

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19)

RU

(11)

2 636 511

⁽¹³⁾ **C2**

(51) МПК

C09G 1/02 (2006.01)

C09G 1/04 (2006.01)

C09K 3/14 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015103812, 27.06.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.06.2013

Дата регистрации:
23.11.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
06.07.2012 ЕР 12175333.9

(43) Дата публикации заявки: 27.08.2016 Бюл. № 24

(45) Опубликовано: 23.11.2017 Бюл. № 33

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 06.02.2015

(86) Заявка РСТ:
IB 2013/055273 (27.06.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2014/006546 (09.01.2014)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

РАЙХАРДТ Роберт (DE),
ЛИ Южюо (),
ЛАУТЕР Михаэль (DE)

(73) Патентообладатель(и):
БАСФ СЕ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: EP 2444996 A1, 25.04.2012. WO
2011005456 A2, 13.01.2011. WO 2004033574
A1, 22.04.2004. WO 2012030752 A2, 08.03.2012.
US 2009032765 A1, 05.02.2009. RU 2006134685
A1, 10.04.2008.

R U
2 6 3 6 5 1 1
C 2

**(54) КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ (СМР), СОДЕРЖАЩАЯ
НЕИОННОЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО И АРОМАТИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ,
СОДЕРЖАЩЕЕ ПО МЕНЬШЕЙ МЕРЕ ОДНУ КИСЛОТНУЮ ГРУППУ**

(57) Реферат:

Изобретение по существу относится к композиции для химико-механической полировки (СМР). Композиция содержит: (А) неорганические частицы, органические частицы, или их смесь, или их композит, где частицы находятся в форме кокона, (В) амфи菲尔ное неионное поверхностно-активное вещество полиоксиэтилен-полиоксипропилен алкиловый простой эфир как смесь молекул, содержащую, в среднем, алкильную группу, имеющую от 10 до 16 атомов углерода, от 5 до 20 оксиэтиленовых мономерных звеньев (b21) и от 2 до 8 оксипропиленовых

мономерных звеньев (b22) в случайному распределении, (С) ароматическое соединение, содержащее на ароматическое кольцо по меньшей мере одну кислотную группу (Y) и по меньшей мере одну другую функциональную группу (Z), которая отлична от кислотной группы (Y), и (М) водную среду. Также заявлены способ получения полупроводниковых устройств, включающий химико-механическую полировку подложки в присутствии СМР композиции, и применение СМР композиции в полупроводниковой промышленности. 3 н. и 9 з.п. ф-лы, 4 ил., 3 табл.



(19)

RU

(11)

2 636 511⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.

C09G 1/02 (2006.01)*C09G 1/04* (2006.01)*C09K 3/14* (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2015103812, 27.06.2013

(24) Effective date for property rights:
27.06.2013Registration date:
23.11.2017

Priority:

(30) Convention priority:
06.07.2012 EP 12175333.9

(43) Application published: 27.08.2016 Bull. № 24

(45) Date of publication: 23.11.2017 Bull. № 33

(85) Commencement of national phase: 06.02.2015

(86) PCT application:
IB 2013/055273 (27.06.2013)(87) PCT publication:
WO 2014/006546 (09.01.2014)Mail address:
105064, Moskva, a/ya 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapelnikov i partnery"

(72) Inventor(s):

RAJKHARDT Robert (DE),
LI Yuzhuo (),
LAUTER Mikhael (DE)

(73) Proprietor(s):

BASF SE (DE)

R U
2 6 3 6 5 1 1
C 2
1 1 1 1 1 1 1
C 2**(54) COMPOSITION FOR CHEMICAL-MECHANICAL POLISHING (CMP), CONTAINING NON-IONIC SURFACTANT AND AROMATIC COMPOUND CONTAINING ACID GROUP**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention essentially relates to the composition for chemical-mechanical polishing (CMP). The composition comprises: (A) inorganic particles, organic particles, or a mixture thereof, or a composite thereof, where the particles are in cocoon form, (B) an amphiphilic non-ionic surfactant polyoxyethylene-polyoxypropylene alkyl ether as a mixture of molecules containing, on average, an alkyl group having from 10 to 16 carbon atoms, from 5 to 20 oxyethylene monomer units (b21) and from 2 to 8 oxypropylene monomer

units (b22) in a random distribution, (C) an aromatic compound containing on the aromatic ring, at least, one acid group (Y) and, at least, one other functional group (Z), which is different from the acid group (Y), and (M) an aqueous medium. The method for producing semiconductor devices, including chemico-mechanical polishing of a substrate in the presence of a CMP composition, and the use of a CMP composition in a semiconductor industry are also disclosed.

EFFECT: improving the compound properties.

12 cl, 4 dwg, 3 tbl

Область изобретения

Настоящее изобретение по существу относится к СМР композиции для химико-механической полировки (далее применяется аббревиатура СМР), содержащей неионное поверхнностно-активное вещество и ароматическое соединение, содержащее по меньшей мере одну кислотную группу.

Уровень техники

В полупроводниковой промышленности химико-механическая полировка представляет собой хорошо известную методику, применяемую при производстве современных фотонных, микроэлектромеханических и микроэлектронных материалов и устройств, таких как полупроводниковые пластины.

