

1. 一种即使在 0℃ 保存也不会析出固体的金属研磨液材料。
2. 一种稀释 10 倍以上后作为金属研磨液使用的金属研磨液材料。
3. 一种含有保护膜形成剂和有助于该保护膜形成剂在水中的溶解的溶解助剂的金属研磨液材料。
4. 权利要求 1 或 3 记载的金属研磨液材料, 其稀释 10 倍以上后作为金属研磨液使用。

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C09K 3/14

H01L 21/304



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02123007.2

[43] 公开日 2003 年 1 月 22 日

[11] 公开号 CN 1392215A

[22] 申请日 1999. 12. 28 [21] 申请号 02123007.2

[28] 分案原申请号 99815882.8

[30] 优先权

[32] 1998. 12. 28 [33] JP [31] 372605/1998

[32] 1998. 12. 28 [33] JP [31] 372608/1998

[71] 申请人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 内田刚 星野铁哉 寺崎裕树

上方康雄 小山直之 本间喜夫

近藤诚一

[74] 专利代理机构 北京银龙专利代理有限公司

代理人 熊志诚

权利要求书 1 页 说明书 28 页

[54] 发明名称 金属研磨液材料、金属研磨液、其制造方法及使用它的研磨方法

[57] 摘要

本发明可以提供一种含有氧化剂、氧化金属溶解剂、保护膜形成剂、该保护膜形成剂助剂和水的金属研磨液，其制造方法及使用其的研磨方法。而且作为这种金属研磨液的制备材料，本发明还可以提供一种含有氧化金属溶解剂、保护膜形成剂和该保护膜形成剂助剂的金属研磨液材料。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 金属研磨液材料、金属研磨液、 其制造方法及使用它的研磨方法

### 技术领域

本发明涉及特别适用于半导体器件装配工序的金属研磨液以及使用该金属研磨液的研磨方法。

### 背景技术

近年来，随着半导体集成电路（以下记作LSI）的高集成化、高性能化而开发出一些新的精细加工技术。化学机械研磨法也是其中之一，该项技术是频繁用在LSI制造工序，特别是用于多层配线形成工序中使层间绝缘膜平坦化、金属接线柱的形成和镶埋配线的形成等上。此项技术例如公开在4944836号美国专利之中。

最近为了使LSI高性能化，人们尝试使用铜合金作为配线材料。但是铜合金很难采用过去形成铝合金配线时频繁使用的干式腐蚀法进行精细加工。其中主要采用所谓“ダマシン”法，即在事先形成沟槽的绝缘膜上堆积埋入铜合金薄膜，利用CMP除去沟槽以外的铜合金薄膜，形成埋设的配线。此项技术例如公开在特开平2-278822号公报上。

金属的CMP的一般方法是，在圆形固定研磨盘（研磨板上）贴附研磨垫，在研磨垫表面浸渍有金属用研磨液，将其压在形成了基体金属膜的表面上，从其里面施加预定压力（以下记作研磨压力），在此状态下使固定研磨盘旋转，利用研磨液与金属膜凸起部分间产生的机械摩擦作用除去金属凸起部分的方法。

CMP用的金属研磨液，一般由氧化剂和固体磨料组成，必要时还可以添加氧化金属溶解剂和保护膜形成剂。CMP的基本机理是，首先利用氧化作用将金属膜表面氧化，利用固体磨料将该氧化层的磨削除去。处于凹部的金属表面氧化层与研磨垫不接触，没有固体磨料的磨削效果，所以随着

CMP 的进行而除去处于凸起部位的金属层，因而达到使基体表面平坦化目的。关于其细节，公开在《电化学会志》（Journal of Electrochemical Society）第 138 卷 11 号（1991 年发行）的 3460~3464 页上。

为了提高 CMP 法的研磨速度，一般添加氧化金属溶解剂是有效的。这可以解释为：通过将被固体磨料磨削下来的金属氧化物颗粒溶解在研磨液中，而增加固体磨料的磨削效果。添加氧化金属溶解剂虽然能够提高 CMP 的研磨速度，但是另一方面处于凹部的金属膜表面的氧化层也被腐蚀（溶解）了。金属膜表面一旦因此而露出，金属膜表面就会被氧化剂进一步氧化，一旦此过程反复出现，就会使处于凹部的金属膜被继续腐蚀。因此添加氧化金属溶解剂的场合下，研磨后就会出现被埋设的金属配线表面中央部分形成凹皿的洼皿现象（以下记作“洼皿现象”），使平坦化效果降低。为了防止此现象发生，于是再添加保护膜形成剂。在这种金属研磨液中，处于凹部的金属膜表面的氧化层基本上不被腐蚀，但是磨削下来的氧化层颗粒却能有效地被溶解，因而能显著提高 CMP 的研磨速度，所以说重要的一点是应当综合考虑氧化金属溶解剂和保护膜形成剂的效果。

因此，通过添加氧化金属溶解剂和保护膜形成剂而增加的化学反应效果，在提高 CMP 速度（采用 CMP 法的研磨速度）的同时，还能降低金属表面受到 CMP 的损伤（损坏），可以得到这双重效果。

然而，用含传统固体磨料的金属研磨液，利用 CMP 法形成埋设配线的场合下，会产生以下（1）~（4）中所说的问题。

- （1）被埋设的金属配线表面中央部位产生等方性腐蚀的凹曲
- （2）固体磨料产生研磨损伤（擦伤）
- （3）为了除去研磨后残留在基体表面的固体磨料颗粒，需要洗净操作，使工序变得复杂
- （4）固体磨料本身的价格和废液处理费用，使成本上升

其他问题还有，金属研磨液大部分是水，需要盛装和搬运容器，在进行输送和研磨时保管和研磨装置也需要储罐等容器，储藏和制造需要相当大的空间，这对向金属研磨液的研磨装置中供液的自动化形成障碍。此外，搬运容器的回收利用也使费用增大。

这些问题可以通过使用不含大量固体磨料的金属研磨液的浓缩液而得到改善。这种方法能降低研磨液制造商的生产成本，结果即使包括稀释浓缩液在内也能使成本降低。而且它优点是，使用浓缩液时，在不扩大研磨液生产设备的规模，无需新设备投资的情况下，就能大量进行生产。此外考虑到使用浓缩液所能得到的效果，希望能制造 10 倍以上的浓缩液。

另一方面，为了抑制凹曲现象和研磨中铜合金的腐蚀作用，形成可靠性高的 LSI 配线，提倡使用其中含有由氨基乙酸等氨基醋酸和酰胺基硫酸组成的氧化金属溶解剂，以及作为保护膜形成剂用苯并三唑（以下记作 BTA）的金属研磨液。此项技术例如记载在特开平 8-83780 号公报之中。

但是由于 BTA 在水中的溶解度低（2 克/20℃100 毫升水），在部分金属研磨液不能浓缩 10 倍（例如含有 0.2 重量%BTA 的金属研磨液只能浓缩 5 倍，浓缩 10 倍时在 0℃以下析出）。因此，人们需要一种能够将研磨液浓缩 10 倍以上，在 0℃以上通常环境下浓缩液中 BTA 不析出的金属研磨液。

### 发明的公开

本发明目的在于提供一种能够通过稀释高浓度金属研磨液材料容易制备的，能够形成高可靠性金属膜埋设图案的金属用研磨液。此外，本发明目的还在于提供这种金属用研磨液的制造方法、在其中使用的金属用研磨材料以及使用该研磨液的研磨方法。

为了达到上述目的，本发明可以提供一种含有氧化剂、氧化金属溶解剂、保护膜形成剂、保护膜形成剂的溶解助剂和水的金属用研磨液。

本发明的金属用研磨液虽然还可以含有磨料，但是实际上也可以不含固体磨料。含有固体磨料的场合下，能够实现高速研磨。另外，在不含固体磨料的场合下，由于依靠与固体磨料相比在机械上柔软得多的研磨垫的摩擦作用进行 CMP 操作，所以研磨损伤能得到显著减少。

