

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 3 月 27 日(27.03.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/045937 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) *C09K 3/14* (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/074360
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 10 日(10.09.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-204117 2012 年 9 月 18 日(18.09.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社フジミインコーポレーテッド
(FUJIMI INCORPORATED) [JP/JP]; 〒4528502 愛知
県清須市西枇杷島町地領二丁目 1 番地 1 Aichi
(JP).
- (72) 発明者: 大西 正悟(ONISHI, Shogo); 〒4528502 愛
知県清須市西枇杷島町地領二丁目 1 番地 1 株
式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi
(JP). 石田 康登(ISHIDA, Yasuto); 〒4528502 愛知
県清須市西枇杷島町地領二丁目 1 番地 1 株
式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP).
平野 達彦(HIRANO, Tatsuhiko); 〒4528502 愛知
県清須市西枇杷島町地領二丁目 1 番地 1 株
式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSO-
CIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町 1 1
番地 9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLISHING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 研磨用組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a polishing composition suited to polishing an object having a metal wiring layer, the polishing composition being capable of reducing step defects while maintaining a high polishing speed. [Solution] A polishing composition used for polishing a polishing object having a metal wiring layer, wherein the composition contains water and a compound for generating inorganic phosphoric acid ions, the polishing composition having an inorganic phosphoric acid ion content of no more than 10 mass ppm.

(57) 要約: 【課題】金属配線層を有する研磨対象物の研磨に適しており、高い研磨速度を維持したまま段差欠陥を低減できる研磨用組成物を提供する。【解決手段】金属配線層を有する研磨対象物の研磨に用いられる研磨用組成物であって、無機リン酸イオンを生じさせる化合物と、水を含み、前記研磨用組成物における前記無機リン酸イオンの含有量が 10 質量 ppm 以下である、研磨用組成物。



WO 2014/045937 A1

明 細 書

発明の名称：研磨用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、研磨用組成物に関する。また、本発明は、当該研磨用組成物を用いた研磨方法および基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 本発明は、例えば、半導体集積回路（以下「LSI」という。）における、金属を含む基板表面（以下「研磨対象物」という。）の研磨用組成物に関する。

[0003] LSIの高集積化・高速化に伴って、新たな微細加工技術が開発されている。化学的機械的研磨（Chemical Mechanical Polishing、以下「CMP」という。）法もその一つであり、LSI製造工程、特に、多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、コンタクトプラグの形成、埋め込み配線の形成に適用されている。この技術は、例えば、特許文献1（特開昭62-102543号公報（対応公報：US 4944836 A））に開示されている。

[0004] コンタクトプラグの形成においては、埋め込み材料およびその相互拡散バリアの材料等としてタングステンが用いられている。前記コンタクトプラグの形成においては、コンタクトプラグ以外の余分な部分をCMPにより除去する製造方法が用いられている。また、埋め込み配線の形成においては、最近LSIを高性能化するために、配線材料となる金属配線として、銅または銅合金の利用が試みられている。銅または銅合金は、従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である為、予め溝を形成してある絶縁膜上に、銅または銅合金の薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の前記薄膜を、CMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。CMPに用いられる金属用の研磨用組成物では、酸などの研磨促進剤および酸化剤を含有し

、さらに必要に応じて砥粒を含有することが一般的である。また、研磨後の研磨対象物の平坦性を改善するべく、金属防食剤をさらに添加した研磨用組成物を使用することも提案されている。例えば、特許文献2（特開平8-83780号公報（対応公報：US 5770095 A））には、アミノ酢酸および／またはアミド硫酸、酸化剤、ベンゾトリアゾールおよび水を含む研磨用組成物を使用することの開示がある。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らの検討によって、特許文献1や特許文献2に記載の組成物を用いてCMP法を実施した場合、高い研磨速度を達成する一方で、ディッシング等の段差が悪化するという課題が見られることが判明した。これを解決するために金属防食剤の含有量を増やすことも考えられるが、この方法では研磨速度が低下するという課題が発生してしまう。高い研磨速度を維持したまま段差欠陥の低減を実現するために、CMP法に用いられる研磨用組成物のさらなる改良が急務である。

[0006] そこで本発明は、金属配線層を有する研磨対象物を研磨する用途で 사용되는研磨用組成物において、高い研磨速度を維持したまま段差欠陥の低減を実現しうる手段を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を積み重ねた。その結果、研磨用組成物に無機リン酸イオンを生じさせる化合物を含み、当該研磨用組成物における無機リン酸イオンの含有量を10質量ppm以下にすることで上記課題が解決されうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本発明の一形態は、金属配線層を有する研磨対象物を研磨する用途で 사용되는研磨用組成物である。そして、当該研磨用組成物は、無機リン酸イオンを生じさせる化合物と、水とを含み、当該研磨用組成物における無機リン酸イオンの含有量を10質量ppm以下にする点に特徴を有する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、金属配線層を有する研磨対象物を研磨する用途で使用される研磨用組成物において、高い研磨速度を維持したまま段差欠陥の低減が可能となる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明は、金属配線層を有する研磨対象物を研磨する用途で使用される研磨用組成物であって、無機リン酸イオンを生じさせる化合物と、水と、を含み、当該研磨用組成物における無機リン酸イオンの含有量は10質量ppm以下である、研磨用組成物である。このような構成とすることにより、高い研磨速度を維持したまま段差欠陥の低減が可能となる。

[0011] 本発明の研磨用組成物を用いることにより金属配線層を有する研磨対象物の高い研磨速度を維持したまま、段差欠陥の低減が可能となる詳細な理由は不明であるが、リン酸イオン添加によりエッチング力が向上し、その結果として、金属配線層の研磨速度が向上する。これは、リン酸イオンが金属配線層表面と化学反応することで砥粒により除去されやすい反応層を形成すると考えられ、形成された反応層は、砥粒により除去されることで、金属配線層の研磨が行われる。そして、そのリン酸イオン濃度は低濃度でも研磨速度の向上の高い効果がある。一方で、リン酸イオンの添加により研磨速度が向上したため、従来技術と比較して、より防食剤を高濃度で使用できるという利点が生まれる。ここでの防食剤は、下記でも説明するが、金属配線層の溶解を抑制するような剤である。