В ходе получения материалов и устройств, применяемых в полупроводниковой промышленности, СМР применяется для выравнивания металлических и/или оксидных поверхностей. В СМР применяется взаимодействие химического и механического действия для достижения планарности поверхностей, подлежащих полировке.

Химическое действие обеспечивается химической композицией, также упоминаемой как СМР композиция или СМР суспензия. Механическое действие, как правило, осуществляется посредством полировальника, который, как правило, прижимается к поверхности, подлежащей полировке, и устанавливается на подвижной платформе. Движение плиты, как правило, является линейным, вращательным или орбитальным.

На стадии типичного способа СМР вращающийся держатель пластин приводит пластину, подлежащую полировке, в контакт с полировальником. СМР композиция, как правило, наносится между пластиной, подлежащей полировке, и полировальником.

СМР композиции, содержащие поверхнностно-активное вещество и ароматическое соединение, содержащее по меньшей мере одну кислотную группу, хорошо известны из уровня техники и описаны в нем, например, в следующих ссылочных источниках.

В US 2009/032765 A1 раскрывается водная суспензия, полезная для химико-механической полировки полупроводниковой подложки, имеющей медные соединительные провода, содержащая в процентах по массе: от 0 до 25 окисляющего агента, от 0.1 до 30 абразивных частиц, от 0.001 до 5 бензолкарбоновой кислоты, от 0.00002 до 5 многокомпонентного поверхнностно-активного вещества, причем многокомпонентное поверхнностно-активное вещество имеет гидрофобный хвост, неионную гидрофильтрующую часть и анионную гидрофильтрующую часть, причем гидрофобный хвост имеет от 6 до 30 атомов углерода, и неионная гидрофильтрующая часть имеет от 10 до 300 атомов углерода, от 0.001 до 10 ингибитора для уменьшения статического

травления медных соединительных проводов, от 0 до 5 фосфорсодержащего соединения для увеличения интенсивности съема материала медных соединительных проводов, от 0 до 10 комплексообразующего агента, образующегося в ходе полировки, и воду до баланса. Примеры суспензий 1-7, имеющих pH, равное 8 или 9, и содержащих, среди прочего:

- 40 (a) бензол-1,2,4-трикарбоновую кислоту,
- (b) Disponil™ FES поверхнностно-активное вещество (сульфат поликликолевого простого эфира жирного спирта, Na-соль, т.е. анионное поверхнностно-активное вещество), произведенное Cognis Chemical Group в качестве поверхнностно-активного вещества,
- 45 (c) бензотриазол,
- (d) диоксид кремния в качестве абразива, и
- (e) перекись водорода в качестве окисляющего агента, также раскрыты.

В US 2009/311864 A1 раскрывается полирующая суспензия, применяемая при химико-механической полировке барьераного слоя и промежуточной диэлектрической пленки в полупроводниковой интегрирующей схеме, причем полирующая суспензия содержит: абразивное вещество; окислитель; антикоррозионное вещество; кислоту; поверхностно-активное вещество; и соединение включения, где полирующая суспензия имеет значение pH менее 5. Примеры EX 17 и EX, содержащие

- коллоидный диоксид кремния в качестве абразива,
- 1-[N,N-бис(гидроксиэтил)аминометил]бензотриазол (НЕАВТА),
- 2,5-фуран-дикарбоновую кислоту,
- алкилдифениловый простой эфир дисульфоновой кислоты в качестве анионного поверхностно-активного вещества,
- специфичный ди-четвертичный катион (A17 и A27),
- перекись водорода в качестве окислителя, и
- циклодекстрин в качестве соединения включения,

также раскрыты.

Задачи настоящего изобретения

Одной из задач настоящего изобретения является обеспечение СМР композиции и способа СМР, подходящих для химико-механической полировки подложек, применяемых в полупроводниковой промышленности, особенно подложек, содержащих

- (1) медь, и/или
- (2) тантал, нитрид тантала, титан, нитрид титана, рутений, кобальт или их сплавы, и показывающих улучшенную эффективность полировки, особенно
 - (i) высокий удельный съем материала (MRR) подложки, предпочтительно полируемой, например, нитрида тантала,
 - (ii) низкий удельный съем материала (MRR) подложки, предпочтительно не полируемой, например, меди и/или материала с низкой диэлектрической проницаемостью,
 - (iii) безопасность и уменьшение опасных побочных продуктов до минимума, или
 - (iv) комбинацию (i), (ii), (iii).

Кроме того, СМР композиция должна представлять собой стабильную композицию или дисперсию, где никакого разделения фаз не должно происходить. Более того, способ СМР должен быть легким в применении и состоять из настолько малого количества стадий, насколько возможно.

