

(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2006-100538

(P2006-100538A)

(43) 公開日 平成18年4月13日(2006.4.13)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 L 21/304 (2006.01)		H O 1 L 21/304	6 2 2 D	3 C O 5 8
B 2 4 B 37/00 (2006.01)		B 2 4 B 37/00	H	
C O 9 K 3/14 (2006.01)		C O 9 K 3/14	5 5 O D	
C O 9 K 13/00 (2006.01)		C O 9 K 3/14	5 5 O Z	
		C O 9 K 13/00		
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 26 頁)				

(21) 出願番号	特願2004-284257 (P2004-284257)	(71) 出願人	000005201
(22) 出願日	平成16年9月29日 (2004.9.29)		富士写真フイルム株式会社
			神奈川県南足柄市中沼2 1 0番地
		(74) 代理人	100105647
			弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474
			弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589
			弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107
			弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100090343
			弁理士 濱田 百合子
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 研磨用組成物及びそれを用いた研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 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好適な、迅速なCMP速度を有し、ディッシングの発生が少ないとともに、スクラッチの発生も少ない、化学的機械的研磨を可能とする研磨用組成物及びそれを用いた研磨方法を提供する。

【解決手段】 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から選ばれる少なくとも1種類の化合物、会合型研磨粒子、及び酸化剤を含有することを特徴とする研磨用組成物及びそれを用いた研磨方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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から選ばれる少なくとも 1 種類の化合物、会合型研磨粒子、及び酸化剤を含有することを特徴とする研磨用組成物。

【請求項 2】

該会合型研磨粒子の割合が、全研磨粒子に対して 10 体積%以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の研磨用組成物。

【請求項 3】

該会合型研磨粒子の長軸方向の平均径が 10～300 nm の範囲であり、かつ会合度が 1 より大きく 10 以下範囲であることを特徴とした請求項 1 又は 2 に記載の研磨用組成物。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかに記載の研磨用組成物を、被研磨面と接触させ、被研磨面と研磨面を相対運動させて研磨することを特徴とする化学的機械的研磨方法。

【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研磨用組成物およびそれを用いた研磨方法に関する。

【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、近年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。このための技術に化学的機械的研磨（以下 CMP と記す）が用いられてきているが、これは絶縁性薄膜（SiO₂ など）や配線に用いられる金属薄膜の研磨に用いられ、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方法であり、例えば特許文献 1 に開示されている。

【0003】

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）と酸化剤（例えば過酸化水素）とが含まれる。基本的なメカニズムは、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していると考えられており、例えば非特許文献 1 に記述されている。

しかしながら、このような固体砥粒を含む研磨用組成物を用いて CMP を行くと、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）、研磨金属面が皿上にたわむ現象（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、配線金属面が皿上にたわむ現象（エロージョン）などが発生することがある。

また、研磨後に、半導体面に残留する研磨液を除去するために通常行なわれる洗浄工程において、固体砥粒を含有する研磨液を用いることによって、その洗浄工程が複雑となり、さらにその洗浄後の液（廃液）を処理するには固体砥粒を沈降分離する必要があるなどコスト面での問題点が存在する。

【0004】

これらを解決するひとつの手段として、例えば、砥粒を含まない研磨液とドライエッチングとの組み合わせによる金属表面研磨方法が非特許文献 2 に開示されており、また特許文献 2 には、過酸化水素／リンゴ酸／ベンゾトリアゾール／ポリアクリル酸アンモニウムおよび水からなる研磨用組成物が開示されている。これらの方法によれば、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。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、スクラッチの発生は軽減されている。

【0005】

一方、配線用の金属としては従来からタングステンおよびアルミニウムがインターコネクト構造体に汎用されてきた。例えば特許文献3及び特許文献4にタングステンやアルミニウムを研磨する研磨液及びその方法が記載されている。しかしながら更なる高性能化を目指し、これらの金属より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。この銅を配線する方法としては、例えば、特許文献5に記載されている、ダマシン法が知られている。また、コンタクトホールと配線用溝とを同時に層間絶縁膜に形成し、両者に金属を埋め込むデュアルダマシン法が広く用いられるようになってきた。この銅配線用のターゲット材には、ファイブナイン以上の高純度銅ターゲットが出荷されてきた。しかしながら、近年は更なる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特性などの向上が必要となり、それに伴って高純度銅に第3成分を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。これら銅配線は、従来のアルミニウム配線に比べスクラッチと呼ばれる傷の発生が生じやすく、一方で延性があるため研磨速度があがらない問題がある。

10

【0006】

また、最近では生産性向上のため、LSI製造時のウェハー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、ウェハー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。

【0007】

20

特許文献6～8は、研磨速度の向上、スクラッチ抑制など点から、被覆層を有する研磨粒子を開示している。

【0008】

【特許文献1】米国特許4944836号公報

【特許文献2】特開2001-127019号公報

【特許文献3】特開平11-349926号公報

【特許文献4】特開平9-22887号公報

【特許文献5】特開平2-278822号公報

【特許文献6】特許第3509188号

【特許文献7】特開平8-8218号公報

30

【特許文献8】特開2001-226666号公報

【非特許文献1】ジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌 (Journal of Electrochemical Society)、1991年、第138巻、第11号、3460～3464頁

【非特許文献2】ジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌 (Journal of Electrochemical Society)、2000年、第147巻、第10号、3907～3913頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、LSIの生産性を高めるためにより迅速なCMPを進めるにおいては、このような銅金属及び銅合金を原料とする配線の、その研磨速度を上げることが求められているという前記した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CMP速度を有し、ディッシングの発生が少ないとともに、スクラッチの発生も少ない、化学的機械的研磨を可能とする研磨用組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記の研磨用組成物に係る問題点について、本発明者は鋭意検討した結果、下記研磨用組成物を用いることによって問題を解決できることを見出して課題を達成するに至った。すなわち、本発明は、下記の通りである。

【0011】

50

(1) 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から選ばれる少なくとも1種類の化合物、会合型研磨粒子、及び酸化剤を含有することを特徴とする研磨用組成物。

(2) 該会合型研磨粒子の割合が、全研磨粒子に対して10体積%以上であることを特徴とする上記(1)に記載の研磨用組成物。

(3) 該会合型研磨粒子の長軸方向の平均径が10~300nmの範囲であり、かつ会合度が1より大きく10以下の範囲であることを特徴とした上記(1)又は(2)に記載の研磨用組成物。

