



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201840802 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：107103958

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 02 月 05 日

(51)Int. Cl.：

*C09K3/14 (2006.01)**C09G1/02 (2006.01)**H01L21/304 (2006.01)*

(30)優先權：2017/02/08

日本

2017-021359

(71)申請人：日商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)；水谷真人 MIZUTANI, MAKOTO (JP)

(74)代理人：李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：1 共 42 頁

(54)名稱

研磨液及研磨方法

(57)摘要

本發明是一種研磨液，其用以研磨包含鎢材料之被研磨面，其中，該研磨液含有磨粒、在末端具有陽離子性基團之聚合物、氧化劑、氧化金屬溶解劑及水，並且，前述聚合物具有源自不飽和羧酸之結構單元，前述聚合物的重量平均分子量為 20000 以下，且該研磨液的 pH 值小於 5.0。

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】研磨液及研磨方法

【英文發明名稱】無

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種研磨液及研磨方法。本發明關於例如一種研磨液及研磨方法，其使用於半導體元件的配線形成步驟等之中的研磨。

【先前技術】

【0002】 近年來，隨著半導體積體電路（以下，記載為「LSI」）的高積體化或高性能化，新的微細加工技術正在開發中。化學機械研磨（以下，記載為「CMP」）法也是其中之一，在LSI製造步驟（特別是，多層配線形成步驟中的層間絕緣膜的平坦化、金屬栓形成、填埋配線形成等）中是頻繁被利用的技術。此技術揭示於例如下述專利文獻1中。

【0003】 作為經使用CMP的填埋配線形成，已知有金屬鑲嵌法。關於金屬鑲嵌法，例如，首先在氧化矽等的絕緣材料的表面事先形成了溝之後，形成追隨絕緣材料的表面的形狀之障壁材料（例如障壁膜），並且，以填埋溝的方式將配線金屬堆積在全體障壁材料上。其次，在除去被填埋在溝內的配線金屬以外的不需要的配線金屬後，藉由

CMP來除去配線金屬的下層的一部份障壁材料來形成填埋配線。

【0004】近年來，在LSI中，使用鎢材料作為配線金屬或障壁材料，需要用以除去鎢材料的研磨液。例如，在下述專利文獻2，揭示了一種技術，其使用含有磨粒、過氧化氫、鐵化合物等之研磨液來研磨鎢材料。

【0005】在第1圖顯示藉由研磨來形成鎢材料的配線的方法（鑲嵌製程）的一例。如第1圖（a）所示，被研磨體（基板）10，具有：在表面具有溝之絕緣材料（氧化矽等）1、追隨絕緣材料的表面的形狀之障壁材料（氮化鈦等）2、及以填埋溝的方式來覆蓋全體障壁材料2之鎢材料（配線金屬）3。被研磨體10的研磨方法，具有：粗研磨步驟，其以高研磨速度來研磨鎢材料3直到暴露出障壁材料2為止（第1圖（a）～第1圖（b））；中研磨步驟，其作為用以消除在粗研磨步驟中產生的段差之步驟（第1圖（b）～第1圖（c）），研磨障壁材料2和鎢材料3直到暴露出絕緣材料1為止；及，精研磨步驟，其以充分的研磨速度來研磨絕緣材料1、障壁材料2及鎢材料3而將被研磨面精加工成平坦狀。

【0006】不過，當使用研磨液來研磨鎢材料的時候，在對鎢材料的蝕刻的抑制並不充分的情況下，存在著會產生鎖孔而使平坦性低落的問題。鎖孔（key hole），主要是因蝕刻造成的凹陷，容易發生在耐腐蝕性較低的介層（via）中心部。關於鎖孔的問題，認為抑制對鎢材料的蝕

刻是有效的。然而，由於對銅等的研磨為有效的苯并三唑（BTA；benzotriazole），作為針對鎢材料的保護膜形成劑幾乎得不到什麼效果，故正尋求一種包含保護膜形成劑之研磨液，該保護膜形成劑可有效地抑制對鎢材料的蝕刻。

【0007】 例如，在下述專利文獻3，揭示了一種技術，其使用聚乙烯亞胺等的陽離子性水溶性聚合物來作為鎢材料的保護膜形成劑，其吸附在鎢材料的表面上來形成保護膜。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

【0008】

專利文獻1：美國專利第4944836號說明書

專利文獻2：日本專利第3822339號公報

專利文獻3：日本特開2010-258416號公報

【發明內容】

【0009】 [發明所欲解決的問題]

近年，作為對鎢材料的研磨速度，除了在前述專利文獻3所示般的數百nm/min左右的研磨速度以外，還有在精研磨等之中要求數十nm/min左右的研磨速度的情況，而尋求維持對鎢材料的充分研磨速度並且抑制對鎢材料的蝕刻。然而，在以往的鎢材料的研磨中，要像這樣維

持對鎢材料的充分研磨速度並且抑制對鎢材料的蝕刻是有困難的。

【0010】 本發明的目的是在於提供一種研磨液及研磨方法，其能夠維持對鎢材料的充分研磨速度並且抑制對鎢材料的蝕刻。

[解決問題之技術手段]

【0011】 本案發明人，為了維持對鎢材料的充分研磨速度並且抑制對鎢材料的蝕刻，而構思使用一種對鎢材料具有適當的吸附能力的保護膜形成劑，並發現在使用特定的聚合物時能夠達成前述目的。

【0012】 本發明的研磨液，是一種用以研磨包含鎢材料之被研磨面之研磨液，其含有磨粒、在末端具有陽離子性基團之聚合物、氧化劑、氧化金屬溶解劑及水，並且，前述聚合物具有源自不飽和羧酸的結構單元，前述聚合物的重量平均分子量為20000以下，且該研磨液的pH值小於5.0。

【0013】 若根據本發明的研磨液，就能夠維持對鎢材料的充分研磨速度並且抑制對鎢材料的蝕刻。本發明的研磨液，能夠合適地用在鎢材料的研磨中的中研磨步驟、精研磨步驟等之中。

【0014】 不過，雖然有同時研磨鎢材料與絕緣材料的情況（例如，精研磨步驟），但是本案發明人發現，本發明中的前述聚合物，藉由作為保護膜形成劑進行作用，該保護膜形成劑不僅對鎢材料還對絕緣材料具有適當的吸附

能力，便能降低對鎢材料的蝕刻速度，並且能以充分的研磨速度來研磨鎢材料和絕緣材料。若根據本發明的研磨液，就能夠維持對鎢材料和絕緣材料的充分研磨速度並且抑制對鎢材料的蝕刻。

【0015】 前述聚合物，較佳是包含選自由聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、及丙烯酸與甲基丙烯酸的共聚物所組成之群組中的至少一種。

【0016】 前述聚合物，較佳是具有源自聚合起始劑的陽離子性基團來作為前述陽離子性基團，該聚合起始劑是選自由2,2'-偶氮雙〔2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷〕二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙〔2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷〕二硫酸二水合物、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒(methylpropionamidine))二鹽酸鹽、及2,2'-偶氮雙〔2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷〕二鹽酸鹽所組成之群組中的至少一種。

【0017】 前述氧化劑，較佳是包含過氧化氫。

【0018】 前述磨粒，較佳是包含選自由二氧化矽、氧化鋁、二氧化銻、二氧化鈦、二氧化銻、二氧化鍺(Germania)、及此等的改質物所組成之群組中的至少一種。

【0019】 前述氧化金屬溶解劑，較佳是包含有機酸。前述有機酸，較佳是包含選自由甲酸、丙二酸、蘋果酸、酒石酸、檸檬酸、水楊酸、及己二酸所組成之群組中的至少一種。

【0020】 本發明的研磨方法，是使用本發明的研磨液來研磨包含鎢材料之被研磨面。

[發明之功效]