作为制备本发明的金属研磨液用材料，在本发明提供了一种含有氧化金属溶解剂、保护膜形成剂、该保护膜形成剂的溶解助剂的金属研磨液用材料，本发明的金属研磨液用材料还可以进一步含有氧化剂、水和/或磨

料。

使用本发明的金属研磨液材料,通过将其稀释,必要时补加适当成份,能够容易制备金属研磨液。因此,本发明提供一种金属研磨液的制造方法,其中包括用稀释剂稀释本发明金属研磨材料的稀释工序。

稀释剂使用水或稀释用水溶液的适当的。所说的稀释用水溶液优选含有氧化剂、氧化金属溶解剂、保护膜形成剂和该保护膜形成剂的溶解助剂中至少一种材料。上述稀释工序可以设计成将含有由氧化剂、氧化金属溶解剂、保护膜形成剂和该保护膜形成剂的溶解助剂组成的成份组中至少一种材料的金属研磨液材料,以该成份组中至少一种成份的水溶液作为稀释用水溶液,将其稀释的工序。

本发明的金属研磨液材料,可以是各成份全部被混合形成的组合物,也可以是含有各成分中任一成份的两种以上的组合物的组合。也就是说,本发明的金属研磨液材料,也可以设计成在互相不混合的状态下具有第一构成要素和第二构成要素。其中所说的第一构成要素,包括氧化剂、氧化金属溶解剂、上述保护膜形成剂和上述溶解助剂组成的成份组中至少一种成份,而第二构成要素含有该成份组中的其余成份。

作为使用具有这样两种构成要素的金属研磨液材料制造金属研磨液的方法,本发明提供了一种金属研磨液的制造方法,该方法具有按照所需顺序将上述第一构成要素和第二构成要素以及稀释剂加以混合的混合工序。关于混合顺序并无特别限制,可以根据所用化合物的性质、混合液体的温度等适当选择。

其中,第一构成要素最好包括氧化剂,而第二构成要素最好包括氧化金属溶解剂、保护膜形成剂和溶解助剂。第一构成要素必要时也可以含有保护膜形成剂和溶解助剂。而且第一和第二构成要素在必要时也可以分别含有其他成份。

由于温度的升高将促进分解,不应使氧化剂处于40℃以上温度下。因此在这种混合工序中,应当将氧化剂和含氧化剂的混合物(例如第一构成要素,和第一构成要素和第二构成要素的混合物,及其稀释产物等)保持在40℃以下。

另外,至少部分保护膜形成剂的平均粒径应当小于100毫微米,以便在这种混合物工序中将其溶解或分散在金属研磨液中。本说明书中除非特别说明,否则“平均粒径”专指数均粒径而言。

此外,本发明还提供了使用上述本发明研磨液的研磨方法。也就是说,本发明提供了具有这样一种研磨工序的研磨方法,该工序是将本发明的金属研磨液供给固定研磨盘上的研磨垫,使研磨垫与被研磨物的被研磨面接触,再通过使研磨垫和被研磨面之间作相对运动,对被研磨物的被研磨面进行研磨的研磨工序。

在本发明的研磨方法中,在此研磨工序之前还可以有一种混合工序,该工序将上述第一构成要素和第二构成要素按所需顺序混合,以制备金属研磨液。

与已有的研磨液不同,本发明的金属研磨液由于使用借助稀释就能容易制备该研磨液的高浓度金属研磨液材料,所以能够降低金属研磨液的生产成本,使搬运所需的容器,输送和进行研磨时保存容器,以及研磨装置中储罐等容器等的容量减小。

主要为了提高保护膜形成剂在水中的溶解度,可以在本发明的金属研磨液中添加溶解助剂。这样可以制成因研磨特性应用更广且高浓度的金属研磨材料。

#### A. 成份

以下说明本发明的金属研磨材料和金属研磨液中各成份。

##### (1) 溶解助剂

本发明中的溶解助剂优选保护膜形成剂的溶解度大于25克/升的溶剂或者表面活性剂。它们可以单独使用或组合使用。

##### a. 表面活性剂

通过添加表面活性剂使表面活性剂吸附在保护膜形成剂的疏水基团上,提高表面活性剂的亲水基团使与水的相容性,因而能提高溶解性能。

所说的表面活性剂可以举出例如酯、醚、多糖、氨基酸盐、多羧酸、多羧酸盐、乙烯基聚合物、磺酸、磺酸盐及酰胺等。这些表面活性剂可以单独使用或一种以上组合并用。

其中所说的表面活性剂有阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、两性表面活性剂和非离子型表面活性剂等。它们各自适于本发明的具体实例列举如下。

阴离子型表面活性剂，可以举出羧酸盐、磺酸盐、硫酸酯盐及磷酸酯盐等。

羧酸盐有皂类、N-酰基氨基酸盐、聚氧乙烯烷基醚羧酸盐、聚氧丙烯烷基醚羧酸盐、酰化肽等。

磺酸盐有烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、萘磺酸盐、磺基琥珀酸盐、 $\alpha$ -烯炔磺酸盐、N-酰基磺酸盐等。

硫酸酯盐有磺化油、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、聚氧乙烯烯丙基醚硫酸盐、聚氧丙烯烷基烯丙基醚硫酸盐、烷基酰胺硫酸盐等。

磷酸酯盐有烷基磷酸盐、聚氧乙烯烷基烯丙基醚磷酸盐、聚氧丙烯烷基烯丙基醚磷酸盐等。

所说的阳离子表面活性剂可以举出脂肪族胺盐、脂肪族季铵盐、氯苄烷铵、氯苄乙铵、吡啶噻盐、咪唑噻盐等。

所说的两性表面活性剂可以举出羧基甜菜碱类、氨基羧酸盐、咪唑噻甜菜碱、卵磷脂、烷基氨基氧化物等。

非离子型表面活性剂有醚型、醚酯型、酯型和含氮型等。而且含氟表面活性剂也可以适当采用。

属于醚型的可以举出聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、烷基芳基甲醛缩聚氧乙烯醚、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚等。

属于醚酯型的可以举出甘油酯的聚氧乙烯醚、脱水山梨糖醇酯的聚氧乙烯醚、山梨糖醇酯的聚氧乙烯醚等。

属于酯型的可以举出聚氧乙烯乙二醇脂肪酸酯、甘油酯、聚甘油酯、脱水山梨糖醇酯、丙二醇酯等。

属于含氮型的可以举出脂肪酸酯链烷醇酰胺、聚氧乙烯脂肪酸酰胺、聚氧乙烯烷基酰胺等。

此外还可以举出甘油酯、脱水山梨糖醇酯、乙酸甲氧酯、乙酸乙氧酯



和 3-乙氧基丙酸和丙氨酸乙酯等酯类；

聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、聚乙二醇烷基醚、聚乙二醇链烯基醚、烷基聚乙二醇、烷基聚乙二醇烷基醚、烷基聚乙二醇链烯基醚、链烯基聚乙二醇、链烯基聚乙二醇烷基醚、链烯基聚乙二醇链烯基醚、聚丙二醇烷基醚、聚丙二醇链烯基醚、烷基聚丙二醇、烷基聚丙二醇烷基醚、烷基聚丙二醇链烯基醚、链烯基聚丙二醇、烷基聚丙二醇烷基醚和链烯基聚丙二醇链烯基醚等醚类；

