磨液には、前記成分(1)に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で成分(1)以外の砥粒を含むことができる。ここで用いる砥粒としては、ヒュームド

50

シリカ、コロイダルシリカ、セリア、アルミナ、チタニア等が好ましく、特に好ましくはコロイダルシリカである。

成分(1)以外の砥粒のサイズは、前記成分(1)と同等以上2倍以下であることが好ましい。

【0032】

<成分(2)：酸化剤>

本発明の金属用研磨液は、酸化剤(研磨対象の金属を酸化できる化合物)を含有する。

酸化剤としては、例えば、過酸化水素、過氧化物、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、過マンガ酸塩、オゾン水及び銀(II)塩、鉄(III)塩が挙げられる。

10

【0033】

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。

【0034】

鉄(III)の有機錯塩を用いる場合、鉄(III)錯塩を構成する錯形成化合物としては、例えば、酢酸、クエン酸、シュウ酸、サリチル酸、ジエチルジチオカルバミン酸、コハク酸、酒石酸、グリコール酸、グリシン、アラニン、アスパラギン酸、チオグリコール酸、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-エタンジチオール、マロン酸、グルタル酸、3-ヒドロキシ酪酸、プロピオン酸、フタル酸、イソフタル酸、3-ヒドロキシサリチル酸、3,5-ジヒドロキシサリチル酸、没食子酸、安息香酸、マレイン酸などやこれらの塩の他、アミノポリカルボン酸及びその塩が挙げられる。

20

【0035】

アミノポリカルボン酸及びその塩としては、エチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1,3-ジアミノプロパン-N,N,N',N'-四酢酸、1,2-ジアミノプロパン-N,N,N',N'-四酢酸、エチレンジアミン-N,N'-ジコハク酸(ラセミ体)、エチレンジアミンジコハク酸(SS体)、N-(2-カルボキシラートエチル)-L-アスパラギン酸、N-(カルボキシメチル)-L-アスパラギン酸、-アラニンジ酢酸、メチルイミノジ酢酸、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、イミノジ酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミン1-N,N'-二酢酸、エチレンジアミンオルトヒドロキシフェニル酢酸、N,N-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N,N-ジ酢酸など及びその塩が挙げられる。対塩の種類は、アルカリ金属塩及びアンモニウム塩が好ましく、特にアンモニウム塩が好ましい。

30

【0036】

中でも、過酸化水素、ヨウ素酸塩、次亜塩素酸塩、塩素酸塩、過硫酸塩、鉄(III)の有機錯塩が好ましく、鉄(III)の有機錯塩を用いる場合の好ましい錯形成化合物は、クエン酸、酒石酸、アミノポリカルボン酸(具体的には、エチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1,3-ジアミノプロパン-N,N,N',N'-四酢酸、エチレンジアミン-N,N'-ジコハク酸(ラセミ体)、エチレンジアミンジコハク酸(SS体)、N-(2-カルボキシラートエチル)-L-アスパラギン酸、N-(カルボキシメチル)-L-アスパラギン酸、-アラニンジ酢酸、メチルイミノジ酢酸、ニトリロ三酢酸、イミノジ酢酸)を挙げることができる。

40

【0037】

前記酸化剤の中でも、過酸化水素、過硫酸塩、並びに鉄(III)のエチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、1,3-ジアミノプロパン-N,N,N',N'-四酢酸及びエチレンジアミンジコハク酸(SS体)の錯体が最も好ましい。

【0038】

酸化剤の添加量は、研磨に使用する際の金属用研磨液の1Lあたり、0.003mol

50

～ 8 mol の範囲とすることが好ましく、0.03 mol ～ 6 mol の範囲とすることがより好ましく、0.1 mol ～ 4 mol の範囲とすることが特に好ましい。即ち、酸化剤の添加量は、金属の酸化が充分で高いCMP速度を確保する点で0.003 mol 以上であることが好ましく、研磨面の荒れ防止の点から 8 mol 以下であることが好ましい。

【0039】

酸化剤は、研磨液を使用して研磨を行う際に、酸化剤以外の他の成分を含む組成物に混合して使用することが好ましい。酸化剤を混合する時期としては、研磨液を使用する直前の1時間以内が好ましく、更に好ましくは5分以内、特に好ましくは、研磨装置にて研磨液を供給する直前に混合器を設け、被研磨面へ供給する直前5秒以内に混合することである。

10

【0040】

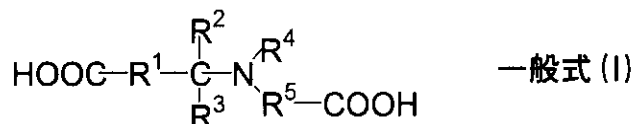
<成分(3)：カルボキシル基を2つ以上有するアミノ酸>

本発明の金属用研磨液では、酸化の促進、pH調整、緩衝剤としての作用を示すカルボキシル基を2つ以上有するアミノ酸(アミノジカルボン酸又はアミノトリカルボン酸)を含有する。これは金属を酸化するための酸化剤とは構造が異なる化合物であり、前述の酸化剤として機能する酸を包含するものではない。

アミノジカルボン酸の構造は、以下に示す一般式(I)で表すことができる。

【0041】

【化1】



20

【0042】

一般式(I)中、R¹は単結合、アルキレン基、又はフェニレン基を表す。R²及びR³は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はアリアル基を表す。R⁴は、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルキル基又はアシル基を表す。R⁵はアルキレン基を表す。但し、R⁵が-CH₂-のとき、R¹がアルキレン基又はフェニレン基、及び/又は、R⁴がハロゲン原子、カルボキシル基及びアルキル基のいずれか一つである。

30

【0043】

一般式(I)におけるR¹及びR⁵としてのアルキレン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれか一つであってもよく、好ましくは炭素数1～8のアルキレン基であり、例えば、メチレン基、エチレン基を挙げることができる。

一般式(I)におけるR¹及びR⁵としてのアルキレン基、及びR¹としてのフェニレン基が有してもよい置換基としては、各々独立に、水酸基、ハロゲン原子等を挙げることができる。

【0044】

一般式(I)におけるR²及びR³としてのアルキル基は、好ましくは炭素数1～8のアルキル基であり、例えば、メチル基、プロピル基などを挙げることができる。

40

一般式(I)におけるR²及びR³としてのシクロアルキル基は、好ましくは炭素数5～15のシクロアルキル基であり、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基を挙げることができる。

一般式(I)におけるR²及びR³としてのアルケニル基は、好ましくは炭素数2～9のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、プロペニル基、アリル基を挙げることができる。

一般式(I)におけるR²及びR³としてのアルキニル基は、好ましくは炭素数2～9のアルキニル基であり、例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基を挙げることができる。

50

一般式 (I) における R^2 及び R^3 としてのアリール基は、好ましくは炭素数 6 ~ 15 のアリール基であり、例えばフェニル基を挙げることができる。

これらの基におけるアルキレン鎖中には、酸素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を有してもよい。

一般式 (I) における R^2 及び R^3 としての各基が有してもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、芳香環 (好ましくは炭素数 3 ~ 15 の芳香環) 等を挙げることができる。

【0045】

一般式 (I) における R^4 としてのアルキル基は、好ましくは炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基を挙げることができる。

一般式 (I) における R^4 としてのアシル基は、好ましくは炭素数 2 ~ 9 のアシル基であり、例えば、メチルカルボニル基を挙げることができる。

これらの基におけるアルキレン鎖中には、酸素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を有してもよい。

