

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-266077

(P2007-266077A)

(43) 公開日 平成19年10月11日(2007.10.11)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>HO 1 L 21/304 (2006.01)</b>		HO 1 L 21/304	6 2 2 C	
<b>CO 9 K 3/14 (2006.01)</b>		CO 9 K 3/14	5 5 0 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2006-85669 (P2006-85669)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成18年3月27日 (2006.3.27)	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084009 弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663 弁理士 稲田 篤
		(74) 代理人	100093300 弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100114007 弁理士 平山 孝二
		(74) 代理人	100123777 弁理士 市川 さつき

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属用研磨液

(57) 【要約】

【課題】 迅速な化学的機械的研磨速度を有し、ディッシングが少なく平坦性が向上し、銅/タンタル選択性が向上した、LSIの作製を可能とする金属用研磨液を提供する。

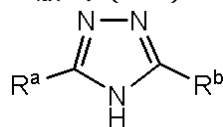
【解決手段】 特定の置換基を有する1, 2, 4-トリアゾール誘導体からなる群より選択された少なくとも1つのヘテロ環誘導体と、酸化剤及び有機酸とを含有する金属用研磨液を用いることにより、銅研磨速度を維持しつつ、ディッシングが少なく平坦性が向上し、銅/タンタル選択性を向上できる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

半導体デバイスの化学的機械的平坦化に使用される金属用研磨液であって、下記一般式 (I) で表される 1, 2, 4 - トリアゾール誘導体を少なくとも 1 種含有することを特徴とした金属用研磨液。

一般式 (I)



式中、 $R^a$  及び  $R^b$  はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、かつ  $R^a$  及び  $R^b$  の少なくとも一方が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、ホスホノ基 ( $-PO_3H_2$ )、カルバモイル基 ( $-CONRR'$ )、カルボンアミド基 ( $-NHCO R''$ )、スルファモイル基 ( $-SO_2NH_2$ )、スルホンアミド基 ( $-NH SO_2 R''$ ) 及び  $-L^a - R^c$  からなる群より選択される置換基を表す。 $L^a$  は、2 価の連結基を表す。 $R^c$  はヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、カルバモイル基 ( $-CONRR'$ )、カルボンアミド基 ( $-NHCO R''$ )、スルファモイル基 ( $-SO_2NH_2$ )、またはスルホンアミド基 ( $-NH SO_2 R''$ ) を表す。 $R$  及び  $R'$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基及びアリール基から選ばれる基を表す。 $R''$  はそれぞれ独立にアルキル基及びアリール基から選ばれる基を表す。

## 【請求項 2】

半導体デバイスの化学的機械的平坦化において、主として銅配線の研磨に用いられることを特徴とする請求項 1 に記載の金属用研磨液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、半導体デバイスの製造に関するものであり、特に半導体デバイスの配線工程における化学的機械的平坦化に使用される金属用研磨液に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

半導体集積回路 (以下 LSI と記す) で代表される半導体デバイスの開発においては、高集積化・高速化のため、配線の微細化と積層化による高密度化・高集積化が求められている。このための技術として、絶縁性薄膜 ( $SiO_2$  など) や配線に用いられる金属薄膜を研磨し、基板の平滑化や配線形成時の余分な金属薄膜の除去を行う化学的機械的研磨 (Chemical Mechanical Polishing、以下 CMP と記す) 等の種々の術が用いられてきている。

CMP の一般的な方法は、円形の研磨定盤 (プラテン) 上に研磨パッドを貼り付け、研磨パッド表面を研磨液で浸して、パッドに基盤 (ウェハ) の表面を押しつけ、その裏面から所定の圧力 (研磨圧力) を加えた状態で、研磨定盤及び基盤の双方を回転させ、発生する機械的摩擦により基盤の表面を平坦化するものである。

CMP に用いる金属用研磨溶液は、一般には砥粒 (例えばアルミナ、シリカ) と酸化剤 (例えば過酸化水素、過硫酸) とを含むものであって、酸化剤によって金属表面を酸化し、その酸化皮膜を砥粒で除去することで研磨していると考えられている。

## 【0003】

しかしながら、このような固体砥粒を含む金属用研磨液を用いて CMP を行うと、研磨傷 (スクラッチ)、研磨面全体が必要以上に研磨される現象 (シニング)、研磨金属面が平面状ではなく、中央のみがより深く研磨されて皿状のくぼみを生ずる現象 (ディッシング)、金属配線間の絶縁体が必要以上に研磨されたうえ、複数の配線金属面表面が皿状の凹部を形成する現象 (エロージョン) などが発生することがある。

このような従来 of 固体砥粒における問題点を解決するために、砥粒を含まず、過酸化水

10

20

30

40

50

素/リンゴ酸/ベンゾトリアゾール/ポリアクリル酸アンモニウムおよび水からなる金属用研磨液が開示されている(例えば、特許文献1参照。)。この方法によれば、半導体基体の凸部の金属膜が選択的にCMPされ、凹部に金属膜が残されて所望の導体パターンが得られるものの、従来の固体砥粒を含むよりもはるかに機械的に柔らかい研磨パッドとの摩擦によってCMPが進むため、十分な研磨速度が得難いという問題点を有している。

#### 【0004】

一方、更なる高性能化を目指し、配線用の金属として、従来汎用のタングステンやアルミニウムに代えて、配線抵抗の低い銅を用いたLSIが開発されるようになった。高密度化を目指す配線の微細化に伴って、銅配線の導電性や電子マイグレート耐性などの向上が必要となり、それに伴って高純度銅に銀などの第3成分を微量添加した銅合金を用いることも検討されはじめてきている。同時に、これらの高精細で高純度の材料を汚染させることなく高生産性を発揮し得る高速金属研磨手段が求められている。

10

#### 【0005】

また、最近では生産性向上のため、LSI製造時のウェハ径を大型化しており、現在は直径200mm以上が汎用されており、300mm以上の大きさでの製造も開始され始めてきた。このような大型化に伴い、ウェハ中心部と周辺部とでの研磨速度の差が大きくなり、面内均一性に対する改善要求が強くなってきている。

銅及び銅合金に対して機械的研磨手段をもたない化学研磨方法としては、溶解作用のみによる化学研磨方法も知られている(例えば、特許文献2参照。)。しかしながら、凸部の金属膜が選択的に化学的機械的に研磨されるCMPに比べ、ディッシングなどの発生による問題が発生しやすく平坦性の確保が課題となっている。

20

#### 【0006】

その他にも研磨面の段差平坦化を目的として、研磨パッドの劣化を抑える化学機械研磨用水系分散体(例えば、特許文献3参照。 )や、ウェハ表面を修正するのに有用なイミノジ酢酸とその塩から選ばれるキレート剤を含有する加工液(例えば、特許文献4参照。 )、 - アミノ酸を含有する化学機械研磨組成物(例えば、特許文献5参照。 )などが提案されている。

これらの技術により、銅配線における研磨性能の向上が見られるが、銅配線のバリア金属としてしばしば用いられるタンタルやその合金類は、銅に比較して硬質であるため、配線近傍の平滑化に際しては、銅/タンタル選択性を有する研磨液の実現が望まれているのが現状である。

30

#### 【0007】

【特許文献1】特開2001-127019公報

【特許文献2】特開昭49-122432号公報

【特許文献3】特開2001-279231公報

【特許文献4】特表2002-538284公報

【特許文献5】特開2003-507894公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

本発明は、LSIの生産性を高めるために、銅金属及び銅合金を原料とする配線のより迅速な研磨を実現するCMPスラリーが求められているという背景に基づいて行なわれたものである。

