



- (21)申請案號：099104840 (22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 12 日
- (51)Int. Cl. : *C09K3/14 (2006.01)* *H01L21/304 (2006.01)*  
*C01B17/69 (2006.01)* *C01B25/18 (2006.01)*  
*C07C229/02 (2006.01)* *C07D249/18 (2006.01)*
- (30)優先權：2009/02/16 日本 2009-032635  
2009/05/19 日本 2009-121144  
2009/12/22 日本 2009-290563  
2010/01/22 日本 PCT/JP2010/050806
- (71)申請人：日立化成股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)  
日本
- (72)發明人：小野裕 ONO, HIROSHI (JP)；篠田隆 SHINODA, TAKASHI (JP)；岡田悠平  
OKADA, YUUHEI (JP)
- (74)代理人：詹銘文；蕭錫清
- (56)參考文獻：  
US 7186653B2
- 審查人員：葉猷全
- 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：3 共 65 頁

## (54)名稱

銅研磨用研磨劑及使用其之研磨方法

POLISHING AGENT FOR POLISHING COPPER AND POLISHING METHOD USING THE SAME

## (57)摘要

一種銅研磨用研磨劑，其含有(A)二元以上的無機酸、(B)胺基酸、(C)保護膜形成劑、(D)研磨粒、(E)氧化劑以及(F)水，且(A)成分的含量為大於等於 0.08mol/kg，(B)成分的含量為大於等於 0.20mol/kg，(C)成分的含量為大於等於 0.02mol/kg，並且滿足下述(i)及(ii)中的至少一個：

(i)(A)成分的含量相對於(C)成分的含量之比率為大於等於 2.00；

(ii)更含有(G)選自有機酸及其酸酐中的至少一種。

A polishing agent for polishing copper includes (A) an inorganic dibasic acid or other inorganic acid having more than two hydrogen ions, (B) an amino acid, (C) an agent for forming a protection film, (D) an abrasive particle, (E) an oxidant and (F) water; a content of composition (A) is no less than 0.08 mol/kg, a content of composition (B) is no less than 0.20 mol/kg and a content of composition (C) is no less than 0.02 mol/kg; and at least one of following (i) and (ii) is satisfied: (i) a ratio of content of composition (A) to content of composition (C) is no less than 2.00, (ii) (G) one select from an organic acid and its acid anhydride is further included.

指定代表圖：

符號簡單說明：

1 . . . 矽基板

2 . . . 元件

4 . . . 銅層

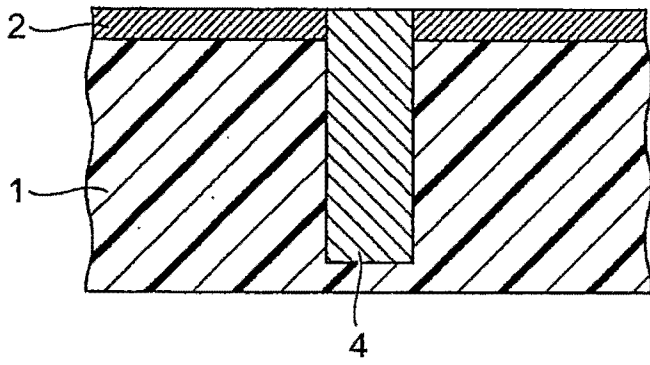


圖 2(b)

公告本
-----

## 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99104840

CoPK 3/14 (2006.01)

※申請日：99.2.12

※IPC 分類：H01L 21/304 (2006.01)

Co1B 17/69 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

Co1B 25/18 (2006.01)

銅研磨用研磨劑及使用其之研磨方法

Co7C 22/62 (2006.01)

Co1D 24/18 (2006.01)

POLISHING AGENT FOR POLISHING COPPER AND  
POLISHING METHOD USING THE SAME

### 二、中文發明摘要：

一種銅研磨用研磨劑，其含有 (A) 二元以上的無機酸、(B) 胺基酸、(C) 保護膜形成劑、(D) 研磨粒、(E) 氧化劑以及 (F) 水，且 (A) 成分的含量為大於等於 0.08 mol/kg，(B) 成分的含量為大於等於 0.20 mol/kg，(C) 成分的含量為大於等於 0.02 mol/kg，並且滿足下述 (i) 及 (ii) 中的至少一個：

(i) (A) 成分的含量相對於 (C) 成分的含量之比率為大於等於 2.00；

(ii) 更含有 (G) 選自有機酸及其酸酐中的至少一種。

### 三、英文發明摘要：

A polishing agent for polishing copper includes (A) an inorganic dibasic acid or other inorganic acid having more than two hydrogen ions, (B) an amino acid, (C) an agent for forming a protection film, (D) an abrasive particle, (E) an oxidant and (F) water; a content of composition (A) is no less than 0.08 mol/kg, a content of composition (B) is no less than 0.20 mol/kg and a content of composition (C) is no less than 0.02 mol/kg; and at least one of following (i) and (ii) is satisfied:

(i) a ratio of content of composition (A) to content of composition (C) is no less than 2.00,

(ii) (G) one select from an organic acid and its acid anhydride is further included.

**四、指定代表圖：**

- (一) 本案之指定代表圖：圖 2 (b)
- (二) 本代表圖之元件符號簡單說明：
  - 1：矽基板
  - 2：元件
  - 4：銅層

**五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種銅研磨用研磨劑及使用其之研磨方法。而且，本發明特別是有關於一種適合用於化學機械研磨（Chemical Mechanical Polishing，CMP）步驟、研磨速度高且研磨後的平滑性高的銅研磨用研磨劑及使用其之研磨方法。

### 【先前技術】

為了使大型積體電路（large scale integrated circuit，LSI）實現高性能化，而不斷推進利用銅合金代替先前的鋁合金來作為配線材料。銅合金難以利用先前的鋁合金配線的形成中頻繁使用的乾式蝕刻法（dry etching method）來進行微細加工。因此，在銅合金的微細加工中主要採用所謂的金屬鑲嵌法（damascene method），即在預先形成有槽部（凹部）及隆起部（凸部）的絕緣膜上堆積銅合金薄膜而將銅合金嵌入至槽部內，接著，利用 CMP 將堆積於隆起部上的銅合金薄膜（槽部以外的銅合金薄膜）去除而形成嵌入配線（例如參照下述專利文獻 1）。

對銅合金等金屬的 CMP 的一般方法為：於圓形的研磨平板（壓板（platen））上貼附研磨布（研磨墊（pad）），以金屬用研磨劑來浸漬研磨布表面，將基體的形成有金屬膜的面按壓於研磨布表面，以自金屬膜背面對金屬膜施加特定壓力（以下稱為「研磨壓力」）的狀態而轉動研磨平板，

藉由研磨劑與隆起部上的金屬膜的機械摩擦而將隆起部上的金屬膜去除。

CMP 中所用的金屬用研磨劑通常含有氧化劑及固體研磨粒（以下簡稱為「研磨粒」），視需要更含有氧化金屬溶解劑及保護膜形成劑。關於使用含有氧化劑的研磨劑的 CMP 的基本機制（mechanism），一般認為：首先藉由氧化劑將金屬膜表面氧化而形成氧化層，繼而藉由研磨粒來將該氧化層磨去，藉此對金屬膜進行研磨。

此種研磨方法中，絕緣膜槽部的金屬膜表面的氧化層不大與研磨布接觸，而不產生研磨粒的磨去效果，因此隨著 CMP 的進行，隆起部上的金屬膜被去除而使基體表面變平坦（例如參照下述非專利文獻 1）。

通常於 LSI 的製造中，要研磨的銅合金膜的膜厚為 1  $\mu\text{m}$  左右，而一直使用研磨速度達到 5000  $\text{\AA}/\text{min}$  左右的研磨劑（例如參照下述專利文獻 2）。

另一方面，近年來對銅合金的 CMP 處理亦將被應用於封裝（package）基板等高性能·微細配線板的製造、或者作為新的封裝方法而受到關注的直通矽晶穿孔（TSV：Through Silicon Vias）形成。

但是，該些用途中，由於金屬膜的膜厚較 LSI 更厚，因此先前的 LSI 用的研磨劑存在研磨速度低而生產性下降的課題。特別是 TSV 用途中，需要對膜厚通常大於等於 5  $\mu\text{m}$ 、有時大於等於 10  $\mu\text{m}$  的銅合金膜進行研磨，因此謀求一種可進行更高速的研磨的研磨劑。

相對於此，下述專利文獻 3 中揭示有能以較先前更高的研磨速度（22000 Å/min~29000 Å/min 左右）來對銅合金膜進行研磨的研磨劑。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻 1：日本專利特開平 2-278822 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2003-124160 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2007-150263 號公報

非專利文獻

非專利文獻 1：Journal of Electrochemical Society 雜誌、第 138 卷 11 號（1991 年發行） 3460 頁~3464 頁

專利文獻 3 中所記載的研磨劑可用作 TSV 用的研磨劑，但為了提高生產性，而謀求一種能以更高的研磨速度且平滑地研磨銅合金膜的研磨劑。

### 【發明內容】

本發明是鑒於上述實際情況而完成的，其目的在於提供一種銅研磨用研磨劑及使用其之研磨方法，上述銅研磨用研磨劑能以高研磨速度且平滑地研磨銅膜，在需要對高性能配線板或 TSV 等的厚金屬膜進行研磨的用途中，亦能以短時間進行研磨處理而可確保充分的生產性。

本發明者們發現：藉由將二元以上的無機酸（以下簡稱為「無機酸」）、胺基酸及保護膜形成劑的含量控制在特定量以上，可獲得能以高研磨速度且平滑地研磨銅膜的研



磨劑。進而，本發明者們發現：藉由將無機酸、胺基酸及保護膜形成劑的含量控制在特定量以上，而且滿足下述條件 (i)、(ii) 中的至少一個，可獲得高性能配線板用途、TSV 用途中有用的實現對銅的高研磨速度（例如超過 30000 Å/min 的研磨速度）的研磨劑。

條件 (i)：無機酸的含量 (mol/kg) 相對於保護膜形成劑的含量 (mol/kg) 之比率（無機酸的含量/保護膜形成劑的含量）為大於等於 2.00。

條件 (ii)：研磨劑中含有選自有機酸及其酸酐中的至少一種。

即，本發明的第 1 實施形態提供一種銅研磨用研磨劑，其含有 (A) 無機酸、(B) 胺基酸、(C) 保護膜形成劑、(D) 研磨粒、(E) 氧化劑以及 (F) 水，且 (A) 成分的含量為大於等於 0.08 mol/kg，(B) 成分的含量為大於等於 0.20 mol/kg，(C) 成分的含量為大於等於 0.02 mol/kg，(A) 成分的含量相對於 (C) 成分的含量之比率為大於等於 2.00。

本發明的第 2 實施形態提供一種銅研磨用研磨劑，其含有 (A) 無機酸、(B) 胺基酸、(C) 保護膜形成劑、(D) 研磨粒、(E) 氧化劑、(F) 水以及 (G) 選自有機酸及其酸酐中的至少一種，且 (A) 成分的含量為大於等於 0.08 mol/kg，(B) 成分的含量為大於等於 0.20 mol/kg，(C) 成分的含量為大於等於 0.02 mol/kg。

另外，於本發明中，只要無特別限定，則所謂「銅」

除了純銅外還包括含銅的金屬（例如銅合金、銅的氧化物及銅合金的氧化物）。另外，於本發明中，只要無特別限定，則所謂「銅研磨用研磨劑」是指用以對由純銅所形成的金屬膜、含銅的金屬膜（例如銅合金膜）、或該些金屬膜與其他金屬的積層膜進行研磨的研磨劑。

上述銅研磨用研磨劑能以高研磨速度且平滑地研磨銅膜，即便於需要對高性能配線板或 TSV 等的厚金屬膜進行研磨的用途中，亦能以短時間進行研磨處理而可確保充分的生產性。另外，此種銅研磨用研磨劑是含有溶解作用強的（A）無機酸及（B）胺基酸的 pH 緩衝溶液，因此即便作為被研磨物的銅溶解於研磨劑中，亦不易引起 pH 值變動。因此，一般認為可穩定地維持高研磨速度而不依賴於研磨的進行程度。

較好的是，使第 1 實施形態的銅研磨用研磨劑（當該銅研磨用研磨劑含有鹽酸水溶液等酸性成分、或氨水溶液等鹼性成分作為 pH 調節劑時，將該 pH 調節劑除去）的 pH 值增加到 4 所需要的氫氧化鉀的量為，相對於銅研磨用研磨劑 1 kg 而為大於等於 0.10 mol。根據此種研磨劑，能以更高的研磨速度且更平滑地研磨銅膜，即便於需要對高性能配線板或 TSV 等的厚金屬膜進行研磨的用途中，亦能以更短的時間進行研磨處理而可確保充分的生產性。

另外，於本發明中，藉由滿足上述條件（i）及條件（ii）該兩個條件，能以更高的研磨速度且更平滑地研磨銅膜，即便於需要對高性能配線板或 TSV 等的厚金屬膜進行研

磨的用途中，亦能以更短的時間進行研磨處理而可確保充分的生產性。即，本發明的第3實施形態提供一種銅研磨用研磨劑，其含有(A)無機酸、(B)胺基酸、(C)保護膜形成劑、(D)研磨粒、(E)氧化劑、(F)水以及(G)選自有機酸及其酸酐中的至少一種，且(A)成分的含量為大於等於0.08 mol/kg，(B)成分的含量為大於等於0.20 mol/kg，(C)成分的含量為大於等於0.02 mol/kg，(A)成分的含量相對於(C)成分的含量之比率為大於等於2.00。

第2實施形態及第3實施形態的銅研磨用研磨劑較好的是，使自該銅研磨用研磨劑除去(G)成分後的組成物(當銅研磨用研磨劑含有鹽酸水溶液等酸性成分或氨水溶液等鹼性成分作為pH調節劑時，亦將該pH調節劑除去)的pH值增加到4所需要的氫氧化鉀的量為，相對於上述組成物1 kg而為大於等於0.10 mol。根據此種研磨劑，能以更高的研磨速度且更平滑地研磨銅膜，即便於需要對高性能配線板或TSV等的厚金屬膜進行研磨的用途中，亦能以更短時間進行研磨處理而可確保充分的生產性。

第2實施形態及第3實施形態的銅研磨用研磨劑中，較好的是(G)成分的含量為大於等於0.02 mol/kg。

第2實施形態及第3實施形態的銅研磨用研磨劑中，較好的是(G)成分為選自具有2個羧基且pKa小於等於2.7的有機酸及其酸酐、以及具有3個以上的羧基之有機酸中的至少一種。