[0012] また、過剰なリン酸イオンが含まれた研磨用組成物は、本発明の効果を発揮せず、この反応層は、リン酸イオン濃度により影響を受けると考えられる。なぜなら、過剰なリン酸イオンが含まれた研磨用組成物は、厚い反応層を形成し、その結果、厚い反応層は砥粒により除去しきれないために、金属配線層の研磨速度が低下すると考えられる。なお、上記メカニズムは推測によるものであり、本発明は上記メカニズムに何ら限定されるものではない。

[0013] [研磨対象物]

まず、本発明に係る研磨対象物および半導体配線プロセスの一例を説明する。半導体配線プロセスは、通常、以下の工程を含むが、本発明は以下の工程の使用に限定されるものではない。

[0014] 基板上に設けられるトレンチを有する絶縁体層の上に、バリア層（バリア膜）および金属配線層を順次に形成する。バリア層は、金属配線層の形成に先立って、絶縁体層の表面を覆うように絶縁体層の上に形成される。バリア層の厚さはトレンチの深さおよび幅よりも小さい。金属配線層は、バリア層の形成に引き続いて、少なくともトレンチが埋まるようにバリア層の上に形成される。

[0015] CMPにより、少なくとも金属配線層の外側部分およびバリア層の外側部分を除去する場合、まず、金属配線層の外側部分の大半が除去される。次に、バリア層の外側部分の上面を露出させるべく、金属配線層の外側部分の残部が除去される。

[0016] その後、CMPにより、少なくともトレンチの外に位置する金属配線層の部分およびトレンチの外に位置するバリア層の部分を除去する。その結果、トレンチの中に位置するバリア層の部分の少なくとも一部およびトレンチの中に位置する金属配線層の部分の少なくとも一部が絶縁体層の上に残る。すなわち、トレンチの内側にバリア層の一部および金属配線層の一部が残る。こうして、トレンチの内側に残った金属配線層の部分が、配線として機能することになる。

[0017] 本発明の研磨用組成物は、上記のような金属配線層およびバリア層を有する研磨対象物の研磨に使用されるものである。

[0018] 金属配線層に含まれる金属は特に制限されず、例えば、銅、アルミニウム、ハフニウム、コバルト、ニッケル、チタン、タングステン等が挙げられる。これらの金属は、合金または金属化合物の形態で金属配線層に含まれていてもよい。好ましくは銅、または銅合金である。これら金属は、単独でもまたは2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0019] また、バリア層に含まれる金属としても特に制限されず、例えば、チタン

、タンタルの金属およびルテニウム、銀、金、パラジウム、白金、ロジウム、イリジウムおよびオスミウム等の貴金属が挙げられる。これら金属および貴金属は、合金または金属化合物の形態でバリア層に含まれていてもよく、単独でもまたは2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0020] 次に、本発明の研磨用組成物の構成について、詳細に説明する。

[0021] [無機リン酸イオン]

本発明で用いられる無機リン酸イオンとしては、リン酸イオン、次亜リン酸イオン、亜リン酸イオン、ホスフィン酸イオン、ホスホン酸イオンが挙げられる。これら無機リン酸イオンは、単独でもまたは2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0022] 上記の無機リン酸イオンを含む本発明の研磨用組成物を得るためには、無機リン酸イオンを生じさせる化合物、例えば、リン含有化合物、あるいは無機リン酸またはその塩を組成物に添加すればよい。前記リン含有化合物、あるいは無機リン酸またはその塩の例としては、例えば、リン酸及びその塩、ホスフィン酸及びその塩、ホスホン酸及びその塩、ジホスホン酸及びその塩、次リン酸及びその塩、ペルオキソーリン酸及びその塩、ペルオキシニリン酸及びその塩、ポリリン酸(ニリン酸、三リン酸、四リン酸など)及びその塩、メタリン酸及びその塩、ジアミドリリン酸及びその塩、アミドリリン酸、トリメタホスフィミン酸及びその塩、テトラメタホスフィミン酸及びその塩、ペンタメタホスフィミン酸及びその塩、ヘキサメタホスフィミン酸及びその塩、ヘキサフルオロリン酸及びその塩、ヘキサクロロリン酸及びその塩、リン灰石、ホスホモリブデン酸及びその塩、ホスホタングステン酸及びその塩、ジホスホモリブデン酸及びその塩、ジホスホタングステン酸及びその塩、ウルトラリン酸及びその塩、三臭化リン、五臭化リン、二臭化窒化リン、三塩化リン、五塩化リン、四塩化ニリン、二塩化フッ化リン、二塩化三フッ化リン、二塩化窒化リン、四塩化三酸化リン、テトラクロロリン酸及びその塩、三シアン化リン、三フッ化リン、五フッ化リン、四フッ化ニリン、三ヨウ化リン、四ヨウ化ニリン、窒化リン、酸化リン(一酸化リン、二酸化リン、三酸