Поскольку барьерные слои и материалы с низкой диэлектрической проницаемостью

или материалы с ультранизкой диэлектрической проницаемостью присутствуют в применяемых полупроводниковых подложках, СМР композиция согласно настоящему изобретению должна предпочтительно удалять барьерные слои и поддерживать целостность материалов с низкой диэлектрической проницаемостью и материалов с ультранизкой диэлектрической проницаемостью, т.е. она должна иметь особенно

высокую селективность к барьерному слою по сравнению с материалами с низкой диэлектрической проницаемостью или материалами с ультранизкой диэлектрической проницаемостью в отношении MRR. В частности, поскольку слои меди, барьерные слои и материалы с низкой диэлектрической проницаемостью или материалы с ультранизкой диэлектрической проницаемостью присутствуют в подложке, подлежащей полировке,

СМР композиция согласно настоящему изобретению должна показывать, насколько возможно, комбинацию следующих свойств: (а) высокий MRR барьераного слоя, (б) низкий MRR слоя меди, (с) низкий MRR материалов с низкой диэлектрической проницаемостью или материалов с ультранизкой диэлектрической проницаемостью,

(d) высокая селективность к барьерному слою по сравнению со слоем меди в отношении MRR, (e) высокая селективность к барьерному слою по сравнению с материалами с низкой диэлектрической проницаемостью или материалами с ультранизкой диэлектрической проницаемостью в отношении MRR. Наиболее конкретно, поскольку 5 слои меди, слои tantalа или нитрида tantalа и материалы с низкой диэлектрической проницаемостью или материалы с ультранизкой диэлектрической проницаемостью присутствуют в подложке, подлежащей полировке, СМР композиция согласно настоящему изобретению должна показывать, насколько возможно, комбинацию 10 следующих свойств: (a') высокий MRR tantalа или нитрида tantalа, (b') низкий MRR слоя меди, (c') низкий MRR материалов с низкой диэлектрической проницаемостью или материалов с ультранизкой диэлектрической проницаемостью, (d') высокая 15 селективность к tantalу или нитриду tantalа по сравнению с медью в отношении MRR, и (e') высокая селективность к нитриду tantalа по сравнению с материалами с низкой диэлектрической проницаемостью или материалами с ультранизкой диэлектрической проницаемостью в отношении. Кроме того, СМР композиция согласно настоящему 20 изобретению должна показывать длительный срок службы, при сохранении высокого MRR барьерного слоя.

Сущность изобретения

Соответственно, была разработана композиция (Q) для химико-механической 20 полировки (СМР), которая содержит

- (A) неорганические частицы, органические частицы, или их смесь или композит, где частицы находятся в форме кокона,
- (B) неионное поверхностно-активное вещество,
- (C) ароматическое соединение, содержащее по меньшей мере одну кислотную группу 25 (Y), или его соль, и
- (M) водную среду.

Кроме того, был разработан способ получения полупроводникового устройства, включающий химико-механическую полировку подложки в присутствии СМР композиции (Q), который выполняет задачи настоящего изобретения.

Более того, было предложено применение СМР композиции (Q) для полировки подложек, которые применяются в полупроводниковой промышленности, которое выполняет задачи настоящего изобретения.

Предпочтительные варианты выполнения настоящего изобретения раскрываются в формуле изобретения и в описании изобретения. Очевидно, что комбинации 35 предпочтительных вариантов выполнения настоящего изобретения входят в объем настоящего изобретения.

Был разработан способ получения полупроводниковых устройств, включающий химико-механическую полировку подложки в присутствии СМР композиции (Q). Другой способ согласно настоящему изобретению представляет собой способ химико- 40 механической полировки подложки (S), применяемой в полупроводниковой промышленности, в присутствии СМР композиции (Q). СМР композиция (Q) применяется для химико-механической полировки подложки (S), применяемой в полупроводниковой промышленности. Указанной подложкой (S) наиболее 45 предпочтительно является подложка, содержащая:

- (i) медь и/или
- (ii) tantal, нитрид tantalа, титан, нитрид титана, рутений, кобальт или их сплавы.

Указанной подложкой (S) наиболее предпочтительно является подложка, содержащая

- (i) медь, и

(ii) тантал, нитрид тантала, титан, нитрид титана, рутений, кобальт или их сплавы,

и

(iii) материал с низкой диэлектрической проницаемостью.

Указанной подложкой (S) наиболее предпочтительно является подложка, содержащая

5 (i) медь, и

(ii) тантал или нитрид тантала, и

(iii) материал с низкой диэлектрической проницаемостью.

Материалом с низкой диэлектрической проницаемостью является материал, имеющий

10 значение k (диэлектрическая постоянная) менее 3.5, предпочтительно менее 3.0, более

10 предпочтительно менее 2.7. Материалом с ультранизкой диэлектрической проницаемостью является материал, имеющий значение k (диэлектрическая постоянная) менее 2.4.

CMP композиция (Q) содержит компоненты (A), (B), (C), (M) и необязательно другие компоненты, как описано ниже.

15 CMP композиция (Q) содержит неорганические частицы, органические частицы или их смеси или композиты, где частицы находятся в форме кокона (A).

(A) может представлять собой

- один тип неорганических частиц в форме кокона,

- смесь или композит различных типов неорганических частиц в форме кокона,

20 - один тип органических частиц в форме кокона,

- смесь или композит различных типов органических частиц в форме кокона, или

- смесь или композит одного или более типов неорганических частиц в форме кокона и одного или более типов органических частиц в форме кокона.

