



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：200927902

(43)公開日：中華民國98(2009)年7月1日

(21)申請案號：097140690

(22)申請日：中華民國97(2008)年10月23日

(51)Int. Cl. : C09K3/14 (2006.01)
H01L21/304 (2006.01)

C07C279/02 (2006.01)

(30)優先權主張：2007/10/23 日本 2007-275296
2008/04/01 日本 2008-095461

(71)申請人：日立化成工業股份有限公司 HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.
日本

(72)發明人：南久貴 MINAMI, HISATAKA；小野裕 ONO, HIROSHI；天野倉仁 AMANOKURA, JIN

(72)代理人：詹銘文；蕭錫清

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：3 共 43 頁

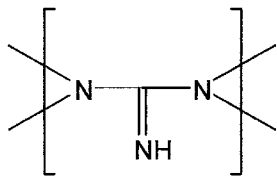
(54)名稱

CMP 研磨液以及使用該研磨液之基板研磨方法

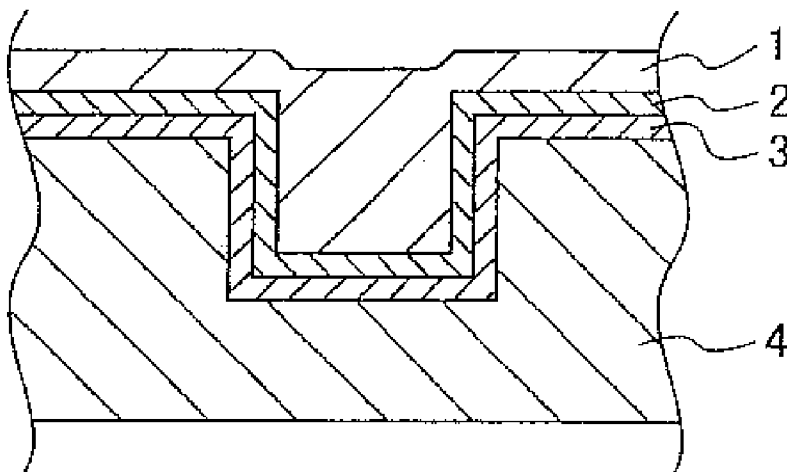
CMP POLISHING SLURRY AND POLISHING METHOD FOR SUBSTRATE USING THE POLISHING SLURRY

(57)摘要

一種用以對具有含鈣層之基板進行研磨的CMP研磨液以及使用該CMP研磨液的基板研磨方法，該CMP研磨液含有氧化劑、研磨粒子、水以及具有以下述式(1)所表示的結構的化合物或其鹽，與使用先前的研磨液的情況相比可至少使鈣層的研磨速度得到提高。[化1]



式(1)



1：銅層

2：鈣層

3：阻障層

4：絕緣膜層



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：200927902

(43)公開日：中華民國98(2009)年7月1日

(21)申請案號：097140690

(22)申請日：中華民國97(2008)年10月23日

(51)Int. Cl. : C09K3/14 (2006.01)
H01L21/304 (2006.01)

C07C279/02 (2006.01)

(30)優先權主張：2007/10/23 日本 2007-275296
2008/04/01 日本 2008-095461

(71)申請人：日立化成工業股份有限公司 HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.
日本

(72)發明人：南久貴 MINAMI, HISATAKA；小野裕 ONO, HIROSHI；天野倉仁 AMANOKURA, JIN

(72)代理人：詹銘文；蕭錫清

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：3 共 43 頁

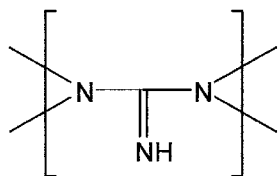
(54)名稱

CMP 研磨液以及使用該研磨液之基板研磨方法

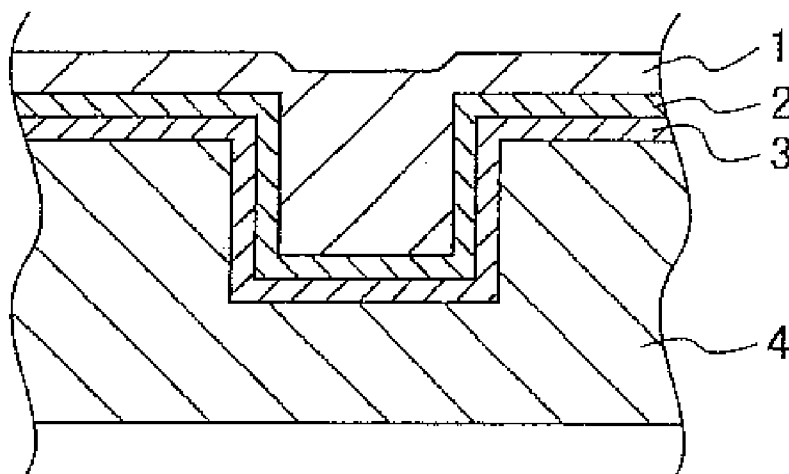
CMP POLISHING SLURRY AND POLISHING METHOD FOR SUBSTRATE USING THE POLISHING SLURRY

(57)摘要

一種用以對具有含鈣層之基板進行研磨的CMP研磨液以及使用該CMP研磨液的基板研磨方法，該CMP研磨液含有氧化劑、研磨粒子、水以及具有以下述式(1)所表示的結構的化合物或其鹽，與使用先前的研磨液的情況相比可至少使鈣層的研磨速度得到提高。[化1]



式(1)



1：銅層

2：鈣層

3：阻障層

4：絕緣膜層

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於一種用以對具有含鈎層之基板進行研磨的 CMP 研磨液、以及使用該 CMP 研磨液的基板研磨方法。

【先前技術】

近年來，隨著半導體積體電路（Large-Scaled IC，LSI）的高積體化、高性能化而正在開發新的微細加工技術。化學機械研磨法（Chemical Mechanical Polishing，CMP）亦是其中之一，其是 LSI 製造步驟，特別是多層配線形成步驟中之層間絕緣膜層的平坦化、金屬插塞（plug）形成、埋入配線形成時頻繁地應用的技術（例如，參照美國專利第 4,944,836 號說明書）。

最近，為了使 LSI 實現高積體化、高性能化，而嘗試利用銅或銅合金代替先前的鋁合金來作為配線材料。但是，銅或銅合金難以利用鋁合金配線形成中所頻繁使用的乾式蝕刻（dry etching）法來進行微細加工。因此，主要採用所謂金屬鑲嵌法（damascene），即，於事先形成有溝（凹部）的絕緣膜上藉由電鍍來堆積銅或銅合金的層（以下有時亦僅稱作銅層）而填埋溝，再利用 CMP 將堆積於溝部以外（凸部）處的銅層除去，形成埋入配線。（例如參照日本專利特開平 02-278822 號公報）。

形成了銅層的半導體基板之 CMP 的通常方法中，首先，於圓形研磨盤（platen）上貼附研磨墊（pad），並用研磨液來浸漬研磨墊表面。接著，將基板的銅層面按壓於研

磨墊上，於自基板背面對基板施加預定壓力（研磨壓力或研磨負荷）的狀態下使研磨盤旋轉，利用研磨液與堆積於絕緣膜層的凸部上之銅層間的機械摩擦來除去凸部上的銅層。

CMP 中所使用的銅等的金屬配線用之研磨液，通常含有氧化劑及固體砥粒，視需要進一步添加有氧化金屬溶解劑、保護膜形成劑（金屬防蝕劑）。一般認為其基本機制為：首先藉由氧化劑將銅層表面氧化，再利用固體砥粒剷除此氧化層。

溝（凹部）上的銅層表面的氧化層不大與研磨墊接觸，因而並無固體砥粒的剷除效果，而與研磨墊接觸的凸部上之銅層表面的氧化層則被剷除。因此，在進行 CMP 的同時將凸部上的銅層除去而使基板表面平坦化（例如，參照 Journal of Electro-Chemical Society 雜誌，第 138 卷 11 號（1991 年發行），3460 頁～3464 頁）。

為了防止銅向絕緣膜層中擴散，利用物理氣相沈積法（Physical Vapor Deposition, PVD）等在銅層的下層形成例如鈮（tantalum）、鈮合金、氮化鈮或其他鈮化合物等的層來作為阻障層。又，如圖 1 所示，通常銅層 11 與阻障層 13 的密著性低，故利用 PVD 等在該些兩層間形成被稱作銅籽晶層 12 之銅或銅合金的薄膜層。再者，圖 1 中，14 表示絕緣膜層。

用於形成阻障層或銅籽晶層之 PVD，有成膜時會使形成於絕緣膜層上的溝之上部變窄的問題。因此，伴隨配線

微細化的推進，利用電鍍填充銅或銅合金的填充性惡化，產生孔隙（void）的現象變明顯。業界研究出了如下方法作為解決此問題的手段：代替銅籽晶層或於銅籽晶層與阻障層之間使用與銅的密著性優異的鈦（ruthenium）、鈦合金或鈦化合物（圖 2、圖 3（a）至圖 3（c））。圖 2 及圖 3（a）至圖 3（c）中的鈦、鈦合金及鈦化合物的層 2（以下有時亦將鈦、鈦合金及鈦化合物之層等含鈦層簡稱作「鈦層」）可利用化學氣相沈積法（Chemical Vapor Deposition，CVD）或原子層沈積法（Atomic Layer Deposition，ALD）來成膜，從而亦可相應地形成微細配線。