具有2個羧基的有機酸中的pKa小於等於2.7的有機

酸與 pKa 超過 2.7 的有機酸相比較，對銅表面的相互作用更強，而可認為此種有機酸及其酸酐對研磨速度的提昇效果高。另外，具有 3 個以上的羧基的有機酸除了 pKa 小於等於 2.7 的情況外，在 pKa 值超過 2.7 的情況下亦藉由具有 3 個以上的羧基而對銅的相互作用強，而可認為研磨速度的提昇效果高。

此處，所謂「pKa」，是指第一可解離酸性基的酸解離常數，是該基團的平衡常數 Ka 的負的常用對數。

第 2 實施形態及第 3 實施形態的銅研磨用研磨劑中，較好的是 (G) 成分為選自草酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、丙二酸及檸檬酸中的至少一種。該些 (G) 成分與等量添加有該些以外的有機酸及其酸酐的情況相比較，研磨速度更顯著地提昇。

較好的是本發明的銅研磨用研磨劑的 pH 值為 1.5~4.0。此種情況下，本發明的銅研磨用研磨劑容易具有作為 pH 緩衝溶液的功能，而容易穩定地維持高研磨速度。

本發明的銅研磨用研磨劑中，較好的是 (A) 成分為選自硫酸及磷酸中的至少一種。此種情況下，可更高度地同時滿足研磨速度與平滑性。

本發明的銅研磨用研磨劑較好的是含有作為 (B) 成分的 pKa 為 2~3 的胺基酸。此種情況下，可容易地使銅研磨用研磨劑的 pH 值為所需值。

本發明的銅研磨用研磨劑中，較好的是 (C) 成分為三唑化合物，更好的是三唑化合物為選自苯并三唑及其衍

生物中的至少一種。於 (C) 成分為該些化合物的情況下，可使研磨速度進一步提昇，並且可形成研磨速度與防蝕性的平衡優異的研磨劑。

本發明的銅研磨用研磨劑中，較好的是 (D) 成分為選自膠體二氧化矽及膠體氧化鋁中的至少一種，且該 (D) 成分的平均粒徑為小於等於 100 nm。

本發明的銅研磨用研磨劑中，較好的是 (E) 成分為選自過氧化氫、過硫酸及過硫酸鹽中的至少一種。該些 (E) 成分由於研磨促進作用特別高，故適合作為氧化劑。

另外，本發明提供一種研磨方法，其使用上述銅研磨用研磨劑對含銅的金屬膜進行研磨，而將金屬膜的至少一部分去除。

根據此種研磨方法，可同時滿足高研磨速度與抑制研磨結束後的金屬膜的表面狀態變粗糙的效果，即便於需要對高性能配線板或 TSV 等的厚金屬膜進行研磨的用途中，亦可同時實現生產性的提昇與製品良率的提昇。

上述研磨方法由於可同時滿足高研磨速度與平滑的研磨，因此可較好地應用於上述金屬膜的最大厚度為大於等於 5  $\mu\text{m}$ 、特別是大於等於 10  $\mu\text{m}$  的金屬膜。另外，所謂「金屬膜的最大厚度」，是指需研磨部分的金屬膜的厚度中最大的厚度，不包括在基板的凹部上形成金屬膜時的凹部的金屬膜的厚度。

另外，上述研磨方法中，由於可同時滿足高研磨速度與平滑的研磨，因此可使對金屬膜的研磨速度為大於等於

30000 Å/min。

### [發明的效果]

本發明的銅研磨用研磨劑對銅表現出與通常的研磨劑相比較特別快的研磨速度。特別是根據本發明，可獲得對銅的研磨速度超過 30000 Å/min 般的研磨劑，因此可提供一種最適於高性能配線板用途、TSV 用途等的以短時間大量研磨銅的用途的銅研磨用研磨劑及使用其之研磨方法。另外，本發明的銅研磨用研磨劑能以高研磨速度來研磨銅膜，並且亦可平滑地研磨銅膜。

為讓本發明之上述特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉實施例，並配合所附圖式作詳細說明如下。

### 【實施方式】

#### (第 1 實施形態)

本發明的第 1 實施形態的銅研磨用研磨劑（以下簡稱為「研磨劑」）滿足上述條件 (i)。即，第 1 實施形態的研磨劑含有 (A) 無機酸、(B) 胺基酸、(C) 保護膜形成劑、(D) 研磨粒、(E) 氧化劑以及 (F) 水，且 (A) 成分的含量為大於等於 0.08 mol/kg，(B) 成分的含量為大於等於 0.20 mol/kg，(C) 成分的含量為大於等於 0.02 mol/kg，(A) 成分的含量 (mol/kg) 相對於 (C) 成分的含量 (mol/kg) 之比率為大於等於 2.00。

另外，即便分別單獨使用 (A) 成分或 (B) 成分亦可某種程度地提昇研磨速度，但此種情況下無法獲得與含量

相對應的研磨速度的提昇效果。相對於此，根據第 1 實施形態的研磨劑，藉由併用 (A) 成分與 (B) 成分而且使這些成分的含量為上述特定量，可使研磨劑的研磨速度飛躍性地提昇。另外，作為另一側面，第 1 實施形態的研磨劑與分別單獨使用 (A) 成分或 (B) 成分的情況相比較具有以下效果：可減少為了獲得特定的研磨速度的提昇效果而需要的 (A) 成分及 (B) 成分的含量。

另外，在先前的研磨劑中，(C) 成分的使用有藉由在銅表面形成保護膜而抑制銅的蝕刻的抑制效果，但另一方面，通常有抑制研磨速度的情況。相對於此，根據第 1 實施形態的研磨劑，藉由併用上述特定量的 (A) 成分與 (B) 成分、或使用特定量的 (C) 成分，可將研磨速度維持於高水準且獲得蝕刻速度的抑制效果。

另外，藉由第 1 實施形態的研磨劑可獲得研磨速度的提昇效果的原因未必明確，但本發明者等人推測如下。即認為，藉由 (C) 成分與 (A) 成分的作用，而於銅表面形成含有 (C) 成分及銅離子的「反應層」。進而，(B) 成分與銅離子進行螯合，由此反應層成為更容易被去除的狀態，從而促進研磨。

一般認為，上述多個研磨製程並非各自獨立地同時並列進行，而是各研磨製程與其他研磨製程相關聯進行。因此可認為，即便增加 (A) 成分、(B) 成分及 (C) 成分中的僅一種成分，其他成分的研磨製程亦會成為瓶頸 (bottle neck) (限速過程)，而整體的研磨速度不會有效率

地提昇。另一方面可認為，第 1 實施形態的研磨劑中使用特定量的各成分，由此各研磨製程受到促進，而可使研磨速度有效率地提昇。

以下，對第 1 實施形態的研磨劑的各構成成分進行更具體說明。

### (pH 值)

關於第 1 實施形態的研磨劑的 pH 值，就 CMP 對銅的研磨速度大、且不使銅膜發生腐蝕的方面而言，較好的是 1.5~4.0 的範圍。若 pH 值大於等於 1.5，則有容易降低銅膜的表面粗糙度的傾向，就同樣的觀點而言，pH 值更好的是大於等於 2.0。若 pH 值小於等於 4.0，則有 CMP 的研磨速度增加而成為更實用的研磨劑的傾向，就同樣的觀點而言，pH 值更好的是小於等於 3.5，進而好的是小於等於 3.0。

第 1 實施形態的研磨劑是含有無機酸作為 (A) 成分的 pH 緩衝溶液。無機酸通常為強酸，若大量含有無機酸，則會導致 pH 值下降，而難以將 pH 值調節至特定的範圍(例如 1.5~4.0 的範圍)。但是，第 1 實施形態的研磨劑中除了無機酸以外還含有胺基酸作為 (B) 成分，藉由調整 (A) 成分及 (B) 成分的含量，可容易地使研磨劑成為具有特定範圍(例如 1.5~4.0 的範圍)的 pH 值的 pH 緩衝溶液。

關於第 1 實施形態的研磨劑的 pH 值，為了調節成所需的 pH 值，可利用研磨劑的構成成分(例如無機酸或胺基酸)的添加量來調節，亦可添加酸性成分或鹼性成分作為 pH 調節劑。此種 pH 調節劑例如可列舉：鹽酸、硝酸等



一元無機酸，氨、氫氧化鈉、氫氧化四甲基銨（tetramethyl ammonium hydroxide）等鹼等。該些 pH 調節劑可單獨使用或者將兩種以上組合使用。當然，在不含 pH 調節劑而 pH 值為所需範圍的情況下，無需含有 pH 調節劑。另外，作為 pH 調節劑的上述一元無機酸不包括在上述 (A) 成分中。

第 1 實施形態的研磨劑的 pH 值可使用 pH 計（例如橫河電機股份有限公司製造的型號 PH81）來測定。pH 值是採用以下的值：使用標準緩衝液（鄰苯二甲酸鹽 pH 緩衝液、pH：4.01（25°C），中性磷酸鹽 pH 緩衝液、pH：6.86（25°C））來進行 2 點校正後，將電極放入至研磨劑中，經過 2 分鐘以上而穩定後的值。

((A) 成分：無機酸)

(A) 成分是二元以上的無機酸（非一元的無機酸），可無特別限制地使用公知的無機酸，例如可列舉：硫酸、鉻酸、碳酸、鉬酸、硫化氫、亞硫酸、硫代硫酸、硒酸、碲酸、亞碲酸、鎢酸、磷酸（phosphonic acid）等二元酸，磷酸、磷鉬酸、磷鎢酸、釩酸等三元酸，矽鉬酸、矽鎢酸、焦磷酸、三聚磷酸等四元以上的酸等。該些無機酸可單獨使用或者將兩種以上組合使用。

上述 (A) 成分中，就 CMP 的研磨速度變得更大的方面而言，較好的是強酸（定義為 pKa 小於等於 0 的酸。以下相同）。強酸具體可列舉硫酸、鉻酸、磷鉬酸、矽鉬酸、磷鎢酸、矽鎢酸，就 CMP 的研磨速度變得更大、而且容

易獲取的方面而言，更好的是硫酸。

就可進一步降低銅膜的表面粗糙度的方面而言，較好的是弱酸（定義為  $pK_a$  超過 0 的酸。以下相同）。弱酸具體可列舉碳酸、鉬酸、硫化氫、亞硫酸、硫代硫酸、硒酸、碲酸、亞碲酸、鎢酸、磷酸、磷酸、焦磷酸、三聚磷酸、釩酸，較好的是磷酸。

就可更高度地同時滿足研磨速度與表面粗糙度的方面而言，較好的是將上述強酸與上述弱酸組合使用，就該觀點而言，特別好的是硫酸與磷酸的混合物。

關於 (A) 成分的含量，就研磨速度更優異的方面而言，相對於研磨劑總量而為大於等於  $0.08 \text{ mol/kg}$ ，較好的是大於等於  $0.09 \text{ mol/kg}$ ，更好的是大於等於  $0.1 \text{ mol/kg}$ 。由於存在即便添加一定量以上的 (A) 成分而研磨速度亦不會增加的傾向，因此就抑制 (A) 成分的含量的增加的方面而言，(A) 成分的含量較好的是小於等於  $1.0 \text{ mol/kg}$ ，更好的是小於等於  $0.8 \text{ mol/kg}$ 。

((B) 成分：胺基酸)

(B) 成分是為了調節 pH 值且使銅溶解而使用的胺基酸。此種 (B) 成分若為少量亦溶解於水的胺基酸，則並無特別限制，例如可列舉：選自甘胺酸 (glycine)、丙胺酸 (alanine)、纈胺酸 (valine)、白胺酸 (leucine)、異白胺酸、絲胺酸 (serine)、蘇胺酸 (threonine)、半胱胺酸 (cysteine)、胱胺酸 (cystine)、蛋胺酸 (methionine)、天冬胺酸 (asparaginic acid)、麩胺酸 (glutamic acid)、離胺

酸 (lysine)、精胺酸 (arginine)、苯丙胺酸、酪胺酸 (tyrosine)、組胺酸 (histidine)、色胺酸 (tryptophan)、脯胺酸 (proline)、羥基脯胺酸中的至少一種。該些胺基酸可單獨使用或者將兩種以上組合使用。

上述 (B) 成分中，就容易調節研磨劑的 pH 值 (例如 1.5~4.0) 的方面而言，較好的是使用 pKa 為 2~3 的胺基酸。在上述例示化合物中，此種胺基酸具體而言較好的是甘胺酸、丙胺酸、纈胺酸、白胺酸、異白胺酸、絲胺酸、蘇胺酸、蛋胺酸、天冬胺酸、麩胺酸、離胺酸、精胺酸、色胺酸等。就研磨速度的提昇效果高且廉價的方面而言，(B) 成分更好的是甘胺酸。另外，關於「pKa」的值，可參照化學便覽、基礎編 II (修訂第 5 版、丸善 (股))。

關於 (B) 成分的含量，就研磨速度更優異的方面而言，相對於研磨劑總量而為大於等於 0.20 mol/kg，較好的是大於等於 0.25 mol/kg。由於存在即便添加一定量以上的 (B) 成分而研磨速度亦不會增加的傾向，因此就抑制 (B) 成分的含量的增加的方面而言，(B) 成分的含量較好的是小於等於 2.0 mol/kg，更好的是小於等於 1.8 mol/kg。

((C) 成分：保護膜形成劑)

作為 (C) 成分的保護膜形成劑是指具有對銅表面形成保護膜的作用的物質，是亦被稱為防蝕劑或抑制劑 (inhibitor) 的物質。但如上所述，一般認為保護膜形成劑構成研磨進行時被去除的「反應層」，未必限定於形成用以防止銅被研磨的「保護膜」的保護膜形成劑。

(C) 成分只要具有用以發揮保護膜形成劑的添加效果的有效水溶性即可，可無特別限制地使用先前公知的物質。(C) 成分例如可列舉：喹哪啶酸 (quinaldic acid)、鄰氨基苯甲酸 (anthranilic acid)、水楊醛肟 (salicylaldoxime)、三唑化合物、咪唑 (imidazole) 化合物、吡唑 (pyrazole) 化合物、四唑 (tetrazole) 化合物等含氮化合物。上述 (C) 成分中較好的是含氮雜環化合物，特別好的是三唑化合物。該些化合物可單獨使用或者將兩種以上組合使用。