(4) 上記(1)~(3)のいずれかに記載の研磨用組成物を、被研磨面と接触させ、被研磨面と研磨面を相対運動させて研磨することを特徴とする化学的機械的研磨方法。

10

【0012】

上記課題を解決するために、発明者らは、会合型研磨粒子と、テトラゾール類とその誘導体またはアントラニル酸類およびその誘導体から選ばれる一種類以上の化合物とを含有した研磨組成物を採用することが有効であることを見出した。

相対的に高い会合度の研磨粒子は、相対的に低い会合度の研磨粒子や一次粒子に比較して高い研磨速度を有しているだけではなく、特に高圧側の研磨時により高い研磨速度を有している。この特徴によって被研磨面上の凸部のような加圧力が高くなる部位を相対的に速く除去しながら金属配線層の凹凸による段差を早く解消し、余分な金属配線層も効率的に除去するため、スループットも高い。しかしながら、会合型粒子はその相対的に高い研磨力を持つことから、被研磨面へのスクラッチによるダメージを発生させてしまう問題を持っていた。

20

【0013】

本発明では、高平坦化能力およびディッシング抑止能を持つ上記の会合型研磨粒子と、少なくとも一種類以上の前記テトラゾール類およびその誘導体またはアントラニル酸類およびその誘導体を含有する研磨液を該CMPに使用することによって、高研磨力と良好なディッシング抑止能を維持しつつ、スクラッチに対して耐性のある被研磨面を作成することができることを見出したものである。

【0014】

本発明の研磨液においては、テトラゾール類やその誘導体またはアントラニル酸類およびその誘導体は金属配線部やバリヤ層表面と吸着あるいは結合して保護層を作り、研磨粒子や研磨層等が引き起こすスクラッチに対して有効的に保護していると思われる。

30

このようにして、会合型粒子による高研磨力および高平坦化能力を維持しつつ、耐スクラッチ性能に優れた研磨液を開発するに至った。

【0015】

ディッシングは凹部への研磨作用が高いほど大きくなるため、凹部に対しては研磨作用が低いことが望まれる。

即ち、基板上の余分な金属配線がCMPによって除去される際に、過研磨によってバリヤ層より低くなる配線部分には、低会合型の研磨粒子や一次粒子はその相対的に高い自由度によって研磨作用を与え易いと考えられ、一方、高会合型の研磨粒子はその形状によって研磨作用を与え難く、良好な性能を有すると考えられる。

40

【発明の効果】

【0016】

本発明の研磨用組成物により、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、ウエハー面内均一性を確保し、コロージョン、シニング、エロージョンなどの研磨の局所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ともに、迅速なCMP速度を有し、ディッシングが抑制されるとともに、スクラッチの発生も少ないCMPにより、LSIの作製を可能とすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明の具体的態様について説明する。

50

【0018】

本発明の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の研磨用組成物は、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から選ばれる少なくとも1種類の化合物、会合型研磨粒子、及び酸化剤を含有する。

【0019】

本発明の研磨用組成物は、通常水溶液である。

また、有機酸及びアミノ酸から選ばれる少なくとも一つを含有することも好ましい。

本発明の研磨用組成物は、さらに他の成分を含有してもよく、好ましい成分として、界面活性剤、水溶性ポリマー、及び添加剤を挙げることができる。

研磨用組成物が含有する各成分は1種でも2種以上併用してもよい。

10

【0020】

本発明において「研磨用組成物」とは、研磨に使用する際の研磨液（即ち、必要により希釈された研磨液）のみならず、濃縮液としての研磨液をも包含する意である。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。

【0021】

以下、各構成成分について説明する。

（会合型研磨粒子）

本発明の研磨用組成物が含有する会合型研磨粒子とは、もともと別々の粒界を持っていた粒子同士が化学結合により空間では1つの粒子として運動するようになった粒子であり、繭型コロイダルシリカ粒子（例えば、特開平11-60232号公報に記載）が挙げられる。

【0022】

会合度とは、粒子径／一次粒子径として算出することができる。

【0023】

会合型研磨粒子の調製方法としては、たとえば、以下の方法が挙げられる。

30

アルコキシシランの加水分解によりコロイダルシリカを成長させる際に、本文に記載されている原料の滴下速度によって会合度を変化させる以外には、加水分解において、最初pH2～4、最後pH9～10とすることにより会合型粒子を生成することができる。pHが酸領域になっている時間が長いほど高会合型粒子が形成される。

【0024】

後述するような他の研磨粒子を併用してもよいが、ディッシング抑止性能及び研磨速度向上の点から、研磨液に含まれる全粒子に対する前記会合型研磨粒子の占める割合は10体積%以上が好ましく、40体積%以上がより好ましい。

【0025】

また、被研磨面にスクラッチの発生防止の点から、会合型研磨粒子の長軸方向の粒子径が300nm以下が好ましく、10～300nmがより好ましい。また、会合型研磨粒子の長軸方向の粒子径は、短軸方向の粒子径の5倍以内であることが好ましい。

40

更に、会合度の分布幅を揃え、スクラッチの発生を防止する点から、会合度は1より大きく10以下の範囲が好ましく、1.2～10の範囲がより好ましく、1.2～4の範囲が更に好ましい。

【0026】

本発明の会合型研磨粒子とともに併用してもよい他の研磨粒子としては、一般的に使用されている砥粒を挙げることができ、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、炭化ケイ素、ポリスチレン、ポリアクリル、ポリテフタレートなど

50

が挙げられる。砥粒は平均粒径が 5 ～ 1 0 0 0 n m が好ましく、特には 1 0 ～ 2 0 0 n m が好ましい。

【 0 0 2 7 】

本発明の研磨粒子及び他の研磨粒子を含む研磨粒子の総量は、使用する際の研磨用組成物の全質量に対して 0 . 0 1 ～ 2 0 質量 % であることが好ましく、 0 . 0 5 ～ 5 質量 % の範囲であることがより好ましい。研磨速度について十分な効果を得る上で 0 . 0 1 質量 % 以上が好ましく、 C M P による研磨速度が飽和するため、 2 0 質量 % 以下が好ましい。

【 0 0 2 8 】

(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)