另一方面，於填充了銅或銅合金的配線部分以外的配線間（凸部），必須利用 CMP 將所露出的鈦層及阻障層除去。鈦層等鉑族金屬層與銅層相比硬度較高，故先前的組合有銅層用的研磨材料的研磨液大多無法獲得充分的研磨速度。

因此，需要一種可使鈦層的研磨速度與使用先前的研磨液之情況相比得到提高的研磨液。業界嘗試著對含有鈦等的鉑族金屬層應用 CMP，例如已知有如下方法：使用添加了二酮（diketone）或雜環化合物、脲化合物、兩性化合物的研磨液（例如參照美國專利第 6,527,622 號說明書）。但是，該些研磨液對鉑金屬層的研磨速度慢，未必是滿足所要求的性能的研磨液。

又例如，對圖 2 所示的在絕緣膜層 4 上具有阻障層 3、鈦層 2 及銅層 1 的基板進行研磨時，若使用上述含有二酮

等的研磨液，則雖然對釐層 2 的研磨速度慢，但銅層 1 的研磨速度可能變得過快。又，若使用先前的組合有銅研磨用的研磨材料的研磨液來對銅層 1、釐層 2 及阻障層 3 連續進行研磨，則可能銅層 1 的膜過分地減少（凹陷）。

因此，業界研究出了一種分為第 1 步驟與第 2 步驟兩個階段來對圖 2 所示的具有釐層 2 的基板進行研磨的方法（二階段研磨法），上述第 1 步驟中主要對銅層 1 進行研磨，上述第 2 步驟主要對阻障層 3 進行研磨。

於上述第 1 步驟中，如圖 3（a）所示般對銅層 1 進行研磨直至銅層 1 僅少量殘留的程度為止，或者如圖 3（b）所示般對銅層 1 進行研磨直至釐層 2 露出為止。

於上述第 2 步驟中，對溝部以外的釐層 2 及阻障層 3 進行研磨，直至如圖 3（c）所示般至少阻障層 3 全部消失為止。又，第 2 步驟中，視需要有時亦進一步對絕緣膜層 4 進行研磨（所謂過度研磨）。

對於上述第 1 步驟中所使用的研磨液，要求其可高速地研磨銅層、且可選擇性地研磨凸部以及銅層的凹陷少。另一方面，對於上述第 2 步驟中所使用的研磨液，要求其可高速地研磨釐層及阻障層，且能夠以所需的研磨速度對銅層、釐層、阻障層及絕緣膜層各層進行研磨，而且較理想的是，要求銅層的凹陷與阻障層、絕緣膜層的膜減少（侵蝕）得到抑制。

因此，如上所述，除了釐層以外必須對銅層、阻障層及絕緣膜層等進行研磨的情況下，需要一種可提高釐層的

研磨速度、此外可滿足上述要求的研磨液。

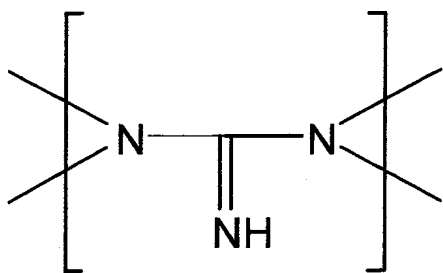
【發明內容】

因此，本發明的一個目的在於提供一種與使用先前的研磨液之情況相比可至少使鈦層的研磨速度得到提高的 CMP 研磨液。又，本發明提供一種與使用先前的研磨液之情況相比不僅可提高鈦層的研磨速度，而且視需要能夠以所需的研磨速度對金屬配線層（例如銅層）、鈦層、阻障層及絕緣膜層各層進行研磨的 CMP 研磨液。

又，本發明之其他目的在於提供一種與使用先前的研磨液之情況相比可至少使鈦層的研磨速度得到提高的研磨方法。又，本發明提供一種與使用先前的研磨液之情況相比不僅可提高鈦層的研磨速度，而且視需要能夠以所需的研磨速度對金屬配線層（例如銅層）、鈦層、阻障層及絕緣膜層各層進行研磨的研磨方法。

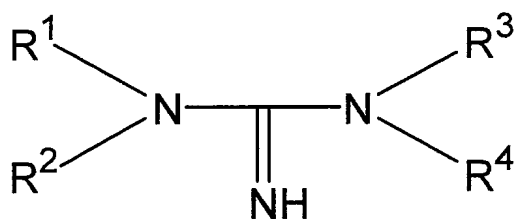
本發明之發明者等專心努力研究，結果依據如下構想而完成了本發明，即，藉由在先前的研磨液中添加具有胍（guanidine）結構的化合物或其鹽，在對具有鈦層的基板進行 CMP 時可生成鈦錯合物，從而可使鈦容易地溶解於研磨液中。

即，本發明是關於一種用以對具有含鈦層之基板進行研磨的 CMP 研磨液，其是含有氧化劑、研磨粒子、水以及具有以下述式（1）所表示的結構的化合物或其鹽而成。



式 (1)

上述化合物較好的是以下述式 (2) 所表示的化合物。



式 (2)

(式中， R^1 、 R^2 、 R^3 以及 R^4 分別獨立表示一價有機基。)

上述 CMP 研磨液中，較好的是氧化劑包含選自由過氧化氫、過碘酸、過碘酸鹽、碘酸鹽、溴酸鹽、過硫酸鹽以及硝酸鈾 (Cerium nitrate) 鹽所組成之族群中的至少一種，而且，較好的是研磨粒子包含選自由氧化鋁 (alumina)、氧化矽 (silica)、氧化鈾 (ceria)、氧化鈦 (titania) 以及氧化鋯 (zirconia) 所組成之族群中的至少一種。

上述 CMP 研磨液亦可更含有氧化金屬溶解劑。

上述 CMP 研磨液所含有的上述化合物具有共振結構，較好的是構成共振結構的原子數大於等於 4。

又，本發明是關於一種基板研磨方法，其具有如下步

驟：將上述基板的被研磨面按壓在研磨盤的研磨布上，在自上述基板的與被研磨面相反之面對上述基板施加壓力的狀態下，一方面將上述 CMP 研磨液供給於上述基板的被研磨面與研磨布之間，一方面使上述基板及/或研磨盤移動而對被研磨面進行研磨。

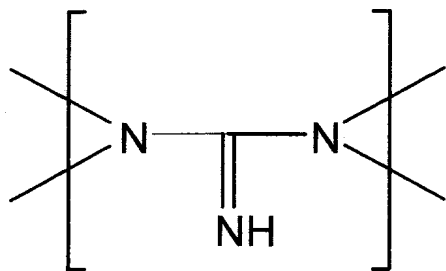
根據本發明的研磨液以及研磨方法，與使用先前的研磨液或研磨方法之情況相比可使鈣層的研磨速度得到提高。進而，根據本發明的研磨液以及研磨方法的一個態樣，在除了對鈣層進行研磨以外對金屬配線層、阻障層以及絕緣膜層等進行研磨之情況下，可提高鈣層的研磨速度，此外能夠以所需的研磨速度對金屬配線層、鈣層、阻障層以及絕緣膜層各層進行研磨。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下。

【實施方式】

以下對用以實施本發明的最佳形態加以詳細說明。

本發明的 CMP 研磨液之特徵在於含有氧化劑、研磨粒子、水以及具有以下述式(1)所表示的結構的化合物(以下有時亦稱作「胍化合物」)或其鹽。



式 (1)

具有上述式 (1) 所表示的結構的化合物 (胍化合物) 可實現共振穩定化。因此可認為，N 原子所具有的非共用電子對以及雙鍵的 π 電子對變穩定，容易與鈎形成錯合物。

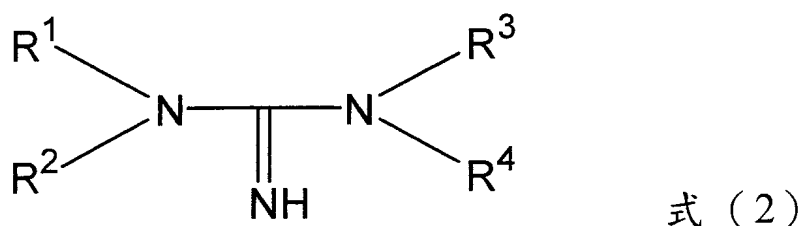
胍化合物或其鹽可較好地使用溶解於水中的胍化合物或其鹽。溶解於水中的胍化合物或其鹽例如可使用通常表現作與水自由地混和、易溶於水、可溶於水等的胍化合物或其鹽，除此以外，亦可使用表現作微溶於水、難溶於水等稍溶解於水的胍化合物或其鹽。