40

したがって本発明の目的は、迅速な研磨速度を有し、且つ、研磨における銅/タンタル選択性が向上することで、ディッシングが少なく平坦性が向上したLSIの作製を可能とする金属用研磨液を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

上記の金属用研磨液に係る問題点について、本発明者は鋭意検討した結果、下記金属用研磨液を用いることによって問題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った

50

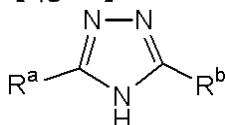
。本発明は下記の通りである。

< 1 > 半導体デバイスの化学的機械的平坦化に使用される金属用研磨液であって、下記一般式 ( I ) で表される 1, 2, 4 - トリアゾール誘導体を少なくとも 1 種含有することを特徴とした金属用研磨液。

【 0 0 1 0 】

一般式 ( I )

【 化 1 】



式中、 $R^a$  及び  $R^b$  はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、かつ  $R^a$  及び  $R^b$  の少なくとも一方が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、ホスホノ基 (  $-PO_3H_2$  )、カルバモイル基 (  $-CONRR'$  )、カルボンアミド基 (  $-NHCO R''$  )、スルファモイル基 (  $-SO_2NH_2$  )、スルホンアミド基 (  $-NH SO_2 R''$  ) 及び  $-L^a - R^c$  からなる群より選択される置換基を表す。 $L^a$  は、2 価の連結基を表す。 $R^c$  はヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、カルバモイル基 (  $-CONRR'$  )、カルボンアミド基 (  $-NHCO R''$  )、スルファモイル基 (  $-SO_2NH_2$  )、またはスルホンアミド基 (  $-NH SO_2 R''$  ) を表す。 $R$  及び  $R'$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基及びアリール基から選ばれる基を表す。 $R''$  はそれぞれ独立にアルキル基及びアリール基から選ばれる基を表す。

< 2 > 半導体デバイスの化学的機械的平坦化において、主として銅配線の研磨に用いられることを特徴とする上記 < 1 > に記載の金属用研磨液。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 1 】

半導体デバイスの製造における化学的機械的研磨に用いる研磨液として、本発明の金属用研磨液を使用することにより、化学的機械的研磨速度が向上し、且つ、研磨における銅 / タantal 選択性が向上し、ディッシングの発生が少なく平坦性が向上した L S I の作製を可能とすることができる。また、このことから、L S I における、コロージョン、スクラッチ、シニング、エロージョンなどの研磨の局部的な不均一に伴う欠陥の発生が低レベルに維持されるという効果をも奏するものである。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 2 】

本発明の金属用研磨液は、上記一般式 ( I ) で表される 1, 2, 4 - トリアゾール誘導体を含むことを特徴とする。

一般式 ( I ) で表される 1, 2, 4 - トリアゾール誘導体は、1, 2, 4 - トリアゾール環の炭素原子上にある特定の置換基を少なくとも 1 個含有する 1, 2, 4 - トリアゾール誘導体 ( 以下、適宜、特定 1, 2, 4 - トリアゾール誘導体ともいう ) である。

【 0 0 1 3 】

本発明の一般式 ( I ) で表される 1, 2, 4 - トリアゾール誘導体は、1, 2, 4 - トリアゾール環を形成する窒素原子上には置換基を有さず、かつ 1, 2, 4 - トリアゾール環の 3 位または 5 位 ( 炭素原子上 ) にスルホ基、アミノ基、ホスホノ基 (  $-PO_3H_2$  )、カルバモイル基 (  $-CONRR'$  )、カルボンアミド基 (  $-NHCO R''$  )、スルファモイル基 (  $-SO_2NH_2$  )、スルホンアミド基 (  $-NH SO_2 R''$  ) または  $-L^a - R^c$  からなる群より選択された置換基を少なくとも一つ含有することを特徴とした 1, 2, 4 - トリアゾール誘導体である。

【 0 0 1 4 】

一般式 ( I ) において、 $R^a$  及び  $R^b$  は水素原子または置換基を表し、 $R^a$  及び  $R^b$  の少なくとも一方が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、ホスホノ基 (  $-PO_3H_2$  )、カルバモイル基 (  $-CONRR'$  )、カルボンアミド基 (  $-NHCO R''$  )、ス

ルファモイル基 ( - S O<sub>2</sub> N H<sub>2</sub> )、スルホンアミド基 ( - N H S O<sub>2</sub> R " ) または - L<sup>a</sup> - R<sup>c</sup> を表す。R 及び R ' はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基及びアリアル基から選ばれる基を表し、より好ましくは水素原子または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。R " はそれぞれ独立にアルキル基及びアリアル基から選ばれる基を表し、より好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。

R<sup>a</sup> 及び R<sup>b</sup> の少なくとも一方が表す置換基として好ましくは、- L<sup>a</sup> - R<sup>c</sup> である。

L<sup>a</sup> で表される 2 価の連結基としては、例えばアルキレン基、- S -、- O -、- N H -、- C O -、およびそれらの組合せが挙げられる。好ましくはアルキレン基であり、より好ましくはメチレン、エチレンである。更に好ましくはメチレンである。

R<sup>c</sup> で表される置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、カルバモイル基 ( - C O N R R ' )、カルボンアミド基 ( - N H C O R " )、スルファモイル基 ( - S O<sub>2</sub> N H<sub>2</sub> )、スルホンアミド基 ( - N H S O<sub>2</sub> R " ) が挙げられる。R 及び R ' はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基及びアリアル基から選ばれる基を表し、より好ましくは水素原子または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。R " はそれぞれ独立にアルキル基及びアリアル基から選ばれる基を表し、より好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。R<sup>c</sup> で表される置換基として好ましくは、ヒドロキシ基、カルボキシ基であり、より好ましくはカルボキシ基である。

10

#### 【 0 0 1 5 】

L<sup>a</sup> が炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基の場合、アルキレン基上に R<sup>c</sup> 以外の置換基を有してもよく、その置換基としては例えば、炭素数 1 ~ 5 程度アルキル基、炭素数 6 ~ 1 2 程度のアリアル基であり、これらはさらに置換基を有していてもよい。さらに有していてもよい置換基として好ましくは、ヒドロキシ基、カルボキシ基である。

20

#### 【 0 0 1 6 】

R<sup>a</sup> または R<sup>b</sup> で表されるその他の置換基としては、例えばハロゲン原子 ( フッ素原子、塩素原子、臭素原子、または沃素原子 )、炭素数 1 ~ 5 程度アルキル基 ( 直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、ビシクロアルキル基のように多環アルキル基であっても、活性メチン基を含んでもよい )、ハロゲン置換アルキル ( トリフルオロメチル等 )、炭素数 2 ~ 6 程度アルケニル基、炭素数 2 ~ 6 程度アルキニル基、炭素数 6 ~ 1 2 程度のアリアル基、ヘテロ環基 ( 置換する位置は問わない )、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、N - ヒドロキシカルバモイル基、N - アシルカルバモイル基、N - スルホニルカルバモイル基、N - カルバモイルカルバモイル基、チオカルバモイル基、N - スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基 ( C a r b o n i m i d o y l 基 )、ホルミル基、アルコキシ基 ( エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む )、アリアルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、( アルコキシもしくはアリアルオキシ ) カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、( アルキル、アリアル、またはヘテロ環 ) アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、チオウレイド基、N - ヒドロキシウレイド基、イミド基、( アルコキシもしくはアリアルオキシ ) カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミ

30

40

#### 【 0 0 1 7 】

50

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

$R^a$  及び  $R^b$  のその他の置換基としては、水素原子または (炭素数 1 ~ 5 の) アルキル基が好ましい。 $R^a$  及び  $R^b$  のその他の置換基として最も好ましくは水素原子である。

【0018】

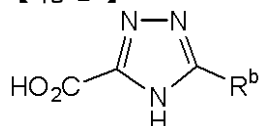
本発明の 1, 2, 4 - トリアゾール誘導体において、好ましくは一般式 (II) または一般式 (III) であり、より好ましくは一般式 (IV) で表される 1, 2, 4 - トリアゾール誘導体である。よりディッシングが少ないからである。

10

【0019】

一般式 (II)

【化2】



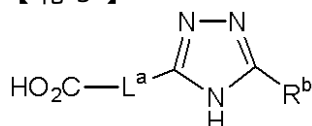
式中、 $R^b$  は一般式 (I) のそれと同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0020】

20

一般式 (III)

【化3】

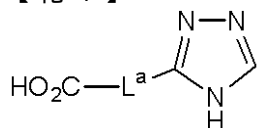


式中、 $L^a$  及び  $R^b$  は一般式 (I) のそれらと同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0021】

一般式 (IV)

【化4】



30

式中、 $L^a$  は一般式 (I) のそれと同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0022】

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

40

50

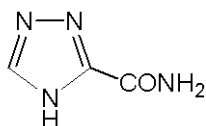
10

20

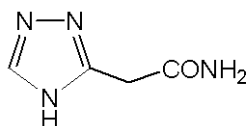
【 0 0 2 3 】

## 【化 5】

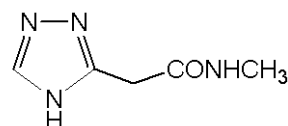
I-1



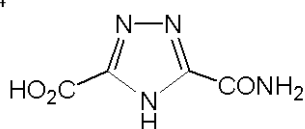
I-2



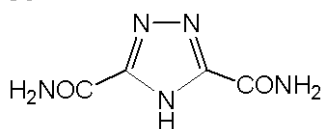
I-3



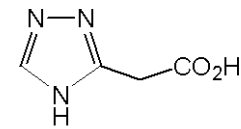
I-4



I-5

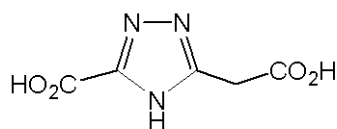


I-6

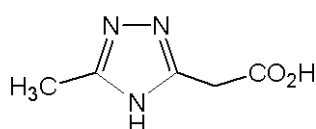


10

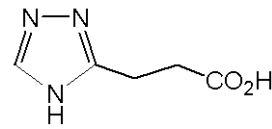
I-7



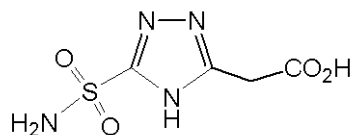
I-8



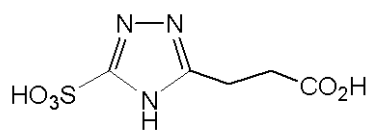
I-9



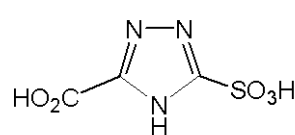
I-10



I-11

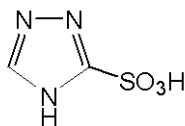


I-12

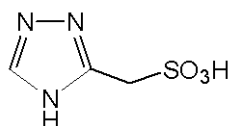


20

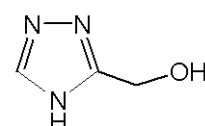
I-13



I-14

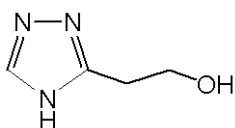


I-15

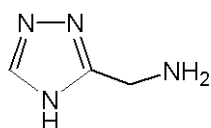


30

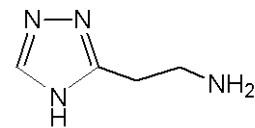
I-16



I-17

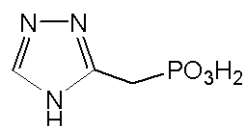


I-18



40

I-17



## 【 0 0 2 4 】

本発明の 1, 2, 4 - トリアゾール誘導体は、Chemistry of Heterocyclic Compounds, 16, 199 (1979)、Chemistry of Heterocyclic Compounds, 5, 121 - 122 (1969)、Journal of Organic Chemistry, 34, 3221, 3227 (1969)、Journal of Organic Chemistry, 31, 265, 272 (1966) を参考にして合成することができる。

## 【 0 0 2 5 】

本発明の金属用研磨液において、特定 1, 2, 4 - トリアゾール誘導体は 1 種のみを用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

本発明の金属用研磨液に含まれる特定 1, 2, 4 - トリアゾール誘導体の添加量は、総

50

量として、研磨に使用する際の金属用研磨液（即ち、水または水溶液で希釈する場合は希釈後の研磨液。以降の「研磨に使用する際の研磨液」も同意である。）の1L中、好ましくは0.00001~1mol、より好ましくは0.0001~0.5mol、更に好ましくは0.0001~0.1molである。

#### 【0026】

本発明の金属用研磨液は、構成成分として前記特定1, 2, 4-トリアゾール誘導体の少なくとも1種と酸化剤と溶媒/分散媒とを含有する他は、その処方に特に制限はなく、本発明の効果を損なわない限りにおいては、公知の金属用研磨液に用いられる化合物を目的に応じて選択して用いることができるが、有機酸（例えばアミノ酸誘導体、カルボン酸誘導体）を含有することが好ましい。

10

一般に金属用研磨液には、酸化剤、不動態膜形成剤、有機酸、砥粒が含まれるが、本発明においては必ずしも砥粒を入れなくてもよい。本発明の金属用研磨液は、さらに他の成分を含有してもよく、好ましい成分としては例えば界面活性剤、水溶性ポリマー、及び各種添加剤を挙げることができる。金属用研磨液には、各成分を2種以上添加してもよい。

#### 【0027】

本発明における「金属用研磨液」は、研磨に使用する際の研磨液（即ち、必要により希釈された研磨液）のみならず、金属用研磨液の濃縮液を含んでいる。濃縮液または濃縮された研磨液とは、研磨に使用する際の研磨液よりも、溶質の濃度が高く調製された研磨液を意味し、研磨に使用する際に、水または水溶液などで希釈して、研磨に使用されるものである。希釈倍率は、一般的には1~20体積倍である。本明細書において「濃縮」及び「濃縮液」とは、使用状態よりも「濃厚」及び「濃厚な液」を意味する慣用表現にしたがって用いており、蒸発などの物理的な濃縮操作を伴う一般的な用語の意味とは異なる用法で用いている。

20

#### 【0028】

なお、金属用研磨液の濃縮液作製時に添加する成分の内、室温での水に対する溶解度が5質量%未満のものの配合量は、濃縮液を5に冷却した際の析出を防止する点で、室温での水に対する溶解度の2倍以内とすることが好ましく、1.5倍以内とすることがより好ましい。

なお、本明細書において「濃縮」及び「濃縮液」とは、使用状態よりも「濃厚」及び「濃厚な液」を意味する慣用表現にしたがって用いており、蒸発などの物理的な濃縮操作を伴う一般的な用語の意味とは異なる用法で用いている。