化ニリン、五酸化ニリン、六酸化四リン、十酸化四リンなど)、臭化ホスホリル、塩化ホスホリル、フッ化ホスホリル、窒化ホスホリル、ジホスホリルテトラアミド、硫化リン(五硫化ニリン、三硫化四リン、五硫化四リン、七硫化四リンなど)、臭化チオホスホリル、塩化チオホスホリル、水素化リン、トリス(イソシアン酸)リン、トリス(イソシアン酸)ホスホリル、トリス(イソチオシアン酸)リン、トリス(イソチオシアン酸)ホスホリル、セレン化リン、三セレン化ニリン、三セレン化四リン、五セレン化ニリン、フッ化チオホスホリル、ヨウ化チオホスホリル、ホスホリルアミド、窒化チオホスホリル、チオホスホリルアミド、イソチオシアン酸ホスホリル、リン、リン化合物(リン化亜鉛、リン化アルミニウム、リン化イットリウム、リン化イリジウム、リン化カリウム、リン化ガリウム、リン化カルシウム、リン化オスミウム、リン化カドミウム、リン化金、リン化インジウム、リン化ウラン、リン化クロム、リン化珪素、リン化銀、リン化ゲルマニウム、リン化コバルト、リン化ジルコニウム、リン化水銀、リン化スカンジウム、リン化スズ、リン化タリウム、リン化タングステン、リン化タンタル、リン化チタン、リン化鉄、リン化銅、リン化トリウム、リン化ナトリウム、リン化ニオブ、リン化ニッケル、リン化ネプツウム、リン化白金、リン化バナジウム、リン化ハフニウム、リン化パラジウム、リン化バリウム、リン化プルトニウム、リン化ベリリウム、リン化ホウ素、リン化マグネシウム、リン化マンガン、リン化モリブデン、リン化ランタン、リン化リチウム、リン化ルテニウム、リン化レニウム、リン化ロジウムなど)等が挙げられる。これらリン含有化合物、あるいは無機リン酸またはその塩は、単独でもまたは2種以上混合しても用いることができる。また、塩の形態は、本発明の効果に影響はないため、特に限定はなく、例えば、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、およびアンモニウム塩が挙げられる。

[0023] これら無機リン酸またはその塩の中でも、リン酸水素部を有するということ、溶解のし易さ等の操作性や、入手のし易さ等のコスト効果の観点から、リン酸二水素アンモニウム、またはリン酸水素二アンモニウムが好ましい。

[0024] 本発明の研磨用組成物中の無機リン酸イオンの含有量（濃度）の下限は、少量でも効果を発揮するため特に限定されるものではないが、5質量ppb以上であることが好ましく、25質量ppb以上であることがより好ましく、50質量ppb以上であることがさらに好ましい。濃度が高くなるほど、研磨速度と段差の関係がよくなるので好ましい。特に、25質量ppb以上であると研磨速度の促進がなされ、生産性が向上し、加工コストを低く抑えることもできるという効果を有する。また、本発明の研磨用組成物中の無機リン酸イオンの含有量（濃度）の上限は、10質量ppmである。さらには、5質量ppm以下であることが好ましく、1質量ppm以下であることがより好ましく、500質量ppb以下であることがさらに好ましい。この範囲であれば、本発明の効果をより効率的に得ることができる。

[0025] なお、本発明の研磨用組成物中の無機リン酸イオンの含有量（濃度）の測定としては、イオンクロマトグラフィ、キャピラリー電気泳動法が用いられるが、本発明ではイオンクロマトグラフィを用いて測定するものとする。イオンクロマトグラフィの条件としては、濃度を振ったリン酸5水準で検量線を引き、出てきたピークの濃度を求める方法で濃度を算出する。より具体的な測定条件としては、以下の通りである。

[0026] 条件：イオンクロマトグラム

溶離液：炭酸水素ナトリウム水溶液

流速：1.2 mL/min

カラム；陰イオン分析用カラム

カラム温度：25℃

また、無機リン酸イオン濃度を所定のものにする方法にも特に制限はされないが、上記の無機リン酸イオンの含有量の測定方法を用いて、無機リン酸イオン濃度は、無機リン酸イオンを生じさせる化合物の添加量・濃度によって調整することができる。

[0027] [研磨用組成物のpH]

研磨用組成物のpHは特に限定されない。ただし、10.0以下、さらに

言えば8.0以下のpHであれば、研磨用組成物の取り扱いが容易になる。
また、4.0以上、さらに言えば6.0以上であれば、研磨用組成物が砥粒を含む場合に当該砥粒の分散性が向上する。

[0028] 研磨用組成物のpHを所望の値に調整するのにpH調整剤を使用してもよい。使用するpH調整剤は酸およびアルカリのいずれであってもよく、また無機および有機の化合物のいずれであってもよい。これらpH調節剤は、単独でもまたは2種以上混合しても用いることができる。

[0029] pH調整剤として使用できる酸の具体例としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、ホウ酸、炭酸、次亜リン酸、亜リン酸、およびリン酸等の無機酸や、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、ジグリコール酸、2-フランカルボン酸、2,5-フランジカルボン酸、3-フランカルボン酸、2-テトラヒドロフランカルボン酸、メトキシ酢酸、メトキシフェニル酢酸、およびフェノキシ酢酸等の有機酸が挙げられる。pH調整剤として無機酸を使用した場合、特に硫酸、硝酸、リン酸などが研磨速度向上の観点から特に好ましく、pH調整剤として有機酸を使用した場合、グリコール酸、コハク酸、マレイン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルコン酸、およびイタコン酸などが好ましい。

[0030] pH調整剤として使用できる塩基としては、脂肪族アミン、芳香族アミン等のアミン、水酸化第四アンモニウムなどの有機塩基、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、水酸化テトラメチルアンモニウム、およびアンモニア等が挙げられる。これらの中でも、入手容易性から水酸化カリウムまたはアンモニアが好ましい。

[0031] また、前記の酸の代わりに、または前記の酸と組み合わせて、前記酸のA

ンモニウム塩やアルカリ金属塩等の塩を pH 調整剤として用いてもよい。特に、弱酸と強塩基、強酸と弱塩基、または弱酸と弱塩基の組み合わせとした場合には、pH の緩衝作用を期待することができる。

[0032] [水]

本発明の研磨用組成物は、各成分を分散または溶解するための分散媒または溶媒として水を含む。他の成分の作用を阻害することを抑制するという観点から、不純物をできる限り含有しない水が好ましく、具体的には、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去した後、フィルタを通して異物を除去した純水や超純水、脱イオン水または蒸留水が好ましい。

[0033] [他の成分]