具體而言，胍化合物或其鹽於水中的溶解度較好的是大於等於 0.005 mol/L。若於水中的溶解度大於等於 0.005 mol/L，則鈎錯合物於水中的溶解性良好，容易獲得提高鈎研磨速度的效果。胍化合物或其鹽於水中的溶解度更好的是大於等於 0.01 mol/L，進一步更好的是大於等於 0.015 mol/L。又，於水中的溶解度的上限並無特別限定。

本發明中，胍化合物或其鹽於水中的溶解度可利用 OECD GUIDELINE FOR THE TESTING OF CHEMICALS, 105, Water Solubility, Adopted by the Council on 27th July 1995 所規定的方法進行測定。

就容易獲取的方面而言，胍化合物或其鹽較好的是以

下述式 (2) 所表示的化合物或其鹽。



(式 (2) 中， R^1 、 R^2 、 R^3 以及 R^4 分別獨立表示一價有機基。)

上述式 (2) 中， R^1 、 R^2 、 R^3 以及 R^4 的一價有機基的具體例可列舉：氫原子、羥基、碳數為 1~3 的烷基、芳基、胺基、醯胺基 ($-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$)、脒基 ($-\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2$)、硫代醯胺基 ($-\text{C}(=\text{S})\text{NH}_2$) 或苯基磺醯基 ($-\text{SO}_2\text{Ph}$) 等。當 R^1 、 R^2 、 R^3 以及 R^4 為氫原子、羥基以外的基團時，該些基團的主骨架亦可更具有羥基、胺基、烷基等取代基。

碳數為 1~3 的烷基例如可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基等，芳基較好的是碳數為 6~9 的芳基，例如可列舉苯基、甲苯基、異丙基苯基等。

當 R^1 、 R^2 、 R^3 以及 R^4 中的任一個或一個以上為羥基或胺基時，與鈣層的鈣所形成的鈣錯合物於水中的溶解度提高，從而鈣層的研磨速度提高，因而較好。又，當 R^1 、 R^2 、 R^3 以及 R^4 中的任一個或一個以上為芳基、醯胺基、脒基、硫代醯胺基或苯基磺醯基時，容易形成鈣錯合物，因而較好。可推定此種效果之原因在於：由於共振骨架伸長而使氮原子的非共用電子對變穩定。

本發明中亦可使用具有以式(1)所表示的結構的化合物(胍化合物)之鹽，鹽的例可列舉碳酸鹽、鹽酸鹽、磷酸鹽、硝酸鹽、硫酸鹽等。其中，由於不希望產生由鹵化物等所引起的基板污染，故較好的是碳酸鹽、磷酸鹽、硝酸鹽、硫酸鹽。

又，胍化合物中，構成共振結構之原子數較好的是大於等於4，更好的是大於等於5，進一步更好的是大於等於6。當原子數大於等於4時，有可增大與釘的錯合常數的傾向，藉此有可加快釘層的研磨速度的傾向。構成共振結構的原子數的上限並無特別限定，例如最大可為100左右。再者，本發明中，所謂「構成共振結構的原子數」是指構成共振結構的原子中除去氫原子以外的骨架原子數。

構成共振結構的原子數大於等於4的胍化合物例如可列舉：胍(4)、甲基胍(4)、羥基胍(5)、1,1-二甲基胍(4)、1,1-二乙基胍(4)、胺基胍(5, 0.05 mol/L)、二氰基二脒(dicyan diamidine)(7)、胍硫脒(guanidine thiourea)(7)、苯基胍(10)、苯基雙胍(13)、磺胺胍(sulfaguanidine)(14)、鄰甲苯基雙胍(13, 0.015 mol/L)、二苯基胍(16)、1,3-二鄰甲苯基胍(16)或該些化合物的鹽等，該些胍化合物可單獨使用一種，或者將兩種或兩種以上組合使用。本發明中，較好的是胍碳酸鹽、胺基胍重碳酸鹽、鄰甲苯基雙胍。再者，上述例示中，括弧內所示之整數表示構成共振結構的原子數。又，並記了一部分化合物於水中的溶解度。

本發明的 CMP 研磨液中所含的氧化劑是對金屬具有氧化作用的化合物。氧化劑可列舉過氧化氫 (H_2O_2)、過碘酸、過碘酸鹽、碘酸鹽、溴酸鹽、過硫酸鹽、硝酸銻鹽等，其中尤其好的是過氧化氫。鹽較好的是鉀鹽、銨鹽。

該些氧化劑可單獨使用一種，或者將兩種或兩種以上組合使用。

當作為研磨對象的基板為含有積體電路用元件的矽 (silicon) 基板時，不希望出現由鹼金屬、鹼土金屬、鹵化物等所引起的污染，故較好的是不含非揮發成分的氧化劑。然而，當應用對象的基板為玻璃基板等時，含有非揮發成分的氧化劑亦無妨。

本發明的 CMP 研磨液中所含的研磨粒子 (砥粒) 可列舉氧化鋁、氧化矽、氧化銻、氧化鈦、氧化鋯等，其中更好的是氧化鋁、氧化矽。氧化鋁硬度大，在能夠以特別高的研磨速度來研磨鈎的方面優異。又，氧化矽特別是在能夠以高研磨速度對鉍化合物及絕緣膜進行研磨的方面優異。該些研磨粒子中，進一步特別好的是 α -氧化鋁、燻矽 (fumed silica)、矽酸膠 (colloidal silica)。研磨粒子可根據用途、作為研磨對象的各層的種類及厚度等來適當選擇，並不限定於該些研磨粒子。該些研磨粒子可單獨使用一種，或者將兩種或兩種以上組合使用。

研磨粒子的一次粒徑較好的是小於等於 200 nm，更好的是 5 nm~200 nm，尤其好的是 5 nm~150 nm，極其好的是 5 nm~130 nm。若該一次粒徑小於等於 200 nm，則

有金屬層及絕緣膜層的平坦性更為優異的傾向。

研磨粒子於 CMP 研磨液中凝聚時，二次粒徑較好的是小於等於 300 nm，更好的是 10 nm~300 nm，尤其好的是 10 nm~200 nm。若該二次粒徑小於等於 300 nm，則有金屬層及絕緣膜層的平坦性更為優異的傾向。又，當二次粒徑大於等於 10 nm 時有如下傾向：可充分獲得利用研磨粒子將反應層（氧化層）機械地（mechanical）除去的能力，從而釘層、阻障層、絕緣膜層及金屬配線層的研磨速度優異。

本發明中，研磨粒子的一次粒徑可利用穿透式電子顯微鏡（例如日立製作所（股）製造的 S4700）來測定。用兩根平行線夾持著一次粒子時，將其間隔最小的部分的值作為短徑，間隔最大的部分的值作為長徑，將該短徑與長徑的平均值作為一次粒徑。可對任意選擇的多個一次粒子測定粒徑，並將其算術平均值作為一次粒徑。

又，CMP 研磨液中的研磨粒子的二次粒徑可利用光繞射散射式粒度分佈計（例如，COULTER Electronics 公司製造的 COULTER N4SD）來測定。

本發明中，亦可於 CMP 研磨液中添加氧化金屬溶解劑。氧化金屬溶解劑具有將由氧化劑所氧化的金屬溶解的作用。氧化金屬溶解劑較好的是使用酸。氧化金屬溶解劑只要為水溶性則並無特別限制，可選擇使用與上述氧化劑不同的化合物。例如可列舉：甲酸（formic acid）、乙酸、丙酸（propionic acid）、丁酸（butyric acid）、戊酸（valeric

acid)、2-甲基丁酸、正己酸 (n-hexanoic acid)、3,3-二甲基丁酸、2-乙基丁酸、4-甲基戊酸 (4-methyl pentanoic acid)、正庚酸 (n-heptanoic acid)、2-甲基己酸、正辛酸 (n-octanoic acid)、2-乙基己酸、苯甲酸、乙醇酸 (glycolic acid)、水楊酸 (salicylic acid)、甘油酸 (glyceric acid)、草酸 (oxalic acid)、丙二酸 (malonic acid)、丁二酸 (succinic acid)、戊二酸 (glutaric acid)、己二酸 (adipic acid)、庚二酸 (pimelic acid)、順丁烯二酸 (maleic acid)、鄰苯二甲酸 (phthalic acid)、蘋果酸 (malic acid)、酒石酸 (tartaric acid)、檸檬酸 (citric acid) 等有機酸，該些有機酸的酯以及該些有機酸的銨鹽等。又可列舉：鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸等無機酸，該些無機酸的銨鹽，例如過硫酸銨、硝酸銨、氯化銨等，鉻酸 (chromic acid) 等。該些氧化金屬溶解劑可單獨使用一種，或者將兩種或兩種以上組合使用。

