



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201704441 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 01 日

(21) 申請案號：105112443

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 21 日

(51) Int. Cl. :	<i>C09K3/14</i> (2006.01)	<i>B24B37/00</i> (2012.01)
	<i>H01L21/321</i> (2006.01)	<i>H01L21/304</i> (2006.01)
	<i>C11D7/32</i> (2006.01)	<i>C11D7/24</i> (2006.01)
	<i>C11D3/26</i> (2006.01)	<i>C11D1/12</i> (2006.01)

(30) 優先權：2015/04/22	日本	2015-087695
2015/04/22	日本	2015-087696
2015/04/22	日本	2015-087697

(71) 申請人：J S R 股份有限公司 (日本) JSR CORPORATION (JP)  
日本

(72) 發明人：三元清孝 MITSUMOTO, KIYOTAKA (JP)；河本達慶 KAWAMOTO, TATSUYOSHI (KR)；山中達也 YAMANAKA, TATSUYA (JP)；飯田雅史 IIDA, MASASHI (JP)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：2 共 78 頁

(54) 名稱

化學機械研磨用處理組成物、化學機械研磨方法及洗淨方法

(57) 摘要

一種用以處理設置有含金屬之配線層的被處理體之化學機械研磨用處理組成物，其含有(A)含氮之化合物、(B)選自由界面活性劑及聚丙烯酸所成之群的至少 1 種化合物、與(D)pH 調整劑，於以使用金屬為電極之交流阻抗測定而得到之電極電荷移動電阻值中，含有(A)或(B)、與(D)之水溶液中的電極電荷移動電阻值之和  $RA+RB$ ，與含有(A)、(B)及(D)之水溶液中的電極電荷移動電阻值  $RC$  的關係，係成為  $RC/(RA+RB)>1$ 。

201704441

## 發明摘要

※申請案號：105112443

※申請日：105 年 04 月 21 日

【發明名稱】(中文/英文)

化學機械研磨用處理組成物、化學機械研磨方法及洗淨方法

C09K3/14(2006.01)  
B24B37/00(2012.01)  
H01L21/321(2006.01)  
H01L21/304(2006.01)  
C11D7/32(2006.01)  
C11D7/24(2006.01)  
C11D3/26(2006.01)  
C11D1/12(2006.01)

※IPC 分類：

## ● 【中文】

一種用以處理設置有含金屬之配線層的被處理體之化學機械研磨用處理組成物，其含有(A)含氮之化合物、(B)選自由界面活性劑及聚丙烯酸所成之群的至少 1 種化合物、與(D)pH 調整劑，於以使用金屬為電極之交流阻抗測定而得到之電極電荷移動電阻值中，含有(A)或(B)、與(D)之水溶液中的電極電荷移動電阻值之和  $R_A+R_B$ ，與含有(A)、(B)及(D)之水溶液中的電極電荷移動電阻值  $R_C$  的關係，係成為  $R_C/(R_A+R_B)>1$ 。

## ● 【英文】

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無

**【本代表圖之符號簡單說明】**：無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

化學機械研磨用處理組成物、化學機械研磨方法及洗淨方法

## 【技術領域】

[0001] 本發明係關於化學機械研磨用處理組成物、化學機械研磨方法及洗淨方法。

## 【先前技術】

[0002] 近年來，伴隨著半導體裝置之高精細化，形成於半導體裝置內之由配線及插頭等所構成之配線層的微細化正在進展。伴隨於此，係使用將配線層藉由化學機械研磨(以下亦稱為「CMP」)而平坦化的手法。作為該手法，例如，已知有使鋁、銅、鎢等之導電體金屬，藉由濺鍍、鍍敷等之方法沈積於設置於半導體基板上的氧化矽等之絕緣膜之微細的溝或孔後，將多餘地層合的金屬膜藉由CMP去除，而僅於微細的溝或孔之部分留下金屬的鑲嵌製程(例如，參照專利文獻1)。

[0003] 於該製程中，特別是於將配線間以上下縱方向電性接合的插頭等之材料，係使用埋入性優良之鎢。形成鎢插頭之化學機械研磨中，主要係依序實施將設置於絕緣膜上之鎢層予以研磨的第1研磨處理步驟；與將鎢插

頭、鈦等之障壁金屬膜、及絕緣膜予以研磨的第 2 研磨處理步驟。

[0004] 關於如此之鎢層及鎢插頭(以下亦稱為「鎢膜」)之化學機械研磨，例如專利文獻 2 中，作為相當於上述第 1 研磨處理步驟之最終研磨的前階段所使用的半導體研磨用組成物，揭示了以防止起因於高研磨率、及研磨促進劑的胺化合物與矽之高反應性的研磨後之晶圓表面的面粗糙為目的之半導體研磨用組成物，其係含有膠體二氧化矽等之研磨粒、胺化合物等之鹼性低分子化合物、及聚乙亞胺等之含有含氮基的水溶性高分子化合物。

[0005] 又，專利文獻 3 中，揭示一種含鎢基材之化學機械研磨方法，其係使用含有氧化劑等之鎢的蝕刻劑、含有以 1~1,000ppm 之量存在的氮原子之特定聚合物等之鎢的蝕刻抑制劑、及水之化學機械研磨組成物來進行研磨。該研磨方法中使用的化學機械研磨組成物，可含有膠體狀之二氧化矽等之研磨劑、及單過硫酸鹽( $\text{SO}_5^{2-}$ )、二過硫酸鹽( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )等之化合物，作為任意成分。

[0006] 另一方面，伴隨近年來之半導體裝置的顯著高積體化，即使極微量之雜質污染亦變得對裝置之性能、進而製品的良率造成大幅影響。例如，於結束 CMP 後之未洗淨的 8 吋晶圓表面上， $0.2\mu\text{m}$  以上之粒子數可計數到 1 萬個以上，但要求藉由洗淨而將粒子去除至數個至數十個。又，金屬雜質之表面濃度(每 1 平方公分之雜質原子數目)為  $1\times 10^{11}$  至  $1\times 10^{12}$  以上，但要求藉由洗淨而去除至

$1 \times 10^{10}$  以下。因此，於對半導體裝置之製造導入 CMP 時，CMP 後之洗淨已成為無法避免的必須步驟。

[0007] 進一步地，於鎢層及鎢插頭經微細化之尖端世代的半導體基板，配線或插頭之寬度或直徑會成為鎢原子數十個至一百數十個左右的尺寸，因此即使僅產生具備數十個鎢原子分量之直徑的原子等級之微細 Pit 亦會引起嚴重的電特性不良。因此，於最近之最終研磨步驟(即所謂研磨步驟)、研磨後於平台上之洗淨步驟、洗淨裝置內之後洗淨步驟的任意者中，均開始要求用於不以原子等級溶出鎢膜的腐蝕抑制技術(例如參照專利文獻 4)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0008]

[專利文獻 1]日本特表 2002-518845 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2007-19093 號公報

[專利文獻 3]日本特表 2008-503875 號公報

[專利文獻 4]國際公開第 2013-162020 號公報

## 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0009] 但是，上述技術，作為可一邊維持高研磨速度，同時達成減低被研磨面之腐蝕的鎢膜研磨用組成物而言，係不充分的。又，作為可達成兼顧被洗淨面之異物去除與腐蝕減低的鎢膜洗淨用組成物而言，係不充分的。

[0010] 因而，本發明之數個態樣，係解決上述課題，其為提供於半導體裝置製造步驟中，用以在不降低研磨速度下，一邊減低鎢膜表面之腐蝕，同時研磨設置有含鎢等之金屬的配線層之半導體晶圓等被處理體、特別是研磨該被處理體之共存有鎢膜與氧化矽膜等之絕緣膜的被處理面之化學機械研磨用組成物及化學機械研磨方法者。

[0011] 又，係提供可一邊減低藉由使用化學機械研磨用處理組成物之化學機械研磨而得到之被處理面的腐蝕，同時有效率地去除被處理面上之金屬氧化膜或有機殘渣的洗淨用組成物、及使用此等的基板之洗淨方法者。

[用以解決課題之手段]

[0012] 本發明係為了解決上述課題之至少一部分而為者，其可作為以下態樣或適用例來實現。

[0013]

[適用例 1]

本發明之化學機械研磨用處理組成物之其一態樣，係用以處理設置有含金屬之配線層的被處理體之化學機械研磨用處理組成物，其特徵為含有

(A)含氮之化合物、

(B)選自由界面活性劑及聚丙烯酸所成之群的至少 1 種化合物、與

(D)pH 調整劑，

以使用前述金屬為電極之交流阻抗測定而得到之電極

電荷移動電阻值(於切割為  $1 \times 3 \text{ cm}$  之金屬晶圓的中央部  $1 \times 1 \text{ cm}$  之部位貼上絕緣膠帶，於其上部  $1 \times 1 \text{ cm}$  之露出區域安裝電極夾，連接於被控制了交流電壓的測定裝置，將下部  $1 \times 1 \text{ cm}$  之露出區域浸漬於水溶液 5 分鐘，由高頻率至低頻率施加振幅  $5 \text{ mV}$ 、頻率  $1500\text{-}0.5 \text{ Hz}$  之交流電壓，得到電阻值之實部與虛部之值，將藉由取虛部為縱軸、實部為橫軸而得到之半圓狀的圖以交流阻抗解析軟體解析而得到之值 ( $\Omega/\text{cm}^2$ )) 中，

將含有前述(A)成分與前述(D)pH 調整劑之水溶液中的電極電荷移動電阻值(RA)、與含有前述(B)成分與前述(D)pH 調整劑之水溶液中的電極電荷移動電阻值(RB)相加而得之值(RA+RB)，與含有前述(A)成分、前述(B)成分與前述(D)pH 調整劑之水溶液中的電極電荷移動電阻值(RC)的關係，成為  $RC/(RA+RB) > 1$ 。

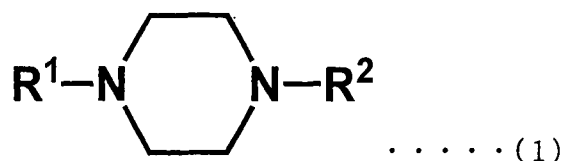
[0014]

[適用例 2]

上述適用例中，

前述(A)含氮之化合物，可為選自由下述通式(1)~(3)表示之化合物所成之群的至少 1 種，

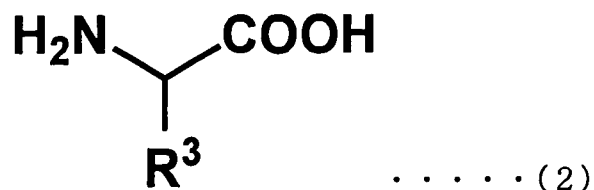
[化 1]



(上述通式(1)中， $\text{R}^1$  與  $\text{R}^2$  係各自獨立地表示由氫原子、或碳數 1~10 之有機基中選出之官能基)；

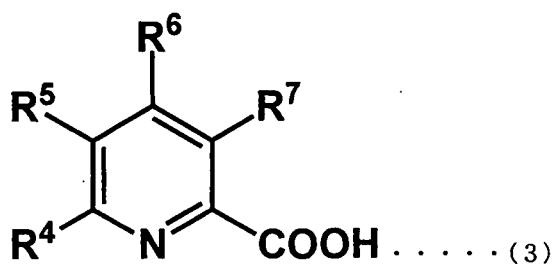


[化 2]



(上述通式(2)中， $\text{R}^3$  表示選自由氫原子、含氮原子之碳數 2~10 之有機基及具有羧基之碳數 1~10 之有機基所成之群的任一官能基)；

[化 3]



(上述通式(3)中， $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$  當中的一者以上為具有羧基之碳數 1~3 之有機基，其以外表示氫原子)。

[0015]

[適用例 3]

上述適用例中，

前述(A)可為前述通式(1)表示之化合物，

前述(B)可為陰離子性界面活性劑或聚丙烯酸。

[0016]

[適用例 4]

上述適用例中，

前述陰離子性界面活性劑，可為選自由十二烷基苯磺酸鉀、烯基琥珀酸二鉀及辛基磷酸酯所成之群的至少 1 種。

[0017]

[適用例 5]

上述適用例中，

前述(A)，可為前述通式(2)表示之化合物當中， $R^3$  為含氮原子之碳數 2~10 之有機基的化合物，且

前述(B)可為具有磺基之界面活性劑。

[0018]

[適用例 6]

上述適用例中，

前述具有磺基之界面活性劑，可為烷基苯磺酸或其鹽。

[0019]

[適用例 7]

上述適用例中，

前述(A)，可為前述通式(2)表示之化合物當中， $R^3$  為具有羧基之碳數 1~10 之有機基的化合物、或前述通式(3)表示之化合物，且

前述(B)可為具有羧基之甜菜鹼系界面活性劑。

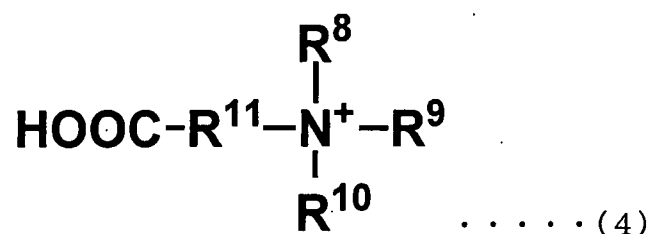
[0020]

[適用例 8]

上述適用例中，

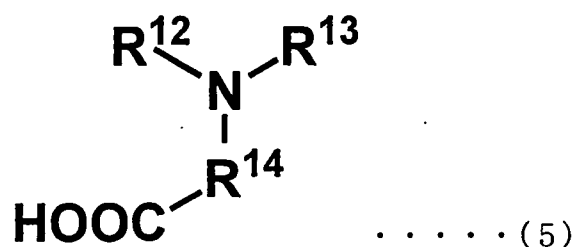
前述(B)可為選自由下述通式(4)、(5)及(6)表示之化合物所成之群的至少 1 種，

[化 4]



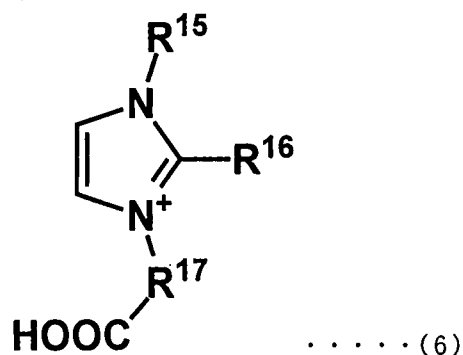
(上述通式(4)中， $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$  係分別獨立地表示選自由碳數 1 ~ 15 之烴基所成之群的任一官能基， $\text{R}^{11}$  表示碳數 1 ~ 5 之烴基)；

[化 5]



(上述通式(5)中， $\text{R}^{12}$  與  $\text{R}^{13}$  係分別獨立地表示選自由氫原子、碳數 5 ~ 20 之烴基、具有醯胺基之碳數 5 ~ 20 之有機基、具有胺基之碳數 5 ~ 20 之有機基、具有醯亞胺基之碳數 5 ~ 20 之有機基、具有羧基之碳數 1 ~ 10 之有機基、具有烴基之碳數 1 ~ 10 之有機基所成之群的任一官能基， $\text{R}^{14}$  表示碳數 1 ~ 5 之烴基)；

[化 6]



(上述通式(6)中， $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$  係分別獨立地表示選自由碳數

1~20 之烴基、具有烴基之碳數 1~10 之有機基所成之群的任一官能基， $R^{17}$  表示碳數 1~5 之烴基)。

[0021]

[適用例 9]

上述適用例中，

前述(A)可為選自由喹啉酸、組胺酸、精胺酸及天門冬胺酸所成之群的至少 1 種，且

前述(B)可為選自由月桂基二甲基胺基乙酸甜菜鹼、月桂基胺基二丙酸甜菜鹼及 2-月桂基-N-羧基甲基-N-烴基乙基咪唑啉甜菜鹼所成之群的至少 1 種。

[0022]

[適用例 10]

上述適用例中，

前述電極電荷移動電阻值(RC)可高於  $100\text{k}\Omega/\text{cm}^2$ 。

[0023]

[適用例 11]

上述適用例中，

前述金屬可為鎢。

[0024]

[適用例 12]

上述適用例中，

可進一步含有(C)氧化劑。

[0025]

[適用例 13]

上述適用例中，

前述(C)氧化劑可為過氧化氫或過硫酸銨。

[0026]

[適用例 14]

上述適用例中，

前述化學機械研磨用處理組成物，可為用以洗淨前述被處理體之洗淨用組成物。

[0027]