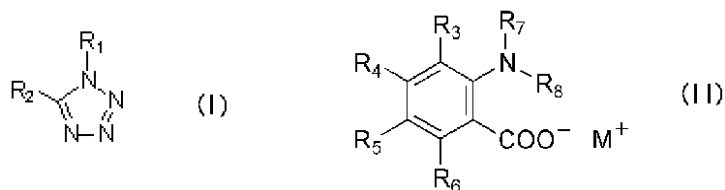
また、研磨用組成物は、テトラゾール類及びその誘導体またはアントラニル酸類及びその誘導体から選ばれる少なくとも 1 種類の化合物を含有する。 10

【 0 0 2 9 】

テトラゾール類及びその誘導体としては、式 (I) で表される化合物が好ましく、アントラニル酸類及びその誘導体としては、式 (I I) で表される化合物が好ましい。

【 0 0 3 0 】

【 化 1 】



20

【 0 0 3 1 】

式 (I) 中、 R_1 及び R_2 は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。 R_1 及び R_2 はお互いに結合して環を形成してもよい。なお、 R_1 及び R_2 が同時に水素原子の場合、一般式 (I) で表される化合物は、その互変異性体でもよい。

式 (I I) 中、 $R_3 \sim R_8$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。 $R_3 \sim R_6$ のうちの隣り合った二つはお互いに結合して環を形成してもよい。 M^+ は陽イオンを表す。

【 0 0 3 2 】

本明細書に於ける基 (原子団) の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基 (無置換アルキル基) のみならず、置換基を有するアルキル基 (置換アルキル基) をも包含するものである。 30

【 0 0 3 3 】

式 (I) における R_1 及び R_2 としての置換基は、特に限定されないが、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 0 3 4 】

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)、アルキル基 (直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、ビシクロアルキル基のように多環アルキル基であっても、活性メチン基を含んでもよい)、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基 (置換する位置は問わない)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基 (置換基を有するカルバモイル基としては、例えば、N-ヒドロキシカルバモイル基、N-アシルカルバモイル基、N-スルホニルカルバモイル基、N-カルバモイルカルバモイル基、チオカルバモイル基、N-スルファモイルカルバモイル基)、カルバゾイル基、カルボキシ基またはその塩、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基 (C a r b o n i m i d o y l 基)、ホルミル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基 (エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、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ールオキシ) 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、 40 50

【0035】

アミノ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、N-ヒドロキシウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）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、オキサモイルアミノ基、N-（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、N-アシルウレイド基、N-アシルスルファモイルアミノ基、ヒドロキシアミノ基、ニトロ基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基）、イソシアノ基、イミノ基、メルカプト基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）ジチオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基（置換基を有するスルファモイル基としては、例えばN-アシルスルファモイル基、N-スルホニルスルファモイル基）またはその塩、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基等が挙げられる。

10

【0036】

なお、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、電子求引性基とは、例えば、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリー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（Carbonimido y l 基）を意味する。2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。また塩とは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などの陽イオンや、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどの有機の陽イオンを意味する。

20

【0037】

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

30

【0038】

（アルコキシもしくはアリールオキシ）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、オキサモイルアミノ基、N-（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、N-アシルウレイド基、N-アシルスルファモイルアミノ基、ヒドロキシアミノ基、ニトロ基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基）、イソシアノ基、イミノ基、メルカプト基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）ジチオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、N-アシルスルファモイル基、N-スルホニルスルファモイル基またはその塩、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基等が挙げられる。なおここで活性メチン基とは2つの電子求

40

50

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

【0039】

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

【0040】

R₁ 及び R₂ が結合して、式 (I) における -C-N- 結合とともに、形成する環としては、単環であっても多環であってもよく、好ましくは 5～6 員環の単環、または 5～6 員環から構成される多環である。