【0021】 若根據本發明，能夠提供一種研磨液及研磨方法，其可維持對鎢材料的充分研磨速度並且抑制對鎢材料的蝕刻。若根據本發明，能夠提供一種研磨液的應用，該應用是對包含鎢材料之被研磨面的研磨。若根據本發明，能夠提供一種研磨液的應用，該應用是對被研磨面的研磨，該被研磨面包含：鎢材料、與選自由障壁材料和絕緣材料所組成之群組中的至少一種。

【圖式簡單說明】

【0022】 第1圖是用以說明一種藉由研磨來形成鎢材料的配線之方法的剖面概略圖。

【實施方式】

【0023】 以下，針對本發明的實施形態進行說明。

【0024】 本說明書中，使用「～」所表示的數值範圍，是表示包含將「～」的前後所記載的數值分別作為最小值及最大值的範圍。於本說明書階段性記載的數值範圍中，某個階段的數值範圍的上限值或下限值，能夠任意地與其他階段的數值範圍的上限值或下限值組合。於本說明書所記載的數值範圍中，其數值範圍的上限值或下限值，亦可置換成實施例所示之值。

【0025】 所謂的「A或B」，可以包含A和B中的任何一方，也可以包含雙方。本說明書所例示的材料，除非另有說明，否則能夠單獨1種或組合2種以上來使用。組成物中的各成分的含量，當組成物中符合各成分的物质為複數存在時，除非另有說明，否則意思就是存在於組成物中的該複數的物質的總量。

【0026】 「層」這個詞語，在以平面圖進行觀察時，不僅是形成於整個面的形狀的結構，還包含了形成於一部分的形狀的結構。「步驟」這個詞語，不只是獨立的步驟，連即使是無法與其他的步驟明確地區別的情況下，只要達成該步驟所期望的作用，則亦包含在本用語中。

【0027】 < 研磨液 >

本實施形態的研磨液，其用以研磨包含鎢材料之被研磨面，其特徵在於：該研磨液含有磨粒、在末端具有陽離子性基團（陽離子性末端基）之聚合物（聚羧酸系聚合物）、氧化劑、氧化金屬溶解劑及水，並且，前述聚合物具有源自不飽和羧酸的結構單元，前述聚合物的重量平均分子量為20000以下，且該研磨液的pH值小於5.0。本實施形態的研磨液，例如是包含鎢材料之金屬膜用研磨液。以下，針對研磨液的含有成分、液狀特性等詳細地進行說明。

【0028】 （磨粒）

從獲得對鎢材料和絕緣材料的充分研磨速度的觀點而言，本實施形態之研磨液含有磨粒。從易於獲得對鎢材

料和絕緣材料的充分研磨速度的觀點而言，磨粒較佳是包含選自由二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈾、二氧化鈦、二氧化鋯、二氧化鍺、及此等的改質物所組成之群組中的至少一種。作為包含二氧化矽之磨粒，可以使用膠體二氧化矽。作為包含氧化鋁之磨粒，可以使用膠體氧化鋁。

【0029】 作為前述改質物，可舉出利用烷基將包含二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈾、二氧化鈦、二氧化鋯、二氧化鍺等之粒子的表面改質而成者等。作為利用烷基將粒子的表面進行改質的方法，雖然沒有特別限制，但可舉出例如使存在於粒子的表面的羥基與具有烷基之烷氧矽烷進行反應的方法。作為具有烷基之烷氧矽烷，雖然沒有特別限制，但可舉出：單甲基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、三甲基單甲氧基矽烷、單乙基三甲氧基矽烷、二乙基二甲氧基矽烷、三乙基單甲氧基矽烷、單甲基三乙氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、三甲基單乙氧基矽烷等。作為反應方法，沒有特別限制，例如，可以在含有粒子與烷氧矽烷之研磨液（室溫的研磨液等）中使其反應，可以為了加速前述反應而加熱。

【0030】 磨粒的平均粒徑，較佳是10nm以上，進一步較佳是20nm以上，更佳是50nm以上。磨粒的平均粒徑，較佳是200nm以下，進一步較佳是100nm以下，更佳是80nm以下。從這些觀點而言，磨粒的平均粒徑，較佳是10～200nm，進一步較佳是20～100nm，更佳是50～80nm。此處所謂的「平均粒徑」，是指磨粒的二次粒徑。

上述粒徑（二次粒徑），例如能夠利用光繞射散射式粒度分佈測定儀來測定。具體而言，例如能夠使用COULTER Electronics公司製造的COULTER N4SD（商品名稱），並在測定溫度：20℃，溶劑折射率：1.333（水），粒子折射率：Unknown（設定），溶劑黏度：1.005cp（水），運轉時間(Run Time)：200秒，雷射入射角：90°，強度(Intensity)（散射強度，相當於濁度）：5E+04～4E+05的範圍來測定，當強度高於4E+05時能夠用水稀釋來進行測定。

【0031】 在前述磨粒之中，從在研磨液中的分散穩定性佳、因CMP而產生的刮痕（研磨傷痕）的產生數較少的觀點而言，較佳是選自由平均粒徑為200nm以下的膠體二氧化矽、及平均粒徑為200nm以下的膠體氧化鋁所組成之群組中的至少一種，進一步較佳是選自由平均粒徑為100nm以下的膠體二氧化矽、及平均粒徑為100nm以下的膠體氧化鋁所組成之群組中的至少一種。

【0032】 磨粒的含量，從易於獲得對鎢材料和絕緣材料的充分研磨速度的觀點而言，以研磨液的總質量作為基準計，較佳是0.01質量%以上，進一步較佳是0.02質量%以上，更佳是0.05質量%以上，特佳是0.1質量%以上，極佳是0.5質量%以上，絕佳是1質量%以上。磨粒的含量，從易於抑制刮痕的產生的觀點而言，以研磨液的總質量作為基準計，較佳是50質量%以下，進一步較佳是30質量%以下，更佳是20質量%以下，特佳是10質量%以

下，極佳是5質量%以下。從這些觀點而言，磨粒的含量，以研磨液的總質量作為基準計，較佳是0.01~50質量%，進一步較佳是0.02~30質量%，更佳是0.05~20質量%，特佳是0.1~20質量%，極佳是0.5~10質量%，絕佳是1~5質量%。

【0033】（聚羧酸系聚合物）

聚羧酸系聚合物，是具有源自不飽和羧酸的結構單元之聚合物，只要重量平均分子量為20000以下，且在末端具有陽離子性基團則沒有特別限制，例如為水溶性。聚羧酸系聚合物會抑制對鎢材料的蝕刻。所謂末端的陽離子性基團，是位在主鏈的末端的陽離子性基團。作為陽離子性基團，可舉出胺基、四級銨基（四級銨鹼）等。

【0034】雖然聚羧酸系聚合物會抑制對鎢材料的蝕刻的理由仍不明確，但認為是由於正電荷的陽離子性末端基會對於在廣泛pH值範圍顯示負的Z電位的鎢材料進行吸附而形成保護膜。亦即，前述聚羧酸系聚合物，顯示出作為鎢材料的保護膜形成劑的良好特性。

【0035】當末端並非陽離子性基團，而是非離子性基團或兩性基團時，無法獲得如此充分的蝕刻抑制功效。

又，前述聚羧酸系聚合物，是具有源自不飽和羧酸的結構單元之陰離子系聚合物。當單獨使用不具有源自不飽和羧酸的結構單元之陽離子系聚合物（聚烯丙基胺等）來取代陰離子系聚合物時，認為陽離子系聚合物，雖然對於鎢材料能顯示出蝕刻抑制功效，但是對於鎢材料和絕緣材