三唑化合物例如可列舉：1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、3-氨基-1H-1,2,4-三唑等三唑衍生物；苯并三唑；1-羥基苯并三唑、1-二羥基丙基苯并三唑、2,3-二羧基丙基苯并三唑、4-羥基苯并三唑、4-羧基(-1H-)苯并三唑、4-羧基(-1H-)苯并三唑甲酯、4-羧基(-1H-)苯并三唑丁酯、4-羧基(-1H-)苯并三唑辛酯、5-己基苯并三唑、[1,2,3-苯并三唑基-1-甲基][1,2,4-三唑基-1-甲基][2-乙基己基]胺 ([1,2,3-benzotriazolyl-1-methyl][1,2,4-triazolyl-1-methyl][2-ethylhexyl]amine)、甲苯三唑、萘三唑 (naphthotriazole)、雙[(1-苯并三唑基)甲基]膦酸、3-氨基三唑等苯并三唑衍生物等，其中就研磨速度與防蝕性的平衡優異的方面而言，較好的是使用選自苯并三唑及苯并三唑衍生物中的至少一種。

咪唑化合物例如可列舉：2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-異丙基咪唑、2-丙基咪唑、2-丁基咪唑、4-甲基咪唑、2,4-

二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-胺基咪唑等。

吡唑化合物例如可列舉：3,5-二甲基吡唑、3-胺基-5-甲基吡唑、4-甲基吡唑、3-胺基-5-羥基吡唑等。

四唑化合物例如可列舉：1H-四唑、5-胺基-1H-四唑、5-甲基-1H-四唑、5-苯基-1H-四唑、1-(2-二胺基乙基)-5-巰基四唑等。

關於 (C) 成分的含量，就可使金屬的表面粗糙度進一步減小的方面而言，相對於研磨劑總量而為大於等於 0.02 mol/kg，較好的是大於等於 0.025 mol/kg，更好的是大於等於 0.03 mol/kg。由於存在即便添加一定量以上的 (C) 成分而研磨速度亦不會增加的傾向，因此就抑制 (C) 成分的含量的增加的方面而言，(C) 成分的含量較好的是小於等於 0.3 mol/kg，更好的是小於等於 0.25 mol/kg。

關於 (A) 成分的含量 (mol/kg) 相對於 (C) 成分的含量 (mol/kg) 之比率 ((A) 成分的含量 / (C) 成分的含量)，就研磨速度優異的方面而言為大於等於 2.00。就可獲得研磨速度更優異的研磨劑的觀點而言，上述比率較好的是大於等於 2.30，更好的是大於等於 2.50，進而好的是大於等於 2.80。就進一步抑制表面粗糙度增大的方面而言，上述比率較好的是小於等於 12，更好的是小於等於 10。

((D) 成分：研磨粒)

(D) 成分並無特別限制，例如可列舉：氧化矽、氧化鋁、氧化鋯、二氧化鈾、二氧化鈦、碳化矽等的無機物

研磨粒，聚苯乙烯、聚丙烯酸系、聚氯乙炔等的有機物研磨粒。該些 (D) 成分中，就於研磨劑中的分散穩定性良好、且由於 CMP 而產生的研磨傷痕 (刮痕) 的產生數量少的方面而言，較好的是氧化矽及氧化鋁，就粒徑的控制容易、研磨特性更優異的方面而言，更好的是膠體二氧化矽、膠體氧化鋁。關於膠體二氧化矽，已知有利用矽烷氧化物 (silicon alkoxide) 的水解或矽酸鈉的離子交換的製造方法。關於膠體氧化鋁，已知有利用硝酸鋁的水解的製造方法。上述 (D) 成分可單獨使用或者將兩種以上組合使用。

另外，就研磨速度更優異並且研磨後的表面粗糙度低的方面而言，(D) 成分較好的是平均粒徑小於等於 100 nm 的研磨粒，更好的是選自平均粒徑小於等於 100 nm 的膠體二氧化矽及膠體氧化鋁中的至少一種研磨粒。另外，粒子的「平均粒徑」是指使用雷射繞射式粒度分佈計來測定銅研磨用研磨劑時的 D50 的值 (體積分佈的中值粒徑、累計中值)。

關於 (D) 成分的含量，就充分獲得物理磨削作用且研磨速度變得更高的方面而言，較好的是相對於研磨劑總量而為大於等於 0.1 wt% (重量百分比)，更好的是大於等於 0.2 wt%。另外，就抑制研磨速度飽和而即便添加一定量以上的 (D) 成分亦不見研磨速度增加的情況、並且抑制研磨粒的凝聚或研磨傷痕的增加的觀點而言，(D) 成分的含量較好的是小於等於 10 wt%，更好的是小於等於 5

wt%。

((E) 成分：氧化劑)

(E) 成分若為具有對銅的氧化作用的氧化劑，則可無特別限制地使用。(E) 成分例如可列舉：過氧化氫 ( $H_2O_2$ )，過硫酸，過硫酸銨、過硫酸鉀等過硫酸鹽，過碘酸，過碘酸鉀等，其中就研磨速度更優異的方面而言，較好的是選自過氧化氫、過硫酸及過硫酸鹽中的至少一種。上述氧化劑可單獨使用或者將兩種以上組合使用。

關於 (E) 成分的含量，就容易獲得更良好的研磨速度的方面而言，較好的是相對於研磨劑總量而為大於等於 0.1 wt%，更好的是大於等於 0.2 wt%。另外，就抑制即便過量含有 (E) 成分而研磨速度亦不提昇的情況、或反而下降的情況的觀點而言，(E) 成分的含量較好的是小於等於 20 wt%，更好的是小於等於 15 wt%。

另外，上述氧化劑有時會使研磨劑的穩定性下降，因此於需要長期(例如一個月以上)保管研磨劑等的情況下，較好的是將氧化劑的水溶液與氧化劑以外的成分的研磨劑材料分開保存，並於即將進行研磨之前或研磨過程中在研磨平板上加以混合。

((F) 成分：水)

作為研磨劑的介質的 (F) 成分並無特別限制，較好的是去離子水、離子交換水、超純水等。研磨劑中的 (F) 成分的含量為其他構成成分的含量的剩餘部分即可，只要包含在研磨劑中則並無特別限定。

研磨劑中除了上述成分外，亦可在不損及研磨劑的作用效果的範圍內含有分散劑或著色劑等般通常用於 CMP 研磨劑的材料。

(中和滴定量)

視所應用的基板或用途不同，有時需求對銅的更高研磨速度（例如超過 50000 Å/min 的研磨速度）。此種情況下，第 1 實施形態的研磨劑較好的是以如下方式而添加無機酸：使至少含有 (A) 無機酸、(B) 胺基酸、(C) 保護膜形成劑、(D) 研磨粒、(E) 氧化劑以及 (F) 水的研磨劑的 pH 值增加到 4 所需要的氫氧化鉀的量（無機酸的由氫氧化鉀所得的中和滴定當量）為，相對於研磨劑 1 kg 而為大於等於 0.10 mol。

於第 1 實施形態的研磨劑中規定無機酸的由氫氧化鉀所得的中和滴定當量的理由如下。即，藉由第 1 實施形態的研磨劑加以研磨的金屬膜所含的銅若受到研磨，則會以陽離子的形式而溶解於研磨劑中。一般認為，此處若使用無機酸的添加量少而不具有 pH 緩衝作用的研磨劑，則氫離子會由於銅的溶解而被消耗，導致研磨劑的 pH 值上升，研磨速度下降。另一方面，在使用含有充分量的無機酸而具有 pH 緩衝作用的研磨劑的情況下，即便銅離子等金屬離子大量溶解，pH 值的上升亦得到抑制，而可進行穩定的研磨。

為此所需的研磨劑中的無機酸的量雖根據研磨速度、研磨中的研磨劑流量不同而稍有偏差，但較好的是以



由氫氧化鉀所得的中和滴定當量計而相當於 0.10 mol/kg 以上的量，更好的是 0.12 mol/kg 以上，進而好的是 0.15 mol/kg 以上，特別好的是 0.20 mol/kg 以上。由氫氧化鉀所得的中和滴定當量的上限值例如可設為 2.0 mol/kg。

另外，研磨劑的中和滴定當量可藉由如下方式而求出。即，可製備自研磨劑的組成中將 pH 調節劑（例如鹽酸水溶液等酸性成分、氨水溶液等鹼性成分）除去的組成的「中和滴定量測定用試驗液」。接著，於 100 ml 左右的燒杯（beaker）中加入試驗液 50 ml，一邊利用攪拌子以 80 rpm 攪拌，一邊滴加濃度為 20% 的氫氧化鉀水溶液，根據 pH 值達到 4.0 時的氫氧化鉀水溶液的添加量來算出中和滴定量。

另外，當研磨劑的組成不明時，可藉由利用測定精度大於等於  $10^{-8}$  g 的離子層析法（ion chromatography）的分析來調查研磨劑的組成與濃度。繼而，可根據其測定值來製作上述試驗液，並測定中和滴定量。

若為上述研磨劑，則可確認到：當將研磨劑的流量設定為 200 ml/min 左右時，可高速地研磨例如 8 英吋（20.3 cm）的圓盤狀基板。另外，「無機酸的由氫氧化鉀所得的中和滴定量」是定義為：另行準備自研磨劑中將鹼性成分及後述有機酸除去的組成的試驗液 1 kg，使該試驗液的 pH 值增加到 4 所需要的氫氧化鉀的莫耳數。

（第 2 實施形態）

第 2 實施形態的銅研磨用研磨劑（以下簡稱為「研磨

劑」) 滿足上述條件 (ii)。即，第 2 實施形態的研磨劑含有 (A) 無機酸、(B) 胺基酸、(C) 保護膜形成劑、(D) 研磨粒、(E) 氧化劑、(F) 水以及 (G) 選自有機酸及其酸酐中的至少一種，且 (A) 成分的含量為大於等於 0.08 mol/kg，(B) 成分的含量為大於等於 0.20 mol/kg，(C) 成分的含量為大於等於 0.02 mol/kg。

第 2 實施形態的研磨劑中，(A) 成分的含量 (mol/kg) 相對於 (C) 成分的含量 (mol/kg) 之比率未必一定要大於等於 2.00。關於第 2 實施形態的研磨劑中上述比率大於等於 2.00 的研磨劑，將作為第 3 實施形態的研磨劑而於後文中闡述。

另外，即便分別單獨使用 (A) 成分、(B) 成分及 (G) 成分或選擇使用該些成分中的兩種，亦可某種程度地使研磨速度提昇，但此時無法獲得與含量相對應的研磨速度的提昇效果。相對於此，根據第 2 實施形態的研磨劑，藉由將 (A) 成分、(B) 成分及 (G) 成分組合而且使該些成分的含量為上述特定量，可使研磨劑的研磨速度飛躍性地提昇。

另外，作為另一側面，第 2 實施形態的研磨劑具有如下效果：與分別單獨使用 (A) 成分、(B) 成分及 (G) 成分或選擇使用該些成分中的兩種的情況相比較，可減少為了獲得特定的研磨速度的提昇效果而需要的上述化學成分的總含量。而且，對於先前的研磨劑而言，若研磨劑中含有可溶解的含量以上的選自 (A) 成分、(B) 成分及 (G)

成分中的至少一種，則會導致研磨劑的保存穩定性下降，但第 2 實施形態的研磨劑可抑制此種保存穩定性的下降。

另外，在先前的研磨劑中，作為 (C) 成分的保護膜形成劑的使用有藉由在銅表面形成保護膜而抑制銅的蝕刻的抑制效果，但另一方面，通常有抑制研磨速度的情況。相對於此，根據第 2 實施形態的研磨劑，藉由併用上述特定量的 (A) 成分、(B) 成分及 (G) 成分或使用特定量的 (C) 成分，可將研磨速度維持於高水準且獲得蝕刻速度的抑制效果。

另外，藉由第 2 實施形態的研磨劑可獲得研磨速度的提昇效果的理由未必明確，但本發明者等人推測如下。即一般認為，藉由 (A) 成分、(C) 成分及 (G) 成分的作用而於銅表面形成含有 (C) 成分及銅離子的「反應層」。進而，(B) 成分與銅離子進行螯合，由此反應層成為更容易被去除的狀態，從而促進研磨。

一般認為，上述多個研磨製程並非各自獨立地同時並列進行，而是各研磨製程與其他研磨製程相關聯而進行。因此可認為，即便增加 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及 (G) 成分中的僅一種成分，利用其他成分的研磨製程亦會成為瓶頸（限速過程），而整體研磨速度不會有效率地提昇。另一方面可認為，第 2 實施形態的研磨劑中分別使用特定量的 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及 (G) 成分，由此各研磨製程受到促進，從而可使研磨速度有效率地提昇。

以下，對第 2 實施形態的研磨劑的構成成分進行具體說明。另外，關於第 2 實施形態的研磨劑，對與第 1 實施形態的研磨劑的不同點進行說明，重複的部分則省略說明。

((G) 成分：有機酸及其酸酐)

第 2 實施形態的研磨劑含有選自有機酸及其酸酐中的至少一種作為 (G) 成分。(G) 成分例如可列舉選自下述化合物中的至少一種：甲酸、乙酸、乙醛酸 (glyoxylic acid)、丙酮酸 (pyruvic acid)、乳酸、苦杏仁酸 (mandelic acid)、乙烯基乙酸、3-羥基丁酸、草酸、順丁烯二酸、丙二酸、甲基丙二酸 (methylmalonic acid)、二甲基丙二酸、鄰苯二甲酸、酒石酸、反丁烯二酸、蘋果酸、琥珀酸、戊二酸、草醯乙酸 (oxaloacetic acid)、檸檬酸、1,2,3-苯三甲酸 (hemimellitic acid)、偏苯三甲酸、1,3,5-苯三甲酸 (trimesic acid)、苯六甲酸 (mellitic acid)、異檸檬酸、烏頭酸 (aconitic acid)、草醯琥珀酸、丙酸、丁酸、異丁酸、戊酸、異戊酸、特戊酸、己酸、辛酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、丙烯酸、丙炔酸 (propiolic acid)、甲基丙烯酸、丁烯酸、異丁烯酸、苯甲酸、桂皮酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、呋喃甲酸、噻吩甲酸、菸鹼酸、異菸鹼酸、乙醇酸、水楊酸、木餾油酸 (creosotic acid)、香草酸 (vanillic acid)、丁香酸 (syringic acid)、焦兒茶酸 (pyrocatechuic acid)、雷鎖酸 (resorcylic acid)、龍膽酸 (gentisic acid)、原兒茶酸 (procatechuic acid)、苔色酸 (orsellinic acid)、沒食子酸、羥基丙二酸 (tartronic acid)、