10

【0041】

上記置換基は、さらに上記置換基で置換されていてもよい。

【0042】

一般式 (I) で表される化合物の分子量は、好ましくは 20～600、より好ましくは 40～400 である。

【0043】

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

20

【0044】

【化 3】

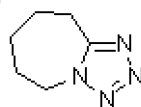
I-1



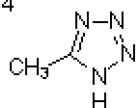
I-2



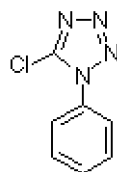
I-3



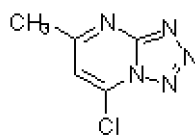
I-4



I-5

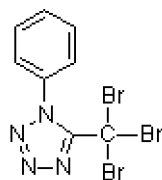


I-6

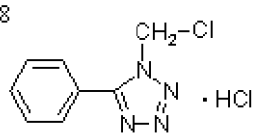


10

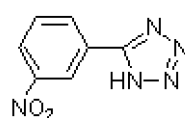
I-7



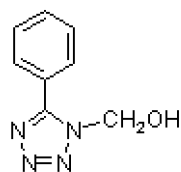
I-8



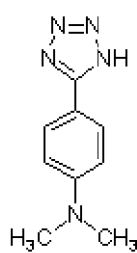
I-9



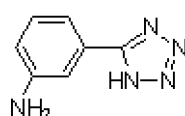
I-10



I-11

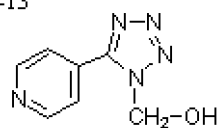


I-12

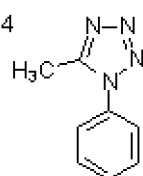


20

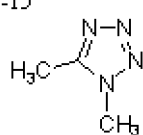
I-13



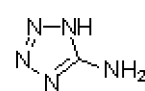
I-14



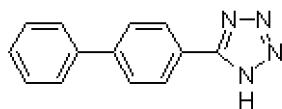
I-15



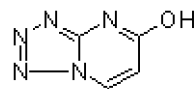
I-16



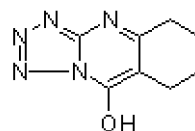
I-17



I-18



I-19

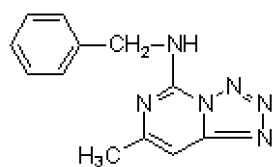


30

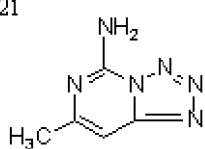
【 0 0 4 5 】

【化 4】

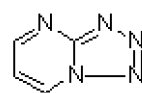
I-20



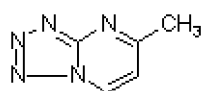
I-21



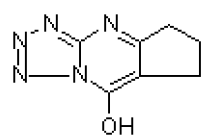
I-22



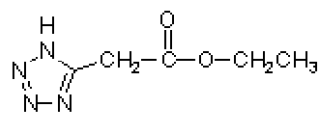
I-23



I-24

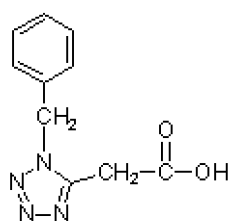


I-25

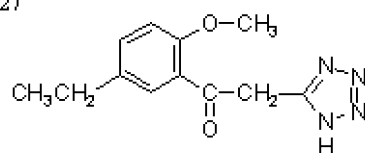


10

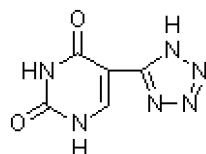
I-26



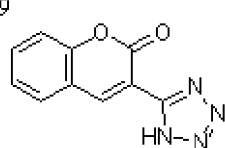
I-27



I-28

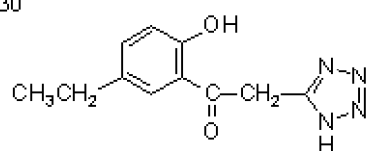


I-29

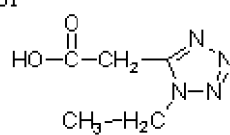


20

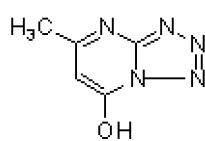
I-30



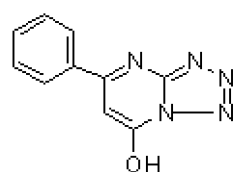
I-31



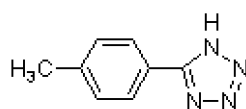
I-32



I-33



I-34

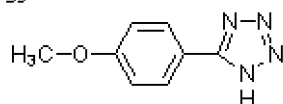


30

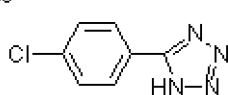
【 0 0 4 6 】

【化 5】

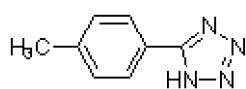
I-35



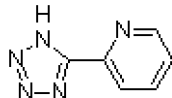
I-36



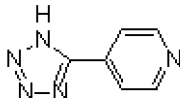
I-37



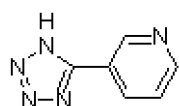
I-38



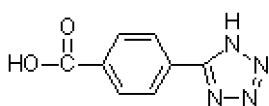
I-39



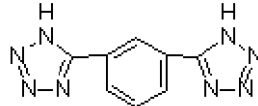
I-40



I-41

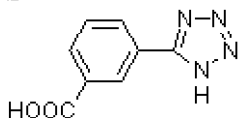


I-42

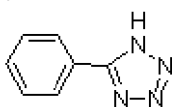


10

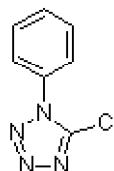
I-43



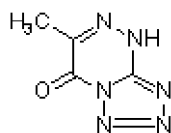
I-44



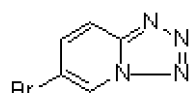
I-45



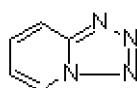
I-46



I-47

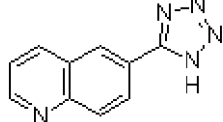


I-48

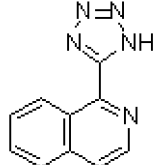


20

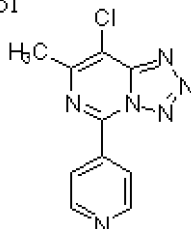
I-49



I-50



I-51



30

【0047】

一般式 (I) で表される化合物の中で好ましいものとしては、化合物 I-1、I-3、I-4、I-10、I-15、I-21、I-22、I-23、I-41、I-48 が挙げられ、化合物 I-1、I-4、I-15、I-22、I-23 がより好ましい。

また、一般式 (I) で表される化合物は単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0048】

一般式 (I) で表される化合物は、常法に従って合成できるほか、市販品を使用してもよい。

40

【0049】

式 (II) における $R_3 \sim R_8$ としての置換基は、特に限定されないが、例えば以下のものが挙げられる。

【0050】

ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨ素原子）、アルキル基（直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、ビシクロアルキル基のように多環アルキル基であっても、活性メチン基を含んでもよい）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基（置換する位置は問わない）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基（置換基を有するカルバモイル基としては、例えば、N-ヒドロキシカルバモイル基、N-アシルカルバモイル

50

基、N-スルホニルカルバモイル基、N-カルバモイルカルバモイル基、チオカルバモイル基、N-スルファモイルカルバモイル基）、カルバゾイル基、カルボキシ基またはその塩、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基（Carbonimidoyl基）、ホルミル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、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ールオキシ）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、

【0051】

アミノ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、N-ヒドロキシウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）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、オキサモイルアミノ基、N-（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、N-アシルウレイド基、N-アシルスルファモイルアミノ基、ヒドロキシアミノ基、ニトロ基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基）、イソシアノ基、イミノ基、メルカプト基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）ジチオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基（置換基を有するスルファモイル基としては、例えばN-アシルスルファモイル基、N-スルホニルスルファモイル基）またはその塩、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基等が挙げられる。

【0052】

なお、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、電子求引性基とは、例えば、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリー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）を意味する。2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。また塩とは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などの陽イオンや、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどの有機の陽イオンを意味する。

【0053】

これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0054】

これらの中でも好ましい置換基としては、 $R_3 \sim R_6$ のうち少なくとも1つが、置換基を有しないアルキル基以外の置換基であり、さらに好ましくは、 $R_7 \sim R_8$ のそれぞれが水素原子である。特に好ましくは、 $R_3 \sim R_6$ のうち少なくとも1つが上述の電子吸引性基でかつ $R_7 \sim R_8$ のそれぞれが水素原子である。

【0055】

M^+ としての陽イオンは、特に限定されないが、例えば、水素イオン、アルカリ金属イオン（例えば、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ など）、アンモニウムイオン（例えば、 NH_4^+ 、4級アンモニウムイオンなど）を挙げることができる。

