

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：093119924

※ 申請日期：93年7月1日

※IPC 分類：C09K 3/14

一、發明名稱：(中文/英文)

化學機械研磨用之水性分散體及化學機械研磨方法
(CHEMICAL MECHANICAL POLISHING AQUEOUS DISPERSION AND
CHEMICAL MECHANICAL POLISHING METHOD)

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

- (1)JSR 股份有限公司
(JSR CORPORATION)
- (2)東芝股份有限公司
(KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA)

代表人：(中文/英文)

- (1)吉田淑則 (YOSHIDA, YOSHINORI)
- (2)岡村 正 (OKAMURA, TADASHI)

住居所或營業所地址：(中文/英文)

- (1)日本國東京都中央區築地五丁目 6 番 10 號
(6-10, Tsukiji 5-chome, Chou-ku, Tokyo, Japan)
- (2)日本國東京都港區芝浦一丁目 1 番 1 號
(1-1, Shibaura 1-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan)

國 籍：(中文/英文)

- (1)(2)同
日本國(JAPAN)

三、發明人：(共 9 人)

姓 名：(中文/英文)

- (1)內倉和一(UCHIKURA, KAZUHITO)
- (2)西元和男(NISHIMOTO, KAZUO)
- (3)服部雅幸(HATTORI, MASAYUKI)
- (4)川橋信夫(KAWAHASHI, NOBUO)
- (5)矢野博之(YANO, HIROYUKI)
- (6)松井之輝(MATSUI, YUKITERU)
- (7)南幅 學(MINAMIHABA, GAKU)
- (8)福島 大(FUKUSHIMA, DAI)
- (9)倉嶋延行(KURASHIMA, NOBUYUKI)

國 籍：(中文/英文)

(1)(2)(3)(4)(5)(6)(7)(8)(9)同

日本國(JAPAN)

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國；2003年7月4日；特願2003-191766

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關用於半導體裝置製造製程之化學機械研磨用之水性分散體以及化學機械研磨方法。更詳言之，有關用於半導體裝置製造製程之可使半導體基板上所設之各種被加工層各以高效率地研磨同時可獲得充分平坦化之高精確度之修飾表面之化學機械研磨用之水性分散體以及化學機械研磨方法。

【先前技術】

作為最近之半導體裝置之製造製程之技術，已知有藉由鑲嵌法(damascene)形成配線之配線形成技術。該方法係在加工晶圓上所設之絕緣膜中已形成孔或溝等配線用凹部之絕緣層上形成由硬質金屬等所構成之障壁金屬層後，在配線用凹部內堆積鎢、鋁及銅等配線材料而形成配線材料層，隨後，配線用凹部以外之區域中所形成之配線材料以及障壁金屬層藉由化學機械研磨而除去使該區域內露出絕緣層表面，藉由留下僅在該配線用凹部內之障壁金屬及配線材料而形成所謂鑲嵌配線之配線。

該等鑲嵌配線形成之過程中，藉由化學機械研磨有下列問題。較適合作為配線材料之銅等之比較柔軟之金屬經研磨之情況下，尤其是欲形成配線寬度較寬之情況下，配線材料層過度研磨，所得之配線朝中央部位凹陷，由而生成所謂之淺碟狀，無法得到平坦之修整面。又，起因於發生刮擦而使配線發生斷線。

又，由鈦等之硬度較高之金屬所構成之障壁金屬層不容易有效率地進行研磨。

進而，作為構成絕緣層之絕緣膜使用介電率小之多孔質體之情況下，藉由化學機械研磨，利用低 pH 值之化學機械研磨用水性分散體作為加工液無法獲得充分之研磨速度，另一方面，使用高 pH 值之化學機械研磨用水性分散體時，有絕緣層

過度研磨之情形。又，使用該等化學機械研磨用之水性分散體之情形下，不容易抑制刮擦之發生。

據此，作為為了形成鑲嵌配線之化學機械研磨方法，通常使用包含對被研磨面施以多階段化學機械研磨處理之研磨製程之方法。一般而言，廣泛採用主要以銅等之配線材料所構成之配線材料層予以研磨之第 1 研磨處理步驟，使主要之障壁金屬層研磨之第 2 研磨處理步驟所構成之進行兩階段研磨處理之兩段式研磨法。

至於該種兩段式研磨法，曾提案有例如第 1 研磨處理步驟中，將構成配線材料層之銅層內應除去之配線材料層部分予以完全除去，在第 2 研磨處理步驟中，應除去之障壁金屬層部分予以完全除去之方法(以下稱為“第一方法”)。該第一方法中，在第 1 研磨處理步驟中經常發生之淺碟化欲在第 2 研磨處理步驟中被修正具有困難性，難以形成良好之鑲嵌配線，而成為問題。

又，曾提案有在第 1 研磨處理步驟中以不發生淺碟化之方式，使配線材料層之內部應除去之配線材料層部分之一部份予以除去，在第 2 研磨處理步驟中，同時使應除去之配線材料層部分之剩餘部份完全除去之同時，使應除去之障壁金屬層部分予以完全除去之方法(以下稱“第二方法”)。

以上之兩階段研磨方法中所用之加工液，曾提案有種種化學機械研磨用之水性分散體。

具體言之，上述第二方法之第 2 研磨處理步驟中所用之化學機械研磨用水性分散體，兼具有藉由化學機械研磨而使配線材料之銅與障壁金屬同時除去之機能，由於具有使絕緣層表面研磨之機能為必要，而在銅膜、障壁金屬膜以及絕緣膜各依據同一條件進行化學機械研磨之情況下，曾提案有具有對障壁金屬膜之研磨速度(R_{BM})與對銅膜之研磨速度(R_{Cu})之研磨速度比(R_{BM}/R_{Cu})以及對絕緣膜之研磨速度(R_{In})與對銅膜之研磨速度

(R_{Cu})之研磨速度比(R_{In}/R_{Cu})接近 1 之研磨特性之化學機械研磨用之水性分散體(例如參見特開 2001-196336 號公報)。

特開 2001-196336 號公報中，揭示含有研磨劑、氧化劑以及特定研磨速度調整劑之化學機械研磨用之水性分散體，在其實施例中，研磨速度調整劑僅由順丁烯二酸鉀所構成，而調製研磨速度比(R_{BM}/R_{Cu})為 0.66 至 1.11 且研磨速度比(R_{In}/R_{Cu})為 0.72 至 1.42 之化學機械研磨用之水性分散體，而在第 2 研磨處理步驟中使用該化學機械研磨用之水性分散體實施兩階段研磨。

然而，近年來，由於上述第二方法之第 1 研磨處理步驟中使用之化學機械研磨用水性分散體之研磨性能相對地提高，而有使在第 1 研磨處理步驟結束後殘留之配線材料部份比過去更減少之傾向。為此，第 2 研磨處理步驟中，雖有必要使障壁金屬層應研磨之量對配線材料層及絕緣層之比例相對提高，但由於特開 2001-196336 號公報中所記載之化學機械研磨用水性分散體之研磨速度比(R_{BM}/R_{Cu})接近 1，而使配線材料之銅過度研磨，無法獲得高精確度平坦之研磨面。

因此，作為第 2 研磨處理步驟中之化學機械研磨用水性分散體，要求有對應於上述狀況之研磨特性之化學機械研磨用水性分散體，亦即研磨速度比(R_{BM}/R_{Cu})適度增大且研磨速度比(R_{In}/R_{Cu})接近 1 之研磨特性之化學機械研磨用水性分散體。

特開 2002-151451 號公報中，作為兩階段研磨法之兩段研磨中之化學機械研磨用水性分散體，揭示有研磨速度比(R_{BM}/R_{Cu})為 0.5 至 200 之水性分散體。為此，該水性分散體係使用苯并三唑作為研磨速度調整劑，控制其濃度而調整研磨速度比(R_{BM}/R_{Cu})，但此時，因為研磨速度比(R_{In}/R_{Cu})變動大，因此研磨速度比(R_{In}/R_{Cu})設定為 1 左右而使研磨速度比(R_{BM}/R_{Cu})對應地顯著變大，研磨速度比(R_{BM}/R_{Cu})相對地變小將使研磨速度比(R_{In}/R_{Cu})對應地顯著變小。

所以，具有使研磨速度比(R_{BM}/R_{Cu})適度變大且研磨速度比(R_{In}/R_{Cu})接近於 1 之研磨特性之化學機械研磨用水性分散體從未被提案過。

又，近年來，上述第一方法中，第 1 研磨處理步驟中所用之化學機械研磨用水性分散體之研磨特性提升，可抑制淺碟化之發生等，就為了形成鑲嵌配線之方法而言，可重新評估第一方法。該第一方法中之第 2 研磨處理步驟中，作為化學機械研磨用水性分散體，要求具有上述之相對對障壁金屬層之研磨速度大之研磨特性之水性分散體。

又，特開 2002-110597 號公報中，揭示喹啉羧酸與其他有機酸併用作為研磨速度調整劑之化學機械研磨用水性分散體，在其實施例中，具體揭示作為其他有機酸，使用乙二酸或丙二酸，喹啉羧酸之含量(WB)與其他有機酸之含量(WC)之質量比(WB/WC)為 1.25 至 5 之化學機械研磨用水性分散體。然而，特開 2002-110597 號公報之發明係以提高配線材料尤其是銅膜之研磨速度為目的，該公報中，完全未記載研磨速度比(R_{BM}/R_{Cu})及研磨速度(R_{In}/R_{Cu})，且未教示兩階段研磨。

【發明內容】

本發明之目的在於提供一種可解決上述習知技術所伴隨之問題、使各種被加工層各以高效率研磨之同時可獲得充分平坦化之高精確度之修整面之化學機械研磨用水性分散體以及使用該水性分散體之化學機械研磨方法。

本發明之發明者為了解決上述問題而經廣泛研究，發現藉由喹啉羧酸及吡啶羧酸之至少一種與其他有機酸併用，且使用特定質量比之該等酸，可以獲得在銅膜、障壁金屬膜及絕緣膜依據同一條件經化學機械研磨之情況下，具有該等之研磨速度比在特定值之研磨特性之化學機械研磨用水性分散體，使用此化學機械研磨用水性分散體可以獲得充分平坦化之高精確度修整面，因而完成本發明。

亦即，本發明有關之化學機械研磨用水性分散體之特徵為其含有研磨粒成分(A)、選自喹啉羧酸及吡啶羧酸之至少一種之成分(B)、喹啉羧酸及吡啶羧酸以外之有機酸之成分(C)、及氧化劑之成分(D)，

其中成分(B)之含量(WB)與成分(C)之含量(WC)之質量比(WB/WC)為 0.01(含)以上且小於 2，

氮及銨離子所構成之氮成分濃度為 0.005 莫耳/升(含)以下。

前述之化學機械研磨用水性分散體在使銅膜、障壁金屬膜及絕緣膜各依據同一條件經化學機械研磨之情況下，較好對障壁金屬膜之研磨速度(R_{BM})與對銅膜之研磨速度(R_{Cu})之研磨速度比(R_{BM}/R_{Cu})為 1.2(含)以上，且對絕緣膜之研磨速度(R_{In})與對銅膜之研磨速度(R_{Cu})之研磨速度比(R_{In}/R_{Cu})為 0.5 至 2。

構成成分(C)之有機酸較好為碳數 4(含)以上之有機酸，構成成分(D)之氧化劑較好為過氧化氫。前述化學機械研磨用水性分散體之 pH 較好為 8 至 13。

本發明有關之化學機械研磨方法係在基板表面上，至少依序積層具有溝部之絕緣膜及障壁金屬膜及銅膜之基板作為研磨對象體，藉由兩階段研磨處理之化學機械研磨方法，該方法包含有：

當銅膜與障壁金屬膜各以同一條件化學機械研磨之情況下，使用對銅膜之研磨速度(R_{Cu})與對障壁金屬膜之研磨速度(R_{BM})之研磨速度比(R_{Cu}/R_{BM})為 50(含)以上之化學機械研磨用水性分散體，使前述研磨對象體之銅膜應除去之部分予以化學機械研磨除去而露出障壁金屬膜之第 1 研磨處理步驟，及