Композитом является композитная частица в форме кокона, содержащая два или

25 более типов частиц, таким образом, что они являются механически, химически или другим образом связаны друг с другом. Примером композита является частица ядро-оболочки, содержащая один тип частицы во внешней сфере (оболочка) и другой тип частицы во внутренней сфере (ядро).

В общем, частицы в форме кокона (A) могут содержаться в различных количествах

30 в композиции CMP (Q). Предпочтительно, количество (A) составляет не более 10 мас. % (мас. % означает "проценты по массе"), более предпочтительно не более 7 мас. %, наиболее предпочтительно не более 5 мас. %, в частности не более 3 мас. %, например, не более 2.2 мас. %, на основе общей массы композиции (Q). Предпочтительно,

количество (A) составляет по меньшей мере 0.002 мас. %, более предпочтительно по

35 меньшей мере 0.01 мас. %, наиболее предпочтительно по меньшей мере 0.08 мас. %, в частности по меньшей мере 0.5 мас. %, например, по меньшей мере 1 мас. %, на основе общей массы композиции (Q).

В общем, частицы в форме кокона (A) могут содержаться при различных распределениях частиц по размеру. Распределения частиц по размеру в форме кокона

40 (A) может быть мономодальным или многомодальным. В случае многомодальных распределений частиц по размеру, бимодальное является наиболее предпочтительным. Для того чтобы получить легко воспроизводимый профиль свойств и легко воспроизводимые условия в ходе способа CMP согласно изобретению, мономодальное распределение частиц по размеру является предпочтительным для (A). Наиболее

45 предпочтительно для (A) иметь мономодальное распределение частиц по размеру.

Средний размер частиц в форме кокона (A) может варьироваться в широком диапазоне. Средним размером частиц является значение d_{50} распределения частиц по размеру (A) в водной среде (M) и может быть определено с применением методик

динамического рассеяния света. Затем значения d_{50} вычисляются, принимая, что частицы являются по существу сферическими. Ширина среднего распределения частиц по размеру является расстояние (данное в единицах x-оси) между двумя точками пересечения, где кривая распределения частиц по размеру пересекает 50% высоты относительного количества частиц, где высота максимального количества частиц стандартизуется при 100% высоты.

Предпочтительно, средний размер частиц в форме кокона (A) находится в интервале от 5 до 500 нм, более предпочтительно в интервале от 10 до 400 нм, наиболее предпочтительно в интервале от 20 до 300 нм, в частности в интервале от 30 до 160 нм, например, в интервале от 35 до 135 нм, как измерено с помощью методик динамического рассеяния света, с применением инструментов, таких как High Performance Particle Sizer (HPPS) от Malvern Instruments, Ltd. или Horiba LB550.

Согласно настоящему изобретению частицы (A) находятся в форме кокона. Коконы могут быть с вмятинами или выступами, или без них. Частицы в форме кокона представляют собой частицы с малой осью от 10 до 200 нм, отношением большая ось/ малая ось от 1.4 до 2.2, более предпочтительно от 1.6 до 2.0. Предпочтительно они имеют усредненный коэффициент формы от 0.7 до 0.97, более предпочтительно от 0.77 до 0.92, предпочтительно усредненную сферичность от 0.4 до 0.9, более предпочтительно от 0.5 до 0.7 и предпочтительно усредненный эквивалентный диаметр окружности от 41 до 66 нм, более предпочтительно от 48 до 60 нм, который может быть определен с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Усредненный коэффициент формы дает информацию о сферичности и вмятинах частицы (Фиг. 1) и может быть вычислен согласно следующей формуле:

$$коэффициент\ формы = 4\pi(\text{площадь} / \text{периметр})^2$$

Усредненная сферичность дает информацию о протяженности частицы с применением момента относительно середины (Фиг. 2) и может быть вычислена согласно следующей формуле, где M представляют собой центры тяжести соответствующих частиц:

$$\text{сферичность} = (M_{xx} - M_{yy}) - [4 M_{xy}^2 + (M_{yy} - M_{xx})^2]^{0.5} / (M_{xx} - M_{yy}) + [4 M_{xy}^2 + (M_{yy} - M_{xx})^2]^{0.5}$$

$$\text{протяженность} = (1 / \text{сферичность})^{0.5}$$

Эквивалентный диаметр окружности (также далее упоминается с применением аbbревиатуры ECD) дает информацию о диаметре окружности, которая имеет такую же площадь, что и не круглая частица (Фиг. 3).

Средний коэффициент формы, средняя сферичность и средний ECD представляют собой арифметическое среднее соответствующего свойства относительно проанализированного числа частиц.

Например, частицы в форме кокона представляют собой FUSO PL-3, произведенные компанией Fuso Chemical Corporation, имеющие средний первичный размер частиц (d1) 35 нм и средний вторичный размер частиц (d2) 70 нм (Фиг. 4).

Химическая природа частиц в форме кокона (A) конкретно не ограничена. (A) могут

быть одной химической природы или представлять собой смесь или композит частиц различной химической природы. Как правило, частицы в форме кокона (A) одной химической природы являются предпочтительными.