又，該些氧化金屬溶解劑中，就可維持實用的研磨速度並且有效地抑制蝕刻速度的方面而言，甲酸、丙二酸、蘋果酸、順丁烯二酸、酒石酸、檸檬酸、磷酸及硝酸對鈎層較為合適。

本發明中，亦可於 CMP 研磨液中添加金屬防蝕劑。金屬防蝕劑是防止金屬層、尤其是金屬配線層的蝕刻而提高凹陷特性的化合物。金屬防蝕劑較理想的是選自以下族群中，可列舉：氨 (ammonia)、二甲胺、三甲胺、三乙胺、丙二胺、乙二胺四乙酸 (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid, EDTA)、二乙基二硫代胺基甲酸鈉 (sodium

diethyldithiocarbamate) 及聚葡萄糖胺糖 (chitosan) 等氮及烷基胺；二苯基硫脲 (dithizone)、洛因 (roine, 2,2'-聯喹啉 (2,2'-biquinoline))、新銅洛因 (neocuproine, 2,9-二甲基-1,10-啡啉)、浴銅靈 (bathocuproine, 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉) 及銅立榮 (cuperazone, 雙環己酮草醯二脲 (biscyclohexanone oxalyldihydrazone)) 等亞胺；苯并咪唑-2-硫醇 (benzimidazole-2-thiol) 等咪唑；三嗪二硫醇 (triazine dithiol)、三嗪三硫醇等三嗪；2-[2-(苯并噻唑基)] 硫代丙酸 (2-[2-(benzothiazolyl)]thiopropionic acid)、2-[2-(苯并噻唑基)] 硫代丁酸、2-巯基苯并噻唑 (2-mercaptobenzthiazol) 等噻唑，1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、3-胺基-1H-1,2,4-三唑、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-carboxyl-1H-benzotriazol methylester)、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、甲苯基三唑、萘酚三唑 (naphthotriazole)、雙[(1-苯并三唑基) 甲基]膦酸 (bis[(1-benzotriazolyl)methyl]phosphonic acid) 等唑；壬基硫醇 (nonyl mercaptan) 及十二烷基硫醇 (dodecyl mercaptan) 等硫醇；以及葡萄糖 (glucose)、纖維素 (cellulose) 等。

其中，就金屬層的蝕刻速度的抑制與金屬層的研磨速

度的並存之方面而言，較合適的是咪唑、三嗪、噻唑、唑等含氮環狀化合物。該些金屬防蝕劑可單獨使用一種，或者將兩種或兩種以上組合使用。

本發明中，相對於研磨液的總重量，胍化合物的含量較好的是 0.001 wt%（重量百分比）～5 wt%。若該含量大於等於 0.001 wt%，則有鈎層的研磨速度優異的傾向，就此方面而言，胍化合物的含量更好的是大於等於 0.005 wt%，尤其好的是大於等於 0.01 wt%。又，若胍化合物的含量小於等於 5 wt%，則有可獲得與添加量相應的研磨速度提高的傾向，就此方面而言，胍化合物的含量更好的是小於等於 3 wt%，尤其好的是小於等於 1 wt%。

相對於研磨液的總重量，本發明中的氧化劑的含量較好的是 0.05 wt%～20 wt%。若該含量大於等於 0.05 wt%，則有亦將金屬充分氧化而鈎層、阻障層、金屬配線層的研磨速度提高的傾向，就此方面而言，氧化劑的含量更好的是大於等於 0.1 wt%。又，若氧化劑的含量小於等於 20 wt%，則有可防止研磨面出現粗糙的傾向，就此方面而言，氧化劑的含量更好的是小於等於 10 wt%，尤其好的是小於等於 5 wt%。

相對於研磨液的總重量，研磨粒子的含量較好的是 0.01 wt%～20 wt%，更好的是 0.01 wt%～15 wt%，尤其好的是 0.1 wt%～15 wt%。

若該含量大於等於 0.01 wt%則物理剷除作用亦充分，CMP 對鈎層、阻障層、金屬配線層、絕緣膜層的研磨速度

大，若研磨粒子的含量小於等於 20 wt%，則可獲得與添加相應的研磨速度提高的效果。

相對於研磨液的總重量，本發明中的氧化金屬溶解劑的含量較好的是 0.001 wt%~10 wt%。若該含量大於等於 0.001 wt%，則有 CMP 對釘層、阻障層、金屬配線層的研磨速度提高的傾向，就此方面而言，氧化金屬溶解劑的含量更好的是大於等於 0.01 wt%，尤其好的是大於等於 0.02 wt%。若氧化金屬溶解劑的含量小於等於 10 wt%，則有研磨時亦容易抑制金屬配線層的蝕刻之傾向，就此方面而言，氧化金屬溶解劑的含量更好的是小於等於 8 wt%，尤其好的是小於等於 5 wt%。

相對於研磨液的總重量，本發明中的金屬防蝕劑的含量較好的是 0.005 wt%~2 wt%。若該含量大於等於 0.005 wt%，則有研磨時容易抑制金屬配線層的蝕刻之傾向，就此方面而言，金屬防蝕劑的含量更好的是大於等於 0.01 wt%，尤其好的是大於等於 0.02 wt%。若金屬防蝕劑的含量小於等於 2 wt%，則有可充分獲得金屬配線層的研磨速度之傾向，就此方面而言，金屬防蝕劑的含量更好的是小於等於 1 wt%，尤其好的是小於等於 0.5 wt%。

本發明的 CMP 研磨液中亦可更含有界面活性劑。

就釘層的 CMP 研磨速度提高的觀點而言，本發明的 CMP 研磨液的 pH 值較好的是大於等於 2 且小於等於 12。若 pH 值未滿 2，則雖然使用方面不存在問題，但 CMP 對釘層、障壁、絕緣膜層的研磨速度慢而難以成為實用的研

磨液。若 pH 值超過 12，則雖然使用方面不存在問題，但 CMP 對釘層、阻障層、金屬配線層的研磨速度慢而難以成為實用的研磨液。pH 值更好的是 2~11，尤其好的是 2~10。

又，若考慮到作為研磨對象之各層的研磨速度的平衡 (balance)，則 pH 值較好的是未滿 7、例如為 3~5，進而，有時 pH 值較好的是 4 附近 (4 ± 0.5)。然而，pH 值可考慮用途、研磨條件等而進行設定，並不限定於此。

其次，就本發明的研磨方法加以說明。

本發明的研磨方法是一種具有如下步驟的研磨方法：將基板的被研磨面按壓在研磨盤的研磨布上，一方面將本發明的 CMP 研磨液供給於上述被研磨面與研磨布之間，一方面於對上述基板的背面（與被研磨面相反的面）施加預定壓力的狀態下，使基板相對於研磨盤相對地移動，藉此來對被研磨面進行研磨。

研磨裝置例如可使用普通的研磨裝置，其具有安裝了轉數可變的馬達等且可貼附研磨布（墊）的平台、以及保持基板的固持器 (holder)。研磨布並無特別限制，可使用普通的不織布、發泡聚胺基甲酸酯、多孔質氟樹脂等。研磨條件並無特別限制，較好的是將研磨盤的轉速控制為小於等於 200 rpm 的低速旋轉以使基板不會飛出。

對按壓在研磨布上的基板施加的壓力（研磨壓力）較好的是 4 kPa~100 kPa，就基板面內的均勻性及圖案平坦性的觀點而言，該壓力更好的是 6 kPa~50 kPa。藉由使用

本發明的 CMP 研磨液，可在低研磨壓力下以高研磨速度對鈣層進行研磨。就防止被研磨層的剝離、碎屑（chipping）、小片化、破裂（cracking）等以及實現圖案平坦性的觀點而言，可在低研磨壓力下進行研磨較好。

研磨過程中，利用泵（pump）等對研磨布連續地供給 CMP 研磨液。其供給量並無特別限制，較好的是研磨布表面一直由研磨液所覆蓋。較好的是，將研磨結束後的基板於流水中充分清洗之後，利用旋轉乾燥器（spin dryer）等將附著於基板上的水滴揮落後進行乾燥。

使用本發明的 CMP 研磨液進行研磨的基板是具有含鈣層之基板，較好的是，於矽等的半導體晶圓（wafer）上至少依序形成有絕緣膜層、阻障層、鈣層以及金屬配線層的基板。通常，絕緣膜層於其表面上具有由用以形成金屬配線的溝或孔所引起的凹部及凸部。阻障層沿著絕緣膜層表面的凹部及凸部而包覆著絕緣膜層。進而，鈣層沿著由絕緣膜層所引起的凹部及凸部而包覆著阻障層。然後，金屬配線層在用金屬填充著由絕緣膜層所引起的凹部的狀態下包覆著鈣層。

形成金屬配線層的金屬較好的是選自銅、銅合金、銅的氧化物或銅合金的氧化物中的至少一種。金屬配線層可利用公知的濺鍍（sputter）法、電鍍法來成膜。

形成含鈣層之材料可列舉選自鈣、鈣合金、其他鈣化合物中的至少一種。

鈣合金具體可列舉鈣鋁合金、鈣鈦合金等。鈣化合物

具體可列舉氮化鈦等。

又，阻障層是防止導電性物質向絕緣膜層中擴散的層。形成阻障層的材料只要是作為構成阻障層的材料而普遍使用的材料則並無特別限制，可列舉選自鈿、鈿合金、氮化鈿、其他鈿化合物、鈦 (titanium)、鈦合金、氮化鈦、其他鈦化合物、鎢 (tungsten)、鎢合金、氮化鎢、或其他鎢化合物中的至少一種。