【0056】

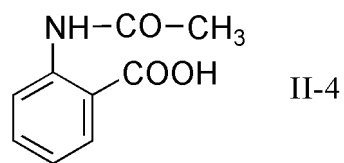
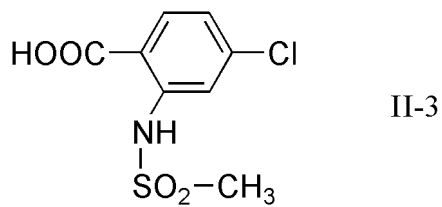
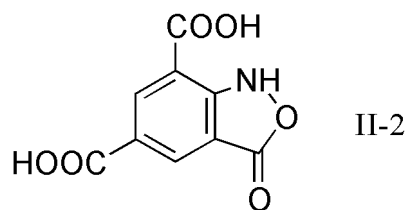
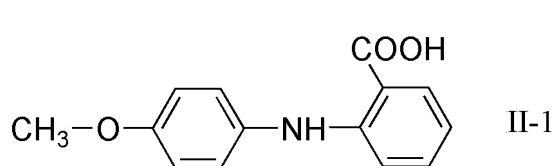
一般式（I I）で表される化合物の分子量は、好ましくは20～600、より好ましくは40～400である。

【0057】

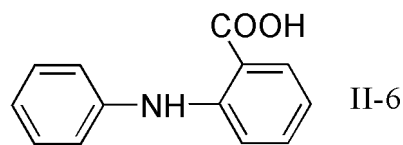
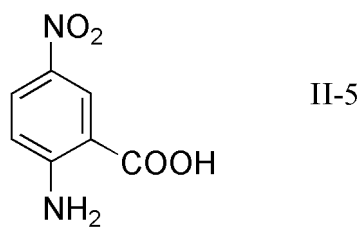
一般式（I I）で表される化合物の具体例を以下に挙げるが、これらに限定するものではない。

【0058】

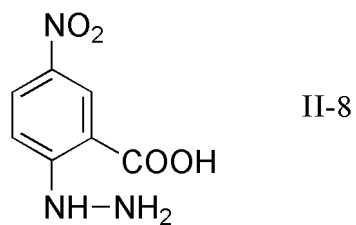
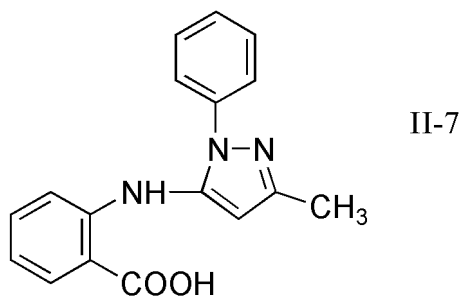
【化 7】



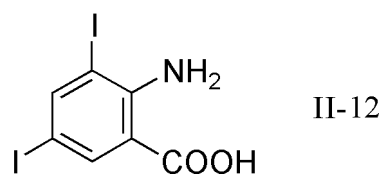
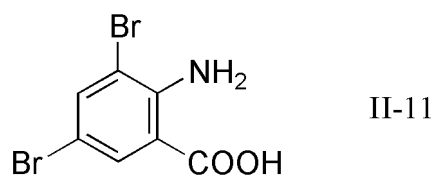
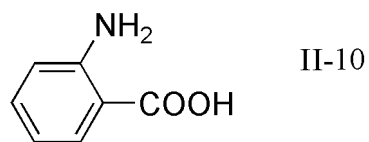
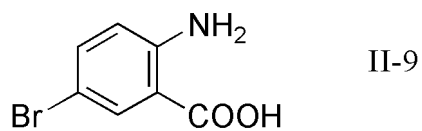
10



20



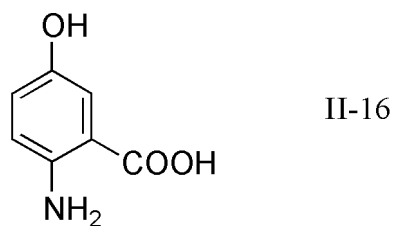
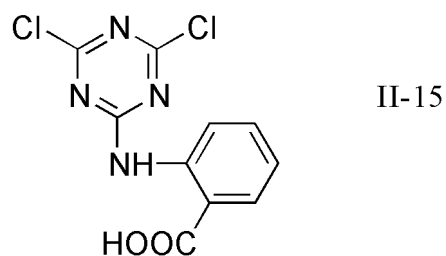
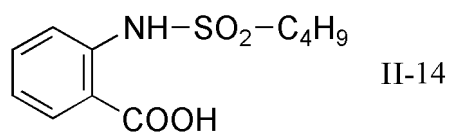
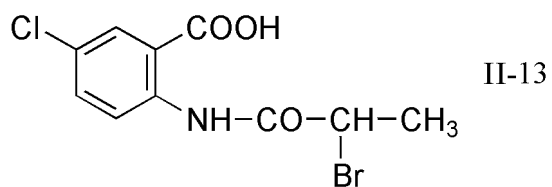
30



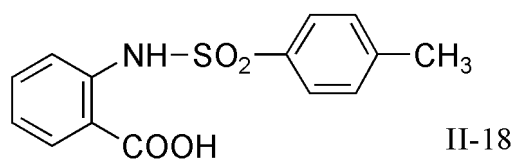
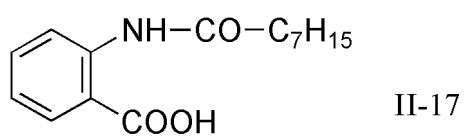
40

【0059】

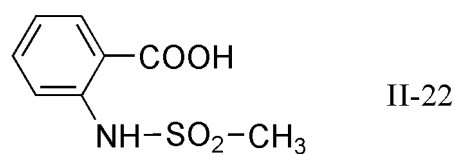
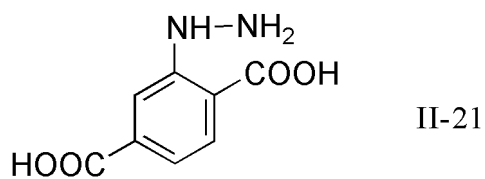
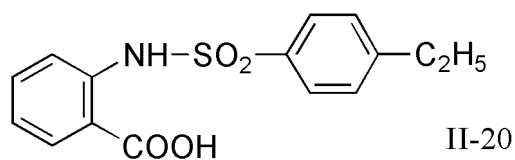
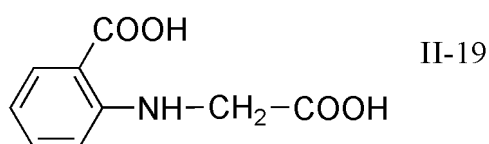
【化 8】