甲基牛磺酸、硫酸甲酯、硫酸丁酯、乙烯基磺酸、1-烯丙磺酸、2-烯丙磺酸、甲氧基甲磺酸、乙氧基甲磺酸、3-乙氧基丙磺酸和磺基琥珀酸等磺酸类；

甲基牛磺酸铵盐、甲基牛磺酸钠盐、硫酸甲酯钠盐、硫酸乙酯铵盐、硫酸丁酯铵盐、乙烯磺酸钠盐、1-烯丙磺酸钠盐、2-烯丙磺酸钠盐、甲氧基甲磺酸钠盐、乙氧基甲磺酸铵盐、3-乙氧基丙磺酸钠盐、和磺基琥珀酸钠盐等磺酸盐类；

丙酰胺、丙烯酰胺、甲基脲、烟酰胺、琥珀酰胺和磺胺等酰胺类也是适用的表面活性剂。

但是当被研磨物是半导体集成电路用硅片的场合下，由于不希望被碱金属、碱土金属、卤化物等污染，所以应当使用酸或其盐。其中当被研磨物是玻璃板的场合下，没有这种限制。

表面活性剂的配入量，在金属研磨液（即根据需要向金属研磨材料中添加了添加剂，经稀释剂稀释后制成可以以研磨液形式使用的状态）中，当氧化剂、氧化金属溶解剂、保护膜形成剂、表面活性剂和水总量为 100 克时，优选加入 0.01~3 克，更优选 0.03~1 克，最好是 0.1~0.8 克。表面活性剂配入量低于 0.01 克时，表面活性剂的添加效果不会出现，而超过 3 克时 CMP 速度有降低的趋势。

#### b. 溶剂

为了提高保护膜形成剂在水中的溶解度，本发明中向研磨液材料中添加保护膜形成剂的溶解度高于 25 克/升的溶剂。其中保护膜形成剂在这种溶剂中的溶解度优选高于 40 克/升，更优选高于 50 克/升，特别希望使

用优良的溶剂。

适于本发明作溶解助剂使用的溶剂，可以举出醇类、醚类、酮类等有机溶剂。这些溶剂可以单独使用或者将其中任意两种以上组合并用。

适于本发明中作为溶解助剂使用的溶剂有：

甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-羟基-2-丙烷、烯丙醇、乙撑氰醇、1-丁醇、2-丁醇、(S)-(+) -2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、叔丁醇、全氟叔丁醇、叔戊醇、1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、2-丁-1,4-二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、丙三醇、2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇、1,2,6-己三醇等醇类；

二 烷、三 烷、四氢呋喃、二乙二醇二乙基醚、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2,2-(二甲氧基)乙醇、2-异丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、糠醛、四氢糠醛、乙二醇、二乙二醇、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单丁基醚、三乙二醇、三乙二醇单甲基醚、四乙二醇、二丙二醇、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、三丙二醇单甲基醚、聚乙二醇、双丙酮醇、2-甲氧基乙基乙酸酯、2-乙氧基乙基乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯等醚类；

丙酮、甲基乙基酮、乙酰丙酮、环己酮等酮类。

这些溶剂中更优选甲醇、乙醇、2-丙醇、四氢呋喃、乙二醇、丙酮和甲基乙基酮。

这些溶剂的加入量没有特别限制，但是相对于100克金属研磨液材料而言优选使用低于50克溶剂，更优选低于25克溶剂。其中加入量大于50克时，其研磨界面的状态与水系场合不同，有CMP速度降低之虞。

## (2) 保护膜形成剂

保护膜形成剂是在金属表面形成保护膜物质。这种保护膜形成剂可以举出氨、烷基胺、氨基酸、亚胺、吡咯等含氮化合物及其盐，硫醇等含硫化合物，以及多糖类、多羧酸、多羧酸盐和乙烯基系聚合物等水溶性聚合物。这些物质可以单独使用或者两种以上组合并用。

适合本发明使用的保护膜形成剂，可以举出例如：

氨；

二甲胺、三甲胺、三乙胺、丙二胺等烷基胺类，以及乙二胺四乙酸(EDTA)、二乙基二硫代氨基甲酸钠和壳聚糖等胺类；

甘氨酸、L-丙氨酸、 $\beta$ -丙氨酸、L-2-氨基丁酸、L-戊氨酸、L-缬氨酸、L-亮氨酸、L-正亮氨酸、L-异亮氨酸、L-别异亮氨酸、L-苯基丙氨酸、L-脯氨酸、肌氨酸、L-鸟氨酸、L-赖氨酸、牛磺酸、L-丝氨酸、L-苏氨酸、L-别苏氨酸、L-高丝氨酸、L-酪氨酸、3,5-二碘代-L-酪氨酸、 $\beta$ -(3,4-二羟基苯基)-L-丙氨酸、L-甲状腺素、4-羟基-L-脯氨酸、L-半胱氨酸、L-蛋氨酸、L-乙硫氨酸、L-羊毛硫氨酸、L-胱硫醚、L-胱氨酸、L-磺基丙氨酸、L-天冬氨酸、L-谷氨酸、S-(羧甲基)-L-半胱氨酸、4-氨基丁酸、L-天冬酰胺、L-谷氨酰甘氨酸、重氮乙酰丝氨酸、L-精氨酸、L-刀豆氨酸、L-瓜氨酸、 $\delta$ -羟基-L-赖氨酸、肌酸、L-犬尿素、L-组氨酸、1-甲基-L-组氨酸、3-甲基-L-组氨酸、麦角硫因、L-色氨酸、放线菌团素C1、阿巴辛(アパミン)、高血压蛋白宁I、高血压蛋白宁II和抗木瓜酶等氨基酸；

双硫脲、2,2'-联噻啉、2,9-二甲基-1,10-二氮杂菲、2,9-二甲基4,7-二苯基-1,10-二氮杂菲和双环己酮乙二酰脲等亚胺；

苯并咪唑-2-硫醇、2-[2-(苯并噻唑基)]硫代丙酸、2-[2-(苯并噻唑基)]硫代丁酸、2-巯基苯并噻唑、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、3-氨基-1H-1,2,4-三唑、苯并三唑、1-羟基苯并三唑、1-羟丙基苯并三唑、2,3-二羧基丙基苯并三唑、4-羟基苯并三唑、4-羧基-1H-苯并三唑、4-甲氧羰基-1H-苯并三唑、4-丁氧羰基-1H-苯并三唑、4-辛氧羰基-1H-苯并三唑、5-己基苯并三唑、N-(1,2,3-苯并三唑-1-基甲基)-N-(1,2,4-三唑-1-基甲基)-2-乙基己基胺、联甲苯基三唑、萘并三唑、双[(1-苯并三唑基)甲基]膦酸等唑类；

壬硫醇、十二碳硫醇、三嗪硫醇、三嗪二硫醇、三嗪三硫醇等硫醇；

藻酸、果胶酸、羧甲基纤维素、カドラン和プルラン等多糖类；

甘氨酸铵盐和甘氨酸钠盐等氨基酸盐类；

聚天冬氨酸、聚谷氨酸、聚赖氨酸、聚苹果酸、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸铵盐、聚甲基丙烯酸钠盐、聚酰胺酸、聚马来酸、聚衣康酸、聚

富马酸、聚(对苯乙烯羧酸)、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、氨基聚丙烯酰胺、聚丙烯酸铵盐、聚丙烯酸钠盐、聚酰胺酸铵盐、聚酰胺酸钠盐和聚乙醛酸等聚羧酸及其盐类；

聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮和聚丙烯醛等乙烯基聚合物。

这些保护膜形成剂中，从CMP速度高和腐蚀速度小的角度来看，优选壳聚糖、乙二胺四乙酸、L-色氨酸、双环己酮乙二酰肼、三嗪二硫醇、苯并三唑、4-羟基苯并三唑、4-羧基-1H-苯并三唑基丁基酯、甲苯三唑、萘并三唑、聚苹果酸、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸铵盐和聚乙烯醇等。