絕緣膜層只要是由具有絕緣性的材料構成則並無特別限制，具體而言，例如可列舉 SiO_2 膜、或與 SiO_2 膜相比可使元件間或配線間的寄生電容下降的絕緣膜。

與 SiO_2 膜相比可使元件間或配線間的寄生電容下降的絕緣膜層，例如可列舉選自下述膜中的至少一種： SiOF 、含 Si-H 的 SiO_2 之類的無機系被膜；含碳的 SiO_2 (SiOC)、含甲基的 SiO_2 之類的有機無機混合膜；或者鐵氟龍 (Teflon，註冊商標) 系聚合物、聚醯亞胺系聚合物、聚芳醚系聚合物或聚對二甲苯基 (parylene) 系聚合物之類的有機聚合物膜。又，可藉由使該些膜多孔 (porous) 化而進一步降低絕緣膜層的介電常數。然而，已知機械強度會隨著膜的多孔化而進一步下降，故較好的是適當選擇絕緣膜層 (例如參照 IEDM Tech.Digest 雜誌，(1999 年發行)，619 頁～622 頁)。

使用本發明的 CMP 研磨液對基板進行研磨的步驟的一例包括：對存在於絕緣膜層的凸部上之金屬配線層進行研磨而使鈦層露出的第 1 研磨步驟；以及對存在於絕緣膜

層的凸部上之釘層、阻障層及填埋絕緣膜層凹部的金屬配線層進行研磨，使絕緣膜層的凸部露出的第 2 研磨步驟。此兩個研磨步驟中，較好的是至少在第 2 研磨步驟中使用本發明的 CMP 研磨液。再者，上述第 1 研磨步驟中亦可殘存少量的金屬配線層而使釘層並未完全露出。

CMP 研磨液的研磨對象即被研磨膜較好的是至少包含釘層，此外包含由金屬配線層、阻障層及絕緣膜層所組成的層中之一層或一層以上的層。同一條件下的 CMP 中，（金屬配線層/釘層）、（金屬配線層/阻障層）、（金屬配線層/絕緣膜層）的研磨速度比較好的是分別為 $1/(0.01 \sim 20)$ 。

當研磨速度比為 $1/(\text{未滿 } 0.01)$ 時，有產生如下問題的傾向：金屬配線層受到過度研磨而出現凹陷，因此無法形成良好的金屬鑲嵌配線。而且有如下傾向：釘層、阻障層、絕緣膜層並未以充分的速度加以研磨，從而第 2 研磨步驟中將不需要部分的層除去要耗費長時間。當研磨速度比為 $1/(\text{超過 } 20)$ 時，有如下傾向：金屬配線層並未以充分的速度加以研磨，於二階段研磨法中的第 1 研磨步驟中，並未完全將絕緣膜層上的溝或孔部以外的金屬配線層除去的情況下，第 2 研磨步驟中將不需要部分的金屬配線層除去要耗費長時間。

當具有多層時，較好的是分別具有上述研磨速度比。例如對具有金屬配線層、釘層或阻障層、絕緣膜層的被研磨膜進行研磨時，關於其研磨速度比，較好的是滿足（金

屬配線層)/(釘層或阻障層)/(絕緣膜層)=1/(0.01~20)/(0.01~20)的關係。又，其研磨速度更好的是1/(0.05~10)/(0.05~10)，尤其好的是1/(0.1~10)/(0.1~10)。

實施例

以下藉由實施例來說明本發明。本發明並不限於該些實施例。

[實施例 1~實施例 8 以及比較例 1~比較例 5]

(研磨液的製作方法)

實施例 1~實施例 8 以及比較例 1~比較例 5 的 CMP 研磨液是以如下方式來製備的：相對於研磨液重量，含有 1.0 wt%或 2 wt%的表 1 所示的砥粒、3.0 wt%的 30%過氧化氫水、0.1 wt%或不含有的表 1 所示的胍化合物、0.5 wt%或不含有的表 1 所示的酸以及 0.2 wt%的苯并三唑 (benzotriazole, BTA)，且使剩餘部分為純水及用以調整 pH 值的氨。又，依據上述 OECD GUIDELINE FOR THE TESTING OF CHEMICALS, 105, Flask method 對各胍化合物於水中的溶解度進行測定，結果示於表 2 中。

使用該些 CMP 研磨液，於下述研磨條件下對被研磨基板進行研磨。

[表 1]

No.	砥粒 (wt%)	氧化劑 (wt%)	胍化合物 (wt%)	酸 (wt%)	金屬防蝕劑 (wt%)	pH 值
實施例 1	矽酸膠 (2.0)	30%過氧化氫水 (3.0)	胍碳酸鹽 (0.1)	無	BTA (0.2)	6.2
實施例 2	矽酸膠 (2.0)	30%過氧化氫水 (3.0)	胍碳酸鹽 (0.1)	磷酸 (0.5)	BTA (0.2)	4.0
實施例 3	矽酸膠 (2.0)	30%過氧化氫水 (3.0)	胍碳酸鹽 (0.1)	蘋果酸 (0.5)	BTA (0.2)	4.0
實施例 4	矽酸膠 (2.0)	30%過氧化氫水 (3.0)	胍碳酸鹽 (0.1)	順丁烯二酸 (0.5)	BTA (0.2)	4.0
實施例 5	矽酸膠 (2.0)	30%過氧化氫水 (3.0)	胺基胍重碳酸 鹽 (0.1)	順丁烯二酸 (0.5)	BTA (0.2)	4.0
實施例 6	矽酸膠 (2.0)	30%過氧化氫水 (3.0)	鄰甲苯基雙胍 (0.1)	順丁烯二酸 (0.5)	BTA (0.2)	4.0
實施例 7	α -氧化鋁 (1.0)	30%過氧化氫水 (3.0)	胍碳酸鹽 (0.1)	順丁烯二酸 (0.5)	BTA (0.2)	4.0
實施例 8	α -氧化鋁 (1.0)	30%過氧化氫水 (3.0)	鄰甲苯基雙胍 (0.1)	順丁烯二酸 (0.5)	BTA (0.2)	4.0
比較例 1	矽酸膠 (2.0)	30%過氧化氫水 (3.0)	無	無	BTA (0.2)	7.6
比較例 2	矽酸膠 (2.0)	30%過氧化氫水 (3.0)	無	磷酸 (0.5)	BTA (0.2)	4.0
比較例 3	矽酸膠 (2.0)	30%過氧化氫水 (3.0)	無	蘋果酸 (0.5)	BTA (0.2)	4.0
比較例 4	矽酸膠 (2.0)	30%過氧化氫水 (3.0)	無	順丁烯二酸 (0.5)	BTA (0.2)	4.0
比較例 5	α -氧化鋁 (1.0)	30%過氧化氫水 (3.0)	無	順丁烯二酸 (0.5)	BTA (0.2)	4.0

[表 2]

物質名稱	共振原子數 (個)	溶解度/水 (mol/L)
胍碳酸鹽	4	0.33
胺基胍重碳酸鹽	5	0.05
鄰甲苯基雙胍	13	0.015

(pH 值測定)

測定溫度：25±5°C

測定器：電氣化學計器公司製造，型號：PHL-40

（CMP 研磨條件）

研磨裝置：Mirra（APPLIED MATERIALS 公司製造）

研磨液流量：200 mL/min

被研磨基板：

（1）利用濺鍍法形成了厚 1.5 μm 的銅膜的矽基板

（2）利用濺鍍法形成了厚 0.3 μm 的鈦膜的矽基板

（3）利用濺鍍法形成了厚 0.2 μm 的氮化鉭膜的矽
基板

（4）利用 CVD 法形成了厚 1 μm 的二氧化矽膜的矽
基板

研磨墊：具有獨立氣泡的發泡聚胺基甲酸酯樹脂
（RODEL 公司製造，型號：IC1000）

研磨壓力：13.7 kPa

基板與研磨盤的相對速度：70 m/min

研磨時間：1 分鐘

清洗：進行 CMP 處理後，利用聚乙烯醇（polyvinyl alcohol，PVA）毛刷、超音波水進行清洗後，利用旋轉乾燥器進行乾燥。

（研磨品評價項目）

研磨速度：在上述條件下經研磨及清洗的（1）～（4）基板中，根據電阻值換算來求出銅膜（1）、鈦膜（2）及氮化鉭膜（3）的研磨前後的膜厚差。又，使用大日本 SCREEN 製造股份有限公司製造的膜厚測定裝置（產品名：