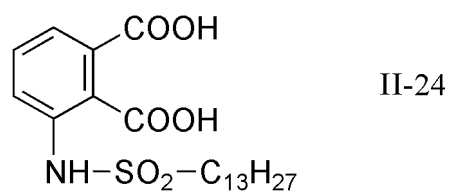
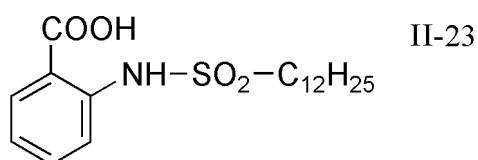
10



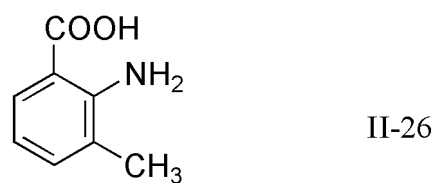
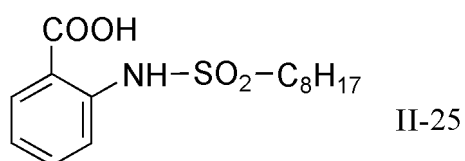
20



30

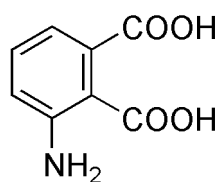


40

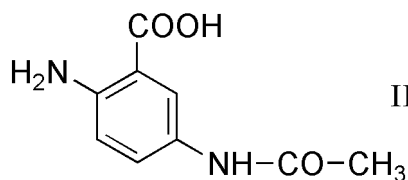


【 0 0 6 0 】

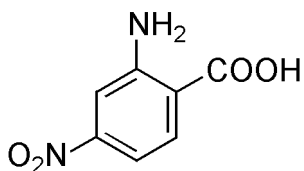
【化 9】



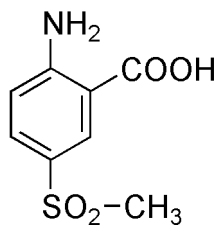
II-27



II-28

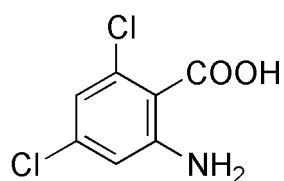


II-29

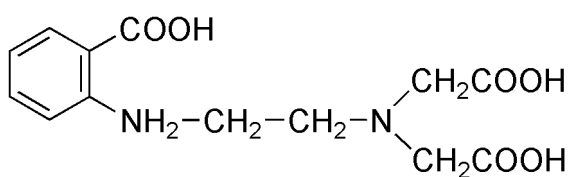


II-30

10

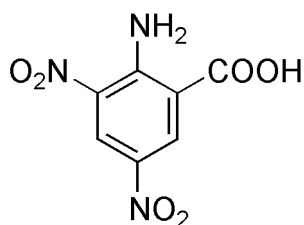


II-31

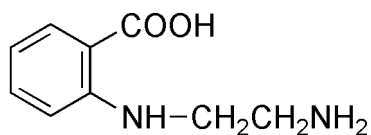


II-32

20

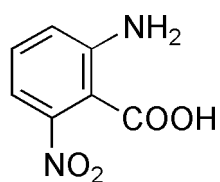


II-33

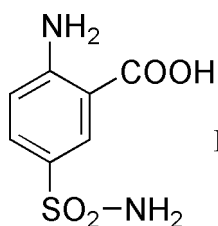


II-34

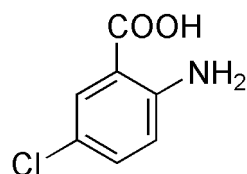
30



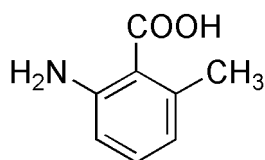
II-35



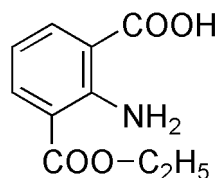
II-36



II-37



II-38



II-39

40

【0061】

上記の化合物の中で、II-2、II-5、II-9、II-27、II-29、II-30、II-33、II-35、II-37が好ましく、II-5、II-9、II-27、II-29、II-33が特に好ましい。

【0062】

さらに、上記例示化合物におけるカルボキシ基の水素原子をNa⁺、K⁺、Li⁺などのアルカリ金属イオン、NH₄⁺や4級アンモニウムイオンなどのアンモニウムイオンで置換

50

し塩としたものを挙げることができる。

【0063】

また、一般式 (I I) で表される化合物は単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0064】

一般式 (I I) で表される化合物は、市販品を使用してもよいし、常法に従って合成してもよい。

例えば、化合物 I I - 29 は、Synthesis (8), 654-659 (1983) に記載の合成法に準じて合成することができる。化合物 I I - 37 は、Tetrahedron Letters, 51(7), 1861-1866 (1995) 及び Tetrahedron Letters, 44(25), 4741-4745 (2003) に記載の方法に準じて合成することができる。他の化合物もこれらに記載の方法に準じて合成することができる。

【0065】

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の添加量は、総量として、研磨に使用する際の研磨用組成物（即ち、水または水溶液で希釈する場合は希釈後の研磨用組成物。以降の「研磨に使用する際の研磨用組成物」も同意である。）の 1 L 中、0.0001~1.0 mol が好ましく、より好ましくは 0.001~0.5 mol、更に好ましくは 0.01~0.1 mol である。すなわち、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の添加量は、酸化剤及びこれらの化合物の劣化（無効果、分解）防止の点から研磨用組成物 1 L 中 1.0 mol 以下が好ましく、十分な効果を得る上で 0.0001 mol 以上が好ましい。