料（氧化矽等）會非常牢固地吸附，而會過度降低對鎢材料和絕緣材料的研磨速度。這樣的對鎢材料和絕緣材料的研磨速度的過度降低，在前述聚羧酸系聚合物中沒有觀察到。

當使用不具有源自不飽和羧酸的結構單元之非離子系聚合物來取代陰離子系聚合物時，也認為聚合物的末端只要是陽離子性基團就會顯示出對鎢材料的蝕刻抑制功效，但與陽離子系聚合物同樣地，對絕緣材料的研磨速度大幅降低，又，還有容易使膠體二氧化矽等的磨粒凝集沉澱的傾向。

【0036】聚羧酸系聚合物，可以是不飽和羧酸的單獨聚合物（均聚物），可以是一個不飽和羧酸與其他不飽和羧酸的共聚物（共聚物），可以是不飽和羧酸與其他單體的共聚物（共聚物）。

【0037】作為聚羧酸系聚合物的合成所使用的單體（不飽和羧酸），只要能夠聚合則沒有特別限制，但例如可舉出：丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、乙烯乙酸、甘菊花酸、2-三氟甲基丙烯酸、伊康酸、富馬酸、馬來酸、檸康酸、中康酸等的不飽和羧酸。在這之中，從容易取得及合成的觀點而言，較佳是丙烯酸和甲基丙烯酸所組成之群組中的至少一種。作為前述不飽和羧酸，能夠使用不具有陽離子性基團的不飽和羧酸。

【0038】作為能與不飽和羧酸共聚的其他單體，可舉出：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、

丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯等的丙烯酸系酯類或甲基丙烯酸系酯類；此等的銨鹽、鹼金屬鹽、烷基胺鹽等的鹽等。當應用的基板為 LSI 用矽基板等時，由於不希望有鹼金屬造成的污染，故較佳是不含鹼金屬的單體（前述銨鹽等）。當基板為玻璃基板等時則不受此限。

【0039】 聚羧酸系聚合物，從易於維持對鎢材料的充分研磨速度並且抑制對鎢材料的蝕刻的觀點而言，較佳是選自由聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、及丙烯酸與甲基丙烯酸的共聚物所組成之群組中的至少一種。

【0040】 聚羧酸系聚合物的末端基，可依聚合起始劑的種類來調整，藉由選擇適當的聚合起始劑能夠將末端作成陽離子性基團。作為用以形成聚羧酸系聚合物的末端基所使用的聚合物合成時的聚合起始劑，從易於維持對鎢材料的充分研磨速度並且抑制對鎢材料的蝕刻的觀點而言，較佳是選自 2,2'-偶氮雙〔2-（2-咪唑啉-2-基）丙烷〕二鹽酸鹽（別名：2,2'-偶氮雙〔2-（2-咪唑啉-2-基）丙烷〕二氫氯化物）、2,2'-偶氮雙〔2-（2-咪唑啉-2-基）丙烷〕二硫酸二水合物（別名：二水合 2,2'-偶氮雙〔2-（2-咪唑啉-2-基）丙烷〕二硫酸鹽）、2,2'-偶氮雙（2-甲基丙脒）二鹽酸鹽（別名：2,2'-偶氮雙（2-甲基丙脒）二氫氯化物）、及 2,2'-偶氮雙〔2-（5-甲基-2-咪唑啉-2-基）丙烷〕二鹽酸鹽（別名：2,2'-

偶氮雙〔2-（5-甲基-2-咪唑啉-2-基）丙烷〕二氫氯化物）所組成之群組中的至少一種。聚羧酸系聚合物，較佳是具有源自前述聚合起始劑的陽離子性基團。

【0041】聚羧酸系聚合物的重量平均分子量的上限為20000以下。若重量平均分子量超過20000，會有對鎢材料的蝕刻抑制能力降低的傾向。當分子量過大時，鎢材料的蝕刻抑制能力降低的現象，能夠像下述來說明。發明人認為，由於聚羧酸系聚合物是藉由陽離子性末端基吸附於鎢材料的表面來保護該表面，若分子量較大，因為以1個末端基來支撐吸附狀態的質量會過大，故無法保持吸附狀態。又認為有以下的可能性，若分子量較大，當與分子量較小的聚合物以同質量比較時，由於末端的數量較少，即使分子量較大的聚合物吸附著，受到保護的面積可能較小。

【0042】聚羧酸系聚合物的重量平均分子量的上限，從易於抑制對鎢材料的蝕刻程度、易於合成程度、控制分子量的容易程度等的觀點而言，較佳是15000以下，從進一步縮短合成時間的觀點而言，進一步較佳是15000以下，更佳是10000以下，特佳是9000以下，極佳是8000以下，絕佳是7500以下，再進一步更佳是7000以下。

【0043】聚羧酸系聚合物的重量平均分子量的下限，較佳是500以上，進一步較佳是1000以上，更佳是2000以上，特佳是3000以上。聚羧酸系聚合物的重量平均分子量藉由在500以上，變得容易控制合成時的分子量。從

這些觀點而言，聚羧酸系聚合物的重量平均分子量較佳是 500 ~ 20000。

【0044】 聚羧酸系聚合物的重量平均分子量，能夠藉由凝膠滲透層析法，並使用標準聚苯乙烯的校正曲線來測定。作為測定條件，例如能夠舉出下述的條件。

【0045】

使用機器：具備差示折射計（日立製作所股份有限公司製造，型號 L-3300）的 HPLC 泵（日立製作所股份有限公司製造，L-7100）

管柱：Shodex Asahipak GF-710HQ（昭和電工股份有限公司製造，商品名）

移動相：50 mM 磷酸氫二鈉水溶液 / 乙腈 = 90 / 10
（V / V）混合液

流量：0.6 mL / min

管柱溫度：25 °C

【0046】 聚羧酸系聚合物的含量，從容易有效地抑制對鎢材料的蝕刻的觀點、及容易控制含量的觀點而言，以研磨液的總質量作為基準計，較佳是 0.001 質量% 以上，進一步較佳是 0.01 質量% 以上，更佳是 0.03 質量% 以上，特佳是 0.05 質量% 以上，極佳是 0.1 質量% 以上。聚羧酸系聚合物的含量，從易於抑制研磨液中的磨粒的凝集的發生的觀點而言，以研磨液的總質量作為基準計，較佳是 20 質量% 以下，進一步較佳是 15 質量% 以下，更佳是 10 質量% 以下，特佳是 5 質量% 以下，極佳是 1 質量% 以下，

絕佳是0.5質量%以下。從這些觀點而言，聚羧酸系聚合物的含量，以研磨液的總質量作為基準計，較佳是0.001～20質量%，進一步較佳是0.001～15質量%，更佳是0.001～10質量%，特佳是0.01～10質量%，極佳是0.01～5質量%，絕佳是0.03～5質量%，再進一步更佳是0.05～1質量%，再更佳是0.1～0.5質量%。

【0047】（氧化劑）

本實施形態之研磨液含有氧化劑（金屬的氧化劑）。作為氧化劑，可舉出：過氧化氫、硝酸、過碘酸鉀、次氯酸、臭氧水、供給鐵離子的化合物（硝酸鐵等）、供給銅離子的化合物、供給銀離子的化合物等，在其中，較佳是過氧化氫。氧化劑可以單獨使用1種類，也可以併用2種類以上。當基板為包含積體電路用元件的矽基板時，由於不希望有鹼金屬、鹼土類金屬、鹵化物等所造成的污染，故較佳是不含非揮發成分的氧化劑。臭氧水因為組成的時間變化很激烈，故較佳是過氧化氫。

【0048】 氧化劑的含量，從易於獲得對鎢材料的良好研磨速度的觀點而言，以研磨液的總質量作為基準計，較佳是0.01質量%以上，進一步較佳是0.02質量%以上，更佳是0.05質量%以上。氧化劑的含量，從易於減少被研磨面的粗糙的觀點而言，以研磨液的總質量作為基準計，較佳是50質量%以下，進一步較佳是30質量%以下，更佳是15質量%以下。從這些觀點而言，氧化劑的含量，以研磨液的總質量作為基準計，較佳是0.01～50質量