一般式 (I) における R^4 としての各基が有してもよい置換基としては、水酸基、アミノ基、ハロゲン原子、カルボキシル基を挙げることができる。

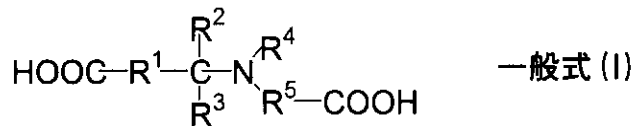
一般式 (I) において、 R^4 は水素原子でないことが好ましい。

【0046】

以下に、一般式 (I) で表される化合物の具体例を、下記一般式 (I) における官能基を明示することにより表 1 に示すが、これらに限定するものではない。

【0047】

【化 2】



【0048】

【表 1】

	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
A-1	-	-H	-H	-CH ₃	-CH ₂ -
A-2	-	-H	-H	-CH ₂ OH	-CH ₂ -
A-3	-	-H	-H	-CH ₂ CH ₂ OH	-CH ₂ -
A-4	-	-H	-H	-(CH ₂ CH ₂ O) ₁₀ -H	-CH ₂ -
A-5	-	-H	-CH ₃	-H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}- \end{array}$
A-6	-	-H	-CH ₂ OH	-H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ -\text{CH}- \end{array}$
A-7	-CH ₂ -	-H	-H	-H	-CH ₂ -
A-8	-CH ₂ -	-H	-H	-H	-CH ₂ CH ₂ -
A-9	-CH ₂ -	-H	-H	-CH ₂ CH ₂ OH	-CH ₂ CH ₂ -
A-10	-CH ₂ -	-H	-H	-CH ₂ CH ₂ OH	-CH ₂ -
A-11	-	-H	-CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₂ -

10

20

30

40

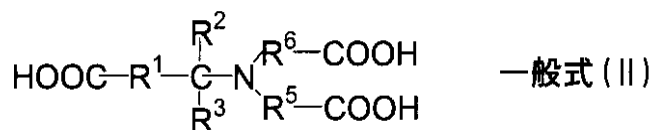
50

【0049】

次に、アミノトリカルボン酸の構造は、以下に示す一般式(II)で表すことができる。

【0050】

【化3】



10

【0051】

一般式(II)中、 R^1 は単結合、アルキレン基、又はフェニレン基を表す。 R^2 及び R^3 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はアリール基を表す。 R^5 はアルキレン基を表す。 R^6 は、単結合、アルキレン基、アルキレンオキシ基又はフェニレン基を表す。但し、 R^5 が $-\text{CH}_2-$ のとき、 R^1 がアルキレン基又はフェニレン基、及び/又は、 R^6 がアルキレン基、アルキレンオキシ基又はフェニレン基のいずれか一つである。

【0052】

一般式(II)における R^1 及び R^5 としてのアルキレン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれか一つであってもよく、好ましくは炭素数1~8のアルキレン基であり、例えば、メチレン基、エチレン基を挙げることができる。

20

一般式(II)における R^1 及び R^5 としてのアルキレン基、及び R^1 としてのフェニレン基が有してもよい置換基としては、各々独立に、水酸基、ハロゲン原子等を挙げることができる。

【0053】

一般式(II)における R^2 及び R^3 としてのアルキル基は、好ましくは炭素数1~8のアルキル基であり、例えば、メチル基、プロピル基などを挙げることができる。

一般式(II)における R^2 及び R^3 としてのシクロアルキル基は、好ましくは炭素数5~15のシクロアルキル基であり、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基を挙げることができる。

30

一般式(II)における R^2 及び R^3 としてのアルケニル基は、好ましくは炭素数2~9のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、プロペニル基、アリル基を挙げることができる。

一般式(II)における R^2 及び R^3 としてのアルキニル基は、好ましくは炭素数2~9のアルキニル基であり、例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基を挙げることができる。

一般式(II)における R^2 及び R^3 としてのアリール基は、好ましくは炭素数6~15のアリール基であり、例えばフェニル基を挙げることができる。

これらの基におけるアルキレン鎖中には、酸素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を有してもよい。

40

一般式(II)における R^2 及び R^3 としての各基が有してもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、芳香環(好ましくは炭素数3~15の芳香環)等を挙げることができる。

【0054】

一般式(II)における R^6 としてのアルキレン基は、好ましくは炭素数1~8のアルキレン基であり、例えば、メチレン基、エチレン基などを挙げることができる。

一般式(II)における R^6 としてのアルキレンオキシ基は、好ましくは炭素数1~8のアルキレンオキシ基であり、例えば、メチレンオキシ基、エチレンオキシ基などを挙げることができる。

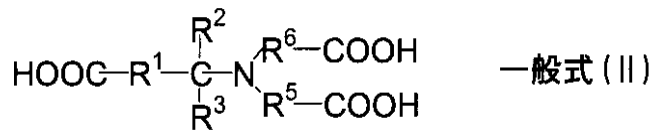
【0055】

50

以下に、一般式 (II) で表される化合物の具体例を、下記一般式 (II) における官能基を明示することにより表 2 に示すが、これらに限定するものではない。

【0056】

【化4】



【0057】

【表2】

	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶
B-1	—	—H	—H	—CH ₂ —	—CH ₂ —
B-2	—	—H	—H	—CH ₂ —	—CH ₂ O—
B-3	—	—H	—H	—CH ₂ —	—CH ₂ CH ₂ O—
B-4	—	—H	—H	—CH ₂ —	—(CH ₂ CH ₂ O) ₁₀ —
B-5	—	—H	—CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—CH—} \end{array}$	—
B-6	—	—H	—CH ₂ OH	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{—CH—} \end{array}$	—
B-7	—CH ₂ —	—H	—H	—CH ₂ —	—
B-8	—CH ₂ —	—H	—H	—CH ₂ CH ₂ —	—
B-9	—CH ₂ —	—H	—H	—CH ₂ CH ₂ —	—CH ₂ CH ₂ O—
B-10	—CH ₂ —	—H	—H	—CH ₂ —	—CH ₂ CH ₂ O—
B-11	—	—H	—CH ₃	—CH ₂ CH ₂ —	—

【0058】

アミノジカルボン酸、又はアミノトリカルボン酸の添加量は、研磨に使用する際の研磨液の 1 L 中、0.0005 ~ 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、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。

【0059】

< 金属用研磨液の pH >

本発明の金属用研磨液の pH は 2 以上であり、好ましくは pH 2 ~ 10 の範囲、より好ましくは pH 3 ~ 9 の範囲である。この範囲において本発明の金属用研磨液は特に優れた効果を発揮する。本発明の研磨液は、研磨に際し、水を含まない形態であってもよいし、水又は水溶液により希釈してもよい。水又は水溶液により希釈される場合、本発明における pH とは、水又は水溶液により希釈後の値を表す。

本発明における金属用研磨液の pH は、研磨面への吸着性や反応性、研磨金属の溶解性、被研磨面の電気化学的性質、化合物官能基の解離状態、液としての安定性などを考慮して設定することができる。

pH は、例えば、後述するアルカリ剤の添加、成分 (2) 以外の無機酸、さらには成分 (3) 以外の有機酸の添加などにより調整することができる。

10

20

30

40

50

【0060】

<他の成分>

- 複素芳香環化合物 -

本発明の金属用研磨液は、研磨対象の金属表面に不動態膜を形成する化合物として、少なくとも1種の複素芳香環化合物を含有することが好ましい。

【0061】

ここで、「複素芳香環化合物」とは、ヘテロ原子を1個以上含んだ複素環を有する化合物である。ヘテロ原子とは、炭素原子、及び水素原子以外の原子を意味する。複素環とはヘテロ原子を少なくとも一つ持つ環状化合物を意味する。ヘテロ原子は複素環の環系の構成部分を形成する原子のみを意味し、環系に対して外部に位置していたり、少なくとも一つの非共役単結合により環系から分離していたり、環系のさらなる置換基の一部であるような原子は意味しない。

10

【0062】

ヘテロ原子として好ましくは、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子、リン原子、ケイ素原子、及びホウ素原子であり、さらに好ましくは、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、及びセレン原子であり、特に好ましくは、窒素原子、硫黄原子、及び酸素原子であり、最も好ましくは窒素原子、及び硫黄原子である。