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。

【0066】

（酸化剤）

本発明の研磨用組成物は、研磨対象の金属を酸化できる化合物（酸化剤）を含有する。酸化剤としては、例えば、過酸化水素、過酸化物、硝酸塩、ヨウ素酸塩、過ヨウ素酸塩、次亜塩素酸塩、亜塩素酸塩、塩素酸塩、過塩素酸塩、過硫酸塩、重クロム酸塩、過マンガン酸塩、オゾン水および銀 (I I) 塩、鉄 (I I I) 塩が挙げられる。

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

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

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（S S 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、β-アラニンジ酢酸、メチルイミノジ酢酸、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、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'-ニ酢酸、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、特にはアンモニウム塩が好ましい。

【0067】

中でも、過酸化水素、ヨウ素酸塩、次亜塩素酸塩、塩素酸塩、鉄（Ⅲ）の有機錯塩が好ましく、鉄（Ⅲ）の有機錯塩を用いる場合の好ましい錯形成化合物は、クエン酸、酒石酸、アミノポリカルボン酸（具体的には、エチレンジアミン-N,N',N'-四酢酸、ジエレントリアミン五酢酸、1,3-ジアミノプロパン-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、β-アラニンジ酢酸、メチルイミノジ酢酸、ニトリロ三酢酸、イミノジ酢酸）を挙げることができる。

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

【0068】

酸化剤の添加量は、研磨に使用する際の研磨用組成物の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。

【0069】

（酸）

本発明の研磨用組成物は更に酸を含有することが好ましい。ここでいう酸は、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。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。

酸の例として、その範囲で、無機酸、有機酸、アミノ酸が挙げられる。

無機酸としては、硫酸、硝酸、ホウ酸、燐酸などが挙げられ、無機酸の中では燐酸が好ましい。

本発明においては特に有機酸やアミノ酸が存在することが好ましく、さらにはアミノ酸が好ましい。

有機酸としては、水溶性のものが望ましい。以下の群から選ばれたものがより適している。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、及びそれらのアンモニウム塩やアルカリ金属塩等の塩、硫酸、硝酸、アンモニア、アンモニウム塩類、又はそれらの混合物等が挙げられる。これらの中ではギ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸が銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物から選ばれた少なくとも1種の金属層を含む積層膜に対して好適である。

【0070】

アミノ酸としては、水溶性のものが好ましい。以下の群から選ばれたものがより適している。

グリシン、L-アラニン、β-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、β-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、L-チロキシン、

10

20

30

40

50

【0071】

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、 δ -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及びアンチパイン等のアミノ酸。

特に、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、グリシン、グリコール酸については実用的な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。 10

【0072】

酸の添加量は、研磨に使用する際の研磨用組成物の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。

【0073】

(キレート剤)

本発明の研磨用組成物は、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。 20

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、 β -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。 30

【0074】

キレート剤は必要に応じて2種以上併用しても良い。

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充分な量であれば良く、例えば、研磨に使用する際の研磨用組成物の1L中、0.0003mol~0.07molになるように添加する。

【0075】

[添加剤]

また、本発明の研磨用組成物には以下の添加剤を用いることが好ましい。

アンモニア；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'-ビキノリン)、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 40 50

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、

【0076】

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、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

【0077】

これら添加剤の添加量は、研磨に使用する際の研磨用組成物の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。

20

【0078】

〔界面活性剤及び／又は親水性ポリマー〕

本発明の研磨用組成物は、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、 α -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릴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릴エーテルリン酸塩を挙げることができる。

30

【0079】

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、アルキルアミンオキサイドを挙げることができる。

40

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릴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

50

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。

【0080】

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キルエーテル、アルキルポリエチレングリコールアルケニルエーテル、アルケニルポリエチレングリコール、アルケニルポリエチレングリコールアルキルエーテル、アルケニルポリエチレングリコールアルケニルエーテル、ポリプロピレングリコールアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールアルケニルエーテル、アルキルポリプロピレングリコール、アルキルポリプロピレングリコールアルケニルエーテル、アルケニルポリプロピレングリコール、アルケニルポリプロピレングリコールアルキルエーテル及びアルケニルポリプロピレングリコールアルケニルエーテル等のエーテル；アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、カードラン及びプルラン等の多糖類；グリシンアンモニウム塩及びグリシンナトリウム塩等のアミノ酸塩；ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、

10

20

【0081】

ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ（p-スチレンカルボン酸）、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びその塩；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマー；メチルタウリン酸アンモニウム塩、メチルタウリン酸ナトリウム塩、硫酸メチルナトリウム塩、硫酸エチルアンモニウム塩、硫酸ブチルアンモニウム塩、ビニルスルホン酸ナトリウム塩、1-アシルスルホン酸ナトリウム塩、2-アシルスルホン酸ナトリウム塩、メトキシメチルスルホン酸ナトリウム塩、エトキシメチルスルホン酸アンモニウム塩、3-エトキシプロピルスルホン酸ナトリウム塩、メトキシメチルスルホン酸ナトリウム塩、エトキシメチルスルホン酸アンモニウム塩、3-エトキシプロピルスルホン酸ナトリウム塩及びスルホコハク酸ナトリウム塩等のスルホン酸及びその塩；プロピオンアミド、アクリルアミド、メチル尿素、ニコチンアミド、コハク酸アミド及びスルファニルアミド等のアミド等が挙げられる。

30

【0082】

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。

40

【0083】

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研磨用組成物の1 L中、0.001~10 gとすることが好ましく、0.01~5 gとすることがより好ましく0.1~3 g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、0.001 g以上が好ましく、CMP速度の低下防止の点から10 g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

50

2000～50000が好ましい。

【0084】

〔アルカリ剤及び緩衝剤〕

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

【0085】

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、トリイソ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。

【0086】

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。

【0087】

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用組成物の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用組成物の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研磨用組成物は特に優れた効果を発揮する。

【0088】

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。

【0089】

なお、濃縮液の作製については、添加する成分の内、室温での水に対する溶解度が5%未満のものの配合量は、濃縮液を5℃など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。

【0090】

〔配線金属原材料〕

本発明においては、研磨する対象は、例えばLSI等の半導体における、銅金属及び／又は銅合金からなる配線が好ましく、特に銅合金からなる配線が好ましい。更には、銅合金の中でも銀を含有する銅合金が好ましい。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。