本発明の研磨用組成物は、必要に応じて、砥粒、錯化剤、金属防食剤、防腐剤、防カビ剤、酸化剤、還元剤、水溶性高分子、界面活性剤、難溶性の有機物を溶解するための有機溶媒等の他の成分をさらに含んでもよい。以下、好ましい他の成分である、砥粒および金属防食剤等について説明する。

[0034] [砥粒]

研磨用組成物中に含まれる砥粒は、研磨対象物を機械的に研磨する作用を有し、研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度を向上させる。

[0035] 使用される砥粒は、無機粒子、有機粒子、および有機無機複合粒子のいずれであってもよい。無機粒子の具体例としては、例えば、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア等の金属酸化物からなる粒子、窒化ケイ素粒子、炭化ケイ素粒子、窒化ホウ素粒子が挙げられる。有機粒子の具体例としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）粒子が挙げられる。該砥粒は、単独でもまたは2種以上混合して用いてもよい。また、該砥粒は、市販品を用いてもよいし合成品を用いてもよい。

[0036] これら砥粒の中でも、シリカが好ましく、特に好ましいのはコロイダルシリカである。

[0037] 砥粒は表面修飾されていてもよい。通常のコロイダルシリカは、酸性条件下でゼータ電位の値がゼロに近いために、酸性条件下ではシリカ粒子同士が

互いに電氣的に反発せず凝集を起こしやすい。これに対し、酸性条件でもゼータ電位が比較的大きな負の値を有するように表面修飾された砥粒は、酸性条件下においても互いに強く反発して良好に分散する結果、研磨用組成物の保存安定性を向上させることになる。このような表面修飾砥粒は、例えば、アルミニウム、チタンまたはジルコニウムなどの金属あるいはそれらの酸化物を砥粒と混合して砥粒の表面にドーブさせることにより得ることができる。

- [0038] なかでも、特に好ましいのは、有機酸を固定化したコロイダルシリカである。研磨用組成物中に含まれるコロイダルシリカの表面への有機酸の固定化は、例えばコロイダルシリカの表面に有機酸の官能基が化学的に結合することにより行われている。コロイダルシリカと有機酸を単に共存させただけではコロイダルシリカへの有機酸の固定化は果たされない。有機酸の一種であるスルホン酸をコロイダルシリカに固定化するのであれば、例えば、“S u l f o n i c a c i d - f u n c t i o n a l i z e d s i l i c a t h r o u g h q u a n t i t a t i v e o x i d a t i o n o f t h i o l g r o u p s”, Chem. Commun. 246-247 (2003)に記載の方法で行うことができる。具体的には、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のチオール基を有するシランカップリング剤をコロイダルシリカにカップリングさせた後に過酸化水素でチオール基を酸化することにより、スルホン酸が表面に固定化されたコロイダルシリカを得ることができる。あるいは、カルボン酸をコロイダルシリカに固定化するのであれば、例えば、“N o v e l S i l a n e C o u p l i n g A g e n t s C o n t a i n i n g a P h o t o l a b i l e 2 - N i t r o b e n z y l E s t e r f o r I n t r o d u c t i o n o f a C a r b o x y G r o u p o n t h e S u r f a c e o f S i l i c a G e l”, Chemistry Letters, 3, 228-229 (2000)に記載の方法で行うことができる。具体的には、光反応性2-ニトロベンジルエステルを含むシランカップリン

グ剤をコロイダルシリカにカップリングさせた後に光照射することにより、カルボン酸が表面に固定化されたコロイダルシリカを得ることができる。

[0039] 砥粒の平均一次粒子径の下限は、5 nm以上であることが好ましく、7 nm以上であることがより好ましく、10 nm以上であることがさらに好ましい。また、砥粒の平均一次粒子径の上限は、500 nm以下であることが好ましく、100 nm以下であることがより好ましく、70 nm以下であることがさらに好ましい。このような範囲であれば、研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度は向上し、また、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面にディッシング等の段差欠陥が生じるのをより抑えることができる。なお、砥粒の平均一次粒子径は、例えば、BET法で測定される砥粒の比表面積に基づいて算出される。砥粒の平均二次粒子径は、50 nm以上であることが好ましく、60 nm以上であることがより好ましく、250 nm以下であることが好ましく、180 nm以下であることがより好ましい。砥粒の平均二次粒子径は、例えば、BET法により測定される比表面積から算出される。なお、本発明において、砥粒の比表面積の測定は、マイクロメリテックス社製の“Flow Sorb II 2300”を用いて行うものとする。

[0040] 研磨用組成物中の砥粒の含有量の下限は、0.005質量%以上であることが好ましく、0.01質量%以上であることがより好ましく、0.05質量%以上であることがさらに好ましく、0.1質量%以上であることが最も好ましい。また、研磨用組成物中の砥粒の含有量の上限は、10質量%以下であることが好ましく、5質量%であることがより好ましく、1質量%以下であることがさらに好ましい。このような範囲であれば、研磨対象物の研磨速度が向上し、また、研磨用組成物のコストを抑えることができ、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面にディッシング等の段差欠陥が生じるのをより抑えることができる。

[0041] [金属防食剤]

研磨用組成物中に金属防食剤（本明細書中、単に「防食剤」とも称する場合

合がある）を加えることにより、研磨用組成物を用いた研磨で配線の脇に凹みが生じるのをより抑えることができる。また、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面にディッシング等の段差欠陥が生じるのをより抑えることができる。

[0042] 使用可能な金属防食剤は、特に制限されないが、好ましくは複素環式化合物または界面活性剤である。複素環式化合物中の複素環の員数は特に限定されない。また、複素環式化合物は、単環化合物であってもよいし、縮合環を有する多環化合物であってもよい。該金属防食剤は、単独でもまたは2種以上混合して用いてもよい。また、該金属防食剤は、市販品を用いてもよいし合成品を用いてもよい。