【0063】

まず、母核となる複素芳香環について述べる。

本発明で用いる複素芳香環化合物の複素環の環員数は特に限定されず、単環化合物であっても縮合環を有する多環化合物であってもよい。単環の場合の員数は、好ましくは3~8であり、さらに好ましくは5~7であり、特に好ましくは5及び6である。また、縮合環を有する場合の環数は、好ましくは2~4であり、さらに好ましくは2又は3である。

20

【0064】

これらの複素芳香環として、具体的には以下のものが挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。

例えば、ピロール環、チオフェン環、フラン環、ピラン環、チオピラン環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピロリジン環、ピラゾリジン環、イミダゾリジン環、イソオキサゾリジン環、イソチアゾリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、チオモルホリン環、クロマン環、チオクロマン環、イソクロマン環、イソチオクロマン環、インドリン環、イソインドリン環、ピリンジン環、インドリジン環、インドール環、インダゾール環、プリン環、キノリジン環、イソキノリン環、キノリン環、ナフチリジン環、フタラジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、プテリジン環、アクリジン環、ペリミジン環、フェナントロリン環、カルバゾール環、カルボリン環、フェナジン環、アンチリジン環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアジン環、トリアゾール環、テトラゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾチアジアゾール環、ベンゾフロキサソール環、ナフトイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、テトラアザインデン環等が挙げられ、より好ましくはトリアゾール環、テトラゾール環が挙げられる。

30

40

【0065】

次に、複素芳香環が有する置換基について述べる。

本発明において、特定の部分を「基」と称した場合には、当該部分はそれ自体が置換されていなくても、一種以上の(可能な最大数までの)置換基で置換されていてもよいことを意味する。例えば、「アルキル基」とは置換又は無置換のアルキル基を意味する。

【0066】

複素芳香環化合物が有する置換基としては、例えば、以下のものが挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。

例えば、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は沃素原子)、アルキル基(直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、ビシクロアルキル基のように多環アルキル

50

基であっても、活性メチン基を含んでもよい)、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基(置換する位置は問わない)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基(置換基を有するカルバモイル基としては、例えば、N-ヒドロキシカルバモイル基、N-アシルカルバモイル基、N-スルホニルカルバモイル基、N-カルバモイルカルバモイル基、チオカルバモイル基、N-スルファモイルカルバモイル基)、カルバゾイル基、カルボキシル基又はその塩、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基、ホルミル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリーロキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリーロキシ)カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、(アルキル、アリール、又はヘテロ環)アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、N-ヒドロキシウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリーロキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、N-(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、N-アシルウレイド基、N-アシルスルファモイルアミノ基、ヒドロキシアミノ基、ニトロ基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基(例えば、ピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基)、イソシアノ基、イミノ基、メルカプト基、(アルキル、アリール、又はヘテロ環)チオ基、(アルキル、アリール、又はヘテロ環)ジチオ基、(アルキル又はアリール)スルホニル基、(アルキル又はアリール)スルフィニル基、スルホ基又はその塩、スルファモイル基(置換基を有するスルファモイル基としては、例えばN-アシルスルファモイル基、N-スルホニルスルファモイル基)又はその塩、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基等が挙げられる。

【0067】

なお、ここで、「活性メチン基」とは、2つの電子求引性基で置換されたメチン基を意味する。「電子求引性基」とは、例えば、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味する。また、2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。また、「塩」とはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などの陽イオンや、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどの有機の陽イオンを意味する。

【0068】

これらの中でも、複素芳香環化合物における好ましい置換基としては、例えばハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は沃素原子)、アルキル基(直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、ビシクロアルキル基のように多環アルキル基であっても、活性メチン基を含んでもよい)、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基(置換する位置は問わない)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、N-ヒドロキシカルバモイル基、N-アシルカルバモイル基、N-スルホニルカルバモイル基、N-カルバモイルカルバモイル基、チオカルバモイル基、N-スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基、ホルミル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリーロキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリーロキシ)カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、(アルキル、アリール、又はヘテロ環)アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、N-ヒドロキシウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリーロキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、N-(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、N-アシルウレイド基、N-アシ

ルスルファモイルアミノ基、ヒドロキシアミノ基、ニトロ基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基）、イソシアノ基、イミノ基、メルカプト基、（アルキル、アリール、又はヘテロ環）チオ基、（アルキル、アリール、又はヘテロ環）ジチオ基、（アルキル又はアリール）スルホニル基、（アルキル又はアリール）スルフィニル基、スルホ基又はその塩、スルファモイル基、N-アシルスルファモイル基、N-スルホニルスルファモイル基又はその塩、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基、カルボキシル基等が挙げられる。

なおここで活性メチン基とは2つの電子求引性基で置換されたメチン基を意味し、ここに電子求引性基とはアシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基が挙げられる。

10

【0069】

さらに好ましくは、例えばハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は沃素原子）、アルキル基（直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、ビシクロアルキル基のように多環アルキル基であっても、活性メチン基を含んでもよい）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基（置換する位置は問わない）が挙げられる。

【0070】

また、上記した置換基の2つが共同して環（芳香族又は非芳香族の炭化水素環、又は複素芳香環）これらは、さらに組み合わせられて多環縮合環を形成することができ、その例として、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ピフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、フェナジン環、が挙げられる）を形成することもできる。

20

【0071】

本発明で特に好ましく用いることができる複素芳香環化合物の具体例としては、これらに限定されるものではないが、以下のものが挙げられる。

30

すなわち、1, 2, 3, 4-テトラゾール、5-アミノ-1, 2, 3, 4-テトラゾール、5-メチル-1, 2, 3, 4-テトラゾール、1, 2, 3-トリアゾール、4-アミノ-1, 2, 3-トリアゾール、4, 5-ジアミノ-1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3, 5-ジアミノ-1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、等である。

【0072】

本発明で特に好ましく用いることができる複素芳香環化合物として挙げられる、1, 2, 3, 4-テトラゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾールについて、その代表的な誘導体を以下に示す。

40

【0073】

本発明における(a) 1, 2, 3, 4-テトラゾール誘導体は、環を形成する窒素原子上に置換基を有さず、且つ5位に特定の置換基を有することが特徴である。

本発明における(b) 1, 2, 3-トリアゾール誘導体は、環を形成する窒素原子上に置換基を有さず、且つ4位及び/又は5位に特定の置換基を有することが特徴である。

本発明における(c) 1, 2, 4-トリアゾール誘導体は、環を形成する窒素原子上に置換基を有さず、且つ2位及び/又は5位に特定の置換基を有することが特徴である。

【0074】

1, 2, 3, 4-テトラゾールの5位に有してもよい置換基としては、スルホ基、アミ

50

ノ基、カルバモイル基、カルボンアミド基、スルファモイル基、及びスルホンアミド基からなる群より選択された置換基、又はヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基、カルバモイル基、カルボンアミド基、スルファモイル基、及びスルホンアミド基からなる群より選択された少なくとも1つの置換基で置換されたアルキル基を挙げることができる。より好ましくは、ヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基及びカルバモイル基からなる群より選択された少なくとも1つの置換基で置換されたアルキル基である。このアルキル基は、前述の置換基を少なくとも1つ有していれば、他の置換基を有していてもよい。

【0075】

本発明の5位に置換基を有する(a)1, 2, 3, 4-テトラゾール誘導体において、より好ましくはヒドロキシ基又はカルボキシル基の少なくとも1つで置換されたアルキル基を置換基として含有することを特徴としたテトラゾール誘導体である。より好ましくは、少なくとも1つのカルボキシル基で置換されたアルキル基を置換基として含有することを特徴としたテトラゾール誘導体である。例えば1H-テトラゾール-5-酢酸、1H-テトラゾール-5-コハク酸である。