[適用例 15]

上述適用例中，

可進一步含有(E)研磨粒。

[0028]

[適用例 16]

上述適用例中，

前述化學機械研磨用處理組成物，可為用以研磨前述被處理體之化學機械研磨用組成物。

[0029]

[適用例 17]

本發明之化學機械研磨方法之其一態樣，其特徵為使用如適用例 14 記載之化學機械研磨用處理組成物，來研磨設置有含有金屬之配線層的被處理體。

[0030]

[適用例 18]

本發明之洗淨方法之其一態樣，其特徵為

使用如適用例 12 記載之化學機械研磨用處理組成物，來洗淨前述被處理體。

[0031]

[適用例 19]

本發明之化學機械研磨用處理組成物之其他之一態樣，為

用以處理設置有含金屬之配線層的被處理體之化學機械研磨用處理組成物，其特徵為含有

(A)含氮之化合物、

(B)選自由界面活性劑及聚丙烯酸所成之群的至少 1 種化合物、與

(D)pH 調整劑。

[發明之效果]

[0032] 依照本發明之化學機械研磨用處理組成物，於半導體裝置製造步驟中，可在不降低研磨速度之下，一邊減低鎢膜表面之腐蝕，一邊研磨設置有含鎢等之金屬的配線層之半導體晶圓等之被處理體、特別是研磨該被處理體之共存有鎢膜與氧化矽膜等之絕緣膜的被處理面。又，可一邊減低被處理面之腐蝕，同時有效率地去除被處理面上之金屬氧化膜或有機殘渣。

【圖式簡單說明】

[0033]

[圖 1]圖 1 為示意性顯示適合於使用本實施形態之化學機械研磨方法的被處理體之截面圖。

[圖 2]圖 2 為示意性顯示適合於使用本實施形態之化學機械研磨方法的化學機械研磨裝置之立體圖。

### 【實施方式】

[0034] 以下，詳細說明本發明之適合的實施形態。再者，本發明不限定於下述實施形態，亦包含於不變更本發明之要旨的範圍內所實施之各種變化例。

[0035]

#### 1.化學機械研磨用處理組成物

本發明之其一實施形態之化學機械研磨用處理組成物，係用以處理設置有含金屬之配線層的被處理體之化學機械研磨用處理組成物，其含有(A)含氮之化合物、(B)選自由界面活性劑及聚丙烯酸所成之群的至少 1 種化合物、與(D)pH 調整劑。又，其特徵為滿足如下述所示之特定條件。

[0036] 本發明之實施形態之化學機械研磨用處理組成物，不僅可適合使用作為用以使用化學機械研磨方法來研磨被處理體之「化學機械研磨用組成物」，亦可適合使用作為用以洗淨化學機械研磨後之被處理體的「洗淨用組成物」。

[0037] 換言之，本發明之實施形態之化學機械研磨用處理組成物，其特徵為具備「化學機械研磨用組成物」

與「洗淨用組成物」兩方的功能，且滿足如下述所示之特定條件。以下，說明本實施形態之化學機械研磨用處理組成物中所含有的各成分等。

[0038]

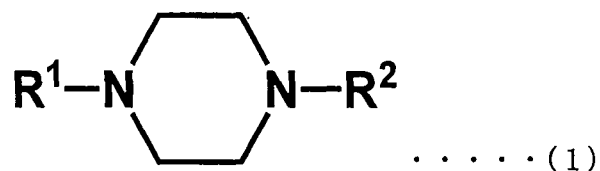
### 1.1.(A)成分

本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，係含有含氮原子之化合物，作為(A)成分。

[0039] 發明者推測，本實施形態之化學機械研磨用處理組成物中，(A)成分係作為錯化劑而作用，藉由與後述(B)成分之相互作用，於設置有含鎢等之金屬的配線層之被處理面上形成多層構造的防蝕膜。因此，於化學機械研磨時作為化學機械研磨用組成物來使用的情況時，可認為可在不降低研磨速度之下，一邊減低被處理面之腐蝕同時研磨被處理面。又，於化學機械研磨後作為洗淨用組成物來使用的情況時，可認為可一邊減低被處理面之腐蝕，同時有效率地去除被處理面上之金屬氧化膜或有機殘渣。

[0040] (A)含氮之化合物，較佳為選自由下述通式(1)~(3)表示之化合物所成之群的至少1種。

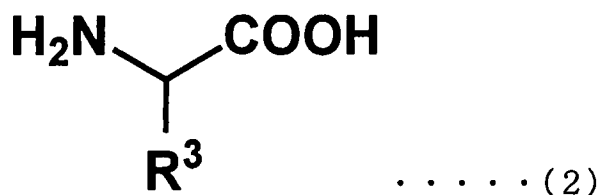
[化 7]



(上述通式(1)中， $\text{R}^1$  與  $\text{R}^2$  係各自獨立地表示由氮原子、或碳數 1~10 之有機基中選出之官能基)；

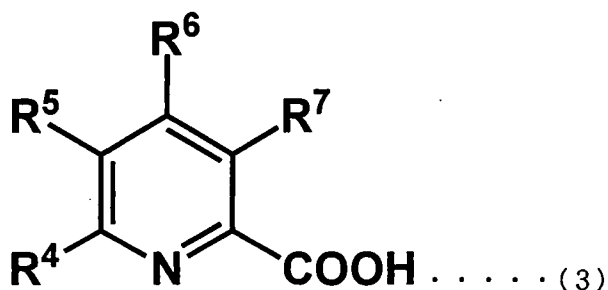


[化 8]



(上述通式(2)中， $R^3$  表示選自由氫原子、含氮原子之碳數 2~10 之有機基及具有羧基之碳數 1~10 之有機基所成之群的任一官能基)；

[化 9]



(上述通式(3)中， $R^4 \sim R^7$  當中的一者以上為具有羧基之碳數 1~3 之有機基，其以外表示氫原子)。

[0041] 以選自由上述通式(1)~(3)表示之化合物所成之群的至少 1 種作為(A)成分時，藉由與後述特定之(B)成分的組合，會提高作為錯化劑之作用。因此，可得到更高之腐蝕減低效果。

[0042]

#### 1.1.1.通式(1)表示之化合物

(A)含氮原子之化合物為上述通式(1)表示之具有哌嗪骨架的化合物時，藉由選擇陰離子性界面活性劑或聚丙烯酸作為(B)成分，可進一步地在不降低研磨速度之下，一邊減低被處理面之腐蝕，同時研磨或洗淨被處理面。

[0043] 上述通式(1)中之  $R^1$  與  $R^2$  中的碳數 1~10 之

有機基並無特殊限定，具體例子可列舉碳數 1~10 之烴基、具有醯胺基之碳數 1~10 之有機基、具有胺基之碳數 1~10 之有機基、具有雜環基之碳數 1~10 之有機基等，其中尤以碳數 1~10 之烴基、具有胺基之碳數 1~10 之有機基較佳。

[0044] 上述通式(1)表示之化合物並無特殊限定，具體例子可列舉哌嗪、N-(2-胺基乙基)哌嗪、N,N'-雙(3-丙基胺基)哌嗪、苯基哌嗪、二苯基哌嗪、吡啶基哌嗪、嘧啶基哌嗪等，此等之中較佳為哌嗪、N-(2-胺基乙基)哌嗪、N,N'-雙(3-丙基胺基)哌嗪。上述例示之化合物，可 1 種單獨使用、亦可組合 2 種以上使用。

[0045]

#### 1.1.2.通式(2)表示之化合物

就(A)含氮原子之化合物而言，使用上述通式(2)表示之化合物的情況時，通式(2)中之  $R^3$  中的含氮原子之碳數 2~10 之有機基並無特殊限定，具體例子可列舉具有醯胺基之碳數 2~10 之有機基、具有胺基之碳數 2~10 之有機基、具有醯亞胺基之碳數 2~10 之有機基、具有含氮雜環基之碳數 2~10 之有機基等，其中尤以具有醯胺基之碳數 2~10 之有機基、具有胺基之碳數 2~10 之有機基、具有含氮雜環基之碳數 2~10 之有機基較佳。此時，藉由選擇特定之(B)成分，可進一步地在不降低研磨速度之下，一邊減低被處理面之腐蝕，同時研磨或洗淨被處理面。

[0046] 藉由(A)含氮原子之化合物為上述通式(2)表示

之胺基酸， $R^3$  為含氮原子之碳數 2~10 之有機基的化合物，且選擇烷基苯磺酸或其鹽作為(B)成分，可進一步地在不降低研磨速度之下，一邊減低被處理面之腐蝕，同時研磨或洗淨被處理面。

[0047] 又，藉由(A)含氮原子之化合物為上述通式(2)表示之胺基酸， $R^3$  為具有羧基之碳數 1~10 之有機基的化合物，且選擇後述之選自由通式(4)、(5)及(6)表示之化合物所成之群的至少 1 種作為(B)成分，可進一步地在不降低研磨速度之下，一邊減低被處理面之腐蝕，同時研磨或洗淨被處理面。

[0048] 上述通式(2)表示之化合物並無特殊限定，具體例子較佳為選自由組胺酸、精胺酸及天門冬胺酸、甘胺酸、丙胺酸、離胺酸所成之群的至少 1 種。此時，特別地，可在不降低研磨速度之下，一邊減低被處理面之腐蝕，同時研磨被處理面。上述例示之化合物，可 1 種單獨使用、亦可組合 2 種以上使用。

[0049]

### 1.1.3.通式(3)表示之化合物

就(A)含氮原子之化合物而言，使用上述通式(3)表示之化合物的情況時，藉由選擇後述之選自由通式(4)、(5)及(6)表示之化合物所成之群的至少 1 種作為(B)成分，可進一步地在不降低研磨速度之下，一邊減低被處理面之腐蝕，同時研磨或洗淨被處理面。

[0050] 上述通式(3)中之  $R^4 \sim R^7$  中，具有羧基之碳數

1~3 之有機基，較佳為羧基乙基、羧基甲基。其中尤特別地，就上述通式(3)表示之化合物而言，較佳為喹啉酸。此時，特別地，可在不降低研磨速度之下，一邊減低被處理面之腐蝕，同時研磨被處理面。

[0051] 使用本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，來作為用以研磨被處理體之化學機械研磨用組成物時，(A)成分之含有比例，相對於化學機械研磨用組成物之全部質量而言，係 0.0001 質量%以上且 1 質量%以下、較佳為 0.0005 質量%以上且 0.5 質量%以下、更佳為 0.001 質量%以上且 0.1 質量%以下。(A)成分之含有比例為前述範圍時，可在不降低研磨速度之下，一邊減低被處理面之腐蝕，同時更有效果地研磨被處理面。

[0052] 使用本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，來作為用以洗淨化學機械研磨後之被處理體的洗淨用組成物時，(A)成分之含有比例，相對於洗淨用組成物之全部質量而言，係 0.0001 質量%以上且 1 質量%以下、較佳為 0.0005 質量%以上且 0.5 質量%以下、更佳為 0.001 質量%以上且 0.05 質量%以下。(A)成分之含有比例為前述範圍時，可一邊減低被處理面之腐蝕，同時更有效率地去除配線基板上之金屬氧化膜或有機殘渣。

[0053]

#### 1.2.(B)成分

本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，含有選自由界面活性劑及聚丙烯酸所成之群的至少 1 種化合物，作

為(B)成分。發明者推測，本實施形態之化學機械研磨用處理組成物中，藉由(B)成分與上述(A)成分之相互作用，於設置有含鎢等之金屬的配線層之被處理面上會形成多層構造之防蝕膜。因此，可認為例如使用化學機械研磨用處理組成物作為化學機械研磨用組成物時，可在不降低研磨速度之下，一邊減低被處理面之腐蝕，同時研磨被處理面。

[0054]

#### 1.2.1.陰離子性界面活性劑及聚丙烯酸

(A)成分為具有上述通式(1)表示之哌嗪骨架之化合物時，(B)成分較佳為陰離子性界面活性劑或聚丙烯酸。選擇陰離子性界面活性劑或聚丙烯酸作為(B)成分時，藉由與上述(A)成分之相互作用，容易形成多層構造之防蝕膜，可抑制被處理面之腐蝕。

[0055] 更詳細而言，發明者推測如下。亦即，(A)成分之通式(1)表示之化合物於被處理面形成錯合物，於酸性條件下成為陽離子性，因此藉由使陰離子性之(B)成分進行靜電性的相互作用，被被(A)成分拉近並吸著。進一步地，藉由於(B)成分經取代之烷基碳鏈彼此以疏水性相互作用自我集合於被處理面，而增加吸著層之厚度。結果，可認為例如使用化學機械研磨用處理組成物而將鎢等之被處理面予以化學機械研磨時，藉由蝕刻劑之氧化劑，而抑制被處理面被過度腐蝕。

[0056] 藉由如此之表現機轉，本實施形態之化學機

械研磨用處理組成物中，相較於分別單獨使用(A)成分及(B)成分作為腐蝕抑制劑的情況，被處理面之腐蝕抑制效果會跳躍性地增大。如此地，本發明之實施形態之化學機械研磨用處理組成物中，可認為藉由錯化劑(A)成分及陰離子性化合物(B)成分之共存，而實現被處理面之腐蝕抑制。

[0057] 此時，作為(B)成分使用的陰離子性界面活性劑並無特殊限定，具體例子可列舉羧酸鹽、磺酸鹽、琥珀酸鹽、硫酸酯鹽、磷酸酯鹽等。羧酸鹽並無特殊限定，具體例子可列舉脂肪酸皂、烷基醚羧酸鹽等。磺酸鹽並無特殊限定，具體例子可列舉烷基苯磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽、 $\alpha$ -烯烴磺酸鹽等。琥珀酸鹽並無特殊限定，具體例子可列舉烯基琥珀酸鹽。硫酸酯鹽並無特殊限定，具體例子可列舉高級醇硫酸酯鹽、烷基硫酸酯鹽等。磷酸酯並無特殊限定，具體例子可列舉烷基磷酸酯等。此等之中，特別以十二烷基苯磺酸鉀、烯基琥珀酸二鉀、辛基磷酸酯較佳。上述例示之化合物，可1種單獨使用、亦可組合2種以上使用。

[0058]

#### 1.2.2.具有磺基之界面活性劑

(A)成分為上述通式(2)表示之化合物當中，為 $R^3$ 係含氮原子之碳數2~10之有機基的化合物時，(B)成分較佳為具有磺基之界面活性劑。選擇具有磺基之界面活性劑作為(B)成分時，藉由與(A)成分之相互作用，容易形成多層構

造之防蝕膜，例如，使用化學機械研磨用處理組成物作為化學機械研磨用組成物時，可在不降低研磨速度之下，一邊減低被處理面之腐蝕，同時研磨被處理面。

[0059] 更詳細而言，發明者推測如下。亦即，(A)成分的通式(2)表示之化合物，於較等電點充分低的酸性條件下會成為陽離子性，因此陰離子性之(B)成分會藉由靜電性的相互作用而吸附於(A)成分。進而，藉由於(B)成分經取代之烷基碳鏈彼此以疏水性相互作用於被處理面自我集合，而增加吸著層之厚度。結果，可認為例如使用化學機械研磨用處理組成物將鎢等之被處理面予以化學機械研磨時，藉由蝕刻劑之氧化劑，而抑制被處理面被過度地腐蝕。

[0060] 藉由如此之表現機轉，本實施形態之化學機械研磨用處理組成物中，相較於分別單獨使用(A)成分及(B)成分作為腐蝕抑制劑的情況，被處理面之腐蝕抑制效果會跳躍性地增大。如此地，可認為本發明之實施形態之化學機械研磨用處理組成物中，藉由錯化劑(A)成分及具有磺基之界面活性劑的(B)成分之共存，實現被處理面之腐蝕抑制。

[0061] 作為(B)成分使用的具有磺基之界面活性劑並無特殊限定，具體例子可列舉烷基苯磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽、 $\alpha$ -烯烴磺酸鹽、硫酸酯鹽等。硫酸酯鹽並無特殊限定，具體例子可列舉高級醇硫酸酯鹽、烷基硫酸酯鹽等。此等之中尤以烷基苯磺酸或其鹽較佳、特佳為十二烷基苯

磺酸或其鹽。

[0062]

### 1.2.3.具有羧基之甜菜鹼系界面活性劑

(A)成分為上述通式(2)表示之化合物當中，為  $R^3$  為具有羧基之碳數 1~10 之有機基的化合物、或上述通式(3)表示之化合物時，作為(B)成分，較佳為選擇選自由下述通式(4)、(5)及(6)表示之化合物所成之群的至少 1 種。此時，藉由與(A)成分之相互作用，容易形成多層構造之防蝕膜，例如，使用化學機械研磨用處理組成物作為化學機械研磨用組成物時，可在不降低研磨速度之下，一邊減低被處理面之腐蝕，同時研磨被處理面。

