(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5198870号
(P5198870)

(45)発行日　平成25年5月15日(2013.5.15)　(24)登録日　平成25年2月15日(2013.2.15)

(51)Int.Cl.		F I		
H01L 21/304	(2006.01)	H01L	21/304	622C
B24B 37/00	(2012.01)	H01L	21/304	622D
C09K 3/14	(2006.01)	B24B	37/00	H
		C09K	3/14	550Z

請求項の数 6　(全 25 頁)

(21)出願番号　特願2007-545456 (P2007-545456)
(86)(22)出願日　平成17年10月25日 (2005.10.25)
(65)公表番号　特表2008-523616 (P2008-523616A)
(43)公表日　平成20年7月3日 (2008.7.3)
(86)国際出願番号　PCT/US2005/038372
(87)国際公開番号　WO2006/065347
(87)国際公開日　平成18年6月22日 (2006.6.22)
審査請求日　平成20年10月23日 (2008.10.23)
(31)優先権主張番号　11/009,608
(32)優先日　平成16年12月10日 (2004.12.10)
(33)優先権主張国　米国 (US)

前置審査

(73)特許権者　505005049
スリーエム　イノベイティブ　プロパティズ　カンパニー
アメリカ合衆国，ミネソタ州　５５１３３－３４２７，セント　ポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７，スリーエム　センター
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100128495
弁理士　出野　知

最終頁に続く

(54)【発明の名称】研磨溶液

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
表面に銅を含む基材を研磨するための研磨溶液であって、多官能性アミノ酸である第１の有機酸であって、前記多官能性アミノ酸が非置換イミノ二酢酸である、第１の有機酸と、単純カルボン酸、一官能性ヒドロキシ－カルボン酸およびそれらの組み合わせからなる群から選択された第２の有機酸とを含む、研磨溶液。
【請求項２】
前記第２の有機酸が
（ｉ）蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、３－ブテン酸およびそれらの組み合わせからなる群から選択される一官能性単純カルボン酸；
（ｉｉ）シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸およびそれらの組み合わせからなる群から選択される多官能性単純カルボン酸；または
（ｉｉｉ）グリセリン酸、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシブタン酸、３－ヒドロキシプロピオン酸、メチル乳酸およびそれらの組み合わせからなる群から選択される一官能性ヒドロキシ－カルボン酸
である、請求項１に記載の研磨溶液。
【請求項３】
（ｉ）単純カルボン酸、一官能性ヒドロキシ－カルボン酸およびそれらの組み合わせからなる群から選択された第３の有機酸；

（ｉｉ）研磨粒子；
（ｉｉｉ）不動態化剤；
（ｉｖ）緩衝剤；及び
（ｖ）酸化剤
のうち少なくとも１つを更に含む、請求項１又は２のいずれかに記載の研磨溶液。
【請求項４】
請求項１又は２のいずれかに記載の研磨溶液であって、当該研磨溶液を用いた研磨と、前記第１の有機酸のみを含有する研磨溶液を用いた研磨と、前記第２の有機酸のみを含有する研磨溶液を用いた研磨とが同じ条件で行われたときに、当該研磨溶液を用いて得られた除去速度が、前記第１の有機酸のみを含有する研磨溶液を用いて得られた除去速度および前記第２の有機酸のみを含有する研磨溶液を用いて得られた除去速度に基づく線形推定値によって予測された除去速度より大きい、研磨溶液。
【請求項５】
表面に銅を含む基材の表面を研磨する方法であって、
（ａ）前記基材の前記表面と研磨用物品の表面との間の界面に請求項１～４のいずれか１つに記載の研磨溶液を導入する工程と、
（ｂ）前記基材の前記表面と前記研磨用物品の前記表面との間に相対運動を提供する工程と、
を含む方法。
【請求項６】
前記研磨用物品が固定砥粒物品である、請求項５に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、例えば半導体ウェーハの化学的機械的平坦化のための研磨溶液を提供する。研磨溶液は少なくとも２種の有機酸を含む。本発明は基材の表面を研磨する方法も提供する。
【背景技術】
【０００２】
半導体素子の製造中に、ウェーハは、典型的には、蒸着、パターン化およびエッチングを含む多くの処理工程にかけられる。これらの処理工程の１つ以上の後、例えば、表面の平面性および均一性の高いレベルを達成するためにウェーハの表面を修正することが必要な場合がある。典型的な表面修正プロセスには、摩擦、仕上げ、研磨および平坦化が挙げられる。
【０００３】
従来の表面修正技術は、半導体ウェーハの研磨、例えば化学的機械的平坦化（ＣＭＰ）を含む。この場合、キャリアアセンブリ内のウェーハはＣＭＰ装置中の研磨パッドに接触して回転する。研磨パッドはターンテーブルまたはプラテン上に据えられる。ウェーハは回転／移動キャリアまたは研磨ヘッド上に据えられ、制御可能な力が回転している研磨パッドにウェーハを押し付ける。従って、ＣＭＰ装置はウェーハの表面と研磨パッド間の研磨運動または摩擦運動をもたらす。典型的なＣＭＰは、シリコンウェーハ自体上で、種々の誘電性層、例えば二酸化ケイ素上で、導電性層、例えばアルミニウムおよび銅上で、または「ダマシン」処理のように導電性材料と誘電性材料の両方を含有する層上で行うことが可能である。
【０００４】
化学薬剤を含有する作用液とも呼ばれる研磨溶液をパッドおよびウェーハ上に分配して、処理を助けることが可能である。一般に、特別な研磨溶液組成が必要とされている。
【発明の開示】
【課題を解決するための手段】
【０００５】

本発明は、化学的機械的平坦化において用いるための研磨溶液および該研磨溶液の使用のための方法に関する。

【０００６】

簡単に言うと、１つの態様において、本発明は２種の異なる有機酸を含む研磨溶液を提供する。幾つかの実施形態において、第１の有機酸は多官能性アミノ酸であり、第２の酸は、一官能性単純カルボン酸および多官能性単純カルボン酸を含む単純カルボン酸ならびに一官能性ヒドロキシ－カルボン酸からなる群から選択される。ここで、「一官能性」という用語は単一カルボキシル基を有する酸を意味する一方で、「多官能性」という用語は、複数個のカルボキシル基を有する酸を意味する。

【０００７】

幾つかの実施形態において、研磨溶液は第３の有機酸を含む。幾つかの実施形態において、研磨溶液は研磨粒子を含む。幾つかの実施形態において、研磨溶液は不動態化剤を含む。

【０００８】

もう１つの態様において、本発明は、第１の有機酸と第２の有機酸とを含む研磨溶液であって、

（ａ）前記第１の有機酸が第１の多官能性アミノ酸であり、前記第２の有機酸が

（ｉ）第２の多官能性アミノ酸、

（ｉｉ）一官能性単純カルボン酸、

（ｉｉｉ）多官能性単純カルボン酸、

（ｉｖ）一官能性ヒドロキシ－カルボン酸、

（ｖ）多官能性ヒドロキシ－カルボン酸および

（ｖｉ）それらの組み合わせ

からなる群から選択される、あるいは

（ｂ）前記第１の有機酸が一官能性ヒドロキシ－カルボン酸であり、前記第２の有機酸が

（ｉ）一官能性単純カルボン酸、

（ｉｉ）多官能性単純カルボン酸および

（ｉｉｉ）それらの組み合わせ

からなる群から選択され、

該研磨溶液を用いて得られた除去速度が、第１の有機酸のみを含有する研磨溶液を用いて得られた除去速度および第２の有機酸のみを含有する研磨溶液を用いて得られた除去速度に基づく線形推定値によって予測された除去速度より大きい研磨溶液を提供する。幾つかの実施形態において、前記研磨溶液を用いて得られた除去速度は、第１の有機酸のみを含有する研磨溶液を用いて得られた除去速度および第２の有機酸のみを含有する研磨溶液を用いて得られた除去速度の両方より大きい。

【０００９】

もう１つの態様において、本発明は、基材の表面を研磨する方法であって、

（ａ）前記基材の前記表面と研磨用物品の表面との間の界面に本発明の研磨溶液を導入する工程と、（ｂ）前記基材の前記表面と前記研磨用物品の前記表面との間に相対運動を提供する工程とを含む方法を提供する。幾つかの実施形態において、研磨物品は固定砥粒物品である。

【００１０】

上の発明の開示は本発明の各実施形態を記載することを意図していない。本発明の種々の実施形態の詳細は以下の説明の中でも記載する。本発明の他の特徴、目的および利点は以下の説明および請求の範囲から明らかであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１１】

研磨パッドを用いて基材表面を修正する方法は周知されている。一般に、ウェーハ表面は研磨パッドに接触するようにされ、ウェーハ表面と研磨パッドは互いに対して移動してウェーハ表面から材料を除去する。構造化ウェーハの露出面を修正または精製する幾つか