10

【0076】

1, 2, 3-トリアゾールの4位及び/又は5位に有してもよい置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基、カルバモイル基、カルボンアミド基、スルファモイル基、及びスルホンアミド基からなる群より選択された置換基、又はヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基、カルバモイル基、カルボンアミド基、スルファモイル基、及びスルホンアミド基からなる群より選択された少なくとも1つの置換基で置換されたアルキル基又はアリアル基を挙げることができる。より好ましくは、ヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホ基及びアミノ基からなる群より選択された置換基、又はヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホ基及びアミノ基からなる群より選択された少なくとも1つの置換基で置換されたアルキル基である。このアルキル基及びアリアル基は、前述の置換基を少なくとも1つ有していれば、他の置換基を有していてもよい。また、1, 2, 3-トリアゾールの4位と5位のいずれか一方に置換しているものがより好ましい。

20

【0077】

本発明の4位及び/又は5位に置換基を有する(b)1, 2, 3-トリアゾール誘導体において、より好ましくはヒドロキシ基及びカルボキシル基からなる群より選択された置換基、又はそれらの置換基の少なくとも1つで置換されたアルキル基を置換基として含有することを特徴とした(b)1, 2, 3-トリアゾール誘導体である。より好ましくは、カルボキシル基、又は少なくとも1つのカルボキシル基で置換されたアルキル基を置換基として少なくとも1つ含有することを特徴とした(b)1, 2, 3-トリアゾール誘導体である。例えば4-カルボキシ-1H-1, 2, 3-トリアゾール、4, 5-ジカルボキシ-1H-1, 2, 3-トリアゾール、1H-1, 2, 3-トリアゾール-4-酢酸、4-カルボキシ-5-カルボキシメチル-1H-1, 2, 3-トリアゾールである。

30

【0078】

1, 2, 4-トリアゾールの3位及び/又は5位に有してもよい置換基としては、スルホ基、カルバモイル基、カルボンアミド基、スルファモイル基、及びスルホンアミド基からなる群より選択された置換基、又はヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基、カルバモイル基、カルボンアミド基、スルファモイル基、及びスルホンアミド基からなる群より選択された少なくとも1つの置換基で置換されたアルキル基又はアリアル基を挙げることができる。より好ましくは、ヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホ基及びアミノ基からなる群より選択された少なくとも1つの置換基で置換されたアルキル基である。このアルキル基及びアリアル基は、前述の置換基を少なくとも1つ有していれば、他の置換基を有していてもよい。また、1, 2, 4-トリアゾールの3位と5位のいずれか一方に置換しているものがより好ましい。

40

【0079】

50

本発明の3位及び/又は5位に置換基を有する(c)1,2,4-トリアゾール誘導体において、より好ましくはヒドロキシ基及びカルボキシル基の少なくとも1つで置換されたアルキル基を置換基として含有することを特徴とした(c)1,2,4-トリアゾール誘導体である。より好ましくは、少なくとも1つのカルボキシル基で置換されたアルキル基を置換基として少なくとも1つ含有することを特徴とした(c)1,2,4-トリアゾール誘導体である。例えば3-カルボキシ-1,2,4-トリアゾール、3,5-ジカルボキシ-1,2,4-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール-3-酢酸である。

【0080】

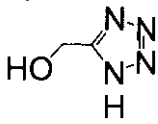
以下に、本発明で好適に使用しうる(a)1,2,3,4-テトラゾール誘導体、(b)1,2,3-トリアゾール誘導体及び(c)1,2,4-トリアゾール誘導体の具体例を挙げるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