30

#### 【0029】

以下、本発明の金属研磨液に用いる前記特定1, 2, 4-トリアゾール誘導体以外の構成成分について説明する。

#### 〔酸化剤〕

本発明の金属用研磨液は、研磨対象の金属を酸化できる化合物（酸化剤）を含有する。ただし、酸化剤の分解等を防ぐために、酸化剤を使用直前に添加してもよい。したがって、本明細書では、酸化剤を含まない金属用研磨液予備液も「金属用研磨液」と称する。酸化剤としては、例えば、過酸化水素、過酸化水素、硝酸塩、ヨウ素酸塩、過ヨウ素酸塩、次亜塩素酸塩、亜塩素酸塩、塩素酸塩、過塩素酸塩、過硫酸塩、重クロム酸塩、過マンガン酸塩、オゾン水および銀(II)塩、鉄(III)塩が挙げられる。

40

#### 【0030】

鉄(III)塩としては例えば、硝酸鉄(III)、塩化鉄(III)、硫酸鉄(III)、臭化鉄(III)など無機の鉄(III)塩の他、鉄(III)の有機錯塩が好ましく用いられる。

#### 【0031】

鉄(III)の有機錯塩を用いる場合、鉄(III)錯塩を構成する錯形成化合物としては、例えば、酢酸、クエン酸、シュウ酸、サリチル酸、ジエチルジチオカルバミン酸、コハク酸、酒石酸、グリコール酸、グリシン、アラニン、アスパラギン酸、チオグリコール酸、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、1,2-エタンジチオール、マロン酸、グルタル酸、3-ヒドロキシ酪酸、プロピ

50

オン酸、フタル酸、イソフタル酸、3-ヒドロキシサリチル酸、3,5-ジヒドロキシサリチル酸、没食子酸、安息香酸、マレイン酸などやこれらの塩の他、アミノポリカルボン酸及びその塩が挙げられる。

#### 【0032】

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

10

中でも、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水が好ましい。

#### 【0033】

酸化剤の添加量は、研磨に使用する際の金属用研磨液の1L中、0.003mol~8molとすることが好ましく、0.03mol~6molとすることがより好ましく、0.1mol~4molとすることが特に好ましい。即ち、酸化剤の添加量は、金属の酸化が十分で高いCMP速度を確保する点で0.003mol以上が好ましく、研磨面の荒れ防止の点から8mol以下が好ましい。

20

#### 【0034】

##### 〔有機酸〕

本発明の研磨液には、有機酸を併用することが好ましい。有機酸を添加することにより酸化された銅を溶出できる。ここでいう有機酸とは、金属を酸化するための酸化剤とは構造が異なる化合物であり、前述の酸化剤として機能する酸を包含するものではない。

有機酸としては、以下の群から選ばれたものが適している。ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、およびアミノ酸類(アミノ酸類には、1級、2級、3級のアミノ酸およびアミノポリカルボン酸類が包含され、本発明においては水溶性のものが好ましい。例えばグリシン、L-アラニン、 $\alpha$ -アラニン、L-2-アミノ酪酸、L-ノルバリン、L-バリン、L-ロイシン、L-ノルロイシン、L-イソロイシン、L-アロイソロイシン、L-フェニルアラニン、L-プロリン、サルコシン、L-オルニチン、L-リシン、タウリン、L-セリン、L-トレオニン、L-アロトレオニン、L-ホモセリン、L-チロシン、3,5-ジヨード-L-チロシン、 $\alpha$ -(3,4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、L-チロキシン、4-ヒドロキシ-L-プロリン、L-シスチン、L-メチオニン、L-エチオニン、L-ランチオニン、L-シスタチオニン、L-シスチン、L-シスチン酸、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-L-シスチン、4-アミノ酪酸、L-アスパラギン、L-グルタミン、アザセリン、L-アルギニン、L-カナバニン、L-シトルリン、 $\alpha$ -ヒドロキシ-L-リシン、クレアチン、L-キヌレニン、L-ヒスチジン、1-メチル-L-ヒスチジン、3-メチル-L-ヒスチジン、エルゴチオネイン、L-トリプトファン、アクチノマイシンC1、アパミン、アンギオテンシンI、アンギオテンシンII及びアンチパインが挙げられる。)以下に示す一般式(1)、一般式(2)及びそれらのアンモニウム塩やアルカリ金属塩等が挙げられる。

30

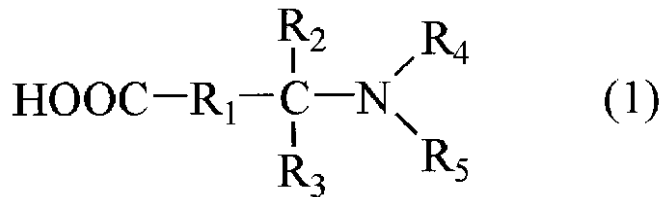
40

50

一般式(1)

【0035】

【化6】



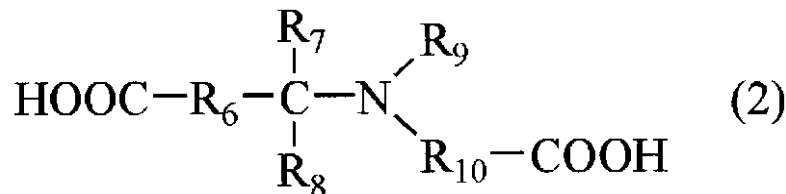
R<sub>1</sub>は、単結合、アルキレン基、又はフェニレン基を表す。R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はアリール基を表す。R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルキル基、又はアシル基を表す。但し、R<sub>1</sub>が単結合のとき、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>の少なくともいずれかは水素原子ではない。

10

一般式(2)

【0036】

【化7】



20

R<sub>6</sub>は単結合、アルキレン基、又はフェニレン基を表す。R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はアリール基を表す。R<sub>9</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、又はアルキル基を表す。R<sub>10</sub>はアルキレン基を表す。但し、R<sub>10</sub>が-CH<sub>2</sub>-のとき、R<sub>6</sub>は単結合ではないか、R<sub>9</sub>が水素原子ではないかの少なくともいずれかである。

【0037】

式(1)におけるR<sub>1</sub>としてのアルキレン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、好ましくは炭素数1~8であり、例えば、メチレン基、エチレン基を挙げることができる。アルキレン基が有していてもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子などを挙げることができる。

30

【0038】

R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>としてのアルキル基は、好ましくは炭素数1~8であり、例えば、メチル基、プロピル基などを挙げることができる。R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>としてのシクロアルキル基は、好ましくは炭素数5~15であり、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基を挙げることができる。R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>としてのアルケニル基は、好ましくは炭素数2~9であり、例えば、ビニル基、プロペニル基、アリル基を挙げることができる。R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>としてのアルキニル基は、好ましくは炭素数2~9であり、例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基を挙げることができる。

40

【0039】

R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>としてのアリール基は、好ましくは炭素数6~15であり、例えばフェニル基を挙げることができる。これらの基におけるアルキレン鎖中には、酸素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を有していてもよい。R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>としての各基が有してもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、芳香環(好ましくは炭素数3~15)、カルボキシル基、アミノ基などを挙げることができる。

【0040】

R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>としてのアルキル基は、好ましくは炭素数1~8であり、例えば、メチル基、エチル基を挙げることができる。アシル基は、好ましくは炭素数2~9であり、例えば