對該第 1 研磨處理步驟中施以化學機械研磨之被研磨面，在銅膜、障壁金屬膜及絕緣膜各依據同一條件經化學機械研磨之情況下，使用對障壁金屬膜之研磨速度(R_{BM})與對銅膜之研磨速度(R_{Cu})之研磨速度比(R_{BM}/R_{Cu})為 1.2(含)以上，且對絕緣膜之研磨速度(R_{In})與對銅膜之研磨速度(R_{Cu})之研磨速度比

(R_{In}/R_{Cu})為 0.5 至 2 之化學機械研磨用之水性分散體，藉由化學機械研磨使前述研磨對象之障壁金屬膜應除去之部分除去之第二研磨處理步驟，

第二研磨處理步驟中所用之前述化學機械研磨用水性分散體之特徵為其含有研磨粒成分(A)、選自喹啉羧酸及吡啶羧酸之至少一種之成分(B)、喹啉羧酸及吡啶羧酸以外之有機酸之成分(C)、及氧化劑之成分(D)，

成分(B)之含量(WB)與成分(C)之含量(WC)之質量比(WB/WC)為 0.01(含)以上且小於 2。

本發明有關之化學機械研磨方法中，第 2 研磨處理步驟所用之前述化學機械研磨用水性分散體中氮及銨離子所構成之氮成分濃度較好為 0.005 莫耳/升(含)以下。

又，構成成分(C)之有機酸較好為碳數 4(含)以上之有機酸。

構成第 2 研磨處理步驟中所用之前述化學機械研磨用水性分散體中所含之成分(D)之氧化劑(D)濃度較好為 0.001 至 2 質量%，構成成分(D)之氧化劑較好為過氧化氫。

第 2 研磨處理步驟中所用之前述化學機械研磨用水性分散體，相對於該水性分散體 100 質量份，構成成分(A)之研磨粒較好含有大於 1 質量份至 10 質量份(含)以下之量。

第 1 研磨處理步驟中所用之前述化學機械研磨用水性分散體為含有研磨粒與有機酸與氧化劑之水性分散體，該水性分散體中較好含有選自由氮及銨離子所組成組群之至少一種氮成分。又，第 1 研磨處理步驟中所用之前述化學機械研磨用水性分散體中所含之氧化劑較好為過硫酸銨。

本發明有關一種化學機械研磨用套組，其為由兩種類之化學機械研磨用水性分散體(I)與(II)組合而成之化學機械研磨用套組，

該化學機械研磨用水性分散體(I)與化學機械研磨用水性分散體(II)不成混合狀態，

其特徵為前述化學機械研磨用水性分散體(I)為含有研磨粒與有機酸與氧化劑之水性分散體，該水性分散體中含有選自氮及銨離子所組成組群之至少一種氮成分，當銅膜與障壁金屬膜各以同一條件化學機械研磨之情況下，其對銅膜之研磨速度(R_{Cu})與對障壁金屬膜之研磨速度(R_{BM})之研磨速度比(R_{Cu}/R_{BM})為50(含)以上，

前述化學機械研磨用水性分散體(II)含有研磨粒成分(A)、選自喹啉羧酸及吡啶羧酸之至少一種之成分(B)、喹啉羧酸及吡啶羧酸以外之有機酸之成分(C)、及氧化劑之成分(D)，成分(B)之含量(WB)與成分(C)之含量(WC)之質量比(WB/WC)為0.01(含)以上且小於2，

當銅膜、障壁金屬膜及絕緣膜各依據同一條件經化學機械研磨之情況下，對障壁金屬膜之研磨速度(R_{BM})與對銅膜之研磨速度(R_{Cu})之研磨速度比(R_{BM}/R_{Cu})為1.2(含)以上，且對絕緣膜之研磨速度(R_{In})與對銅膜之研磨速度(R_{Cu})之研磨速度比(R_{In}/R_{Cu})為0.5至2。

前述化學機械研磨用水性分散體(II)中，氮及銨離子所構成之氮成分濃度較好為0.005莫耳/升(含)以下。

又，構成成分(C)之有機酸較好為碳數4(含)以上之有機酸。

構成前述化學機械研磨用水性分散體(II)中所含之成分(D)之氧化劑(D)濃度較好為0.001至2質量%，構成成分(D)之氧化劑較好為過氧化氫。

前述化學機械研磨用水性分散體(II)中，相對於該水性分散體(II)100質量份，構成成分(A)之研磨粒較好含有大於1質量份至10質量份(含)以下之量。

前述化學機械研磨用水性分散體(II)中所含之氧化劑較好為過硫酸銨。

【實施方式】

使用本發明有關之化學機械研磨用水性分散體進行化學

機械研磨，可使各種被加工層各以高效率研磨之同時，獲得充分平坦化之高精確度修整面。

本發明有關之化學機械研磨係在第 1 研磨處理步驟中使用具有特定研磨特性之化學研磨用水性分散體，又因為在第 2 研磨處理步驟中使用本發明有關之化學機械研磨用水性分散體，因此可使各種被加工層各以高效率研磨之同時，獲得充分平坦化之高精確度修整面。其結果，在半導體裝置之製造製程中，可形成良好之銅鑲嵌配線。

[實施本發明之最佳型態]

<化學機械研磨用水性分散體>

本發明有關之化學機械研磨用水性分散體(以下稱為「研磨用水性分散體」)為化學機械研磨用之加工液，其含有研磨粒成分(A)、選自喹啉羧酸及吡啶羧酸之至少一種之成分(B)、喹啉羧酸及吡啶羧酸以外之有機酸之成分(C)、及氧化劑之成分(D)。

前述之化學機械研磨用水性分散體較好具有在銅膜、障壁金屬膜及絕緣膜各依據同一條件經化學機械研磨之情況下，對障壁金屬膜之研磨速度(R_{BM})與對銅膜之研磨速度(R_{Cu})之研磨速度比(R_{BM}/R_{Cu})為 1.2(含)以上，且對絕緣膜之研磨速度(R_{In})與對銅膜之研磨速度(R_{Cu})之研磨速度比(R_{In}/R_{Cu})為 0.5 至 2 之研磨特性。

本發明中，「銅膜」並不限定為由純銅所構成之膜，例如可包含銅-矽、銅-鋁等之銅含有率為 95 質量%(含)以上之合金之膜。

「障壁金屬膜」包含鈹、鈦等金屬所構成之膜，以及其金屬氮化物或氧化物所構成之膜。構成障壁金屬膜之金屬不限定為純鈹、純鈦等之純金屬，可包含例如鈹-鈦等之合金。至於構成障壁金屬膜之金屬氮化物可舉例如氮化鈹、氮化鈦，但並不限於純金屬氮化物。

本發明中，障壁金屬膜，在上述金屬類中，較好為鈿或氮化鈿之至少任一者。

至於「絕緣膜」，可舉例如氧化矽(SiO_2)膜、氧化矽膜中添加有少量硼及磷之硼磷矽酸膜(BPSG 膜)、氧化矽膜中摻雜氟之稱為 FSG(氟摻雜之矽酸鹽玻璃)之膜(以下稱為「FSG 膜」)、低介電率膜等。

至於氧化矽膜，可舉例如熱氧化膜、PETEOS 膜(電漿增進之 TEOS 膜)、HDP 膜(高密度電漿增進之 TEOS 膜)、依據熱 CVD 法所製得之膜(以下稱「熱 CVD 法膜」)。

熱氧化膜係以矽暴露於高溫之氧化性氣體氛圍中，使矽與氧起化學反應或使矽與水起化學反應所形成者。

PETEOS 膜係使用原矽酸四乙酯(TEOS)作為原料，利用電漿作為促進條件藉由化學氣相成長而成膜所得者。

HDP 膜係使用原矽酸四乙酯(TEOS)作為原料，利用高密度電漿作為促進條件，藉由化學氣相成長而成膜所得者。

熱 CVD 法之膜係依據常壓 CVD 法(AP-CVD 法)或減壓 CVD 法(LP-CVD 法)所形成者。

硼磷矽酸鹽膜(BPSG 膜)係依據常壓 CVD 法(AP-CVD 法)或減壓 CVD 法(LP-CVD 法)所得者。

FSG 膜係利用高密度電漿作為促進條件，藉由化學氣相成長而成膜所得者。

低介電率膜中，作為氧化矽系列之薄膜可舉例如，例如為以三乙氧基矽烷為原料之 HSQ 膜(氫倍半矽氧烷膜)、以四乙氧基矽烷與少量甲基三甲氧基矽烷為原料之 MSQ 膜(甲基倍半矽氧烷膜)。該等氧化矽系列之低介電率薄膜為使原料以例如旋轉塗佈法塗佈於基材上，使所得之塗佈膜在氧化性氣體氛圍下加熱而形成。

至於氧化矽系列以外之低介電率薄膜，可舉例如以聚伸芳基系聚合物、聚伸芳基醚系聚合物、聚亞醯胺系聚合物、苯并

環丁烷聚合物等之有機聚合物為原料之膜等。

又，本發明中，「相同條件」一詞意指使用特定形式之研磨裝置，對應於定盤及研磨頭之旋轉數、研磨壓力、研磨時間、所用之研磨墊種類以及研磨用之水性分散體單位時間之供給量(研磨用水性分散體之供給速度)而測定研磨速度之具體條件為相同者。

該等研磨速度測定用之條件雖於銅膜、障壁金屬膜及絕緣膜之各研磨速度為相同之條件所算出之範圍內適當設定，但較好設定在實際上被研磨面經化學機械處理時之條件或與其接近之條件。

具體而言，例如可使用下列條件作為研磨速度測定用之條件。定盤之旋轉數通常為 30 至 120 rpm，較好為 40 至 100rpm 之範圍內之固定值。研磨頭之旋轉數通常為 30 至 120 rpm，較好為 40 至 100rpm 之範圍內之固定值。定盤旋轉數/研磨頭旋轉數通常在 0.5 至 2，較好在 0.7 至 1.5 範圍內之固定值。研磨壓力通常為在 100 至 500 g/cm²，較好在 200 至 350 g/cm² 之範圍內之固定值。研磨用之水性分散體之供給速度通常在 50 至 300 毫升/分鐘，較好在 100 至 200 毫升/分鐘範圍內之固定值。

「研磨速度比(R_{BM}/R_{Cu})」以及「研磨速度比(R_{In}/R_{Cu})」係基於銅膜、障壁金屬膜及絕緣膜依據相同條件進行個別化學機械研磨處理所算出之各膜之研磨速度所計算出來之值。為了算出該等研磨速度比之化學機械研磨，係以在未形成圖案之晶圓表面上所形成之銅膜、障壁金屬膜或絕緣膜各獨立作為研磨對象所進行者。

本發明有關之研磨用水性分散體具有在相同條件下所測定之對障壁金屬膜之研磨速度(R_{BM})與對銅膜之研磨速度(R_{Cu})之研磨速度比(R_{BM}/R_{Cu})為 1.2(含)以上之研磨特性者。該研磨速度比(R_{BM}/R_{Cu})較好為 1.2 至 10，更好為 1.5 至 10，特佳為

1.7 至 10，最好為 2.0 至 10。研磨速度比(R_{BM}/R_{Cu})未達上述下限值之研磨用水性分散體，在化學機械研磨後，可能無法獲得平坦性等表面特性優異之被研磨面。

又，本發明有關之研磨用水性分散體具有對絕緣膜之研磨速度(R_{In})與對銅膜之研磨速度(R_{Cu})之研磨速度比(R_{In}/R_{Cu})為 0.5 至 2 之研磨特性者。該研磨速度比(R_{In}/R_{Cu})較好為 0.7 至 1.5，更好為 0.8 至 1.2，特佳為 0.9 至 1.1。研磨速度比(R_{In}/R_{Cu})超過上述上限值之研磨用水性分散體，有絕緣膜過度研磨之情況，因此，無法形成良好之銅鑲嵌配線。另一方面，研磨速度比(R_{In}/R_{Cu})未達上述下限值之研磨用水性分散體，有銅膜過度研磨之情況，因此，所形成之電鍍銅鑲嵌配線之銅配線部份發生淺碟化，而無法獲得表面十分平坦化之高精確度修飾面。