10

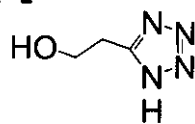
【0081】

【化5】

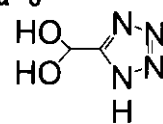
a-1



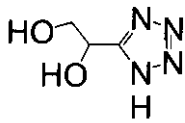
a-2



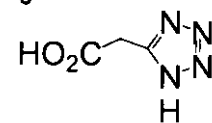
a-3



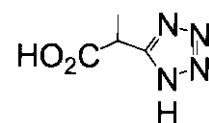
a-4



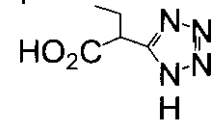
a-5



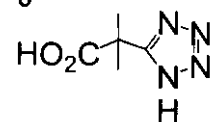
a-6



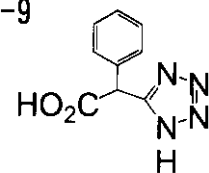
a-7



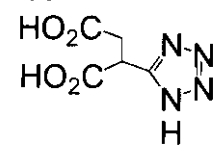
a-8



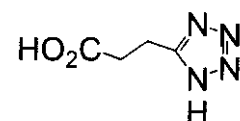
a-9



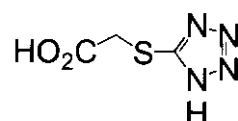
a-10



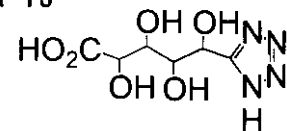
a-11



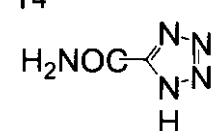
a-12



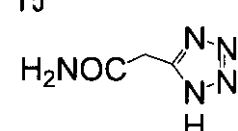
a-13



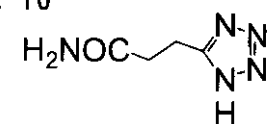
a-14



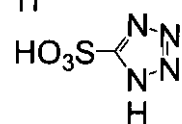
a-15



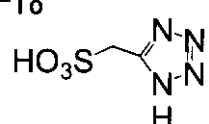
a-16



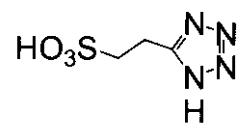
a-17



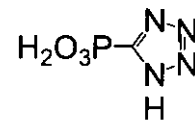
a-18



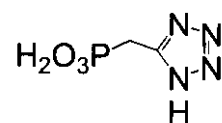
a-19



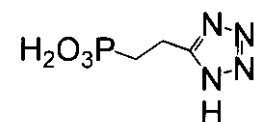
a-20



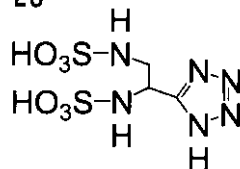
a-21



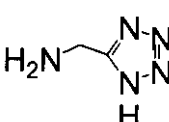
a-22



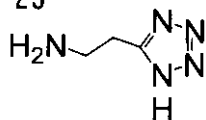
a-23



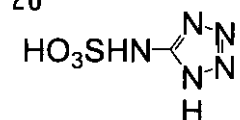
a-24



a-25



a-26



【0082】

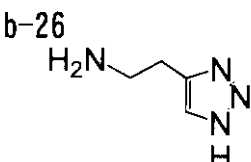
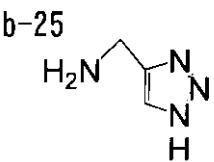
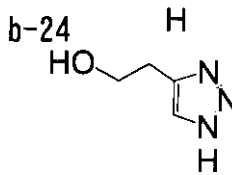
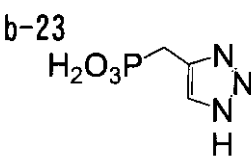
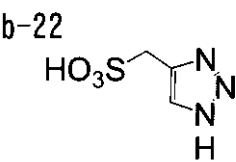
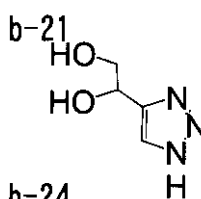
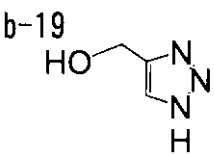
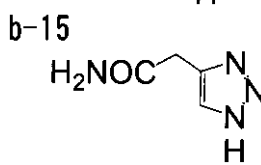
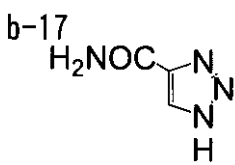
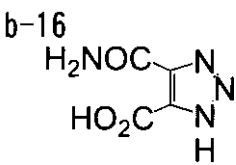
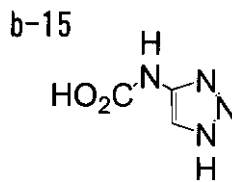
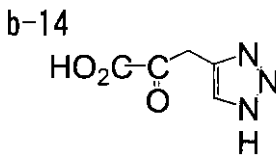
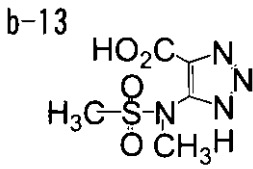
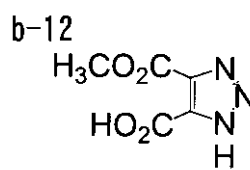
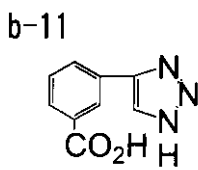
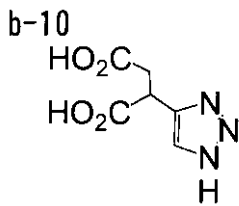
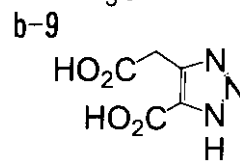
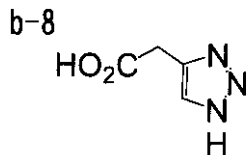
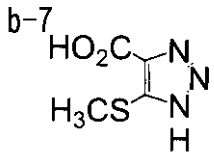
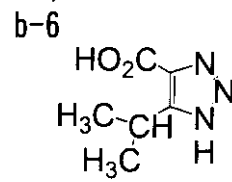
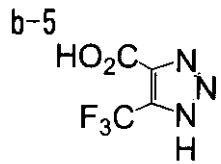
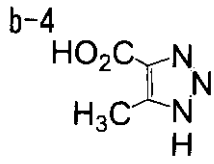
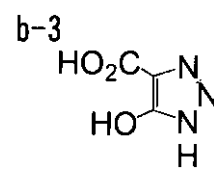
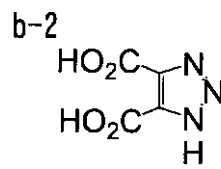
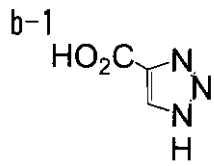
10

20

30

40

【化 6】



10

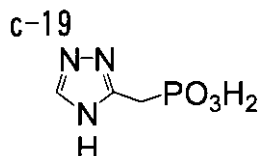
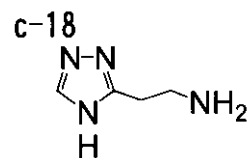
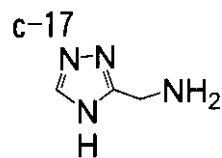
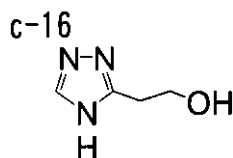
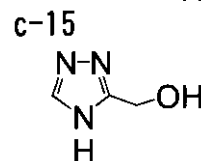
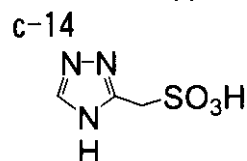
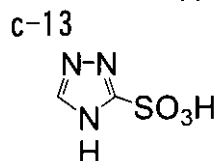
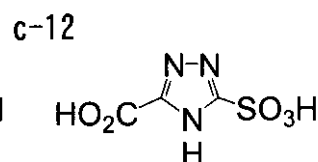
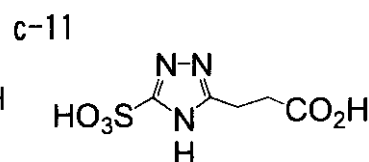
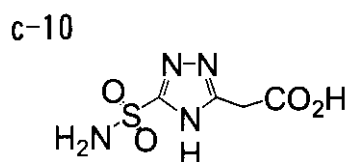
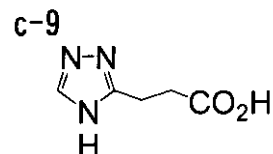
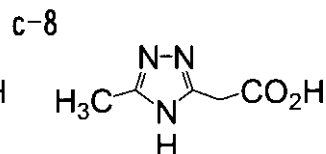
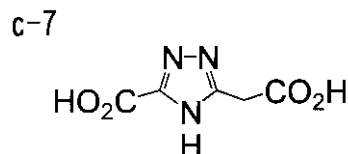
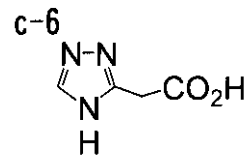
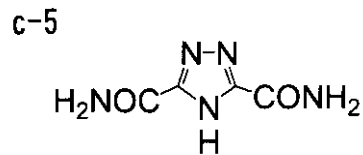
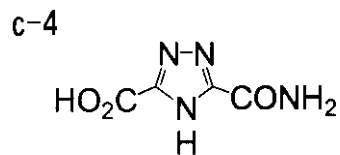
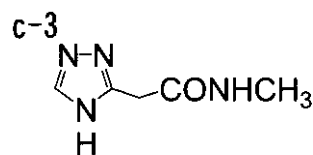
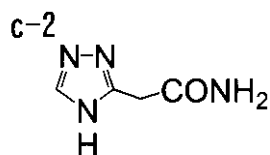
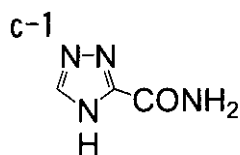
20

30

40

【 0 0 8 3 】

【化7】



10

20

30

【0084】

本発明で用いる複素芳香環化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。また、本発明で用いる複素芳香環化合物は、常法に従って合成できるほか、市販品を使用してもよい。

【0085】

本発明で用いる複素芳香環化合物の添加量は、総量として、研磨に使用する際の金属用研磨液（即ち、水又は水溶液で希釈する場合は希釈後の金属用研磨液）1 L中、0.0001 ~ 1.0 molの範囲が好ましく、より好ましくは0.0005 ~ 0.5 molの範囲、更に好ましくは0.0005 ~ 0.05 molの範囲である。

40

【0086】

-キレート剤-

本発明の金属用研磨液は、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ングジアミン四酢酸、1

50

、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。

【0087】

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十分な量であればよく、例えば、研磨に使用する際の金属用研磨液の1L中、0.0003mol ~ 0.07molの範囲になるように添加する。

10

【0088】

-界面活性剤及び/又は親水性ポリマー-

本発明の金属用研磨液は、界面活性剤及び/又は親水性ポリマーを含有することが好ましい。界面活性剤と親水性ポリマーとは、いずれも被研磨面への接触角を低下させる作用を有して、均一な研磨を促す作用を有する。

本発明に用いる界面活性剤及び/又は親水性ポリマーとしては、酸型が望ましく、塩としては、アンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩等が挙げられ、特にアンモニウム塩及びカリウム塩が好ましく、以下の群から選ばれたものが好適である。

【0089】

陰イオン界面活性剤として、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩が挙げられ、カルボン酸塩として、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；スルホン酸塩として、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼン及びアルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、-オレフィンスルホン酸塩、N-アシルスルホン酸塩；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挙げることができる。

20

30

【0090】

陽イオン界面活性剤として、脂肪族アミン塩、脂肪族4級アンモニウム塩、塩化ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩；両性界面活性剤として、カルボキシベタイン型、スルホベタイン型、アミノカルボン酸塩、イミダゾリニウムベタイン、レシチン、アルキルアミノオキサイドを挙げることができる。