В общем, (A) могут представлять собой

- 5 - неорганические частицы в форме кокона, такие как металл, оксид или карбид металла, включая металлоид, оксид или карбид металлоида, или
 - органические частицы в форме кокона, такие как полимерные частицы,
 - смесь или композит неорганических частиц в форме кокона и органических частиц в форме кокона.

10 Частицы в форме кокона (A) представляют собой

- предпочтительно неорганические частицы, или их смесь или композит,
- более предпочтительно оксиды и карбиды металлов или металлоидов, или их смесь или композит,
- наиболее предпочтительно оксид алюминия, оксид церия, оксид меди, оксид железа,
- 15 оксид никеля, оксид марганца, диоксид кремния, нитрид кремния, карбид кремния, оксид олова, оксид титана, карбид титана, оксид вольфрама, оксид иттрия, оксид циркония, или их смесь или композит,
- особенно предпочтительно оксид алюминия, оксид церия, диоксид кремния, оксид титана, оксид циркония, или их смесь или композит,
- 20 - в частности частицы диоксида кремния,
- например, коллоидные частицы диоксида кремния.

Как правило, коллоидные частицы диоксида кремния получают путем процесса влажного осаждения.

В другом варианте выполнения настоящего изобретения, в котором (A) органические частицы в форме кокона, или смесь или композит неорганических частиц в форме кокона и органических частиц в форме кокона, полимерные частицы предпочтительны в виде органических частиц в форме кокона.

Согласно настоящему изобретению неорганические частицы в форме кокона являются предпочтительными. Наиболее предпочтительно частицы (A) представляют собой

30 частицы диоксида кремния в форме кокона.

Согласно настоящему изобретению, СМР композиция (Q) содержит неионное поверхностно-активное вещество (B). В общем, поверхностно-активное вещество, применяемое в СМР композиции, представляет собой поверхностно-активное соединение, которое уменьшает поверхностное натяжение жидкости, поверхностное 35 натяжение на границе раздела фаз между двумя жидкостями или между жидкостью и твердым веществом. В общем, может применяться любое неионное поверхностно-активное вещество (B).

Неионное поверхностно-активное вещество (B) предпочтительно является растворимым в воде и/или диспергируемым в воде, более предпочтительно растворимым 40 в воде. Термин «растворимый в воде» означает, что важный компонент или ингредиент композиции согласно настоящему изобретению может быть растворен в водной фазе на молекулярном уровне. Термин «диспергируемый в воде» означает, что важный компонент или ингредиент композиции согласно настоящему изобретению может быть диспергирован в водной фазе и образует стабильную эмульсию или сусpenзию.

45 Неионное поверхностно-активное вещество (B) предпочтительно представляет собой амфи菲尔ное неионное поверхностно-активное вещество, т.е. поверхностно-активное вещество, которое содержит по меньшей мере одну гидрофобную группу (b1) и по меньшей мере одну гидрофильную группу (b2). Это означает, что неионное

поверхностно-активное вещество (В) может содержать более одной гидрофобной группы (b1), например, 2, 3 или более группы (b1), которые отделены друг от друга по меньшей мере одной гидрофильной группой (b2), как раскрывается ниже. Это также означает, что неионное поверхностно-активное вещество (В) может содержать более 5 одной гидрофильной группы (b2), например, 2, 3 или более групп (b2), которые отделены друг от друга гидрофобными группами (b1), как раскрывается ниже.

Поэтому неионное поверхностно-активное вещество (В) может иметь различные блок-подобные структуры. Примерами таких общих блок-подобных структур являются:

- b1-b2,
- 10 - b1-b2-b1,
- b2-b1-b2,
- b2-b1-b2-b1,
- b1-b2-b1-b2-b1, и
- b2-b1-b2-b1-b2.

15 Неионное поверхностно-активное вещество (В) более предпочтительно представляет собой амфифильное неионное поверхностно-активное вещество, содержащее полиоксиалкиленовую группу.

Гидрофобная группа (b1) предпочтительно представляет собой алкильную группу, более предпочтительно алкильную группу, имеющую от 4 до 40, наиболее 20 предпочтительно от 5 до 20, особенно предпочтительно от 7 до 18, в частности от 10 до 16, например, от 11 до 14 атомов углерода.

Гидрофильная группа (b2) предпочтительно представляет собой полиоксиалкиленовую группу. Указанные полиоксиалкиленовые группы могут быть олигомерными или полимерными. Более предпочтительно, гидрофильная группа (b2) 25 представляет собой гидрофильную группу, выбранную из группы, состоящей из полиоксиалкиленовых групп, содержащих

- (b21) оксиалкиленовые мономерные звенья, и
- (b22) оксиалкиленовые мономерные звенья, отличные от оксиэтиленовых мономерных звеньев,

30 причем указанные мономерные звенья (b21) не идентичны мономерным звеньям (b22), и указанная полиоксиалкиленовая группа (b2) содержит мономерные звенья (b21) и (b22) в случайном, чередующемся, градиентном и/или блок-подобном распределении.