の従来の方法において、研磨溶液が用いられる場合がある。一般に、研磨溶液は除去速度を修正する化学薬剤を含有している。幾つかの実施形態において、研磨溶液は液体に分散されたばらばらの複数の研磨粒子を含有している。例示的な研磨粒子には、米国特許第６，２３８，５９２号明細書に記載されたものが挙げられる。上述したプロセスは化学的機械的平坦化（ＣＭＰ）プロセスと一般に呼ばれている。

【００１２】

固定砥粒物品を用いて基材表面を修正する方法も周知されている。こうした１つの方法は、一般に、所望の圧力および基材と固定砥粒物品との間の相対運動、例えば、回転運動、線形運動、無秩序運動または別種の運動により基材と固定砥粒物品を接触させることを含む。研磨溶液は除去速度を修正するために用いられる場合がある。

【００１３】

一般に、研磨物品は、基材の表面から材料を機械的および／または化学的に除去できる物品である。研磨物品は固定砥粒物品、すなわち、結合剤の中の固定位置に複数の研磨粒子を含む研磨物品であることが可能である。固定砥粒物品は、平坦化プロセス中に発生され得ることを除き、非付着研磨粒子を実質的に含まない。これらの非付着研磨粒子が一時的に存在する場合があるけれども、こうした非付着研磨粒子は固定砥粒物品とＣＭＰを受ける基材との間の界面から一般に除去され、表面修正プロセスに実質的に寄与しない。研磨物品は、侵食が追加の研磨粒子をさらすように、物品の厚さの少なくとも一部全体を通して分散した研磨粒子を有する三次元固定砥粒物品であってもよい。研磨物品は、物品が隆起部分と窪み部分とを含むように模様を織り込むことも可能である。この場合、少なくとも隆起部分は結合剤の中に研磨粒子を含む。固定砥粒物品は、例えば、米国特許第５，０１４，４６８号明細書、米国特許第５，４５３，３１２号明細書、米国特許第５，４５４，８４４号明細書、米国特許第５，６９２，９５０号明細書、米国特許第５，８２０，４５０号明細書、米国特許第５，９５８，７９４号明細書および米国特許第６，６１２，９１６号明細書ならびに国際公開第９８／４９７２３号パンフレットに記載されている。

【００１４】

幾つかの実施形態において、研磨物品は良好な除去速度を提供するのがよい。幾つかの実施形態において、研磨物品は、許容できる平面度および平面仕上げならびに最小のディッシングを有する処理済み基材、例えば半導体ウェーハを与えることができる。幾つかの実施形態において、固定砥粒物品は、一連の連続表面修正プロセスにわたって平面度、表面仕上げまたはディッシングの一定レベルを与えることができる。幾つかの実施形態において、異なる基材を処理するために同じ固定砥粒物品を用いることが望ましい場合がある。

【００１５】

半導体ウェーハは、実質的に純粋な表面あるいは塗料またはもう１つの材料で処理された表面のいずれかを含んでもよい。詳しくは、半導体ウェーハは、能動マイクロエレクトロニクス素子が存在するか、または存在しないブランクウェーハ（すなわち、導電性領域および絶縁性領域などの地形的特徴を付加する目的のための処理の前のウェーハ）または処理済みウェーハ（すなわち、ウェーハ表面に地形的特徴を付加するために１つ以上の処理工程を受けた後のウェーハ）の形態を取ってもよい。「処理済みウェーハ」という用語は、ブランクウェーハが１つの材料（例えば二酸化ケイ素）の均質平面層または２種以上の材料（例えば、二酸化ケイ素、タンタルおよび銅）の層を含むように処理された「ブランケット」ウェーハに限定されないが、こうしたウェーハも含む。幾つかの実施形態において、半導体ウェーハの露出面は１つ以上の金属含有領域、例えば銅含有領域を含む。

【００１６】

半導体デバイス二次加工の従来の計画において、シリコンブランクウェーハは、多段構造になるものの単一段を互いに形成させる２種以上のばらばらの材料の領域を含む均一層を堆積する一連の処理工程を受ける。所定の段内の個々の素子は、技術上一般に用いられる手段のいずれかによって様々な方法で形成させてもよい。用いられる材料および単一段を形成させるために材料を被着させる順序は特定のデバイスに関する要件に応じて異なる

。段内に単一層を形成させるために用いられる典型的な材料には以下が挙げられるが、それらに限定されない。絶縁層、すなわち誘電性層は、典型的には、二酸化ケイ素、ＢＰＳＧ（ボロホスホケイ酸ガラス）、ＰＳＧ（ホスホケイ酸ガラス）またはそれらの組み合わせなどの金属酸化物である。適する他の誘電性層は、炭素ドープ酸化物、多孔質炭素ドープ酸化物、多孔質スピンオン誘電体および高分子フィルムなどの低誘電率（Ｋ）層、ならびに一般に１．０～３．５の範囲内、例えば、１．５と３．５の間の誘電率を有する他の材料を含んでもよい。絶縁キャップ層および／またはストップ層は段内に任意に堆積してもよい。キャップ層および／またはストップ層の例には、炭化ケイ素および窒化ケイ素が挙げられる。任意に、接着層／バリア層も段内に含めてよい。典型的な接着層／バリア層は、例えば、タンタル、窒化タンタル、チタニウム、窒化チタニウム、クロム、モリブデン、タングステンまたはルテニウムを含んでもよい。金属層のために用いられる材料の例には、アルミニウム、銅およびタングステンが挙げられる。

【００１７】

幾つかの実施形態において、堆積した金属層は、誘電体の表面から堆積した金属の部分および任意に接着層／バリア層の部分を除去することにより修正するか、精製するか、または仕上げられる。典型的には、ウェーハの修正された外側露出面が金属とバリア層、キャップ層、酸化物誘電性材料またはそれらの組み合わせのいずれかとを含むように十分な表面金属は除去される。露出ウェーハ面の平面図は、エッチングされたパターンに対応する金属および金属に隣接する誘電性材料を有する平坦な表面を見せるであろう。

【００１８】

一般に、表面の修正は、基材に接触している研磨溶液および本発明による研磨パッドまたは固定砥粒物品の存在下で行われる時に強化される場合がある。幾つかの実施形態において、研磨溶液は、水、例えば、水道水、蒸留水または脱イオン水を含む。幾つかの実施形態において、研磨溶液は、基材に悪影響を及ぼさず、基材を損なわずに所望の表面修正を提供するために基材の特性（例えば、組成、表面組織など）に基づいて選択される。

【００１９】

幾つかの実施形態において、研磨溶液は研磨粒子を含む。例えば、シリカ、アルミナおよびセリアを含む既知のいかなる研磨粒子も用いてよい。

【００２０】

幾つかの実施形態において、研磨パッド、研磨溶液中の研磨粒子、および／または固定砥粒物品と組み合わせた研磨溶液は、化学的機械的研磨プロセスを通して処理に寄与し得る。研磨の化学的部分の間に、研磨溶液は外側ウェーハ表面または露出ウェーハ表面と反応する場合がある。研磨の機械的部分の間に、研磨物品はこの反応生成物を除去する場合がある。幾つかの実施形態において、除去速度は、こうした研磨溶液の存在しない状態で達成された除去速度を基準として、特定の研磨溶液の存在下で研磨を行う時に増加する。

【００２１】

本発明は２種の異なるタイプの有機酸を含む研磨溶液を提供する。一般に、酸は遊離酸としてまたはその塩として添加してもよい。幾つかの実施形態において、これらの研磨溶液は研磨性能、例えば除去速度を強化することが可能である。

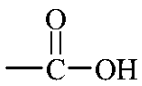
【００２２】

有機酸の１つの類はカルボン酸であり、それは（１）単純カルボン酸、（２）ヒドロキシ－カルボン酸および（３）アミノ酸に細分してもよい。

【００２３】

カルボン酸は、水素（ＨＣＯＯＨ）、アルキル基（ＲＣＯＯＨ）またはアリール基（ＡｒＣＯＯＨ）に結合されたカルボキシル基

【化１】



を含む。カルボン酸は１個のカルボキシル基を有してもよい（すなわち、一官能性カルボン酸）。またはカルボン酸は複数個のカルボン酸基を有してもよく（すなわち多官能性カルボン酸）、例として二官能性カルボン酸（すなわちジカルボン酸）および三官能性カルボン酸（すなわちトリカルボン酸）。本明細書で用いられる「一官能性」、「二官能性」、「三官能性」および「多官能性」は、酸分子上のカルボキシル基の数を意味する。