【0091】

非イオン界面活性剤として、エーテル型、エーテルエステル型、エステル型、含窒素型が挙げられ、エーテル型として、ポリオキシエチレンアルキル及びアルキルフェニルエーテル、アルキルアリルホルムアルデヒド縮合ポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルが挙げられ、エーテルエステル型として、グリセリンエステルのポリオキシエチレンエーテル、ソルピタンエステルのポリオキシエチレンエーテル、ソルピトールエステルのポリオキシエチレンエーテル、エステル型として、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、グリセリンエステル、ポリグリセリンエステル、ソルピタンエステル、プロピレングリコールエステル、ショ糖エステル、含窒素型として、脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミド等が例示される。

40

その他に、フッ素系界面活性剤などが挙げられる。

【0092】

さらに、その他の界面活性剤、親水性化合物、親水性ポリマー等としては、グリセリン

50

エステル、ソルビタンエステル、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸、3-エトキシプロピオン酸及びアラニンエチルエステル等のエステル；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；アルギン酸、ペクチン酸、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ン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、

10

【0093】

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、ポリアミド酸、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、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩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；メチルタウリン酸アンモニウム塩、メチルタウリン酸ナトリウム塩、硫酸メチルナトリウム塩、硫酸エチルアンモニウム塩、硫酸ブチルアンモニウム塩、ビニルスルホン酸ナトリウム塩、1-アシルスルホン酸ナトリウム塩、2-アシルスルホン酸ナトリウム塩、メトキシメチルスルホン酸ナトリウム塩、エトキシメチルスルホン酸アンモニウム塩、3-エトキシプロピルスルホン酸ナトリウム塩、メトキシメチルスルホン酸ナトリウム塩、エトキシメチルスルホン酸アンモニウム塩、3-エトキシプロピルスルホン酸ナトリウム塩及びスルホコハク酸ナトリウム塩等のスルホン酸及びその塩；プロピオンアミド、アクリルアミド、メチル尿素、ニコチンアミド、コハク酸アミド及びスルファニルアミド等のアミド等が挙げられる。

20

30

【0094】

但し、適用する基板が半導体集積回路用シリコン基板などの場合は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、酸もしくはそのアンモニウム塩が望ましい。基板がガラス基板等である場合はその限りではない。上記例示化合物の中でもポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリビニルアルコール、コハク酸アミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーがより好ましい。

【0095】

界面活性剤及び/又は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の範囲とすることが好ましく、0.01~5gの範囲とすることがより好ましく、0.1~3gの範囲とすることが特に好ましい。即ち、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。

40

【0096】

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の範囲が好ましく、特に2000~50000の範囲が好ましい。

界面活性剤は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。

【0097】

50

- アルカリ剤、緩衝剤、前記成分(3)以外の有機酸 -

本発明においては、効果を損なわない範囲において、目的に応じ、アルカリ剤、緩衝剤、前記成分(3)以外の有機酸を添加することができる。以下に、本発明に用いるアルカリ剤、緩衝剤、前記成分(3)以外の有機酸についてについて説明する。

【0098】

(アルカリ剤、緩衝剤)

また、本発明の金属用研磨液は、必要に応じて、pH調整のためにアルカリ剤、さらにはpHの変動抑制の点から緩衝剤を含有することができる。

【0099】

アルカリ剤及び緩衝剤としては、水酸化アンモニウム及びテトラメチルアンモニウムハイ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、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシル塩、N,N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロキシアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。

【0100】

アルカリ剤及び緩衝剤の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム(ホウ砂)、四ホウ酸カリウム、o-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム(サリチル酸ナトリウム)、o-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム(5-スルホサリチル酸ナトリウム)、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム(5-スルホサリチル酸カリウム)、水酸化アンモニウムなどを挙げることができる。

特に好ましいアルカリ剤としては、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ハイドロキサイドである。

【0101】

アルカリ剤及び緩衝剤の添加量としては、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の範囲とすることが好ましく、0.003mol~0.5molの範囲とすることがより好ましい。

【0102】

本発明においては、液の流動性や研磨性能の安定性等の点から、金属用研磨液の比重は0.8~1.5の範囲とすることが好ましく、0.95~1.35の範囲とすることが特に好ましい。

【0103】

(成分(3)以外の有機酸)

また、本発明の金属用研磨液は、必要に応じて、pH調整のために成分(3)以外の有機酸を含有することができる。ここいう成分(3)以外の有機酸は、前記成分(2)及び成分(3)とは構造が異なる化合物であり、前述の酸化剤として機能する酸を包含するものではない。

【0104】

(3)成分以外の有機酸としては、以下の群から選ばれたものがより適している。

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、

10

20

30

40

50

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。

【0105】

成分(3)以外の有機酸の添加量は、研磨に使用する際の金属用研磨液(使用液)の1L中、0.00005~0.0005molとすることができる。

【0106】

[研磨方法]

本発明の研磨方法は、凹部を有する層間絶縁膜の表面に一面に形成されたバリア金属膜と、該バリア金属膜の表面に前記凹部が埋まるように形成された銅又は銅合金からなる導体膜とを有する基板を、該導体膜側の面を被研磨面として研磨する方法であって、前記導体膜とバリア金属膜とを、本発明の金属用研磨液を用いて連続的に研磨することを特徴とする。

【0107】

すなわち、本発明の研磨方法は、1種類の金属用研磨液で絶縁膜の前記凹部以外の表面に製膜され凸状に突き出た導体膜を化学的機械研磨した後、続いて同一の金属用研磨液で連続的に導体膜の残膜とバリア金属膜とを研磨することが可能な金属用研磨液を用いた化学的機械研磨方法であり、かかる金属用研磨液として、本発明の金属用研磨液を用いるものである。

【0108】

本発明の研磨方法で使用する金属用研磨液は、濃縮液であって使用する際に水を加えて希釈して使用液とする場合、又は、各成分が後述する水溶液の形態でこれらを混合し、必要により水を加え希釈して使用液とする場合、あるいは使用液として調製されている場合がある。本発明における金属用研磨液としては、特に制限されないが、本発明では上記いずれの態様も適用できる。

【0109】

本発明の研磨方法は、金属用研磨液を研磨定盤上の研磨パッドに供給し、これを被研磨面と接触させて被研磨面と研磨パッドとを相対運動(相対的に移動)させて研磨する研磨方法である。

【0110】

研磨する装置としては、被研磨面を有する半導体基板等を保持するホルダーと研磨パッドとを貼り付けた(回転数を変更可能なモータ等を取り付けてある)研磨定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。

【0111】

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、研磨用のパッドは、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。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。

【0112】

さらに、研磨パッドは、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、研磨パッドについては、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、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。

【0113】

研磨条件には制限はないが、研磨定盤の線速度は1m/s以上が望ましい。

10

20

30

40

50

被研磨面（被研磨膜）を有する半導体基板を研磨パッドに押圧した時の圧力（押しつけ圧力）は、20 kPa以下であることが好ましく、さらに13 kPa以下の低圧条件下にすることによって、高研磨速度を維持したままの状態、研磨速度のウエハ面内均一性及びパターンの平坦性を向上させることが可能であるためより好ましい。

なお、押しつけ圧力が20 kPaを超えると、平坦性が悪化する場合がある。

また、押しつけ圧力の下限としては、特に制限されないが、2.0 kPa以上が好ましく、3.5 kPa以上がより好ましい。

【0114】

研磨している間、研磨パッドには金属用研磨液をポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨パッドの表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。研磨終了後の半導体基板は、流水中で良く洗浄した後、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させる。

10

【0115】

本発明の研磨方法では、金属用研磨液を希釈する水溶液は、次に述べる水溶液と同じである。水溶液は、予め、酸化剤、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、水溶液中に含有した成分と希釈される金属用研磨液の成分を合計した成分が、金属用研磨液を使用して研磨する際の成分となるようにする。金属用研磨液を水溶液で希釈して使用する場合は、溶解しにくい成分を水溶液の形で配合することができ、より濃縮した金属用研磨液を調製することができる。