[0043] 金属防食剤として使用可能な複素環化合物の具体例としては、例えば、ピロール化合物、ピラゾール化合物、イミダゾール化合物、トリアゾール化合物、テトラゾール化合物、ピリジン化合物、ピラジン化合物、ピリダジン化合物、ピリンジン化合物、インドリジン化合物、インドール化合物、イソインドール化合物、インダゾール化合物、プリン化合物、キノリジン化合物、キノリン化合物、イソキノリン化合物、ナフチリジン化合物、フタラジン化合物、キノキサリン化合物、キナゾリン化合物、シンノリン化合物、ブテリジン化合物、チアゾール化合物、イソチアゾール化合物、オキサゾール化合物、イソオキサゾール化合物、フラザン化合物等の含窒素複素環化合物が挙げられる。

[0044] さらに具体的な例を挙げると、ピラゾール化合物の例としては、例えば、1H-ピラゾール、4-ニトロ-3-ピラゾールカルボン酸、3,5-ピラゾールカルボン酸、3-アミノ-5-フェニルピラゾール、5-アミノ-3-フェニルピラゾール、3,4,5-トリブロモピラゾール、3-アミノピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、3,5-ジメチル-1-ヒドロキシメチルピラゾール、3-メチルピラゾール、1-メチルピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、4-アミノピラゾロ[3,4-d]ピリミジン、アロプリノール、4-クロロ-1H-ピラゾロ[3,4-D]ピリ

ミジン、3, 4-ジヒドロキシ-6-メチルピラゾロ(3, 4-B)-ピリジン、6-メチル-1H-ピラゾロ[3, 4-b]ピリジン-3-アミン等が挙げられる。

[0045] イミダゾール化合物の例としては、例えば、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルピラゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、ベンゾイミダゾール、5, 6-ジメチルベンゾイミダゾール、2-アミノベンゾイミダゾール、2-クロロベンゾイミダゾール、2-メチルベンゾイミダゾール、2-(1-ヒドロキシエチル)ベンズイミダゾール、2-ヒドロキシベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール、2, 5-ジメチルベンズイミダゾール、5-メチルベンゾイミダゾール、5-ニトロベンズイミダゾール、1H-プリン等が挙げられる。

[0046] トリアゾール化合物の例としては、例えば、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、1-メチル-1, 2, 4-トリアゾール、メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール-3-カルボキシレート、1, 2, 4-トリアゾール-3-カルボン酸、1, 2, 4-トリアゾール-3-カルボン酸メチル、1H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール、3, 5-ジアミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール-5-チオール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-ベンジル-4H-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-メチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール、3-ニトロ-1, 2, 4-トリアゾール、3-ブロモ-5-ニトロ-1, 2, 4-トリアゾール、4-(1, 2, 4-トリアゾール-1-イル)フェノール、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-3, 5-ジプロピル-4H-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-3, 5-ジメチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-3, 5-ジペプチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール、5-メチル-1, 2, 4-トリアゾール-3, 4-ジアミン、1H-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-アミノベ

ンゾトリアゾール、1-カルボキシベンゾトリアゾール、5-クロロ-1H-ベンゾトリアゾール、5-ニトロ-1H-ベンゾトリアゾール、5-カルボキシ-1H-ベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、5,6-ジメチル-1H-ベンゾトリアゾール、1-(1',2'-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]-5-メチルベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]-4-メチルベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0047] テトラゾール化合物の例としては、例えば、1H-テトラゾール、5-メチルテトラゾール、5-アミノテトラゾール、および5-フェニルテトラゾール等が挙げられる。

[0048] インダゾール化合物の例としては、例えば、1H-インダゾール、5-アミノ-1H-インダゾール、5-ニトロ-1H-インダゾール、5-ヒドロキシ-1H-インダゾール、6-アミノ-1H-インダゾール、6-ニトロ-1H-インダゾール、6-ヒドロキシ-1H-インダゾール、3-カルボキシ-5-メチル-1H-インダゾール等が挙げられる。

[0049] インドール化合物の例としては、例えば1H-インドール、1-メチル-1H-インドール、2-メチル-1H-インドール、3-メチル-1H-インドール、4-メチル-1H-インドール、5-メチル-1H-インドール、6-メチル-1H-インドール、7-メチル-1H-インドール、4-アミノ-1H-インドール、5-アミノ-1H-インドール、6-アミノ-1H-インドール、7-アミノ-1H-インドール、4-ヒドロキシ-1H-インドール、5-ヒドロキシ-1H-インドール、6-ヒドロキシ-1H-インドール、7-ヒドロキシ-1H-インドール、4-メトキシ-1H-インドール、5-メトキシ-1H-インドール、6-メトキシ-1H-インドール、7-メトキシ-1H-インドール、4-クロロ-1H-インドール、5-クロロ-1H-インドール、6-クロロ-1H-インドール、7-クロ

ロー１Ｈ－インドール、４－カルボキシ－１Ｈ－インドール、５－カルボキシ－１Ｈ－インドール、６－カルボキシ－１Ｈ－インドール、７－カルボキシ－１Ｈ－インドール、４－ニトロ－１Ｈ－インドール、５－ニトロ－１Ｈ－インドール、６－ニトロ－１Ｈ－インドール、７－ニトロ－１Ｈ－インドール、４－ニトリル－１Ｈ－インドール、５－ニトリル－１Ｈ－インドール、６－ニトリル－１Ｈ－インドール、７－ニトリル－１Ｈ－インドール、２，５－ジメチル－１Ｈ－インドール、１，２－ジメチル－１Ｈ－インドール、１，３－ジメチル－１Ｈ－インドール、２，３－ジメチル－１Ｈ－インドール、５－アミノ－２，３－ジメチル－１Ｈ－インドール、７－エチル－１Ｈ－インドール、５－（アミノメチル）インドール、２－メチル－５－アミノ－１Ｈ－インドール、３－ヒドロキシメチル－１Ｈ－インドール、６－イソプロピル－１Ｈ－インドール、５－クロロ－２－メチル－１Ｈ－インドール等が挙げられる。