%，進一步較佳是0.02～30質量%，更佳是0.05～15質量%。

【0049】（氧化金屬溶解劑）

從促進藉由氧化劑而被氧化的鎢材料的溶解，並提升對鎢材料的研磨速度的觀點而言，本實施形態之研磨液含有氧化金屬溶解劑。作為氧化金屬溶解劑，雖然只要能夠將被氧化的鎢材料溶解於水中，就沒有特別限制，但例如可舉出：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、2-甲基丁酸、正己酸、3,3-二甲基丁酸、2-乙基丁酸、4-甲基戊酸、正庚酸、2-甲基己酸、正辛酸、2-乙基己酸、苯甲酸、乙醇酸、水楊酸、甘油酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、馬來酸、苯二甲酸、蘋果酸、酒石酸、檸檬酸、對甲苯磺酸等的有機酸；前述有機酸的有機酸酯類；前述有機酸的銨鹽；鹽酸、硫酸、硝酸等的無機酸；前述無機酸的銨鹽（過硫酸銨、硝酸銨、氯化銨、鉻酸等）。在此等之中，從易於維持實用的研磨速度，並有效的抑制蝕刻的觀點而言，較佳是有機酸，進一步較佳是選自由甲酸、丙二酸、蘋果酸、酒石酸、檸檬酸、水楊酸、及己二酸所組成之群組中的至少一種。氧化金屬溶解劑，可以單獨使用1種類，也可以併用2種類以上。

【0050】 氧化金屬溶解劑的含量，從易於獲得對鎢材料的良好研磨速度的觀點而言，以研磨液的總質量作為基準計，較佳是0.001質量%以上，進一步較佳是0.002質量%以上，更佳是0.005質量%以上，特佳是0.01質量%以

上，極佳是0.05質量%以上，絕佳是0.1質量%以上，再進一步更佳是0.2質量%以上。氧化金屬溶解劑的含量，從易於抑制對鎢材料的蝕刻並減少被研磨面的粗糙的觀點而言，以研磨液的總質量作為基準計，較佳是20質量%以下，進一步較佳是10質量%以下，更佳是5質量%以下，特佳是3質量%以下，極佳是1質量%以下。從這些觀點而言，氧化金屬溶解劑的含量は，以研磨液的總質量作為基準計，較佳是0.001～20質量%，進一步較佳是0.002～10質量%，更佳是0.005～5質量%，特佳是0.01～5質量%，極佳是0.05～3質量%，絕佳是0.1～1質量%，再進一步更佳是0.2～1質量%。

【0051】（金屬防蝕劑）

本實施形態之研磨液，視需要能夠含有金屬防蝕劑（金屬的防蝕劑）。金屬防蝕劑，能夠使用於當同時研磨鎢材料與鎢材料以外的金屬（例如銅）時用來保護該金屬的表面。作為金屬防蝕劑，例如可舉出：2-巯苯并噻唑；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-羥丙基苯并三唑、2,3-二羧丙基苯并三唑、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、甲苯三唑、萘酚三唑、雙〔（1-苯并三唑基）甲基〕膦酸等的三唑系防蝕劑（具

有三唑骨架的化合物)；嘧啶、1,2,4-三唑并〔1,5-a〕嘧啶、1,3,4,6,7,8-六氫-2H-嘧啶并〔1,2-a〕嘧啶、1,3-二苯基-嘧啶-2,4,6-三酮、1,4,5,6-四氫嘧啶、2,4,5,6-四胺基嘧啶硫酸鹽、2,4,5-三羥基嘧啶、2,4,6-三胺基嘧啶、2,4,6-三氯嘧啶、2,4,6-三甲氧基嘧啶、2,4,6-三苯基嘧啶、2,4-二胺基-6-羥基嘧啶、2,4-二胺基嘧啶、2-乙醯胺嘧啶、2-胺基嘧啶、2-甲基-5,7-二苯基-(1,2,4)三唑并(1,5-a)嘧啶、2-甲基硫基-5,7-二苯基-(1,2,4)三唑并(1,5-a)嘧啶、2-甲基硫基-5,7-二苯基-4,7-二氫-(1,2,4)三唑并(1,5-a)嘧啶、4-胺基吡唑并〔3,4-d〕嘧啶等的嘧啶系防蝕劑(具有嘧啶骨架的化合物)。當配線金屬含銅時，從防蝕作用優異的觀點而言，較佳是使用三唑系防蝕劑。金屬防蝕劑，可以單獨使用1種類，也可以併用2種類以上。

【0052】 金屬防蝕劑的含量，以研磨液的總質量作為基準計，較佳是0.001~10質量%，進一步較佳是0.005~5質量%，更佳是0.01~2質量%。金屬防蝕劑的含量藉由在0.001質量%以上，易於抑制對配線金屬的蝕刻並減少被研磨面的粗糙。金屬防蝕劑的含量藉由在10質量%以下，對配線金屬和障壁材料(例如障壁金屬)的研磨速度有變得良好的傾向。

【0053】 (有機溶劑)

本實施形態之研磨液，當使用有機系材料作為絕緣材料時，從容易獲得對絕緣材料的良好研磨速度的觀點而言，視需要亦能夠包含有機溶劑。作為有機溶劑，雖然沒有特別限制，但較佳是能夠任意與水混合的溶劑。作為有機溶劑，例如可舉出：乙烯碳酸酯、丙烯碳酸酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等的碳酸酯類；丁內酯、丙內酯等的內酯類；乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇等的二醇類；作為二醇類的衍生物，可舉出：乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、二乙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、三乙二醇單甲醚、三丙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、二乙二醇單乙醚、二丙二醇單乙醚、三乙二醇單乙醚、三丙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚、丙二醇單丙醚、二乙二醇單丙醚、二丙二醇單丙醚、三乙二醇單丙醚、三丙二醇單丙醚、乙二醇單丁醚、丙二醇單丁醚、二乙二醇單丁醚、二丙二醇單丁醚、三乙二醇單丁醚、三丙二醇單丁醚等的二醇單醚類；乙二醇二甲醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二丙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、三丙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇二乙醚、二乙二醇二乙醚、二丙二醇二乙醚、三乙二醇二乙醚、三丙二醇二乙醚、乙二醇二丙醚、丙二醇二丙醚、二乙二醇二丙醚、二丙二醇二丙醚、三乙二醇二丙醚、三丙二醇二丙醚、乙二醇二丁醚、丙二醇二丁醚、二乙二醇二丁醚、二丙二醇二丁醚、三乙二醇二丁醚、三丙二醇二丁醚等的二醇二醚類；四氫呋喃、二噁烷、二甲氧基乙烷、

聚環氧乙烷、乙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等的醚類；甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇、正戊醇、正己醇、異丙醇等的醇類；丙酮、甲乙酮等的酮類；其他，苯酚、二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯烷酮、乙酸乙酯、乳酸乙酯、環丁砜。作為有機溶劑，較佳是選自由二醇單醚類、醇類、及碳酸酯類所組成之群組中的至少一種。

【0054】 有機溶劑的含量，以研磨液的總質量作為基準計，較佳是0.1～95質量%，進一步較佳是0.2～50質量%，更佳是0.5～10質量%。有機溶劑的含量藉由在0.1質量%以上，研磨液對基板的濕潤性會變得良好。有機溶劑的含量藉由在95質量%以下，容易減少溶劑的揮發並確保製造流程的安全性。

【0055】 （水）

本實施形態之研磨液含有水。研磨液中的水的含量，可以是除去其他含有成分的含量後研磨液的餘料。

【0056】 （研磨液的pH值）

本實施形態之研磨液的pH值小於5.0。研磨液的pH值與對鎢材料的蝕刻速度有著密切的關係，若pH值在5.0以上，對鎢材料的蝕刻速度會有增加的傾向。研磨液的pH值，從能夠進一步抑制對鎢材料的蝕刻的觀點而言，較佳是4.5以下，進一步較佳是4.0以下，更佳是3.5以下，特佳是3.0以下。研磨液的pH值，從容易抑制研磨裝置的腐蝕的觀點而言，較佳是1.0以上，進一步較佳