金属研磨液中保护膜形成剂的加入量，相对于100克氧化剂、氧化金属溶解剂、保护膜形成剂、溶解助剂和水而言，优选0.0001~0.05摩尔，更优选0.0003~0.005摩尔，最好是0.0005~0.0035摩尔。加入量低于0.0001摩尔时抑制腐蚀困难，而超过0.05摩尔的场合下，CMP速度降低。

制备金属研磨液材料使用的保护膜形成剂中，室温下水中溶解度低于5重量%的，其加入量优选处于室温下水中溶解度的2倍以内，更优选1.5倍以内。保护膜形成剂的加入量，相对于100克研磨液材料总量而言通常为0.0001~0.05摩尔，优选0.0003~0.05摩尔，更优选0.0005~0.0035摩尔。此加入量达到溶解度的二倍以上时，很难防止浓缩品冷却到5℃时析出。

在本发明中使用固体保护膜形成剂制备金属研磨液材料的场合下，优选使用平均粒径100微米以下的，将其溶解或分散在金属研磨液材料(用两种以上互相不混合非构成要素(单一物质或混合物)制成研磨液材料的场合下，至少一种构成要素(单一物质或组合物))中。利用粉碎等可以得到粒径如此更加细小的保护膜形成剂。如果使用粒径如此更加细小的，则由于表面积加大而能提高溶解速度。而且在不能溶解的状态下即使以小颗粒形式分散，当与其他成份和/或稀释剂混合时，能够在短时间内使之溶解。因此，平均粒径优选50微米以下，更优选20微米以下。

### (3) 氧化剂

本发明使用的氧化剂，是能够氧化金属的化合物。适于本发明使用的氧化剂，可以举出过氧化氢、硝酸、过碘酸钾、次氯酸钠和臭氧水等。这些氧化剂中特别优选过氧化氢（ $H_2O_2$ ）。当被研磨物是包含集成电路用元件的硅片的情况下，由于不希望被碱金属、硷土金属、卤化物等污染，所以应当使用不含不挥发成份的氧化剂。但是由于臭氧水组成随时间变化剧烈，所以过氧化氢最为适用。其中当被研磨物是不含半导体元件的玻璃基板的情况下，即使使用含有不挥发成份的氧化剂也无妨。

金属研磨液中这种氧化剂的加入量，相对于总量为 100 克的氧化剂、氧化金属溶解剂、保护膜形成剂、溶解助剂和水而言，优选处于 0.003~0.7 摩尔，更优选 0.03~0.5 摩尔，最好为 0.2~0.3 摩尔范围内。此加入量低于 0.003 摩尔时，金属的氧化不充分，CMP 速度低；反之若超过 0.7 摩尔，则研磨面有变得粗糙的倾向。其中氧化剂在金属研磨液材料中的加入量，相对于 100 克总量通常控制在 0.03~0.7 摩尔范围内。此加入量在总量 100 克中优选 0.3~0.5 摩尔，更优选 0.2~0.3 摩尔。

#### (4) 氧化金属溶解剂

氧化金属溶解剂应当是水溶性化合物，其适用的实例可以举出有机酸、硫酸或其铵盐。这些物质可以单独使用，或者两种以上组合使用。使用这些化合物制备研磨剂或研磨剂材料时，可以以水溶液形式添加。

氧化金属溶解剂的剧团出实例，可以举出：

甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、2-甲基丁酸、正己酸、3,3-二甲基丁酸、2-乙基丁酸、4-甲基戊酸、正庚酸、2-甲基己酸、正辛酸、2-乙基己酸、苯甲酸、羟基乙酸、水杨酸、甘油酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、马来酸、苯二甲酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸等有机酸；

硫酸、硝酸、铬酸等无机酸；

氨；

上述有机酸或无机酸的铵盐等盐类（例如过硫酸铵、硝酸铵、氯化铵等）。这些化合物可以单独使用，或者两种以上混合并用。

这些化合物中甲酸、丙二酸、苹果酸、酒石酸和柠檬酸，对铜、铜合

金、铜氧化物或铜合金氧化物的薄膜（或者包含这些金属中至少一种金属层的层叠膜）适用。特别是苹果酸、酒石酸和柠檬酸，由于既能维持实用所需的 CMP 速度，又能有效抑制腐蚀速度，因而更优选。

在金属研磨液中，本发明的氧化金属溶解剂的加入量，相对于总量为 100 克的氧化剂、氧化金属溶解剂、保护膜形成剂、溶解助剂和水而言，应当处于 0.000001~0.005 摩尔，优选 0.00005~0.0025 摩尔，更优选 0.0005~0.0015 摩尔范围内。加入量超过 0.005 摩尔，难于抑制腐蚀。其中氧化金属溶解剂在金属研磨液材料中的加入量，相对于 100 克研磨液材料总量通常控制在  $1 \times 10^{-6}$ ~0.005 摩尔，优选  $5 \times 10^{-5}$ ~0.0025 摩尔，更优选 0.0005~0.0015 范围内。

#### (5) 磨料

本发明的金属研磨液可以实质上不含，或者含有固体磨料。

使用磨料的场合下，对于磨料的混合顺序和混合对象并无特别限制。金属研磨液材料由互不混合的两种以上构成要素（单一物质或混合物）组成的场合下，既可以是任一构成要素含有磨料，也可以是两种以上构成要素均含有磨料。

作为磨料可以是例如氧化硅、氧化铝、氧化铈、氧化钛、氧化锆、氧化锗、碳化硅等无机磨料，以及聚苯乙烯、聚丙烯酸、聚氯乙烯等有机磨料，但是优选在研磨液中分散稳定性好、因 CMP 产生的研磨（擦）伤少、平均粒径在 100 毫微米以下的胶体二氧化硅、胶体氧化铝。其中更优选磨料的平均粒径能使例如阻挡层的研磨速度进一步增大、二氧化硅的研磨速度进一步减小的 20 毫微米以下的磨料。

胶体氧化硅已知是利用硅的醇盐水解或者用硅酸钠离子交换法制造的，而胶体氧化铝已知是用硝酸铝水解法制造的。

磨料的加入量，相对于金属研磨液（即必要时向金属研磨液材料中添加物，经稀释剂稀释，能以研磨液使用的状态）总重量而言，优选 0.01~10 重量%，更优选 0.05~5 重量%。低于 0.01 重量%时，不能发现含有磨料的效果，而高于 10 重量%的场合下由 CMP 产生的研磨速度达到饱和，即使加入更多也不会增加。因此在金属研磨液材料中磨料的加入量，相对

于研磨液材料总量优选占 0.01~10 重量%，更优选 0.05~5 重量%。

#### (6) 水

本发明的金属研磨液材料中可以含有水。所含水量可以根据其他成份及其在水中的溶解度适当确定，通常为 50~98 重量%。本发明的水量优选 70~90 重量%。其中例如使用过氧化氢作氧化剂等场合下，采用事先含水的成份时，含有该含水成份的金属研磨液材料中水含量更优选处于 75~85 重量%范围内，而不含这种含水成份的金属研磨液材料中水含量，更优选处于 80~90 重量%范围内。

#### B. 金属研磨液的制造方法

本发明的金属研磨液可以用稀释剂稀释本发明的金属研磨液材料的方式制造。金属研磨液材料中各成份的浓度（组成比），可以根据使用时添加的稀释剂的组成和添加量，以及所制成金属研磨液中各成份的浓度（组成比）适当确定。

用水作稀释剂的场合下，事先将金属研磨液材料制成高浓度状态，与金属研磨液相比除水份外各成份有相同的组成和组成比，只是降低了水份含量。如果这样，则稀释时用添加水的方法就能获得所需组成的金属研磨液。