[0063] 更詳細而言，發明者推測如下。亦即，首先，藉由錯化劑(A)成分於鎢表面形成錯合物，且對(A)成分所具有之羧基，使同樣具有羧基之(B)成分形成互補的氫鍵，於被處理面形成(A)成分與(B)成分所成的二層膜。進一步地，藉由使(B)成分所具有之烷基碳鏈彼此以疏水性相互作用於被處理面自我集合，而增加吸著層之厚度。結果，可認為例如，於使用化學機械研磨用處理組成物將鎢等之被處理面予以化學機械研磨時，藉由蝕刻劑之氧化劑，而抑制被處理面被過度地腐蝕。

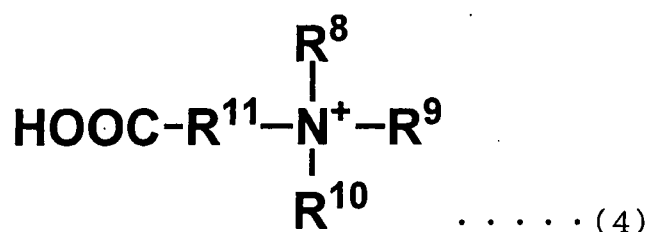
[0064] 藉由如此之表現機轉，本實施形態之化學機械研磨用處理組成物中，相較於分別單獨使用(A)成分及(B)成分作為腐蝕抑制劑的情況，被處理面之腐蝕抑制效果會跳躍性地增大。如此地，可認為本發明之實施形態之



化學機械研磨用處理組成物中，藉由錯化劑(A)成分及甜菜鹼系界面活性劑(B)成分之共存，來實現被處理面之腐蝕抑制。

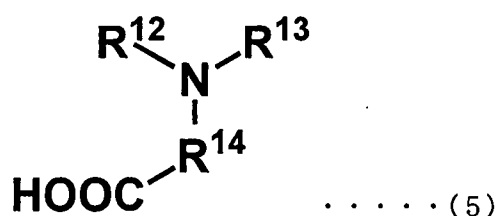
[0065] 作為(B)成分使用之具有羧基之甜菜鹼系界面活性劑並無特殊限定，具體例子較佳為選自由下述式(3)、式(4)及式(5)表示之化合物所成之群的至少1種。

[化 10]



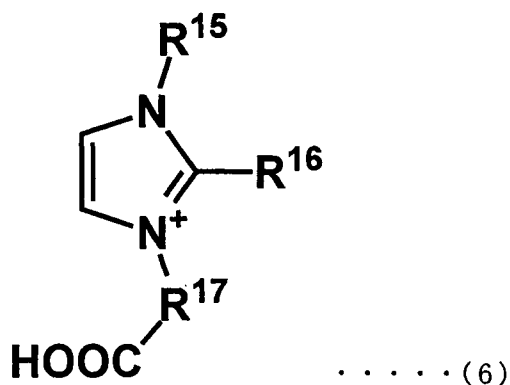
(上述通式(4)中， $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$  係分別獨立地表示選自由碳數 1~15 之烴基所成之群的任一官能基， $\text{R}^{11}$  表示碳數 1~5 之烴基)。

[化 11]



(上述通式(5)中， $\text{R}^{12}$  與  $\text{R}^{13}$  係分別獨立地表示選自由氫原子、碳數 5~20 之烴基、具有醯胺基之碳數 5~20 之有機基、具有胺基之碳數 5~20 之有機基、具有醯亞胺基之碳數 5~20 之有機基、具有羧基之碳數 1~10 之有機基、具有經基之碳數 1~10 之有機基所成之群的任一官能基， $\text{R}^{14}$  表示碳數 1~5 之烴基)。

[化 12]



(上述通式(6)中， $R^{15}$ 、 $R^{16}$  係分別獨立地表示選自由碳數 1~20 之烴基、具有羥基之碳數 1~10 之有機基所成之群的任一官能基， $R^{17}$  表示碳數 1~5 之烴基)。

[0066] 上述通式(4)中之  $R^8 \sim R^{10}$  中，碳數 1~15 之烴基並無特殊限定，具體例子可列舉碳數 1~15 之可為直鏈亦可為分支之烷基、碳數 3~15 之環狀烴基，其中尤以碳數 1~15 之可為直鏈亦可為分支之烷基較佳，特佳係  $R^8 \sim R^{10}$  中之 1 者為碳數 5~15 之直鏈烷基。

[0067] 上述通式(5)中，具有羧基之碳數 1~10 之有機基，較佳為羧基乙基、羧基甲基。

[0068] 其中(B)成分尤特佳為選自由月桂基二甲基胺基乙酸甜菜鹼、月桂基胺基二丙酸甜菜鹼及 2-月桂基-N-羧基甲基-N-羥基乙基咪唑啉甜菜鹼所成之群的至少 1 種。此時，特別地會實現被處理面之腐蝕抑制。

[0069] 使用本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，來作為用以研磨被處理體之化學機械研磨用組成物時，(B)成分之含有比例，相對於化學機械研磨用組成物之全部質量而言，係 0.0001 質量%以上且 1 質量%以下、

較佳為 0.0005 質量%以上且 0.5 質量%以下、更佳為 0.001 質量%以上且 0.1 質量%以下。(B)成分之含有比例為前述範圍時，可在不降低研磨速度之下，一邊減低被處理面之腐蝕，同時更有效果地研磨被處理面。

[0070] 上述(A)成分與(B)成分之比，較佳為 1：20～40：1、更佳為 1：10～20：1。(A)成分與(B)成分之比為前述範圍時，可在不降低研磨速度之下，一邊減低被處理面之腐蝕，同時更有效果地研磨被處理面。

[0071] 使用本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，來作為用以洗淨化學機械研磨後之被處理體的洗淨用組成物時，(B)成分之含有比例，相對於洗淨用組成物之全部質量而言，係 0.0001 質量%以上且 1 質量%以下、較佳為 0.0005 質量%以上且 0.5 質量%以下、更佳為 0.001 質量%以上且 0.05 質量%以下。(A)成分之含有比例為前述範圍時，可一邊減低被處理面之腐蝕，同時更有效率地去除配線基板上之金屬氧化膜或有機殘渣。

[0072] 上述(A)成分與(B)成分之比，較佳為 1：20～40：1、更佳為 1：10～20：1。(A)成分與(B)成分之比為前述範圍時，可一邊減低被處理面之腐蝕，同時更有效率地去除配線基板上之金屬氧化膜或有機殘渣。

[0073]

### 1.3.(C)氧化劑

使用本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，來作為用以研磨被處理體之化學機械研磨用組成物時，亦可進

一步含有(C)氧化劑。本實施形態之化學機械研磨用組成物中，藉由含有(C)氧化劑，可認為會使設置有含錫等之金屬的配線層之被處理面氧化，促進與研磨液成分之錯化反應，於被處理面作出脆弱的改質層，而有容易研磨之效果。

[0074] (C)氧化劑並無特殊限定，具體例子可列舉過硫酸銨、過硫酸鉀、過氧化氫、硝酸鐵(III)、硝酸二銨銻、硫酸鐵、次氯酸、臭氧、過碘酸鉀及過乙酸等。此等之(C)氧化劑，可 1 種單獨使用、亦可組合 2 種以上使用。又，此等之(C)氧化劑當中，考慮到氧化力、與保護膜之適合性及操作容易性等時，較佳為過硫酸銨、過氧化氫。

[0075] (C)氧化劑之含有比例，當作為化學機械研磨用組成物使用時，相對於化學機械研磨用組成物之全部質量而言，係 0.01 質量%以上且 10 質量%以下、較佳為 0.05 質量%以上且 8 質量%以下、更佳為 0.1 質量%以上且 5 質量%以下。

[0076] 使用本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，來作為用以洗淨化學機械研磨後之被處理體的洗淨用組成物時，(C)氧化劑之含有比例，相對於洗淨用組成物之全部質量而言，係 0 質量%以上且 1 質量%以下、較佳為 0 質量%以上且 0.05 質量%以下、更佳為 0 質量%以上且 0.01 質量%以下。

[0077]

#### 1.4.(D)pH 調整劑

本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，係含有 pH 調整劑。pH 調整劑並無特殊限定，具體例子可列舉馬來酸、硝酸、磷酸等之酸性化合物。本實施形態之化學機械研磨用處理組成物之 pH，並無特殊限制，較佳為 1 以上且 6 以下、更佳為 1 以上且 5 以下。pH 為前述範圍時，化學機械研磨用處理組成物之保存安定性成為良好。又，例如，使用本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，來作為用以研磨被處理體之化學機械研磨用組成物時，可將共存有鎢膜與氧化矽膜等之絕緣膜的被處理面，在不降低研磨速度之下，一邊減低被處理面之腐蝕，同時研磨被處理面。pH 調整劑之含量，只要適當調整成為上述 pH 即可，相對於化學機械研磨用處理組成物之全部質量而言，較佳為 0.1 質量%以上且 3 質量%以下、更佳為 0.2 質量%以上且 2 質量%以下、特佳為 0.3 質量%以上且 1 質量%以下。

[0078]

#### 1.5.(E)研磨粒

使用本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，來作為用以研磨被處理體之化學機械研磨用組成物時，本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，可進一步含有(E)研磨粒。(E)研磨粒並無特殊限定，具體例子可列舉二氧化矽、氧化鈾、氧化鋁、氧化鋯、氧化鈦等之無機粒子。

[0079] 二氧化矽粒子並無特殊限定，具體例子可列

舉膠體二氧化矽、發煙二氧化矽等，此等之中較佳為膠體二氧化矽。就減低刮傷(scratch)等之研磨缺陷的觀點，較佳使用膠體二氧化矽，例如，可使用以日本特開 2003-109921 號公報等記載之方法所製造者。又，亦可使用經如日本特開 2010-269985 號公報、或 J. Ind. Eng. Chem., Vol. 12, No. 6, (2006) 911-917 等所記載之方法表面修飾的膠體二氧化矽。

[0080] 特別地，於膠體二氧化矽之表面經導入磺基的磺酸修飾膠體二氧化矽，由於酸性條件下之安定性優良，故適合使用於本發明。於膠體二氧化矽之表面導入磺基的方法，可列舉對於膠體二氧化矽之表面，將具有可化學地轉換為磺基之官能基的矽烷偶合劑進行修飾後，將該官能基轉換為磺基之方法。如此之矽烷偶合劑，可列舉 3-巰基丙基三甲氧基矽烷、2-巰基乙基三甲氧基矽烷、2-巰基乙基三乙氧基矽烷等之具有巰基的矽烷偶合劑；雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫醚等之具有硫醚基的矽烷偶合劑。藉由將於膠體二氧化矽之表面上修飾的矽烷偶合劑的巰基或硫醚基予以氧化，可轉換為磺基。

[0081] (E)研磨粒之含有比例，相對於化學機械研磨用處理組成物之全部質量而言，係 0.1 質量%以上且 10 質量%以下、較佳為 0.1 質量%以上且 8 質量%以下、更佳為 0.1 質量%以上且 7 質量%以下。(E)研磨粒之含有比例為前述範圍時，可得到對鎢膜之實用的研磨速度。

[0082]

## 1.6.水系介質

本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，係含有水系介質。水系介質更佳為使用水。

[0083]

## 1.7.其他添加劑

本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，亦可進一步依需要添加上述界面活性劑以外之界面活性劑、水溶性高分子、防蝕劑等之添加劑。以下說明各添加劑。

[0084]

### 1.7.1.界面活性劑

本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，亦可進一步依需要，以(A)成分與(B)成分之組合不重複為限，來添加界面活性劑。界面活性劑係具有對化學機械研磨用處理組成物賦予適度的黏性之效果。化學機械研磨用處理組成物之黏度，較佳係配製為於 25℃ 時成為 0.5mPa·s 以上且 2mPa·s 以下。

[0085] 界面活性劑並無特殊限制，可列舉陽離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑、兩性界面活性劑、陰離子性界面活性劑等。

[0086] 陽離子性界面活性劑並無特殊限定，具體例子可列舉脂肪族胺鹽、脂肪族銨鹽等。

[0087] 非離子性界面活性劑並無特殊限定，具體例子可列舉醚型界面活性劑、醚酯型界面活性劑、酯型界面活性劑、乙炔系界面活性劑等。醚酯型界面活性劑並無特

殊限定，具體例子可列舉甘油酯之聚氧乙烯醚等。酯型界面活性劑並無特殊限定，具體例子可列舉聚乙二醇脂肪酸酯、甘油酯、山梨醇酐酯等。乙炔系界面活性劑並無特殊限定，具體例子可列舉乙炔醇、乙炔二醇、乙炔二醇之環氧乙烷加成物等。

[0088] 兩性界面活性劑並無特殊限定，具體例子可列舉甜菜鹼系界面活性劑等。

[0089] 陰離子性界面活性劑並無特殊限定，具體例子可列舉羧酸鹽、磺酸鹽、硫酸酯鹽、磷酸酯鹽等。羧酸鹽並無特殊限定，具體例子可列舉脂肪酸皂、烷基醚羧酸鹽等。磺酸鹽可列舉烷基苯磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽、 $\alpha$ -烯烴磺酸鹽等。硫酸酯鹽並無特殊限定，具體例子可列舉高級醇硫酸酯鹽、烷基硫酸酯鹽等。磷酸酯並無特殊限定，具體例子可列舉烷基磷酸酯等。

[0090] 此等界面活性劑，可 1 種單獨使用、亦可組合 2 種以上使用。

[0091] 使用本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，來作為用以研磨被處理體之化學機械研磨用組成物時，上述界面活性劑之含量，相對於化學機械研磨用組成物之全部質量而言，係 0.001 質量%以上且 1 質量%以下、較佳為 0.002 質量%以上且 0.8 質量%以下、更佳為 0.003 ~ 0.5 質量%。界面活性劑之添加量為上述範圍內時，於研磨去除矽氧化膜後，可更有效果地得到平滑的被研磨面。



[0092] 使用本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，來作為用以洗淨化學機械研磨後之被處理體的洗淨用組成物時，上述界面活性劑之含量，相對於洗淨用組成物之全部質量而言，係 0.001 質量%以上且 1 質量%以下、較佳為 0.002 質量%以上且 0.8 質量%以下、更佳為 0.003 ~ 0.5 質量%。界面活性劑之添加量為上述範圍內時，於研磨去除矽氧化膜後，可一邊減低被處理面之腐蝕，同時有效率地去除有機殘渣。

[0093]

#### 1.7.2.水溶性高分子

本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，亦可進一步依需要添加水溶性高分子。水溶性高分子，可認為係具有吸附於被研磨面之表面而減低研磨摩擦的功能。藉此，使用本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，來作為用以研磨被處理體之化學機械研磨用組成物時，藉由添加水溶性高分子，係有可抑制凹陷(dishing)或侵蝕(corrosion)之發生的情況。

[0094] 水溶性高分子並無特殊限定，具體例子可列舉聚丙烯醯胺、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯啉酮、羥基乙基纖維素等。惟，聚丙烯酸除外。

[0095] 水溶性高分子之添加量，可調整為使化學機械研磨用處理組成物之黏度成為 2mPa·s 以下。化學機械研磨用處理組成物之黏度為 2mPa·s 以下時，可對研磨布上更有效果地安定供給化學機械研磨用處理組成物。結

果，係有不易產生研磨布之溫度上昇或研磨不均(面內均勻性之劣化)等，不易產生研磨速度或凹陷之偏差的情況。

[0096]

### 1.7.3.防蝕劑

本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，亦可進一步依需要添加防蝕劑。防蝕劑並無特殊限定，具體例子可列舉苯并三唑及其衍生物。此處，苯并三唑衍生物，係指將苯并三唑所具有之 1 個或 2 個以上的氫原子，以例如羧基、甲基、胺基、羥基等取代者。苯并三唑衍生物可列舉 4-羧基苯并三唑及其鹽、7-羧基苯并三唑及其鹽、苯并三唑丁基酯、1-羥基甲基苯并三唑或 1-羥基苯并三唑等。