【００２４】

単純カルボン酸は、炭素、水素および１個以上のカルボキシル基からなる。例示的な１官能性単純カルボン酸には、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、３－ブテン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、フェニル酢酸、安息香酸およびトルイル酸が挙げられる。例示的な多官能性単純カルボン酸には、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸が挙げられる。

【００２５】

置換カルボン酸は、１個以上のカルボキシル基に加えて、１個以上の置換基、例えば、ハロゲン化物、ヒドロキシル基、アミノ基、エーテル基および／またはカルボニル基を含む。１個以上のヒドロキシル基を含むヒドロキシ－カルボン酸は置換カルボン酸の１つの類である。例示的なヒドロキシ－カルボン酸には、一官能性ヒドロキシ－カルボン酸および多官能性ヒドロキシ－カルボン酸が挙げられる。例示的な一官能性ヒドロキシ－カルボン酸には、グリセリン酸（すなわち２，３－ジヒドロキシプロピオン酸）、グリコール酸、乳酸（例えば、Ｌ－乳酸、Ｄ－乳酸およびＤＬ－乳酸）、ヒドロキシブタン酸、３－ヒドロキシプロピオン酸およびメチル乳酸（すなわち２－ヒドロキシイソ酪酸）が挙げられる。例示的な多官能性ヒドロキシ－カルボン酸には、リンゴ酸および酒石酸（二官能性ヒドロキシ－カルボン酸）およびクエン酸（三官能性ヒドロキシ－カルボン酸）が挙げられる。

【００２６】

１個以上のアミノ置換基を有する一官能性カルボン酸または多官能性カルボン酸を含むアミノ酸は、置換カルボン酸のもう１つの類である。例示的な一官能性アミノ酸には、例えば、アラニン、アルガニン、システイン、グリシン、リシン、ピペコリン酸およびプロリン（例えばＬ－プロリン）が挙げられる。例示的な多官能性アミノ酸には、例えば、アスパラギン酸、シスチン、グルタミン酸、エチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ）およびイミノ二酢酸が挙げられる。本明細書で用いられる「イミノ二酢酸」という用語は、非置換イミノ二酢酸（すなわちイミノ二酢酸）および例えばメチルイミノ二酢酸などの置換イミノ二酢酸を含む。幾つかのアミノ酸は、例えばセリンおよびチロシンなどのヒドロキシル置換基も有する。

【００２７】

幾つかの実施形態において、研磨溶液は不動態化剤を含有する。例示的な不動態化剤には、例えば、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾールおよびそれらの組み合わせなどのアゾ誘導体が挙げられる。幾つかの実施形態において、研磨溶液中の不動態化剤の濃度は、少なくとも約０．０２５質量％であり、幾つかの実施形態において、少なくとも約０．０５質量％である。幾つかの実施形態において、研磨溶液中の不動態化剤の濃度は、約０．３０質量％以下であり、幾つかの実施形態において、約０．１５質量％以下であり、約０．１０質量％以下でさえある。酸化第一銅は不動態化剤としても知られている。他の不動態化剤は、レイドヘイサー（Ｌｅｉｄｈｅｉｓｅｒ）著「銅、錫およびそれらの合金の

腐食（Ｃｏｒｒｏｓｉｏｎ ｏｆ Ｃｏｐｐｅｒ，Ｔｉｎ，ａｎｄ Ｔｈｅｉｒ Ａｌｌｏｙｓ）」、（１９７１）、頁１１９－１２３でリストされている。

【００２８】

研磨溶液のｐＨは、除去速度、選択性および他の研磨パラメータのみでなく酸の溶解度に影響を及ぼす場合がある。一般に、ｐＨは酸の必要な溶解度とウェーハ表面の化学組成および地形を含む平坦化されるウェーハ表面の性質に基づいて選択される。幾つかの実施形態において、酸性溶液は好ましい。幾つかの実施形態において、ｐＨは少なくとも約１であり、幾つかの実施形態において、少なくとも約２であり、少なくとも約３でさえある。幾つかの実施形態において、ｐＨは約６以下であり、幾つかの実施形態において、約５以下であり、約４以下でさえある。幾つかの実施形態において、中性溶液、すなわち約６～８の間のｐＨを有する溶液は好ましい。幾つかの実施形態において、塩基性溶液、すなわち約８より大きいｐＨまたは約１０より大きくさえあるｐＨを有する溶液は好ましい。

【００２９】

研磨溶液のｐＨは、周知された化合物の添加によって調節してもよい。例えば、ｐＨは、鉱酸（例えば、燐酸または硫酸）、アルカリ金属の水酸化物（例えば水酸化ナトリウム）、アルカリ土類金属の水酸化物（例えば水酸化カルシウム）、水酸化アンモニウム、燐酸水素アンモニウムおよび燐酸二水素アンモニウムの添加によって調節してもよい。幾つかの実施形態において、緩衝剤を研磨溶液に添加してｐＨを制御し、よってウェーハ処理中のｐＨの変化を緩和してもよい。

【００３０】

一般に、研磨溶液は追加の成分を含有してもよい。例えば、幾つかの実施形態において、研磨溶液は１種以上の錯化剤を含有する。幾つかの実施形態において、研磨溶液は、例えば、過酸化水素、硝酸などの酸化剤および／または漂白剤ならびに硝酸第二鉄などの遷移金属錯体を含有する。幾つかの実施形態において、錯化剤は酸化剤と組み合わせてもよい。幾つかの実施形態において、研磨溶液は、界面活性剤、湿潤剤、錆抑制剤、潤滑剤、殺生剤、石鹸および粘度調整剤などの添加剤を含有してもよい。これらの添加剤は、下にある半導体ウェーハ表面を損なわずに所望の利点を提供するように選択される。例えば、潤滑剤は、平坦化中に研磨物品と半導体ウェーハ表面との間の摩擦を減らす目的のために作用流体に含めてもよい。

【００３１】

幾つかの実施形態において、成分の全部を組み合わせて単一研磨溶液を形成させ、その後、それを基材および／または研磨パッドに被着させる。幾つかの実施形態において、１種以上の成分を基材処理中に別々に添加してもよく、完全な研磨溶液は現場（ｉｎ－ｓｉｔｕ）で形成される。

【実施例】

【００３２】

以下の特定的であるが非限定的な実施例は本発明を例示するために役立つ。

【００３３】

材料

直径２００ｍｍのアニールした銅被覆ブランケットウェーハをラムコ・テクノロジー（Ｒａｍｃｏ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，Ｉｎｃ．）（カリフォルニア州ロスアルトス（Ｌｏｓ Ａｌｔｏｓ，ＣＡ））から購入した。ウェーハは、シリコンの表面からの順序で約５００ｎｍ（５，０００Å）のテトラエチルオルトシリケート（ＴＥＯＳ）、約２５ｎｍ（２５０Å）のタンタル、約１００ｎｍ（１，０００Å）の銅シード層および約１５００ｎｍ（１５，０００Å）の電気メッキ銅の層で被覆された単結晶シリコンであった。

【００３４】

スリーエム・カンパニー（３Ｍ Ｃｏｍｐａｎｙ）（ミネソタ州セントポール（Ｓｔ．Ｐａｕｌ，ＭＮ））から入手できる外径（Ｏ．Ｄ．）５１ｃｍ（２０インチ）のＣｕ ＣＭＰディスクＭ６１００（ＭＷＲ６６）（製品番号６０－０７００－０５２３－０）を固定研磨剤として用いた。使用の前に、固定研磨剤をサブパッド上に貼合わせた。サブパ

ッドは、立方センチメートル当たり０．１９グラムの密度（１２ポンド／立方フィート）を有する厚さ２．３ｍｍ（９０ミル）の発泡体シートの上に貼合わされたポリカーボネートの厚さ０．５１ｍｍ（２０ミル）のシート（「ボララ（Ｖｏｌａｒａ）」としてボルテック（Ｖｏｌｔｅｋ）（マサチューセッツ州ローレンス（Ｌａｗｒｅｎｃｅ，ＭＡ））から入手できる）を含んでいた。感圧接着剤を用いて固定砥粒物品をサブパッドのポリカーボネート層に貼合わせた。

【００３５】

パッドの慣らし運転のために用いられたＣＵ　ＣＭＰ溶液ＣＰＳ－１１をスリーエム・カンパニー（３Ｍ　Ｃｏｍｐａｎｙ）から得た。研磨の前に過酸化水素溶液（３０質量％）をＣＰＳ－１１に添加した。ＣＰＳ－１１／３０％H_2O_2の質量比は９４５／５５であった。