另外，用水作稀释剂的场合下，希望使用至少含有氧化剂、氧化金属溶解剂、保护膜形成剂和该保护膜形成剂的溶解助剂组成的成份组中的至少一种成份的水溶液。这种场合下，作为稀释水溶液使用该成份组中至少一种成份的水溶液，对至少含有氧化剂、氧化金属溶解剂、保护膜形成剂和该保护膜形成剂的溶解助剂组成的成份组中的至少一种成份的金属研磨液材料加以稀释，可以制备本发明的金属研磨液。此时可以进一步添加所需的成份。

以此方式采用稀释用水溶液的场合下，金属研磨液材料中各成份浓度，取决于金属研磨液材料和稀释用水溶液（以及必要时不加的添加物）的混合结果，因而能获得所需组成和浓度的金属研磨液。利用这种方法可以以溶液的形式加入难溶解的成份，因而能使金属研磨液材料的浓度达到更高。为此目的，优选使水溶液含有溶解度低的保护膜形成剂和溶解助剂。

当金属研磨液材料由互相不混合的两种以上构成要素(单一物质或组合物)构成的场合下,关于这些构成要素与稀释剂的混合物顺序并无特别限制,可以根据各成份的溶解度和溶解时的液温等适当确定。例如,向一个或多个构成要素中加入稀释剂混合,再进一步与其他构成要素混合,或者先将构成要素互相混合后,再向其中加入稀释剂混合,或者事先在各构成要素中分别加入稀释剂混合,再将其互相混合等,可以采用任何方法。

具体地讲,当使用由氧化剂组成的第一构成要素A,以及由氧化金属溶解剂、保护膜形成剂、溶解助剂和水组成的第二构成要素B共同构成的金属研磨液材料时,关于金属研磨液的制造方法(即这种研磨液材料的稀释方法)可以列举如下(1)~(5)等,这些方法中可以任意选择。

(1) 将构成要素A和构成要素B混合,用稀释剂稀释该混合液的方法

(2) 构成要素A用稀释剂稀释后,再与构成要素B混合的方法

(3) 构成要素B用稀释剂稀释后,再与构成要素A混合的方法

(4) 将构成要素A和构成要素B分别用稀释剂稀释后,再将稀释后的构成要素A和稀释后的构成要素B混合的方法

(5) 将构成要素A、构成要素B和稀释剂大体上同时混合的方法。

其中保护膜形成剂是溶解度低的成份,通过将其分开加入到两种以上构成要素中,有时能在不增加溶剂(通常是水)用量的条件下,使之溶解在构成要素的各溶液中。

例如将保护膜形成剂分成两种构成要素中的情况下,金属研磨液材料将由氧化剂、保护膜形成剂和溶解助剂组成的第一构成要素A,和氧化金属溶解剂、保护膜形成剂、溶解助剂和水组成的第二构成要素B构成。

而且,在将保护膜形成剂分成三种构成要素中的情况下,金属研磨液材料也可以由例如将保护膜形成剂和氧化剂组成的第一构成要素A,保护膜形成剂和氧化金属溶解剂组成的第二构成要素B,以及保护膜形成剂和溶解助剂组成的第三构成要素C构成。

这样将金属研磨液材料分成多数构成要素的场合下,通过将相同的配合成份分在多个构成要素中,能够使溶解度低的保护膜形成剂大量溶解在



溶剂（通常是水）中，因而能够获得高浓度金属研磨液材料。其中分配成份的构成要素的数目，并不限于上例中的两个或三个，可以按需要适当确定。

本发明并不限于上述实例，可以将金属研磨液的各成份分组制成高浓度组合物，然后将其稀释。

本发明的金属研磨液中，适用的过氧化氢氧化剂由于从40℃至高温下开始分解，所以在高于此温度保管和使用过氧化氢的场合下，缺点是氧化剂浓度变化，对研磨速度产生不利影响。因此，应当使氧化剂和含有氧化剂的混合物处于40℃温度以下。

但是，由于溶解度随着液度的提高而增大，所以就低溶解度的化合物溶液而言，从获得高浓度溶液的观点来看，希望提高液温。

因此，在本发明的金属研磨液制造方法中，使含氧化剂的第一构成要素处于40℃以下，将其他构成要素加热提高到室温~100℃范围内，而且在将第一构成要素与其他构成要素或稀释剂混合之际，优选使混合后的液温达到40℃以下。

将低溶解度化合物加热溶解的场合下，一旦温度降低就会使部分溶解的成份析出。这种情况下使用时，可以再次加热将其溶解。

### C. 研磨方法

以下将说明本发明的研磨方法。

本发明的研磨方法是通过采用本发明的金属研磨液对金属膜进行研磨的工序，至少除去部分该金属膜的方法。本发明的研磨方法特别适用于这样一种金属膜的研磨，所说的金属膜由至少含有铜、铜合金、铜氧化物和铜合金氧化物（以下简记作铜合金）中一种金属层的层叠膜组成。

在表面上备有所需图案凹部的基体上，形成并充填上含有铜合金（铜/铬等）的金属膜，一旦用本发明的金属研磨液对其表面上进行CMP处理，基体上凸起部分的金属膜就被CMP选择性除去，在凹部残留下金属膜，从而得到所需的导体图案。

本发明人等发现，若将研磨工序中的腐蚀速度抑制在10纳米/分钟以下，则可以获得优良的平坦化效果。若CMP速度随着腐蚀速度的降低而降

低处于能够容许的范围内，则希望进一步降低腐蚀速度，若能将其抑制在5纳米/分钟以下，即使例如在50%左右过剩CMP（应当在CMP除去金属膜所需时间的1.5倍时间下进行CMP）下进行，也不会出现注皿问题。此外，若能将腐蚀速度抑制在1纳米/分钟以下，则即使进行100%以上的过剩CMP也没有注皿问题出现。

这里所说的腐蚀速度，是指将被研磨基板（在表面具有凹部的基体上形成和充填有金属膜的基板）浸渍在金属研磨液中，室温（25℃）下以100转/分钟速度搅拌时金属膜的腐蚀速度，从电阻值换算求出金属膜的厚度差。

用本发明的金属研磨液研磨的方法是指，将本发明的金属研磨液供给固定研磨盘上的研磨垫，使之与被研磨面接触并使被研磨面与研磨垫之间作相对运动，以此方式进行研磨的方法。

研磨装置可以使用具有固定研磨盘的一般研磨装置，该固定研磨盘有保持带被研磨面的半导体基板等的支架，以及在其上贴附的研磨垫（设有转数可调的马达等装置）。其中研磨垫可以使用无纺布、发泡聚氨酯和多孔氟树脂等，对其并无特别限制。

对研磨条件并无特别限制，但是固定研磨盘的旋转速度优选200转/分钟的低转速，以便使基板不至于飞出。带有被研磨面（被研磨膜）的被研磨物（半导体基板等）压在研磨垫上的压力，优选9.8~98.1KPa（100~1000 gf/cm<sup>2</sup>），为了满足硅片面内的均一性要求和图案的平坦性要求，研磨速度优选9.8~49.0 KPa（100~500克力/平方厘米）。

研磨期间内，连续用泵等向研磨垫供给金属研磨液。对于这种供给量并无特别限制，优选使研磨垫表面经常被研磨液所覆盖。

研磨终止后，优选在流水中将半导体基板洗净，接着将附着在半导体基板上的水滴抖落，然后用旋转离心式干燥机等将其干燥。

本发明的研磨方法，可以采用以下方式进行：事先制备本发明的金属研磨液，将其置于研磨装置所附的储罐（研磨液槽）中，或者在罐内制备金属研磨液，将其供给研磨垫使用，或者将本发明的金属研磨液材料和稀释剂供入研磨装置中，在研磨装置内（包括配管内）混合，边制备本发明