[0097] 防蝕劑之添加量，不管是使用本實施形態之化學機械研磨用處理組成物來作為用以研磨被處理體之化學機械研磨用組成物時，又或使用作為用以洗淨化學機械研磨後之被處理體的洗淨用組成物時，均相對於全部質量而言係 0.001 質量%以上且 1 質量%以下、較佳為 0.002 質量%以上且 0.8 質量%以下、更佳為 0.003 質量%以上且 0.5 質量%以下。

[0098]

### 1.8.電極電荷移動電阻值

本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，於使用金屬為電極之交流阻抗測定所得到之電極電荷移動電阻值中，含有上述(A)成分與(D)pH 調整劑之水溶液中的電極

電荷移動電阻值(RA)、與含有(B)成分與(D)pH 調整劑之水溶液中的電極電荷移動電阻值(RB)相加的值(RA+RB)；以及含有(A)成分、(B)成分與(D)pH 調整劑之水溶液中的電極電荷移動電阻值(RC)的關係，係成為  $RC/(RA+RB)>1$ 。電荷移動電阻值，係指使交流阻抗測定裝置、金屬與溶液予以電性導通而形成電路時所出現的電阻成分當中，來自於金屬與溶液之界面的金屬腐蝕之電阻成分，係相當於金屬之腐蝕速度的倒數值。亦即，電荷移動電阻值大，係表示金屬之腐蝕速度慢的指標。金屬表面所形成之防蝕膜變厚時，腐蝕之發生要因即氧化劑或蝕刻成分等之侵蝕被阻礙，因此電荷移動電阻值變大。由此，得到大的電荷移動電阻值，一般而言係被認知為於金屬表面形成厚膜之防蝕膜的作用。

[0099] 電極電荷移動電阻值之關係滿足  $RC/(RA+RB)>1$  時，係表示相較於單獨含有(A)成分或(B)成分之化學機械研磨用處理組成物的電極電荷移動電阻值(RA、RB)的和(RA+RB)，含有(A)成分與(B)成分兩者的化學機械研磨用處理組成物之電極電荷移動電阻值(RC)電阻值較高。換言之，如上所述，(A)成分與(B)成分，並非個別單獨具備腐蝕抑制作用，而是藉由 2 個化合物之相互作用而形成多層構造之防蝕膜的化學機械研磨用處理組成物中，可得到相較於單獨含有(A)成分或(B)成分之化學機械研磨用處理組成物的電極電荷移動電阻值(RA、RB)之和(RA+RB)為更高之電極電荷移動電阻值(RC)，相較於單獨使用(A)成分或

(B)成分作為金屬之腐蝕抑制劑的情況，更可跳躍性地抑制腐蝕。

[0100] 於上述使用金屬為電極之交流阻抗測定中得到之電極電荷移動電阻值，係於切割為  $1 \times 3 \text{ cm}$  之金屬晶圓的中央部  $1 \times 1 \text{ cm}$  之部位貼上絕緣膠帶，於其上部  $1 \times 1 \text{ cm}$  之露出區域安裝電極夾，連接於被控制了交流電壓的測定裝置，將下部  $1 \times 1 \text{ cm}$  之露出區域浸漬於水溶液 5 分鐘，由高頻率至低頻率施加振幅  $5 \text{ mV}$ 、頻率  $1500-0.5 \text{ Hz}$  之交流電壓，得到電阻值之實部與虛部之值，且將藉由取虛部為縱軸、實部為橫軸而得到之半圓狀的圖以交流阻抗解析軟體解析而得到之值 ( $\Omega/\text{cm}^2$ )。電極電荷移動電阻之測定裝置，例如係於恆電位/恆電流儀 (Solartron 公司製、SI 1287) 上連接頻率響應分析器 (Solartron 公司製、1252A 型 FRA) 來使用。更詳細而言，係於切割為  $1 \times 3 \text{ cm}$  之鎢切割晶圓的中央部  $1 \times 1 \text{ cm}$  之部位貼上絕緣膠帶，於其上部  $1 \times 1 \text{ cm}$  之露出區域安裝電極夾，連接於被控制了交流電壓的測定裝置，將下部  $1 \times 1 \text{ cm}$  之露出區域浸漬於進行測定之化學機械研磨用處理組成物。浸漬經過 5 分鐘後，由高頻率至低頻率施加振幅  $5 \text{ mV}$ 、頻率  $1500-0.5 \text{ Hz}$  之交流電壓，得到電阻值之實部與虛部之值，將藉由取虛部為縱軸、實部為橫軸而得到之半圓狀的圖，以 Solartron 公司製之交流阻抗解析軟體「ZView」解析，可算出電極電荷移動電阻值 ( $\Omega/\text{cm}^2$ )。

[0101] 再者，含有(A)成分與(B)成分兩者之化學機械

研磨用處理組成物的電極電荷移動電阻值(RC)，較佳為高於  $100\text{k}\Omega/\text{cm}^2$ 。此時，含鎢等之被處理面的腐蝕抑制效果會增大。電極電荷移動電阻值(RC)為  $100\text{k}\Omega/\text{cm}^2$  以下時，被處理面之氧化速度快，因此不易得到被處理面之腐蝕抑制效果。

#### [0102]

##### 1.9.用途

本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，可適合使用作為於 CMP 研磨被處理體的配線基板時之化學機械研磨用組成物。如上所述，藉由使用(A)成分與(B)成分兩者，被處理面之腐蝕抑制效果會跳躍性地增大。因此，本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，於半導體裝置之製造步驟中，適合作為研磨材，該研磨材係用以在不降低研磨速度之下，一邊減低鎢膜表面之腐蝕，一邊研磨設置有含鎢等之金屬的配線層之半導體晶圓等之被處理體、特別是該被處理體之共存有鎢膜與氧化矽膜等之絕緣膜的被處理面。

[0103] 又，本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，可適合使用作為洗淨 CMP 結束後之配線基板時的洗淨用組成物。如上所述，藉由使用(A)成分與(B)成分兩者，被處理面之腐蝕抑制效果會跳躍性地增大。因此，本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，適合作為洗淨劑，該洗淨劑係將化學機械研磨後之被處理面，在減低鎢膜表面之腐蝕的同時，有效率地去除配線基板上之氧化膜

或有機殘渣。

[0104]

#### 1.10.化學機械研磨用處理組成物之配製方法

本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，可藉由於水等之水系介質中溶解或分散前述各成分來配製。溶解或分散之方法並無特殊限制，只要可均勻地溶解或分散，則何種方法均可適用。又，關於前述各成分之混合順序或混合方法亦無特殊限制。

[0105] 又，本實施形態之化學機械研磨用處理組成物，亦可於使用時以水等之分散介質稀釋來使用。

[0106]

#### 2.處理方法

本實施形態之處理方法，其特徵為使用前述之本發明之化學機械研磨用處理組成物，將設置有構成半導體裝置的含鎢等之金屬之配線層的被處理體予以化學機械研磨或洗淨處理。本實施形態之化學機械研磨方法及洗淨方法並無特殊限定，對於其一具體例子，使用圖式於以下詳細說明。

[0107]

##### 2.1.被處理體

圖 1 為示意性顯示適合於使用本實施形態之化學機械研磨方法的被處理體之截面圖。被處理體 100，係藉由經以下步驟(1)至(4)而形成。

(1)首先，準備矽基板 10。於矽基板 10，亦可形成有(未圖

示之)電晶體等之功能裝置。

(2)接著，於矽基板 10 之上，使用 CVD 法或熱氧化法形成矽氧化膜 12。

(3)接著，使矽氧化膜 12 圖型化。以其為遮罩，例如應用蝕刻法，於氧化矽膜 12 形成配線用凹部 20。

(4)接著，以填充配線用凹部 20 的方式，藉由濺鍍法來沈積鎢膜 14 時，即得到被處理體 100。

[0108]

## 2.2.研磨步驟

上述化學機械研磨用處理組成物當中，例如使用上述之化學機械研磨用組成物，將被處理體 100 之沈積於矽氧化膜 12 上的鎢膜 14 予以研磨去除，接著，研磨鎢插頭、鈦等之障壁金屬膜、及絕緣膜。依照本實施形態之化學機械研磨方法，藉由使用上述化學機械研磨用處理組成物作為化學機械研磨用組成物，可在不降低研磨速度之下，一邊減低鎢膜表面之腐蝕，一邊研磨共存有鎢膜與氧化矽膜等之絕緣膜之被處理面。

[0109] 上述研磨步驟中，例如可使用如圖 2 所示之化學機械研磨裝置 200。圖 2 為示意性顯示化學機械研磨裝置 200 之立體圖。上述研磨步驟，係藉由自漿料供給噴嘴 42 供給漿料(化學機械研磨用組成物)44，且一邊使貼附有研磨布 46 之轉盤 48 旋轉，一邊抵接保持有半導體基板 50 的承載頭 52 來進行。再者，圖 2 中亦一併顯示水供給噴嘴 54 及修整器 56。

[0110] 承載頭 52 之壓合壓，可於 10~1,000hPa 之範圍內選擇，較佳為 30~500hPa。又，轉盤 48 及承載頭 52 之旋轉數可於 10~400rpm 之範圍內適當選擇，較佳為 30~150rpm。自漿料供給噴嘴 42 所供給之漿料(化學機械研磨用組成物)44 的流量，可於 10~1,000mL/分之範圍內選擇，較佳為 50~400mL/分。

[0111] 市售之研磨裝置，可列舉例如荏原製作所股份有限公司製、形式「EPO-112」、「EPO-222」；Lapmaster SFT 公司製、型式「LGP-510」、「LGP-552」；Applied Materials 公司製、型式「Mirra」、「Reflexion」等。

[0112]

### 2.3.洗淨步驟

接著，使用上述洗淨用組成物洗淨所得之被處理面。依照本實施形態之洗淨方法，可將 CMP 結束後之配線材料及共存有鎢膜與氧化矽膜等之絕緣膜的被處理面，於抑制配線材料及鎢膜之腐蝕的同時，有效率地去除配線基板上之氧化膜或有機殘渣。

[0113] 洗淨方法並無特殊限制，係藉由使上述洗淨用組成物直接接觸於被處理面的方法來進行。使洗淨用組成物直接接觸於被處理面的方法，可列舉於洗淨槽中充滿洗淨用組成物來浸漬配線基板之浸漬式；由噴嘴將洗淨用組成物流下至配線基板上同時使配線基板高速旋轉之旋轉式；對配線基板噴霧洗淨用組成物並洗淨之噴霧式等之方法。又，用以進行如此之方法的裝置，可列舉將容納於匣



中的複數枚之配線基板同時洗淨的批式洗淨裝置、將 1 枚配線基板安裝於支架並洗淨之枚葉式洗淨裝置等。又，亦可列舉於 CMP 處理後，在研磨裝置之別的平台展開洗淨用組成物，將半導體基板於平台上進行洗淨處理之平台洗淨方式。

[0114] 本實施形態之洗淨方法中，洗淨用組成物之溫度通常為室溫，但亦可於不損及性能之範圍加溫，例如可加溫至 40~70℃ 左右來進行。

[0115] 進一步地，亦可於本實施形態之洗淨方法之洗淨前及/或後，以超純水或純水進行洗淨。

[0116]

### 3. 實施例

以下，藉由實施例來說明本發明，但本發明不受此等實施例之任何限定。實施例、比較例中之「份」及「%」，若無特別指明係指質量基準。

[0117]

3.1.(B) 為陰離子性界面活性劑或聚丙烯酸的化學機械研磨用組成物

3.1.1. 化學機械研磨用組成物之配製

<比較例 101>

將膠體二氧化矽水分散體 PL-3(扶桑化學工業股份有限公司製)以換算為二氧化矽係成為相當於 1 質量%之量的方式投入聚乙烯製容器，以全部構成成分成為 100 質量%的方式添加離子交換水、及作為 pH 調整劑之馬來酸，將

pH 調整為 3。進一步地，以換算為過氧化氫係成為 1 質量 % 的方式添加作為氧化劑之 35 質量 % 過氧化氫水，攪拌 15 分鐘，得到比較例 101 之化學機械研磨用組成物。

[0118]

<比較例 102-119>

基於比較例 101，如表 1 記載之組成，以僅含(A)成分之化學機械研磨用組成物為比較例 102-109、僅含(B)成分之化學機械研磨用組成物為比較例 110-119。

[0119]

<實施例 101-118>

基於比較例 101，配製含有表 2 記載之(A)成分、(B)成分的化學機械研磨用組成物，作為實施例 101-118。

[0120]

<比較例 120-125>

基於比較例 101，配製含有表 2 記載之(A)成分、(B)成分的化學機械研磨用組成物，作為比較例 120-125。

[0121]

<實施例 119-132>

接著，基於實施例 108，變更(A)成分及(B)成分之添加量、氧化劑之過氧化氫量、pH 調整劑之種類、及 pH 值，配製各種化學機械研磨用組成物。亦即，(A)成分使用 N-(2-胺基乙基)哌嗪、(B)成分使用辛基磷酸酯，如表 3 記載之組成，變更(A)成分及(B)成分之添加量、氧化劑之過氧化氫量、pH 調整劑之種類、及 pH 值，配製各種化學

機械研磨用組成物，作為實施例 119-132。

[0122]

<比較例 126-153>

如表 3 記載之組成，以於實施例 119-132 中未使用 (B)成分者為比較例 126-139、以於實施例 119-132 中未使用 (A)成分者為比較例 140-153，得到化學機械研磨用組成物。

[0123]

### 3.1.2.評估方法

#### 3.1.2.1.電荷移動電阻之評估

於恆電位/恆電流儀 (Solartron 公司製、SI 1287) 連接頻率響應分析器 (Solartron 公司製、1252A 型 FRA)，作為測定裝置使用，對將一端浸漬於水溶液之金屬晶圓，由高頻率至低頻率施加振幅 5mV、頻率 1500-0.5Hz 之交流電壓，得到電阻值。更詳細而言，係於切割為 1×3cm 之鎢切割晶圓的中央部 1×1cm 之部位貼上絕緣膠帶，於其上部 1×1cm 之露出區域安裝電極夾，連接於被控制了交流電壓的測定裝置，將下部 1×1cm 之露出區域浸漬於所得之 25°C 之化學機械研磨用處理組成物中，浸漬經過 5 分鐘後，由高頻率至低頻率施加振幅 5mV、頻率 1500-0.5Hz 之交流電壓，得到電阻值之實部與虛部之值。將藉由取虛部為縱軸、實部為橫軸而得到之半圓狀的圖，以 Solartron 公司製之交流阻抗解析軟體「ZView」解析，算出電荷移動電阻 ( $\Omega/\text{cm}^2$ )。再者，所得之電荷移動電阻的倒數，係

與鎢之腐蝕速度成比例之值。

[0124]

### 3.1.2.2.腐蝕觀察之評估

將所得之化學機械研磨用組成物保持於 25°C，浸漬鎢切割晶圓(1×1cm)1 小時，以流水 10 秒洗淨並乾燥後，藉由掃描型電子顯微鏡以倍率 50000 倍觀察表面之腐蝕。

腐蝕之評估基準係如下所示。

○：與浸漬前比較，未觀察到腐蝕所致之表面形狀變化時，判斷為特別良好的結果。

△：與浸漬前比較，混有腐蝕的部位與未腐蝕的部位時，判斷為良好的結果。

×：與浸漬前比較，整面腐蝕時，判斷為不良的結果。

[0125]

### 3.1.2.3.研磨速度之評估

對於被研磨體之切割為 3×3cm 的鎢晶圓試驗片，使用 NPS 股份有限公司製金屬膜厚計「RG-5」預先測定膜厚。研磨裝置使用 Lapmaster SFT 公司製、型式「LM-15C」；研磨墊使用 Rodel Nitta 股份有限公司製、「IC1000/K-Groove」，以研磨平台旋轉數 90rpm、研磨頭旋轉數 90rpm、研磨頭壓合壓 3psi、化學機械研磨用組成物供給速度 100mL/分之研磨條件，對於鎢晶圓試驗片實施化學機械研磨處理 1 分鐘。對於研磨後之試驗片同樣地測定膜厚，算出研磨前後之膜厚差，亦即藉由化學機械

研磨處理所減少之膜厚。由減少之膜厚及研磨時間算出研磨速度。

[0126]

### 3.1.3.評估結果

比較例 101-119 中得到之化學機械研磨用組成物之組成、及評估結果，係如下表 1 所示，實施例 101-118、比較例 120-125 中得到之化學機械研磨用組成物之組成、及評估結果，係如下表 2 所示，實施例 119-132、比較例 126-153 中得到之化學機械研磨用組成物之組成、及評估結果，係如下表 3 所示。

[0127]