【００３６】

固体保持環を備えた「タイタン（ＴＩＴＡＮ）」キャリアを有する「ミラ（ＭＩＲＲＡ）」３４００化学的機械的研磨システム（カリフォルニア州サンタクララのアプライド・マテリアルズ（Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｉｎｃ．（Ｓａｎｔａ　Ｃｌａｒａ，ＣＡ））を用いて研磨を行った。感圧接着剤の層を介して研磨パッドを「ミラ（ＭＩＲＲＡ）」研磨工具のプラテンに貼合わせた。パッドを脱イオン水で１０秒にわたり高圧でリンスした。その後、直径２００ｍｍ（８インチ）の銅ディスクを１０１ｒｐｍのプラテン速度および９９ｒｐｍのキャリア速度で６分にわたり研磨することによりパッドをコンディショニングした。過酸化水素入りの研磨溶液ＣＰＳ－１１を１２０ｍＬ／分の流速で送出した。研磨溶液送出アームを可能な限りパッド中心に近くに置いた。研磨溶液をパッド中心から約１３～２５ｍｍ（０．５～１インチ）だけ送出した。このパッドコンディショニング中に、「タイタン（ＴＩＴＡＮ）」キャリア内部チューブ、保持環およびメンブレンに加えた圧力は、それぞれ３１ｋＰａ、３４．５ｋＰａおよび３１ｋＰａ（４．５ｐｓｉ、５．０ｐｓｉおよび４．５ｐｓｉ）であった。「タイタン（ＴＩＴＡＮ）」キャリアスイープは、６スイープ／分のスイープ頻度で１０～１５ｃｍ（４．２～５．６インチ）の範囲の６帯域正弦波スイープであった。初期のコンディショニング後、更なるパッドコンディショニングを必要としなかった。コンディショニング後、パッドを脱イオン水で１５秒にわたり高圧でリンスした。

【００３７】

プラテン速度とキャリア速度をそれぞれ４１ｒｐｍおよび３９ｒｐｍに設定した。「タイタン（ＴＩＴＡＮ）」キャリア内部チューブ、保持環およびメンブレンに加えた圧力は、それぞれ３１ｋＰａ、１７．２ｋＰａおよび１３．８ｋＰａ（４．５ｐｓｉ、２．５ｐｓｉおよび２．０ｐｓｉ）であった。「タイタン（ＴＩＴＡＮ）」キャリアスイープは、パッドコンディショニングのために記載されたように設定した。研磨溶液の流速は１８０ｍｌ／分であった。溶液送出アームをパッドコンディショニングのために記載されたように置いた。研磨の前に、所定の研磨溶液組成のために、溶液送出ラインを通して約２２０ｍＬ／分で所望の研磨溶液を約９０秒にわたり流すことにより溶液送出ラインをパージした。その後、固体銅ディスクを研磨溶液で４０秒にわたり研磨し、その後、同じ研磨溶液で銅ブランケットウェーハを４０秒にわたり研磨した。

【００３８】

研磨される層の厚さの変化を決定することにより除去速度を計算した。この厚さ変化をウェーハ研磨時間で除して、研磨される層に関する除去速度を得た。直径２００ｍｍのウェーハに関して、「レスマップ（ＲｅｓＭａｐ）」１６８－４点プローブＲｓマッピングツール（カリフォルニア州キューパーチーノのクレデンス・デザイン・エンジニアリング（Ｃｒｅｄｅｎｃｅ　Ｄｅｓｉｇｎ　Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ，Ｉｎｃ．）（Ｃｕｐｅｒｔｉｎｏ，ＣＡ））により厚さ測定を行った。端５ｍｍを除外して８１点直径走査を用いた。

【００３９】

有機酸の混合物を有する研磨溶液に関して、実際の除去速度を推定除去速度と比較した

。式１に示したような研磨溶液中の酸基のモル分率に基づく除去速度の線形推定値を用いた。

除去速度の線形推定値＝ΣR_i＊x_i　　（１）

ここで、１＝Σx_i　　（２）

x_iは有機酸ｉからの流体中の酸基のモル分率であり、R_iは有機酸ｉのみを含有する研磨溶液の除去速度である。研磨溶液中の酸基のモル分率は、

x_i＝（M_i＊N_i）／（ΣM_i＊N_i）　　（３）

である。

ここで、M_iは研磨溶液中の有機酸ｉのモル数であり、N_iは有機酸ｉのモル当たりの酸基の数である。線形推定値を計算するために、単一酸を含有する研磨溶液中の有機酸基の全モル濃度は、対応する有機酸の混合物を含有する研磨溶液のそれと本質的に同じでなければならない。すなわち、すべての研磨溶液は、有機酸基の本質的に同じモル濃度をもたなければならない。

【００４０】

表１に記載した材料を用いて研磨溶液を調製した。各研磨溶液は、脱イオン水、ＡＰＤＢ、ＢＴＡ、３０ＨＰおよび酸の種々の混合物を含有していた。脱イオン水中の０．４％ＢＴＡの溶液として、ＢＴＡを研磨溶液に添加した。ＢＴＡ溶液を次の通り調製した。ビーカーの中に含まれた４，０００ｇの脱イオン水（ＤＩ水）に１６．００ｇのＢＴＡを添加した。大きな「テフロン（登録商標）（ＴＥＦＬＯＮ（登録商標））」被覆マグネチックスターバーをビーカーに入れた。ＢＴＡのすべてが溶解するまで溶液の迅速な攪拌を行った。得られた０．４％ＢＴＡ溶液を実施例においてＢＴＡＳと呼ぶ。

【００４１】

研磨溶液を調製するために、ＡＰＤＢおよびＢＴＡ溶液をＤＩ水に添加した。その後、適切な酸を溶液に添加した。固体成分の溶解を促進するために磁気攪拌を用いた。すべての成分を溶解させた後、溶液のｐＨ測定を行った。

【００４２】

【表１】

表１：材料の説明

名称	材料	供給業者
30HP	過酸化水素、水中で３０質量％、ＣＭＯＳ（登録商標）、安定化されたもの。CAS#7722-84-1	ニュージャージー州フィリップスバーグのマリンクロト・ベーカーの一部門であるＪ．Ｔ．ベーカー（J. T. Baker, a division of Mallinckrodt Baker, Inc. (Phillipsburg, NJ)）
AcA	酢酸、99.7% CAS#64-19-7	ミズーリ州セントルイスのシグマ・アルドリッチ（Sigma-Aldrich, Inc. (St. Louis, MO)）
APDB	燐酸アンモニウム二塩基、98% CAS# 7783-28-0	シグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldrich, Inc.)
BTA	ベンゾトリアゾール、99% CAS# 95-14-7	ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル (Aldrich Chemical Co. Inc. (Milwaukee, WI))
CA	クエン酸、99.5% CAS#77-92-9	シグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldrich, Inc.)
DL-LA	ＤＬ－乳酸、バルクの食品／医薬品グレード CAS# 50-21-5	マリンクロト・ベーカーの一部門であるＪ．Ｔ．ベーカー (J. T. Baker, a division of Mallinckrodt aker, Inc.)
EDTA	エチレンジアミン四酢酸 A. C. S. 試薬グレード、CAS#60-00-4	コネチカット州ノーウッドのマテソン・コールマン＆ベル (Matheson Coleman &Bell (Norwood, CT))
GA	グルタル酸、99% CAS#110-94-1	アルドリッチ・ケミカル (Aldrich Chemical Co. Inc.)
HIBA	２－ヒドロキシイソ酪酸、98% CAS# 594-61-6	シグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldrich, Inc.)
IDA-H	イミノ二酢酸、98% CAS# 142-73-4	ミシガン州ミッドランドのハンプシャー・ケミカル (Hampshire Chemical (Midland, MI))
IDA-P	イミノ二酢酸、98% CAS# 142-73-4	コネチカット州ウォーターベリーのフラッツ＆バウアー (Waterbury, Inc. CT))
L-AA	Ｌ－アスパラギン酸、98% CAS# 56-84-8	シグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldrich, Inc.)
L-AL	Ｌ－アラニン、99% CAS#56-41-7	シグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldrich, Inc.)
L-LA	Ｌ－乳酸、水中の８５％溶液、CAS# 79-33-4	シグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldrich, Inc.)
L-MA	Ｌ－リンゴ酸、97% CAS#97-67-6	シグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldrich, Inc.)
PrA	プロピオン酸、99% CAS# 79-09-4	シグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldrich, Inc.)
SA	コハク酸、99% CAS# 110-15-6	アルドリッチ・ケミカル (Aldrich Chemical Co. Inc.)