白胺酸、甲基二羧戊酸 (mevalonic acid)、廣酸 (pantoic acid)、蓖麻油酸、反蓖麻酸 (ricinelaidic acid)、腦羧脂酸 (cerebronic acid)、檸檬酸 (citramalic acid)、奎尼酸 (quinic acid)、莽草酸 (shikimic acid)、苦杏仁酸、二苯羧乙酸 (benzilic acid)、2-苯乳酸 (atrolactic acid)、鄰羧二氫桂皮酸 (melilotic acid)、根皮酸 (phloretic acid)、香豆酸 (coumaric acid)、繖形酸 (umbellic acid)、咖啡酸 (caffeic acid)、阿魏酸 (ferulic acid)、異阿魏酸、芥子酸 (sinapic acid) 等有機酸，及順丁烯二酸酐、丙酸酐、琥珀酸酐、鄰苯二甲酸酐等有機酸的酸酐。另外，(G) 成分不包括 (B) 成分的胺基酸。

(G) 成分較好的是選自具有 2 個羧基且 pKa 小於等於 2.7 的有機酸及其酸酐、以及具有 3 個以上的羧基之有機酸中的至少一種。藉由使用此種 (G) 成分，加強與銅的相互作用而有效率地與銅離子進行螯合，藉此可獲得更高的研磨速度。

具有 2 個羧基的有機酸只要具有用以發揮效果的有效水溶性，則可無特別限制地使用先前公知的物質。具有 2 個羧基的有機酸的 pKa 為小於等於 2.7，較好的是小於等於 2.6，更好的是小於等於 2.5。另外，關於「pKa」的值，可參照化學便覽、基礎編 II (修訂第 5 版、丸善 (股))。

具有 2 個羧基且 pKa 小於等於 2.7 的有機酸例如可列舉：草酸、順丁烯二酸、丙二酸、草醯乙酸。具有 2 個羧基且 pKa 小於等於 2.7 的有機酸的酸酐例如可列舉順丁烯

二酸酐。該些有機酸及其酸酐中，就可使 CMP 的研磨速度進一步提昇的方面而言，較好的是草酸、順丁烯二酸、丙二酸、順丁烯二酸酐。

具有 3 個以上的羧基的有機酸例如可列舉：檸檬酸、1,2,3-苯三甲酸、偏苯三甲酸、1,3,5-苯三甲酸、苯六甲酸、異檸檬酸、烏頭酸、草醯琥珀酸等。該些有機酸中，就不僅銅的研磨速度更優異而且可抑制研磨後的研磨布著色的方面而言，較好的是檸檬酸。

上述有機酸及其酸酐可單獨使用或者將兩種以上組合使用。

關於 (G) 成分的含量，就研磨速度更優異的方面而言，較好的是相對於研磨劑總量而為大於等於 0.02 mol/kg，更好的是大於等於 0.03 mol/kg。由於存在即便添加一定量以上的 (G) 成分而研磨速度亦不會增加的傾向，因此就抑制 (G) 成分的含量增加的方面而言，(G) 成分的含量較好的是小於等於 1.0 mol/kg，更好的是小於等於 0.8 mol/kg。

(中和滴定量)

視所應用的基板或用途不同，有時需求對銅的更高研磨速度（例如超過 50000 Å/min 的研磨速度）。此種情況下，第 2 實施形態的研磨劑較好的是以如下方式而添加無機酸：使自研磨劑除去 (G) 成分後的組成物的 pH 值增加到 4 所需的氫氧化鉀的量（無機酸的由氫氧化鉀所得的中和滴定量）為，相對於上述組成物 1 kg 而為大於等於



0.10 mol。

另外，含有機酸的研磨劑的中和滴定當量可藉由如下方式而求出。即，可製備自研磨劑的組成除去有機酸及 pH 調節劑（例如鹽酸水溶液等酸性成分、氨水溶液等鹼性成分）後的組成的「中和滴定量測定用試驗液」。接著，於 100 ml 左右的燒杯中加入試驗液 50 ml，一邊利用攪拌子以 80 rpm 攪拌，一邊滴加濃度為 20% 的氫氧化鉀水溶液，根據 pH 值達到 4.0 時的氫氧化鉀水溶液的添加量而算出中和滴定當量。規定無機酸的由氫氧化鉀所得的中和滴定當量的理由、或由氫氧化鉀所得的中和滴定當量與第 1 實施形態相同。

（第 3 實施形態）

第 3 實施形態的銅研磨用研磨劑（以下簡稱為「研磨劑」）滿足上述條件 (i) 及條件 (ii) 該兩個條件。即，第 3 實施形態的研磨劑含有 (A) 無機酸、(B) 胺基酸、(C) 保護膜形成劑、(D) 研磨粒、(E) 氧化劑、(F) 水以及 (G) 選自有機酸及其酸酐中的至少一種，且 (A) 成分的含量為大於等於 0.08 mol/kg，(B) 成分的含量為大於等於 0.20 mol/kg，(C) 成分的含量為大於等於 0.02 mol/kg，(A) 成分的含量相對於 (C) 成分的含量之比率為大於等於 2.00。

本發明者們發現：於含有選自具有 2 個羧基且 pKa 小於等於 2.7 的有機酸及其酸酐以及具有 3 個以上的羧基之有機酸中的至少一種的 (G) 成分、(A) 成分、(B) 成分及 (C) 成分（以下視情況將該些四成分總稱為「化學

(Chemical) 成分」) 的研磨劑中，控制該化學成分的種類或含量，藉此可獲得可更高速且平滑地研磨銅的研磨劑。具體而言，本發明者們發現：增加上述化學成分各自的含量（例如含量增加至先前的約 2 倍以上），並且使用選自特定有機酸及其酸酐中的至少一種，藉此維持平滑性，且對銅的研磨速度超乎預想地提昇。

即，第 3 實施形態的研磨劑較好的是，使 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分的含量以及 (A) 成分的含量相對於 (C) 成分的含量之比率為上述範圍，而且使用選自具有 2 個羧基且  $pK_a$  小於等於 2.7 的有機酸及其酸酐、以及具有 3 個以上的羧基之有機酸中的至少一種作為 (G) 成分。

此外，關於第 3 實施形態的研磨劑的構成成分，因與第 1 實施形態、第 2 實施形態的研磨劑相同，故省略說明。另外，由氫氧化鉀所得的中和滴定當量是以與第 2 實施形態相同的方式而測定。

#### (研磨劑的保存方法)

上述各實施形態的研磨劑的保存方法並無特別限制。例如可作為一液型研磨劑而加以保存，亦可作為二液型研磨劑而加以保存，上述一液型研磨劑含有所有的構成成分，上述二液型研磨劑是以相互混合而形成上述各實施形態的 CMP 研磨劑之方式將研磨劑的構成成分至少分為漿料（第 1 液）與添加液（第 2 液）。當上述第 1 實施形態為二液型研磨劑時，例如分成：含有 (D) 研磨粒及 (F)



水的漿料，與含有 (A) 無機酸、(B) 胺基酸、(C) 保護膜形成劑及 (F) 水的添加液。(E) 氧化劑是於將漿料與添加液混合時添加。若將漿料與添加劑不混合而加以保管，則可使研磨劑的保存穩定性提昇，且可進一步抑制研磨速度的下降而以穩定的研磨速度進行研磨。

#### (研磨方法)

本實施形態的研磨方法的特徵在於：使用上述各實施形態的研磨劑對含銅的金屬膜進行研磨，而將金屬膜的至少一部分去除。更具體而言，本實施形態的研磨方法的特徵在於包括：積層步驟，於基板上積層含銅的金屬膜；以及研磨步驟，使用上述各實施形態的研磨劑對含銅的金屬膜進行研磨，而將該金屬膜的一部分去除。此處所謂「含銅的金屬膜」，可為由純銅形成的金屬膜、含銅的金屬膜(例如銅合金膜)、或該些金屬膜與其他金屬的積層膜等。

上述各實施形態的研磨劑具有與先前的銅研磨用研磨劑相比較對含銅的金屬膜的研磨速度極快的特徵，例如可特別好地用於對 LSI 等封裝基板等所代表的高性能·微細配線板的製造步驟中的厚金屬膜進行研磨。更具體而言，可特別好地用於對需研磨的含銅的金屬膜的厚度為例如大於等於 4  $\mu\text{m}$  的基板進行研磨的情況。另外，上述各實施形態的研磨劑可同時滿足高研磨速度與平滑的研磨，因此可較好地用於上述金屬膜的最大厚度為大於等於 5  $\mu\text{m}$ 、特別是大於等於 10  $\mu\text{m}$  的金屬膜。

如上所述，需要對非常厚的金屬膜進行研磨的步驟可

列舉直通矽晶穿孔(TSV: Through Silicon Vias)形成步驟。TSV的形成方法已提出有各種方法，具體例有：形成元件後再形成穿孔的所謂 VIA-LAST 的方法。以下，一邊參照圖 1 (a) ~ 圖 3 (c) 的步驟圖 (示意剖面圖)，一邊對將上述各實施形態的研磨劑用於 VIA-LAST 時的使用方法進行說明。

圖 1 (a) ~ 圖 1 (c) 是表示於矽基板 1 上形成銅層 4 的步驟的示意剖面圖。如圖 1 (a) 所示，於矽基板 1 上的特定位置上形成元件 2。接著，如圖 1 (b) 所示，藉由電漿蝕刻等方法來形成用以製作直通穿孔的凹部 3。接著，藉由濺鍍 (sputtering) 或電鍍等方法，以嵌入至凹部 3 內的方式來積層銅而形成銅層 4，從而獲得如圖 1 (c) 所示的構造的基板 100。

圖 2 (a) ~ 圖 2 (c) 是表示對以上述方式形成的基板 100 進行研磨，而於單面上形成凸塊 (bump) 5 的步驟的示意剖面圖。一邊於圖 2 (a) 中的銅層 4 的表面與研磨布 (未圖示) 之間供給上述研磨劑，一邊對銅層 4 進行研磨直至如圖 2 (b) 所示般元件 2 露出為止。

更具體而言，一邊在基板 100 的銅層 4 與研磨平板的研磨布的表面之間供給上述研磨劑，一邊以將基板 100 的銅層 4 按壓於研磨布的表面上的狀態而使研磨平板與基板 100 相對移動，藉此對銅層 4 進行研磨。亦可使用金屬製或樹脂製的毛刷 (brush) 來代替研磨布。另外，亦可藉由以特定壓力噴附研磨劑而進行研磨。

作為研磨裝置，例如於藉由研磨布進行研磨時可使用通常的研磨裝置，其具有連接於轉速可變的馬達等並且可貼附研磨布的研磨平板、以及可保持被研磨的基板的固持器。研磨布的材質並無特別限制，可使用通常的不織布、發泡聚胺基甲酸酯、多孔氟樹脂等。

研磨條件並無特別限制，研磨平板的旋轉速度較好的是小於等於 200 rpm 的低速旋轉以使基板不飛出。具有被研磨面的基板對研磨布的按壓壓力（研磨壓力）較好的是 1 kPa~100 kPa，為了滿足 CMP 速度的被研磨面內的均勻性及圖案的平坦性，上述按壓壓力更好的是 5 kPa~50 kPa。於研磨期間中利用泵等將研磨劑連續地供給於研磨布。該研磨劑的供給量並無限制，較好的是研磨布的表面始終由研磨劑所覆蓋。

研磨結束後的基板較好的是在流水中進行充分清洗，然後使用旋轉乾燥器（spin dryer）等將附著於基板上的水滴甩落後進行乾燥。為使研磨布的表面狀態始終相同來進行 CMP，較好的是在研磨前加入研磨布的調整（conditioning）步驟。例如使用附有鑽石粒子的修整器（dresser），以至少含有水的液體對研磨布進行調整。接著實施使用本實施形態的研磨方法的 CMP 研磨步驟，進而，宜加入基板清洗步驟。

接著，如圖 2 (c) 所示，藉由電鍍等方法而在露出的銅層 4 的表面部分形成凸塊 5，而獲得單面上具有凸塊 5 的基板 200。凸塊 5 的材質可列舉銅等。

圖 3 (a) ~ 圖 3 (c) 是表示於另一面上形成凸塊 6 的步驟的示意剖面圖。於圖 3 (a) 所示的狀態的基板 200 中，藉由 CMP 等方法對矽基板 1 的未形成有凸塊 5 的面（形成有凸塊 5 的面的相反面）進行研磨，使銅層 4 露出（圖 3 (b)）。接著，藉由與上述凸塊 5 的形成方法相同的方法而形成凸塊 6，從而獲得形成了 TSV 的基板 300（圖 3 (c)）。

### 實例

以下，藉由實例（實驗例）對本發明進行說明，但本發明並不限定於該些實例。另外，只要無特別限定，則「%」是指「wt%（重量百分比）」。

#### < 實驗例 1-1 ~ 實驗例 1-11 >

##### （研磨劑的製作）

以下，對實驗例 1-1 ~ 實驗例 1-11 的研磨劑進行說明。另外，實驗例 1-7 ~ 實驗例 1-8 相當於本發明的上述第 1 實施形態，實驗例 1-6 相當於本發明的上述第 2 實施形態，實驗例 1-1 ~ 實驗例 1-5、實驗例 1-9 相當於本發明的上述第 3 實施形態。

##### （實驗例 1-1）

於水 550 g 中添加濃度為 96% 的硫酸 10 g、濃度為 85% 的磷酸 10 g、甘胺酸 50 g、苯并三唑（BTA）10 g、草酸 10 g 及藉由四乙氧基矽烷於氨溶液中的水解而製作的平均粒徑為 70 nm 的膠體二氧化矽（固體成分為 20%）50 g，使膠體二氧化矽以外的成分溶解。接著添加 25% 的氨水溶

液而將液體的 pH 值調節為 2.6 後，進一步添加純水而使總量達到 700 g。於其中添加過氧化氫水（特級試劑，30%水溶液）300 g，而獲得總量為 1000 g 的研磨劑 1-1。