【表 1】

比較例	(A)成分				(B)成分				組成				評估結果			
	添加量(質量%)	添加量(質量%)	添加量(質量%)	研體粒	添加量(質量%)	添加量(質量%)	添加量(質量%)	氧化劑	添加量(wt%)	pH調整劑	pH	電荷移動電阻( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	腐蝕觀察結果	研磨速度 (A/min)		
101	-	-	-	膠體二氧化矽	-	-	-	過氧化氫	1	馬來酸	3	1	x	371		
102	0.005	-	-	膠體二氧化矽	-	-	過氧化氫	過氧化氫	1	馬來酸	3	1	x	333		
103	0.01	-	-	膠體二氧化矽	-	-	過氧化氫	過氧化氫	1	馬來酸	3	1	x	340		
104	0.005	-	-	膠體二氧化矽	-	-	過氧化氫	過氧化氫	1	馬來酸	3	6	x	342		
105	0.01	-	-	膠體二氧化矽	-	-	過氧化氫	過氧化氫	1	馬來酸	3	13	x	285		
106	0.1	-	-	膠體二氧化矽	-	-	過氧化氫	過氧化氫	1	馬來酸	3	51	$\Delta$	298		
107	0.005	-	-	膠體二氧化矽	-	-	過氧化氫	過氧化氫	1	馬來酸	3	20	x	295		
108	0.01	-	-	膠體二氧化矽	-	-	過氧化氫	過氧化氫	1	馬來酸	3	47	$\Delta$	216		
109	0.1	-	-	膠體二氧化矽	-	-	過氧化氫	過氧化氫	1	馬來酸	3	88	$\Delta$	197		
110	-	-	0.01	燒鹼	0.01	-	過氧化氫	過氧化氫	1	馬來酸	3	1	x	329		
111	-	-	0.05	燒鹼	0.05	-	過氧化氫	過氧化氫	1	馬來酸	3	1	x	380		
112	-	-	0.001	月桂基二甲基胺基乙基甜菜鹼	0.001	-	過氧化氫	過氧化氫	1	馬來酸	3	23	$\Delta$	284		
113	-	-	-	十二烷基季銨鹽	0.01	-	過氧化氫	過氧化氫	1	馬來酸	3	1	x	303		
114	-	-	-	辛基季銨鹽	0.05	-	過氧化氫	過氧化氫	1	馬來酸	3	1	x	389		
115	-	-	-	辛基季銨鹽	0.01	-	過氧化氫	過氧化氫	1	馬來酸	3	1	x	333		
116	-	-	-	辛基季銨鹽	0.05	-	過氧化氫	過氧化氫	1	馬來酸	3	1	x	324		
117	-	-	-	2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-基乙二醇	0.01	-	過氧化氫	過氧化氫	1	馬來酸	3	1	x	311		
118	-	-	-	聚丙烯醯(Jurymer AC-10L)	0.01	-	過氧化氫	過氧化氫	1	馬來酸	3	1	x	312		
119	-	-	-	聚丙烯醯(Jurymer AC-10H)	0.05	-	過氧化氫	過氧化氫	1	馬來酸	3	1	x	376		

[0128]

【表 2】

	(A)成分		(B)成分	組成		添加量(質量%)	pH	電部移動電阻(Ω/cm)	評估結果		RCDBA+RDB值
	添加量(質量%)	組分		添加量(質量%)	組分				評估結果	研磨速度(M/min)	
101	0.001	噁嗪	十二烷基季磷鎂鹽	噁嗪	噁嗪	0.05	3	100	○	305	50
102	0.01	N-己基-噁嗪	十二烷基季磷鎂鹽	噁嗪	噁嗪	0.01	3	120	○	298	60
103	0.005	N-己基-噁嗪	二噁嗪	噁嗪	噁嗪	0.05	3	325	○	321	46
104	0.01	N-己基-噁嗪	二噁嗪	噁嗪	噁嗪	0.01	3	340	○	186	24
105	0.005	N-己基-噁嗪	十二烷基季磷鎂鹽	噁嗪	噁嗪	0.05	3	230	○	286	33
106	0.01	N-己基-噁嗪	十二烷基季磷鎂鹽	噁嗪	噁嗪	0.01	3	285	○	196	20
107	0.005	N-己基-噁嗪	辛基磷鎂鹽	噁嗪	噁嗪	0.05	3	385	○	277	55
108	0.01	N-己基-噁嗪	辛基磷鎂鹽	噁嗪	噁嗪	0.01	3	480	○	231	34
109	0.1	N-己基-噁嗪	聚丙磷鎂(Dynmer AC-10L)	噁嗪	噁嗪	0.01	3	100	○	205	7
110	0.005	N-己基-噁嗪	聚丙磷鎂(Dynmer AC-10H)	噁嗪	噁嗪	0.05	3	405	○	180	8
111	0.005	N,N'-雙(己基)丙基磷鎂	二噁嗪	噁嗪	噁嗪	0.05	3	105	○	240	5
112	0.01	N,N'-雙(己基)丙基磷鎂	二噁嗪	噁嗪	噁嗪	0.01	3	115	○	287	2
113	0.005	N,N'-雙(己基)丙基磷鎂	十二烷基季磷鎂	噁嗪	噁嗪	0.05	3	340	○	211	16
114	0.01	N,N'-雙(己基)丙基磷鎂	十二烷基季磷鎂	噁嗪	噁嗪	0.01	3	420	○	280	9
115	0.005	N,N'-雙(己基)丙基磷鎂	辛基磷鎂鹽	噁嗪	噁嗪	0.05	3	325	○	257	13
116	0.01	N,N'-雙(己基)丙基磷鎂	辛基磷鎂鹽	噁嗪	噁嗪	0.01	3	180	○	199	7
117	0.01	N,N'-雙(己基)丙基磷鎂	聚丙磷鎂(Dynmer AC-10L)	噁嗪	噁嗪	0.01	3	310	○	242	4
118	0.1	N,N'-雙(己基)丙基磷鎂	聚丙磷鎂(Dynmer AC-10H)	噁嗪	噁嗪	0.05	3	7	○	273	3
120	0.01	噁嗪	月桂基二甲基胺之蔗糖衍生物	噁嗪	噁嗪	0.001	3	1	○	301	0.3
121	0.01	噁嗪	2,4,7,9-四甲基-5-癸基-4,7-季乙二醇	噁嗪	噁嗪	0.01	3	20	○	286	0.5
122	0.01	N-己基-噁嗪	月桂基二甲基胺之蔗糖衍生物	噁嗪	噁嗪	0.001	3	4	○	289	0.3
123	0.01	N-己基-噁嗪	2,4,7,9-四甲基-5-癸基-4,7-季乙二醇	噁嗪	噁嗪	0.01	3	23	○	301	0.3
124	0.01	N,N'-雙(己基)丙基磷鎂	月桂基二甲基胺之蔗糖衍生物	噁嗪	噁嗪	0.001	3	6	○	212	0.1
125	0.01	N,N'-雙(己基)丙基磷鎂	2,4,7,9-四甲基-5-癸基-4,7-季乙二醇	噁嗪	噁嗪	0.01	3		○		

[0129]

【表 3】

No.	組成				評估結果				RC(RA+RD)值			
	(A)成分	添加量(質量%)	(B)成分	添加量(質量%)	研磨粒	添加量(質量%)	pH調整劑	pH		電荷移動電阻(kΩ/cm <sup>2</sup> )	腐蝕觀察結果	研磨速度(A/min)
126	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.005	-	-	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	2	馬來酸	x	394	-
127	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.005	-	-	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	3	馬來酸	x	411	-
128	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.005	-	-	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	x	275	-
129	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.005	-	-	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	7	馬來酸	x	294	-
130	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.005	-	-	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	x	380	-
131	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.005	-	-	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	磷酸	x	329	-
132	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.001	-	-	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	2	馬來酸	x	316	-
133	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.001	-	-	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	3	馬來酸	x	355	-
134	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.001	-	-	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	3	馬來酸	x	365	-
135	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.001	-	-	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	x	220	-
136	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.001	-	-	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	2	馬來酸	x	285	-
137	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.001	-	-	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	x	343	-
138	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.001	-	-	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	3	馬來酸	x	330	-
139	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.001	-	-	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	12	磷酸	x	319	-
140	-	-	辛基醇胺	0.05	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	2	馬來酸	x	354	-
141	-	-	辛基醇胺	0.05	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	3	馬來酸	x	358	-
142	-	-	辛基醇胺	0.05	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	x	65	-
143	-	-	辛基醇胺	0.05	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	x	125	-
144	-	-	辛基醇胺	0.05	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	x	330	-
145	-	-	辛基醇胺	0.05	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	磷酸	x	324	-
146	-	-	辛基醇胺	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	2	馬來酸	x	321	-
147	-	-	辛基醇胺	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	3	馬來酸	x	358	-
148	-	-	辛基醇胺	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	3	馬來酸	x	360	-
149	-	-	辛基醇胺	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	x	145	-
150	-	-	辛基醇胺	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	x	220	-
151	-	-	辛基醇胺	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	x	319	-
152	-	-	辛基醇胺	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	磷酸	x	352	-
153	-	-	辛基醇胺	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	磷酸	x	344	-
119	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.005	辛基醇胺	0.05	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	2	馬來酸	○	321	77
120	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.005	辛基醇胺	0.05	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	3	馬來酸	○	348	68
121	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.005	辛基醇胺	0.05	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	○	78	51
122	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.005	辛基醇胺	0.05	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	○	115	39
123	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.005	辛基醇胺	0.05	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	○	300	40
124	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.005	辛基醇胺	0.05	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	磷酸	○	318	40
125	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.005	辛基醇胺	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	3	馬來酸	○	322	48
126	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.01	辛基醇胺	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	2	馬來酸	○	380	50
127	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.01	辛基醇胺	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	3	馬來酸	○	355	48
128	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.01	辛基醇胺	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	○	138	36
129	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.01	辛基醇胺	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	2	馬來酸	○	212	31
130	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.01	辛基醇胺	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	○	302	29
131	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.01	辛基醇胺	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	磷酸	○	351	29
132	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.01	辛基醇胺	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	磷酸	○	334	35





[0130] 再者，關於表 1、2、及下述表 4、5、10~12 中之下述成分進行補充。

· 聚丙烯酸(東亞合成公司製、商品名「Jurymer AC-10L」、 $M_w=55,000$ )

· 聚丙烯酸(東亞合成公司製、商品名「Jurymer AC-10H」、 $M_w=700,000$ )

[0131] 由比較例 102-119 及 126-153 可知，單獨使用 (A)成分或(B)成分而配製之化學機械研磨用組成物，均無法進行良好的腐蝕抑制。又，比較例 120-125 中亦無法進行良好的腐蝕抑制。此可認為係因電荷移動電阻之關係式  $RC/(RA+RB)$  為 1 以下，因而(A)成分與(B)成分之間，協同效果未發生作用之故。

[0132] 相對於此，由表 2 可知，實施例 101-118 中均可進行良好的腐蝕抑制。此可認為係因電荷移動電阻之關係式  $RC/(RA+RB)$  均為高於 1，(A)成分與(B)成分之間，協同效果發生作用之故。

[0133] 又，由表 3 可知，實施例 119-132 中均可進行良好的腐蝕抑制。此可認為係因與添加劑之添加量、氧化劑之添加量、pH 調整劑之種類、及 pH 值無關地，當電荷移動電阻之關係式  $RC/(RA+RB)$  高於 1 時，(A)成分與(B)成分之間，協同效果發生作用之故。如此地，電荷移動電阻之關係式  $RC/(RA+RB)$  高於 1 時，與添加劑之添加量、氧化劑之添加量、pH 調整劑之種類、及 pH 值無關地，顯示會表現良好的鎢腐蝕抑制能力。

[0134]

3.2.(B)為具有磺基之界面活性劑的化學機械研磨用組成物

3.2.1.化學機械研磨用組成物之配製

<比較例 201>

將膠體二氧化矽水分散體 PL-3(扶桑化學工業股份有限公司製)以換算為二氧化矽係成為相當於 1 質量%之量的方式，投入聚乙烯製容器中，以全部構成成分成為 100 質量%的方式添加離子交換水、及作為 pH 調整劑之馬來酸，將 pH 調整為 3。進一步地，以換算為過氧化氫係成為 1 質量%的方式添加作為氧化劑之 35 質量%過氧化氫水，攪拌 15 分鐘，得到比較例 201 之化學機械研磨用組成物。

[0135]

<比較例 202-214>

基於比較例 201，如表 4 記載之組成，以僅含(A)成分之化學機械研磨用組成物為比較例 202-208、僅含(B)成分之化學機械研磨用組成物為比較例 209-214。

[0136]

<實施例 201-212>

基於比較例 201，配製含有表 5 記載之(A)成分、(B)成分的化學機械研磨用組成物，作為實施例 201-212。

[0137]

<比較例 215-221>

基於比較例 201，配製含有表 5 記載之(A)成分、(B)

成分的化學機械研磨用組成物，作為比較例 215-221。

[0138]

<實施例 213-226>

接著，基於實施例 201，變更(A)成分及(B)成分之添加量、氧化劑之過氧化氫量、pH 調整劑之種類、及 pH 值，配製各種化學機械研磨用組成物。亦即，(A)成分使用組胺酸、(B)成分使用十二烷基苯磺酸鉀，如表 6 記載之組成，變更(A)成分及(B)成分之添加量、氧化劑之過氧化氫量、pH 調整劑之種類、及 pH 值，配製各種化學機械研磨用組成物，作為實施例 213-226。

[0139]

<比較例 222-249>

如表 6 記載之組成，以於實施例 213-226 中未使用(B)成分者為比較例 222-235、以於實施例 213-226 中未使用(A)成分者為比較例 236-249，得到化學機械研磨用組成物。

[0140]

### 3.2.2.評估方法

與上述 3.1.2.評估方法同樣地進行評估。

[0141]

### 3.2.3.評估結果

比較例 201-214 中得到之化學機械研磨用組成物之組成、及評估結果係如下表 4 所示，實施例 201-212、比較例 215-221 中得到之化學機械研磨用組成物之組成、及評

估結果係如下表 5 所示，實施例 213-226、比較例 222-249 中得到之化學機械研磨用組成物之組成、及評估結果係如下表 6 所示。

[0142]

【表 4】

比較例	(A)成分		(B)成分		組成		評估結果			RC(RA+RB)值		
	添加量(質量%)		添加量(質量%)		添加量(質量%)	添加量(質量%)	電荷移動電阻(Ω·cm <sup>2</sup> )	評估結果	研磨速度(A/min)			
201	-	-	-	-	矽膠-氧化鈣	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	371	-
202	0.005	-	-	-	矽膠-氧化鈣	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	320	-
203	0.01	-	-	-	矽膠-氧化鈣	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	354	-
204	0.05	-	-	-	矽膠-氧化鈣	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	318	-
205	0.005	-	-	-	矽膠-氧化鈣	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	317	-
206	0.01	-	-	-	矽膠-氧化鈣	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	275	-
207	0.05	-	-	-	矽膠-氧化鈣	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	335	-
208	0.01	-	-	-	矽膠-氧化鈣	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	305	-
209	-	-	十二烷基羧基羧酸鈣	0.01	矽膠-氧化鈣	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	303	-
210	-	-	十二烷基羧基羧酸鈣	0.05	矽膠-氧化鈣	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	348	-
211	-	-	十二烷基羧酸	0.01	矽膠-氧化鈣	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	303	-
212	-	-	十二烷基羧酸	0.05	矽膠-氧化鈣	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	351	-
213	-	-	羧基羧酸鈣	0.01	矽膠-氧化鈣	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	349	-
214	-	-	聚丙烯酸(Jarymer AC-101)	0.01	矽膠-氧化鈣	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	383	-

[0143]