Наиболее предпочтительно, гидрофильная группа (b2) представляет собой гидрофильную группу, выбранную из группы, содержащей

35 (b21) оксиэтиленовые мономерные звенья, и
 (b22) оксиалкиленовые мономерные звенья, отличные от оксиэтиленовых мономерных звеньев,

причем указанная полиоксиалкиленовая группа (b2) содержит мономерные звенья (b21) и (b22) в случайном, чередующемся, градиентном и/или блок-подобном

40 распределении.

Предпочтительно, оксиалкиленовые мономерные звенья, отличные от оксиэтиленовых мономерных звеньев (b22), представляют собой замещенные оксиалкиленовые мономерные звенья, где заместители выбираются из группы, состоящей из групп алкила, циклоалкила, арила, алкил-циклоалкила, алкил-арила, циклоалкил-арила и алкил-циклоалкил-арила. Оксиалкиленовые мономерные звенья, отличные от оксиэтиленовых мономерных звеньев (b22), представляют собой

- более предпочтительно производные замещенных оксиранов (X), где заместители выбираются из группы, состоящей из групп алкила, циклоалкила, арила, алкил-

циклоалкила, алкил-арила, циклоалкил-арила и алкил-циклоалкил-арила,
 - наиболее предпочтительно производные алкил-замещенных оксиранов (X),
 - особенно предпочтительно производные замещенных оксиранов (X), где заместители
 выбираются из группы, состоящей из алкильных групп, имеющих от 1 до 10 атомов
 5 углерода,
 - например, производные метилоксирана (пропиленоксид) и/или этилоксирана
 (бутиленоксид).

Заместители замещенных оксиранов (X) сами по себе могут также нести инертные заместители, т.е. заместители, которые не оказывают отрицательный эффект на 10 сополимеризацию оксиранов (X) и поверхностную активность неионных поверхностно-активных веществ (В). Примерами таких инертных заместителей являются атомы фтора и хлора, нитрогруппы и нитрильные группы. Если такие инертные заместители присутствуют, они применяются в таких количествах, что они не оказывают 15 отрицательный эффект на гидрофильно-гидрофобный баланс неионного поверхностно-активного вещества (В). Предпочтительно, заместители замещенных оксиранов (X) не имеют таких инертных заместителей.

Заместители замещенных оксиранов (X) предпочтительно выбираются из группы, содержащей алкильные группы, имеющие от 1 до 10 атомов углерода, циклоалкильные группы, имеющие от 5 до 10 атомов углерода в спироциклической, экзо-циклической 20 и/или сопряженной конфигурации, арильные группы, имеющие от 6 до 10 атомов углерода, алкил-циклоалкильные группы, имеющие от 6 до 20 атомов углерода, алкил-арильные группы, имеющие от 7 до 20 атомов углерода, циклоалкил-арильные группы, имеющие от 11 до 20 атомов углерода, и алкил-циклоалкил-арильные группы, имеющие от 12 до 30 атомов углерода. Наиболее предпочтительно, заместители замещенных 25 оксиранов (X) выбираются из группы, состоящей из алкильных групп, имеющих от 1 до 10 атомов углерода. В частности, заместители замещенных оксиранов (X) выбираются из группы, состоящей из алкильных групп, имеющих от 1 до 6 атомов углерода.

Примерами наиболее предпочтительных замещенных оксиранов (X) являются 30 метилоксиран (пропиленоксид) и/или этилоксиран (бутиленоксид), особенно метилоксиран.

Наиболее предпочтительно, гидрофильная группа (b2) состоит из мономерных звеньев (b21) и (b22).

В другом варианте выполнения настоящего изобретения, гидрофильная группа (b2) предпочтительно представляет собой полиоксиэтиленовую, полиоксипропиленовую 35 или полиоксибутиленовую группу, более предпочтительно полиоксиэтиленовую группу.

В вариантах выполнения настоящего изобретения, где гидрофильная группа (b2) содержит мономерные звенья (b21) и (b22) или состоит из них, полиоксиалкиленовая группа - действующая в качестве гидрофильной группы (b2) - содержит мономерные звенья (b21) и (b22) в случайном, чередующемся, градиентном и/или блок-подобном 40 распределении. Это означает, что одна гидрофильная группа (b2) может иметь только один тип распределения, т.е.

- случайный: ...-b21-b21-b22-b21-b22-b22-b21-b22-...;
- чередующийся: ...-b21-b22-b21-b22-b21-...;
- градиентный: ...b21-b21-b21-b22-b21-b22-b21-b22-b22-b22-...; или
- блок-подобный: ... -b21-b21-b21-b21-b22-b22-b22-b22-....

Альтернативно, гидрофильная группа (b2) также может содержать по меньшей мере два типа распределений, например, олигомерный или полимерный сегмент, имеющий случайное распределение, и олигомерный или полимерный сегмент, имеющий

чередующееся распределение. Наиболее предпочтительно, гидрофильная группа (b2) предпочтительно имеет только один тип распределения, и наиболее предпочтительно, указанное распределение является случайным или блок-подобным.