【００４３】

マサチューセッツ州ボストンのオリオン・リサーチ・ラボラトリープロダクツグループ（Ｏｒｉｏｎ Ｒｅｓｅａｃｈ Ｉｎｃ．，Ｌａｂｏｒａｔｏｒｙ Ｐｒｏｄｕｃｔｓ Ｇｒｏｕｐ（Ｂｏｓｔｏｎ，ＭＡ））から入手できる「オリオン（Ｏｒｉｏｎ）」低メインテナンスｐＨ三極管（９１０７ＢＮ）を備えた「オリオン（Ｏｒｉｏｎ）」モデル２３０Ａ・ｐＨ計を用いて研磨溶液のｐＨを測定した。３．００および４．００に等しいｐＨ

の緩衝溶液（ペンシルバニア州ウェストチェスターのＶＷＲインターナショナル（ＶＷＲ　Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ，Ｗｅｓｔ　Ｃｈｅｓｔｅｒ，ＰＡ）を用いて標準２点更正を行った。研磨溶液のｐＨまたは更正標準のｐＨを測定する時、ｐＨプローブを放置してｐＨ値を記録する前に溶液の中で５分平衡状態に保った。

【００４４】

溶液のｐＨは、銅ＣＭＰ用途において銅除去速度に影響を及ぼすことが知られている。従って、特に指定がない限り研磨溶液のｐＨを３．３７±０．０３に制御した。添加した酸に応じて、研磨溶液のｐＨは、しばしば目標値より若干高いか、または若干低かった。ｐＨが目標より低い場合、少量のアンモニア溶液（水中の２９質量％、Ａ．Ｃ．Ｓ．試薬グレード（ＣＡＳ＃１３３６－２１－６）、ニューヨーク州ホーソンのＥＭＤケミカルズ（ＥＭＤ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ（Ｈａｗｔｈｏｒｎｅ，ＮＹ））から入手できる）を添加して、研磨溶液のｐＨを目標範囲にもっていった。ｐＨが目標より高い場合、少量の燐酸溶液（水中の８５質量％、Ａ．Ｃ．Ｓ．試薬グレード（ＣＡＳ＃７６６４－３８－２）、ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル・カンパニー（Ａｌｄｒｉｃｈ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙ　Ｉｎｃ．（Ｍｉｌｗａｕｋｅｅ，ＷＩ））から入手できる）を添加して、研磨溶液のｐＨを目標範囲にもっていった。ｐＨ調節後、３０ＨＰを溶液に添加し、磁気攪拌を約２分にわたり続けた。

【００４５】

実施例１～５および比較例ＣＥ－１～ＣＥ－２

実施例１～５および比較例ＣＥ－１～ＣＥ－２の研磨溶液を表２ａの組成により調製した。用いた２種の酸は２個の酸基を有する多官能性アミノ酸であるイミノ二酢酸（ＩＤＡ－Ｈ）と、一官能性ヒドロキシ－カルボン酸であるＤＬ－乳酸（ＤＬ－ＬＡ）であった。各溶液を用いて銅ブランケットウェーハを研磨した。研磨溶液中の有機酸基の全数をすべての実施例に関して本質的に一定に保持した。ＤＬ－ＬＡからの溶液中の有機酸基のモル分率の関数として除去速度を表２ｂに示している。

【００４６】

実施例１～５に関する除去速度の線形推定を比較例ＣＥ－１およびＣＥ－２の除去速度に基づいて行った。例えば、実施例１に関して、研磨溶液はＤＬ－ＬＡからの０．８０モル分率の酸基を含んでいた。従って、式２から計算されるように、研磨溶液はＩＤＡ－Ｈからの０．２０（すなわち１－０．８０）モル分率の酸基を含んでいた。式１を適用すると、除去速度の線形推定値は、（０．８０＊８，２９１）＋（０．２０＊６，５８１）であり、それは７，９４９である。線形推定値を基準としたパーセント増加を表２ｂに示している。線形推定によって予測された速度より大きいことに加えて、酸の各組み合わせは、いずれかの酸単独より高い除去速度を与えた。

【００４７】

【表２】

表２ａ：研磨溶液の組成（量；グラム）

実施例	CE-1	1	2	3	4	5	CE-2
ＤＩ水	575.1	579.6	583.6	587.2	590.7	593.8	595.4
APDB	40.2	40.2	40.2	40.2	40.2	40.2	40.2
BTAS	251	251	251	251	251	251	251
IDA-H	-	11.5	23.0	33.0	43.2	51.8	57.6
DL-LA	77.9	62.3	46.8	33.2	19.5	7.8	-
30HP	110	110	110	110	110	110	110

【００４８】

【表３】

表２ａ：除去速度

実施例	ＤＬ－ＬＡからの酸基のモル分率	除去速度（Å/分）	線形推定値（Å/分）	％増加
CE-1	1.00	8,291	-	-
1	0.80	9,186	7,949	16
2	0.60	10,368	7,607	36
3	0.43	10,514	7,311	44
4	0.25	10,581	7,008	51
5	0.10	8,933	6,752	32
CE-2	0.00	6,581	-	-

【００４９】

実施例６～９および比較例ＣＥ－３

実施例６～９および比較例ＣＥ－３の研磨溶液を表３ａの組成により調製した。用いた２種の酸は２個の酸基を有する多官能性アミノ酸であるＩＤＡ－Ｈと、一官能性ヒドロキシ－カルボン酸であるＬ－乳酸（Ｌ－ＬＡ）であった。各溶液を用いて銅ブランケットウェーハを研磨した。研磨溶液中の有機酸基の全数をすべての実施例に関して本質的に一定に保持した。Ｌ－ＬＡからの溶液中の有機酸基のモル分率の関数として除去速度の結果を表３ｂに示している。比較例ＣＥ－３を２回調製した。この実施例に関する研磨結果は、２つの実験の平均値を表している。実施例６～９に関する除去速度の線形推定を比較例ＣＥ－２およびＣＥ－３の除去速度に基づいて行った。線形推定値を基準として測定された除去速度のパーセント増加を表３ｂの最後の欄に示している。すべての場合、酸の組み合わせは、いずれかの酸単独より高い除去速度を与えた。

【００５０】

【表４】

表３ａ：研磨溶液の組成（量；グラム）

実施例	CE-3	6	7	8	9
ＤＩ水	561.4	575.3	581.4	587.3	592.4
APDB	40.2	40.2	40.2	40.2	40.2
BTAS	251	251	251	251	251
IDA-H	-	23.0	33.0	43.2	51.8
L-LA	91.6	55.0	39.1	22.9	9.2
30HP	110	110	110	110	110

【００５１】

【表５】

表３ｂ：除去速度

実施例	Ｌ－ＬＡからの酸基のモル分率	除去速度(Å/分)	線形推定値(Å/分)	％増加
CE-3	1.00	8,874	-	-
6	0.60	10,712	7,957	35
7	0.43	11,101	7,567	47
8	0.25	10,749	7,154	50
9	0.10	9,012	6,810	32
CE-2	0.00	6,581	-	-

【００５２】

実施例１０および比較例ＣＥ－４およびＣＥ－５

実施例１０および比較例ＣＥ－４およびＣＥ－５の研磨溶液を表４ａの組成により調製した。用いた２種の酸は２個の酸基を有する多官能性アミノ酸であるイミノ二酢酸（ＩＤＡ－Ｐ）と、一官能性ヒドロキシ－カルボン酸である２－ヒドロキシイソ酪酸（ＨＩＢＡ）であった。各溶液を用いて銅ブランケットウェーハを研磨した。研磨溶液中の有機酸基の全数をすべての実施例に関して本質的に一定に保持した。ＨＩＢＡからの溶液中の有機酸基のモル分率の関数として除去速度の結果を表４ｂに示している。比較例ＣＥ－４およびＣＥ－５の除去速度に基づいて実施例１０に関する除去速度の線形推定を行った。線形推定値を基準として測定された除去速度のパーセント増加を表４ｂの最後の欄に示している。酸の組み合わせは、いずれかの酸単独より高い除去速度を与えた。

【００５３】

【表６】

表４ａ：研磨溶液の組成（量；グラム）

実施例	CE-4	10	CE-5
ＤＩ水	563.0	581.7	595.4
APDB	40.2	40.2	40.2
BTAS	251	251	251
IDA-P	-	33.0	57.6
HIBA	90.0	38.3	-
3OHP	110	110	110

【００５４】

【表７】

表４ｂ：除去速度

実施例	ＨＩＢＡからの酸基のモル分率	除去速度(Å/分)	線形推定値(Å/分)	％増加
CE-4	1.00	8,621	-	-
10	0.43	11,212	6,764	66
CE-5	0.00	5,389	-	-