【0091】

〔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デバイス系ではハーフピッチで $0.15\mu\text{m}$ 以下で特には $0.10\mu\text{m}$ 以下、更には $0.08\mu\text{m}$ 以下、一方、MPUデバイス系では $0.12\mu\text{m}$ 以下で特には $0.09\mu\text{m}$ 以下、更には $0.07\mu\text{m}$ 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。

【0092】

〔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メタル材料がよく、特にはTiN、TiW、Ta、Ta₂N₅、W、WNが好ましく、中でもTa、Ta₂N₅が特に好ましい。

【0093】

〔研磨方法〕

研磨用組成物は、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。本発明の研磨用組成物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。

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（回転数を変更可能なモータ等を取り付けてある）研磨定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。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、 $5\sim 500\text{g}/\text{cm}^2$ 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、 $12\sim 240\text{g}/\text{cm}^2$ であることがより好ましい。

【0094】

研磨している間、研磨パッドには研磨用組成物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研磨用組成物の成分を合計した成分が、研磨用組成物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、より濃縮した研磨用組成物を調製することができる。

【0095】

濃縮された研磨用組成物に水または水溶液を加え希釈する方法としては、濃縮された研磨用組成物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、混合し希釈された研磨用組成物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。

【0096】

研磨用組成物の供給速度は $10\sim 1000\text{ml}/\text{min}$ 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、 $170\sim 800\text{ml}/\text{min}$ であることがより好ましい。

【0097】

10

20

30

40

50

濃縮された研磨用組成物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、研磨用組成物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研磨用組成物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研磨用組成物を供給し、研磨する方法がある。

【0098】

本発明の別の研磨方法は、研磨用組成物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。 10

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。

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。 20

【0099】

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研磨用組成物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。温度が高いと溶解度が高くなるため、研磨用組成物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。 30

【0100】

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。 40

【0101】

また本発明においては、上述したように研磨用組成物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、研磨用組成物を濃縮液とし、希釈水を別にして研磨面に供給してもよい。

【0102】

〔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 50

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。

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。

【０１０３】

〔ウエハ〕

10

本発明の研磨用組成物で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。

【実施例】

【０１０４】

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ではない。

＜砥粒の調製＞

アルコキシシランの加水分解から得られるコロイダルシリカの一般的な合成方法において、原料の添加条件を変えて会合度の異なる複数のコロイダルシリカを作成した。即ち、メタノールとアンモニア、純水および分散剤を５０℃以上の一定の温度下で攪拌しながら混合した溶液に、正珪酸メチルと有機溶媒の混合物の滴下速度がそれぞれ３g/min、２６g/min、５４g/minとなるように混合して砥粒（１）、（２）、（３）を作成した。砥粒（１）～（３）について、反応生成後に大量のメタノールを加えてクエンチさせ、必要に応じてエバポレーターにて水溶媒に置換し、砥粒（１）～（３）の調製を完了した。

20

【０１０５】

（粒子径の測定）

砥粒（１）～（３）のそれぞれの一部を大量のアルコールで希釈したものをメッシュ状の板に滴下して乾燥させ、残った固形分をTEM（透過型電子顕微鏡）にて観察し、１００個の粒子から短径と長径を測定した。

30

【０１０６】

砥粒（１）～（３）の粒子径の測定結果を以下に示す。

砥粒（１）： 会合粒子はほとんど見当たらず、短径が５０～６５nmで平均長径が６４nmである単分散コロイダルシリカ

砥粒（２）： 短径が５０～６５nmで、平均長径が７７nmである低会合型コロイダルシリカ（会合度：２．３）

砥粒（３）： 短径が５０～６５nmで、平均長径が９２nmである高会合型コロイダルシリカ（会合度：３．５）

【０１０７】

40

＜実施例１＞

下記に示す組成を含む水系研磨液を調製し、下記に示す研磨条件にて評価を行った。

（研磨液の調製）

砥粒（２）（研磨粒子）	40 g / L（固形分換算）
１Ｈ－テトラゾール（保護膜形成剤）	0.1 g / L
過酸化水素（酸化剤）	10 g / L
グリシン（酸）	8 g / L
pH	7.0

【０１０８】

（研磨条件）

50

ワーク：銅メッキ膜付 8 インチシリコンウエハー
 研磨パッド：I C 1 4 0 0（ロデール・ニッタ社）
 研磨機：L G P - 6 1 2（L a p m a S t e r S F T 社）
 研磨圧力：2. 5 p a i
 スラリー供給速度：2 0 0 m l / m i n
 ワークの回転数／研磨パッドの回転数：6 4 / 6 5 r p m

【0109】

（評価方法）

〔研磨速度〕

研磨前後におけるウエハー上の銅膜の厚さを電気抵抗値から換算し、その差分によって平均研磨速度を求めた。 10

【0110】

〔スクラッチ（被研磨面のダメージ）〕

研磨後のパターンウエハ表面をM i c r o s o o p e（オリンパス製M X 8 0）にて観察し、作られたスクラッチ数をカウントした。

即ち、各サンプル5枚について中心部（5 c m × 5 c m）を3 0 0 倍で観察してスクラッチの数の平均をS cとし、 $S c \leq 1$ である場合を○、 $1 < S c \leq 3$ である場合を△、 $3 < S c$ である場合を×として、表1に示した。

【0111】

<実施例2～3及び比較例1～3> 20

研磨粒子と保護膜形成剤以外は実施例1と同様にして、表1に記載の研磨砥粒および化合物を使用して、実施例2～3及び比較例1～3の研磨液を調製し、研磨試験を行った。

結果を表1に示す。

【0112】

【表1】

表1

	研磨粒子	保護膜形成剤	研磨速度 (nm/min)	スクラッチ
実施例1	砥粒(2)	1H-テトラゾール	940	○
実施例2	砥粒(3)	1H-テトラゾール	1060	○
実施例3	砥粒(2)	メチルアントラニル酸	1040	○
比較例1	砥粒(1)	1H-テトラゾール	800	○
比較例2	砥粒(2)	1,2,3-ベンゾトリアゾール	560	×
比較例3	砥粒(1)	1,2,3-ベンゾトリアゾール	440	△

【0113】

表1の結果より、実施例1～3は、研磨速度が大きいとともに、スクラッチも少なく優れた性能を有することがわかる。 40

フロントページの続き

(72)発明者 竹之内 研二

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 3C058 AA07 CA01 CB02 CB03 DA02 DA12