（實驗例 1-2）

除了添加丙二酸 10 g 代替草酸以外，以與實驗例 1-1 相同的方式來製作研磨劑 1-2。

（實驗例 1-3）

除了添加順丁烯二酸 10 g 代替草酸以外，以與實驗例 1-1 相同的方式來製作研磨劑 1-3。

（實驗例 1-4）

除了添加丙胺酸 50 g 代替甘胺酸以外，以與實驗例 1-1 相同的方式來製作研磨劑 1-4。

（實驗例 1-5）

除了添加絲胺酸 50 g 代替甘胺酸以外，以與實驗例 1-1 相同的方式製作研磨劑 1-5。

（實驗例 1-6）

除了將所添加的硫酸與磷酸的量分別設為 5 g 以外，以與實驗例 1-1 相同的方式來製作研磨劑 1-6。

（實驗例 1-7）

除了不添加草酸以外，以與實驗例 1-1 相同的方式來製作研磨劑 1-7。

（實驗例 1-8）

除了不添加草酸、而且將硫酸的量增至 20 g 以外，以與實驗例 1-1 相同的方式來製作研磨劑 1-8。

(實驗例 1-9)

除了添加蘋果酸代替草酸以外，以與實驗例 1-1 相同的方式來製作研磨劑 1-9。

(實驗例 1-10)

除了不添加硫酸及磷酸、並且將草酸的量設為 30 g 以外，以與實驗例 1-1 相同的方式來製作研磨劑 X1-1。

(實驗例 1-11)

除了將所添加的硫酸的量設為 1 g、磷酸的量設為 5 g 以外，以與實驗例 1-1 相同的方式來製作研磨劑 X1-2。

(研磨劑的 pH 值測定)

使用橫河電機股份有限公司製造的型號 PH81 來測定上述研磨劑 1-1~研磨劑 1-9、研磨劑 X1-1~研磨劑 X1-2 的 pH 值。表 1 所記載的 pH 值為該測定的測定值。

(中和滴定量測定)

除了不添加有機酸及 25% 的氨水溶液以外，以與實驗例 1-1~實驗例 1-11 相同的方式來製作中和滴定量測定用的試驗液 (試驗液 1-1~試驗液 1-9 及試驗液 X1-1~試驗液 X1-2)。對於各試驗液，使用 pH 計 (橫河電機股份有限公司製造的 PH81) 於 25°C 的恆溫水槽中測定由氫氧化鉀所得的中和滴定當量。另外，對於實驗例 1-10，由於不添加草酸及氨水的狀態下的 pH 值已超過 4.0，因此將中和滴定量設為 0 (mol/kg)。

另外，上述中和滴定當量是以如下方式而求出。即，於 100 ml 燒杯中加入試驗液 50 ml，一邊利用攪拌子以 80

rpm 攪拌，一邊滴加濃度為 20% 的氫氧化鉀水溶液，根據 pH 值達到 4.0 時的氫氧化鉀水溶液的添加量來算出中和滴定當量。

(基板的研磨)

準備於直徑為 8 英吋 (20.3 cm) ( $\Phi$ ) 大小的矽基板上成膜有厚度為 20  $\mu$ m 的銅膜的基板 (自 Advantech 公司購入)。使用該基板，一邊將上述研磨劑 1-1~研磨劑 1-9 及研磨劑 X1-1~研磨劑 X1-2 滴加至貼附於研磨裝置的平板的研磨布上，一邊進行 CMP 研磨。

另外，研磨條件如下。

研磨裝置：平板尺寸為直徑 600 mm ( $\Phi$ )，旋轉型

研磨布：具有獨立氣泡的發泡聚胺基甲酸酯樹脂 (IC-1010, Rohm and Hass 公司製造)

研磨壓力：32 kPa

平板/頭旋轉速度：93/87 rpm

研磨劑流量：200 ml/min

(評價項目及評價方法)

對以上述方式而研磨的基板測定 CMP 對銅的研磨速度 (以下簡稱為「研磨速度」) 及表面粗糙度。

研磨速度：根據薄片電阻 (sheet resistance) 變化來進行換算而求出基板於 CMP 前後的膜厚差。測定裝置是使用 Napson 公司製造的電阻率測定器 Model RT-7。另外，電阻值是使用晶圓的直徑方向 77 點 (距離邊緣 5 mm 的部分除外) 的平均值。

表面粗糙度(算術平均粗糙度 Ra):使用 AFM(Atomic Force Microscope, 原子間力顯微鏡: SPA-400, SII NanoTechnology 公司製造)來測定研磨後的銅膜表面粗糙度。測定是於自基板中央部起沿半徑方向隔開 50 mm 之處在  $5\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$  的面積範圍內進行。

將研磨劑 1-1~研磨劑 1-9 及研磨劑 X1-1~研磨劑 X1-2 的構成成分、各研磨劑的 pH 值、由氫氧化鉀所得的中和滴定當量以及研磨試驗的評價結果示於表 1。另外，表中的「化學成分合計」是指 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及 (G) 成分的含量的合計值。



[表 1]

成分名	物質名	濃度 式量	實驗例											
			1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	
(D) 研磨粒	膠體二 氧化矽	-	g/kg	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		-	wt%	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(A) 無機酸	硫酸	96%	g/kg	10	10	10	10	10	5	10	20	10	-	1
		98.08	mol/kg	0.098	0.098	0.098	0.098	0.098	0.049	0.098	0.196	0.098	-	0.010
	磷酸	85%	g/kg	10	10	10	10	10	5	10	10	10	-	5
		98.00	mol/kg	0.087	0.087	0.087	0.087	0.087	0.043	0.087	0.087	0.087	-	0.043
(B) 胺基酸	甘胺酸	100%	g/kg	50	50	50	-	-	50	50	50	50	50	50
		75.07	mol/kg	0.666	0.666	0.666	-	-	0.666	0.666	0.666	0.666	0.666	0.666
	丙胺酸	100%	g/kg	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-
		89.09	mol/kg	-	-	-	0.561	-	-	-	-	-	-	-
	絲胺酸	100%	g/kg	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-
		105.09	mol/kg	-	-	-	-	0.476	-	-	-	-	-	-
(C) 保護 膜形成劑	BTA	100%	g/kg	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		119.13	mol/kg	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084
(G) 有機酸	草酸	100%	g/kg	10	-	-	10	10	10	-	-	-	30	10
		90.03	mol/kg	0.111	-	-	0.111	0.111	0.111	-	~	-	0.333	0.111
	丙二酸	100%	g/kg	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		104.06	mol/kg	-	0.096	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	順丁烯 二酸	100%	g/kg	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-
		116.07	mol/kg	-	-	0.086	-	-	-	-	-	-	-	-
蘋果酸	100%	g/kg	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	
	134.09	mol/kg	-	-	-	-	-	-	-	-	0.075	-	-	
(E) 氧化劑	過氧化 氫	-	wt%	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	
pH 調節劑	氨水	-	-	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
	鹽酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(A) 成分合計			mol/kg	0.185	0.185	0.185	0.185	0.185	0.092	0.185	0.283	0.185	-	0.053
(B) 成分合計			mol/kg	0.666	0.666	0.666	0.561	0.476	0.666	0.666	0.666	0.666	0.666	0.666
(C) 成分合計			mol/kg	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084
(G) 成分合計			mol/kg	0.111	0.096	0.086	0.111	0.111	0.111	-	-	0.075	0.333	0.111
化學成分合計			mol/kg	1.046	1.031	1.021	0.941	0.856	0.953	0.935	1.033	1.010	1.083	0.914
(A) 成分 / (C) 成分 (mol 比)				2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	1.10	2.20	3.37	2.20	-	0.63
pH 值				2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
(G) 成分除外的組成物的 KOH 滴定量			mol/kg	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.14	0.28	0.50	0.28	-	0.07
研磨速度			Å/min	60000	54000	58000	54000	61000	40000	35000	37000	37000	11000	12000
表面粗糙度			nm	1.1	1.1	0.9	1.0	1.2	1.2	1.1	2.4	1.2	1.4	1.3

根據表 1 所示的結果可知下述內容。即，實驗例 1-1 ~ 實驗例 1-9 的各研磨劑表現出良好的研磨速度及表面粗糙度。

於實驗例 1-7 的研磨劑中添加了草酸的組成即實驗例 1-1 的研磨劑 1-1 與實驗例 1-7 相比較，維持了表面粗糙度，且研磨速度提昇。

於實驗例 1-1 的研磨劑中將硫酸及磷酸換成草酸的組成即實驗例 1-10 的研磨劑 X1-1 與實驗例 1-1 相比較，雖維持了表面粗糙度，但研磨速度大幅下降。

於實驗例 1-8 的研磨劑中將硫酸的一部分換成草酸的組成即實驗例 1-1 的研磨劑 1-1 與實驗例 1-8 相比較，表面粗糙度及研磨速度提昇。實驗例 1-8 與實驗例 1-7 同樣為超過 30000 Å/min 的速度。

另外，著眼於研磨速度，對實驗例 1-7 進一步追加 10 g 硫酸的實驗例 1-8 的研磨劑之研磨速度為 37000 Å/min，相對於此，對實驗例 1-7 添加 10 g 草酸的系統即實驗例 1-1 的研磨劑之研磨速度達到 60000 Å/min。由此可確認，將 (A) 成分與 (G) 成分組合對於研磨速度提昇而言有效。

相對於實驗例 1-1 的研磨劑 1-1 而 (A) 成分的量少因此中和滴定當量低於 0.10 mol/kg 的實驗例 1-11 的研磨劑 X1-2 與實驗例 1-1 相比較，研磨速度大幅下降。

另一方面，(A) 成分的種類、(A) 成分及 (G) 成分的量與實驗例 1-9 相同但 (G) 成分的 pKa 小於等於 2.7 的實驗例 1-1 的研磨劑 1-1 與實驗例 1-9 相比較，維持了表面粗糙度，且研磨速度提昇。

根據以上內容可知，藉由使 (A) 成分及 (G) 成分的量、組合最適化，可獲得將表面粗糙度保持為較低、且

對銅表現出與通常的研磨劑相比較特別快的研磨速度的研磨劑。特別是對銅的研磨速度超過 30000 Å/min、更好的是超過 50000 Å/min 的研磨劑最適於以短時間大量研磨銅的用途、例如 TSV 形成用途。

< 實驗例 2-1~實驗例 2-14 >

( 研磨劑的製作 )

以下，對實驗例 2-1~實驗例 2-14 的研磨劑進行說明。另外，實驗例 2-1~實驗例 2-4 相當於本發明的上述第 1 實施形態。

( 實驗例 2-1 )

於純水 600 g 中添加濃度為 96% 的硫酸 5.1 g、濃度為 85% 的磷酸 5.8 g、甘胺酸 20.3 g、苯并三唑 (BTA) 4.0 g 及作為研磨粒的藉由四乙氧基矽烷於氨溶液中的水解而製作的平均粒徑為 70 nm 的膠體二氧化矽 (固體成分為 20%) 50 g，使膠體二氧化矽以外的成分溶解。接著添加 25% 的氨水溶液而將液體的 pH 值調節為 2.6 後，進一步添加純水而使總量達到 700 g。於其中添加過氧化氫水 (特級試劑，30% 水溶液) 300 g，而獲得總量為 1000 g 的研磨劑 2-1。

( 實驗例 2-2 )

除了將硫酸的量設為 7.7 g、磷酸的量設為 8.6 g、甘胺酸的量設為 30.8 g、苯并三唑的量設為 6.0 g 以外，以與實驗例 2-1 相同的方式來製作研磨劑 2-2。

( 實驗例 2-3 )

除了將硫酸的量設為 10.2 g、磷酸的量設為 11.5 g、

甘胺酸的量設為 40.5 g、苯并三唑的量設為 8.0 g 以外，以與實驗例 2-1 相同的方式來製作研磨劑 2-3。

(實驗例 2-4)

除了使用絲胺酸 28.4 g 代替甘胺酸以外，以與實驗例 2-1 相同的方式來製作研磨劑 2-4。

(實驗例 2-5)

除了將硫酸的量設為 2.6 g、磷酸的量設為 2.9 g、甘胺酸的量設為 10.5 g、苯并三唑的量設為 2.0 g 以外，以與實驗例 2-1 相同的方式來製作研磨劑 X2-1。

(實驗例 2-6)

除了將甘胺酸的量設為 10.5 g、苯并三唑的量設為 2.0 g 以外，以與實驗例 2-1 相同的方式來製作研磨劑 X2-2。

(實驗例 2-7)

除了將硫酸的量設為 10.2 g、磷酸的量設為 11.5 g、甘胺酸的量設為 10.5 g、苯并三唑的量設為 2.0 g 以外，以與實驗例 2-1 相同的方式來製作研磨劑 X2-3。

(實驗例 2-8)

除了將硫酸的量設為 2.6 g、磷酸的量設為 2.9 g、苯并三唑的量設為 2.0 g，且於 pH 值調節時使用 36% 的鹽酸代替氨水溶液以外，以與實驗例 2-1 相同的方式來製作研磨劑 X2-4。

(實驗例 2-9)

除了將硫酸的量設為 2.6 g、磷酸的量設為 2.9 g、甘胺酸的量設為 10.5 g 以外，以與實驗例 2-1 相同的方式來

製作研磨劑 X2-5。

(實驗例 2-10)

除了將硫酸的量設為 2.6 g、磷酸的量設為 2.9 g，且於 pH 值調節時使用 36% 的鹽酸代替氨水溶液以外，以與實驗例 2-1 相同的方式來製作研磨劑 X2-6。

(實驗例 2-11)

除了將甘胺酸的量設為 0 g 以外，以與實驗例 2-1 相同的方式來製作研磨劑 X2-7。

(實驗例 2-12)

除了將甘胺酸的量設為 10.5 g、苯并三唑的量設為 4.0 g 以外，以與實驗例 2-1 相同的方式來製作研磨劑 X2-8。

(實驗例 2-13)

除了將苯并三唑的量設為 2.0 g 以外，以與實驗例 2-1 相同的方式來製作研磨劑 X2-9。

(實驗例 2-14)

除了將苯并三唑的量設為 8.0 g 以外，以與實驗例 2-1 相同的方式來製作研磨劑 X2-10。

(研磨劑的 pH 值測定)

使用橫河電機股份有限公司製造的型號 PH81 來測定上述研磨劑 2-1~研磨劑 2-4、研磨劑 X2-1~研磨劑 X2-10 的 pH 值。表 2、表 3 所記載的 pH 值為該測定的測定值。

(中和滴定量測定)

除了不添加 25% 的氨水溶液以外，以與實驗例 2-1~實驗例 2-14 相同的方式來製作中和滴定量測定用試驗液

(試驗液 2-1 ~ 試驗液 2-4 及試驗液 X2-1 ~ 試驗液 X2-10)。對於各試驗液，使用 pH 計 (橫河電機股份有限公司製造的 PH81) 於 25°C 的恆溫水槽中測定由氫氧化鉀所得的中和滴定當量。