В вариантах выполнения настоящего изобретения, где гидрофильная группа (b2)

- 5 содержит мономерные звенья (b21) и (b22) или состоит из них, мольное отношение (b21) к (b22) может широко варьироваться и, поэтому, может быть установлено наиболее предпочтительно в соответствии с конкретными требованиями композиции, способа и применения согласно настоящему изобретению. Предпочтительно мольное отношение (b21):(b22) составляет от 100:1 до 1:1, более предпочтительно от 60:1 до 1.5:1 и наиболее
- 10 предпочтительно, от 50:1 до 1.5:1, и особенно предпочтительно от 25:1 до 1.5:1 и в частности от 15:1 до 2:1, и например, от 9:1 до 2:1.

Также степень полимеризации олигомерных и полимерных полиоксиалкиленовых групп - действующих в качестве гидрофильных групп (b2) - может широко варьироваться и поэтому может быть установлено наиболее предпочтительно в соответствии с

- 15 конкретными требованиями композиции, способа и применения согласно настоящему изобретению. Предпочтительно степень полимеризации находится в интервале от 5 до 100, предпочтительно от 5 до 90 и наиболее предпочтительно от 5 до 80.

В частности, неионное поверхностно-активное вещество (B) представляет собой амфифильное неинное поверхностно-активное вещество полиоксиэтилен-

- 20 полиоксипропилен алкиловый простой эфир, который представляет собой смесь молекул, содержащую, в среднем, алкильную группу, имеющую от 10 до 16 атомов углерода и от 5 до 20 оксиэтиленовых мономерных звеньев (b21) и от 2 до 8 оксипропиленовых мономерных звеньев в случайном распределении. Например, неионное поверхностно-активное вещество (B) представляет собой амфифильное
- 25 неинное поверхностно-активное вещество полиоксиэтилен-полиоксипропилен алкиловый простой эфир, который представляет собой смесь молекул, содержащую, в среднем, алкильную группу, имеющую от 11 до 14 атомов углерода и от 12 до 20 оксиэтиленовых мономерных звеньев и от 3 до 5 оксипропиленовых мономерных звеньев в случайном распределении.

- 30 Неионное поверхностно-активное вещество (B) может содержаться в различных количествах в композиции СМР (Q). Предпочтительно, количество (B) составляет не более 10 мас. %, более предпочтительно не более 3 мас. %, наиболее предпочтительно не более 1 мас. %, особенно предпочтительно не более 0.5 мас. %, особенно не более 0.1 мас. %, например, не более 0.05 мас. %, на основе общей массы композиции (Q).

- 35 Предпочтительно, количество (B) составляет по меньшей мере 0.00001 мас. %, более предпочтительно по меньшей мере 0.0001 мас. %, наиболее предпочтительно по меньшей мере 0.0008 мас. %, особенно предпочтительно по меньшей мере 0.002 мас. %, особенно по меньшей мере 0.005 мас. %, например, по меньшей мере 0.008 мас. %, на основе общей массы композиции (Q).

- 40 В общем, неионное поверхностно-активное вещество (B) может иметь различные средневесовые молекулярные массы. Средневесовая молекулярная масса (B) составляет предпочтительно по меньшей мере 300, более предпочтительно по меньшей мере 500, наиболее предпочтительно по меньшей мере 700, в частности по меньшей мере 800, например, по меньшей мере 900. Средневесовая молекулярная масса (B) составляет

- 45 предпочтительно не более 15,000, более предпочтительно не более 6,000, наиболее предпочтительно не более 3,000, в частности не более 2,000, например, не более 1,400 [г/моль], как определено посредством гель-проникающей хроматографии (далее упоминается в виде аббревиатуры "GPC"). В частности, средневесовая молекулярная

масса (B) составляет от 900 до 1,400 [г/моль], как определено с помощью GPC. Указанная GPC представляет собой стандартные методики GPC, известные специалистам в данной области техники.

В общем, растворимость неионного поверхностно-активного вещества (B) в водной

5 среде может варьироваться в широком диапазоне. Растворимость (B) в воде при pH 7 при 25°C при атмосферном давлении составляет предпочтительно по меньшей мере 1 г/л, более предпочтительно по меньшей мере 5 г/л, наиболее предпочтительно по меньшей мере 20 г/л, в частности по меньшей мере 50 г/л, например по меньшей мере 150 г/л. Указанная растворимость может быть определена посредством выпаривания

10 растворителя и измерения остаточной массы в насыщенном растворе.

Согласно настоящему изобретению СМР композиция (Q) содержит

(C) ароматическое соединение, содержащее по меньшей мере одну кислотную группу (Y), или его соль. В общем, могут применяться любые такие ароматические соединения.

Кислотная группа (Y) обозначается как (Y), как таковая и в ее депротонированной

15 форме. Кислотная группа (Y), содержащаяся в ароматическом соединении (C), предпочтительно представляет собой любую кислотную группу, так что значение pK_a (логарифмически измеренная кислотная константа диссоциации)

по реакции $H-(C) \rightleftharpoons (C)^- + H^+$ или

20 по реакции $[H-(C)]^+ \rightleftharpoons (C) + H^+$

составляет не более 7, более предпочтительно не более 6, наиболее предпочтительно не более 5.5, особенно предпочтительно не более 5, как измерено в деионизированной воде при 25°C и атмосферном давлении.