【００５５】

実施例１１および比較例ＣＥ－６およびＣＥ－７

実施例１１および比較例ＣＥ－６およびＣＥ－７の研磨溶液を表５ａの組成により調製した。これらの溶液をｐＨ＝８．３４±０．０３（３０ＨＰ添加の前）の塩基性であるように調製した。所望のｐＨに達するために、比較例ＣＥ－６は５１．１ｇのアンモニア溶液を必要とし、実施例１１は２１．６ｇのアンモニア溶液を必要とし、比較例ＣＥ－７は２９．４ｇのアンモニア溶液を必要とした。用いた２種の酸は２個の酸基を有する多官能性アミノ酸であるＬ－アスパラギン酸（Ｌ－ＡＡ）と、一官能性ヒドロキシ－カルボン酸であるＬ－ＬＡであった。研磨溶液中の有機酸基の全数をすべての実施例に関して本質的に一定に保持した。溶液を用いて銅ブランケットウェーハを研磨した。Ｌ－ＬＡからの溶液中の有機酸基のモル分率の関数として除去速度の結果を表５ｂに示している。比較例ＣＥ－６およびＣＥ－７の除去速度に基づいて実施例１１に関する除去速度の線形推定を行った。線形推定値を基準として測定された除去速度のパーセント増加を表５ｂの最後の欄に示している。酸の組み合わせは、いずれかの酸単独より高い除去速度を与えた。

【００５６】

【表８】

表５ａ：研磨溶液の組成（量；グラム）

実施例	ＤＩ水	APDB	BTAS	L-AA	L-LA	30HP
CE-6	550.0	100.4	251	-	91.7	110
11	558.0	100.4	251	33.0	39.0	110
CE-7	566.0	100.4	251	57.6	-	110

【００５７】

【表９】

表５ｂ：除去速度

実施例	Ｌ－ＬＡからの酸基のモル分率	除去速度 (Å/分)	線形推定値 (Å/分)	%増加
CE-6	1.00	1,825	-	-
11	0.43	2,346	2,084	13
CE-7	0.00	2,275	-	-

【００５８】

実施例１２および比較例ＣＥ－８

実施例１２および比較例ＣＥ８の研磨溶液を表６ａの組成により調製した。用いた２種の酸は２個の酸基を有する多官能性アミノ酸であるＩＤＡ－Ｐと、一官能性単純カルボン酸である酢酸（ＡｃＡ）であった。各溶液を用いて銅ブランケットウェーハを研磨した。研磨溶液中の有機酸基の全数をすべての実施例に関して本質的に一定に保持した。ＡｃＡからの溶液中の有機酸基のモル分率の関数として除去速度の結果を表６ｂに示している。比較例ＣＥ－５およびＣＥ－８の除去速度に基づいて実施例１２に関する除去速度の線形推定を行った。線形推定値を基準として測定された除去速度のパーセント増加を表６ｂの最後の欄に示している。酸の組み合わせは、いずれかの酸単独より高い除去速度を与えた。

【００５９】

【表１０】

表６ａ：研磨溶液の組成（量；グラム）

実施例	ＤＩ水	APDB	BTAS	IDA-P	AcA	30HP
CE-8	601.6	40.2	251	-	51.9	110
12	598.4	40.2	251	33.0	22.1	110

【００６０】
【表１１】

表６ｂ：除去速度

実施例	ＡｃＡからの酸基のモル分率	除去速度（Å/分）	線形推定値（Å/分）	％増加
CE-8	1.00	2,960	-	-
12	0.43	8,212	4,355	89
CE-5	0.00	5,389	-	-

【００６１】
実施例１３および比較例ＣＥ－９

実施例１３および比較例ＣＥ－９の研磨溶液を表７ａの組成により調製した。用いた２種の酸は２個の酸基を有する多官能性アミノ酸であるＩＤＡ－Ｐと、一官能性単純カルボン酸であるプロピオン酸（ＰｒＡ）であった。研磨溶液中の有機酸基の全数をすべての実施例に関して本質的に一定に保持した。溶液を用いて銅ブランケットウェーハを研磨した。ＰｒＡからの溶液中の有機酸基のモル分率の関数として除去速度の結果を表７ｂに示している。比較例ＣＥ－５およびＣＥ－９の除去速度に基づいて実施例１３に関する除去速度の線形推定を行った。線形推定値を基準として測定された除去速度のパーセント増加を表７ｂの最後の欄に示している。酸の組み合わせは、いずれかの酸単独より高い除去速度を与えた。

【００６２】
【表１２】

表７ａ：研磨溶液の組成（量；グラム）

実施例	ＤＩ水	APDB	BTAS	IDA-P	PrA	30HP
CE-9	588.9	40.2	251	-	64.1	110
13	592.7	40.2	251	33.0	27.3	110

【００６３】
【表１３】

表７ｂ：除去速度

実施例	ＰｒＡからの酸基のモル分率	除去速度（Å/分）	線形推定値（Å/分）	％増加
CE-9	1.00	2,141	-	-
13	0.43	8,193	4,007	104
CE-5	0.00	5,389	-	-

【００６４】
実施例１４および比較例ＣＥ－１０
実施例１４および比較例ＣＥ－１０の研磨溶液を表８ａの組成により調製した。用いた２種の酸は２個の酸基を有する多官能性アミノ酸であるＩＤＡ－Ｐと、２個の酸基を有する多官能性単純カルボン酸であるコハク酸（ＳＡ）であった。各溶液を用いて銅ブランケットウェーハを研磨した。研磨溶液中の有機酸基の全数をすべての実施例に関して本質的に一定に保持した。ＳＡからの溶液中の有機酸基のモル分率の関数として除去速度の結果を表８ｂに示している。比較例ＣＥ－５およびＣＥ－１０の除去速度に基づいて実施例１４に関する除去速度の線形推定を行った。線形推定値を基準として測定された除去速度のパーセント増加を表８ｂの最後の欄に示している。酸の組み合わせは、いずれかの酸単独より高い除去速度を与えた。
【００６５】
【表１４】

表８ａ：研磨溶液の組成（量；グラム）

実施例	ＤＩ水	APDB	BTAS	IDA-P	SA	30HP
CE-10	602.0	40.2	251	-	51.0	110
14	598.3	40.2	251	33.0	21.7	110

【００６６】
【表１５】

表８ｂ：除去速度

実施例	ＳＡからの酸基のモル分率	除去速度（Å/分）	線形推定値（Å/分）	%増加
CE-10	1.00	2,999	-	-
14	0.43	5,858	4,372	34
CE-5	0.00	5,389	-	-

【００６７】
実施例１５および比較例ＣＥ－１１
実施例１５および比較例ＣＥ－１１の研磨溶液を表９ａの組成により調製した。用いた２種の酸は２個の酸基を有する多官能性アミノ酸であるＩＤＡ－Ｐと、２個の酸基を有する多官能性単純カルボン酸であるグルタル酸（ＧＡ）であった。研磨溶液中の有機酸基の全数をすべての実施例に関して本質的に一定に保持した。溶液を用いて銅ブランケットウェーハを研磨した。ＧＡからの溶液中の有機酸基のモル分率の関数として除去速度の結果を表９ｂに示している。比較例ＣＥ－５およびＣＥ－１１の除去速度に基づいて実施例１５に関する除去速度の線形推定を行った。線形推定値を基準として測定された除去速度のパーセント増加を表９ｂの最後の欄に示している。酸の組み合わせは、いずれかの酸単独より高い除去速度を与えた。
【００６８】

【表１６】

表９ａ：研磨溶液の組成（量；グラム）

実施例	ＤＩ水	APDB	BTAS	IDA-P	GA	3OHP
CE-11	595.9	40.2	251	-	57.1	110
15	595.7	40.2	251	33.0	24.3	110

【００６９】

【表１７】

表９ｂ：除去速度

実施例	ＧＡからの酸基のモル分率	除去速度(Å/分)	線形推定値(Å/分)	%増加
CE-11	1.00	2,645	-	-
15	0.43	7,151	4,222	69
CE-5	0.00	5,389	-	-

【００７０】

実施例１６および比較例ＣＥ－１２

実施例１６および比較例ＣＥ－１２の研磨溶液を表１０ａの組成により調製した。用いた２種の酸は２個の酸基を有する多官能性アミノ酸であるＩＤＡ－Ｈと、３個の酸基を有する多官能性ヒドロキシ－カルボン酸であるクエン酸（ＣＡ）であった。各溶液を用いて銅ブランケットウェーハを研磨した。研磨溶液中の有機酸基の全数をすべての実施例に関して本質的に一定に保持した。ＣＡからの溶液中の有機酸基のモル分率の関数として除去速度の結果を表１０ｂに示している。比較例ＣＥ－２およびＣＥ－１２の除去速度に基づいて実施例１６に関する除去速度の線形推定を行った。線形推定値を基準として測定された除去速度のパーセント増加を表１０ｂの最後の欄に示している。