【表 5】

	組成										評估結果			RC(RA+RB)值	
	(A)成分	添加量(質量%)	(B)成分	添加量(質量%)	研磨粒	添加量(質量%)	氧化劑	添加量(質量%)	pH調整劑	pH	電荷移動電阻(αΩ/cm <sup>2</sup> )	腐蝕觀察結果	研磨速度 (Å/min)		
實例	201	組胺酸	0.005	十二烷基苯磺酸鉀	0.05	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	○	390	358	16
	202	組胺酸	0.01	十二烷基苯磺酸鉀	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	○	240	342	4
	203	組胺酸	0.05	十二烷基苯磺酸鉀	0.05	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	○	680	344	7
	204	精胺酸	0.01	十二烷基苯磺酸鉀	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	○	225	286	4
	205	組胺酸	0.005	十二烷基磺酸	0.05	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	○	295	349	12
	206	組胺酸	0.01	十二烷基磺酸	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	○	225	332	4
	207	組胺酸	0.05	十二烷基磺酸	0.05	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	○	725	329	8
	208	精胺酸	0.005	十二烷基磺酸鉀	0.05	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	○	380	318	13
	209	精胺酸	0.005	十二烷基磺酸	0.05	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	○	285	317	10
	210	精胺酸	0.01	十二烷基磺酸	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	○	232	352	4
	211	精胺酸	0.05	十二烷基苯磺酸鉀	0.05	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	○	700	298	7
	212	精胺酸	0.05	十二烷基磺酸	0.05	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	○	565	295	6
比較例	215	組胺酸	0.01	辛基磺酸鈉	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	△	50	391	0.9
	216	組胺酸	0.01	羧丙烯酸(Jurymer AC-10L)	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	△	51	328	0.9
	217	精胺酸	0.01	辛基磺酸鈉	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	△	46	318	0.8
	218	精胺酸	0.01	羧丙烯酸(Jurymer AC-10L)	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	△	52	322	0.9
	219	天門冬胺酸	0.01	十二烷基苯磺酸鉀	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	×	1	309	0.5
	220	天門冬胺酸	0.01	辛基磺酸鈉	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	×	1	354	0.5
	221	天門冬胺酸	0.01	羧丙烯酸(Jurymer AC-10L)	0.01	膠體二氧化矽	1	過氧化氫	1	馬來酸	3	×	1	348	0.5

[0144]

【表 6】

No.	組成				評估結果				RC(RA+RB)值			
	(A)成分	添加量(質量%)	研磨粒	(B)成分	添加量(質量%)	氧化劑	添加量(質量%)	pH調整劑		pH	電荷移動電阻(Ω·cm <sup>2</sup> )	腐蝕觀察結果
222	組胺酸	0.005	-	-	-	過氧化氫	1	馬來酸	3	20	x	398
223	組胺酸	0.005	-	-	-	過氧化氫	1	馬來酸	3	15	x	402
224	組胺酸	0.005	-	-	-	過氧化氫	1	馬來酸	3	14	x	280
225	組胺酸	0.005	-	-	-	過氧化氫	1	馬來酸	2	30	x	302
226	組胺酸	0.005	-	-	-	過氧化氫	1	馬來酸	4	35	x	350
227	組胺酸	0.005	-	-	-	過氧化氫	1	磷酸	3	41	x	339
228	組胺酸	0.005	-	-	-	過氧化氫	1	磷酸	3	42	x	330
229	組胺酸	0.01	-	-	-	過氧化氫	2	馬來酸	3	32	x	405
230	組胺酸	0.01	-	-	-	過氧化氫	3	馬來酸	3	20	x	470
231	組胺酸	0.01	-	-	-	過氧化氫	1	馬來酸	1	20	x	240
235	組胺酸	0.01	-	-	-	過氧化氫	1	馬來酸	2	49	x	298
233	組胺酸	0.01	-	-	-	過氧化氫	1	馬來酸	4	55	x	349
234	組胺酸	0.01	-	-	-	過氧化氫	1	磷酸	3	56	x	321
235	組胺酸	0.01	-	-	-	過氧化氫	1	磷酸	3	52	x	332
236	-	-	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.005	過氧化氫	1	馬來酸	3	1	x	421
237	-	-	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.005	過氧化氫	1	馬來酸	3	1	x	444
238	-	-	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.005	過氧化氫	1	馬來酸	1	1	x	180
239	-	-	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.005	過氧化氫	1	馬來酸	2	1	x	298
240	-	-	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.005	過氧化氫	1	馬來酸	4	1	x	285
241	-	-	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.005	過氧化氫	1	磷酸	3	1	x	329
242	-	-	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.005	過氧化氫	1	磷酸	3	1	x	335
243	-	-	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.01	過氧化氫	2	馬來酸	3	1	x	420
244	-	-	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.01	過氧化氫	3	馬來酸	3	1	x	471
245	-	-	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.01	過氧化氫	1	馬來酸	1	1	x	182
246	-	-	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.01	過氧化氫	1	馬來酸	2	1	x	274
247	-	-	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.01	過氧化氫	1	馬來酸	4	1	x	295
248	-	-	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.01	過氧化氫	1	磷酸	3	1	x	313
249	-	-	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.01	過氧化氫	1	磷酸	3	1	x	352
213	組胺酸	0.005	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.05	過氧化氫	1	馬來酸	3	110	○	328
214	組胺酸	0.005	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.05	過氧化氫	1	馬來酸	3	105	○	368
215	組胺酸	0.005	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.05	過氧化氫	1	馬來酸	1	140	○	230
216	組胺酸	0.005	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.05	過氧化氫	1	馬來酸	2	185	○	290
217	組胺酸	0.005	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.05	過氧化氫	1	馬來酸	4	180	○	402
218	組胺酸	0.005	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.05	過氧化氫	1	磷酸	3	180	○	395
219	組胺酸	0.005	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.05	過氧化氫	1	磷酸	3	190	○	341
220	組胺酸	0.01	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.01	過氧化氫	1	馬來酸	3	160	○	394
221	組胺酸	0.01	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.01	過氧化氫	2	馬來酸	3	120	○	424
222	組胺酸	0.01	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.01	過氧化氫	3	馬來酸	3	180	○	195
223	組胺酸	0.01	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.01	過氧化氫	1	馬來酸	1	220	○	254
224	組胺酸	0.01	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.01	過氧化氫	1	馬來酸	2	240	○	392
225	組胺酸	0.01	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.01	過氧化氫	1	馬來酸	4	235	○	376
226	組胺酸	0.01	-	十二烷基苯磺酸鉀	0.01	過氧化氫	1	磷酸	3	250	○	354

比較例

實施例

[0145] 由比較例 202-214 及 222-249 可知，單獨使用 (A)成分或(B)成分所配製之化學機械研磨用組成物中，均無法進行良好的腐蝕抑制。此可認為係因電荷移動電阻值為  $100\text{k}\Omega/\text{cm}^2$  以下，氧化速度快之故。又，於比較例 215-221，亦無法進行良好的腐蝕抑制。此可認為係由於電荷移動電阻之關係式  $RC/(RA+RB)$  為 1 以下，故 (A)成分與 (B)成分之間，協同效果未發生作用之故。

[0146] 相對於此，實施例 211-212 中，均可進行良好的腐蝕抑制。此可認為係因電荷移動電阻之關係式  $RC/(RA+RB)$  均為高於 1，(A)成分與 (B)成分之間，協同效果產生作用，而使電荷移動電阻值變得高於  $100\text{k}\Omega/\text{cm}^2$  之故。

[0147] 又，由表 6 可知，實施例 213-226 中，均可進行良好的腐蝕抑制。此可認為係與添加劑之添加量、氧化劑之添加量、pH 調整劑之種類、及 pH 值無關地，由於電荷移動電阻之關係式  $RC/(RA+RB)$  高於 1，(A)成分與 (B)成分之間，協同效果產生作用，使電荷移動電阻值變得高於  $100\text{k}\Omega/\text{cm}^2$  之故。如此地，電荷移動電阻之關係式  $RC/(RA+RB)$  高於 1 時，與添加劑之添加量、氧化劑之添加量、pH 調整劑之種類、及 pH 值無關地，顯示會表現良好的鎢腐蝕抑制能力。

[0148]

3.3.(B)為具有羧基之甜菜鹼系界面活性劑的化學機械研磨用組成物



## 3.3.1.化學機械研磨用組成物之配製

## &lt;比較例 301&gt;

將膠體二氧化矽水分散體 PL-3(扶桑化學工業股份有限公司製)以換算為二氧化矽係成為相當於 1 質量%之量的方式，投入聚乙烯製容器中，以全部構成成分成為 100 質量%的方式添加離子交換水、及作為 pH 調整劑之馬來酸，將 pH 調整為 3。進一步地，以換算為過氧化氫係成為 1 質量%的方式添加作為氧化劑之 35 質量%過氧化氫水，攪拌 15 分鐘，得到比較例 301 之化學機械研磨用組成物。

[0149]

## &lt;比較例 302-322&gt;

基於比較例 301，如表 7 記載之組成，以僅含(A)成分之化學機械研磨用組成物為比較例 302-311、僅含(B)成分之化學機械研磨用組成物為比較例 312-322。

[0150]

## &lt;實施例 301-324&gt;

基於比較例 301，配製含有表 8 記載之(A)成分、(B)成分的化學機械研磨用組成物，作為實施例 301-324。

[0151]

## &lt;比較例 323-334&gt;

基於比較例 301，配製含有表 8 記載之(A)成分、(B)成分的化學機械研磨用組成物，作為比較例 323-334。

[0152]

## &lt;實施例 325-338&gt;

接著，基於實施例 305，變更(A)成分及(B)成分之添加量、氧化劑之過氧化氫量、pH 調整劑之種類、及 pH 值，配製各種化學機械研磨用組成物。亦即，(A)成分使用精胺酸、(B)成分使用月桂基二甲基胺基乙酸甜菜鹼，如表 9 記載之組成，變更(A)成分及(B)成分之添加量、氧化劑之過氧化氫量、pH 調整劑之種類、及 pH 值，配製各種化學機械研磨用組成物，作為實施例 325-338。

[0153]

## &lt;比較例 335-362&gt;

如表 9 記載之組成，以於實施例 325-338 中未使用(B)成分者為比較例 335-348、於實施例 325-338 中未使用(A)成分者為比較例 349-362，得到化學機械研磨用組成物。

[0154]

## 3.3.2. 評估方法

與上述 3.1.2. 評估方法同樣地進行評估。

[0155]

## 3.3.3. 評估結果

比較例 301-322 中得到之化學機械研磨用組成物之組成、及評估結果係如下表 7 所示，實施例 301-324、比較例 323-334 中得到之化學機械研磨用組成物之組成、及評估結果係如下表 8 所示，實施例 325-338、比較例 335-362 中得到之化學機械研磨用組成物之組成、及評估結果

係如下表 9 所示。

[0156]

【表 7】

比較例	(A)成分		(B)成分		組成		評估結果			RC(RA+RB)值	
	添加量(質量%)	(A)成分	添加量(質量%)	(B)成分	添加量(質量%)	氧化劑	添加量(質量%)	pH調整劑	pH		
301	-	-	-	-	-	蔗糖二氯化物	1	馬來酸	3	371	-
302	0.01	-	-	-	-	蔗糖二氯化物	1	馬來酸	3	263	-
303	0.005	-	-	-	-	蔗糖二氯化物	1	馬來酸	3	340	-
304	0.01	-	-	-	-	蔗糖二氯化物	1	馬來酸	3	363	-
305	0.01	-	-	-	-	蔗糖二氯化物	1	馬來酸	3	393	-
306	0.005	-	-	-	-	蔗糖二氯化物	1	馬來酸	3	378	-
307	0.01	-	-	-	-	蔗糖二氯化物	1	馬來酸	3	354	-
308	0.005	-	-	-	-	蔗糖二氯化物	1	馬來酸	3	310	-
309	0.01	-	-	-	-	蔗糖二氯化物	1	馬來酸	3	315	-
310	0.005	-	-	-	-	蔗糖二氯化物	1	馬來酸	3	310	-
311	0.01	-	-	-	-	蔗糖二氯化物	1	馬來酸	3	305	-
312	-	月桂基二甲基胺基之蔗糖	0.005	月桂基二甲基胺基之蔗糖	1	蔗糖二氯化物	1	馬來酸	3	317	-
313	-	月桂基二甲基胺基之蔗糖	0.01	月桂基二甲基胺基之蔗糖	1	蔗糖二氯化物	1	馬來酸	3	284	-
314	-	月桂基二甲基胺基之蔗糖	0.1	月桂基二甲基胺基之蔗糖	1	蔗糖二氯化物	1	馬來酸	3	279	-
315	-	月桂基胺基二丙醇蔗糖	0.005	月桂基胺基二丙醇蔗糖	1	蔗糖二氯化物	1	馬來酸	3	319	-
316	-	月桂基胺基二丙醇蔗糖	0.1	月桂基胺基二丙醇蔗糖	1	蔗糖二氯化物	1	馬來酸	3	301	-
317	-	月桂基-N-羧基-N-丙基-N-丙基之蔗糖	0.005	月桂基-N-羧基-N-丙基-N-丙基之蔗糖	1	蔗糖二氯化物	1	馬來酸	3	310	-
318	-	2-月桂基-N-羧基-N-丙基-N-丙基之蔗糖	0.01	2-月桂基-N-羧基-N-丙基-N-丙基之蔗糖	1	蔗糖二氯化物	1	馬來酸	3	342	-
319	-	2-月桂基-N-羧基-N-丙基-N-丙基之蔗糖	0.1	2-月桂基-N-羧基-N-丙基-N-丙基之蔗糖	1	蔗糖二氯化物	1	馬來酸	3	271	-
320	-	2-月桂基-N-羧基-N-丙基-N-丙基之蔗糖	0.01	2-月桂基-N-羧基-N-丙基-N-丙基之蔗糖	1	蔗糖二氯化物	1	馬來酸	3	289	-
321	-	十二烷基羧基蔗糖	0.01	十二烷基羧基蔗糖	1	蔗糖二氯化物	1	馬來酸	3	303	-
322	-	辛基羧基蔗糖	0.01	辛基羧基蔗糖	1	蔗糖二氯化物	1	馬來酸	3	323	-

[0157]

【表8】

序號	(A) 成分		(B) 成分		組成		pH	評估結果		RC/(RA+RB)值	
	添加量(質量%)	名稱	添加量(質量%)	名稱	添加量(質量%)	名稱		氣密移動距離(0.01/cm)	試驗結果		
301	0.005	噁唑嗪	0.1	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	405	○	320	1.4
302	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	130	○	341	1.2
303	0.005	噁唑嗪	0.005	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	285	○	345	4.3
304	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	375	○	306	2.3
305	0.005	噁唑嗪	0.005	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	230	○	332	3.3
306	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	445	○	305	2.7
307	0.005	噁唑嗪	0.005	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	105	○	330	2.9
308	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	145	○	323	1.3
309	0.005	噁唑嗪	0.005	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	1055	○	280	1.2
310	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	761	○	289	4.4
311	0.005	噁唑嗪	0.005	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	250	○	291	1.7
312	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	383	○	295	1.7
313	0.005	噁唑嗪	0.005	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	255	○	320	1.6
314	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	400	○	317	1.8
315	0.005	噁唑嗪	0.005	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	130	○	353	1.1
316	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	309	○	305	1.8
317	0.005	噁唑嗪	0.005	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	1400	○	297	1.4
318	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	778	○	299	3.2
319	0.005	噁唑嗪	0.005	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	410	○	342	2.3
320	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	427	○	285	1.4
321	0.005	噁唑嗪	0.005	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	290	○	348	1.6
322	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	399	○	287	1.3
323	0.005	噁唑嗪	0.005	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	200	○	316	1.3
324	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	265	○	300	1.1
325	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	67	△	334	0.6
326	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	5	△	323	0.8
327	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	5	△	301	0.8
328	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	2	△	289	1
329	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	51	△	357	0.5
330	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	1	△	354	0.5
331	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	1	△	368	0.5
332	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	50	△	337	0.9
333	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	46	△	317	0.8
334	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	1	△	309	0.5
335	0.01	噁唑嗪	0.01	蔗糖二-甲蔗糖基-乙糖甜菜鹼	1	噁唑嗪	3	1	△	343	0.5

[0158]