LAMBDA ACE VLM8000LS) 對二氧化矽膜 (4) 的研磨前後的膜厚差進行測定。根據所求得的膜厚差來算出研磨速度。

實施例 1～實施例 8 以及比較例 1～比較例 5 中的銅膜的研磨速度 (R_{Cu})、鈦膜的研磨速度 (R_{Ru})、氮化鈦膜的研磨速度 (R_{TaN})、 SiO_2 膜的研磨速度 (R_{SiO_2})、銅膜的研磨速度與鈦膜的研磨速度之比 (R_{Cu}/R_{Ru})、銅膜的研磨速度與氮化鈦膜的研磨速度之比 (R_{Cu}/R_{TaN}) 以及銅膜的研磨速度 (R_{Cu}) 與 SiO_2 膜的研磨速度 (R_{SiO_2}) 之比 (R_{Cu}/R_{SiO_2}) 示於表 3 中。

研磨損傷的產生：對 CMP 後的基板進行目測觀察、光學顯微鏡觀察以及電子顯微鏡觀察，確認有無產生研磨損傷。其結果為，所有的實施例及比較例中均未發現明顯的研磨損傷的產生。

[表 3]

No	R_{Cu} (nm/min)	R_{Ru} (nm/min)	R_{Ta} (nm/min)	R_{SiO_2} (nm/min)	R_{Cu}/R_{Ru}	R_{Cu}/R_{TaN}	R_{Cu}/R_{SiO_2}
實施例 1	12	23	2	2	0.52	6.0	6.0
實施例 2	220	45	50	22	4.9	4.4	10
實施例 3	40	32	40	18	1.3	1.0	2.2
實施例 4	17	31	41	21	0.55	0.41	0.81
實施例 5	18	40	33	20	0.45	0.55	0.90
實施例 6	20	72	34	22	0.28	0.59	0.91
實施例 7	25	60	41	12	0.42	0.61	2.1
實施例 8	35	72	43	10	0.49	0.81	3.5
比較例 1	10	20	4	5	0.50	2.5	2.0
比較例 2	200	40	50	20	5.0	4.0	10
比較例 3	40	26	32	18	1.5	1.3	2.2
比較例 4	18	25	31	20	0.72	0.58	0.90
比較例 5	25	55	32	8	0.45	0.78	3.1

以下，就表 3 所示的結果加以詳細說明。

實施例 1 中，雖添加了與比較例 1 相同的砥粒以及氧化劑，但進一步添加了 0.1 wt% 的胍碳酸鹽作為添加劑。砥粒為矽酸膠，氧化劑為 30% 過氧化氫水。實施例 1 中，鈦研磨速度為 23 nm/min，顯示出較比較例 1 快的值。又，銅膜與鈦膜的研磨速度之比 (R_{Cu}/R_{Ru})、銅膜與氮化鈦膜的研磨速度之比 (R_{Cu}/R_{TaN}) 以及銅膜與 SiO_2 膜的研磨速度之比 (R_{Cu}/R_{SiO_2}) 均在 1/ (0.1~10) 的範圍內。

實施例 2 中，雖添加了與比較例 2 相同的砥粒以及氧化劑、酸，但進一步添加了 0.1 wt% 的胍碳酸鹽作為添加劑。砥粒為矽酸膠，氧化劑為 30% 過氧化氫水，酸為磷酸。實施例 2 中，鈦研磨速度為 45 nm/min，顯示出較比較例 2 快的值。又，銅膜與鈦膜的研磨速度之比 (R_{Cu}/R_{Ru})、銅膜與氮化鈦膜的研磨速度之比 (R_{Cu}/R_{TaN}) 以及銅膜與 SiO_2

膜的研磨速度之比 (R_{Cu}/R_{SiO_2}) 均在 $1/(0.1\sim 10)$ 的範圍內。

實施例 3 中，雖添加了與比較例 3 相同的砥粒、氧化劑以及酸，但進一步添加了 0.1 wt% 的胍碳酸鹽作為添加劑。砥粒為矽酸膠，氧化劑為 30% 過氧化氫水，酸為蘋果酸。實施例 3 中，鈦研磨速度為 32 nm/min，顯示出較比較例 3 快的值。又，銅膜與鈦膜的研磨速度之比 (R_{Cu}/R_{Ru})、銅膜與氮化鉭膜的研磨速度之比 (R_{Cu}/R_{TaN}) 以及銅膜與 SiO_2 膜的研磨速度之比 (R_{Cu}/R_{SiO_2}) 均在 $1/(0.1\sim 10)$ 的範圍內。

實施例 4~實施例 6 中，雖添加了與比較例 4 相同的砥粒、氧化劑以及酸，但進一步添加了 0.1 wt% 的表 1 所示的胍化合物作為添加劑。砥粒為矽酸膠，氧化劑為 30% 過氧化氫水，酸為順丁烯二酸。任一實施例中，鈦研磨速度均顯示出較比較例 4 更快的值。又，銅膜與鈦膜的研磨速度之比 (R_{Cu}/R_{Ru})、銅膜與氮化鉭膜的研磨速度之比 (R_{Cu}/R_{TaN}) 以及銅膜與 SiO_2 膜的研磨速度之比 (R_{Cu}/R_{SiO_2}) 均在 $1/(0.1\sim 10)$ 的範圍內。

實施例 7、實施例 8 中，雖添加了與比較例 5 相同的砥粒、氧化劑以及酸，但進一步添加了表 1 所示的胍化合物作為添加劑。砥粒為 α -氧化鋁，氧化劑為 30% 過氧化氫水，酸為順丁烯二酸。任一實施例中，鈦研磨速度均顯示出較比較例 5 快的值。又，銅膜與鈦膜的研磨速度之比 (R_{Cu}/R_{Ru})、銅膜與氮化鉭膜的研磨速度之比 (R_{Cu}/R_{TaN})

以及銅膜與 SiO_2 膜的研磨速度之比($R_{\text{Cu}}/R_{\text{SiO}_2}$)均在 $1/(0.1 \sim 10)$ 的範圍內。

藉由在實施例 1～實施例 8 的所有研磨液中添加胍化合物或其鹽，與比較例 1～比較例 5 的先前的研磨液相比可提高研磨速度。又，根據實施例 1～實施例 8 可知，使用添加了胍化合物或其鹽的研磨液時，能夠以所需的速度對金屬配線層、釘層、阻障層以及絕緣膜層各層進行研磨。

根據本發明的研磨液，能夠以高研磨速度對釘層進行研磨，而且能夠以所需的速度對金屬配線層、釘層、阻障層以及絕緣膜層各層進行研磨，故可抑制金屬配線層的凹陷以及阻障層、絕緣膜層的侵蝕。

[實施例 9～實施例 15 以及比較例 6～比較例 9]

實施例 9～實施例 12 以及比較例 6 的 CMP 研磨液是以如下方式而製備的：相對於研磨液重量，含有 1.0 wt% 的矽酸膠、3.0 wt% 的表 4 所示的氧化劑、0.1 wt% 的表 4 所示的胍化合物、0.5 wt% 的表 4 所示的酸以及 0.2 wt% 的苯并三唑，且使剩餘部分為純水及用以調整 pH 值的氨。

實施例 13～實施例 15 以及比較例 7～比較例 9 的 CMP 研磨液是以如下方式而製備的：相對於研磨液重量，含有 1.0 wt% 的矽酸膠、3.0 wt% 的表 5 所示的氧化劑、0.1 wt% 的表 5 所示的胍化合物、0.5 wt% 的表 5 所示的酸以及 0.2 wt% 的苯并三唑，且使剩餘部分為純水及用以調整 pH 值的氨。

使用該等 CMP 研磨液，於下述研磨條件下對被研磨

基板進行研磨。

[表 4]

No.	砥粒 (wt%)	氧化劑 (wt%)	胍化合物 (wt%)	酸 (wt%)	金屬防蝕劑 (wt%)	pH 值
實施例 9	矽酸膠 (1.0)	30%過氧化氫水 (3.0)	胍碳酸鹽 (0.1)	蘋果酸 (0.5)	BTA (0.2)	4.0
實施例 10	矽酸膠 (1.0)	碘酸鉀 (3.0)	胍碳酸鹽 (0.1)	蘋果酸 (0.5)	BTA (0.2)	4.0
實施例 11	矽酸膠 (1.0)	過碘酸 (3.0)	胍碳酸鹽 (0.1)	蘋果酸 (0.5)	BTA (0.2)	4.0
實施例 12	矽酸膠 (1.0)	硝酸銻銨 (3.0)	胍碳酸鹽 (0.1)	蘋果酸 (0.5)	BTA (0.2)	4.0
比較例 6	矽酸膠 (1.0)	無	胍碳酸鹽 (0.1)	蘋果酸 (0.5)	BTA (0.2)	4.0

附帶而言，碘酸鉀或過碘酸是以自身為 3.0 wt% 的比例而添加的。

[表 5]