另外，上述中和滴定當量是以如下方式而求出。即，於 100 ml 燒杯中加入試驗液 50 ml，一邊利用攪拌子以 80 rpm 攪拌，一邊滴加濃度為 20% 的氫氧化鉀水溶液，根據 pH 值達到 4.0 時的氫氧化鉀水溶液的添加量來算出中和滴定當量。

#### (基板的研磨)

準備於直徑為 8 英吋 (20.3 cm) ( $\Phi$ ) 大小的矽基板上成膜有厚度為 20  $\mu$ m 的銅膜的基板 (自 Advantech 公司購入)。使用該基板，一邊將上述研磨劑 2-1 ~ 研磨劑 2-4 及研磨劑 X2-1 ~ 研磨劑 X2-10 滴加至貼附於研磨裝置的平板的研磨布上，一邊進行 CMP 研磨。

另外，研磨條件如下。

研磨裝置：平板尺寸為直徑 600 mm ( $\Phi$ )，旋轉型

研磨布：具有獨立氣泡的發泡聚胺基甲酸酯樹脂 (IC-1010, Rohm and Hass 公司製造)

研磨壓力：32 kPa

研磨平板/頭旋轉速度：93/87 rpm

研磨劑流量：200 ml/min

(評價項目及評價方法)

對以上述方式而研磨的基板測定 CMP 對銅的研磨速

度（以下簡稱為「研磨速度」）及表面粗糙度。

研磨速度：根據薄片電阻變化來進行換算而求出基板於 CMP 前後的膜厚差。測定裝置是使用 Napson 公司製造的電阻率測定器 Model RT-7。將晶圓的直徑方向 77 點（距離邊緣 5 mm 的部分除外）的平均值作為電阻值。

表面粗糙度（算術平均粗糙度 Ra）：使用 AFM（原子間力顯微鏡：SPA-400，SII NanoTechnology 公司製造）來測定研磨後的銅膜表面粗糙度。測定是在自基板中央起沿半徑方向隔開 50 mm 之處在 5  $\mu\text{m}$ ×5  $\mu\text{m}$  的面積範圍內進行。

將研磨劑 2-1～研磨劑 2-4 及研磨劑 X2-1～研磨劑 X2-10 的構成成分、各研磨劑的 pH 值、由氫氧化鉀所得的中和滴定當量以及研磨試驗的評價結果示於表 2 及表 3。

[表 2]

成分名	物質名	濃度 式量		實驗例							
				2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	
(D) 研磨粒	膠體二氧化矽	-	g/kg	10	10	10	10	10	10	10	
		-	wt%	1	1	1	1	1	1	1	
(A) 無機酸	硫酸	96%	g/kg	5.1	7.7	10.2	5.1	2.6	5.1	10.2	
		98.08	mol/kg	0.050	0.075	0.100	0.050	0.025	0.050	0.100	
	磷酸	85%	g/kg	5.8	8.6	11.5	5.8	2.9	5.8	11.5	
		98.00	mol/kg	0.050	0.075	0.100	0.050	0.025	0.050	0.100	
(B) 胺基酸	甘胺酸	100%	g/kg	20.3	30.8	40.5	-	10.5	10.5	10.5	
		75.07	mol/kg	0.270	0.410	0.540	-	0.140	0.140	0.140	
	絲胺酸	100%	g/kg	-	-	-	28.4	-	-	-	
		105.09	mol/kg	-	-	-	0.270	-	-	-	
(C) 保護 膜形成劑	BTA	100%	g/kg	4.0	6.0	8.0	4.0	2.0	2.0	2.0	
		119.13	mol/kg	0.034	0.050	0.067	0.034	0.017	0.017	0.017	
(G) 有機酸	-	-	g/kg	-	-	-	-	-	-	-	
		-	mol/kg	-	-	-	-	-	-	-	
(E) 氧化劑	過氧化氫	-	wt%	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	
pH 調節劑	氨水	-	-	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	
	鹽酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(A) 成分合計			mol/kg	0.100	0.150	0.200	0.100	0.050	0.100	0.200	
(B) 成分合計			mol/kg	0.270	0.410	0.540	0.270	0.140	0.140	0.140	
(C) 成分合計			mol/kg	0.034	0.050	0.067	0.034	0.017	0.017	0.017	
(G) 成分合計			mol/kg	-	-	-	-	-	-	-	
化學成分合計			mol/kg	0.404	0.610	0.807	0.404	0.207	0.257	0.357	
(A) 成分 / (C) 成分 (mol 比)					2.94	3.00	2.99	2.94	2.94	5.88	11.76
pH 值					2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
(G) 成分除外的組成物的 KOH 滴定量			mol/kg	0.14	0.21	0.28	0.14	0.07	0.14	0.28	
研磨速度			Å/min	32000	38000	42000	31000	21000	24000	22000	
表面粗糙度			nm	1.1	1.3	1.4	1.1	0.9	1.4	2.4	



[表 3]

成分名	物質名	濃度		實驗例							
		式量		2-8	2-9	2-10	2-11	2-12	2-13	2-14	
(D) 研磨粒	膠體二氧化矽	-	g/kg	10	10	10	10	10	10	10	
		-	wt%	1	1	1	1	1	1	1	
(A) 無機酸	硫酸	96%	g/kg	2.6	2.6	2.6	5.1	5.1	5.1	5.1	
		98.08	mol/kg	0.025	0.025	0.025	0.050	0.050	0.050	0.050	
	磷酸	85%	g/kg	2.9	2.9	2.9	5.8	5.8	5.8	5.8	
		98.00	mol/kg	0.025	0.025	0.025	0.050	0.050	0.050	0.050	
(B) 胺基酸	甘胺酸	100%	g/kg	20.3	10.5	20.3	-	10.5	20.3	20.3	
		75.07	mol/kg	0.270	0.140	0.270	-	0.140	0.270	0.270	
	絲胺酸	100%	g/kg	-	-	-	-	-	-	-	
		105.09	mol/kg	-	-	-	-	-	-	-	
(C) 保護 膜形成劑	BTA	100%	g/kg	2.0	4.0	4.0	4.0	4.0	2.0	8.0	
		119.13	mol/kg	0.017	0.034	0.034	0.034	0.034	0.017	0.067	
(G) 有機酸	-	-	g/kg	-	-	-	-	-	-	-	
		-	mol/kg	-	-	-	-	-	-	-	
(E) 氧化劑	過氧化氫	-	wt%	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	
pH 調節劑	氨水	-	-	-	適量	-	適量	適量	適量	適量	
	鹽酸	-	-	適量	-	適量	-	-	-	-	
(A) 成分合計			mol/kg	0.050	0.050	0.050	0.100	0.100	0.100	0.100	
(B) 成分合計			mol/kg	0.270	0.140	0.270	-	0.140	0.270	0.270	
(C) 成分合計			mol/kg	0.017	0.034	0.034	0.034	0.034	0.017	0.067	
(G) 成分合計			mol/kg	-	-	-	-	-	-	-	
化學成分合計			mol/kg	0.337	0.224	0.354	0.134	0.274	0.387	0.437	
(A) 成分 / (C) 成分 (mol 比)					2.94	1.47	1.47	2.94	2.94	5.88	1.49
pH 值					2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
去除 (G) 成分的組成物的 KOH 滴定量			mol/kg	0.07	0.07	0.07	0.14	0.14	0.14	0.14	
研磨速度			Å/min	18000	18000	24000	3900	25000	23000	25000	
表面粗糙度			nm	1.1	1.0	0.7	0.8	1.1	1.5	0.9	

根據表 2~表 3 所示的結果可知下述內容。即，實驗例 2-1~實驗例 2-4 的各研磨劑表現出良好的研磨速度。另外，表面粗糙度亦良好。

相對於實驗例 2-1 的研磨劑 2-1，(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分的含量分別小於本發明的值的實驗例 2-5 的研磨劑 X2-1 的研磨速度下降。

對於除了僅將 (A) 成分的含量設為與實驗例 2-1 為

相同含量以外與實驗例 2-5 相同的實驗例 2-6 的研磨劑 X2-2、及增加實驗例 2-6 的 (A) 成分的含量的實驗例 2-7 的研磨劑 X2-3 而言，雖然可見研磨速度稍有提昇，但相對於實驗例 2-1 而研磨速度下降。即可知，即便僅增加 (A) 成分的含量，研磨速度的提昇效果亦不大。

對於除了僅將作為胺基酸的甘胺酸的含量設為與實驗例 2-1 為相同含量以外與實驗例 2-5 相同的實驗例 2-8 的研磨劑 X2-4，及除了僅將作為保護膜形成劑的苯并三唑的含量設為與實驗例 2-1 為相同含量以外與實驗例 2-5 相同的實驗例 2-9 的研磨劑 X2-5 而言，與實驗例 2-5 相比較而研磨速度下降，相對於實驗例 2-1 亦研磨速度下降。

相對於實驗例 2-1 的研磨劑 2-1 而 (B) 成分、(C) 成分的含量相同但 (A) 成分的含量小於本發明的值的實驗例 2-10 的研磨劑 X2-6 的研磨速度下降。

相對於實驗例 2-1 的研磨劑 2-1 而 (A) 成分、(C) 成分的含量相同但 (B) 成分的含量小於本發明的值的實驗例 2-11 的研磨劑 X2-7、實驗例 2-12 的研磨劑 X2-8 的研磨速度下降。

相對於實驗例 2-1 的研磨劑 2-1 而 (A) 成分、(B) 成分的含量相同但 (C) 成分的含量小於本發明的值的實驗例 2-13 的研磨劑 X2-9 的研磨速度下降。

(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分的含量均高於實驗例 2-5，但 (A) 成分含量 (mol/kg)/(C) 成分含量 (mol/kg) 的值為 1.49 而為低於 2.00 的值的實驗例 2-14 的研磨劑

X2-10 的研磨速度與實驗例 2-1 相比較有所下降。

根據上述實驗例 2-1 與實驗例 2-5 的關係可知，(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分未達到一定含量時，研磨速度不充分。

根據實驗例 2-1 與實驗例 2-6、2-8、2-9 的關係可知，使 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分中的僅一種成分的含量為相同程度而其他成分的含量小於本發明的值時，研磨速度不充分。

根據實驗例 2-1 與實驗例 2-10～實驗例 2-14 的關係可知，使 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分中的兩種成分的含量為相同程度而其他成分的含量小於本發明的值時，研磨速度不充分。

根據以上結果可知，藉由同時使 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分該三種成分為一定量以上，可效率佳地使研磨速度提昇。

另外，以實驗例 2-5 的研磨速度為基準，實驗例 2-6、2-8、2-9 的研磨速度如下般增減。僅使 (A) 成分的含量與實驗例 2-1 相同時 (實驗例 2-6) 的研磨速度增加 3000 Å/min。僅使 (B) 成分的含量與實驗例 2-1 相同時 (實驗例 2-8) 研磨速度減少 3000 Å/min，僅使 (C) 成分含量與實驗例 2-1 相同時 (實驗例 2-9) 研磨速度減少 3000 Å/min。根據該些實驗例 2-6、實驗例 2-8、實驗例 2-9 的研磨速度的變化亦可預測到，使三種成分的含量全部與實驗例 2-1 相同時的研磨速度是減少將實驗例 2-6、實驗例 2-8、實驗

例 2-9 相對於實驗例 2-5 的研磨速度的增減相加所得的 3000 Å/min。但是，實際上根據實驗例 2-1 的結果可知研磨速度增加了 11000 Å/min，從而可確認藉由同時增加三種成分的含量，研磨速度提昇的效果高。

根據以上內容可知，藉由使 (A) 成分、(B) 成分及 (C) 成分的含量最適化，可獲得對銅表現出與通常的研磨劑相比較特別快的研磨速度的研磨劑。特別是對銅的研磨速度超過 30000 Å/min 的研磨劑最適於以短時間大量研磨銅的用途、例如 TSV 形成用途。

< 實驗例 3-1~實驗例 3-15 >

( 研磨劑的製作 )

以下，對實驗例 3-1~實驗例 3-15 的研磨劑進行說明。另外，實驗例 3-8 相當於本發明的上述第 1 實施形態，實驗例 3-7 相當於本發明的上述第 2 實施形態，實驗例 3-1~實驗例 3-6、實驗例 3-9~實驗例 3-10 相當於本發明的上述第 3 實施形態。

( 實驗例 3-1 )

於純水 600 g 中添加濃度為 96% 的硫酸 5.1 g、濃度為 85% 的磷酸 5.8 g、甘胺酸 20.3 g、苯并三唑 (BTA) 4.0 g、草酸 5.4 g 及作為研磨粒的平均粒徑為 70 nm 的膠體二氧化矽 (固體成分為 20%) 50 g，使膠體二氧化矽以外的成分溶解。接著添加 25% 的氨水溶液而將液體的 pH 值調節為 2.6 後，進一步添加純水而使總量達到 700 g。於其中添加過氧化氫水 (特級試劑，30% 水溶液) 300 g，而獲得總

量為 1000 g 的研磨劑 3-1。

(實驗例 3-2)

除了將草酸的含量設為 14.0 g、且調整純水的添加量而使總量為 1000 g 以外，以與實驗例 3-1 相同的方式來製作研磨劑 3-2。

(實驗例 3-3)

除了使用順丁烯二酸 7.0 g 代替草酸 5.4 g、且調整純水的添加量而使總量為 1000 g 以外，以與實驗例 3-1 相同的方式來製作研磨劑 3-3。

(實驗例 3-4)

除了使用順丁烯二酸酐 5.9 g 代替草酸 5.4 g、且調整純水的添加量而使總量為 1000 g 以外，以與實驗例 3-1 相同的方式來製作研磨劑 3-4。

(實驗例 3-5)

除了使用丙二酸 6.2 g 來代替草酸 5.4 g、且調整純水的添加量而使總量為 1000 g 以外，以與實驗例 3-1 相同的方式來製作研磨劑 3-5。

(實驗例 3-6)

除了使用檸檬酸 11.5 g 代替草酸 5.4 g、且調整純水的添加量而使總量為 1000 g 以外，以與實驗例 3-1 相同的方式來製作研磨劑 3-6。

(實驗例 3-7)

除了將苯并三唑的含量設為 7.9 g、且調整純水的添加量而使總量為 1000 g 以外，以與實驗例 3-1 相同的方式來

製作研磨劑 3-7。

(實驗例 3-8)

除了不添加草酸、且調整純水的添加量而使總量為 1000 g 以外，以與實驗例 3-1 相同的方式來製作研磨劑 3-8。

(實驗例 3-9)