50

、メチルカルボニル基を挙げることができる。R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>としての各基が有してもよい置換基としては、水酸基、アミノ基、ハロゲン原子を挙げることができる。

一般式(1)において、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>のいずれか一方は水素原子でないことが好ましい。

【0041】

また、一般式(1)において、R<sub>1</sub>が単結合、R<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>が水素原子であることが特に好ましい。この場合、R<sub>3</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はアリール基を表すが、特に水素原子、アルキル基が好ましい。R<sub>5</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルキル基、又はアシル基を表すが、特にアルキル基が好ましい。R<sub>3</sub>としてのアルキル基が有してもよい置換基として、水酸基、カルボキシル基又はアミノ基が好ましい。R<sub>5</sub>としてのアルキル基が有してもよい置換基として、水酸基又はアミノ基が好ましい。

10

【0042】

式(2)におけるR<sub>6</sub>及びR<sub>10</sub>としてのアルキレン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、好ましくは炭素数1~8であり、例えば、メチレン基、エチレン基を挙げることができる。アルキレン基及びフェニレン基が有していてもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子などを挙げることができる。

【0043】

R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>としてのアルキル基は、好ましくは炭素数1~8であり、例えば、メチル基、プロピル基などを挙げることができる。R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>としてのシクロアルキル基は、好ましくは炭素数5~15であり、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基を挙げることができる。R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>としてのアルケニル基は、好ましくは炭素数2~9であり、例えば、ビニル基、プロペニル基、アリル基を挙げることができる。R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>としてのアルキニル基は、好ましくは炭素数2~9であり、例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基を挙げることができる。

20

【0044】

R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>としてのアリール基は、好ましくは炭素数6~15であり、例えばフェニル基を挙げることができる。これらの基におけるアルキレン鎖中には、酸素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を有していてもよい。R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>としての各基が有してもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、芳香環(好ましくは炭素数3~15)などを挙げることができる。

30

【0045】

R<sub>9</sub>としてのアルキル基は、好ましくは炭素数1~8であり、例えば、メチル基、エチル基を挙げることができる。R<sub>9</sub>としてのアシル基は、好ましくは炭素数2~9であり、例えば、メチルカルボニル基を挙げることができる。これらの基におけるアルキレン鎖中には、酸素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を有していてもよい。R<sub>9</sub>としての各基が有してもよい置換基としては、水酸基、アミノ基、ハロゲン原子、カルボキシル基を挙げることができる。

一般式(2)において、R<sub>9</sub>は水素原子でないことが好ましい。

【0046】

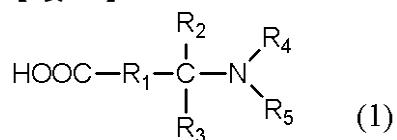
以下に、一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物の具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

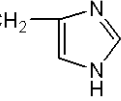
40

【0047】

50

【表 1】



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
A-1	—	—H	—H	—H	—CH <sub>3</sub>
A-2	—	—H	—H	—H	—CH <sub>2</sub> OH
A-3	—	—H	—H	—CH <sub>2</sub> OH	—CH <sub>2</sub> OH
A-4	—	—H	—H	—H	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
A-5	—	—H	—H	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
A-6	—	—H	—CH <sub>3</sub>	—H	—CH <sub>2</sub> OH
A-7	—	—H	—CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
A-8	—	—H	—CH <sub>2</sub> OH	—H	—CH <sub>2</sub> OH
A-9	—	—H	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—CH <sub>2</sub> OH	—CH <sub>2</sub> OH
A-10	—	—H	—Ph	—H	—(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> —H
A-11	—	—H	—CH <sub>2</sub> — 	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
A-12	—	—H	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
A-13	—	—H	—H	—H	—COCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
A-14	—	—H	—CH <sub>2</sub> OH	—H	—COCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
A-15	—	—H	—H	—H	—COCH <sub>3</sub>
A-16	—CH <sub>2</sub> —	—H	—H	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
A-17	—CH <sub>2</sub> —	—H	—H	—H	—CH <sub>2</sub> OH
A-18	—CH <sub>2</sub> —	—H	—H	—H	—COCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
A-19	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	—H	—H	—H	—H
A-20	—	—H	—CH <sub>3</sub>	—H	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
A-21	—	—H	—CH <sub>3</sub>	—H	—CH <sub>2</sub> OH
A-22	—	—H	—CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	—H	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
A-23	—	—H	—CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	—H	—CH <sub>2</sub> OH
A-24	—	—H	—CH <sub>3</sub>	—H	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
A-25	—	—H	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—H	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
A-26	—	—H	—Ph	—H	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
A-27	—	—H	—H	—H	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH

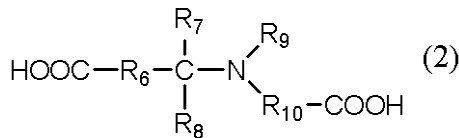
10

20

30

40

【表 2】



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

10

20

## 【0049】

一般式(1)または(2)で表される化合物は、公知の方法により合成できるが、市販のものを用いてもよい。

## 【0050】

特に有機酸としては、一般式(1)および(2)を含むアミノ酸誘導体が実用的なCMP速度を維持しつつ、エッチング速度を効果的に抑制できるという点で好ましい。

## 【0051】

有機酸の添加量は、研磨に使用する際の金属用研磨液の1L中、0.0005~0.5molとすることが好ましく、0.005mol~0.3molとすることがより好ましく、0.01mol~0.3molとすることが特に好ましい。即ち、酸の添加量は、エッチングの抑制の点から0.5mol以下が好ましく、十分な効果を得る上で0.0005mol以上が好ましい。

30

## 【0052】

## 〔無機酸〕

本発明の研磨液は更に無機酸を含有することができる。ここでの酸は、酸化の促進、pH調整、緩衝剤としての作用を有する。無機酸としては、硫酸、硝酸、ホウ酸、リン酸などが挙げられ、無機酸の中ではリン酸が好ましい。

酸の添加量は、研磨に使用する際の金属用研磨液の1L中、0.0005~0.5molとすることが好ましく、0.005mol~0.3molとすることがより好ましく、0.01mol~0.1molとすることが特に好ましい。即ち、酸の添加量は、エッチングの抑制の点から0.5mol以下が好ましく、十分な効果を得る上で0.0005mol以上が好ましい。

40

## 【0053】

## 〔不動態膜形成剤〕

また、本発明における金属用研磨液には、特定の1,2,4-トリアゾール誘導体以外に酸化剤の劣化を抑制し、且つ、金属表面に不動態膜を形成し、研磨速度を制御する不動態膜形成剤としての機能を有する化合物、具体的には、芳香環を有する化合物を併用してもよい。

芳香環を有する化合物とは、ベンゼン環、ナフタレン環などの芳香環を有する、好まし

50

くは分子量20～600の化合物であり、例えば、テトラゾール類及びその誘導体またはアントラニル酸類及びその誘導体、アミノトルイル酸、キナルジン酸、以下のようなアゾール類が挙げられる。

【0054】

芳香環を有する化合物としてのアゾール類は、ベンズイミダゾール-2-チオール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオプロピオン酸、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオブチル酸、2-メルカプトベンゾチアゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2,3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾール、4-メトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-ブトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-オクチルオキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、N-(1,2,3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル)-N-(1,2,4-トリアゾリル-1-メチル)-2-エチルヘキシルアミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾトリアゾリル)メチル]ホスホン酸等が挙げられ、ベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾールブチルエステル、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾールが高いCMP速度と低いエッチング速度を両立する上で好ましい。