【表9】

No.	(A)成分	添加量(質量%)	(B)成分		組成		添加量(質量%)	pH調整劑	pH	腐蝕性試驗結果	耐摩速度 (A/min)	RC/(RA+RB)值
			添加量(質量%)	研摩粒	添加量(質量%)	氯化劑						
335	精液酸	0.005	-	-	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	馬來酸	3	x	421	-
336	精液酸	0.005	-	-	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	馬來酸	3	x	470	-
337	精液酸	0.005	-	-	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	馬來酸	1	x	301	-
338	精液酸	0.005	-	-	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	馬來酸	2	x	318	-
339	精液酸	0.005	-	-	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	馬來酸	4	△	320	-
340	精液酸	0.005	-	-	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	磷酸	3	x	352	-
341	精液酸	0.005	-	-	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	磷酸	3	x	356	-
342	精液酸	0.01	-	-	蔗糖二氯化物	2	過氧化氫	馬來酸	3	x	409	-
343	精液酸	0.01	-	-	蔗糖二氯化物	3	過氧化氫	馬來酸	3	x	440	-
344	精液酸	0.01	-	-	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	馬來酸	1	x	290	-
345	精液酸	0.01	-	-	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	馬來酸	2	x	298	-
346	精液酸	0.01	-	-	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	馬來酸	4	△	313	-
347	精液酸	0.01	-	-	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	磷酸	3	△	334	-
348	精液酸	0.01	-	-	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	磷酸	3	△	349	-
349	-	-	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.005	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	馬來酸	3	△	420	-
350	-	-	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.005	蔗糖二氯化物	2	過氧化氫	馬來酸	3	△	458	-
351	-	-	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.005	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	馬來酸	1	△	189	-
352	-	-	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.005	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	馬來酸	2	△	309	-
353	-	-	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.005	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	馬來酸	4	△	340	-
354	-	-	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.005	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	磷酸	3	△	325	-
355	-	-	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.005	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	磷酸	3	△	353	-
356	-	-	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.01	蔗糖二氯化物	2	過氧化氫	馬來酸	3	△	389	-
357	-	-	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.01	蔗糖二氯化物	3	過氧化氫	馬來酸	3	△	396	-
358	-	-	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.01	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	馬來酸	1	△	226	-
359	-	-	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.01	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	馬來酸	2	△	289	-
360	-	-	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.01	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	馬來酸	3	△	291	-
361	-	-	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.01	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	磷酸	3	△	320	-
362	-	-	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.01	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	磷酸	3	△	329	-
325	精液酸	0.005	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.005	蔗糖二氯化物	2	過氧化氫	馬來酸	3	△	290	4.7
326	精液酸	0.005	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.005	蔗糖二氯化物	3	過氧化氫	馬來酸	3	△	353	6.7
327	精液酸	0.005	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.005	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	馬來酸	1	△	421	6.7
328	精液酸	0.005	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.005	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	馬來酸	1	△	189	3.9
329	精液酸	0.005	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.005	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	馬來酸	2	△	230	3.9
330	精液酸	0.005	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.005	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	馬來酸	4	△	278	3.2
331	精液酸	0.005	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.005	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	磷酸	3	△	321	2.8
332	精液酸	0.01	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.01	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	磷酸	3	△	346	3.6
333	精液酸	0.01	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.01	蔗糖二氯化物	2	過氧化氫	馬來酸	3	△	339	3.8
334	精液酸	0.01	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.01	蔗糖二氯化物	3	過氧化氫	馬來酸	3	△	354	4.7
335	精液酸	0.01	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.01	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	馬來酸	1	△	189	2.9
336	精液酸	0.01	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.01	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	馬來酸	2	△	212	2.6
337	精液酸	0.01	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.01	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	馬來酸	4	△	289	2.4
338	精液酸	0.01	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.01	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	磷酸	3	△	301	2.7
338	精液酸	0.01	月桂基二甲基胺基乙脞甜菜鹼	0.01	蔗糖二氯化物	1	過氧化氫	磷酸	3	△	333	2.7

[0159] 由比較例 302-322 及 335-362 可知，單獨使用 (A)成分或(B)成分所配製之化學機械研磨用組成物中，除了比較例 313-320、358-362 之外，無法進行良好的腐蝕抑制。此可認為係因電荷移動電阻值為  $100\text{k}\Omega/\text{cm}^2$  以下，氧化速度快之故。又，於比較例 323-334，亦無法進行良好的腐蝕抑制。此可認為係由於電荷移動電阻之關係式  $RC/(RA+RB)$  為 1 以下，故 (A)成分與 (B)成分之間，協同效果未發生作用之故。

[0160] 再者，單獨使用月桂基二甲基胺基乙酸甜菜鹼作為 (B)成分時，於添加量 0.01 質量%以上，且氧化劑之量為 1 質量%時，可進行良好的腐蝕抑制，但推測添加量未達 0.01 質量%或依氧化劑濃度之增加，其效果會減弱。

[0161] 相對於此，實施例 301-324 中，均可進行良好的腐蝕抑制。此可認為係因電荷移動電阻之關係式  $RC/(RA+RB)$  均為高於 1，(A)成分與 (B)成分之間，協同效果產生作用，而使電荷移動電阻值變得高於  $100\text{k}\Omega/\text{cm}^2$  之故。

[0162] 又，由表 9 可知，於實施例 325-338，亦均可進行良好的腐蝕抑制。此可認為係因與添加劑之添加量、氧化劑之添加量、pH 調整劑之種類、及 pH 值無關地，電荷移動電阻之關係式  $RC/(RA+RB)$  高於 1，因 (A)成分與 (B)成分之間，協同效果產生作用，而使電荷移動電阻值變得高於  $100\text{k}\Omega/\text{cm}^2$  之故。如此地，與電荷移動電阻之關

係式  $RC/(RA+RB)$  高於 1 時，與添加劑之添加量、氧化劑之添加量、pH 調整劑之種類、及 pH 值無關地，顯示會表現良好的鎢腐蝕抑制能力。特別地，如比較例 356、357 所示，單獨使用月桂基二甲基胺基乙酸甜菜鹼時，相對於氧化劑之增量，結果雖然腐蝕抑制效果減低，但如實施例 325、326、332、333 所示，藉由與(A)成分之精胺酸合併使用，顯示即使氧化劑增量亦可進行腐蝕抑制。

[0163]

### 3.4.洗淨用組成物之例子

#### 3.4.1.洗淨用組成物之配製

##### <比較例 401>

於聚乙烯製容器中投入表 10 記載之成分，以全部構成成分成為 100 質量%的方式添加離子交換水、及作為 pH 調整劑之馬來酸，將 pH 調整為 3，攪拌 15 分鐘，藉以得到比較例 401 之洗淨用組成物。

[0164]

##### <比較例 402-419>

基於比較例 401，配製含有表 10 記載之(A)成分或(B)成分的洗淨用組成物，作為比較例 402-419。

[0165]

##### <比較例 420-440>

基於比較例 401，配製含有表 11 記載之(A)成分、(B)成分的洗淨用組成物，作為比較例 420-440。

[0166]

## &lt;實施例 401-425&gt;

基於比較例 401，配置含有表 12 記載之(A)成分、(B)成分的洗淨用組成物，作為實施例 401-425。

[0167]

## &lt;比較例 441-454、實施例 426-435&gt;

接著，如表 13 記載之組成，基於實施例 410、412、419，變更(A)成分及(B)成分之添加量、pH 調整劑之種類、及 pH 值，配製各種洗淨用組成物，作為比較例 441-454 及實施例 426-435。

[0168]

## 3.4.2.評估方法

## 3.4.2.1.電荷移動電阻之評估

除了使用所得之洗淨劑組成物於 45℃ 進行評估以外，係與上述 3.1.2.1.同樣地評估電荷移動電阻。

[0169]

## 3.4.2.2.腐蝕觀察之評估

除了使用所得之洗淨劑組成物於 45℃ 進行評估以外，係與上述 3.1.2.2 同樣地觀察腐蝕。腐蝕之評估基準係如下所示。

○：與浸漬前比較，未觀察到腐蝕所致之表面形狀變化時，判斷為特別良好的結果。

△：與浸漬前比較，混有腐蝕的部位與未腐蝕的部位時，判斷為良好的結果。

×：與浸漬前比較，整面腐蝕時，判斷為不良的結



果。

[0170]

#### 3.4.2.3. 缺陷評估

預先準備使用比較例 119 之化學機械研磨用組成物以上述 3.1.2.3 之方法進行過化學機械研磨處理的 3cm x 3cm 尺寸之鎢切割晶圓。使用 Bluker Corpoation 製之掃描型原子力顯微鏡 (AFM) Dimension FastScan，對該切割晶圓以框尺寸 10 $\mu$ m 觀察 5 個部位，僅將可確認為 5 個部位之算術平均粗度的平均值為 0.1 nm 以下之平坦表面的鎢切割晶圓使用於缺陷評估。將該切割晶圓與上述 3.4.2.2 同樣地於洗淨劑組成物中浸漬處理，使用 AFM 以框尺寸 10 $\mu$ m 觀察 5 個部位。對於所得到之 5 枚影像，使用影像解析軟體，以具備 2.0nm 以上之高度的附著物之合計，作為缺陷數。評估基準係如下所示。

○：缺陷數未達 500 個，判斷為良好的結果。

×：缺陷數 500 個以上，判斷為不良的結果。

[0171]

#### 3.4.3. 評估結果

比較例 401-419 中得到之洗淨用組成物之組成、及評估結果係如下表 10 所示，比較例 420-440 中得到之洗淨用組成物之組成、及評估結果係如下表 11 所示，實施例 401-425 中得到之洗淨用組成物之組成、及評估結果係如下表 12 所示，比較例 441-454 及實施例 426-435 中得到之洗淨用組成物之組成、及評估結果係如下表 13 所示。

[0172]

【表 10】

	組成		添加量(質量%)	(B) 成分	添加量(質量%)	pH調整劑	pH	電荷移動電阻( $\mu\Omega/\text{cm}^2$ )	評估結果		RC/(RA+RB)值
	(A) 成分	(B) 成分							腐蝕觀察結果	缺陷數(個)	
401	-	-	-	-	-	馬來酸	3	100	x	x	-
402	哌嗪	-	0.01	-	-	馬來酸	3	120	x	x	-
403	N-(2-胺基乙基)哌嗪	-	0.01	-	-	馬來酸	3	890	$\Delta$	x	-
404	N,N'-雙(3-丙基胺基)哌嗪	-	0.01	-	-	馬來酸	3	3600	$\Delta$	x	-
405	組胺酸	-	0.01	-	-	馬來酸	3	410	$\Delta$	$\circ$	-
406	精胺酸	-	0.01	-	-	馬來酸	3	550	$\Delta$	x	-
407	天門冬胺酸	-	0.01	-	-	馬來酸	3	90	x	x	-
408	2-吡啶甲脞	-	0.01	-	-	馬來酸	3	210	x	x	-
409	噁嗪酸	-	0.01	-	-	馬來酸	3	90	x	x	-
410	噁嗪啶酸	-	0.01	-	-	馬來酸	3	80	x	x	-
411	-	月桂基胺基二丙醇甜菜鹼	-	-	0.01	馬來酸	3	3500	$\circ$	$\circ$	-
412	-	2-月桂基-N-羧基甲基-N-羧基乙基咪唑啉甜菜鹼	-	-	0.01	馬來酸	3	3430	$\circ$	x	-
413	-	月桂基二甲基胺基乙基甜菜鹼	-	-	0.01	馬來酸	3	6540	$\circ$	x	-
414	-	烯基琥珀二脞	-	-	0.01	馬來酸	3	100	x	x	-
415	-	十二烷基季價鎂鉀	-	-	0.01	馬來酸	3	110	x	$\circ$	-
416	-	月桂基四價鎂	-	-	0.01	馬來酸	3	110	x	$\circ$	-
417	-	辛基鎂四價鎂	-	-	0.01	馬來酸	3	120	x	x	-
418	-	2,4,7,9-四甲基-5-癸基-4,7-季乙二脞	-	-	0.01	馬來酸	3	130	x	x	-
419	-	聚丙噁酸(Polymer AC-101)	-	-	0.01	馬來酸	3	110	x	$\circ$	-



[0173]

【表 11】

	(A)成分		(B)成分		添加量(質量%)	pH調整劑	pH	評估結果			RC/(RA+RB)值
	添加量(質量%)	添加量(質量%)	電荷移動電阻(kΩ/cm <sup>2</sup> )	腐蝕觀察結果				缺陷數(個) 未達500個為○,其以下為×			
420	哌嗪	0.01	月桂基二甲基胺基乙酯甜菜鹼	0.01	馬來酸	3	420	x	x	0.1	
421	哌嗪	0.01	2,4,7,9-四甲基-5-癸基-4,7-寡乙二醇	0.01	馬來酸	3	120	x	x	0.5	
422	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.01	月桂基二甲基胺基乙酯甜菜鹼	0.01	馬來酸	3	590	x	x	0.1	
423	N-(2-胺基乙基)哌嗪	0.01	2,4,7,9-四甲基-5-癸基-4,7-寡乙二醇	0.01	馬來酸	3	380	x	x	0.4	
424	N,N'-雙(3-丙基胺基)哌嗪	0.01	月桂基二甲基胺基乙酯甜菜鹼	0.01	馬來酸	3	420	x	x	0.04	
425	N,N'-雙(3-丙基胺基)哌嗪	0.01	2,4,7,9-四甲基-5-癸基-4,7-寡乙二醇	0.01	馬來酸	3	300	x	x	0.1	
426	組胺酸	0.01	辛基磺酸酯	0.01	馬來酸	3	310	△	○	0.6	
427	組胺酸	0.01	聚丙烯酸(Jurymer AC-10L)	0.01	馬來酸	3	300	△	○	0.6	
428	精胺酸	0.01	辛基磺酸酯	0.01	馬來酸	3	450	△	x	0.7	
429	精胺酸	0.01	聚丙烯酸(Jurymer AC-10L)	0.01	馬來酸	3	430	△	○	0.7	
430	天門冬胺酸	0.01	十二烷基苯磺酸鈉	0.01	馬來酸	3	120	x	○	0.6	
431	天門冬胺酸	0.01	辛基磺酸酯	0.01	馬來酸	3	120	x	x	0.6	
432	天門冬胺酸	0.01	聚丙烯酸(Jurymer AC-10L)	0.01	馬來酸	3	90	x	○	0.5	
433	2-吡啶甲醇	0.01	月桂基二甲基胺基乙酯甜菜鹼	0.01	馬來酸	3	600	△	x	0.1	
434	2-吡啶甲醇	0.01	十二烷基苯磺酸鈉	0.01	馬來酸	3	220	x	x	0.7	
435	2-吡啶甲醇	0.01	辛基磺酸酯	0.01	馬來酸	3	230	x	x	0.7	
436	噁唑酸	0.01	十二烷基苯磺酸鈉	0.01	馬來酸	3	180	x	x	0.9	
437	噁唑酸	0.01	辛基磺酸酯	0.01	馬來酸	3	190	x	x	0.9	
438	噁嗪啶酸	0.01	月桂基二甲基胺基乙酯甜菜鹼	0.01	馬來酸	3	90	x	x	0.01	
439	噁嗪啶酸	0.01	十二烷基苯磺酸鈉	0.01	馬來酸	3	90	x	x	0.5	
440	噁嗪啶酸	0.01	辛基磺酸酯	0.01	馬來酸	3	80	x	x	0.4	

比較例

[0174]

【表 12】

編號	組成		添加量(質量%)	pH調整劑	pH	電荷移動電阻( $\mu\Omega/\text{cm}^2$ )	評估結果		RC/(RA+RB)值
	(A)成分	(B)成分					評估結果	缺陷數(個) 未達500個為○, 其以下為*	
401	噁唑	十二烷基季磷鎳鉀	0.01	馬來酸	3	13400	○	○	58
402	N-(2-胺基乙基)噁唑	烯基琥珀酸二鈣	0.01	馬來酸	3	32100	○	○	32
403	N-(2-胺基乙基)噁唑	十二烷基季磷鎳鉀	0.01	馬來酸	3	25800	○	○	26
404	N-(2-胺基乙基)噁唑	辛基磷鎳鎘	0.01	馬來酸	3	49000	○	○	49
405	N-(2-胺基乙基)噁唑	羧丙磷鎳(Jurymer AC-10L)	0.01	馬來酸	3	7000	○	○	7
406	N,N'-雙(3-丙基胺基)噁唑	烯基琥珀酸二鈣	0.01	馬來酸	3	10900	○	○	3
407	N,N'-雙(3-丙基胺基)噁唑	十二烷基季磷鎳鉀	0.01	馬來酸	3	40300	○	○	11
408	N,N'-雙(3-丙基胺基)噁唑	辛基磷鎳鎘	0.01	馬來酸	3	30700	○	○	8
409	N,N'-雙(3-丙基胺基)噁唑	羧丙磷鎳(Jurymer AC-10L)	0.01	馬來酸	3	20000	○	○	5
410	組胺酸	十二烷基季磷鎳鉀	0.01	馬來酸	3	23600	○	○	45
411	精胺酸	十二烷基季磷鎳鉀	0.01	馬來酸	3	20500	○	○	31
412	組胺酸	月桂基季磷鎳鎘	0.01	馬來酸	3	21000	○	○	40
413	精胺酸	月桂基季磷鎳鎘	0.01	馬來酸	3	23900	○	○	36
414	噁唑鎘	月桂基二甲基胺基乙基甜菜鹼	0.01	馬來酸	3	8050	○	○	1.2
415	組胺酸	月桂基二甲基胺基乙基甜菜鹼	0.01	馬來酸	3	8000	○	○	1.2
416	精胺酸	月桂基二甲基胺基乙基甜菜鹼	0.01	馬來酸	3	8590	○	○	1.2
417	天門冬胺酸	月桂基二甲基胺基乙基甜菜鹼	0.01	馬來酸	3	11200	○	○	1.7
418	噁唑鎘	月桂基胺基二丙醇甜菜鹼	0.01	馬來酸	3	7700	○	○	2.1
419	精胺酸	月桂基胺基二丙醇甜菜鹼	0.01	馬來酸	3	8400	○	○	2.1
420	精胺酸	月桂基胺基二丙醇甜菜鹼	0.01	馬來酸	3	21200	○	○	5.2
421	天門冬胺酸	月桂基胺基二丙醇甜菜鹼	0.01	馬來酸	3	20500	○	○	5.7
422	噁唑鎘	2-月桂基-N-羧基甲基-N-羧基乙基噁唑鎘甜菜鹼	0.01	馬來酸	3	19800	○	○	5.6
423	組胺酸	2-月桂基-N-羧基甲基-N-羧基乙基噁唑鎘甜菜鹼	0.01	馬來酸	3	12000	○	○	3.1
424	精胺酸	2-月桂基-N-羧基甲基-N-羧基乙基噁唑鎘甜菜鹼	0.01	馬來酸	3	20000	○	○	5.0
425	天門冬胺酸	2-月桂基-N-羧基甲基-N-羧基乙基噁唑鎘甜菜鹼	0.01	馬來酸	3	23700	○	○	6.7