除了使用酒石酸 9.0 g 代替草酸 5.4 g、且調整純水的添加量而使總量為 1000 g 以外，以與實驗例 3-1 相同的方式來製作研磨劑 3-9。

(實驗例 3-10)

除了使用蘋果酸 8.0 g 代替草酸 5.4 g、且調整純水的添加量而使總量為 1000 g 以外，以與實驗例 3-1 相同的方式來製作研磨劑 3-10。

(實驗例 3-11)

於水 600 g 中添加濃度為 96% 的硫酸 2.6 g、濃度為 85% 的磷酸 2.9 g、甘胺酸 10.2 g、苯并三唑 2.0 g 及作為研磨粒的平均粒徑為 70 nm 的膠體二氧化矽 (固體成分為 20%) 50 g，使膠體二氧化矽以外的成分溶解。接著添加 25% 的氨水溶液而將液體的 pH 值調節為 2.6 後，進一步添加純水而使總量達到 700 g。於其中添加過氧化氫水 (特級試劑，30% 水溶液) 300 g，而獲得總量為 1000 g 的研磨劑 X3-1。

(實驗例 3-12)

除了將硫酸的含量設為 5.1 g、磷酸的含量設為 5.8 g、且調整純水的添加量而使總量為 1000 g 以外，以與實驗例

3-11 相同的方式來製作研磨劑 X3-2。

(實驗例 3-13)

除了將甘胺酸的含量設為 20.3 g、於 pH 值調節時使用 36% 的鹽酸代替氨水溶液、且調整純水的添加量而使總量為 1000 g 以外，以與實驗例 3-11 相同的方式來製作研磨劑 X3-3。

(實驗例 3-14)

除了將苯并三唑的含量設為 4.0 g、且調整純水的添加量而使總量為 1000 g 以外，以與實驗例 3-11 相同的方式來製作研磨劑 X3-4。

(實驗例 3-15)

除了進一步添加草酸 5.4 g 作為有機酸、且調整純水的添加量而使總量為 1000 g 以外，以與實驗例 3-11 相同的方式來製作研磨劑 X3-5。

(研磨劑的 pH 值測定)

使用橫河電機股份有限公司製造的型號 PH81 來測定上述研磨劑 3-1~研磨劑 3-10、研磨劑 X3-1~研磨劑 X3-5 的 pH 值。表 4、表 5 所記載的 pH 值為該測定的測定值。

(中和滴定量測定)

除了不添加有機酸及 25% 的氨水溶液以外，以與實驗例 3-1~實驗例 3-15 相同的方式來製作中和滴定量測定用試驗液(試驗液 3-1~試驗液 3-10 及試驗液 X3-1~試驗液 X3-5)。對於各試驗液，使用 pH 計(橫河電機股份有限公司製造的 PH81)於 25°C 的恆溫水槽中測定由氫氧化鉀所

得的中和滴定當量。

另外，上述中和滴定當量是以如下方式而求出。即，於 100 ml 燒杯中加入試驗液 50 ml，一邊利用攪拌子以 80 rpm 攪拌，一邊滴加濃度為 20% 的氫氧化鉀水溶液，根據 pH 值達到 4.0 時的氫氧化鉀水溶液的添加量來算出中和滴定當量。

(研磨速度測定)

準備於直徑為 12 英吋 (30.5 cm) ( $\Phi$ ) 大小的矽基板上成膜有厚度為 20  $\mu$ m 的銅膜的基板 (Global Net 公司製造)。使用該基板，一邊將上述研磨劑 3-1 ~ 研磨劑 3-10 及研磨劑 X3-1 ~ 研磨劑 X3-5 滴加至貼附於研磨裝置的平板的研磨布上，一邊進行 CMP 研磨。

另外，研磨條件如下。

研磨裝置：CMP 用研磨機 (Applied Materials 製造，商品名：Reflexion)

研磨布：具有獨立氣泡的發泡聚胺基甲酸酯樹脂 (商品名：IC-1010, Rohm and Hass 公司製造)

研磨壓力：32 kPa

平板/頭旋轉速度：60/55 rpm

研磨劑流量：300 ml/min

以如下方式來算出研磨速度。首先，使用日立國際電氣工程公司製造的金屬膜厚測定器 VR-120 型 (商品名)，於銅膜表面中的沿著基板直徑方向排列的 81 處分別測定薄片電阻，於 CMP 研磨前後分別算出平均值。然後，根



據研磨前後的平均值差來進行換算而求出 CMP 研磨前後的銅膜的膜厚差，進一步算出研磨速度。

將研磨劑 3-1~研磨劑 3-10 及研磨劑 X3-1~研磨劑 X3-5 的構成成分、各研磨劑的 pH 值、由氫氧化鉀所得的中和滴定當量以及研磨速度的評價結果示於表 4 及表 5。

[表 4]

成分名	物質名	濃度		實驗例						
		式量		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7
(D) 研磨粒	膠體二氧化矽	-	g/kg	10	10	10	10	10	10	10
		-	wt%	1	1	1	1	1	1	1
(A) 無機酸	硫酸	96%	g/kg	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
		98.08	mol/kg	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
	磷酸	85%	g/kg	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
		98.00	mol/kg	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
(B) 胺基酸	甘胺酸	100%	g/kg	20.3	20.3	20.3	20.3	20.3	20.3	20.3
		75.07	mol/kg	0.270	0.270	0.270	0.270	0.270	0.270	0.270
(C) 保護 膜形成劑	BTA	100%	g/kg	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	7.9
		119.13	mol/kg	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.067
(G) 有機酸	草酸	100%	g/kg	5.4	14.0	-	-	-	-	5.4
		90.03	mol/kg	0.060	0.156	-	-	-	-	0.060
	丙二酸	100%	g/kg	-	-	-	-	6.2	-	-
		104.06	mol/kg	-	-	-	-	0.060	-	-
	順丁烯二酸	100%	g/kg	-	-	7.0	-	-	-	-
		116.07	mol/kg	-	-	0.060	-	-	-	-
	順丁烯二酸酐	100%	g/kg	-	-	-	5.9	-	-	-
		98.06	mol/kg	-	-	-	0.060	-	-	-
	檸檬酸	100%	g/kg	-	-	-	-	-	11.5	-
		192.12	mol/kg	-	-	-	-	-	0.060	-
	酒石酸	100%	g/kg	-	-	-	-	-	-	-
		150.09	mol/kg	-	-	-	-	-	-	-
蘋果酸	100%	g/kg	-	-	-	-	-	-	-	
	134.09	mol/kg	-	-	-	-	-	-	-	
(E) 氧化劑	過氧化氫	-	wt%	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
pH 調節劑	氨水	-	-	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
	鹽酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(A) 成分合計			mol/kg	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
(B) 成分合計			mol/kg	0.270	0.270	0.270	0.270	0.270	0.270	0.270
(C) 成分合計			mol/kg	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.067
(G) 成分合計			mol/kg	0.060	0.156	0.060	0.060	0.060	0.060	0.060
化學成分合計			mol/kg	0.464	0.560	0.464	0.464	0.464	0.464	0.497
(A) 成分 / (C) 成分 (mol 比)				2.94	2.94	2.94	2.94	2.94	2.94	1.49
pH 值				2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4

(G) 成分除外的組成物的 KOH 滴定量	mol/kg	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
研磨速度	Å/min	44000	53000	46000	48000	43000	48000	34000	

[表 5]

成分名	物質名	濃度		實驗例							
		式量		3-8	3-9	3-10	3-11	3-12	3-13	3-14	3-15
(D) 研磨粒	膠體二氧化矽	-	g/kg	10	10	10	10	10	10	10	10
		-	wt%	1	1	1	1	1	1	1	1
(A) 無機酸	硫酸	96%	g/kg	5.1	5.1	5.1	2.6	5.1	2.6	2.6	2.6
		98.08	mol/kg	0.050	0.050	0.050	0.025	0.050	0.025	0.025	0.025
	磷酸	85%	g/kg	5.8	5.8	5.8	2.9	5.8	2.9	2.9	2.9
		98.00	mol/kg	0.050	0.050	0.050	0.025	0.050	0.025	0.025	0.025
(B) 胺基酸	甘胺酸	100%	g/kg	20.3	20.3	20.3	10.2	10.2	20.3	10.2	10.2
		75.07	mol/kg	0.270	0.270	0.270	0.136	0.136	0.270	0.136	0.136
(C) 保護膜形成劑	BTA	100%	g/kg	4.0	4.0	4.0	2.0	2.0	2.0	4.0	2.0
		119.13	mol/kg	0.034	0.034	0.034	0.017	0.017	0.017	0.034	0.017
(G) 有機酸及其酸酐	草酸	100%	g/kg	-	-	-	-	-	-	-	5.4
		90.03	mol/kg	-	-	-	-	-	-	-	0.060
	丙二酸	100%	g/kg	-	-	-	-	-	-	-	-
		104.06	mol/kg	-	-	-	-	-	-	-	-
	順丁烯二酸	100%	g/kg	-	-	-	-	-	-	-	-
		116.07	mol/kg	-	-	-	-	-	-	-	-
	順丁烯二酸酐	100%	g/kg	-	-	-	-	-	-	-	-
		98.06	mol/kg	-	-	-	-	-	-	-	-
	檸檬酸	100%	g/kg	-	-	-	-	-	-	-	-
		192.12	mol/kg	-	-	-	-	-	-	-	-
	酒石酸	100%	g/kg	-	9.0	-	-	-	-	-	-
		150.09	mol/kg	-	0.060	-	-	-	-	-	-
蘋果酸	100%	g/kg	-	-	8.0	-	-	-	-	-	
	134.09	mol/kg	-	-	0.060	-	-	-	-	-	
(E) 氧化劑	過氧化氫	-	wt%	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	
pH 調節劑	氨水	-	-	適量	適量	適量	適量	適量	-	適量	適量
	鹽酸	-	-	-	-	-	-	-	適量	-	-
(A) 成分合計			mol/kg	0.100	0.100	0.100	0.050	0.100	0.050	0.050	0.050
(B) 成分合計			mol/kg	0.270	0.270	0.270	0.136	0.136	0.270	0.136	0.136
(C) 成分合計			mol/kg	0.034	0.034	0.034	0.017	0.017	0.017	0.034	0.017
(G) 成分合計			mol/kg	-	0.060	0.060	-	-	-	-	0.060
化學成分合計			mol/kg	0.404	0.464	0.464	0.203	0.253	0.337	0.220	0.263
(A) 成分 / (C) 成分 (mol 比)				2.94	2.94	2.94	2.94	5.88	2.94	1.47	2.94
pH 值				2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
(G) 成分除外的組成物的 KOH 滴定量			mol/kg	0.14	0.14	0.14	0.07	0.14	0.07	0.07	0.07
研磨速度			Å/min	32000	31000	30000	21000	24000	18000	24000	28000

根據表 4 及表 5 所示的結果可確認下述內容。即，實驗例 3-1~實驗例 3-10 的各研磨劑 3-1~研磨劑 3-10 表現

出良好的研磨速度。另外，對研磨後的矽基板的表面進行觀察，結果確認到平滑地進行了研磨。

另一方面，研磨劑 X3-1 由於 (A) 成分、(B) 成分及 (C) 成分的含量分別在本發明的特定範圍外，因此研磨速度下降。研磨劑 X3-2 是除了使 (A) 成分的含量與研磨劑 3-1 相同以外與研磨劑 X3-1 相同，雖然相對於研磨劑 X3-1 而見到研磨速度稍有提昇，但相對於研磨劑 3-1 而研磨速度下降。研磨劑 X3-3 是除了使 (B) 成分的含量與研磨劑 3-1 相同、且變更 pH 值調節時所用的物質以外與研磨劑 X3-1 相同，相對於研磨劑 3-1 及研磨劑 X3-1 而研磨速度下降。研磨劑 X3-4 是除了使 (C) 成分的含量與研磨劑 3-1 相同以外與研磨劑 X3-1 相同，相對於研磨劑 3-1 及研磨劑 X3-1 而研磨速度下降。研磨劑 X3-5 是除了使 (G) 成分的含量與研磨劑 3-1 相同以外與研磨劑 X3-1 相同，但相對於研磨劑 3-1 而研磨速度下降。

除了使 (A) 成分的含量與研磨劑 3-1 相同以外與研磨劑 X3-1 相同的研磨劑 X3-2 與研磨劑 X3-1 相比較，研磨速度增加了 3000 Å/min。除了使 (B) 成分的含量與研磨劑 3-1 相同以外與研磨劑 X3-1 相同研磨劑 X3-3 與研磨劑 X3-1 相比較，研磨速度減少了 3000 Å/min。除了使 (C) 成分的含量與研磨劑 3-1 相同以外與研磨劑 X3-1 相同的研磨劑 X3-4 與研磨劑 X3-1 相比較，研磨速度減少了 3000 Å/min。除了使 (D) 成分的含量與研磨劑 3-1 相同以外與研磨劑 X3-1 相同的研磨劑 X3-5 與研磨劑 X3-1 相比較，

研磨速度增加了 7000 Å/min。

根據以上結果通常可預測到：於使 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及 (G) 成分的含量全部與研磨劑 3-1 相同時，相對於研磨劑 X3-1 的研磨速度的增加量成為將研磨劑 X3-2～研磨劑 X3-5 的研磨速度相對於研磨劑 X3-1 的增減相加所得的 4000 Å/min 左右。但是，研磨劑 3-1 的研磨速度相對於研磨劑 X3-1 增加了 23000 Å/min，從而可確認，藉由使 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及 (D) 成分的含量同時在本發明的特定範圍內，並且使 (A) 成分的含量 (mol/kg) / (C) 成分的含量 (mol/kg) 為大於等於 2.00，研磨速度的提昇效果變高。

相對於雖然 (A) 成分、(B) 成分及 (C) 成分的含量在本發明的特定範圍內但 (A) 成分的含量 (mol/kg) / (C) 成分的含量 (mol/kg) 小於 2.00 的研磨劑 3-7，研磨劑 3-1 的研磨速度提昇。

相對於 (A) 成分、(B) 成分及 (C) 成分的含量為研磨劑 X3-1 的約 2 倍但不含 (G) 成分的研磨劑 3-8，研磨劑 3-1 的研磨速度提昇。

關於羧基數為 2 個的有機酸，相對於含有 pKa 為 2.82 的酒石酸的研磨劑 3-9、及含有 pKa 為 3.46 的蘋果酸的研磨劑 3-10，研磨劑 3-1 的研磨速度提昇。