是 1.5 以上，更佳是 2.0 以上，特佳是 2.5 以上。從這些觀點而言，研磨液的 pH 值，較佳是 1.0 以上且小於 5.0。研磨液的 pH 值是定義為在液溫 25℃ 中的 pH 值。作為用以調整研磨液的 pH 值的 pH 調整劑，能夠使用酸成分（有機酸、無機酸等）、氨水等。

【0057】 本實施形態之研磨液的 pH 值，能夠利用 pH 值測定儀（例如，堀場製作所股份有限公司製造的商品名：Model（F-51））來測定。例如，使用苯二甲酸鹽 pH 標準液（pH 值：4.01）、中性磷酸鹽 pH 標準液（pH 值：6.86）及硼酸鹽 pH 標準液（pH 值：9.18）作為校正液將 pH 值測定儀進行 3 點校正後，將 pH 值測定儀的電極置入研磨液，經過 2 分鐘以上測定穩定之後的值。此時，校正液和研磨液的液溫設在 25℃。

【0058】 本實施形態之研磨液，可以作為至少包含磨粒、聚羧酸系聚合物、氧化劑、氧化金屬溶解劑的一液式研磨液來保存，可以作為經減少水的含量的研磨液用貯藏液來保存，同樣可以在研磨時以水稀釋來使用。

【0059】 本實施形態之研磨液，能以混合漿液（第 1 液）與添加液（第 2 液）成為前述研磨液的方式將前述研磨液的構成成分作為分開漿液與添加液而成的複數液式（例如二液式）的研磨液組來保存。例如，本實施形態之研磨液，也能夠分開成至少包含磨粒的漿液、及至少包含聚羧酸系聚合物的添加液的二液。藉此，容易避開在大量添加了聚羧酸系聚合物時所產生的磨粒穩定性的問題。漿液，例如

至少包含磨粒與水。添加液，例如至少包含聚羧酸系聚合物、氧化劑、氧化金屬溶解劑及水。分成二液時，在漿液側即使包含聚羧酸系聚合物也不要緊。此時，漿液中的聚羧酸系聚合物的含量，能夠設在不損及磨粒的分散性的範圍。在研磨液組中，當研磨當前或研磨時，漿液和添加液被混合而製作成研磨液。複數液式的研磨液組，可以作為經減少水的含量的漿液用貯藏液和添加液用貯藏液來保存，並且在研磨時以水稀釋來使用。

【0060】 < 研磨方法 >

本實施形態之研磨方法，具備一研磨步驟，其為使用本實施形態之研磨液來研磨包含鎢材料之被研磨面。前述研磨液，可以是藉由以水稀釋研磨液用貯藏液而獲得的研磨液，也可以是混合研磨液組中的漿液和添加液而獲得的研磨液。被研磨面，可以具有至少含有鎢材料的層。作為鎢材料，例如可舉出鎢和鎢化合物。作為鎢化合物，可舉出鎢合金等。

【0061】 在研磨步驟中，例如，能夠將基板的被研磨面抵著研磨平台的研磨布，以從與基板中的被研磨面為相反側之面（基板的背面）對基板施加規定的壓力的狀態，將本實施形態之研磨液供給至基板的被研磨面與研磨布之間，並藉由將基板對研磨平台相對性地移動來研磨被研磨面。在研磨步驟中，能夠研磨包含鎢材料之被研磨材料。被研磨材料，可以是膜狀（被研磨膜），也可以是包含鎢

材料之膜。作為成膜方法，可舉出公知的濺鍍法、電鍍法等。

【0062】 研磨步驟，可以是使用本實施形態之研磨液來研磨被研磨面的步驟，該被研磨面包含：鎢材料、與選自由障壁材料（例如障壁金屬）和絕緣材料所組成之群組中的至少一種。研磨步驟，例如可以是對基板進行研磨的步驟，該基板至少具有：包含鎢材料之層、與選自由障壁層和絕緣層所組成之群組中的至少一種。

【0063】 作為障壁材料，可舉出：鉭、鉭合金、鉭化合物（氧化鉭、氮化鉭等）、鈦、鈦合金、鈦化合物（氧化鈦、氮化鈦等）等。可以使用鎢材料作為障壁材料。作為絕緣材料，可舉出氧化矽、氮化矽等。

【0064】 在研磨步驟中，能夠研磨第1圖所示的被研磨體（基板）10。例如，研磨步驟能以下述的順序具有：第1研磨步驟（粗研磨步驟），其研磨鎢材料3直到暴露出障壁材料2為止；第2研磨步驟（中研磨步驟），其研磨障壁材料2和鎢材料3直到暴露出絕緣材料1為止；及，第3研磨步驟（精研磨步驟），其研磨絕緣材料1、障壁材料2及鎢材料3。

【0065】 對鎢材料的蝕刻速度（有時稱為「鎢的蝕刻速度」），從容易抑制發生配線電阻的增加等的問題的觀點而言，較佳是 5.0 nm/min 以下，進一步較佳是 4.0 nm/min 以下，更佳是 3.5 nm/min 以下。

【0066】對鎢材料的研磨速度(有時稱為「鎢的研磨速度」)，從能夠縮短研磨時間的觀點而言，較佳是 10 nm/min 以上，進一步較佳是 12 nm/min 以上，更佳是 15 nm/min 以上。對鎢材料的研磨速度，從容易獲得更良好的平坦性的觀點而言，較佳是 40 nm/min 以下。從這些觀點而言，對鎢材料的研磨速度，較佳是 $10\sim 40\text{ nm/min}$ ，進一步較佳是 $12\sim 40\text{ nm/min}$ ，更佳是 $15\sim 40\text{ nm/min}$ 。

【0067】對絕緣材料(例如氧化矽)的研磨速度(有時稱為「絕緣材料的研磨速度」)，從能夠縮短研磨時間的觀點、及提升平坦性的觀點而言，較佳是 20 nm/min 以上，進一步較佳是 25 nm/min 以上，更佳是 30 nm/min 以上。對絕緣材料的研磨速度，從容易獲得更良好的平滑性及平坦性的觀點而言，較佳是 100 nm/min 以下。從這些觀點而言，對絕緣材料的研磨速度，較佳是 $20\sim 100\text{ nm/min}$ ，進一步較佳是 $25\sim 100\text{ nm/min}$ ，更佳是 $30\sim 100\text{ nm/min}$ 。

【0068】對鎢材料的研磨速度相對於對絕緣材料(例如氧化矽)的研磨速度之比率(對鎢材料的研磨速度/對絕緣材料的研磨速度。以下亦稱為「研磨速度比」)，較佳是貌似能夠減少配線部比配線部外緣的絕緣材料部還要隆起的「突起」，相反地配線部凹下去的「凹陷」等的段差的研磨速度比。

【0069】 精研磨用研磨液的情況，由於在粗研磨中的對鎢材料的研磨速度大多在對絕緣材料的研磨速度以上，在粗研磨結束的時點（精研磨的開始時點），有產生了凹陷的狀態、或為平坦的狀態的傾向。因此，鎢材料相對於絕緣材料的研磨速度比，從欲使精研磨後的平坦性為良好的觀點而言，較佳是小於1.5，進一步較佳是1.2以下，更佳是1.0以下。