至於具有該等上述研磨速度比在特定值之研磨特性之研磨用水性分散體，為例如較好具有下列組成者。

本發明有關之研磨用水性分散體，舉例而言，可為在水性介質中，含有研磨粒成分(A)、選自喹啉羧酸及吡啶羧酸之至少一種之成分(B)、喹啉羧酸及吡啶羧酸以外之有機酸之成分(C)、及氧化劑之成分(D)，其中成分(B)之含量(WB)與成分(C)之含量(WC)之質量比(WB/WC)為 0.01(含)以上且小於 2，氮及銨離子所構成之氮成分濃度為 0.005 莫耳/升(含)以下之水性分散體(以下稱為「特定水性分散體」)。

此處，作為水性介質，雖可僅使用水，但亦可使用水與甲醇之混合介質等之以水為主要成份之水性混合介質。至於該水性介質以僅使用水為最佳。

至於構成成份(A)之研磨粒，可使用選自無機粒子、有機粒子及複合粒子之至少一種研磨粒。

使用作為研磨粒之無機粒子、有機粒子及複合粒子其形狀較好為球狀。藉由使用球狀之粒子作為研磨粒，可獲得充分之研磨速度，同時可抑制刮擦等之發生。此處，「球狀」未必必

須接近真球形之形狀，可包含不具有銳角部分之略成球形狀。

至於無機粒子可舉例如二氧化矽粒子、氧化鋁粒子、氧化鈾粒子、氧化鈦粒子、氧化鋯粒子、碳化矽粒子、氮化矽粒子以及二氧化錳粒子等。其中，較好為二氧化矽粒子。

至於上述之二氧化矽粒子，可舉例如，依據燒製法，使氯化矽等之包含矽之化合物與氧及氫在氣相中反應所合成之燒製氧化矽；依據溶膠法，使金屬烷氧化物經加水分解及縮合所合成之膠體氧化矽；依據無機膠體法合成並藉精製除去不純物之膠體氧化矽等之粒子。

藉由溶膠法或無機膠體法所合成之由比較粒徑小之膠體氧化矽所成之無機粒子，於上述特定之水性分散體中，相信大多以一次粒子經聚集或凝集狀態之二次粒子存在。

由膠體氧化矽粒子所成之無機粒子之平均一次粒徑較好為 1 至 3,000 nm，又更好為 2 至 1,000 nm。由膠體氧化矽粒子所成之無機粒子之平均二次粒徑較好為 5 至 5,000 nm，又更好為 5 至 3,000 nm，特別更好為 10 至 1,000 nm。平均二次粒徑未達上述下限時，無法獲得充分之研磨速度。另一方面，平均二次粒徑超過上述上限時，無法充分抑制淺碟化、腐蝕等之發生，進而產生刮擦等之表面缺陷之同時，所得之特定水性分散體不具有充分之安定性。

此處，平均一次粒徑係測定比表面積，基於此算出之同時，藉由透射型電子顯微鏡觀察而計測者。又，平均二次粒徑係依據雷射散射繞射型測定器等所測定者。

又，由燒製氧化矽粒子所成之無機粒子在其製造製程中獲得二次粒子狀態，非常難以以一次粒子狀態分散，因此在上述特定水性分散體中，相信大多以二次粒子狀態存在。因此，由燒製氧化矽粒子所成之無機粒子中僅規定其二次粒徑。

由燒製氧化矽粒子所成之無機粒子之平均二次粒徑較好為 10 至 10,000 nm，更好為 20 至 7,000 nm，特別以 50 至 5,000

nm 最佳。平均二次粒徑在上述範圍內，可獲得大的研磨速度，可充分抑制淺碟化、腐蝕等之發生，且獲得具有高度安定性之特定水性分散體。

至於有機粒子，可舉例如由聚苯乙烯及苯乙烯系共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯等之(甲基)丙烯酸樹脂及(甲基)丙烯酸系共聚物、聚氯化乙烯、聚乙縮醛、飽和聚酯、聚醯胺、聚亞醯胺、聚碳酸酯、苯氧基樹脂、聚乙烯、聚丙烯、聚-1-丁烯、聚-4-甲基-1-戊烯等之聚烯烴以及烯烴系共聚物等之熱可塑性樹脂所成之粒子。

又，作為有機粒子，可使用為了獲得上述熱可塑性樹脂所用之單體與二乙烯基苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯等之具有 2 個以上聚合不飽和基之單體共聚合所得之具有交聯結構之樹脂所成之粒子。

其中，較好為為了獲得聚苯乙烯以及苯乙烯系共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯等之(甲基)丙烯酸樹脂以及(甲基)丙烯酸系共聚物以及該等熱可塑性樹脂之單體經共聚合所得之具有交聯結構之樹脂所成之粒子。

由該等樹脂所成之粒子係依據乳化聚合法、懸濁聚合法、乳化分散法或粉碎法所製造者。

特定之水性分散體中，相信有機粒子幾乎以其單獨粒子狀態存在。有機粒子之平均粒徑較好為 10 至 5,000 nm，更好為 15 至 3,000 nm，特別以 20 至 1,000 nm 最佳。有機粒子之平均粒徑在上述範圍內，可獲得大的研磨速度，可充分抑制淺碟化、腐蝕等之發生，且獲得具有高度安定性之特定水性分散體。

至於複合粒子，可舉例為由有機粒子與無機粒子整體結合所得之無機有機複合粒子以及在有機粒子表面上結合有變性物質之變性粒子。

由無機有機複合粒子所成之複合粒子為上述例示之有機粒子與無機粒子以在化學機械研磨處理中不易分離之程度整

體結合之粒子。其中所用之有機粒子與無機粒子之種類並無特別限制，又複合粒子之具體構成亦無需特別限定。

具體言之，可使用各 ζ 電位符號互為不同之有機粒子與無機粒子，但在例如水性介質中藉由靜電力而結合之粒子之複合粒子。

有機粒子之 ζ 電位在全 pH 範圍內乃至低 pH 範圍以外之廣範圍內大多為負值。尤其，由具有羧酸基、磺酸基等之聚合物所成之有機粒子其 ζ 電位更確實為負值。又，由具有胺基等之聚合物所成之有機粒子在特定之 pH 範圍內，其 ζ 電位為正值。另一方面，無機粒子之 ζ 電位與 pH 之依存性高，具有在固有 pH 中 ζ 電位為 0 之等電點，在該等電點前後之 ζ 電位符號則互為相反。

從而，特定之有機粒子與無機粒子之組合，藉由在其 ζ 電位互為相反符號之 pH 範圍內使兩者混合，依據靜電力作用獲得有機粒子與無機粒子為整體複合化狀態之無機有機複合粒子。

又，在混合時之 pH 下使其 ζ 電位互為相同符號之有機粒子與無機粒子混合，藉由使隨後之 pH 變化而使 ζ 電位變為互為相反符號之狀態，可獲得有機粒子與無機粒子為整體複合化之無機有機複合粒子。

作為由變性粒子所成之複合粒子，可使用例如在由聚合物所成之有機粒子表面結合有適當變性物質之變性有機粒子。至於聚合物粒子，可舉例如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等。結合有變性物質之聚合物粒子係藉由例如在前述聚合物粒子存在下，在聚合物粒子表面上生成烷氧化矽烷、烷氧化鋁、烷氧化鈦等反應性變性物質原料經聚縮合所得之變性物質而獲得該等變性粒子。

上述方法中，變性物質原料為烷氧化矽烷之情況下，獲得聚合物粒子表面上結合有聚矽氧烷之變性有機粒子，又變性物

質原料為烷氧化鋁或烷氧化鈦之情況下，獲得鋁或鈦之原子結合在聚合物粒子上之變性有機粒子。又，上述方法中，聚合物粒子表面亦可經矽烷偶合劑等處理。

又，複合粒子亦可為在由適當之聚合物粒子所成之有機粒子表面上結合氧化矽粒子、氧化鋁粒子等之無機粒子之複合化無機有機複合粒子。該等情況下，無機粒子可為在聚合物粒子表面上以聚矽氧烷等之結合性成分藉由物理性維持結合狀態者，亦可為藉由在聚合物粒子表面上存在之羥基等之官能基經化學性結合者。

進一步，關於上述之藉由靜電力而整體結合之無機有機複合粒子存在下，可使用例如依據烷氧基矽烷、烷氧化鋁或烷氧化鈦等經聚縮合反應，藉由變性物質予以變性之無機有機複合粒子作為複合粒子。

複合粒子為無機有機複合粒子之情況下，該複合粒子係對應於構成該複合粒子之有機粒子與無機粒子之各粒徑以及構成比例，而以下述(1)至(3)之各狀態存在，或大多以該等狀態之複數種混合狀態存在。該等狀態中，較好以下述(1)或(2)之狀態存在。

(1)由有機粒子所成之核心粒子表面上附著無機粒子作為殼粒子之狀態

(2)由無機粒子所成之核心粒子表面上附著有機粒子作為殼粒子之狀態

(3)有機粒子及無機粒子未形成明確核心/殼構造之成凝集狀態

以上之狀態(1)至(3)各狀態中，無機粒子可為一次粒子及二次粒子之各狀態，亦可為兩者混合之狀態。

構成上述(1)至(3)之狀態之無機有機複合粒子，無機粒子之含量與有機粒子之含量之質量比，相對於有機粒子 100 質量份，無機粒子之含量較好為 1 至 2,000 質量份，更好為 10 至

1,000 質量份。

又，上述(1)至(3)之狀態之無機有機複合粒子之平均粒徑較好為 20 至 20,000 nm，更好為 50 至 10,000 nm，特別為 50 至 5,000 nm 最佳。

無機有機複合粒子之質量比及平均粒徑在上述範圍內，可獲得大的研磨速度，可充分抑制淺碟化、腐蝕等之發生，可獲得具有高安定性之特定水性分散體。

成份(A)之含量，相對於特定水性分散體 100 質量份，較好為超過 1 質量份至 10 質量份(含)以下，更好為 2 至 8 質量份，又更好為 3.5 至 5.5 質量份。成份(A)之含量未達上述下限時，無法獲得充分之研磨速度。另一方面，成份(A)之含量超過上述上限時，除了成本高以外，所得之特定水性分散體不具有充分之安定性。

成份(B)係由喹啉羧酸及吡啶羧酸之至少一種所構成。

至於喹啉羧酸，可舉例如未經取代之喹啉羧酸；喹啉羧酸之羧基以外之部位中之一或多個氫原子經羥基、鹵素原子等取代之經取代喹啉羧酸。

至於吡啶羧酸，可舉例如未經取代之吡啶羧酸；吡啶羧酸之羧基以外之部位中之一或多個氫原子經羥基、鹵素原子等取代之經取代吡啶羧酸。

該等之中，較好為未經取代之喹啉羧酸及未經取代之吡啶羧酸，特別是 2-喹啉羧酸(喹納啶)及 2,3-吡啶二羧酸(喹啉酸)最佳。又，喹啉羧酸及吡啶羧酸亦可為配合鉀鹽、銨鹽等鹽類所得者。

成份(B)之含量，相對於特定水性分散體總量，較好為 0.01 至 10 質量%，更好為 0.05 至 5 質量%，特別是 0.1 至 3 質量%。成份(B)之含量未達上述下限時，無法獲得充分之銅膜研磨速度。另一方面，成份(B)之含量超過上述上限時，無法做成含有所需含量之其他成分。

成分(C)係由喹啉羧酸及吡啶羧酸以外之有機酸(後文稱為「其他有機酸」)所構成。

作為上述之其他有機酸，可使用單碳酸等之單鹼基酸、二碳酸等之二鹼基酸、羥基酸以及羧化酸之廣範圍種類之有機酸，可舉例如飽和酸、不飽和酸、芳香族酸等。

至於飽和酸，可舉例如甲酸、乙酸、丁酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、羥基酸等，作為羥基酸可舉例如乳酸、蘋果酸、酒石酸、檸檬酸等。