根據以上內容可確認，藉由使 (A) 成分、(B) 成分及 (C) 成分的含量在本發明的特定範圍內，並且使 (A) 成分與 (C) 成分的含量關係為特定關係，可獲得在銅的

CMP 研磨中表現出與先前的研磨劑相比較特別優異的研磨速度的研磨劑。如此般對銅的研磨速度超過 30000 Å/min 的研磨劑特別是最適於以短時間大量研磨銅的用途、例如 TSV 形成用途。

雖然本發明已以實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，故本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1 (a) ~ 圖 1 (c) 是表示將本發明之一實施形態的研磨劑用於 VIA-LAST 時的使用方法的第 1 步驟圖。

圖 2 (a) ~ 圖 2 (c) 是表示將本發明之一實施形態的研磨劑用於 VIA-LAST 時的使用方法的第 2 步驟圖。

圖 3 (a) ~ 圖 3 (c) 是表示將本發明之一實施形態的研磨劑用於 VIA-LAST 時的使用方法的第 3 步驟圖。

#### 【主要元件符號說明】

- 1：矽基板
- 2：元件
- 3：凹部
- 4：銅層
- 5、6：凸塊
- 100、200、300：基板

# 公告本

105-03-15

## 七、申請專利範圍：

1. 一種銅研磨用研磨劑，含有 (A) 二元以上的無機酸、(B) 胺基酸、(C) 保護膜形成劑、(D) 研磨粒、(E) 氧化劑以及 (F) 水，且

上述 (A) 成分的含量為大於等於 0.08 mol/kg，

上述 (B) 成分的含量為大於等於 0.20 mol/kg，

上述 (C) 成分的含量為大於等於 0.02 mol/kg，

上述 (A) 成分的含量相對於上述 (C) 成分的含量之比率為大於等於 2.00，

上述 (A) 成分含有 pka 為 0 以下的強酸及 pka 大於 0 的弱酸。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之銅研磨用研磨劑，其中使 pH 值增加到 4 所需要的氫氧化鉀的量為，相對於銅研磨用研磨劑 1 kg 而為大於等於 0.10 mol。

3. 一種銅研磨用研磨劑，含有 (A) 二元以上的無機酸、(B) 胺基酸、(C) 保護膜形成劑、(D) 研磨粒、(E) 氧化劑、(F) 水以及 (G) 選自有機酸及其酸酐中的至少一種，且

上述 (A) 成分的含量為大於等於 0.08 mol/kg，

上述 (B) 成分的含量為大於等於 0.20 mol/kg，

上述 (C) 成分的含量為大於等於 0.02 mol/kg，

上述 (A) 成分含有 pka 為 0 以下的強酸及 pka 大於 0 的弱酸，

上述 (G) 成分包含選自具有 2 個羧基且 pKa 小於等

105-03-15

於 2.7 的有機酸及其酸酐中的至少一種。

4. 一種銅研磨用研磨劑，含有 (A) 二元以上的無機酸、(B) 胺基酸、(C) 保護膜形成劑、(D) 研磨粒、(E) 氧化劑、(F) 水以及 (G) 選自有機酸及其酸酐中的至少一種，且

上述 (A) 成分的含量為大於等於 0.08 mol/kg，

上述 (B) 成分的含量為大於等於 0.20 mol/kg，

上述 (C) 成分的含量為大於等於 0.02 mol/kg，

上述 (A) 成分的含量相對於上述 (C) 成分的含量之比率為大於等於 2.00，

上述 (A) 成分含有 pka 為 0 以下的強酸及 pka 大於 0 的弱酸，

上述 (G) 成分包含選自具有 2 個羧基且 pKa 小於等於 2.7 的有機酸及其酸酐中的至少一種。

5. 如申請專利範圍第 3 項或第 4 項所述之銅研磨用研磨劑，其中使自銅研磨用研磨劑除去上述 (G) 成分後的組成物的 pH 值增加到 4 所需要的氫氧化鉀的量為，相對於上述組成物 1 kg 而為大於等於 0.10 mol。

6. 如申請專利範圍第 3 項或第 4 項所述之銅研磨用研磨劑，其中上述 (G) 成分的含量為大於等於 0.02 mol/kg。

7. 如申請專利範圍第 3 項或第 4 項所述之銅研磨用研磨劑，其中上述 (G) 成分進一步包含具有 3 個以上的羧基之有機酸。

8. 如申請專利範圍第 3 項或第 4 項所述之銅研磨用研

105-03-15

磨劑，其中上述（G）成分為選自草酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、丙二酸及檸檬酸中的至少一種。

9. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之銅研磨用研磨劑，其中 pH 值為 1.5~4.0。

10. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之銅研磨用研磨劑，其中上述（A）成分為選自硫酸及磷酸中的至少一種。

11. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之銅研磨用研磨劑，其中含有作為上述（B）成分的 pKa 為 2~3 的胺基酸。

12. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之銅研磨用研磨劑，其中上述（C）成分為三唑化合物。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述之銅研磨用研磨劑，其中上述三唑化合物為選自苯并三唑及其衍生物中的至少一種。

14. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之銅研磨用研磨劑，其中上述（D）成分為選自膠體二氧化矽及膠體氧化鋁中的至少一種，且該（D）成分的平均粒徑為小於等於 100 nm。

15. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之銅研磨用研磨劑，其中上述（E）成分為選自過氧化氫、過硫酸及過硫酸鹽中的至少一種。

16. 一種研磨方法，其使用如申請專利範圍第 1 項至第 15 項中任一項所述之銅研磨用研磨劑對含銅的金屬膜



105-03-15

進行研磨，而將上述金屬膜的至少一部分去除。

17. 如申請專利範圍第 16 項所述之研磨方法，其中上述金屬膜的最大厚度為大於等於  $5 \mu\text{m}$ 。

18. 如申請專利範圍第 16 項所述之研磨方法，其中上述金屬膜的最大厚度為大於等於  $10 \mu\text{m}$ 。

19. 如申請專利範圍第 16 項至第 18 項中任一項所述之研磨方法，其中對上述金屬膜的研磨速度為大於等於  $30000 \text{ \AA}/\text{min}$ 。

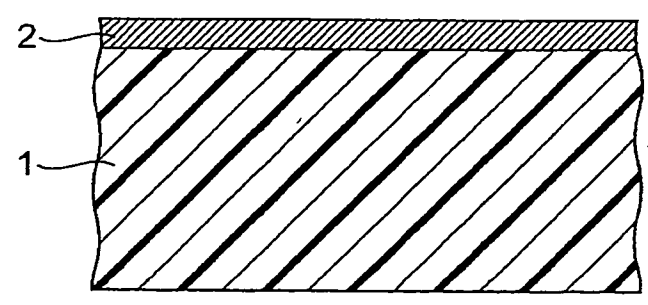


圖 1(a)

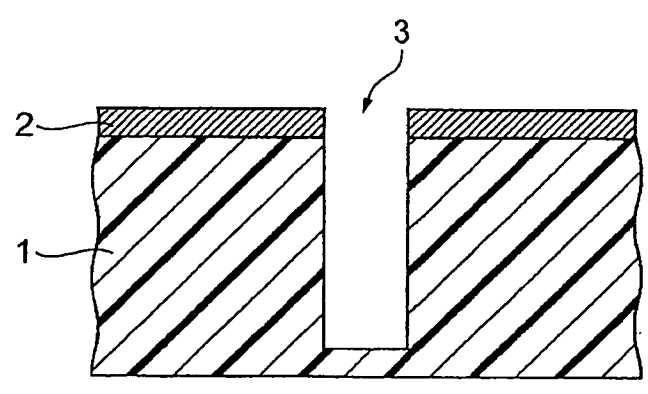


圖 1(b)

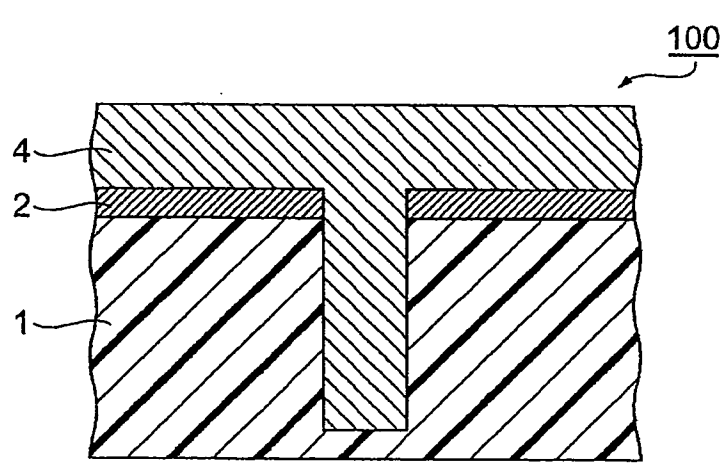


圖 1(c)

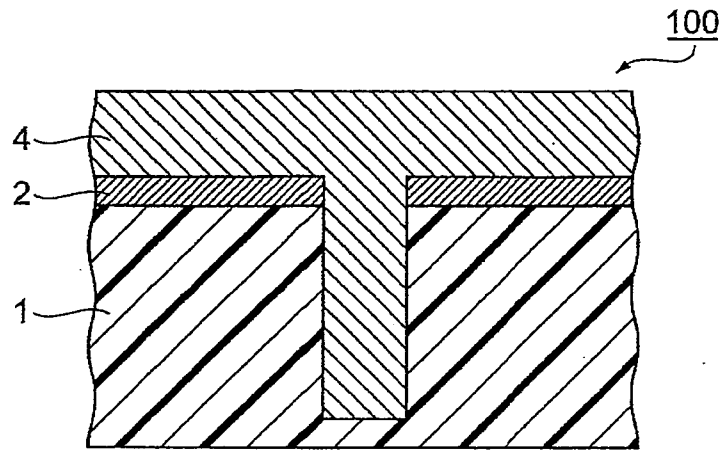


圖 2(a)

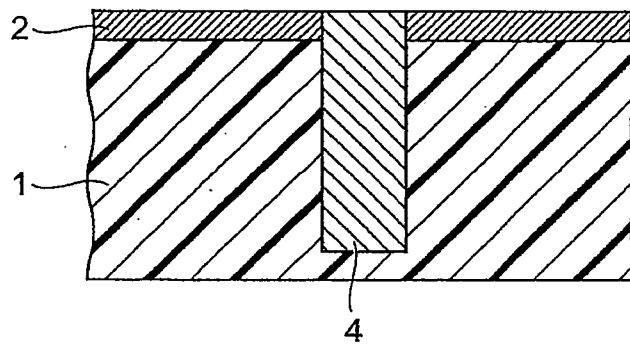


圖 2(b)

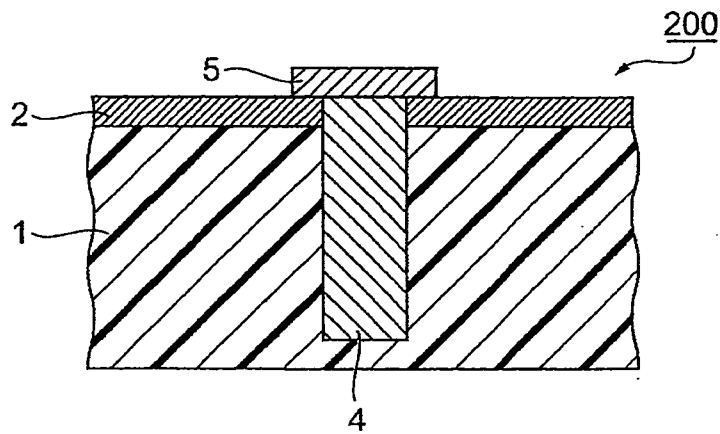


圖 2(c)

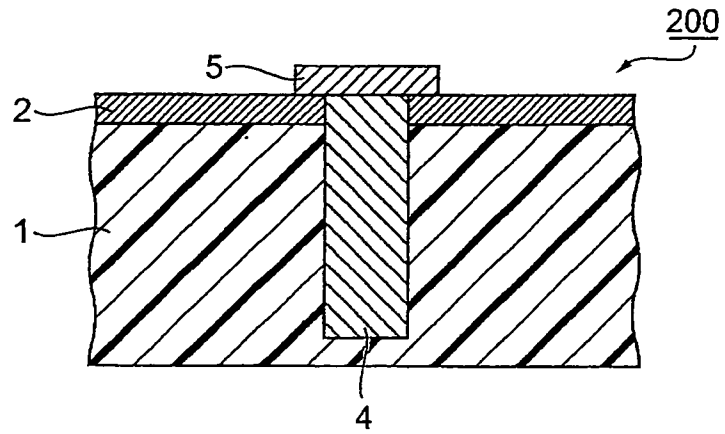


圖 3(a)

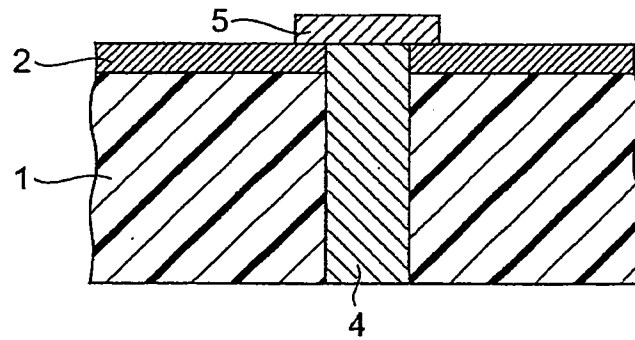


圖 3(b)

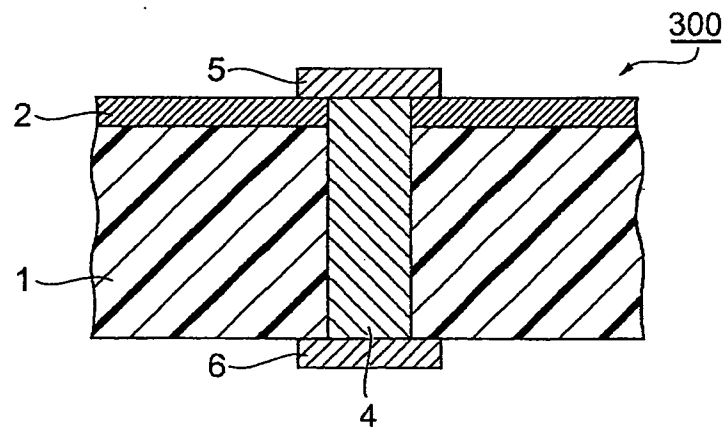


圖 3(c)