[0050] これらの中でも好ましい複素環化合物はトリアゾール化合物であり、特に、１Ｈ－ベンゾトリアゾール、５－メチル－１Ｈ－ベンゾトリアゾール、５，６－ジメチル－１Ｈ－ベンゾトリアゾール、１－[N，N－ビス（ヒドロキシエチル）アミノメチル]－５－メチルベンゾトリアゾール、１－[N，N－ビス（ヒドロキシエチル）アミノメチル]－４－メチルベンゾトリアゾール、１，２，３－トリアゾール、および１，２，４－トリアゾールが好ましい。これらの複素環化合物は、研磨対象物表面への化学的または物理的吸着力が高いため、研磨対象物表面により強固な保護膜を形成することができる。このことは、本発明の研磨用組成物を用いて研磨した後の、研磨対象物の表面の平坦性を向上させる上で有利である。

[0051] また、金属防食剤として使用される界面活性剤は、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、および非イオン性界面活性剤のいずれであってもよい。

[0052] 陰イオン性界面活性剤の例としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル、アルキル硫酸

エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸、アルキルエーテル硫酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンスルホコハク酸、アルキルスルホコハク酸、アルキルナフタレンスルホン酸、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸、およびこれらの塩等が挙げられる。

[0053] 陽イオン性界面活性剤の例としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩、アルキルアミン塩等が挙げられる。

[0054] 両性界面活性剤の例としては、例えば、アルキルベタイン、アルキルアミノオキシド等が挙げられる。

[0055] 非イオン性界面活性剤（ノニオン系界面活性剤）の例としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、およびアルキルアルカノールアミド等が挙げられる。

[0056] これらの中でも好ましい界面活性剤は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、およびポリオキシエチレンアルキルエーテルである。これらの界面活性剤は、研磨対象物表面への化学的または物理的吸着力が高いため、研磨対象物表面により強固な保護膜を形成することができる。このことは、本発明の研磨用組成物を用いて研磨した後の、研磨対象物の段差を低減させる上で有利である。

[0057] 研磨用組成物中の金属防食剤の含有量の下限は、0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましく、0.1質量%以上であることがさらに好ましい。また、研磨用組成物中の金属防食剤の含有量の上限は、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、2質量%以下であることがさらに好ましい。このような範囲であれば、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の段

差が低減し、また、研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度が向上する。
なお、金属防食剤が2種以上混合して用いられる場合、含有量はそれらの合計である。

[0058] [酸化剤]

本形態に係る研磨用組成物は、任意の成分として、酸化剤を含んでもよい。本明細書において酸化剤とは、研磨対象物に含まれる金属に対して酸化剤として機能することができる化合物を意味する。したがって、酸化剤は、かような機能を発揮するのに十分な酸化還元電位を有するものであるか否かという基準に従って選定されうる。このため、非金属酸化剤の外延は必ずしも一義的に明確に定まるものではないが、一例として、例えば、過酸化水素、硝酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、過ヨウ素酸、過硫酸塩、酸化水素及びその付加物、例えば尿素過酸化水素及びカーボネート、有機過酸化物、例えばベンゾイル、過酢酸、及びジ-tert-ブチル、スルフェイト (S_2O_5)、スルフェイト (S_2O_8)、並びに過酸化ナトリウムを含む。過ヨウ素酸、亜ヨウ素酸、次ヨウ素酸、ヨウ素酸、過臭素酸、亜臭素酸、次臭素酸、臭素酸、過塩素酸、塩素酸、過塩素酸、過ほう酸、及びそれぞれの塩などが挙げられる。

[0059] 本形態に係る研磨用組成物が酸化剤を含む場合、当該研磨用組成物における当該酸化剤の含有量の下限は、組成物の全量100質量%に対して、0.1質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.3質量%以上である。酸化剤の含有量が多くなるにつれて、研磨用組成物による研磨対象物に対する研磨速度が向上する傾向にある。一方、本形態に係る研磨用組成物が酸化剤を含む場合、当該研磨用組成物における当該酸化剤の含有量の上限は、組成物の全量100質量%に対して、10質量%以下であることが好ましく、より好ましくは5質量%以下である。酸化剤の含有量が少なくなるにつれて、研磨用組成物の材料コストを抑えることができるのに加え、研磨使用後の研磨用組成物の処理、すなわち廃液処理の負荷を軽減することができる。また、酸化剤による研磨対象物の過剰な酸化を防ぐことができるという有利な効果も得られる。

[0060] [錯化剤]

本形態に係る研磨用組成物は、任意の成分として、錯化剤を含んでもよい。研磨用組成物中に錯化剤を加えた場合には、錯化剤が有するエッチング作用により、研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度が向上するという有利な効果がある。

[0061] 錯化剤としては、例えば、無機酸、有機酸、アミノ酸、ニトリル化合物およびキレート剤などが用いられうる。無機酸の具体例としては、硫酸、硝酸、ホウ酸、炭酸などが挙げられる。有機酸の具体例としては、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、乳酸などが挙げられる。メタンスルホン酸、エタンスルホン酸およびイセチオン酸などの有機硫酸も使用可能である。無機酸または有機酸の代わりにあるいは無機酸または有機酸と組み合わせて、無機酸または有機酸のアルカリ金属塩などの塩を用いてもよい。アミノ酸の具体例としては、グリシン、 α -アラニン、 β -アラニン、N-メチルグリシン、N,N-ジメチルグリシン、2-アミノ酪酸、ノルバリン、バリン、ロイシン、ノルロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、プロリン、サルコシン、オルニチン、リシン、タウリン、セリン、トレオニン、ホモセリン、チロシン、ビシン、トリシン、3,5-ジヨードチロシン、 β -(3,4-ジヒドロキシフェニル)-アラニン、チロキシン、4-ヒドロキシプロリン、システイン、メチオニン、エチオニン、ランチオニン、シスタチオニン、シスチン、システイン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-システイン、4-アミノ酪酸、アスパラギン、グルタミン、アザセリン、アルギニン、カナバニン、シトルリン、 δ -ヒドロキシリシン、クレアチン、ヒスチジン、1-メチルヒスチジン、3-メチルヒス