的金属研磨液边供给研磨垫。无论那种场合下制备金属研磨液，都可以采用上述本发明金属研磨液的制造方法。

在研磨装置内用金属研磨液材料制备金属研磨液的方法，例如有将供给金属研磨液材料的配管和供给稀释剂的配管在中途合并，使配管中流动的各溶液混合，将这样稀释的金属研磨液供给研磨垫。

可以采用的混合方法有：使加压状态下通过狭窄通路的液体之间进行碰撞混合的方法，使流过充填有玻璃管等填充物的配管中液流反复进行分流和合流的方法，在配管中设置动力驱动下旋转叶片的方法等。

在配管内制备金属研磨液的方法还有，独立设置供给金属研磨液材料的配管和供给稀释剂的配管，将来自各管中的预定量液体供给研磨垫，借助于研磨垫与被研磨面之间的相对运动使两种液体混合的方法。

在用这些配管混合的方法中，当金属研磨液材料是由多数个构成要素组成的场合下，可以对每个构成要素设置各自的配管，预定量上述方法同样制备金属研磨液。

本发明的研磨方法也可以按以下方式进行，即将含有金属研磨液材料的氧化剂的构成要素保持在40℃以下，而对其他构成要素则加热到室温~100℃范围内温度下，而且在这些构成要素混合后使混合物的温度处于40℃以下。由于温度提高溶解度增大，因而是一种能提高低溶解度构成要素的溶解度的优选方法。

其中将成份（氧化剂以外）加热至室温~100℃范围内使之溶解的构成要素，因温度下降溶液中成份会析出，所以在温度低的该构成要素的场合下，必须预先加热使析出物溶解。作为对策可以采用设置加热溶解构成要素（混合液）的输液手段，或者设置事先搅拌含有析出物的液体，输液，对配管加热使之溶解的手段等。

采用混合加热后构成要素的方法，一旦含有氧化剂的构成要素温度高于40℃，就会使氧化剂分解。因此应当适当确定加热构成要素的温度、包含要冷却的氧化剂构成要素的温度及其混合比，使混合后温度处于40℃以下。

### 实施发明的最佳方式

以下将用实施例具体说明本发明。但是本发明不受这些实施例的丝毫限制。其中采用的研磨条件如下。

#### 《研磨条件》

一边用定量泵向研磨装置内固定研磨盘上的研磨垫供给金属研磨液，一边使研磨垫和基体分别旋转，按照以下研磨条件研磨。其中若无特别说明，研磨液是研磨前事先制备的，并被保持在一个容器（研磨液储槽）内，将其供给定量泵内。

基体：形成有1微米厚度铜膜的硅片

研磨垫：IC1000（ロデル公司制商品名）

研磨压力：20.6KPa（210克/平方厘米）

基体与固定研磨盘的相对速度：36米/分钟。

#### 《研磨品评价项目》

CMP速度：由电阻值换算求出铜膜作CMP处理前后的厚度差。

腐蚀速度：由电阻值换算求出处于25℃和100转/分钟转速下搅拌的金属研磨液中浸渍前后铜膜层的厚度差。

而且为了评价实际CMP特性，在绝缘层中形成深度0.5毫微米的沟槽，用公知溅射法形成铜膜，使用按照公知热处理法埋入的硅片作基体，进行了CMP处理。经CMP处理后，用目视、光学显微镜和电子显微镜确认是否产生腐蚀和研磨擦伤。

#### 《经时变化》

金属研磨液材料制备后立即用其制备了金属研磨液，以及制备金属研磨液材料后经过20日后用其制备了金属研磨液，这两种情况下分别用各自金属研磨液在上述条件下进行了CMP处理，测定了CMP速度和腐蚀速度，确认二者间是否存在差异。

### 实施例1

#### (1) 金属研磨液材料的制备

首先在作为氧化金属溶解剂使用的 1.5 重量份 DL-苹果酸(试剂特级品)中加入 61.5 重量份水溶解,得到了溶液 A。接着将作为保护膜形成剂用 2 重量份苯并三唑溶解在本身是保护膜形成剂优良溶剂的 5 重量份乙醇之中,得到了溶液 B。最后将溶液 B 加入溶液 A 中混合,得到了作为金属研磨液材料使用的 10 倍浓缩液。

另外,将得到的浓缩液即使保存在 0℃下也未见到固体析出。

### (2) 金属研磨液的制备

在 7 重量份此金属研磨液的 10 倍浓缩液中,加入 33.2 重量份作氧化剂使用的过氧化氢(试剂特级,30%水溶液),再加入 63 重量份稀释剂水稀释,得到了金属研磨液。

### (3) CMP 试验

使用得到的金属研磨液,在上述研磨条件下进行 CMP 处理后,CMP 速度为 129 纳米/分钟,腐蚀速度为 0.5 纳米/分钟的情况下均良好,在金属研磨液材料经时变化下,没有发现 CMP 速度和腐蚀速度上有任何差异。而且也没有发现腐蚀和擦伤现象产生。

## 实施例 2

### (1) 金属研磨液材料的制备

首先在 1.5 重量份 DL-苹果酸(试剂特级品)中加入 61 重量份水溶解,得到了溶液 A。接着将作为保护膜形成剂用的 2 重量份苯并三唑和 0.5 重量份聚丙烯酸铵盐溶解在本身是这些保护膜形成剂优良溶剂的 5 重量份甲醇之中,得到了溶液 B。最后将溶液 B 加入溶液 A 中,得到了作为金属研磨液材料使用的 10 倍浓缩液。

### (2) 金属研磨液的制备

在 7 重量份此金属研磨液的 10 倍浓缩液中,用 63 重量份稀释剂水稀释后,再加入作氧化剂使用的 33.2 重量份过氧化氢(试剂特级,30%水溶液),得到了金属研磨液。

### (3) CMP 试验

使用得到的金属研磨液,与实施例 1 同样条件下进行 CMP 处理后,CMP 速度为 179 纳米/分钟,腐蚀速度为 0.5 纳米/分钟的情况下均良好,

而且在金属研磨液材料经时变化下,没有发现 CMP 速度和腐蚀速度产生任何差异。而且也没有发现腐蚀和擦伤现象产生。

### 实施例 3

#### (1) 金属研磨液材料的制备

在 1.5 重量份 DL-苹果酸 (试剂特级品) 和 0.3 重量份作保护膜形成剂用的聚乙烯醇中加入 58.7 重量份水溶解,得到了溶液 A。接着将作为保护膜形成剂用的 2.5 重量份甲苯三唑溶解在 7 重量份丙酮中,得到了溶液 B。最后将溶液 B 加入溶液 A 中,得到了金属研磨液的 10 倍浓缩液。

#### (2) 金属研磨液的制备

在 7 重量份得到的金属研磨液 10 倍浓缩液中,用 63 重量份稀释剂水稀释后,再加入作氧化剂使用的 33.2 重量份过氧化氢 (试剂特级, 30% 水溶液),得到了金属研磨液。

#### (3) CMP 试验

使用得到的金属研磨液,与实施例 1 同样条件下进行 CMP 处理后,CMP 速度为 170 纳米/分钟,腐蚀速度为 0.4 纳米/分钟的情况下均良好,而且在金属研磨液材料经时变化下,没有发现 CMP 速度和腐蚀速度产生任何差异。而且也没有发现腐蚀和擦伤现象产生。

### 实施例 4

#### (1) 金属研磨液材料的制备

在 0.06 重量份作保护膜形成剂用的萘并三唑溶解在本身是保护膜形成剂优良溶剂的 0.6 重量份甲基乙基酮中,得到了溶液 A。接着将作为氧化剂用 10 重量份过碘酸钾溶解在 20 重量份水中,得到了溶液 B。最后将溶液 B 加入溶液 A 中,得到了溶液 C (第一构成要素)。