【0070】 鎢材料相對於絕緣材料的研磨速度比，從易於減少突起的觀點而言，較佳是0.2以上，進一步較佳是0.25以上。前述研磨速度比，例如是在研磨具有形成在基板上的鎢材料的膜之空白晶圓（空白基板），與具有形成在基板上的絕緣材料的膜之空白晶圓時的研磨速度比。前述研磨速度比，例如能夠藉由下述方式來評估：分別使具有平坦地形成在基板上的鎢材料的膜之空白晶圓、與具有平坦地形成在基板上的絕緣材料的膜之空白晶圓，以相同的研磨布、相同的旋轉數及相同的負荷來研磨。

【0071】 作為研磨裝置，例如在藉由研磨布進行研磨的情況，能夠使用一般的研磨裝置，其具有：能夠保持要研磨的基板之夾具；連接可變換旋轉數的馬達等且可貼附研磨布的研磨平台。作為研磨布，能夠使用一般的不織布、發泡聚胺酯、多孔氟樹脂等，沒有特別限制。

【0072】 在研磨條件雖然沒有限制，但平台的旋轉速度，較佳是以基板不會飛出去的200rpm以下的低旋轉。具有被研磨面的基板（半導體基板等）朝研磨布抵住的壓

力，較佳是 $1 \sim 300 \text{ kPa}$ ，為了滿足研磨速度的被研磨面內均勻性與圖案的平坦性，進一步較佳是 $5 \sim 300 \text{ kPa}$ 。在研磨的時候，能夠利用泵等對研磨布連續地供給研磨液。此供給量雖然沒有限制，但較佳是研磨布的表面總是被研磨液覆蓋著。

【0073】 為了使研磨布的表面狀態總是在相同的狀態來進行研磨（CMP），較佳是在研磨之前實施研磨布的修整（conditioning）步驟。例如，使用附有鑽石粒子的修整器，利用至少包含水的液體進行研磨布的修整。接下來，在實施了本實施形態之研磨方法之後，較佳是進一步實施基板清洗步驟。將研磨結束後的基板在流水中仔細地清洗後，較佳是使用離心脫水等，甩掉附著在基板上的水滴使之乾燥。又，進一步較佳是實施公知的清洗方法（例如，將市售的清洗液流到基板表面，並且將聚胺酯所做成的刷子一邊旋轉一邊將該刷子以一定的壓力抵住基板來除去基板上的附著物之方法）後使之乾燥。

〔實施例〕

【0074】 以下，藉由實施例來更詳細地說明本發明，但只要在不跳脫本發明的技術思想範圍內，本發明並不限制於這些實施例。

【0075】 < CMP用研磨液的製作 >

（實施例1）

將4 g的蘋果酸溶解在700 g的去離子水後，溶解1 g的在主鏈的末端具有陽離子性基團之聚甲基丙烯酸1（使

用 2,2'-偶氮雙〔2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷〕二鹽酸鹽作為聚合起始劑，使用甲基丙烯酸作為單體而合成的重量平均分子量 7000 的聚甲基丙烯酸)而獲得了水溶液。添加 100 g 的膠體二氧化矽(二氧化矽含量為 20 質量%的水分散液，pH 值：8.1，比重：1.1，黏度：3.5 mPa·s，調配時的二次粒徑為 60 nm)到此水溶液後，添加 100 g 的 30 質量%過氧化氫水。並且，添加適當量的 25 質量%氨水(pH 調整劑)把研磨液的 pH 值調整到 2.5 後，追加剩餘部分的去離子水，製作成總量為 1000 g 的研磨液 1。研磨液中，磨粒的含量為 2 質量%，聚甲基丙烯酸 1 的含量為 0.1 質量%，過氧化氫的含量為 3 質量%，蘋果酸的含量為 0.4 質量%。

【0076】

(實施例 2)

除了使用在主鏈的末端具有陽離子性基團之重量平均分子量 3200 的聚甲基丙烯酸 2 以外其他與實施例 1 同樣地進行，製作成研磨液 2。

【0077】

(實施例 3)

除了使用在主鏈的末端具有陽離子性基團之重量平均分子量 4300 的聚甲基丙烯酸 3 以外其他與實施例 1 同樣地進行，製作成研磨液 3。

【0078】

(實施例 4)

除了使用在主鏈的末端具有陽離子性基團之重量平均分子量 9100 的聚甲基丙烯酸 4 以外其他與實施例 1 同樣地進行，製作成研磨液 4。

【0079】

（實施例 5）

除了使用在主鏈的末端具有陽離子性基團之重量平均分子量 18500 的聚甲基丙烯酸 5 以外其他與實施例 1 同樣地進行，製作成研磨液 5。

【0080】

（實施例 6）

除了使用 10 質量 % 硫酸水溶液取代 25 質量 % 氨水作為 pH 調整劑，將 pH 值調整到 2.0 以外其他與實施例 1 同樣地進行，製作成研磨液 6。

【0081】

（實施例 7）

除了使用 25 質量 % 氨水作為 pH 調整劑，將 pH 值調整到 3.0 以外其他與實施例 1 同樣地進行，製作成研磨液 7。

【0082】

（實施例 8）

除了使用 25 質量 % 氨水作為 pH 調整劑，將 pH 值調整到 4.0 以外其他與實施例 1 同樣地進行，製作成研磨液 8。

【0083】

（實施例 9）

除了使用 25 質量 % 氨水作為 pH 調整劑，將 pH 值調整到 4.5 以外其他與實施例 1 同樣地進行，製作成研磨液 9。

【0084】

（實施例 10）

除了使用 1 g 的在主鏈的末端具有陽離子性基團之聚丙烯酸 1（使用 2,2'-偶氮雙〔2-（5-甲基-2-咪唑啉-2-基）丙烷〕二鹽酸鹽作為聚合起始劑，使用丙烯酸作為單體而合成的重量平均分子量 8500 的聚丙烯酸）取代聚甲基丙烯酸 1 以外其他與實施例 1 同樣地進行，製作成研磨液 10。

【0085】

（實施例 11）

除了使用 1 g 的在主鏈的末端具有陽離子性基團之聚丙烯酸 2（使用 2,2'-偶氮雙〔2-甲基丙脒〕二鹽酸鹽作為聚合起始劑，使用丙烯酸作為單體而合成的重量平均分子量 5200 的聚丙烯酸）取代聚甲基丙烯酸 1 以外其他與實施例 1 同樣地進行，製作成研磨液 11。

【0086】

（比較例 1）

除了不使用聚甲基丙烯酸 1 以外其他與實施例 1 同樣地進行，製作成研磨液 X1。

【0087】

（比較例 2）

除了使用重量平均分子量為 25000 的聚丙烯酸 3 以外其他與實施例 1 同樣地進行，製作成研磨液 X 2。

【0088】

（比較例 3）

除了使用重量平均分子量為 48500 的聚丙烯酸 4 以外其他與實施例 1 同樣地進行，製作成研磨液 X 3。

【0089】

（比較例 4）

除了使用重量平均分子量為 101000 的聚丙烯酸 5 以外其他與實施例 1 同樣地進行，製作成研磨液 X 4。

【0090】

（比較例 5）

除了使用 25 質量 % 氨水作為 pH 調整劑，將 pH 值調整到 5.0 以外其他與實施例 1 同樣地進行，製作成研磨液 X 5。

【0091】

（比較例 6）

除了使用 25 質量 % 氨水作為 pH 調整劑，將 pH 值調整到 6.0 以外其他與實施例 1 同樣地進行，製作成研磨液 X 6。

【0092】

（比較例 7）

除了使用 1 g 的聚磺酸 1（使用 2,2'-偶氮雙〔2-（5-甲基-2-咪唑啉-2-基）丙烷〕二鹽酸鹽作為聚合起始劑，

使用 2 - 丙 烯 醯 胺 - 2 - 甲 基 丙 烷 磺 酸 作 為 單 體 而 合 成 的 重 量 平 均 分 子 量 8 4 0 0 的 聚 磺 酸) 取 代 聚 甲 基 丙 烯 酸 1 以 外 其 他 與 實 施 例 1 同 樣 地 進 行 , 製 作 成 研 磨 液 X 7 。