10

【0055】

上記の芳香環を有する化合物の添加量は、総量として、研磨に使用する際の金属用研磨液の1L中、0.0001～1.0molが好ましく、より好ましくは0.001～0.5mol、更に好ましくは0.01～0.1molである。

20

すなわち、芳香環を有する化合物の添加量は、酸化剤及びこれらの化合物の劣化(無効化、分解)防止の点から研磨に使用する際の研磨液1L中1.0mol以下が好ましく、十分な効果を得る上で0.0001mol以上が好ましい。

なお、芳香環を有する化合物の添加量よりも少ない添加量で、チオシアン酸塩、チオエーテル類、チオ硫酸塩又はメソイオン化合物を併用してもよい。

【0056】

〔キレート剤〕

本発明の金属用研磨液は、混入する多価金属イオンなどの悪影響を低減させるために、必要に応じてキレート剤(すなわち硬水軟化剤)を含有することが好ましい。

30

キレート剤としては、カルシウムやマグネシウムの沈澱防止剤である汎用の硬水軟化剤やその類縁化合物であり、例えば、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、N,N,N'-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N,N,N',N'-テトラメチレンスルホン酸、トランスシクロヘキサンジアミン四酢酸、1,2-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミンオルトヒドロキシフェニル酢酸、エチレンジアミンジ琥珀酸(SS体)、N-(2-カルボキシラートエチル)-L-アスパラギン酸、-アラニンジ酢酸、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、N,N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N,N'-ジ酢酸、1,2-ジヒドロキシベンゼン-4,6-ジスルホン酸等が挙げられる。

40

【0057】

キレート剤は必要に応じて2種以上併用してもよい。キレート剤の添加量は混入する多価金属イオンなどの金属イオンを封鎖するのに十分な量であればよく、例えば、研磨に使用する際の金属用研磨液の1L中、0.0003mol～0.07molになるように添加する。

【0058】

〔添加剤〕

また、本発明の金属用研磨液には以下の添加剤を用いることが好ましい。アンモニア；

50

ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピレンジアミン等のアルキルアミンや、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム及びキトサン等のアミン；ジチゾン、クプロイン(2,2'-ピキノリン)、ネオクプロイン(2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン)、バソクプロイン(2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン)及びキュペラゾン(ビスシクロヘキサノンオキサリルヒドラゾン)等のイミン；ベンズイミダゾール-2-チオール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオプロピオン酸、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオブチル酸、2-メルカプトベンゾチアゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2,3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾール、4-メトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-ブトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-オクチルオキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、N-(1,2,3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル)-N-(1,2,4-トリアゾリル-1-メチル)-2-エチルヘキシルアミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾトリアゾリル)メチル]ホスホン酸等のアゾール；ノニルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、トリアジンチオール、トリアジンジチオール、トリアジントリチオール等のメルカプタン、その他、アントラニル酸、アミノトルイル酸、キナルジン酸などが挙げられる。これらの中でもキトサン、エチレンジアミンテトラ酢酸、L-トリプトファン、キュペラゾン、トリアジンジチオール、ベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾールブチルエステル、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾールが高いCMP速度と低いエッチング速度を両立する上で好ましい。

10

20

30

40

50

#### 【0059】

これら添加剤の添加量は、研磨に使用する際の金属用研磨液の1L中、0.0001mol~0.5molとすることが好ましく0.001mol~0.2molとすることがより好ましく、0.005mol~0.1molとすることが特に好ましい。即ち、添加剤の添加量は、エッチング抑制の点から0.0001mol以上が好ましく、CMP速度低下防止の点から0.5mol以下が好ましい。

#### 【0060】

〔界面活性剤及び/又は親水性ポリマー〕

本発明の金属用研磨液は、界面活性剤及び/又は親水性ポリマーを含有することが好ましい。界面活性剤と親水性ポリマーは、いずれも被研磨面の接触角を低下させる作用を有して、均一な研磨を促す作用を有する。用いられる界面活性剤及び/又は親水性ポリマーとしては、以下の群から選ばれたものが好適である。

陰イオン界面活性剤として、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩が挙げられ、カルボン酸塩として、石鹼、N-アシルアミノ酸塩、ポリオキシエチレンまたはポリオキシプロピレンアルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチド；スルホン酸塩として、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼン及びアルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、N-アシルスルホン酸塩；硫酸エステル塩として、硫酸化油、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン又はポリオキシプロピレンアルキルアリルエーテル硫酸塩、アルキルアミド硫酸塩；リン酸エステル塩として、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレン又はポリオキシプロピレンアルキルアリルエーテルリン酸塩を挙げることができる。

#### 【0061】

陽イオン界面活性剤として、脂肪族アミン塩、脂肪族4級アンモニウム塩、塩化ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩；両性界面活性剤として、カルボキシベタイン型、アミノカルボン酸塩、イミダゾリニウムベタイン、

レシチン、アルキルアミノオキサイドを挙げることができる。

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

#### 【0062】

さらに、その他の界面活性剤、親水性化合物、親水性ポリマー等としては、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸、3-エトキシプロピオン酸及びアラニンエチルエステル等のエステル；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコールアルケニルエーテル、アルキルポリエチレングリコール、アルキルポリエチレングリコールアルケニルエーテル、アルケニルポリエチレングリコール、アルケニルポリエチレングリコールアルキルエーテル、アルケニルポリエチレングリコールアルケニルエーテル、ポリプロピレングリコールアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールアルケニルエーテル、アルキルポリプロピレングリコールアルケニルエーテル、アルケニルポリプロピレングリコール、アルケニルポリプロピレングリコールアルキルエーテル及びアルケニルポリプロピレングリコールアルケニルエーテル等のエーテル；アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、カードラン及びプルラン等の多糖類；グリシンアンモニウム塩及びグリシンナトリウム塩等のアミノ酸塩；ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ(p-スチレンカルボン酸)、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びその塩；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマー；メチルタウリン酸アンモニウム塩、メチルタウリン酸ナトリウム塩、硫酸メチルナトリウム塩、硫酸エチルアンモニウム塩、硫酸ブチルアンモニウム塩、ビニルスルホン酸ナトリウム塩、1-アリルスルホン酸ナトリウム塩、2-アリルスルホン酸ナトリウム塩、メトキシメチルスルホン酸ナトリウム塩、エトキシメチルスルホン酸アンモニウム塩、3-エトキシプロピルスルホン酸ナトリウム塩、メトキシメチルスルホン酸ナトリウム塩、エトキシメチルスルホン酸アンモニウム塩、3-エトキシプロピルスルホン酸ナトリウム塩及びスルホコハク酸ナトリウム塩等のスルホン酸及びその塩；プロピオンアミド、アクリルアミド、メチル尿素、ニコチンアミド、コハク酸アミド及びスルファニルアミド等のアミド等が挙げられる。

#### 【0063】

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

10

20

30

40

50

## 【0064】

界面活性剤及び/又は親水性ポリマーの添加量は、総量として、研磨に使用する際の金属用研磨液の1L中、0.001~10gとすることが好ましく、0.01~5gとすることがより好ましく0.1~3gとすることが特に好ましい。即ち、界面活性剤及び/又は親水性ポリマーの添加量は、十分な効果を得る上で、0.001g以上が好ましく、CMP速度の低下防止の点から10g以下が好ましい。また、これらの界面活性剤及び/又は親水性ポリマーの重量平均分子量としては、500~100000が好ましく、特に2000~50000が好ましい。