另一方面,将作氧化金属溶解剂用的 0.05 重量份 DL-酒石酸 (试剂特级品) 中加入 30 重量份水溶解,得到了溶液 D。而且将 0.01 重量份萘并三唑溶解在 0.1 重量份甲基乙基酮中,得到了溶液 E。然后将溶液 E 加入溶液 D 中,得到了溶液 F。

接着,向 0.1 重量份的 DL-酒石酸中加入 40 重量份的水使其溶解,

得到作为稀释剂的溶液 G (稀释用水溶液)。以上,得到了作为金属用研磨液材料的溶液 C、F、G。

### (2) 金属研磨液的制备

将得到的溶液 C、溶液 F 和溶液 G 按 3/3/4 重量比混合,得到了金属研磨液。

### (3) CMP 试验

使用得到的金属研磨液,与实施例 1 同样条件下进行 CMP 处理后,CMP 速度为 126 纳米/分钟,腐蚀速度为 0.4 纳米/分钟的情况下均良好,而且在金属研磨液材料经时变化下,没有发现 CMP 速度和腐蚀速度产生任何差异。而且也没有发现腐蚀和擦伤现象产生。

## 实施例 5

### (1) 金属研磨液材料的制备

在 0.15 重量份 DL-苹果酸(试剂特级)中加入 0.4 重量份作保护膜形成剂用的聚丙烯酰胺和 50 重量份水将其溶解,得到了溶液 A。接着将 0.2 重量份苯并三唑溶解在 0.7 重量份乙二醇中,得到了溶液 B。最后将保持在 45℃ 下的溶液 B 加入加热到 45℃ 下的溶液 A 中,得到了作金属研磨液材料用的溶液 C,该溶液 C 也保持在 45℃。

### (2) 金属研磨液的制备

此 45℃ 温度下的溶液 C 用加热到 45℃ 的 20 重量份水稀释,向其中注入 33.2 重量份 20℃ 下的过氧化氢(试剂特级,30%水溶液),得到了金属研磨液,另外,得到的金属用研磨液为 36℃。

### (3) CMP 试验

用上述金属研磨液,在与实施例 1 同样条件下进行 CMP 处理后,CMP 速度为 167 纳米/分钟,腐蚀速度为 0.3 纳米/分钟的情况下均良好,而且在金属研磨液材料经时变化下,没有发现 CMP 速度和腐蚀速度产生任何差异。而且也没有发现腐蚀和擦伤现象产生。

## 实施例 6

### (1) 金属研磨液材料的制备

与实施例 1 同样方式制备了金属研磨液材料。但是,苯并三唑溶解前

氧化氢（试剂特级，30%水溶液）分别置于各自容器中，用定量泵从各自容器中输送每种溶液，在稀释液/过氧化氢供给速度比等于7/3（体积比）条件下将二者合流，使之通过内部充填了数个长度3毫米玻璃管的配管中通过后，供入装置内部的研磨垫进行研磨。

结果发现，CMP速度为129纳米/分钟，腐蚀速度为0.5纳米/分钟的情况下均良好，而且在金属研磨液材料经时变化下，没有发现CMP速度和腐蚀速度产生任何差异。此外也没有发现腐蚀和擦伤现象产生。

#### 实施例10

使用实施例4的金属研磨液，与实施例1同样进行了CMP处理。但是，金属研磨液是在配管内混合制备的。也就是说，将溶液C与溶液F和溶液G混合得到的混合液分别置于各自容器中，用定量泵从各自容器中输送每种溶液，在溶液C/（溶液F+溶液G）供给速度比等于3/7（体积比）下将二者合流后，供入装置内部的研磨垫进行研磨。

结果发现，CMP速度为125纳米/分钟，腐蚀速度为0.4纳米/分钟的情况下均良好，而且在金属研磨液材料经时变化下，没有发现CMP速度和腐蚀速度产生任何差异。此外也没有发现腐蚀和擦伤现象产生。

#### 实施例11

制备金属研磨液的10倍浓缩液时，除了将乙醇的添加量从5重量份增加到50重量份之外，与实施例1同样制备了金属研磨液，用他进行CMP试验后发现，腐蚀速度为0.5纳米/分钟，CMP速度为62纳米/分钟。

#### 实施例12

##### (1) 金属研磨液材料的制备

首先在作保护膜形成剂用2重量份苯并三唑中加入66重量份水，再加入0.4重量份作表面活性剂用聚氧乙烯(10)乙二醇，放在40℃热水浴中用搅拌桨叶搅拌使之溶解。在此溶液中再加入1.5重量份作氧化金属溶解剂用的DL-苹果酸（试剂特级）溶解，得到了金属研磨液的10倍浓缩液。

其中将得到的浓缩液即使置于0℃下保存也未见固体析出。

##### (2) 金属研磨液的制备



事先置于乳钵中用乳棒粉碎了5分钟。粉碎后的苯并三唑用光学显微镜观察，结果发现平均粒径为80微米。使用经这种前处理减小粒径的苯并三唑，本例中将苯并三唑完全溶解在乙醇中所需的时间，从5分钟缩短到了2分钟。

## (2) 金属研磨液的制备及CMP试验

用上述金属研磨液材料，与实施例1同样制备了金属研磨液，用其在与实施例1同样条件下进行了CMP处理。结果发现，CMP速度为130纳米/分钟，腐蚀速度为0.5纳米/分钟的情况下均良好，而且在金属研磨液材料经时变化下，没有发现CMP速度和腐蚀速度产生任何差异。而且也没有发现腐蚀和擦伤现象产生。

### 实施例7

在实施例2的金属研磨液中，再加入作磨料使用的1重量份平均粒径100纳米的胶体氧化硅，将其分散后得到了金属研磨液。用此研磨液按照与实施例1同样条件进行CMP处理后，CMP速度为252纳米/分钟，腐蚀速度为0.6纳米/分钟的情况下均良好，而且在金属研磨液材料经时变化下，没有发现CMP速度和腐蚀速度产生任何差异。此外也没有发现腐蚀和擦伤现象产生。

### 实施例8

与实施例2同样制备了金属研磨液。但是，在溶液A中加入了溶液B和10重量份平均粒径48纳米的胶体氧化硅，用这种方法制备了金属研磨液。

用此研磨液采用与实施例1同样的条件进行CMP处理后，CMP速度为250纳米/分钟，腐蚀速度为0.5纳米/分钟的情况下均良好，而且在金属研磨液材料经时变化下，没有发现CMP速度和腐蚀速度产生任何差异。此外也没有发现腐蚀和擦伤现象产生。

### 实施例9

使用实施例1的金属研磨液，在与实施例1同样条件下进行了CMP处理。但是，金属研磨液是在配管内混合制备的。也就是说，7重量份金属研磨液10倍浓缩液中加入63重量份水稀释，将得到的稀释液和过

在 7 重量份此金属研磨液的 10 倍浓缩液中，加入 63 重量份稀释剂水稀释，在其中加入作氧化剂用的 33.2 重量份的过氧化氢（试剂特级，30%水溶液）后得到了金属研磨液。

### (3) CMP 试验

使用得到的金属研磨液，与实施例 1 同样进行 CMP 处理后，CMP 速度为 187 纳米/分钟，腐蚀速度为 0.7 纳米/分钟的情况下均良好，在金属研磨液材料经时变化下，没有发现 CMP 速度和腐蚀速度上有任何差异。此外也未见腐蚀和擦伤现象产生。

### 实施例 13

(1) 在作保护膜形成剂用的 2 重量份甲苯三唑中加入 66 重量份水，接着加入同样作保护膜形成剂用的 0.4 重量份聚氧乙烯 (9) 辛基苯即 4 醚苯基醚，将其放在 40℃ 热水浴上用搅拌桨叶搅拌使之溶解。再向此溶液中加入 1.5 重量份 DL-酒石酸（试剂特级）溶解，得到了作为金属研磨液材料用的金属研磨液的 10 倍浓缩液。