チジン、トリプトファンなどが挙げられる。中でもグリシン、アラニン、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、グリコール酸、イセチオン酸またはそれらの塩が好ましい。

[0062] ニトリル化合物の具体例としては、例えば、アセトニトリル、アミノアセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、ベンゾニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル等が挙げられる。

[0063] キレート剤の具体例としては、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-カルボキシレートエチル）-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。

[0064] 本形態に係る研磨用組成物が錯化剤を含む場合、当該研磨用組成物における当該錯化剤の含有量の下限は、組成物の全量100質量%に対して、0.01質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.1質量%以上である。錯化剤の含有量が多くなるにつれて、研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度が向上する。一方、錯化剤の添加によって研磨対象物が容易に過剰なエッチングを受けるという虞を低減させる（過剰なエッチングを防ぐ）という観点から、当該研磨用組成物における当該錯化剤の含有量の上限は、組成物の全量100質量%に対して、10質量%以下であることが好ましく、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは3質量%以下である。

[0065] [研磨用組成物の製造方法]

本発明の研磨用組成物の製造方法は、特に制限されず、例えば、無機リン酸イオンを生じさせる化合物、および必要に応じて他の成分を、水中で攪拌混合することにより得ることができる。

[0066] 各成分を混合する際の温度は特に制限されないが、10～40℃が好ましく、溶解速度を上げるために加熱してもよい。また、混合時間も特に制限されない。

[0067] [研磨方法および基板の製造方法]

本発明においては、金属配線層を有する研磨対象物を上記の研磨用組成物で研磨する、研磨方法が提供される。また、金属配線層を有する研磨対象物を当該研磨方法で研磨する工程を含む、基板の製造方法が提供される。

[0068] 上述のように、本発明の研磨用組成物は、金属配線層およびバリア層を有する研磨対象物の研磨に好適に用いられる。よって、本発明は、金属配線層およびバリア層を有する研磨対象物を本発明の研磨用組成物で研磨する研磨方法を提供する。また、本発明は、金属配線層およびバリア層を有する研磨対象物を前記研磨方法で研磨する工程を含む基板の製造方法を提供する。なお、研磨は、複数の段階に分けて行ってもよい。

[0069] 研磨装置としては、研磨対象物を有する基板等を保持するホルダーと回転数を変更可能なモータ等とが取り付けられてあり、研磨パッド（研磨布）を貼り付け可能な研磨定盤を有する一般的な研磨装置を使用することができる。

[0070] 前記研磨パッドとしては、一般的な不織布、ポリウレタン、および多孔質フッ素樹脂等を特に制限なく使用することができる。研磨パッドには、研磨液が溜まるような溝加工が施されていることが好ましい。ポリウレタンの中でも、発泡ポリウレタンパッドを使用することが好ましい。

[0071] 研磨条件にも特に制限はなく、例えば、研磨定盤の回転速度（つまり、定盤回転数）は、10～500rpmが好ましく、また、キャリアの回転数は60～100rpmが好ましく、研磨対象物を有する基板にかかる圧力（研磨圧力）は、0.5～10psiが好ましい。研磨パッドに研磨用組成物を供給する方法も特に制限されず、例えば、ポンプ等で連続的に供給する方法

が採用される。つまり、掛け流し使用がなされる。この供給量に制限はないが、研磨パッドの表面が常に本発明の研磨用組成物で覆われていることが好ましい。

[0072] 研磨終了後、基板を流水中で洗浄し、スピンドライヤ等により基板上に付着した水滴を払い落として乾燥させることにより、金属配線層およびバリア層を有する基板が得られる。

実施例

[0073] 本発明を、以下の実施例および比較例を用いてさらに詳細に説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。

[0074] (実施例 1～5、比較例 1～4)

表 2 に示すように、無機リン酸イオンを生じさせる化合物または他の化合物(表 2 中の「化合物」の欄)、錯化剤、酸化剤、防食剤としての複素環式化合物、防食剤としての界面活性剤(アニオン系界面活性剤とノニオン系界面活性剤との混合物)および砥粒を水中で攪拌混合し(混合温度: 約 25℃、混合時間: 約 10 分)、実施例 1～5 および比較例 1～4 の研磨用組成物を調製した。なお、実施例 1～5 および比較例 1～4 の研磨用組成物の温度も 25℃に保持させた。この際、砥粒としては、約 70 nm の平均二次粒子径(平均一次粒子径 35 nm、会合度 2)のコロイダルシリカ(含有量 0.1 質量%)を用いた。防食剤としての複素環式化合物としては、ベンゾトリアゾール(1H-ベンゾトリアゾール)(含有量 0.03 質量%)を用いた。防食剤としてのアニオン系界面活性剤としては、アルキルサルフェート(ラウリルサルフェート)(含有量 0.03 質量%)、防食剤としてのノニオン系界面活性剤としては、HLB 10.5 のポリオキシエチレンアルキルエーテル(含有量 0.06 質量%)を用いた。酸化剤としては、過酸化水素(含有量 1 質量%)を用いた。また、錯化剤としては、グリシン(含有量 1 質量%)を用いた。組成物の pH は、水酸化カリウム(KOH)を加え調整し、pH メータにより確認した。

[0075] なお、表 2 に示す「無機リン酸イオンの有無」欄において、「+」は無機

リン酸イオンが存在することを示し、「一」は無機リン酸イオンが存在しないことを示す。

[0076] 研磨速度については、得られた研磨用組成物を用い、銅ブランケットウェハの表面を下記表 1 に示す研磨条件で 60 秒間研磨した際の研磨速度を測定した。研磨速度は、直流 4 探針法を原理とするシート抵抗測定器を用いて測定される研磨前後の銅ブランケットウェハの厚みの差を、研磨時間で除することにより求めた。なお、研磨速度の実用的なレベルは、 $2500\text{ A}/\text{min}$ 以上である。