至於不飽和酸，可舉例如順丁醯二酸、反丁烯二酸等。

至於芳香族酸，可舉例如苯甲酸、苯二甲酸等。

其中，由獲得高精確度平坦之研磨面之觀點而言，較好為碳原子數 4(含)以上之有機酸，更好為碳原子數 4(含)以上之碳酸，又更好為碳原子數 4(含)以上之脂肪族碳酸，特佳為分子量 105(含)以上之碳原子數 4(含)以上之脂肪族碳酸。再者，分子量 105(含)以上之碳原子數 4(含)以上之脂肪族碳酸中，更好為 1 分子中具有 2 個(含)以上羧基之碳酸，特佳為二碳酸，且最好為不飽和二碳酸。

又，該等「其他有機酸」亦可為與鉀鹽、銨鹽等鹽配合所得者。

成分(C)之含量，相對於特定水性分散體總量，較好為 0.01 至 10 質量%，更好為 0.05 至 5 質量%，特別是 0.1 至 3 質量%。成份(C)之含量未達上述下限時，無法獲得充分之障壁金屬膜之研磨速度。另一方面，成份(C)之含量超過上述上限時，被研磨面會因此被腐蝕。

本發明有關之特定水性分散體中，成分(B)之含量(WB)與成分(C)之含量(WC)之質量比(WB/WC)較好在 0.01(含)以上且小於 2，更好在 0.01 至 1.5 之間，又更好在 0.02 至 1.0 之間，特佳在 0.05 至 0.75 之間，又特佳為超過 0.10 及 0.75(含)以下。

質量比(WB/WC)在 2(含)以上時，障壁金屬膜之研磨速度(R_{BM})與銅膜之研磨速度(R_{Cu})之研磨速度比(R_{BM}/R_{Cu})將未達

1.2。另一方面，質量比(WB/WC)小於 0.01 時，絕緣膜之研磨速度(R_{In})與銅膜之研磨速度(R_{Cu})之研磨速度比(R_{In}/R_{Cu})將在 0.5 至 2 之範圍外。結果，無法獲得平坦性等優異之表面特性之被研磨面。

作為構成成分(D)之氧化劑，可舉例如過硫酸鹽、過氧化氫、無機酸、有機過氧化物、多價金屬鹽等。過氧化氫在該特定水性分散體中，其至少一部份會解離而生成過氧化氫離子，但本發明中之過氧化氫中亦可含過氧化氫離子。

作為過硫酸鹽，可舉例如過硫酸銨、過硫酸鉀等。

作為無機酸，可舉例如硝酸、硫酸等。

作為有機過氧化物，可舉例如過氧乙酸、過氧苯甲酸、第三丁基氫過氧化物等。

作為多價金屬鹽，可舉例如過錳酸化合物、重鉻酸化合物等，具體言之，作為過錳酸化合物可舉例如過錳酸鉀，重鉻酸化合物可舉例如重鉻酸鉀等。

其中，以過氧化氫、過硫酸鹽及無機酸較佳，特別是以過氧化氫最佳。

成分(D)之含量，相對於特定水性分散體總量，較好為 0.001 至 2 質量%，更好為 0.01 至 0.75 質量%，特佳為 0.05 至 0.5 質量%。成分(D)之含量未達上述下限時，無法獲得充分之研磨速度。另一方面，成分(D)之含量超過上述上限時，被研磨面因此被腐蝕。

本發明有關之上述特定水性分散體中，構成成分(D)之氧化劑使用過氧化氫之情況下，亦可含有具有促進過氧化氫作為氧化劑之機能同時具有更改良研磨速度之機能之多價金屬離子。

作為多價金屬離子，可舉例如鋁、鈦、鈮、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、鎳、鋳、鋳、鉬、鉬、錫、銻、鉍、鉛及鈾等金屬之離子。該等金屬離子可單獨使用或組合兩種以上使用。

該等多價金屬離子可為含該價金屬元素之硝酸鹽、硫酸鹽

及乙酸鹽等之鹽或含多價金屬元素之錯合體藉由添加至水性介質中所生成者，亦可藉由使含多價金屬元素之氧化物添加至水性介質中所生成者。

又，於水性介質中添加之際未形成多價金屬離子而生成 1 價之金屬離子之化合物中，對於獲得上述多價金屬離子之化合物，可使用隨後藉氧化劑作用而生成多價金屬離子之化合物。

該等對於獲得多價金屬離子之化合物中，由所得之多價金屬離子可發揮增進研磨速度之優異機能之觀點觀之，較好為硝酸鐵。

多價金屬離子之含量，相對於特定水性分散體而言，較好為 3,000 ppm(含)以下，特佳為 10 至 2,000 ppm。

特定水性分散體之 pH 較好為 8 至 13，更好為 8.5 至 13，特別是 9 至 12 最佳。pH 未達上述下限時，對於由銅所構成之被加工層之蝕刻作用變大之緣故，會發生淺碟化以及腐蝕等。另一方面，pH 超過上述上限時，由於絕緣膜過度被研磨，為此，無法形成良好之銅鑲嵌配線。

至於特定水性分散體之 pH 調整方法，舉例有調整構成成分(D)之硝酸及硫酸等無機鹽含量及調整構成成分(B)或成分(C)之有機酸含量之方法，或添加氫氧化鈉、氨等鹼性成分之方法。

使用銨鹽作為成分(C)或成分(D)且藉由添加氨作為鹼性成分而於特定水性分散體中含有氨及銨離子所構成之氨成分之情況下，其濃度通常為 0.005 莫耳/升(含)以下，較好為 0.002 莫耳/升(含)以下，更好為 0.0005 莫耳/升，但特別是特定水性分散體實質上不含有氨成分為最佳。亦即，使用銨鹽作為成分(D)，期望避免添加氨作為鹼性成分。

特定水性分散體含有超出上述濃度範圍之氨成分時，則對同之研磨速度將相對變大，其結果，由於無法實現 R_{BM}/R_{Cu} 在 1.2(含)以上且 R_{In}/R_{Cu} 在 0.5 至 2 之間，因此氨成分之濃度較

好限制在小的範圍內。

該等特定水性分散體較好適用於例如為形成銅鑲嵌配線之2階段研磨處理，亦即做為該2階段研磨法中之第2研磨處理步驟中之加工液。尤其，本發明有關之特定水性分散體係在銅膜與障壁金屬膜各在相同條件下進行化學機械研磨之情況下，銅膜之研磨速度(R_{Cu})與障壁金屬膜之研磨速度(R_{BM})之研磨速度比(R_{Cu}/R_{BM})在50(含)以上，藉由組合使用後述之化學機械研磨用水性分散體，可發揮更優異之研磨特性。

又，本發明之特定水性分散體使用作為1階段研磨法中之加工液時，或作為2階段研磨法中第1研磨處理步驟中之加工液時，研磨處理中需要更多時間，又需要大量加工液，由此經濟成本上較不利。

<化學機械研磨方法>

本發明有關之化學機械研磨方法，包含使用化學機械研磨用水性分散體(以下稱為「第1研磨用水性分散體」)對被研磨面進行化學機械研磨之第1處理研磨步驟，其中該第1研磨用水性分散體具有在銅膜與障壁金屬膜各以相同條件下進行化學機械研磨之情況下對銅膜之研磨速度(R_{Cu})與對障壁金屬膜之研磨速度(R_{BM})之研磨速度比(R_{Cu}/R_{BM})在50(含)以上之研磨特性；對該第1研磨處理步驟中經施以化學機械研磨之被研磨面使用本發明有關之化學機械研磨用水性分散體(特定水性分散體)進行化學機械研磨之第2研磨處理步驟。

本發明中第1研磨處理及第2研磨處理係使用同一研磨裝置，由於研磨對象經裝著固定，可藉由依序切換所供給之研磨用水性分散體而連續進行，又使用同一研磨裝置，第1研磨處理步驟結束時之研磨對象亦可暫且取出，在切換所供給之研磨用水性分散體後，將取出之研磨對象重新裝著後進行第2研磨處理步驟。

又，第1研磨處理步驟與第2研磨處理步驟亦可使用個別

之研磨裝置。

再者，使用裝配有複數個研磨墊之研磨裝置之情況下，第 1 研磨處理與第 2 研磨處理可使用不同之研磨墊連續進行。

以下，使用圖式詳細說明本發明有關之化學機械研磨方法，但本發明並未限定於所例示圖式。

本發明有關之化學機械研磨方法中作為供給之研磨對象可舉例如具有第 1(a)圖中所示構造之複合基板原料 1。該複合基板原料 1 具有例如由矽等所構成之基板 11、與積層在該基板 11 表面之用以形成溝等之配線用凹部之 PETEOS 膜(使用四乙氧基矽烷依據 CVD 法所形成之膜)等所構成之絕緣膜 12、以及覆蓋在絕緣膜 12 表面以及配線用凹部之底部以及內壁面上所設置之鈿或氮化鈿等所構成之障壁金屬膜 13、與填充在上述配線用凹部且在障壁金屬膜 13 上所形成之由銅等金屬配線材料所構成之金屬膜 14。

本發明有關之化學機械研磨方法中所供給之研磨對象亦可如第 2(a)圖所示之在基板 11 與絕緣膜 12 之間具有由矽酸等所構成之絕緣膜 21 與在該絕緣膜 21 上所形成之由氮化矽等所構成之絕緣膜 22。

本發明有關之化學機械研磨方法係使該等研磨對象依據例如下列之順序予以研磨之方法。首先，在第 1 研磨處理程序中，使用第 1 研磨用水性分散體，使金屬膜 14 之埋設在配線用凹部之金屬配線以外之部分欲除去之金屬材料經化學機械研磨而露出所需面例如障壁金屬膜 13(參見第 1(b)圖及第 2(b)圖)。隨後，在第 2 研磨處理步驟中，使用特定水性分散體，使障壁金屬膜 13 之形成在配線用凹部底部以及內壁面以外之部分欲除去之障壁金屬膜經化學機械研磨而完全除去。此時，亦同時研磨絕緣膜 12 之表面，形成高精確度平坦化之鑲嵌配線(參見第 1(c)圖及第 2(c)圖)。

上述第 1 研磨用水性分散體係具有上述剛述及之對銅膜

之研磨速度(R_{Cu})與對障壁金屬膜之研磨速度(R_{BM})之研磨速度比(R_{Cu}/R_{BM})在 50(含)以上之研磨特性。該研磨速度比(R_{Cu}/R_{BM})較好在 60(含)以上,更好在 70(含)以上。研磨速度比(R_{Cu}/R_{BM})未達上述下限時,在第 1 研磨處理結束後,銅膜欲除去之部分將過度殘留,而在第 2 研磨處理中需要更多時間且需要大量之加工液。

該等第 1 研磨用水性分散體只要研磨速度比(R_{Cu}/R_{BM})在上述範圍內即可,其組成並未特別限定,但較好為例如在水性介質中含有研磨粒、有機酸、氧化劑以及選自氨及銨離子所組成組群之至少一種氮成分。

作為第 1 研磨用水性分散體中所用之水性介質,可舉例如在本發明之特定水性分散體中所舉例作為水性介質者,其中較好僅使用水。

作為第 1 研磨用水性分散體中所用之研磨粒,可舉例如在本發明之特定水性分散體中舉例作為構成成分(A)之研磨粒者,由其中選擇至少一種研磨粒使用。該等之中,較好使用二氧化矽、有機粒子或有機無機複合粒子。

作為第 1 研磨用水性分散體中所用之有機酸,可使用例如本發明之特定水性分散體中舉例作為構成成分(B)之喹啉羧酸及吡啶羧酸所例示者,以及舉例作為構成成分(C)之其他有機酸所例示者,由該等選擇之至少一種有機酸使用。該等之中,為了獲得較大之研磨速度比(R_{Cu}/R_{BM})之觀點觀之,較好使用甘胺酸、丙胺酸、檸檬酸、蘋果酸、羧基苯并三唑、2-喹啉羧酸、2,3-吡啶二羧酸。

作為第 1 研磨用水性分散體中所用之氧化劑,可使用例如本發明之特定水性分散體中舉例作為構成成分(D)之氧化劑所例示者,由該等中選擇至少一種氧化劑使用。該等之中,較好使用過氧化氫或過硫酸鹽,特別是過硫酸銨。