## 【0065】

〔アルカリ剤及び緩衝剤〕

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

## 【0066】

アルカリ剤及び緩衝剤としては、水酸化アンモニウム及びテトラメチルアンモニウムハイドロキサイドなどの有機水酸化アンモニウム、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリスプロパノールアミンなどのようなアルカノールアミン類などの非金属アルカリ剤、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシル塩、N,N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロキシアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。

## 【0067】

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

特に好ましいアルカリ剤として水酸化アンモニウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム及びテトラメチルアンモニウムハイドロキサイドである。

## 【0068】

アルカリ剤及び緩衝剤の添加量としては、pHが好ましい範囲に維持される量であればよく、研磨に使用する際の研磨液の1L中、0.0001mol~1.0molとすることが好ましく、0.003mol~0.5molとすることがより好ましい。

研磨に使用する際の研磨液のpHは2~14が好ましく、3~12がより好ましく、3.5~8が最も好ましい。この範囲において本発明の金属液は特に優れた効果を発揮する。

## 【0069】

本発明においては、研磨面への吸着性や反応性、研磨金属の溶解性、被研磨面の電気化学的性質、化合物官能基の解離状態、液としての安定性などにより、適時化合物種、添加量やpHを設定することが好ましい。

## 【0070】

〔砥粒〕

本発明の金属用研磨液は好ましくは砥粒を含有する。好ましい砥粒としては、例えば、シリカ(沈降シリカ、フュームドシリカ、コロイダルシリカ、合成シリカ)、セリア、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、酸化マンガン、炭化ケイ素、ポリスチレン、ポリアクリル、ポリテレフタレートなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

また、砥粒は平均粒径が5～1000nmが好ましく、特に10～200nmが好ましい。

砥粒の添加量としては、砥粒は、使用する際の金属用研磨液の全質量に対して0.01～20質量%であることが好ましく、0.05～5質量%の範囲であることがより好ましい。研磨速度の向上とウエハ面内の研磨速度のばらつきを低減における十分な効果を得る上で0.01質量%以上が好ましく、CMPによる研磨速度が飽和するため、20質量%以下が好ましい。

#### 【0071】

〔配線金属原材料〕

本発明においては、研磨する対象である半導体が、銅金属及び/又は銅合金からなる配線を持つLSIであることが好ましく、特に銅合金が好ましい。更には、銅合金の中でも銀を含有する銅合金が好ましい。本発明において、金属用研磨液が“主として銅配線の研磨に用いられる”とは、研磨する対象である半導体が、銅金属及び/又は銅合金からなることを意味する。銅合金に含有される銀含量は、40質量%以下が好ましく、特に10質量%以下、さらには1質量%以下が好ましく、0.00001～0.1質量%の範囲である銅合金において最も優れた効果を発揮する。

10

#### 【0072】

〔配線の太さ〕

本発明においては、研磨する対象である半導体が、例えばDRAMデバイス系ではーフピッチで0.15μm以下で特に0.10μm以下、更には0.08μm以下、一方MPUデバイス系では0.12μm以下で特に0.09μm以下、更には0.07μm以下の配線を持つLSIであることが好ましい。これらのLSIに対して、本発明の研磨液は特に優れた効果を発揮する。

20

#### 【0073】

〔バリア金属〕

本発明においては、半導体が銅金属及び/または銅合金からなる配線と層間絶縁膜との間に、銅の拡散を防ぐ為のバリア層を設けることが好ましい。バリア層としては低抵抗の金属材料がよく、特にTiN、TiW、Ta、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>、W、WNが好ましく、中でもTa、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>が特に好ましい。

#### 【0074】

〔研磨方法〕

金属用研磨液は、濃縮液であって使用する際に水を加えて希釈して使用液とする場合、または、各成分が次項に述べる水溶液の形態でこれらを混合し、必要により水を加え希釈して使用液とする場合、あるいは使用液として調製されている場合がある。本発明の金属用研磨液を用いた研磨方法は、いずれの場合にも適用でき、研磨液を研磨定盤上の研磨パッドに供給し、被研磨面と接触させて被研磨面と研磨パッドを相対運動させて研磨する研磨方法である。

30

研磨する装置としては、被研磨面を有する半導体基板等を保持するホルダーと研磨パッドを貼り付けた(回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある)研磨定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨パッドとしては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。研磨条件には制限はないが、研磨定盤の回転速度は基板が飛び出さないように200rpm以下の低回転が好ましい。被研磨面(被研磨膜)を有する半導体基板の研磨パッドへの押しつけ圧力は、5～500g/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、研磨速度のウエハ面内均一性及びパターンの平坦性を満足するためには、12～240g/cm<sup>2</sup>であることがより好ましい。

40

#### 【0075】

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

50

溶液は、次ぎに述べる水溶液と同じである。水溶液は、予め酸化剤、酸、添加剤、界面活性剤のうち少なくとも1つ以上を含有した水で、水溶液中に含有した成分と希釈される金属用研磨液の成分を合計した成分が、金属用研磨液を使用して研磨する際の成分となるようにする。水溶液で希釈して使用する場合は、溶解しにくい成分を水溶液の形で配合することができ、より濃縮した金属用研磨液を調製することができる。

【0076】

濃縮された金属用研磨液に水または水溶液を加え希釈する方法としては、濃縮された金属用研磨液を供給する配管と水または水溶液を供給する配管を途中で合流させて混合し、混合し希釈された金属用研磨液を研磨パッドに供給する方法がある。混合は、圧力を付した状態で狭い通路を通して液同士を衝突混合する方法、配管中にガラス管などの充填物を詰め液体の流れを分流分離、合流させることを繰り返し行う方法、配管中に動力で回転する羽根を設ける方法など通常に行われている方法を採用することができる。

10

【0077】

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

【0078】

濃縮された金属用研磨液を水または水溶液などにより希釈し、研磨する方法としては、金属用研磨液を供給する配管と水または水溶液を供給する配管を独立に設け、それぞれから所定量の液を研磨パッドに供給し、研磨パッドと被研磨面の相対運動で混合しつつ研磨する方法である。または、1つの容器に、所定量の濃縮された金属用研磨液と水または水溶液を入れ混合してから、研磨パッドにその混合した金属用研磨液を供給し、研磨する方法がある。

20

【0079】

本発明の別の研磨方法は、金属用研磨液が含有すべき成分を少なくとも2つの構成成分に分けて、それらを使用する際に、水または水溶液を加え希釈して研磨定盤上の研磨パッドに供給し、被研磨面と接触させて被研磨面と研磨パッドを相対運動させて研磨する方法である。

例えば、酸化剤を1つの構成成分(A)とし、酸、添加剤、界面活性剤及び水を1つの構成成分(B)とし、それらを使用する際に水または水溶液で構成成分(A)と構成成分(B)を希釈して使用する。

30

【0080】

また、溶解度の低い添加剤を2つの構成成分(A)と(B)に分け、酸化剤、添加剤及び界面活性剤を1つの構成成分(A)とし、酸、添加剤、界面活性剤及び水を1つの構成成分(B)とし、それらを使用する際に水または水溶液を加え構成成分(A)と構成成分(B)を希釈して使用する。この例の場合、構成成分(A)と構成成分(B)と水または水溶液をそれぞれ供給する3つの配管が必要であり、希釈混合は、3つの配管を、研磨パッドに供給する1つの配管に結合し、その配管内で混合する方法があり、この場合、2つの配管を結合してから他の1つの配管を結合することも可能である。