### (2) 金属研磨液的制备

在 7 重量份得到的金属研磨液的 10 倍浓缩液中，加入 63 重量份水稀释后，再向其中加入 33.2 重量份过氧化氢（试剂特级，30%水溶液），得到了金属研磨液。

### (3) CMP 试验

使用这种金属研磨液，与实施例 1 同样条件下进行 CMP 处理后，CMP 速度为 186 纳米/分钟，腐蚀速度为 0.3 纳米/分钟的情况下均良好，而且在金属研磨液材料经时变化下，没有发现 CMP 速度和腐蚀速度产生任何差异。此外也未见腐蚀和擦伤现象产生。

### 实施例 14

#### (1) 金属研磨液材料的制备

在 20 重量份水中，加入 0.05 重量份保护膜形成剂苯并三唑、0.1 重量份表面活性剂硫酸丁铵和 10 重量份氧化剂过碘酸钾，在 40℃ 热水浴中用搅拌桨叶搅拌溶解，得到了溶液 A。

接着在 0.05 重量份作氧化金属溶解剂用的 DL-酒石酸（试剂特级）

中加入 30 重量份水使之溶解，再向其中加入 0.15 重量份作保护膜形成剂用的苯并三唑和 0.1 重量份表面活性剂硫酸丁铵，在 40℃热水浴中用搅拌桨叶搅拌溶解，得到了溶液 B。

用以上方法得到了作金属研磨材料用的溶液 A 和溶液 B。此外，在 0.1 重量份 DL-酒石酸中加入 40 重量份水溶解，得到了稀释用水溶液。

### (2) 金属研磨液的制备

按照重量比 3/3/4 将得到的溶液 A、溶液 B 和稀释用水溶液混合，得到了金属研磨液。

### (3) CMP 试验

使用这种金属研磨液，与实施例 1 同样条件下进行 CMP 处理后，CMP 速度为 126 纳米/分钟，腐蚀速度为 0.4 纳米/分钟的情况下均良好，而且在金属研磨液材料经时变化下，没有发现 CMP 速度和腐蚀速度产生任何差异。此外也未见腐蚀和擦伤现象产生。

## 实施例 15

### (1) 金属研磨液材料的制备

在 0.15 重量份 DL-酒石酸（试剂特级）中加入 50 重量份水溶解，得到的溶液一边保持在 45℃下，一边向其中加入 0.2 重量份苯并三唑和 0.7 重量份作表面活性剂用的琥珀酰胺溶解，得到了溶液 A。

### (2) 金属研磨液的制备

将此溶液 A 用 20 重量份加热到 45℃的水溶解后，在得到的稀释液中注入 33.2 重量份 20℃下的过氧化氢（试剂特级，30%水溶液），得到了金属研磨液。得到的研磨液为 36℃。

### (3) CMP 试验

使用这种金属研磨液，与实施例 1 同样条件下进行 CMP 处理后，CMP 速度为 127 纳米/分钟，腐蚀速度为 0.3 纳米/分钟的情况下均良好，而且在金属研磨液材料经时变化下，没有发现 CMP 速度和腐蚀速度产生任何差异。此外也未见腐蚀和擦伤现象产生。

## 实施例 16

### (1) 金属研磨液材料的制备

与实施例 12 同样方式得到了金属研磨液材料。但是在本例中，对苯并三唑与进行了与实施例 6 同样的前处理，使平均粒径达到 80 微米。利用这种方法，使苯并三唑完全溶解所需的时间由 15 分钟缩短到 5 分钟。

## (2) 金属研磨液的制备和 CMP 试验

用上述金属研磨液材料，按照与实施例 12 同样方法制备了金属研磨液。用这种金属研磨液，与实施例 1 同样条件下进行 CMP 处理。结果是 CMP 速度为 185 纳米/分钟，腐蚀速度为 0.6 纳米/分钟的情况下均良好，而且在金属研磨液材料经时变化下，没有发现 CMP 速度和腐蚀速度产生任何差异。此外也未见腐蚀和擦伤现象产生。

### 实施例 17

在实施例 12 的金属研磨液中再加入 1 重量份平均粒径 100 纳米的胶体氧化硅作磨料，将其分散后得到了金属研磨液。用此金属研磨液进行了与实施例 1 同样的 CMP 处理后，CMP 速度为 250 纳米/分钟，腐蚀速度为 0.6 纳米/分钟的情况下均良好，而且在金属研磨液材料经时变化下，没有发现 CMP 速度和腐蚀速度产生任何差异。此外也未见腐蚀和擦伤现象产生。

### 实施例 18

金属研磨液是与实施例 12 同样制备的，但是所用金属研磨液材料，是通过向实施例 12 的金属研磨液 10 倍浓缩液中进一步加入 10 重量份平均粒径 48 纳米的胶体氧化硅磨料后制成的。

用此金属研磨液实施了与实施例 1 同样的 CMP 处理后，CMP 速度为 244 纳米/分钟，腐蚀速度为 0.6 纳米/分钟的情况下均良好，而且在金属研磨液材料经时变化下，没有发现 CMP 速度和腐蚀速度产生任何差异。此外也未见腐蚀和擦伤现象产生。

### 实施例 19

使用实施例 12 的金属研磨液，在与实施例 1 同样的条件下实施了 CMP 处理。但是，金属研磨液是在配管内混合制备的。即将在 7 重量份金属研磨液 10 倍浓缩液中加入 63 重量份水稀释得到的稀释液，以及 33.2 重量份过氧化氢（试剂特级，30%水溶液）分别置于各自容器中，再用各自定

量泵从各自容器中抽出，使之在稀释液/过氧化氢 = 7/3（体积比）供给速度下合流，通过内部充填了许多长3毫米玻璃管的配管后，供入研磨装置内的研磨垫。

其结果CMP速度为177纳米/分钟，腐蚀速度为0.5纳米/分钟的情况下均良好，而且在金属研磨液材料经时变化下，没有发现CMP速度和腐蚀速度产生任何差异。此外也未见腐蚀和擦伤现象产生。

#### 实施例 20

使用实施例 14 的金属研磨液，与实施例 1 同样进行了 CMP 处理。但是，金属研磨液是在配管内混合制备的。即将溶液 A，与溶液 B 和稀释用水溶液的混合液分别置于各自容器中，再用各自定量泵从各自容器抽出，使之在溶液 A /（溶液 B + 稀释用水溶液）= 3/7（体积比）供给速度下合流，通过内部充填了许多长3毫米玻璃管的配管后，供入研磨装置内的研磨垫。

其结果CMP速度为124纳米/分钟，腐蚀速度为0.4纳米/分钟的情况下均良好，而且在金属研磨液材料经时变化下，没有发现CMP速度和腐蚀速度产生任何差异。此外也未见腐蚀和擦伤现象产生。

#### 对照例 1

除了未添加乙醇外，与实施例 1 同样制备了金属研磨液 10 倍浓缩液。将其在 5℃ 下冷藏保存后，析出了固体。直接制备金属研磨液评价困难。

#### 对照例 2

除了未添加聚氧乙烯（10）乙二醇外，与实施例 12 同样制备了金属研磨液的 10 倍浓缩液。将其在 5℃ 下冷藏保存后，析出了固体。直接制备金属研磨液评价困难。

### 产业上利用的可能性

由于本发明提供的是高浓度金属研磨液材料，所以在输送、储藏等使用这种高浓度研磨液材料进行实际研磨的场合下，通过向其中加入稀释剂等就能容易地制备研磨液。因此，按照本发明可以降低金属研磨液的制造

---

成本、减少研磨液储藏、运输容器使用数目、减小保管场所和研磨装置储罐的容量，此外还能形成一种可靠性高的镶嵌有金属膜的图案。所以在半导体装置的制造等方面本发明是特别有用的。