第 1 研磨用水性分散體中所含之氮成分可作為氮成分存在,亦可作為銨離子存在,或亦可兩種混合存在。銨離子可以

游離狀態存在，亦可作為酸之銨鹽存在，或亦可兩種混合以其平衡狀態存在。該等氮及銨離子雖可以氨水獨立添加於第 1 研磨用水性分散體中而生成，但亦可以上述有機酸之銨鹽或作為氧化劑添加之過硫酸銨等之無機酸之銨鹽所生成者，或亦可作為後述之陰離子性界面活性劑之平衡離子狀態添加。

上述第 1 研磨用水性分散體中之研磨粒、有機酸、氧化劑以及選自氮及銨離子所組成組群之至少一種氮成分較好以下列各比例含有。

研磨粒之含量，相對於第 1 研磨用水性分散體總量，通常為 0.001 至 3 質量%，較好為 0.01 至 3 質量%，更好為 0.01 至 2.5 質量%，又更好為 0.01 至 2 質量%。

有機酸之含量，相對於第 1 研磨用水性分散體總量，通常為 0.01 至 10 質量%，較好為 0.1 至 5 質量%。

氧化劑之含量，相對於第 1 研磨用水性分散體總量，通常為 0.01 至 10 質量%，較好為 0.02 至 5 質量%。

氮成分之含量，相對於第 1 研磨用水性分散體總量，通常為 0.005 至 20 莫耳%，較好為 0.01 至 15 莫耳%，又更好 0.03 至 10 莫耳%，特佳為 0.05 至 10 莫耳%。

第 1 研磨用水性分散體依據需要又可含有界面活性劑、消泡劑、對金屬表面形成保護膜之保護膜形成劑。

作為界面活性劑，可舉例如陽離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、兩性界面活性劑、非離子性界面活性劑、水溶性聚合物等，特別是較好使用陰離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑及水溶性聚合物。

作為陰離子性界面活性劑，可舉例如碳酸鹽、磺酸鹽、硫酸酯鹽、磷酸酯鹽等。至於碳酸鹽，可舉例如脂肪酸皂、烷醚碳酸鹽等，至於磺酸鹽，可舉例如烷基苯磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽、 α -烯烴磺酸鹽等，且至於硫酸酯鹽，可舉例如高級醇硫酸酯鹽、烷醚硫酸鹽、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸鹽等，且至於

磷酸酯鹽，可舉例如烷基磷酸酯鹽等。該等之中，以使用磺酸鹽較佳，又以烷基苯磺酸鹽更佳，以癸基苯磺酸鉀特佳。

作為非離子性界面活性劑，可舉例如聚乙二醇型界面活性劑、乙炔二醇、乙炔二醇之環氧乙烷加成物、乙炔醇等非離子性界面活性劑。

至於水溶性聚合物可舉例如陰離子性聚合物、陽離子性聚合物、兩性聚合物、非離子性聚合物。至於陰離子性聚合物可舉例如聚丙烯酸及其鹽、聚甲基丙烯酸及其鹽、聚乙烯醇等，且至於陽離子性聚合物可舉例如聚伸乙基亞胺、聚乙烯基吡咯烷酮等，且至於兩性聚合物，可舉例如聚丙烯醯胺等，且至於非離子性聚合物，可舉例如聚環氧乙烷、聚環氧丙烷等。

界面活性劑之含量，相對於第 1 研磨用水性分散體總量，較好為 20 質量%(含)以下，更好為 0.001 至 20 質量%，又更好為 0.01 至 102 質量%，特佳為 0.05 至 5 質量%。

作為對金屬表面形成保護膜之保護膜形成劑，可舉例如苯并三唑、苯并三唑之衍生物，其含量相對於第 1 研磨用水性分散體總量，較好為 5 質量%(含)以下，更好為 0.001 至 5 質量%，又更好為 0.005 至 1 質量%，特佳為 0.01 至 0.5 質量%。

第 1 研磨用水性分散體之 pH 可設定在酸性領域、接近中性領域(自弱酸至弱鹼之領域)以及鹼性領域之各值。酸性領域之 pH 較好為 2 至 4，接近中性之領域之 pH 較好為 6 至 8，鹼性領域之 pH 較好為 8 至 12。該等之中，較好為自接近中性之領域至鹼性領域之 pH，亦即 pH 為 6 至 12。

依據本發明有關之化學機械研磨方法，其研磨係使用市售之化學機械研磨裝置(例如 LGP510、LGP552(以上為 Lapmaster SFT 株式會社製造)、EPO-113、EPO-222(以上為荏原製作所製造)、Mirra(アプライドマテリアルズ株式會社製)、AVANTI-472(アイペック株式會社製)等)，以公知之研磨條件進行。

作為較好之研磨條件，第 1 研磨處理步驟及第 2 研磨處理步驟兩者之定盤旋轉數通常宜為 30 至 120 rpm，較好為 40 至 100 rpm；研磨頭之旋轉數通常宜為 30 至 120 rpm，較好為 40 至 100 rpm；定盤旋轉數/研磨頭旋轉數通常宜為 0.5 至 2，較好為 0.7 至 1.5；研磨壓力通常宜為 100 至 500 g/cm²，較好為 200 至 350 g/cm²；研磨用水性分散體之供給速度通常宜為 50 至 300 毫升/分鐘，較好為 100 至 200 毫升/分鐘。

具體之化學機械研磨方法雖可以下列進行，但本發明並不限於此。首先，研磨對象裝著固定於化學機械研磨裝置中，使上述之第 1 研磨用水性分散體以上述研磨用水性分散體供給速度供給，在上述之研磨條件下，使研磨對象之金屬膜 14 之欲除去之金屬材料以露出障壁金屬膜 13 之方式予以研磨（第 1 研磨處理步驟）。隨後，由第 1 研磨用水性分散體切換成特定水性分散體而供給研磨用水性分散體，在上述研磨條件下，使研磨對象之障壁金屬膜 13 之欲除去部分予以研磨完全除去（第 2 研磨處理步驟），獲得高精確度平坦之研磨面。又，第 1 研磨處理步驟與第 2 研磨處理步驟可在同一定盤上進行，亦可各在不同定盤上進行。

本發明在第 2 研磨處理步驟之後，較好使經化學機械研磨後之面上殘留之研磨粒去除。研磨粒去除之方法通常可使用洗淨方法。例如對於經研磨之面以刷子刷除進行洗淨後，又藉由以鹼性洗淨液（例如氨：過氧化氫：水=1：1：5（質量比）之混合液）予以洗淨，而除去經研磨之面上所附著之研磨粒。

研磨粒僅為有機粒子所構成之情況下，係藉由在氧氣氛圍中使被研磨面經高溫處理，使有機粒子燃燒而除去。具體言之，藉由暴露於氧電漿中或氧游離基以向下流動供給等之藉由電漿灰化進行處理等，可容易地去除被研磨面上殘留之研磨粒。

欲除去吸著在被研磨面之不純金屬物種之情況下，作為洗

淨液可使用例如檸檬酸水溶液、氫氟酸與檸檬酸之混合水溶液、氫氟酸與伸乙二胺四乙酸(EDTA)之混合水溶液等。

<化學機械研磨用套組>

本發明有關之化學機械研磨用套組係由上述之第 1 研磨用水性分散體所成之化學機械研磨用水性分散體(I)與本發明有關之特定水性分散體所成之化學機械研磨用水性分散體(II)組合而成者，且該化學機械研磨用水性分散體(I)與(II)不呈混合狀態。該等化學機械研磨用套組特別適合使用於本發明有關之化學機械研磨方法中。

實施例

以下藉由本發明之實施例加以說明，但本發明不以任何方法限於該等實施例。

<無機粒子分散體之調配例 1>

(1)含燒製氧化矽粒子之水性分散體之調配

[無機粒子分散體之調配例 1]

使用超音波分散機，使燒製氧化矽粒子(日本アエロジル株式會社製，商品名「アエロジル#90」，平均一次粒徑為 20 奈米)2 公斤分散於離子交換水 6.7 公斤中獲得分散體。藉由孔徑 5 微米之過濾器過濾，調配含有燒製氧化矽粒子作為無機粒子之無機粒子分散體(1)。

構成該無機粒子分散體(1)之無機粒子(以下稱為「燒製氧化矽 1」)之平均二次粒徑為 220 奈米。

[無機粒子分散體之調配例 2]

不使用燒製氧化矽粒子(日本アエロジル株式會社製，商品名「アエロジル#90」)，代之使用燒製氧化矽粒子(日本アエロジル株式會社製，商品名「アエロジル#200」，平均一次粒徑 7 奈米)2 公斤以外，如同無機粒子分散體之調配例 1 般，調配含有燒製氧化矽粒子作為無機粒子之無機粒子分散體(2)。

構成該無機粒子分散體(2)之無機粒子(以下稱為「燒製氧化矽 2」)之平均二次粒徑為 140 奈米。

(2)含膠體氧化矽粒子之水性分散體之調配

[無機粒子分散體之調配例 3]

濃度 25 質量%之氨水 70 質量份、離子交換水 40 質量份、乙醇 170 質量份與四乙氧基矽烷 20 質量份饋入燒瓶中，以旋轉數 180 rpm 攪拌升溫至 60°C。維持在 60°C 溫度繼續攪拌 2 小時後，予以冷卻，獲得含膠體氧化矽粒子之醇分散體。

隨後使用蒸發器，使所得之分散體保持在 80°C 之溫度藉由添加離子交換水除去醇成分重複操作數次，去除分散體中之醇成分，調配固形份濃度為 20 質量%之以膠體氧化矽作為無機粒子而分散水性分散體中之無機粒子分散體(3)。

構成該無機粒子分散體(3)之無機粒子(以下稱為「膠體氧化矽 1」)之平均一次粒徑為 25 奈米，平均二次粒徑為 40 奈米。

[無機粒子分散體之調配例 4]

於無機粒子分散體之調配例 3 中，乙醇之使用量由 170 質量份變更為 175 質量份，四乙氧基矽烷之使用量由 20 質量份變更為 25 質量份以外，如同無機粒子分散體之調配例 3 般，調配固形份濃度為 20 質量%之以膠體氧化矽作為無機粒子而分散水性分散體中之無機粒子分散體(4)。

構成該無機粒子分散體(4)之無機粒子(以下稱為「膠體氧化矽 2」)之平均一次粒徑為 35 奈米，平均二次粒徑為 55 奈米。

[無機粒子分散體之調配例 5]

於無機粒子分散體之調配例 3 中，乙醇之使用量由 170 質量份變更為 190 質量份，四乙氧基矽烷之使用量由 20 質量份變更為 35 質量份以外，如同無機粒子分散體之調配例 3 般，調配固形份濃度為 20 質量%之以膠體氧化矽作為無機粒子而

分散水性分散體中之無機粒子分散體(5)。

構成該無機粒子分散體(5)之無機粒子(以下稱為「膠體氧化矽 3」)之平均一次粒徑為 50 奈米，平均二次粒徑為 75 奈米。

<含複合粒子之水性分散體之調配>

(1)含無機有機複合粒子分散體之水性分散體之調配

[無機有機複合粒子分散體之調配例 1]

(有機粒子分散體之調配)

甲基丙烯酸甲酯 90 質量份、聚乙二醇甲基丙烯酸甲氧基酯(新中村化學工業株式會社製，商品名「NK 酯 M-90G」，#400)5 質量份、4-乙基吡啶 5 質量份、偶氮聚合起始劑(和光純藥工業株式會社製，商品名「V50」)2 質量份與離子交換水 400 質量份一起饋入燒瓶內，在氮氣氛圍下攪拌升溫至 70°C。在該溫度聚合 6 小時，獲得含有具胺基之陽離子及聚乙二醇鏈之官能基且平均粒徑 150 奈米之聚甲基丙烯酸甲酯系粒子之水性分散體。聚合收率為 95%。

於所得水性分散體中添加水予以稀釋，調整聚甲基丙烯酸甲酯系粒子之含量為 10 質量%以後，將 100 質量份之該水性分散體饋入燒瓶中。於其中添加三甲氧基矽烷 1 質量份，在 40°C 攪拌 2 小時。隨後，添加硝酸藉此使 pH 調整至 2，獲得有機粒子分散體(1)。