【００７１】

【表１８】

表１０ａ：研磨溶液の組成（量；グラム）

実施例	ＤＩ水	APDB	BTAS	IDA-H	CA	3OHP
CE-12	597.9	40.2	251	-	55.4	110
16	596.7	40.2	251	33.0	23.6	110

【００７２】

【表１９】

表１０ｂ：除去速度

実施例	ＣＡからの酸基のモル分率	除去速度（Å/分）	線形推定値（Å/分）	％増加
CE-12	1.00	10,579	-	-
16	0.43	10,027	8,288	21
CE-2	0.00	6,581	-	-

【００７３】

実施例１７および比較例ＣＥ－１３およびＣＥ－１４

実施例１７および比較例ＣＥ－１３およびＣＥ－１４の研磨溶液を表１１ａの組成により調製した。用いた２種の酸は２個の酸基を有する多官能性アミノ酸であるＩＤＡ－Ｐと、４個の酸基を有する多官能性アミノ酸であるエチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ）であった。ＡＰＤＢの量の増加のゆえに、所望のｐＨを達成するために大量の燐酸を必要とした。比較例ＣＥ－１３は４７．０ｇ、実施例１７は５１．７ｇ、比較例ＣＥ－１４は５４．６ｇを必要とした。各溶液を用いて銅ブランケットウェーハを研磨した。研磨溶液中の有機酸基の全数をすべての実施例に関して本質的に一定に保持した。ＥＤＴＡからの溶液中の有機酸基のモル分率の関数として除去速度の結果を表１１ｂに示している。比較例ＣＥ－１３およびＣＥ－１４の除去速度に基づいて実施例１７に関する除去速度の線形推定を行った。線形推定値を基準として測定された除去速度のパーセント増加を表１１ｂの最後の欄に示している。

【００７４】

【表２０】

表１１ａ：研磨溶液の組成（量；グラム）

実施例	ＤＩ水	APDB	BTAS	IDA-P	EDTA	30HP
CE-13	519.9	100.4	251	-	63.2	110
17	500.6	100.4	251	28.8	31.6	110
CE-14	500.6	100.4	251	57.6	-	110

【００７５】

【表２１】

表１１ｂ：除去速度

実施例	ＥＤＴＡからの酸基のモル分率	除去速度（Å/分）	線形推定値（Å/分）	％増加
CE-13	1.00	3,993	-	-
17	0.50	5,183	4,836	7
CE-14	0.00	5,679	-	-

【００７６】

実施例１８および比較例ＣＥ－１５

実施例１８および比較例ＣＥ－１５の研磨溶液を表１２ａの組成により調製した。用いた２種の酸は４個の酸基を有する多官能性アミノ酸であるＥＤＴＡと、一官能性ヒドロキ

シーカルボン酸であるＬ－ＬＡであった。ＡＰＤＢの量の増加のゆえに、所望のｐＨを達成するために大量の燐酸を必要とした。比較例ＣＥ－１５は５６．１ｇ、実施例１８は５２．３ｇを必要とした。各溶液を用いて銅ブランケットウェーハを研磨した。研磨溶液中の有機酸基の全数をすべての実施例に関して本質的に一定に保持した。Ｌ－ＬＡからの溶液中の有機酸基のモル分率の関数として除去速度の結果を表１２ｂに示している。比較例ＣＥ－１３およびＣＥ－１５の除去速度に基づいて実施例１８に関する除去速度の線形推定を行った。線形推定値を基準として測定された除去速度のパーセント増加を表１２ｂの最後の欄に示している。

【００７７】

【表２２】

表１２ａ：研磨溶液の組成（量；グラム）

実施例	ＤＩ水	APDB	BTAS	EDTA	L-LA	30HP
CE-15	465.0	100.4	251	-	91.7	110
18	485.3	100.4	251	36.2	39.0	110

【００７８】

【表２３】

表１２ｂ：除去速度

実施例	Ｌ－ＬＡからの酸基のモル分率	除去速度（Å/分）	線形推定値（Å/分）	％増加
CE-15	1.00	7,734	-	-
18	0.43	6,541	5,585	17
CE-13	0.00	3993	-	-

【００７９】

実施例１９および比較例ＣＥ－１６

実施例１９および比較例ＣＥ－１６の研磨溶液を表１３ａの組成により調製した。用いた２種の酸は２個の酸基を有する多官能性アミノ酸であるＩＤＡ－Ｐと、一官能性アミノ酸であるＬ－アラニン（Ｌ－ＡＬ）であった。各溶液を用いて銅ブランケットウェーハを研磨した。研磨溶液中の有機酸基の全数をすべての実施例に関して本質的に一定に保持した。Ｌ－ＡＬからの溶液中の有機酸基のモル分率の関数として除去速度の結果を表１３ｂに示している。比較例ＣＥ－５およびＣＥ－１６の除去速度に基づいて実施例１９に関する除去速度の線形推定を行った。線形推定値を基準として測定された除去速度のパーセント増加を表１３ｂの最後の欄に示している。酸の組み合わせは、いずれかの酸単独より高い除去速度を与えた。

【００８０】

【表２４】

表１３ａ：研磨溶液の組成（量；グラム）

実施例	ＤＩ水	APDB	BTAS	IDA-P	L-AL	30HP
CE-16	575.9	40.2	251	-	77.1	110
19	596.7	40.2	251	33.0	32.8	110

【００８１】

【表２５】

表１３ｂ：除去速度

実施例	Ｌ－ＡＬからの酸基のモル分率	除去速度(Å/分)	線形推定値(Å/分)	％増加
CE-16	1.00	5,322	-	-
19	0.43	5,636	5.360	5
CE-5	0.00	5,389	-	-

【００８２】

実施例２０

実施例２０の研磨溶液は、５８１．２ｇのＤＩ水、４０．２ｇのＡＰＤＢ、２５１ｇのＢＴＡＳ、４５．８ｇのＬ－ＬＡ、２６．０ｇのＡｃＡおよび１１０ｇの３０ＨＰを含有していた。Ｌ－ＬＡは一官能性ヒドロキシ－カルボン酸であり、ＡｃＡは一官能性単純カルボン酸である。溶液を用いて銅ブランケットウェーハを研磨した。Ｌ－ＬＡからの溶液中の有機酸基のモル分率の関数として除去速度の結果を表１４に示している。比較例ＣＥ－３およびＣＥ－８の除去速度に基づいて実施例２０に関する除去速度の線形推定を行った。線形推定値を基準として測定された除去速度のパーセント増加を表１４の最後の欄に示している。

【００８３】

【表２６】

表１４：除去速度

実施例	Ｌ－ＬＡからの酸基のモル分率	除去速度(Å/分)	線形推定値(Å/分)	％増加
CE-3	1.00	8,874	-	-
20	0.50	6,923	5,917	17
CE-8	0.00	2,960	-	-

【００８４】

実施例２１

実施例２１の研磨溶液は、５８１．７ｇのＤＩ水、４０．２ｇのＡＰＤＢ、２５１ｇのＢＴＡＳ、４５．８ｇのＬ－ＬＡ、２５．５ｇのＳＡおよび１１０ｇの３０ＨＰを含有していた。Ｌ－ＬＡは一官能性ヒドロキシ－カルボン酸であり、ＳＡは２個の酸基を有する多官能性単純カルボン酸である。溶液を用いて銅ブランケットウェーハを研磨した。Ｌ－ＬＡからの溶液中の有機酸基のモル分率の関数として除去速度の結果を表１５に示している。比較例ＣＥ－３およびＣＥ－１０の除去速度に基づいて実施例２１に関する除去速度の線形推定を行った。線形推定値を基準として測定された除去速度のパーセント増加を表１５の最後の欄に示している。

【００８５】

【表２７】

表１５：除去速度

実施例	Ｌ－ＬＡからの酸基のモル分率	除去速度（Å/分）	線形推定値（Å/分）	％増加
CE-3	1.00	8,874	-	-
21	0.50	6,314	5,937	6
CE-10	0.00	2,999	-	-

【００８６】

比較例ＣＥ－１７およびＣＥ－１８

比較例ＣＥ－１７およびＣＥ－１８の研磨溶液を表１６ａの組成により調製した。用いた２種の酸は２個の酸基を有する多官能性アミノ酸であるＩＤＡ－Ｐと、２個の酸基を有する多官能性ヒドロキシ－カルボン酸であるＬ－リンゴ酸（Ｌ－ＭＡ）であった。各溶液を用いて銅ブランケットウェーハを研磨した。研磨溶液中の有機酸基の全数をすべての実施例に関して本質的に一定に保持した。Ｌ－ＭＡからの溶液中の有機酸基のモル分率の関数として除去速度の結果を表１６ｂに示している。比較例ＣＥ－５およびＣＥ－１７の除去速度に基づいて比較例ＣＥ－１８に関する除去速度の線形推定を行った。線形推定値を基準としたパーセント増加を表１６ｂの最後の欄に示している。