【0116】

濃縮された金属用研磨液に水又は水溶液を加え希釈する方法としては、濃縮された金属用研磨液を供給する配管と水又は水溶液を供給する配管を途中で合流させて混合し、混合し希釈された金属用研磨液を研磨パッドに供給する方法がある。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。

20

【0117】

金属用研磨液の供給速度は、10～1000 ml/minの範囲が好ましく、研磨速度のウエハ面内均一性及びパターンの平坦性を満足するためには、170～800 ml/minの範囲であることがより好ましい。

30

【0118】

濃縮された金属用研磨液を水又は水溶液などにより希釈し、研磨する方法としては、金属用研磨液を供給する配管と水又は水溶液を供給する配管を独立に設け、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挙げられる。又は、1つの容器に、所定量の濃縮された金属用研磨液と水又は水溶液を入れ混合してから、研磨パッドにその混合した金属用研磨液を供給し、研磨する方法も適用可能である。

【0119】

本発明においては、金属用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も用いることができる。

40

【0120】

例えば、酸化剤を1つの構成成分（A）とし、酸、添加剤、界面活性剤及び水を1つの構成成分（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）と構成成分（B）を希釈して使用する。

また、溶解度の低い添加剤を2つの構成成分（C）と（D）とに分け、酸化剤、添加剤及び界面活性剤を1つの構成成分（C）とし、酸、添加剤、界面活性剤及び水を1つの構成成分（D）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（C）と構成成分（D）とを希釈して使用する。

50

【0121】

この例の場合、構成成分(C)と構成成分(D)と水又は水溶液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。

例えば、溶解しにくい添加剤を含む構成成分と他の構成成分とを混合し、混合経路を長くして溶解時間を確保してから、さらに水又は水溶液の配管を結合する方法である。

【0122】

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、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金属用研磨液を供給する方法が挙げられる。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の範囲に加熱し、且つ1つの構成成分と他の構成成分又は水もしくは水溶液を加え希釈して使用する際に、混合した後に40以下とするようにすることもできる。温度が高いと溶解度が高くなるため、金属用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。

【0123】

酸化剤を含まない他の成分を室温から100の範囲で加熱して溶解させた原料は、温度が下がると溶液中に析出するため、温度が低下したその成分を用いる場合は、予め加熱して析出したものを溶解させる必要がある。これには、加熱し溶解した構成成分液を送液する手段と、析出物を含む液を攪拌しておき、送液し配管を加熱して溶解させる手段を採用することができる。加熱した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してくる恐れがあるので、加熱した構成成分とこの加熱した構成成分を冷却する酸化剤を含む1つの構成成分で混合した場合、40以下となるようにする。

【0124】

また、本発明においては、上述したように金属用研磨液の成分を二分割以上に分割して、研磨面に供給してもよい。この場合、酸化剤を含む成分と酸を含有する成分とに分割して供給する事が好ましい。また、金属用研磨液を濃縮液とし、希釈水を別にして研磨面に供給してもよい。

【0125】

金属用研磨液の供給方法としては、上述したように金属用研磨液の成分を二分割以上に分割して、研磨面に供給する場合、また、金属用研磨液を濃縮液とし、希釈水を別にして研磨面に供給する場合に区別される。しかし、いずれの金属用研磨液の供給方法においても、本発明における研磨方法では、1種類の金属用研磨液で絶縁膜の凸部上に製膜された導体膜を化学的機械研磨した後、続いて同一の金属用研磨液で連続的に導体膜の残膜とバリア金属膜とを研磨することが可能である。

【0126】

本発明の研磨方法により研磨される対象は、凹部を有する層間絶縁膜の表面に一面に形成されたバリア金属膜と、該バリア金属膜の表面に前記凹部が埋まるように形成された銅又は銅合金からなる導体膜と、を有する基板であるが、この基板は半導体基板であり、銅金属及び/又は銅合金からなる配線を持つLSIであることが好ましく、特に配線が銅合金であることが好ましい。

研磨対象である被加工体としては、支持体基板上に導電性材料膜が形成されたウエハ、支持体基板上に形成された配線上に設けられた層間絶縁膜に導電性材料膜が形成された積層体など、半導体デバイス製造工程において平坦化を必要とする全ての段階の材料を挙げることができる。

【0127】

更には、銅合金の中でも銀を含有する銅合金が好ましい。銅合金に含有される銀含量は、40質量%以下が好ましく、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは1質量

10

20

30

40

50

%以下であり、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。

【0128】

本発明においては、研磨する対象である半導体基板が、例えば、DRAMデバイス系ではハーフピッチで0.15 μm 以下が好ましく、0.10 μm 以下がより好ましく、0.08 μm 以下がさらに好ましい。一方、MPUデバイス系では0.12 μm 以下が好ましく、0.09 μm 以下がより好ましく、0.07 μm 以下の配線を持つLSIであることがさらに好ましい。これらのLSIに対して、本発明の金属用研磨液を用いることにより、特に優れた効果を発揮する。

【0129】

(基板)

本発明に用いられる基板の例としては、8インチ、12インチ半導体用ウエハ製造工程、あるいは、マイクロマシン製造工程に用いられるものが挙げられる。その種類としては、半導体用シリコンウエハやSOIウエハ、半導体レーザなどに使用される化合物半導体のサファイヤ基板なども含まれる。他には、高分子のフィルム基板上に配線パターンを形成し、平坦化する用途にも用いられる。

本発明の金属用研磨液でCMPを行う対象ウエハは、直径が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。

【0130】

(層間絶縁膜)

本発明における層間絶縁膜としては、誘電率が2.6以下の特性を有するものであることが好ましく、例えば、シリカ系被膜、有機系層間絶縁膜などを挙げることができ、特に炭素をドーブしたシリカ系被膜を用いることが好ましい。

本発明における層間絶縁膜の厚さは、多層配線における配線の上部和下部、又は世代間(ノード)により適宜調整可能である。

【0131】

(バリア金属膜)

バリア金属膜とは、半導体基板上に設けられる銅又は銅合金からなる導体膜(配線)と層間絶縁膜との間に、銅の拡散を防ぐための膜(層)である。

バリア層膜の材料としては、低抵抗のメタル材料であることが好ましく、具体的には、タンタル又はタンタル化合物、チタン又はチタン化合物、タングステン又はタングステン化合物、及びルテニウムから選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、TiN、TiW、Ta、Ta₂N₅、W、WN、Ruを含むことがより好ましく、中でもTa、Ta₂N₅が特に好ましい。

バリア金属膜の厚さとしては、20～30nm程度とすることが好ましい。

【実施例】

【0132】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、研磨条件等は次の通りである。

【0133】

<砥粒(粒子)の調製>

- アルミニウム修飾コロイダルシリカ(C-1～C-2)の調製 -

平均砥粒サイズが5、50、200nmのコロイダルシリカの20重量%水分散物1000gにアンモニア水を加えてpHを9.0に調整し、その後室温にて攪拌しながらAl₂O₃濃度3.6重量%、Na₂O/Al₂O₃モル比1.50のアルミン酸ナトリウム水溶液15.9gを30分かけてゆっくり添加し0.5時間攪拌した。得られたゾルは、SUS製オートクレーブ装置に入れ、130℃4時間加熱後、水素型強酸性陽イオン交換樹脂(アンバーライトIR-120B)を充填したカラムと水酸基型強塩基性陰イオン交換樹脂(アンバーライトIRA-410)に空間速度1h⁻¹で室温にて通液し、初留はカットし

10

20

30

40

50

た (C - 1)。

又は、加熱処理を行わずに、水素型強酸性陽イオン交換樹脂 (アンバーライト I R - 1 2 0 B) を充填したカラムと水酸基型強塩基性陰イオン交換樹脂 (アンバーライト I R A - 4 1 0) に空間速度 1 h^{-1} で室温にて通液し、初留はカットした (C - 2)。