該有機粒子分散體(1)中所含之作為有機粒子之聚甲基丙烯酸甲酯系粒子之 ζ 電位為+17mV。

(無機粒子分散體之調配)

膠體氧化矽粒子(日產化學株式會社製，商品名「スノ一テックス O」，平均一次粒徑 12 奈米)分散於水中，於其中添加氫氧化鉀水溶液藉此調整 pH，獲得含有作為無機粒子之膠體氧化矽粒子 10 質量%之 pH 為 8 之無機粒子分散體(6)。

該無機粒子分散體(6)中所含之膠體氧化矽粒子之 ζ 電位

為-40mV。

(無機有機複合粒子分散體之調配)

於上述有機粒子分散體(1)100 質量份中，在攪拌下以 2 小時時間緩慢添加上述無機粒子分散體(6)50 質量份，又攪拌 2 小時，藉此獲得含有在聚甲基丙基酸甲酯系粒子上附著有氧化矽粒子之粒子的水性分散體。

隨後，於所得水性分散體中，添加乙烯基三乙氧基矽烷 2 質量份，攪拌 1 小時後，又添加四乙氧基矽烷 1 質量份。該等溶液升溫至 60°C 繼續攪拌 3 小時後，藉由冷卻，調配含有平均粒徑 180 奈米之無機有機複合粒子 10 質量%之無機有機複合粒子分散體(1)。

構成該無機有機複合粒子分散體(1)中之無機有機複合粒子為在聚甲基丙基酸甲酯系粒子表面之 80% 上附著有氧化矽粒子者。

<第 1 研磨處理步驟中所用之研磨用水性分散體之調配>

[第 1 研磨用水性分散體之調配例 1]

使用超音波分散機，使燒製氧化矽粒子(日本アエロジル株式會社製，商品名「アエロジル#90」，一次粒徑為 20 奈米，二次粒徑為 220 奈米)2 公斤分散於離子交換水 6.7 公斤中獲得分散體。藉由孔徑 5 微米之過濾器過濾，調配含有燒製氧化矽粒子之水性分散體。

接著，於聚乙烯製之瓶中，饋入以氧化矽質量換算相當為 1.2 質量%之量之含燒製氧化矽粒子之上述水性分散體，於其中，添加喹啉-2-羧酸相當 0.5 質量%、SURFYNOL 465(商品名，具有參鍵之非離子系界面活性劑，日本 Air Product 株式會社製)相當 0.05 質量%及過硫酸銨相當 1.0 質量%，又進一步以離子交換水稀釋後，充分攪拌。接著，藉由氫氧化鉀水溶液調整 pH 為 9.5 後，藉由經孔徑 5 微米之過濾器過濾，調配第 1 研磨用水性分散體。

[第 1 研磨用水性分散體之研磨性能試驗]

於化學機械研磨裝置(荏原製作所株式會社製，型號「EP0112」)中，各裝置設有下列研磨速度測定用之加工膜之研磨性能試驗用基板，使用多孔質聚胺基甲酸酯製之研磨墊(Rodel Nitta(ロデール・ニッタ)公司製，產品編號「IC1000」)，供給上述第 1 研磨用水性分散體，以下述研磨條件進行研磨處理 1 分鐘，藉由下列方法計算出研磨速度。

(研磨性能試驗用基板)

- 附有 8 吋熱氧化膜之矽基板上裝設有膜厚 15,000 埃之銅膜者。
- 附有 8 吋熱氧化膜之矽基板上裝設有膜厚 2,000 埃之鉍膜者。
- 附有 8 吋熱氧化膜之矽基板上裝設有膜厚 2,000 埃之氮化鉍膜者。

(研磨條件)

- 研磨頭旋轉數：70 rpm
- 研磨頭荷重：250 g/cm²
- 台旋轉數：70 rpm
- 化學機械研磨用水性分散體之供給量：200 毫升/分鐘

(研磨速度之計算)

使用電傳導式膜厚測定器(KLA TENCOR 株式會社製之型號「OmniMap RS75」)，測定經研磨處理後之膜厚，由研磨所減少之膜厚與研膜時間算出研磨速度。

(研磨速度之計算結果)

- 對銅膜之研磨速度(R_{Cu})：5200 埃/分鐘
- 對鉍膜之研磨速度(R_{BM})：30 埃/分鐘
- 對氧化鉍膜之研磨速度(R_{BM})：40 埃/分鐘
- 對銅膜之研磨速度/對鉍膜之研磨速度(R_{Cu}/R_{BM})：173
- 對銅膜之研磨速度/對氮化鉍膜之研磨速度(R_{Cu}/R_{BM})：130

<2 階段研磨處理中供應之研磨對象之製造>

[研磨對象基板之製造例 1]

由矽所構成之基板表面上積層 PETEOS 膜(絕緣膜)，在其表面上藉由光微影蝕刻形成深 1 微米、寬 100 微米之溝部之圖形。接著，在絕緣膜之表面上，藉由濺鍍法形成厚 300 埃之由鈹膜所構成之障壁金屬膜。隨後，為了在底部及內壁面經鈹膜覆蓋之溝部內充填銅，以濺鍍法及墊度而堆積厚 1.3 微米(13000 埃)之銅膜，製造在基板表面上依序積層 PETEOS 膜與鈹膜與銅膜且該溝部中充填有銅之研磨對象基板(1)。

[研磨對象基板之製造例 2]

研磨對象基板之製造例 1 中，除了不形成鈹膜而代之形成氮化鈹膜以外，如同研磨對象基板之製造例 1 般，製造在基板表面上依序積層 PETEOS 膜與氮化鈹膜與銅膜且該溝部中充填有銅之研磨對象基板(2)。

[實施例 1]

<第 2 研磨處理步驟中所用特定水性分散體之調配>

[特定水性分散體之調配例 1]

於聚乙烯製之瓶中，饋入換算固形份相當為 5 質量%之量之無機粒子分散體(3)，於其中，依序調配入馬來酸 0.3 質量%、喹啉-2-羧酸 0.5 質量份及過氧化氫 0.3 質量份，攪拌 15 分鐘。接著，藉由氫氧化鉀調整 pH 為 10.5，添加離子交換水使總體構成成分之總計量為 100 質量份之後，經孔徑 5 微米之過濾器過濾，獲得 pH 為 10.5 之特定水性分散體(1)。

[特定水性分散體(1)之研磨性能試驗]

於化學機械研磨裝置(荏原製作所株式會社製，型號「EP0112」)中，各裝置設有下列研磨速度測定用之加工膜之研磨性能試驗用基板，使用多孔質聚胺基甲酸酯製之研磨墊(Rodel Nitta(ロデール・ニッタ)公司製，產品編號「IC1000」)，供給上述特定水性分散體(1)，以下述研磨條件

進行研磨處理 1 分鐘，藉由下列方法計算出研磨速度。結果示於表 1。

(研磨性能試驗用基板)

- 附有 8 吋熱氧化膜之矽基板上裝設有膜厚 15,000 埃之銅膜者。
- 附有 8 吋熱氧化膜之矽基板上裝設有膜厚 2,000 埃之鈹膜者。
- 附有 8 吋熱氧化膜之矽基板上裝設有膜厚 2,000 埃之氮化鈹膜者。
- 附有 8 吋 PETEOS 膜(膜厚 10,000 埃)之矽基板。

(研磨條件)

- 研磨頭旋轉數：70 rpm
- 研磨頭荷重：250 g/cm²
- 台旋轉數：70 rpm
- 化學機械研磨用水性分散體之供給量：200 毫升/分鐘

(研磨速度之計算)

對銅膜、鈹膜及氮化鈹膜而言，使用電傳導式膜厚測定器(KLA TENCOR 株式會社製之型號「OmniMap RS75」)，測定經研磨處理後之膜厚，由研磨所減少之膜厚與研膜時間算出研磨速度。

對 PETEOS 膜而言，使用光干涉式膜測定器(SENTEC 公司製，型號「FPT500」)，測定經研磨處理後之膜厚，由研磨所減少之膜厚與研膜時間算出研磨速度。

[研磨對象基板之化學機械研磨處理]

(1)第 1 研磨處理步驟

於化學機械研磨裝置(荏原製作所株式會社製，型號「EPO112」)中，各裝置研磨對象基板(1)及研磨對象基板(2)，使用多孔質聚胺基甲酸酯製之研磨墊(Rodel Nitta(ロデール・ニッタ)公司製，產品編號「IC1000」)，對被研磨面供給

上述第 1 研磨用水性分散體，以下述研磨條件進行研磨處理 3.25 分鐘。

第 1 研磨處理步驟結束後，使用表面粗度計(KLA-Tencor 公司製之型號「P-10」)予以測定於被研磨面中寬 100 微米之銅配線部份中所形成之淺碟化大小為 500 埃。此處，「淺碟化大小」意指基板表面上藉由絕緣膜或障壁金屬膜所形成之平面與銅配線部份最底部位置間之距離(高低差)。

又，使用光學顯微鏡，在暗視野內，對銅配線部份中以 120 微米 x120 微米為單位面積之面積內隨機觀察 200 個地方，於發生刮擦之單位面積之數量，測定其刮擦數，發現刮擦數為 0 個。

(研磨條件)

- 研磨頭旋轉數：70 rpm
- 研磨頭荷重：250 g/cm²
- 台旋轉數：70 rpm
- 化學機械研磨用水性分散體之供給量：200 毫升/分鐘

又，第 1 研磨處理步驟中之研磨時間，係依據下式所計算。

$$\text{研磨時間(分鐘)} = T_1 / R_{Cu} \times 1.3$$

此處， T_1 表示銅膜厚度， R_{Cu} 表示銅膜之研磨速度。本實施例中， $T_1=13000$ 埃， $R_{Cu}=5200$ 埃。

(2) 第 2 研磨處理步驟

上述第 1 研磨處理步驟結束後，所供給之加工液由第 1 研磨用水性分散體替換為特定水性分散體(1)，接續該第 1 研磨處理步驟，依據下式算出之研磨時間進行研磨處理。

$$\text{研磨時間(分鐘)} = T_2 / R_{BM} + (D - T_2) / R_{In}$$

此處， T_2 表示障壁金屬膜厚度， R_{BM} 表示障壁金屬膜之研磨速度， D 為第 1 研磨處理步驟中被研磨面中寬 100 微米之銅配線部份中所生成之淺碟化大小， R_{In} 表示絕緣膜之研磨速度。本實施例中， $T_2=300$ 埃， $D=500$ 埃。

第 2 研磨處理步驟結束後，研磨對象基板(1)與研膜對象基板(2)之被研磨面中寬 100 微米之銅配線部份所生成之淺碟化大小使用表面粗度計(KLA-Tencor 公司製，型號「P-10」)測定。

又，使用光學顯微鏡，在暗視野內，對銅配線部份中以 120 微米 x120 微米為單位面積之面積內隨機觀察 200 個地方，於發生刮擦之單位面積之數量，測定其刮擦數。結果示於表 1。
[實施例 2 至 8 以及比較例 1]

除了成分(A)至(D)變更為表 1 及表 2 所示成分以外，如實施例 1 之特定水性分散體之調配例 1 同樣地調配各特定水性分散體(2)至(8)以及(c1)。所得之各特定水性分散體(2)至(8)以及(c1)之 pH 示於表 1 及表 2。