No.	砥粒 (wt%)	氧化劑 (wt%)	胍化合物 (wt%)	酸 (wt%)	金屬防蝕劑 (wt%)	pH 值
實施例 13	矽酸膠 (1.0)	30%過氧化氫水 (3.0)	胍碳酸鹽 (0.1)	蘋果酸 (0.5)	BTA (0.2)	4.0
實施例 14	矽酸膠 (1.0)	30%過氧化氫水 (3.0)	胍碳酸鹽 (0.1)	蘋果酸 (0.5)	BTA (0.2)	7.0
實施例 15	矽酸膠 (1.0)	30%過氧化氫水 (3.0)	胍碳酸鹽 (0.1)	蘋果酸 (0.5)	BTA (0.2)	9.4
比較例 7	矽酸膠 (1.0)	30%過氧化氫水 (3.0)	無	蘋果酸 (0.5)	BTA (0.2)	4.0
比較例 8	矽酸膠 (1.0)	30%過氧化氫水 (3.0)	無	蘋果酸 (0.5)	BTA (0.2)	7.0
比較例 9	矽酸膠 (1.0)	30%過氧化氫水 (3.0)	無	蘋果酸 (0.5)	BTA (0.2)	9.4

(pH 值測定)

測定溫度：25±5°C

測定器：電氣化學計器公司製造，型號：PHL-40

（CMP 研磨條件）

研磨裝置：桌上型研磨裝置（Nanofactor 公司製造）

研磨液流量：11 mL/min

被研磨基板：利用濺鍍法形成了厚 0.3 μm 的鈦膜的矽基板

利用 CVD 法形成了厚 1 μm 的二氧化矽膜的矽基板

研磨墊：具有獨立氣泡的發泡聚胺基甲酸酯樹脂（RODEL 公司製造，型號：IC1000）

研磨壓力：29.4 kPa

基板與研磨盤的相對速度：25 m/min

研磨時間：1 分鐘

清洗：利用流水對研磨後的晶圓進行充分清洗之後，除去水滴並進行乾燥。

（研磨品評價項目）

研磨速度：根據電阻值換算來求出在上述條件下經研磨及清洗的鈦膜的研磨前後之膜厚差。而且，使用大日本 SCREEN 製造股份有限公司製造的膜厚測定裝置（產品名：LAMBDA ACE VLM8000LS），對在上述條件下經研磨及清洗的二氧化矽膜的研磨前後之膜厚差進行測定。根據所求得的膜厚差來算出研磨速度。

實施例 9～實施例 12 以及比較例 6 中的 Ru 研磨速度示於表 6 中。

[表 6]

No	R _{Ru} 研磨速度 (nm/min)
實施例 9	16.1
實施例 10	17.4
實施例 11	15.3
實施例 12	2.5
比較例 6	0.1

以下，就表 6 所示的結果加以詳細說明。

實施例 9 中，雖添加了與比較例 6 相同的胍化合物以及酸，但進一步添加了 3.0 wt% 的 30% 過氧化氫水作為氧化劑。所使用的胍化合物為胍碳酸鹽，酸為蘋果酸。實施例 9 中，研磨速度為 16.1 nm/min，獲得了較比較例 6 快 100 倍或 100 倍以上的研磨速度。

實施例 10 中，雖添加了與比較例 6 相同的胍化合物以及酸，但進一步添加了 3.0 wt% 的碘酸鉀作為氧化劑。所使用的胍化合物為胍碳酸鹽，酸為蘋果酸。實施例 10 中，研磨速度為 17.4 nm/min，獲得了較比較例 6 快 100 倍或 100 倍以上的研磨速度。

實施例 11 中，雖添加了與比較例 6 相同的胍化合物以及酸，但進一步添加了 3.0 wt% 的過碘酸作為氧化劑。所使用的胍化合物為胍碳酸鹽，酸為蘋果酸。實施例 11 中，研磨速度為 15.3 nm/min，獲得了較比較例 6 快 100 倍或 100 倍以上的研磨速度。

實施例 12 中，雖添加了與比較例 6 相同的胍化合物以

及酸，但進一步添加了 3.0 wt% 的硝酸銻銨作為氧化劑。所使用的胍化合物為胍碳酸鹽，酸為蘋果酸。實施例 12 中，研磨速度為 2.5 nm/min，獲得了較比較例 6 快 20 倍或 20 倍以上的研磨速度。

含有氧化劑、研磨粒子、水以及胍化合物或其鹽的研磨液之實施例 9~12 中，均可獲得較不含氧化劑的研磨液之比較例 6 高的研磨速度。

實施例 13~實施例 15 以及比較例 7~比較例 9 中的 Ru 研磨速度、SiO₂ 研磨速度示於表 7 中。

[表 7]

No	R _{Ru} 研磨速度 (nm/min)	R _{SiO₂} (nm/min)
實施例 13	16.1	12.1
實施例 14	18.8	4.9
實施例 15	19.9	1.3
比較例 7	14.2	12.2
比較例 8	16.5	1.4
比較例 9	17.5	1.1

以下，就表 7 所示的結果加以詳細說明。

實施例 13 中，雖添加了與比較例 7 相同的氧化劑以及酸，但進一步添加了 0.1 wt% 的胍碳酸鹽作為添加劑。氧化劑為 30% 過氧化氫水，酸為蘋果酸。再者，研磨液的 pH 值是利用氨調整為 4.0。實施例 13 中，Ru 研磨速度為 16.1 nm/min，獲得了較比較例 7 快的研磨速度。SiO₂ 研磨速度為 12.1 nm/min，獲得了與比較例 7 同等的研磨速度。又，實施例 13 中，Ru 研磨速度與 SiO₂ 研磨速度獲得了同等的

研磨速度。

實施例 14 中，雖添加了與比較例 8 相同的氧化劑以及酸，但進一步添加了 0.1 wt%的胍碳酸鹽作為添加劑。氧化劑為 30%過氧化氫水，酸為蘋果酸。再者，研磨液的 pH 值是利用氨調整為 7.0。實施例 14 中，Ru 研磨速度為 18.8 nm/min，獲得了較比較例 8 快的研磨速度。SiO₂ 研磨速度為 4.9 nm/min。獲得了較比較例 8 快的研磨速度。

實施例 15 中，雖添加了與比較例 9 相同的氧化劑以及酸，但進一步添加了 0.1 wt%的胍碳酸鹽作為添加劑。氧化劑為 30%過氧化氫水，酸為蘋果酸。再者，研磨液的 pH 值是利用氨調整為 9.4。實施例 15 中，Ru 研磨速度為 19.9 nm/min，獲得了較比較例 9 快的研磨速度。SiO₂ 研磨速度為 1.3 nm/min，獲得了與比較例 9 同等的研磨速度。

與研磨液的 pH 值無關，藉由在實施例 13～實施例 15 所有的研磨液中添加胍化合物或其鹽，與比較例 7～比較例 9 的先前研磨液相比可提高研磨速度。

[產業上之可利用性]

根據本發明的研磨液以及研磨方法，與使用先前的研磨液或研磨方法之情況相比，可提高鈦層的研磨速度。進而，根據本發明的研磨液以及研磨方法的一個態樣，在除了鈦層以外對金屬配線層、阻障層以及絕緣膜層等進行研磨的情況下，可提高鈦層的研磨速度，此外能夠以所需的研磨速度對金屬配線層、鈦層、阻障層以及絕緣膜層各層進行研磨。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，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，因此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 表示為了維持銅層與阻障層的密著性而設置銅籽晶層之基板的剖面圖。

圖 2 表示設置鈎層來代替銅籽晶層的基板的剖面圖。

圖 3 (a) 至圖 3 (c) 是表示 CMP 研磨方法的一例的概略圖。圖 3 (a) 及圖 3 (b) 是表示基板的第 1 研磨步驟後的狀態之剖面圖，圖 3 (c) 是表示基板的第 2 研磨步驟後的狀態之剖面圖。

【主要元件符號說明】

1、11：銅層

2：鈎層

3、13：阻障層

4、14：絕緣膜層

12：銅籽晶層

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97140690

Co9K 3/4 (2006.01)

※申請日期：97.10.23

※IPC 分類：C07C 27/02 (2006.01)

H01L 21/304 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

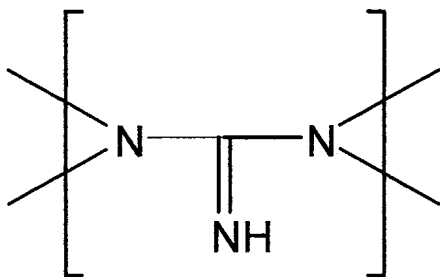
CMP 研磨液以及使用該研磨液之基板研磨方法

CMP POLISHING SLURRY AND POLISHING METHOD
FOR SUBSTRATE USING THE POLISHING SLURRY

二、中文發明摘要：

一種用以對具有含鈣層之基板進行研磨的 CMP 研磨液以及使用該 CMP 研磨液的基板研磨方法，該 CMP 研磨液含有氧化劑、研磨粒子、水以及具有以下述式(1)所表示的結構的化合物或其鹽，與使用先前的研磨液的情況相比可至少使鈣層的研磨速度得到提高。

[化 1]

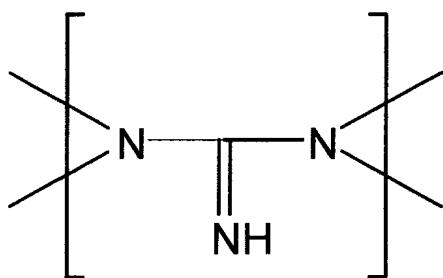


式(1)

三、英文發明摘要：

A CMP polishing slurry for polishing a substrate having a layer containing ruthenium and a polishing method for the substrate using the polishing slurry are provided. The CMP polishing slurry includes oxidation agent, polishing particles, water, and compound as shown in the following formula (1) or salt thereof. Compared with the condition of using prior polishing slurry, the polishing speed of ruthenium is increased.