[0077] また、段差欠陥としてのディッシングについては、得られた研磨用組成物を用いて銅パターンウェーハ（研磨前の銅膜厚 700 nm 、トレンチ深さ 300 nm ）の表面を、下記表 1 に記載の第 1 の研磨条件で銅残膜が 250 nm になるまで研磨した。その後、研磨後の銅パターンウェーハ表面を、同じ研磨用組成物を用いて、下記記載の第 2 の研磨条件でバリア膜（タンタル）が露出するまで研磨した。こうして 2 段階の研磨が行われた後の銅パターンウェーハの $9\text{ }\mu\text{m}$ 幅の配線と $1\text{ }\mu\text{m}$ 幅の絶縁膜が交互に並んだ第 1 の領域および $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 幅の配線と $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 幅の絶縁膜が交互に並んだ第 2 の領域において、原子間力顕微鏡を用いてディッシング量（ディッシング深さ）を測定した。測定されるディッシング量の値が第 1 の領域の場合で 55 nm 以下、第 2 の領域の場合で 10 nm 以下であれば実用的なレベルである。また、測定されるディッシング量の値は、第 1 の領域の場合で、より好ましくは 52 nm 以下、さらに好ましくは 45 nm である。また、第 2 の領域の場合で、より好ましくは 4.3 nm 以下である。

[0078]

[表1]

表 1

<第1の研磨条件>	
研磨機：	300mm用片面CMP研磨機
研磨パッド：	発泡ポリウレタンパッド
研磨圧力：	3.0psi
定盤回転数：	90rpm
研磨用組成物の供給：	掛け流し使用
キャリア回転数：	84rpm
<第2の研磨条件>	
研磨機：	300mm用片面CMP研磨機
研磨パッド：	発泡ポリウレタンパッド
研磨圧力：	1.0psi
定盤回転数：	70rpm
研磨用組成物の供給：	掛け流し使用
キャリア回転数：	64rpm

[0079] 研磨速度及びディッシングの測定結果を下記表2に示す。

[0080]

[表2]

表 2	化 合 物					組 成 物 のpH	評 価		
	種 類	濃 度 (μ M)	無機リン酸 イオン の有無	無機リン酸 イオン濃度 (質量ppb)	ディッシング (nm)		研 磨 速 度 (Å/min)		
					第 1 の 領 域			第 2 の 領 域	
実施例 1	リン酸二水素 アンモニウム	0.06	+	6.0		7.3	45	4.3	2600
実施例 2	リン酸水素 二アンモニウム	0.6	+	60		7.3	39	3.0	3600
実施例 3	リン酸カリウム	6.0	+	600		7.3	41	3.2	3550
実施例 4	リン酸二水素 アンモニウム	10.0	+	1000		7.3	43	3.3	3300
実施例 5	リン酸二水素 アンモニウム	100.0	+	10000		7.3	52	4.0	2945
比較例 1	リン酸二水素 アンモニウム	200.0	+	20000		7.3	68	4.4	2200
比較例 2	なし	0	-	0		7.3	65	5.4	1800
比較例 3	硫酸アンモニウム	0.6	-	0		7.3	66	5.5	1800
比較例 4	硝酸アンモニウム	0.6	-	0		7.3	65	5.4	1900

[0081] 表2に示すように、実施例1～5の研磨用組成物を用いた場合には、本発明の条件を満たさない比較例1～4の研磨用組成物に比べて、ディッシングおよび研磨速度において顕著に優れた効果を奏することが認められた。

[0082] なお、本出願は、2012年9月18日に出願された日本国特許出願第2

012-204117号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として引用されている。

請求の範囲

- [請求項1] 金属配線層を有する研磨対象物の研磨に用いられる研磨用組成物であって、
無機リン酸イオンを生じさせる化合物と、
水と、
を含み、前記研磨用組成物における前記無機リン酸イオンの含有量が10質量ppm以下である、研磨用組成物。
- [請求項2] 前記無機リン酸イオンを生じさせる化合物が、リン酸二水素アンモニウムおよびリン酸水素二アンモニウムより選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の研磨用組成物。
- [請求項3] さらに砥粒を含有する、請求項1または2に記載の研磨用組成物。
- [請求項4] さらに錯化剤を含有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の研磨用組成物。
- [請求項5] さらに防食剤を含有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の研磨用組成物。
- [請求項6] 金属配線層を有する研磨対象物を請求項1～5のいずれか一項に記載の研磨用組成物で研磨する、研磨方法。
- [請求項7] 金属配線層を有する研磨対象物を請求項6に記載の研磨方法で研磨する工程を含む、基板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/074360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, C09K3/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/304, B24B37/00, C09K3/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2011-181884 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), paragraphs [0012] to [0015], [0033], [0056] to [0059], [0069], [0111] (Family: none)	1, 3-7 2
A	JP 2012-176493 A (Fujimi Inc.), 13 September 2012 (13.09.2012), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2003-535968 A (Cabot Microelectronics Corp.), 02 December 2003 (02.12.2003), entire text & US 6976905 B1 & WO 2001/098201 A2 & AU 7520701 A	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 December, 2013 (10.12.13)

Date of mailing of the international search report
17 December, 2013 (17.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/304(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, C09K3/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/304, B24B37/00, C09K3/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2011-181884 A（日立化成工業株式会社）2011.09.15, [0012]-[0015], [0033], [0056]-[0059], [0069], [0111]（ファミリーなし）	1, 3-7 2
A	JP 2012-176493 A（株式会社フジミインコーポレーテッド） 2012.09.13, 全文（ファミリーなし）	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

福島 和幸

3 P

9 3 4 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 6 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-535968 A (キャボット マイクロエレクトロニクス コー ポレイション) 2003. 12. 02, 全文 & US 6976905 B1 & W0 2001/098201 A2 & AU 7520701 A	1-7