上記の方法により表 3 に示す砥粒 C - 1 ~ C - 2 を調製した。砥粒 C - 1 ~ C - 2 は調製後の増粘、ゲル化は見られなかった。

【 0 1 3 4 】

【 表 3 】

砥粒名	コロイダルシリカサイズ (nm)	表面改質剤	導入アルミニウム原子数 / 表面珪素原子サイト数 (%)
C-1	50	アルミン酸ナトリウム	1
C-2	50	アルミン酸ナトリウム	1

10

【 0 1 3 5 】

< 研磨条件 >

研磨装置として、ラップマスター社製装置「 L G P - 6 1 2 」を使用し、下記の条件で研磨を行った。具体的には、研磨装置の研磨定盤の研磨パッド上に、後述する金属用研磨液のスラリーを供給しながら、研磨基板を研磨パッドに押し当てた状態で研磨定盤と基板とを相対的に動かして金属膜を研磨した。

20

テ - プル回転数 : 6 4 r p m
 ヘッド回転数 : 6 5 r p m
 研磨圧力 : 1 3 k P a
 研磨パッド : ロデール・ニッタ株式会社製 品番 I C - 1 4 0 0
 スラリー供給速度 : 2 0 0 m l / 分

【 0 1 3 6 】

基板としては、フォトリソグラフィ工程と反応性イオンエッチング工程によりシリコン酸化膜 (絶縁膜) をパターンニングして、幅 $0.09 \sim 100 \mu\text{m}$ 、深さ 600 nm の配線用溝と接続孔 (凹部) を形成し、さらに、スパッタリング法により厚さ 20 nm の T a 膜 (バリア金属膜) を形成し、続いてスパッタリング法により厚さ 50 nm の銅膜を形成後、メッキ法により合計厚さ 1000 nm の銅膜 (導体膜) を形成した 8 i n c h ウエハを使用した。

30

【 0 1 3 7 】

[評価項目]

(研磨速度)

- 銅及び T a 膜 -

導体膜及びバリア金属膜である、銅及び T a 膜の C M P 前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。膜厚差測定は国際電気アルファ株式会社製 V R - 2 0 0 を用いて行った。具体的には、研磨速度 ($\text{nm} / \text{分}$) = [(研磨前の銅及び T a 膜の厚さ) - (研磨後の銅及び T a 膜の厚さ)] / 研磨時間で測定した。

40

【 0 1 3 8 】

- 絶縁膜 -

絶縁膜である、シリコン酸化膜の C M P 前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。膜厚差測定はフィルメトリックス株式会社製、 F 2 0 を用いて行った。具体的には、研磨速度 ($\text{nm} / \text{分}$) = [(研磨前の絶縁膜の厚さ) - (研磨後の絶縁膜の厚さ)] / 研磨時間で測定した。

【 0 1 3 9 】

(選択比)

50

各種膜の研磨速度より計算される選択比を求めた。ここで、選択比とは、それぞれの材料の研磨速度の比を示す。これらの比が小さいほど、異なる膜が均一に研磨されることを示す。

【0140】

(銅膜及びTa膜のスクラッチの有無)

研磨後の各基板の外観を目視で観察した。評価基準は、 ; スクラッチがない、 ; 数本のスクラッチが観測される、 x ; 明らかに問題となる数のスクラッチが観測される、とした。

【0141】

<実施例1>

- 金属用研磨液組成 -

複素芳香環化合物：ベンゾトリアゾール	0.01質量%
成分(1)：C-1	0.01質量%
成分(2)：過酸化水素	1質量%
成分(3)：A-1(下記構造)(和光純薬工業(株)製)	0.8質量%
pH(アンモニア水と硫酸で調整)	9.0

10

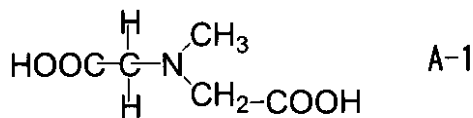
【0142】

各成分が上記の濃度となるよう水溶液を調製し、高速ホモジナイザーで攪拌して均一分散させて実施例1の金属用研磨液を得た。

【0143】

20

【化8】



【0144】

<実施例2~8、比較例1~4>

実施例1と同様にして、表4に記載の酸及び砥粒を使用して、実施例2~8及び比較例1~4の金属用研磨液を調製し研磨試験を行った。複素芳香環化合物、酸化剤、及びpHは実施例1と同様とした。

30

評価結果を表4に示す。

【0145】

上記のようにして得た金属用研磨液を用いて、前記条件で研磨を行い、前記の項目について評価した。結果を表4に示す。

【0146】

【表 4】

No.	スラリー組成		評価						
	化合物	砥粒成分	研磨速度 [nm/min]			選択比		スクラッチの有無	
			Cu	Ta	SiO ₂	Cu/Ta	Cu/SiO ₂	Cu	Ta
実施例1	A-1	C-1	565	65	13	9	43	○	○
実施例2	A-1	C-2	521	72	15	7	35	○	○
実施例3	A-5	C-1	512	35	27	15	19	○	○
実施例4	A-5	C-2	498	41	32	12	16	○	△
実施例5	B-1	C-1	575	63	11	9	52	○	○
実施例6	B-1	C-2	542	73	58	7	9	○	△
実施例7	B-5	C-1	531	67	51	8	10	○	△
実施例8	B-5	C-2	551	55	14	10	39	○	○
比較例1	A-1	コロイダルシリカ:50nm	496	51	62	10	8	△	○
比較例2	B-1	コロイダルシリカ:50nm	475	46	63	10	8	△	△
比較例3	グリシン	C-1	412	46	58	9	7	○	○
比較例4	β-アラニン	C-2	436	39	59	11	7	○	△

10

20

【0147】

表4に示すように、実施例の金属用研磨液を用いた場合には、一定の研磨速度を確保しつつ、平坦性が良好で、且つ、スクラッチの発生がない研磨面を得ることができることがわかった。

詳細には、実施例1から、アミノジカルボン酸又はアミノトリカルボン酸と、砥粒成分C-1又はC-2を用いることによって、Cu及びTaは効率良く研磨されることが明らかとなった。また、この時、SiO₂膜の研磨速度は低下することが分かった。

30

【0148】

比較例1及び2に示した結果から、砥粒としてコロイダルシリカを用いた場合、Cu膜は比較的効率良く研磨されたが、研磨後のCu膜付きシリコンウエハ表面を光学顕微鏡で観察したところ、表面に多くのスクラッチが発生していることが分かった。さらに、SiO₂膜の研磨速度は増加することが分かった。

比較例3及び4に示した結果から、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸を含有した場合、Cuの研磨速度が低下するのに対し、SiO₂膜の研磨速度は増加し、Cu/SiO₂選択比が劣ることが分かった。

【0149】

<実施例9>

シリコンウエハ表面に、フォトリソグラフィ工程と反応性イオンエッチング工程によりシリコン酸化膜をパターンニングして、幅0.09~100μm、深さ600nmの配線用溝と接続孔を形成、さらに、スパッタリング法により厚さ20nmのTa膜を形成し、続いてスパッタリング法により厚さ50nmの銅膜を形成後、メッキ法により合計厚さ1000nmの銅膜を形成したパターンウエハを60×60mmに切った物を用いて、そのパターンウエハ表面を実施例1の金属用研磨液で120秒間の研磨を行った。その結果、Ta膜より上面にあるCu膜は除去され、その後露出したTa膜を同一の金属用研磨液で研磨した状態になった。

40

【0150】

研磨終了後のシリコンウエハ表面を光学顕微鏡で観察したところ、配線用溝以外のシリ

50

コン酸化膜と配線溝のCu膜が露出しており、Ta膜は完全に除去されていることが確認された。