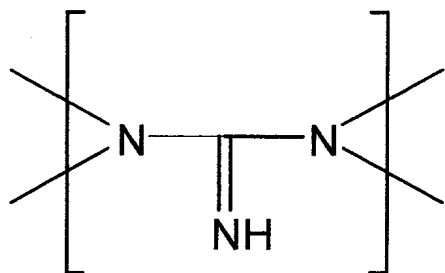
[化 1]



式 (1)

七、申請專利範圍：

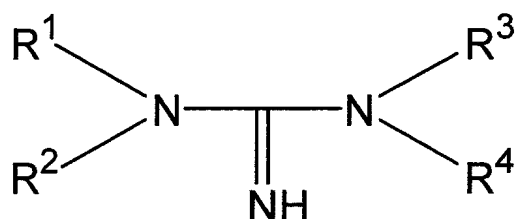
1.一種 CMP 研磨液，用以對具有含鈣層之基板進行研磨，上述 CMP 研磨液含有氧化劑、研磨粒子、水以及具有以下述式（1）所表示的結構的化合物或其鹽，



式（1）。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之 CMP 研磨液，其中上述化合物是以下述式（2）所表示的化合物，

[化 2]



式（2）

（式中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 分別獨立表示一價有機基）。

3.如申請專利範圍第 1 項所述之 CMP 研磨液，其中上述氧化劑包含選自過氧化氫、過碘酸、過碘酸鹽、碘酸鹽、溴酸鹽、過硫酸鹽以及硝酸銻鹽所組成之族群中的至少一種。

4.如申請專利範圍第 2 項所述之 CMP 研磨液，其中上述氧化劑包含選自過氧化氫、過碘酸、過碘酸鹽、碘酸鹽、溴酸鹽、過硫酸鹽以及硝酸銻鹽所組成之族群中的至少一

種。

5.如申請專利範圍第 1 項所述之 CMP 研磨液，其中上述研磨粒子包含選自氧化鋁、氧化矽、氧化鈾、氧化鈦及氧化鋯所組成之族群中的至少一種。

6.如申請專利範圍第 2 項所述之 CMP 研磨液，其中上述研磨粒子包含選自氧化鋁、氧化矽、氧化鈾、氧化鈦及氧化鋯所組成之族群中的至少一種。

7.如申請專利範圍第 3 項所述之 CMP 研磨液，其中上述研磨粒子包含選自氧化鋁、氧化矽、氧化鈾、氧化鈦及氧化鋯所組成之族群中的至少一種。

8.如申請專利範圍第 4 項所述之 CMP 研磨液，其中上述研磨粒子包含選自氧化鋁、氧化矽、氧化鈾、氧化鈦及氧化鋯所組成之族群中的至少一種。

9.如申請專利範圍第 1 項所述之 CMP 研磨液，其更含有氧化金屬溶解劑。

10.如申請專利範圍第 2 項所述之 CMP 研磨液，其更含有氧化金屬溶解劑。

11.如申請專利範圍第 3 項所述之 CMP 研磨液，其更含有氧化金屬溶解劑。

12.如申請專利範圍第 4 項所述之 CMP 研磨液，其更含有氧化金屬溶解劑。

13.如申請專利範圍第 5 項所述之 CMP 研磨液，其更含有氧化金屬溶解劑。

14.如申請專利範圍第 6 項所述之 CMP 研磨液，其更

含有氧化金屬溶解劑。

15.如申請專利範圍第 7 項所述之 CMP 研磨液，其更含有氧化金屬溶解劑。

16.如申請專利範圍第 8 項所述之 CMP 研磨液，其更含有氧化金屬溶解劑。

17.如申請專利範圍第 1 項至第 16 項中任一項所述之 CMP 研磨液，其中構成上述化合物的共振結構之原子數大於等於 4。

18.一種基板研磨方法，其具有如下步驟：將上述基板的被研磨面按壓在研磨盤的研磨布上，在自上述基板的與被研磨面相反之面對上述基板施加壓力的狀態下，一方面將如申請專利範圍第 1 項至第 17 項中任一項所述之 CMP 研磨液供給於上述基板的被研磨面與研磨布之間，一方面使上述基板及/或研磨盤移動而對被研磨面進行研磨。

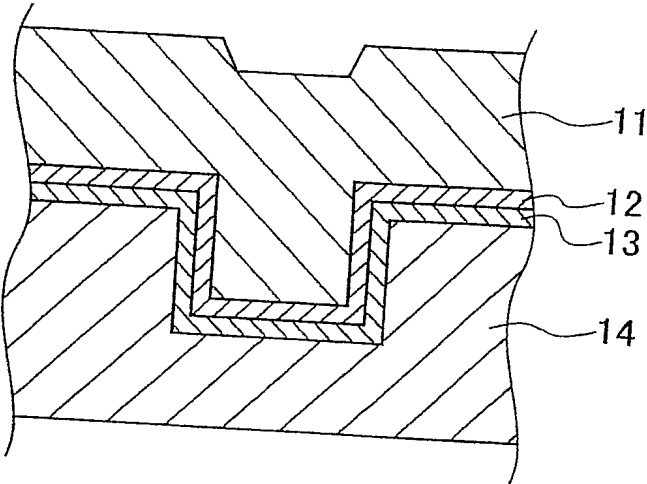


圖 1

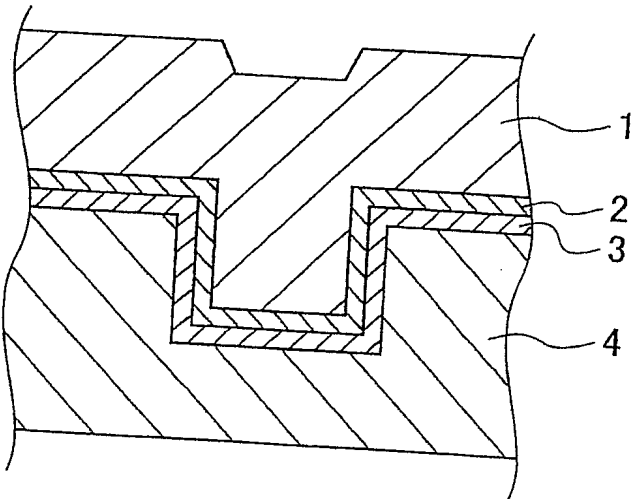


圖 2

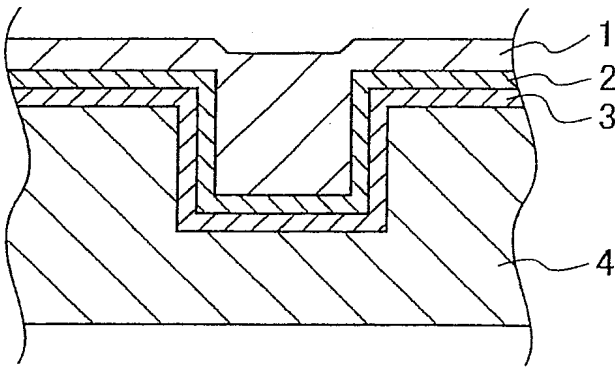


圖 3(a)

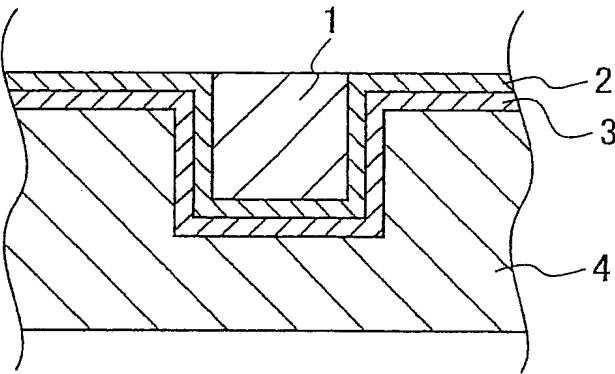


圖 3(b)

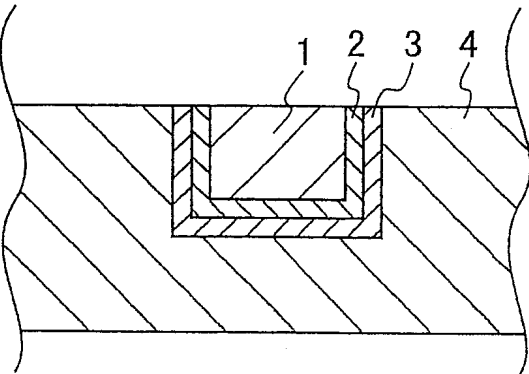


圖 3(c)

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 3 (a)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1：銅層

2：釘層

3：阻障層

4：絕緣膜層

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。