又，各特定水性分散體(2)至(8)以及(c1)與實施例 1 同樣地進行研磨性能試驗以及研磨對象基板之化學機械研磨處理。結果示於表 1 及表 2。

表 1

特定水性分散體		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	
組成	A 成分	膠體氧化矽粒子	膠體氧化矽 1	膠體氧化矽 3	膠體氧化矽 1	膠體氧化矽 2	
		種類	5	3	8	3.5	
		質量%	—	—	—	—	
	B 成分	燒製氧化矽粒子	—	—	—	—	—
		種類	—	—	—	—	
		質量%	—	—	—	—	
	C 成分	複合粒子	—	—	—	—	—
		種類	噻唛-2-羧酸	噻唛-2-羧酸	噻唛-2-羧酸	噻唛-2-羧酸	噻唛酸
		質量%	0.5	0.2	0.1	0.2	0.1
	D 成分	種類	馬來酸	馬來酸	馬來酸	馬來酸	馬來酸
質量%		0.3	0.6	1.0	0.3	1.0	
種類		過氧化氫	過氧化氫	過氧化氫	過氧化氫	過氧化氫	
研磨特性	WB/WC	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	
	pH	1.67	0.33	0.10	0.67	0.10	
	R_{Cu} (埃/分鐘)	10.5	10.5	9.5	11.5	10.5	
	$R_{M}(Cu)$ (埃/分鐘)	420	350	380	420	410	
	$R_{M}(Ni)$ (埃/分鐘)	550	680	630	710	590	
	$R_{M}(PETEOS)$ (埃/分鐘)	920	1100	990	1250	1000	
	$R_{M}(Cu)/R_{Cu}$	380	350	330	510	360	
	$R_{M}(Ni)/R_{Ni}$	1.31	1.94	1.66	1.69	1.44	
	$R_{M}(PETEOS)/R_{Cu}$	2.19	3.14	2.61	2.98	2.44	
	$R_{M}(PETEOS)/R_{Ni}$	0.90	1.00	0.87	1.21	0.88	
評價	研磨對象基板(1)	1.07	1.01	1.08	0.81	1.06	
	BM 膜=Cu 膜	230	210	240	310	250	
	研磨時間(分鐘)	0	0	2	0	1	
	淺碟化(埃)	0	0	2	0	1	
	刮擦數(個)	0	0	2	0	1	
	BM 膜=Ni 化鈹膜	0.85	0.84	0.91	0.63	0.86	
評價	研磨對象基板(2)	190	180	200	290	220	
	BM 膜=Cu 化鈹膜	0	0	2	0	1	
	刮擦數(個)	0	0	2	0	1	

表 2

特定水性分散體		實施例 6	實施例 7	實施例 8	比較例 1	
組成	A 成分	膠體氧化矽粒子	膠體氧化矽 3	膠體氧化矽 3	膠體氧化矽 3	
		種類	2	2	4	
		質量%	—	—	—	
		燒製氧化矽粒子	燒製氧化矽 2	燒製氧化矽 1	—	
	複合粒子	種類	2	1	—	
		質量%	—	2	—	
	B 成分	種類	喹啉-2-羧酸	喹啉酸	喹啉-2-羧酸	喹啉-2-羧酸
		質量%	0.2	0.4	0.3	0.5
		種類	馬來酸	馬來酸	蘋果酸	草酸
	C 成分	種類	0.6	0.4	0.3	0.2
質量%		—	—	—	—	
D 成分	種類	過氧化氫	過氧化氫	過氧化氫	過硫酸銨	
	質量%	1.5	1.0	0.5	1.0	
WB/WC		0.33	1.0	1.0	2.5	
	pH	10.5	10.5	10.0	9.0	
研磨特性	R_{01} (埃/分鐘)	280	340	420	6900	
	R_{02} (鈹)(埃/分鐘)	610	690	550	80	
	R_{03} (氮化鈹)(埃/分鐘)	950	1150	850	130	
	R_{04} (PETEOS)(埃/分鐘)	410	320	350	150	
	R_{05} (鈹)/ R_{01}	2.18	2.03	1.31	0.01	
	R_{06} (氮化鈹)/ R_{01}	3.39	3.38	2.02	0.02	
	R_{07} (PETEOS)/ R_{01}	1.46	0.94	0.83	0.02	
評價	研磨對象基板(1) BM 膜=鈹膜	0.98	1.06	1.12	5.08	
	研磨時間(分鐘)	170	230	490	850	
	淺碟化(埃)	2	0	0	1	
	刮擦數(個)	0.80	0.89	0.92	3.64	
	研磨對象基板(2) BM 膜=氮化鈹膜	160	210	470	820	
	淺碟化(埃)	3	0	0	1	
刮擦數(個)						

產業上利用可能性

本發明係特別適用於半導體裝置之製造步驟中，其結果，可製造具有良好銅鑲嵌配線之半導體裝置。

【圖式簡單說明】

第 1 圖顯示本發明有關之化學機械研磨方法之一具體例概視圖。(a)顯示研磨對象之一具體例之剖面圖，(b)顯示(a)中所示之研磨對象經第 1 研磨處理步驟後之狀態剖面圖，(c)顯示依據本發明之化學機械研磨方法所形成之經第 2 研磨處理步驟後之鑲嵌配線之剖面圖。

第 2 圖顯示本發明有關之化學機械研磨方法之一具體例概視圖。(a)顯示研磨對象之一具體例之剖面圖，(b)顯示(a)中所示之研磨對象經第 1 研磨處理步驟後之狀態剖面圖，(c)顯示依據本發明之化學機械研磨方法所形成之經第 2 研磨處理步驟後之鑲嵌配線之剖面圖。

【主要元件符號說明】

- 1 複合基板材料
- 11 基板(例如矽製品)
- 12 絕緣膜(例如 PETEOS 製)
- 13 障壁金屬膜
- 14 金屬膜
- 21 絕緣膜(例如氧化矽製)
- 22 絕緣膜(例如氮化矽製)

五、中文發明摘要：

本發明有關一種化學機械研磨用水性分散體，包括研磨粒成分(A)、選自喹啉羧酸及吡啶羧酸之至少一種之成分(B)、喹啉羧酸及吡啶羧酸以外之有機酸之成分(C)、及氧化劑之成分(D)，其中成分(B)之含量(WB)與成分(C)之含量(WC)之質量比(WB/WC)為 0.01(含)以上且小於 2，氨及銨離子所構成之氨成分濃度為 0.005 莫耳/升(含)以下。該化學機械研磨用水性分散體在對各種被加工層各以高效率研磨之同時，可獲得充分平坦化之高精度度之修飾表面。

六、英文發明摘要：

A chemical mechanical polishing aqueous dispersion comprises a component (A) composed of abrasive grains, a component (B) composed of at least one of quinolinecarboxylic acid and pyridinecarboxylic acid, a component (C) composed of an organic acid other than quinolinecarboxylic acid and pyridinecarboxylic acid and a component (D) composed of an oxidizing agent, wherein: a mass ratio (WB/WC) of the content (WB) of the component (B) to the content (WC) of the component (C) is not less than 0.01 and less than 2, and the concentration of ammonia component composed of ammonia and ammonium ion is not more than 0.005 mol/litter. According to the chemical mechanical polishing aqueous dispersion, various layers to be processed can be polished with high efficiency, and a sufficiently planarized finished surface of high precision can be obtained.

十、申請專利範圍：

1. 一種化學機械研磨用水性分散體，其特徵為其含有研磨粒成分(A)、選自喹啉羧酸及吡啶羧酸之至少一種之成分(B)、喹啉羧酸及吡啶羧酸以外之有機酸之成分(C)、及氧化劑之成分(D)，

其中成分(B)之含量(WB)與成分(C)之含量(WC)之質量比(WB/WC)為 0.01(含)以上且小於 2，

氮及銨離子所構成之氮成分濃度為 0.005 莫耳/升(含)以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項之化學機械研磨用水性分散體，其特徵為當銅膜、障壁金屬膜及絕緣膜各依據同一條件經化學機械研磨之情況下，障壁金屬膜之研磨速度(R_{BM})與銅膜之研磨速度(R_{Cu})之研磨速度比(R_{BM}/R_{Cu})為 1.2(含)以上，且絕緣膜之研磨速度(R_{In})與銅膜之研磨速度(R_{Cu})之研磨速度比(R_{In}/R_{Cu})為 0.5 至 2。
3. 如申請專利範圍第 1 項之化學機械研磨用水性分散體，其特徵為構成成分(C)之有機酸為碳數 4(含)以上之有機酸。
4. 如申請專利範圍第 1 項之化學機械研磨用水性分散體，其特徵為構成成分(D)之氧化劑為過氧化氫。
5. 如申請專利範圍第 1 項之化學機械研磨用水性分散體，其特徵為其 pH 為 8 至 13。
6. 一種化學機械研磨方法，其係以在基板表面上至少依序積層具有溝部之絕緣膜及障壁金屬膜及銅膜之基板作為研磨對象體，藉由兩階段研磨處理之化學機械研磨方法，該方法之特徵包含：

當銅膜與障壁金屬膜各以同一條件化學機械研磨之情況下，使用對銅膜之研磨速度(R_{Cu})與對障壁金屬膜之研磨速度(R_{BM})之研磨速度比(R_{Cu}/R_{BM})為 50(含)以上之化學機械研磨用水性分散體，使前述研磨對象體之銅膜應除去之部分予以

化學機械研磨除去而露出障壁金屬膜之第 1 研磨處理步驟，及

對該第 1 研磨處理步驟中施以化學機械研磨之被研磨面，在銅膜、障壁金屬膜及絕緣膜各依據同一條件經化學機械研磨之情況下，使用對障壁金屬膜之研磨速度(R_{BM})與對銅膜之研磨速度(R_{Cu})之研磨速度比(R_{BM}/R_{Cu})為 1.2(含)以上，且對絕緣膜之研磨速度(R_{In})與對銅膜之研磨速度(R_{Cu})之研磨速度比(R_{In}/R_{Cu})為 0.5 至 2 之化學機械研磨用之水性分散體，藉由化學機械研磨使前述研磨對象之障壁金屬膜應除去之部分除去之第 2 研磨處理步驟，

其中該第 2 研磨處理步驟中所用之前述化學機械研磨用水性分散體之特徵為其含有研磨粒成分(A)、選自喹啉羧酸及吡啶羧酸之至少一種之成分(B)、喹啉羧酸及吡啶羧酸以外之有機酸之成分(C)、及氧化劑之成分(D)，

成分(B)之含量(WB)與成分(C)之含量(WC)之質量比(WB/WC)為 0.01(含)以上且小於 2。

7. 如申請專利範圍第 6 項之化學機械研磨方法，其特徵為該第 2 研磨處理步驟所用之前述化學機械研磨用水性分散體中氮及銨離子所構成之氮成分濃度為 0.005 莫耳/升(含)以下。
8. 如申請專利範圍第 6 項之化學機械研磨方法，其特徵為該構成成分(C)之有機酸為碳數 4(含)以上之有機酸。
9. 如申請專利範圍第 6 項之化學機械研磨方法，其特徵為該構成第 2 研磨處理步驟中所用之前述化學機械研磨用水性分散體中所含之成分(D)之氧化劑(D)濃度為 0.001 至 2 質量%。
10. 如申請專利範圍第 6 項之化學機械研磨方法，其特徵為該構成成分(D)之氧化劑為過氧化氫。
11. 如申請專利範圍第 6 項之化學機械研磨方法，其特徵為該

第 2 研磨處理步驟中所用之前述化學機械研磨用水性分散體，相對於該水性分散體 100 質量份，構成成分(A)之研磨粒含有大於 1 質量份至 10 質量份(含)以下之量。

12. 如申請專利範圍第 6 項之化學機械研磨方法，其特徵為該第 1 研磨處理步驟中所用之前述化學機械研磨用水性分散體為含有研磨粒與有機酸與氧化劑之水性分散體，該水性分散體中含有選自由氮及銨離子所組成組群之至少一種氮成分。

13. 如申請專利範圍第 12 項之化學機械研磨方法，其特徵為該第 1 研磨處理步驟中所用之前述化學機械研磨用水性分散體中所含之氧化劑為過硫酸銨。

14. 一種化學機械研磨用套組，其為由兩種類之化學機械研磨用水性分散體(I)與(II)組合而成之化學機械研磨用套組，其特徵為：

該化學機械研磨用水性分散體(I)與化學機械研磨用水性分散體(II)不成混合狀態，

其特徵為前述化學機械研磨用水性分散體(I)為含有研磨粒與有機酸與氧化劑之水性分散體，該水性分散體中含有選自由氮及銨離子所組成組群之至少一種氮成分，當銅膜與障壁金屬膜各以同一條件化學機械研磨之情況下，其對銅膜之研磨速度(R_{Cu})與對障壁金屬膜之研磨速度(R_{BM})之研磨速度比(R_{Cu}/R_{BM})為 50(含)以上，