實施例

[0175]

【表 13】	組成				評估結果			RC/(RA+RB)值		
	(A)成分	添加量(質量%)	(B)成分	添加量(質量%)	pH調整劑	pH	電荷移動電阻( $k\Omega/cm^2$ )		腐蝕觀察結果	缺陷數(個) 未達500個為○, 其以下為*
比較例	組胺酸	0.002	-	-	馬來酸	3	180	△	x	-
	組胺酸	0.05	-	-	馬來酸	3	550	△	○	-
	組胺酸	0.01	-	-	馬來酸	5	85	x	○	-
	組胺酸	0.01	-	-	馬來酸	2.2	230	x	x	-
	組胺酸	0.01	-	-	磷酸	3	420	△	○	-
	組胺酸	0.01	-	-	硝酸	3	410	△	○	-
	-	-	-	0.002	馬來酸	3	100	x	x	-
	-	-	-	0.02	馬來酸	3	95	x	x	-
	-	-	-	0.002	馬來酸	3	100	x	x	-
	-	-	-	0.002	馬來酸	3	950	△	x	-
	-	-	-	0.01	馬來酸	5	28	x	x	-
	-	-	-	0.01	馬來酸	2.2	50	x	x	-
	-	-	-	0.01	磷酸	3	100	x	x	-
	-	-	-	0.01	硝酸	3	60	x	x	-
實施例	組胺酸	0.002	-	-	馬來酸	3	2240	○	○	8
	組胺酸	0.002	-	-	馬來酸	3	3200	○	○	12
	組胺酸	0.05	-	-	馬來酸	3	12900	○	○	20
	組胺酸	0.05	-	-	馬來酸	3	43400	○	○	67
	組胺酸	0.002	-	-	馬來酸	3	1690	○	○	6
	組胺酸	0.002	-	-	馬來酸	3	2300	○	○	2
	組胺酸	0.01	-	-	馬來酸	5	1120	○	○	10
	組胺酸	0.01	-	-	馬來酸	2.2	10800	○	○	39
	組胺酸	0.01	-	-	磷酸	3	18900	○	○	36
	組胺酸	0.01	-	-	硝酸	3	20100	○	○	43

[0176] 由比較例 401-419 可知，使用單獨使用(A)成分或(B)成分所配製之組成物的鎢腐蝕評估結果，除了比較例 404 及 411-413 以外，均無法進行良好的腐蝕抑制。此可認為係因鎢之電荷移動電阻值為  $1000\text{k}\Omega/\text{cm}^2$  以下，氧化速度快之故。

[0177] 又，由比較例 420-440、比較例 441-454 可知，使用含有(A)成分與(B)成分兩者之組成物時，亦均無法進行良好的腐蝕抑制。此可認為係因請求項 1 中規定之電荷移動電阻的關係式  $RC/(RA+RB)$  為 1 以下，(A)成分與(B)成分之間，協同效果未發生作用之故。

[0178] 相對於此，由實施例 401-425 可知，含有(A)成分與(B)成分兩者時，均可進行良好的腐蝕抑制。此可認為係因請求項 1 中規定之電荷移動電阻的關係式  $RC/(RA+RB)$  為 1 以上之故。如此地，由實施例 401-425 可知，藉由於(A)成分與(B)成分之間，協同效果產生作用，電荷移動電阻值成為  $1000\text{k}\Omega/\text{cm}^2$  以上，藉此，顯示可進行鎢腐蝕抑制。

[0179] 又，於實施例 426-435，亦均可進行良好的腐蝕抑制。此可認為係因請求項 1 中規定之使用電荷移動電阻  $RA$ 、 $RB$ 、 $RC$  的關係式  $RC/(RA+RB)$  成為 1 以上，(A)成分與(B)成分之間，協同效果產生作用，藉此，電荷移動電阻值成為  $1000\text{k}\Omega/\text{cm}^2$  以上之故。如此地，實施例 426-435 中，與(A)成分、(B)成分之濃度、pH、pH 調整劑之種類無關地，顯示會表現良好的鎢腐蝕

抑制能力。

[0180] 本發明並非限定於上述實施形態者，能夠進行各種變化。本發明係包含與實施形態中說明之構成實質上相同的構成(例如功能、方法及結果相同之構成、或目的及效果相同之構成)。又，本發明係包含將上述實施形態中說明的構成之非本質的部分置換為其他構成而得的構成。進一步地，本發明亦包含與上述實施形態中說明之構成發揮相同之作用效果的構成或可達成相同目的之構成。進一步地，本發明亦包含對上述實施形態中說明之構成附加了公知技術而得的構成。

#### 【符號說明】

[0181]

10：矽基板

12：矽氧化膜

14：鎢膜

20：配線用凹部

42：漿料供給噴嘴

44：漿料(化學機械研磨用處理組成物)

46：研磨布

48：轉盤

50：半導體基板

52：承載頭

54：水供給噴嘴

56：修整器

100：被處理體

200：化學機械研磨裝置



## 申請專利範圍

1. 一種化學機械研磨用處理組成物，其係用以處理設置有含金屬之配線層的被處理體之化學機械研磨用處理組成物，其含有

(A)含氮之化合物、

(B)選自由界面活性劑及聚丙烯酸所成之群的至少 1 種化合物、與

(D)pH 調整劑、

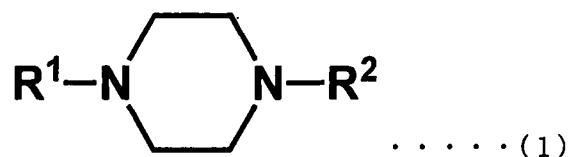
以使用前述金屬為電極之交流阻抗測定而得到之電極電荷移動電阻值(於切割為  $1 \times 3 \text{ cm}$  之金屬晶圓的中央部  $1 \times 1 \text{ cm}$  之部位貼上絕緣膠帶，於其上部  $1 \times 1 \text{ cm}$  之露出區域安裝電極夾，連接於被控制了交流電壓的測定裝置，將下部  $1 \times 1 \text{ cm}$  之露出區域浸漬於水溶液 5 分鐘，由高頻率至低頻率施加振幅  $5 \text{ mV}$ 、頻率  $1500\text{-}0.5 \text{ Hz}$  之交流電壓，得到電阻值之實部與虛部之值，將藉由取虛部為縱軸、實部為橫軸而得到之半圓狀的圖以交流阻抗解析軟體解析而得到之值 ( $\Omega/\text{cm}^2$ )) 中，

將含有前述(A)成分與前述(D)pH 調整劑之水溶液中的電極電荷移動電阻值(RA)、與含有前述(B)成分與前述(D)pH 調整劑之水溶液中的電極電荷移動電阻值(RB)相加而得之值(RA+RB)，與含有前述(A)成分、前述(B)成分與前述(D)pH 調整劑之水溶液中的電極電荷移動電阻值(RC)的關係，成為  $RC/(RA+RB) > 1$ 。

2. 如請求項 1 之化學機械研磨用處理組成物，其中前

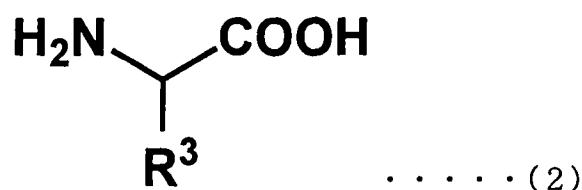
述(A)含氮之化合物，為選自由下述通式(1)~(3)表示之化合物所成之群的至少 1 種，

[化 1]



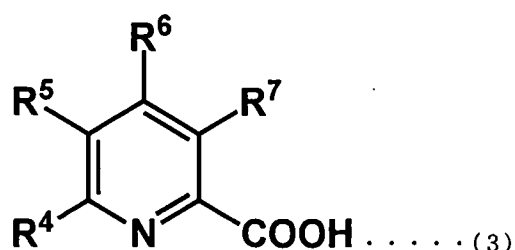
(上述通式(1)中， $\text{R}^1$  與  $\text{R}^2$  係各自獨立地表示由氫原子、或碳數 1~10 之有機基中選出之官能基)；

[化 2]



(上述通式(2)中， $\text{R}^3$  表示選自由氫原子、含氮原子之碳數 2~10 之有機基及碳數 1~10 之羧基所成之群的任一官能基)；

[化 3]



(上述通式(3)中， $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$  當中的一者以上為碳數 1~3 之羧基，其以外表示氫原子)。

3.如請求項 2 之化學機械研磨用處理組成物，其中前述(A)為前述通式(1)表示之化合物，

前述(B)為陰離子性界面活性劑或聚丙烯酸。

4.如請求項 3 之化學機械研磨用處理組成物，其中前

述陰離子性界面活性劑，為選自由十二烷基苯磺酸鉀、烯基琥珀酸二鉀及辛基磷酸酯所成之群的至少 1 種。

5.如請求項 2 之化學機械研磨用處理組成物，其中前述(A)，為前述通式(2)表示之化合物當中， $R^3$  為含氮原子之碳數 2~10 之有機基的化合物，

前述(B)為具有磺基之界面活性劑。

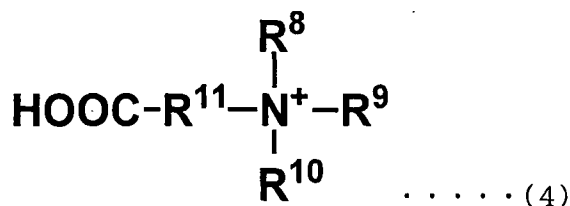
6.如請求項 5 之化學機械研磨用處理組成物，其中前述具有磺基之界面活性劑，為烷基苯磺酸或其鹽。

7.如請求項 2 之化學機械研磨用處理組成物，其中前述(A)，為前述通式(2)表示之化合物、或前述通式(3)表示之化合物，

前述(B)為具有羧基之甜菜鹼系界面活性劑。

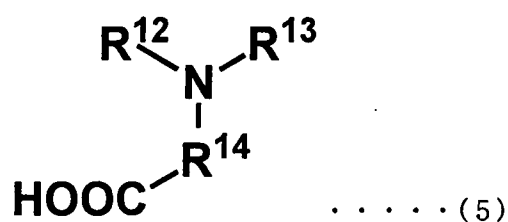
8.如請求項 7 之化學機械研磨用處理組成物，其中前述具有羧基之甜菜鹼系界面活性劑為選自由下述通式(4)、(5)及(6)表示之化合物所成之群的至少 1 種，

[化 4]



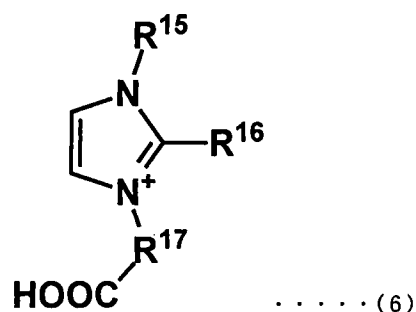
(上述通式(4)中， $R^8 \sim R^{10}$  係分別獨立地表示選自由碳數 1~15 之烴基所成之群的任一官能基， $R^{11}$  表示碳數 1~5 之烴基)；

[化 5]



(上述通式(5)中， $\text{R}^{12}$  與  $\text{R}^{13}$  係分別獨立地表示選自由氫原子、碳數 5~20 之烴基、具有醯胺基之碳數 5~20 之有機基、具有胺基之碳數 5~20 之有機基、具有醯亞胺基之碳數 5~20 之有機基、具有羧基之碳數 1~10 之有機基、具有羥基之碳數 1~10 之有機基所成之群的任一官能基， $\text{R}^{14}$  表示碳數 1~5 之烴基)；

[化 6]



(上述通式(6)中， $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$  係分別獨立地表示選自由碳數 1~20 之烴基、具有羥基之碳數 1~10 之有機基所成之群的任一官能基， $\text{R}^{17}$  表示碳數 1~5 之烴基)。

9.如請求項 8 之化學機械研磨用處理組成物，其中前述(A)為選自由喹啉酸、組胺酸、精胺酸及天門冬胺酸所成之群的至少 1 種，

前述(B)為選自由月桂基二甲基胺基乙酸甜菜鹼、月桂基胺基二丙酸甜菜鹼及 2-月桂基-N-羧基甲基-N-羥基乙基咪唑甜菜鹼所成之群的至少 1 種。

10.如請求項 1 至請求項 9 中任一項之化學機械研磨用處理組成物，其中前述電極電荷移動電阻值(RC)高於 $100\text{k}\Omega/\text{cm}^2$ 。

11.如請求項 1 至請求項 10 中任一項之化學機械研磨用處理組成物，其中前述金屬為鎢。

12.如請求項 1 至請求項 11 中任一項之化學機械研磨用處理組成物，其中進一步含有(C)氧化劑。

13.如請求項 12 之化學機械研磨用處理組成物，其中前述(C)氧化劑為過氧化氫或過硫酸銨。

14.如請求項 1 至請求項 11 中任一項之化學機械研磨用處理組成物，其中前述化學機械研磨用處理組成物，為用以洗淨前述被處理體之洗淨用組成物。

15.如請求項 1 至請求項 13 中任一項之化學機械研磨用處理組成物，其中進一步含有(E)研磨粒。

16.如請求項 15 之化學機械研磨用處理組成物，其中前述化學機械研磨用處理組成物，為用以研磨前述被處理體之化學機械研磨用組成物。

17.一種化學機械研磨方法，其係使用如請求項 16 之化學機械研磨用處理組成物，來研磨前述被處理體。

18.一種洗淨方法，其係使用如請求項 14 之化學機械研磨用處理組成物，來洗淨前述被處理體。

19.一種化學機械研磨用處理組成物，其係用以處理設置有含金屬之配線層的被處理體之化學機械研磨用處理組成物，其含有

(A)含氮之化合物、

(B)選自由界面活性劑及聚丙烯酸所成之群的至少 1  
種化合物、與

(D)pH 調整劑。

# 圖式

圖 1

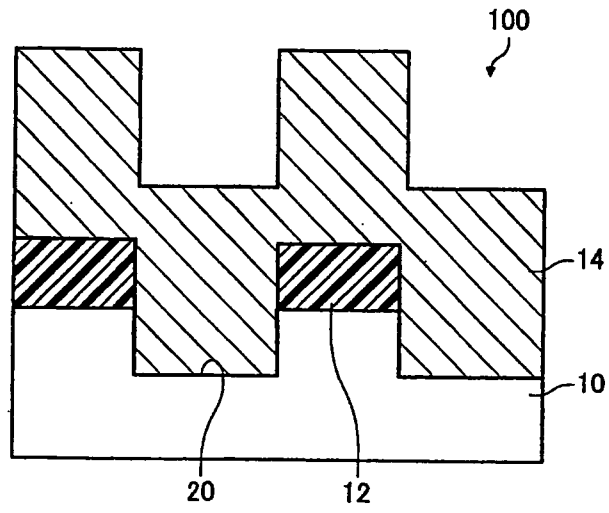


圖 2