なお、ここで、本発明に係る前記特定のヘテロ環誘導体は、2つの構成成分のうち、有機酸とともに、(B)に添加することが溶液経時安定性の観点から好ましい。

40

【0081】

例えば、溶解しにくい添加剤を含む構成成分と他の構成成分を混合し、混合経路を長くして溶解時間を確保してから、さらに水または水溶液の配管を結合する方法である。その他の混合方法は、上記したように直接に3つの配管をそれぞれ研磨パッドに導き、研磨パッドと被研磨面の相対運動により混合する方法、1つの容器に3つの構成成分を混合して、そこから研磨パッドに希釈された金属用研磨液を供給する方法である。上記した研磨方法において、酸化剤を含む1つの構成成分を40以下にし、他の構成成分を室温から100の範囲に加温し、且つ1つの構成成分と他の構成成分または水もしくは水溶液を加え希釈して使用する際に、混合した後に40以下とするようにすることもできる。温度

50

が高いと溶解度が高くなるため、金属用研磨液の溶解度の低い原料の溶解度を上げるために好ましい方法である。

【0082】

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

10

【0083】

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

【0084】

〔パッド〕

研磨用のパッドは、無発泡構造パッドでも発泡構造パッドでもよい。前者はプラスチック板のように硬質の合成樹脂バルク材をパッドに用いるものである。また、後者は更に独立発泡体（乾式発泡系）、連続発泡体（湿式発泡系）、2層複合体（積層系）の3つがあり、特に2層複合体（積層系）が好ましい。発泡は、均一でも不均一でもよい。

20

更に研磨に用いる砥粒（例えば、セリア、シリカ、アルミナ、樹脂など）を含有したものでよい。また、それぞれに硬さは軟質のものと硬質のものとがあり、どちらでもよく、積層系ではそれぞれの層に異なる硬さのものを用いることが好ましい。材質としては不織布、人工皮革、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート等が好ましい。また、研磨面と接触する面には、格子溝／穴／同心溝／らせん状溝などの加工を施してもよい。

【0085】

〔ウエハ〕

本発明の金属用研磨液でCMPを行なう対象ウエハは、径が200mm以上であることが好ましく、特に300mm以上が好ましい。300mm以上である時に顕著に本発明の効果を発揮する。

30

【0086】

本発明におけるより好ましい態様は以下の通りである。

(1) 有機酸として一般式(1)及び一般式(2)で表される化合物群から選ばれる少なくとも1つの化合物と本発明化合物とを併用することを特徴とした金属用研磨液。

(2) 有機酸として一般式(1)及び一般式(2)で表される化合物群から選ばれる少なくとも1つの化合物と本発明化合物とを併用し、かつ本発明化合物を1mmol/L以下添加することを特徴とする金属用研磨液。

40

(3) 有機酸として一般式(1)及び一般式(2)で表される化合物群から選ばれる少なくとも1つの化合物と本発明化合物とを併用し、かつ本発明化合物を0.5mmol/L以下添加することを特徴とする金属用研磨液。

(4) 押さえ圧力75g/cm<sup>2</sup>以下で研磨するための金属用研磨液として、有機酸として一般式(1)及び一般式(2)で表される化合物群から選ばれる少なくとも1つの化合物と本発明化合物とを併用し、かつ本発明化合物を0.5mmol/L以下添加することを特徴とする金属用研磨液。

【実施例】

【0087】

以下、実施例により本発明を説明する。本発明はこれらの実施例により限定されるもの

50

ではない。

< 実施例 1 >

下記に示す処方（金属用研磨液 1）により、研磨液を調製し、実施例 1 の金属用研磨液を得た。この金属用研磨液を、下記の方法により研磨試験を行って評価した。

（金属用研磨液 1）

過酸化水素（酸化剤）	5 g / L	
グリシン（有機酸）	15.0 g / L (0.2 mol / L)	
例示化合物 I - 6（特定 1, 2, 4 - トリアゾール誘導体）	0.2 mmol / L	
コロイダルシリカ（砥粒）	9 g / L	10
純水を加えて全量	1000 mL	
pH（アンモニア水と硫酸で調整）	6.7	

【0088】

（研磨試験）

研磨パッド： IC1400XY - K Groove（ロデール社）

研磨機： LGP - 612（Lapmaster SFT社）

押さえ圧力： 75 g / cm<sup>2</sup>

研磨液供給速度： 200 ml / min

銅ブランケットウエハ： 厚さ 1.4 μm の銅膜を形成したウエハ（200 mm）

タンタルブランケットウエハ： 厚さ 1 μm のタンタル膜を形成したウエハ（200 mm） 20

パターンウエハ： セマテック社製 CMP854 パターンウエハ（200 mm）

研磨パッド / ウエハの回転数： 95 / 120 rpm

定盤温調： 20

【0089】

（評価方法）

研磨速度： 銅またはタンタルブランケットウエハ面上の 49 箇所に対し、金属膜の CMP 前後での膜厚さを電気抵抗値から換算して、平均研磨速度を求めた。

ディッシング： パターンウエハに対し、非配線部の銅が完全に研磨されるまでの時間に加えて、該時間の 50% に相当する時間研磨し、ラインアンドスペース部（ライン 100 μm、スペース 100 μm）のディッシングを触針式段差計で測定した。 30

上記研磨液を用いて CMP を行って得られた研磨速度、ディッシング及び銅とタンタルの研磨速度比を下記表 1 に示した。

【0090】

< 実施例 2 ~ 3 及び比較例 1 ~ 3 >

実施例 1 における金属用研磨液 1 の処方において、特定 1, 2, 4 - トリアゾール誘導体である例示化合物 I - 6 及び有機酸であるグリシンを、それぞれ表 3 に記載の化合物とした他は、実施例 1 と同様にして実施例 2 ~ 3 及び比較例 1 ~ 3 の金属用研磨液を調製し、実施例 1 と同様に研磨試験を行った。結果を下記表 3 に併記する。

【0091】

【表 3】

	特定ヘテロ環誘導体 又は比較ヘテロ環	有機酸	銅研磨速度 (nm/min)	ディッ シング (nm)	研磨速度比 (銅／タンタ ル比)
実施例 1	例示化合物I-6	グリシン	4 5 0	1 2 0	2 9 0
実施例 2	例示化合物I-6	ピシン	4 1 0	8 0	3 2 0
実施例 3	例示化合物I-12	グリシン	4 4 0	1 4 0	2 8 0
比較例 1	ベンゾトリアゾール	グリシン	3 1 0	1 0 0	1 2 0
比較例 2	ベンゾトリアゾール	ピシン	2 9 0	8 0	2 0 0
比較例 3	1,2,4-トリアゾール	グリシン	4 4 0	1 8 0	2 2 0

10

## 【 0 0 9 2 】

表 3 に示されるように、本発明の特定 1, 2, 4 - トリアゾール誘導体を含有する本発明の金属用研磨液は、ベンゾトリアゾールや無置換の 1, 2, 4 - トリアゾールなどの、本発明の範囲外のヘテロ環誘導体を含有する研磨液に対して、研磨速度及びディッシングに優れた結果を示した。特に研磨速度において高い効果を示した。また、本発明の研磨液はいずれも比較の研磨液に対して銅とタンタルの研磨選択比が高かった。

## フロントページの続き

- (72)発明者 稲葉 正  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 松野 孝洋  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内