前述化學機械研磨用水性分散體(II)含有研磨粒成分(A)、選自喹啉羧酸及吡啶羧酸之至少一種之成分(B)、喹啉羧酸及吡啶羧酸以外之有機酸之成分(C)、及氧化劑之成分(D)，成分(B)之含量(WB)與成分(C)之含量(WC)之質量比(WB/WC)為 0.01(含)以上且小於 2，

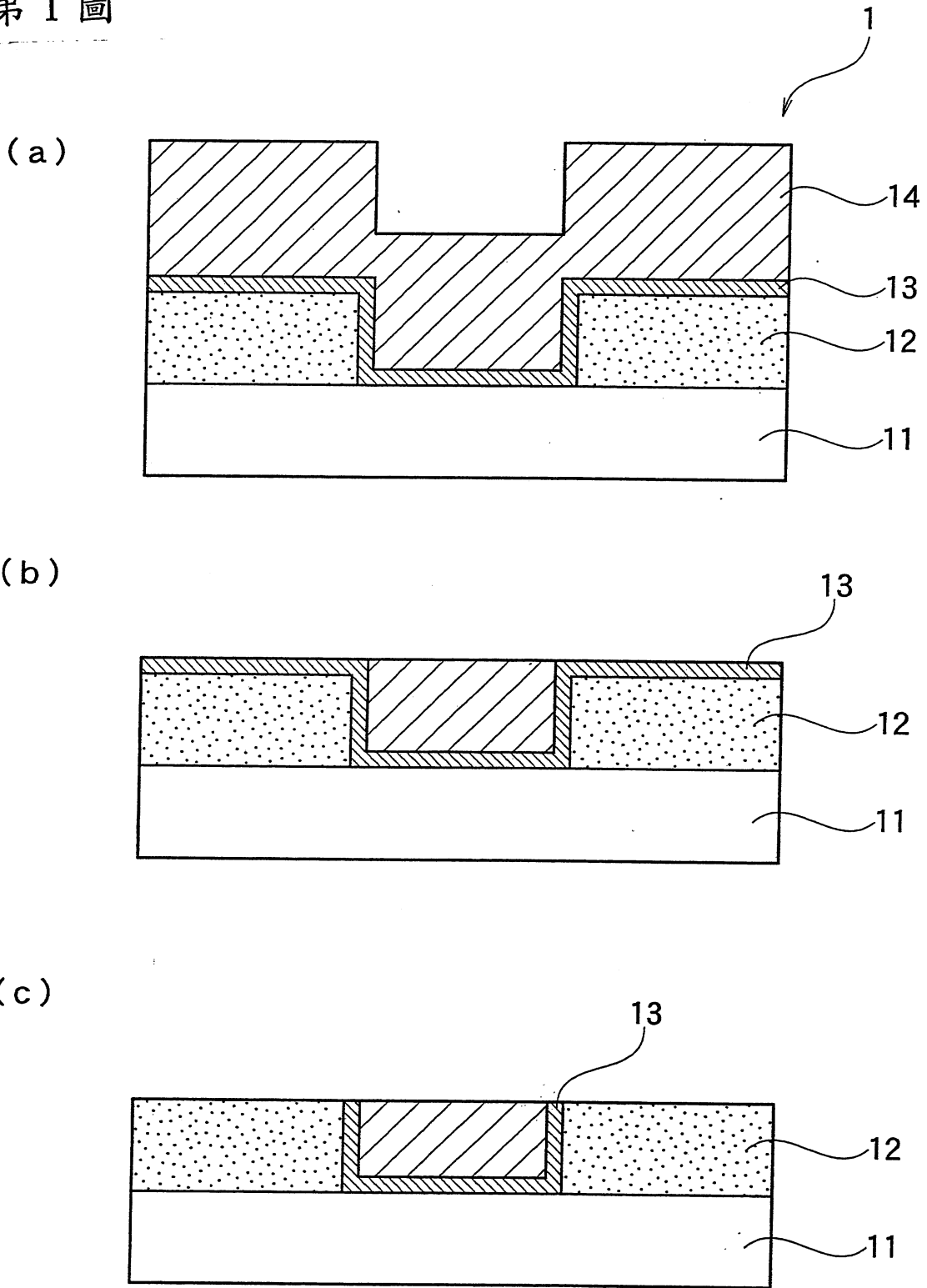
當銅膜、障壁金屬膜及絕緣膜各依據同一條件經化學機械研磨之情況下，其對障壁金屬膜之研磨速度(R_{BM})與對銅膜

之研磨速度(R_{Cu})之研磨速度比(R_{BM}/R_{Cu})為 1.2(含)以上，且對絕緣膜之研磨速度(R_{In})與對銅膜之研磨速度(R_{Cu})之研磨速度比(R_{In}/R_{Cu})為 0.5 至 2。

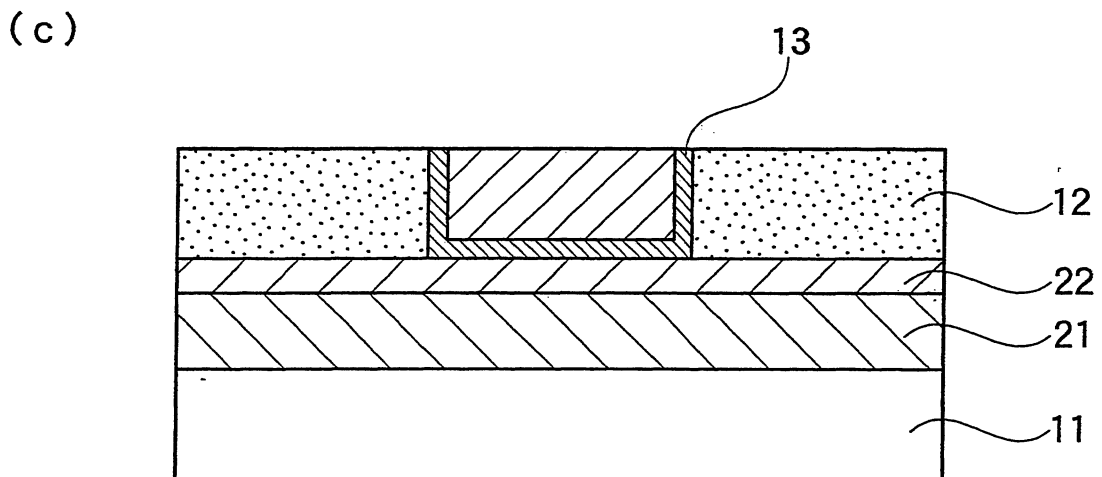
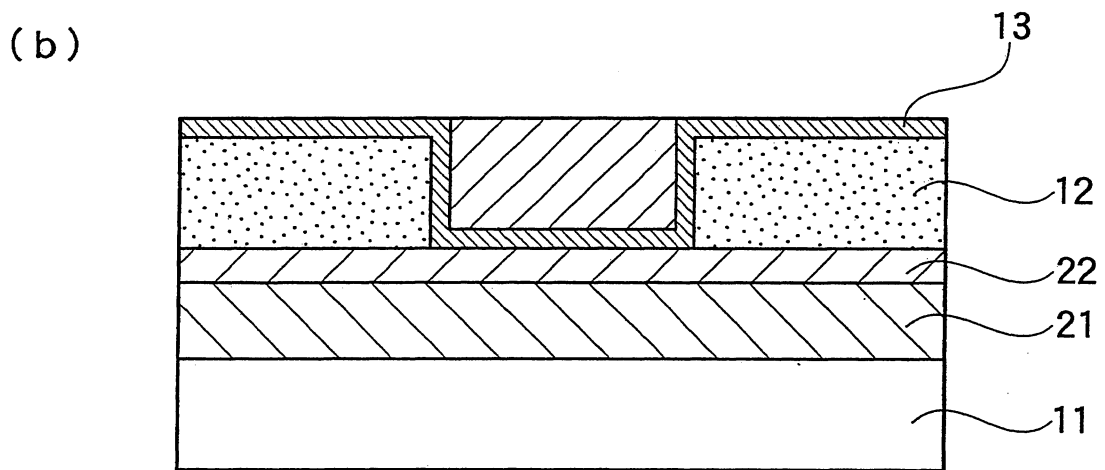
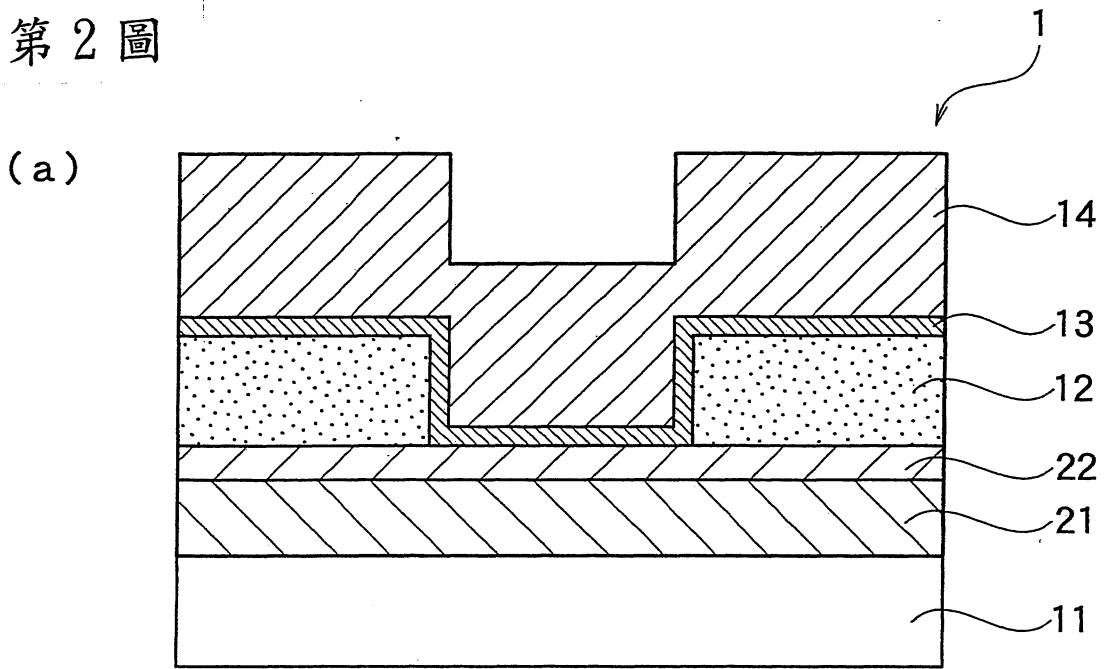
15. 如申請專利範圍第 14 項之化學機械研磨用套組，其特徵為前述化學機械研磨用水性分散體(II)中，氮及銨離子所構成之氮成分濃度為 0.005 莫耳/升(含)以下。
16. 如申請專利範圍第 14 項之化學機械研磨用套組，其特徵為構成成分(C)之有機酸為碳數 4(含)以上之有機酸。
17. 如申請專利範圍第 14 項之化學機械研磨用套組，其特徵為構成前述化學機械研磨用水性分散體(II)中所含之成分(D)之氧化劑(D)濃度為 0.001 至 2 質量%。
18. 如申請專利範圍第 14 項之化學機械研磨用套組，其特徵為構成成分(D)之氧化劑為過氧化氫。
19. 如申請專利範圍第 14 項之化學機械研磨用套組，其特徵為前述化學機械研磨用水性分散體(II)中，相對於該水性分散體(II) 100 質量份，構成成分(A)之研磨粒含有大於 1 質量份至 10 質量份(含)以下之量。
20. 如申請專利範圍第 14 項之化學機械研磨用套組，其特徵為前述化學機械研磨用水性分散體(II)中所含之氧化劑為過硫酸銨。

十一、圖式：

第 1 圖



第 2 圖



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | | | |
|----|-------|----|-------|
| 1 | 複合基板材 | 11 | 基板 |
| 12 | 絕緣膜 | 13 | 障壁金屬膜 |
| 14 | 金屬膜 | | |

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：