【００８７】

【表２８】

表１６ａ：研磨溶液の組成（量；グラム）

実施例	ＤＩ水	APDB	BTAS	IDA-P	L-MA	30HP
CE-17	595.0	40.2	251	-	58.0	110
CE-18	595.3	40.2	251	33.0	24.7	110

【００８８】

【表２９】

表１６ｂ：除去速度

実施例	Ｌ－ＭＡからの酸基のモル分率	除去速度（Å/分）	線形推定値（Å/分）	％増加
CE-17	1.00	7,914	-	-
CE-18	0.43	5,328	6,463	-18
CE-5	0.00	5,389	-	-

【００８９】

比較例ＣＥ－１９

比較例ＣＥ－１９の研磨溶液は、５５０．０ｇのＤＩ水、４０．２ｇのＡＰＤＢ、２５１ｇのＢＴＡＳ、４４．２ｇのＬ－ＡＬ、３９．０ｇのＬ－ＬＡおよび１１０ｇの３０ＨＰを含有していた。Ｌ－ＡＬは一官能性アミノ酸であり、Ｌ－ＬＡは一官能性ヒドロキシ－カルボン酸である。溶液を用いて銅ブランケットウェーハを研磨した。Ｌ－ＬＡからの溶液中の有機酸基のモル分率の関数として除去速度の結果を表１７に示している。比較例ＣＥ－３およびＣＥ－１６の除去速度に基づいて比較例ＣＥ－１９に関する除去速度の線形推定を行った。線形推定値を基準として測定された除去速度のパーセント増加を表１７の最後の欄に示している。

【００９０】
【表３０】

表１７：除去速度

実施例	Ｌ－ＬＡからの酸基のモル分率	除去速度(Å/分)	線形推定値(Å/分)	%増加
CE-3	1.00	8,874	-	-
CE-19	0.43	6,326	5,585	-7
CE-16	0.00	5,322	-	-

【００９１】
実施例２２
実施例２２の研磨溶液は、２個の酸基を有する多官能性アミノ酸であるＩＤＡ－Ｐ、一官能性ヒドロキシ－カルボン酸であるＨＩＢＡおよび一官能性単純カルボン酸であるＡｃＡから調製された三元有機酸混合物を含有していた。特定の組成は、５８９．７ｇのＤＩ水、４０．２ｇのＡＰＤＢ、２５１ｇのＢＴＡＳ、３３．０ｇのＩＤＡ－Ｐ、１９．２ｇのＨＩＢＡ、１１．１ｇのＡｃＡおよび１１０ｇの３０ＨＰであった。研磨溶液を用いて銅ブランケットウェーハを研磨した。除去速度を１０，３７５Å／分であると測定した。実施例２２の除去速度の線形推定は、比較例ＣＥ－４、ＣＥ－５およびＣＥ－８の除去速度に基づいて行った。計算値は５，５６０Å／分であった。測定値は、式１に基づく線形推定値に対して８６％増加を示した。酸の組み合わせは、酸単独のいずれか１つより高い除去速度を与えた。
【００９２】
本発明の種々の修正および変更は、本発明の範囲および精神を逸脱せずに当業者に明らかになるであろう。本発明の実施態様の一部を以下に列記する。
（１）
多官能性アミノ酸である第１の有機酸と、単純カルボン酸、一官能性ヒドロキシ－カルボン酸およびそれらの組み合わせからなる群から選択された第２の有機酸とを含む、研磨溶液。
（２）
前記多官能性アミノ酸がイミノ二酢酸およびイミノ二酢酸の組み合わせからなる群から選択される、項目１に記載の研磨溶液。
（３）
前記多官能性アミノ酸がイミノ二酢酸である、項目２に記載の研磨溶液。
（４）
前記第２の有機酸が一官能性単純カルボン酸である、項目１に記載の研磨溶液。
（５）
前記一官能性単純カルボン酸が蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、３－ブテン酸およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、項目４に記載の研磨溶液。
（６）
前記一官能性単純カルボン酸が酢酸、プロピオン酸およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、項目５に記載の研磨溶液。
（７）
前記第２の有機酸が多官能性単純カルボン酸である、項目１に記載の研磨溶液。
（８）
前記多官能性単純カルボン酸がシュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸およびそれらの組み合わせからなる群から選択された二官能性単純カルボン酸である、項目７に記載の研磨溶液。
（９）

前記多官能性単純カルボン酸がコハク酸、グルタル酸およびそれらの組み合わせからなる群から選択された二官能性単純カルボン酸である、項目８に記載の研磨溶液。
（１０）
前記第２の有機酸が一官能性ヒドロキシ－カルボン酸である、項目１に記載の研磨溶液。
（１１）
前記一官能性ヒドロキシ－カルボン酸がグリセリン酸、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシブタン酸、３－ヒドロキシプロピオン酸、メチル乳酸およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、項目１０に記載の研磨溶液。
（１２）
前記一官能性ヒドロキシ－カルボン酸が乳酸、メチル乳酸およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、項目１１に記載の研磨溶液。
（１３）
単純カルボン酸、一官能性ヒドロキシ－カルボン酸およびそれらの組み合わせからなる群から選択された第３の有機酸を更に含む、項目１に記載の研磨溶液。
（１４）
前記第２の有機酸が一官能性単純カルボン酸であり、前記第３の有機酸が一官能性ヒドロキシ－カルボン酸である、項目１３に記載の研磨溶液。
（１５）
研磨粒子を更に含む、項目１に記載の研磨溶液。
（１６）
不動態化剤および任意に緩衝剤および／または酸化剤を更に含む、項目１に記載の研磨溶液。
（１７）
第１の有機酸と第２の有機酸とを含む研磨溶液であって、
（ａ）前記第１の有機酸が第１の多官能性アミノ酸であり、前記第２の有機酸が
（ｉ）第２の多官能性アミノ酸、
（ｉｉ）一官能性単純カルボン酸、
（ｉｉｉ）多官能性単純カルボン酸、
（ｉｖ）一官能性ヒドロキシ－カルボン酸、
（ｖ）多官能性ヒドロキシ－カルボン酸および
（ｖｉ）それらの組み合わせ
からなる群から選択される、あるいは
（ｂ）前記第１の有機酸が一官能性ヒドロキシ－カルボン酸であり、前記第２の有機酸が
（ｉ）一官能性単純カルボン酸、
（ｉｉ）多官能性単純カルボン酸および
（ｉｉｉ）それらの組み合わせ
からなる群から選択され、
該研磨溶液を用いて得られた除去速度が、前記第１の有機酸のみを含有する研磨溶液を用いて得られた除去速度および前記第２の有機酸のみを含有する研磨溶液を用いて得られた除去速度に基づく線形推定値によって予測された除去速度より大きい、研磨溶液。
（１８）
前記研磨溶液を用いて得られた除去速度が、前記第１の有機酸のみを含有する研磨溶液を用いて得られた除去速度および前記第２の有機酸のみを含有する研磨溶液を用いて得られた除去速度の両方より大きい、項目１７に記載の研磨溶液。
（１９）
基材の表面を研磨する方法であって、
（ａ）前記基材の前記表面と研磨用物品の表面との間の界面に項目１に記載の研磨溶液を導入する工程と（任意に、前記研磨溶液は研磨粒子、不動態化剤、緩衝剤および酸化剤の少なくとも１つを含み、任意に、前記研磨用物品は固定砥粒物品である）、

（ｂ）前記基材の前記表面と前記研磨用物品の前記表面との間に相対運動を提供する工程と、
を含む方法。
（２０）
前記基材の前記表面が金属を含み、任意に前記金属が銅である、項目１９に記載の方法。
（２１）
基材の表面を研磨する方法であって、
（ａ）前記基材の表面と研磨用物品の表面との間の界面に項目１７に記載の研磨溶液を導入する工程と（任意に、前記研磨溶液は研磨粒子、不動態化剤、緩衝剤および酸化剤の少なくとも１つを含み、任意に、前記研磨用物品は固定砥粒物品である）、
（ｂ）前記基材の前記表面と前記研磨用物品の前記表面との間に相対運動を提供する工程と、
を含む方法。

フロントページの続き

(74)代理人 100093665
弁理士 蛯谷 厚志
(74)代理人 100146466
弁理士 高橋 正俊
(74)代理人 100173107
弁理士 胡田 尚則
(72)発明者 コロッジ, ジェフリー エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ ５５１３３－３４２７, セント ポール, ポスト オフィス ボックス ３３４２７, スリーエム センター

審査官 山本 健晴

(56)参考文献 特開２００３－１７０３４９（ＪＰ, Ａ）
特開２００２－０３０２７６（ＪＰ, Ａ）
特開２００６－１７９８４５（ＪＰ, Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
H01L 21/304
B24B 37/00
C09K 3/14