【 0 0 9 3 】

(比 較 例 8)

除 了 使 用 1 g 的 聚 烯 丙 基 胺 1 (使 用 2 , 2 ' - 偶 氮 雙 [2 - (5 - 甲 基 - 2 - 咪 唑 啉 - 2 - 基) 丙 烷] 二 鹽 酸 鹽 作 為 聚 合 起 始 劑 , 使 用 烯 丙 基 胺 作 為 單 體 而 合 成 的 重 量 平 均 分 子 量 2 5 0 0 0 的 聚 烯 丙 基 胺) 取 代 聚 甲 基 丙 烯 酸 1 以 外 其 他 與 實 施 例 1 同 樣 地 進 行 , 製 作 成 研 磨 液 X 8 。

【 0 0 9 4 】

(比 較 例 9)

除 了 使 用 1 g 的 聚 丙 烯 酸 6 (使 用 偶 氮 二 異 丁 腈 作 為 聚 合 起 始 劑 , 使 用 丙 烯 酸 作 為 單 體 而 合 成 的 重 量 平 均 分 子 量 4 3 0 0 的 聚 丙 烯 酸) 取 代 聚 甲 基 丙 烯 酸 1 以 外 其 他 與 實 施 例 1 同 樣 地 進 行 , 製 作 成 研 磨 液 X 9 。

【 0 0 9 5 】

(比 較 例 1 0)

除 了 使 用 1 g 的 聚 丙 烯 酸 7 (使 用 4 , 4 ' - 偶 氮 雙 (4 - 氰 戊 酸) 作 為 聚 合 起 始 劑 , 使 用 丙 烯 酸 作 為 單 體 而 合 成 的 重 量 平 均 分 子 量 1 6 0 0 0 的 聚 丙 烯 酸) 取 代 聚 甲 基 丙 烯 酸 1 以 外 其 他 與 實 施 例 1 同 樣 地 進 行 , 製 作 成 研 磨 液 X 1 0 。

【 0 0 9 6 】 < p H 值 測 定 >

研 磨 液 的 p H 值 是 依 照 下 述 測 定 條 件 來 測 定 。

測定器：堀場製作所股份有限公司，商品名：Model (F - 5 1)

校正液：苯二甲酸鹽 pH 標準液 (pH 值：4.01) 、
中性磷酸鹽 pH 標準液 (pH 值：6.86) 及硼酸鹽 pH 標準
液 (pH 值：9.18)

測定溫度：25 °C

測定流程：使用校正液進行3點校正後，將電極置入
測定對象並於25 °C 放置2分鐘以上，將已經穩定的 pH 值
作為測定值。

【0097】 < 磨粒的粒徑測定 >

使用 COULTER Electronics 公司製造的
COULTER N4SD (商品名) ，測定研磨液中的磨粒的
平均粒徑 (二次粒徑) 。結果顯示於表 1 。

【0098】 < 鎢蝕刻速度的測定 >

(評估用試驗片)

利用 CVD 法將膜厚 600 nm 的鎢膜形成在直徑 20 cm
的矽基板上成為積層體，並將該積層體切成 2 cm 正方形，
獲得了鎢試驗片。

(蝕刻方法)

首先，將研磨液 100 g 維持在 60 °C 。其次，將前述鎢
試驗片裝在攪拌翼上。將攪拌機的旋轉數設定在
100 min⁻¹ 進行攪拌，並且將前述試驗片浸漬在研磨液中
5 分鐘。

(鎢蝕刻速度的計算方法)

從電阻值換算求出浸漬前後的鎢膜的膜厚差。從膜厚差與浸漬時間計算出蝕刻速度。結果顯示於表2。將 5.0 nm/min 以下當作良好的值。

【0099】 < 研磨速度的測定 >

（評估用試驗片）

利用CVD法將膜厚 600 nm 的鎢膜形成在直徑 20 cm 的矽基板上成為積層體，並將該積層體切成 2 cm 正方形，獲得了鎢試驗片。又，利用CVD法將膜厚 800 nm 的氧化矽膜形成在直徑 20 cm 的矽基板上成為積層體，並將該積層體切成 2 cm 正方形，獲得了氧化矽試驗片。

（研磨方法）

將前述試驗片固定在夾具上，該夾具貼附了研磨裝置（Nano Factor股份有限公司製造，FACT-200）的基板安裝用吸附襯墊。又，在貼附了發泡聚胺酯的研磨布的平台，將被研磨膜置於下方並放上夾具後，以工作負荷（working load）成為 300 g/cm^2 （ 290 kPa ）的方式放上重物。在平台上以 10 mL/min 一邊滴下前述研磨液，一邊將平台旋轉數設定在 80 min^{-1} （rpm），將被研磨膜研磨60秒。

（對鎢的研磨速度的計算方法）

使用薄片電阻測定器（NAPSON股份有限公司製造，RT-80/RG-80）測定在研磨前後的鎢膜的膜厚，從膜厚差計算出研磨速度。結果顯示於表2。將 10 nm/min 以上當作良好。

（對氧化矽的研磨速度的計算方法）

使用膜厚測定裝置RE-3000（SCREEN Holdings 股份有限公司製造）測定在研磨前後的氧化矽膜的膜厚，從膜厚差計算出研磨速度。結果顯示於表2。將20nm/min以上當作良好。

【0100】 [表1]

	研磨液No.	聚合物						研磨液pH	研磨液磨粒粒徑(nm)
		聚合物No.	單體	聚合起始劑	聚合起始劑電荷	重量平均分子量(×1000)	含量(質量%)		
實施例1	研磨液1	聚甲基丙烯酸1	甲基丙烯酸	起始劑A	陽離子	7.0	0.1	2.5	62
實施例2	研磨液2	聚甲基丙烯酸2	甲基丙烯酸	起始劑A	陽離子	3.2	0.1	2.5	62
實施例3	研磨液3	聚甲基丙烯酸3	甲基丙烯酸	起始劑A	陽離子	4.3	0.1	2.5	62
實施例4	研磨液4	聚甲基丙烯酸4	甲基丙烯酸	起始劑A	陽離子	9.1	0.1	2.5	62
實施例5	研磨液5	聚甲基丙烯酸5	甲基丙烯酸	起始劑A	陽離子	18.5	0.1	2.5	63
實施例6	研磨液6	聚甲基丙烯酸1	甲基丙烯酸	起始劑A	陽離子	7.0	0.1	2.0	62
實施例7	研磨液7	聚甲基丙烯酸1	甲基丙烯酸	起始劑A	陽離子	7.0	0.1	3.0	63
實施例8	研磨液8	聚甲基丙烯酸1	甲基丙烯酸	起始劑A	陽離子	7.0	0.1	4.0	64
實施例9	研磨液9	聚甲基丙烯酸1	甲基丙烯酸	起始劑A	陽離子	7.0	0.1	4.5	63
實施例10	研磨液10	聚丙烯酸1	丙烯酸	起始劑A	陽離子	8.5	0.1	2.5	62
實施例11	研磨液11	聚丙烯酸2	丙烯酸	起始劑B	陽離子	5.2	0.1	2.5	62
比較例1	研磨液X1	無	—	—	—	—	—	2.5	62
比較例2	研磨液X2	聚丙烯酸3	丙烯酸	起始劑A	陽離子	25.0	0.1	2.5	62
比較例3	研磨液X3	聚丙烯酸4	丙烯酸	起始劑A	陽離子	48.5	0.1	2.5	62
比較例4	研磨液X4	聚丙烯酸5	丙烯酸	起始劑A	陽離子	101.0	0.1	2.5	62
比較例5	研磨液X5	聚甲基丙烯酸1	甲基丙烯酸	起始劑A	陽離子	7.0	0.1	5.0	62
比較例6	研磨液X6	聚甲基丙烯酸1	甲基丙烯酸	起始劑A	陽離子	7.0	0.1	6.0	62
比較例7	研磨液X7	聚磺酸1	2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸	起始劑A	陽離子	8.4	0.1	2.5	62
比較例8	研磨液X8	聚烯丙基胺1	烯丙基胺	起始劑A	陽離子	25.0	0.1	2.5	62
比較例9	研磨液X9	聚丙烯酸6	丙烯酸	起始劑C	非離子	4.3	0.1	2.5	62
比較例10	研磨液X10	聚丙烯酸7	丙烯酸	起始劑D	陰離子	16.0	0.1	2.5	62

【0101】 [表2]

	鎢 蝕刻速度 (nm/min)	鎢 研磨速度 (nm/min)	氧化矽 研磨速度 (nm/min)
實施例1	1.9	15	53
實施例2	1.0	16	51
實施例3	1.2	17	53
實施例4	1.1	16	55
實施例5	2.6	18	58
實施例6	1.7	16	58
實施例7	1.2	18	55
實施例8	1.3	19	40
實施例9	3.6	21	35
實施例10	1.1	16	54
實施例11	1.4	16	51
比較例1	7.2	14	72
比較例2	6.5	16	58
比較例3	6.2	17	60
比較例4	8.8	17	65
比較例5	10.1	20	30
比較例6	9.7	19	26
比較例7	10.1	17	58
比較例8	1.1	1	7
比較例9	8.9	16	65
比較例10	6.8	16	62

【 0 1 0 2 】

起始劑 A：2,2'-偶氮雙〔2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷〕二鹽酸鹽

起始劑 B：2,2'-偶氮雙〔2-甲基丙脒〕二鹽酸鹽

起始劑 C：偶氮二異丁腈

起始劑 D：4,4'-偶氮雙(4-氰戊酸)

【 0 1 0 3 】 由表2的結果來看，可以確認到在實施例1～11中，能夠維持對鎢和氧化矽的充分研磨速度並且抑制對鎢的蝕刻。在另一方面，可以確認到在比較例1～10

中，鎢蝕刻速度或鎢研磨速度劣於實施例 1 ~ 11；在比較例 8 中，氧化矽的研磨速度也劣於實施例 1 ~ 11。

【0104】 在沒有使用聚羧酸系聚合物的比較例 1，鎢和氧化矽的研磨速度雖然良好，但是鎢蝕刻速度為 7.2 nm/min 而不佳。另一方面，在使用了聚甲基丙烯酸 1 的實施例 1，可知鎢蝕刻速度降低，獲得 1.9 nm/min 的良好蝕刻速度。又，在實施例 1，鎢和氧化矽的研磨速度沒有大幅下降而良好。

【0105】 將聚合物的重量平均分子量在 3200 ~ 18500 的範圍變化的實施例 2、3、4、5，鎢蝕刻速度、鎢研磨速度、及氧化矽研磨速度為良好。另一方面，使用重量平均分子量超過 20000 的聚合物的比較例 2、3、4，鎢蝕刻速度為 6.2 ~ 8.8 nm/min 而不佳。認為原因是由於分子量較大，導致陽離子性末端基的貢獻降低，可知在某種程度小的分子量範圍是必要的。

【0106】 在使研磨液的 pH 值在 2.0 ~ 4.5 的範圍內變化的實施例 6、7、8、9，鎢蝕刻速度、鎢研磨速度、及氧化矽研磨速度為良好。另一方面，在 pH 值為 5.0 以上的比較例 5、6，鎢蝕刻速度為 9.7 ~ 10.1 nm/min 而不佳。認為是因為當 pH 值高到一定程度以上後，鎢材料的腐蝕傾向會變強。

【0107】 在將聚合物合成時的單體從甲基丙烯酸，變更成同樣是不飽和羧酸的丙烯酸的實施例 10，鎢蝕刻速度、鎢研磨速度、及氧化矽研磨速度為良好。另一方面，

在使用了聚磺酸的比較例7，該聚磺酸是將磺酸化合物也就是2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸做為單體使用而得，其沒有獲得充分的對鎢材料的蝕刻的抑制功效。這認為是由於與羧酸比較，磺酸的質子較容易進展解離，與聚丙烯酸比較，因為聚磺酸主鏈的電荷在負電荷側變得較大，故對負電荷也就是鎢材料的吸附力變得太弱。又，在使用了陽離子系聚合物也就是聚烯丙基胺的比較例8，雖然鎢蝕刻速度為 1.1 nm/min 這麼低，但鎢研磨速度為 1 nm/min ，氧化矽研磨速度為 7 nm/min ，研磨速度相對於實施例是大幅降低了。這認為是由於聚烯丙基胺的主鏈因為有著很強的正電荷，而聚烯丙基胺過於牢固地吸附於鎢材料和氧化矽的緣故。

【0108】在聚合物合成時使用了與實施例1不同的陽離子起始劑的實施例11，鎢蝕刻速度、鎢研磨速度、及氧化矽研磨速度為良好。另一方面，在使用了非離子起始劑的比較例9和使用了陰離子起始劑的比較例10，鎢蝕刻速度分別為 8.9 nm/min 和 6.8 nm/min ，沒有獲得充分的蝕刻的抑制功效。這認為是由於對負電荷之鎢材料的吸附能力，比使用了陽離子起始劑的聚合物還要低的多。

【符號說明】

【0109】

- 1 絕緣材料
- 2 障壁材料

3 鎢 材 料
1 0 被 研 磨 體

【生物材料寄存】

【 0 1 1 0 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 1 1 1 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註

記)

無



201840802

【發明摘要】

【中文發明名稱】研磨液及研磨方法

【英文發明名稱】無

【中文】

本發明是一種研磨液，其用以研磨包含鎢材料之被研磨面，其中，該研磨液含有磨粒、在末端具有陽離子性基團之聚合物、氧化劑、氧化金屬溶解劑及水，並且，前述聚合物具有源自不飽和羧酸之結構單元，前述聚合物的重量平均分子量為20000以下，且該研磨液的pH值小於5.0。

【英文】

無

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種研磨液，其用以研磨包含錫材料之被研磨面，其中，該研磨液含有磨粒、在末端具有陽離子性基團之聚合物、氧化劑、氧化金屬溶解劑及水，並且，前述聚合物具有源自不飽和羧酸的結構單元，前述聚合物的重量平均分子量為 20000 以下，且該研磨液的 pH 值小於 5.0。

【第2項】 如請求項 1 所述之研磨液，其中，前述聚合物包含選自由聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、及丙烯酸與甲基丙烯酸的共聚物所組成之群組中的至少一種。

【第3項】 如請求項 1 或 2 所述之研磨液，其中，前述聚合物具有源自聚合起始劑的陽離子性基團來作為前述陽離子性基團，該聚合起始劑是選自由 2,2'-偶氮雙〔2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷〕二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙〔2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷〕二硫酸二水合物、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)二鹽酸鹽、及 2,2'-偶氮雙〔2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷〕二鹽酸鹽所組成之群組中的至少一種。

【第4項】 如請求項 1~3 中任一項所述之研磨液，其中，前述氧化劑包含過氧化氫。

【第5項】 如請求項 1~4 中任一項所述之研磨液，其中，前述磨粒包含選自由二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈾、二氧

化鈦、二氧化鋯、二氧化銻、及此等的改質物所組成之群組中的至少一種。

【第6項】 如請求項 1～5 中任一項所述之研磨液，其中，前述氧化金屬溶解劑包含有機酸。

【第7項】 如請求項 6 所述之研磨液，其中，前述有機酸包含選自由甲酸、丙二酸、蘋果酸、酒石酸、檸檬酸、水楊酸、及己二酸所組成之群組中的至少一種。

【第8項】 一種研磨方法，其使用請求項 1～7 中任一項所述之研磨液來研磨包含鎢材料之被研磨面。