25 Кислотная группа (Y), содержащаяся в ароматическом соединении (C), предпочтительно представляет собой составляющую карбоновой кислоты (-COOH), угольной кислоты (-O-COOH), сульфоновой кислоты (-SO₃H), серной кислоты (-O-SO₃H),

30 фосфоната (-P(=O)(OH)(OR¹)), фосфата (-O-P(=O)(OH)(OR²)), фосфоновой кислоты (-P(=O)(OH)₂), фосфорной кислоты (-O-P(=O)(OH)₂), или их депротонированные формы,

где R¹ представляет собой алкил, арил, алкиларил или арилалкил, и R² представляет собой алкил, арил, алкиларил или арилалкил. Более предпочтительно, указанная кислотная группа (Y) представляет собой составляющую карбоновой кислоты (-COOH) или сульфоновой кислоты (-SO₃H), или их депротонированные формы. Наиболее

35 предпочтительно, указанная кислотная группа (Y) представляет собой составляющую карбоновой кислоты (-COOH), или ее депротонированную форму.

Предпочтительно, кислотная группа (Y) непосредственно ковалентно связана с ароматической кольцевой системой ароматического соединения (C).

40 Согласно другому варианту выполнения настоящего изобретения ароматическое соединение (C) содержит предпочтительно по меньшей мере одну, более предпочтительно 1-2, наиболее предпочтительно только одну дополнительную функциональную группу (Z), которая отлична от кислотной группы (Y). Другой функциональной группой (Z) может быть любая функциональная группа, отличная от кислотной группы (Y), и она представляет собой

45 - предпочтительно сложный эфир (-COOR³), гидроксильную, алкокси, алкил, арил, алкиларил, арилалкил, нитро, амино, тио или глоген составляющую,

- более предпочтительно сложный эфир (-COOR³), гидроксильную, алкокси, нитро,

амино, тио или глоген составляющую,

- наиболее предпочтительно сложный эфир (-COOR³), нитро- или галогенсоставляющую,

- особенно предпочтительно гидроксильную составляющую,

где R³ представляет собой алкил, арил, алкиларил или арилалкил.

Предпочтительно, ароматическое соединение (С)

- содержит на ароматическое кольцо по меньшей мере две кислотные группы (Y), или

- содержит на ароматическое кольцо по меньшей мере одну кислотную группу (Y) и по меньшей мере одну другую функциональную группу (Z), которая отлична от кислотной группы (Y).

Ароматическое соединение (С) содержит по меньшей мере одну, предпочтительно по меньшей мере две, наиболее предпочтительно 2-6, в частности, 2-4, например, 2 кислотные группы (Y). Ароматическое соединение (С) предпочтительно содержит - на ароматическое кольцо - по меньшей мере одну, более предпочтительно по меньшей мере две, наиболее предпочтительно 2-4, например, 2 кислотные группы (Y).

В одном предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, ароматическое соединение (С) содержит по меньшей мере одно бензольное кольцо, и (С) предпочтительно содержит - на бензольное кольцо - по меньшей мере одну, более предпочтительно по меньшей мере две, наиболее предпочтительно 2-4, например, 2 кислотные группы (Y).

В другом предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, ароматическое соединение (С) содержит по меньшей мере одно бензольное кольцо, и (С) предпочтительно содержит - на бензольное кольцо - по меньшей мере одну, более предпочтительно по меньшей мере две, наиболее предпочтительно 2-4, например, 2 группы карбоновой кислоты (-COOH) или ее депротонированной формы.

В другом предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, ароматическое соединение (С) содержит по меньшей мере одно бензольное кольцо, и (С) предпочтительно содержит на бензольное кольцо по меньшей мере одну кислотную группу (Y), например, одну группу карбоновой кислоты (-COOH) и по меньшей мере одну другую функциональную группу (Z), которая отлична от кислотной группы (Y).

В другом предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, ароматическое соединение (С) содержит по меньшей мере одно бензольное кольцо, и (С) предпочтительно содержит на бензольное кольцо по меньшей мере одну кислотную группу (Y), более предпочтительно по меньшей мере две, наиболее предпочтительно от 2 до 4, например, две группы карбоновой кислоты (-COOH) и по меньшей мере одну другую функциональную группу (Z), которая отлична от кислотной группы (Y).

В другом предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, ароматическое соединение (G11) содержит по меньшей мере одно бензольное кольцо, и (G11) предпочтительно содержит - на бензольное кольцо - по меньшей мере одну, более предпочтительно по меньшей мере две, наиболее предпочтительно 2-4, например, 2 группы карбоновой кислоты (-COOH) или ее депротонированной формы.

В еще одном предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, ароматическое соединение (С) представляет собой бензолкарбоновую кислоту, содержащую по меньшей мере одну, более предпочтительно по меньшей мере две, наиболее предпочтительно 2-4, например, 2 группы карбоновой кислоты (-COOH) или ее соли. В еще одном предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, ароматическое соединение (С) представляет собой бензолкарбоновую кислоту,

содержащую по меньшей мере одну, более предпочтительно по меньшей мере две, наиболее предпочтительно 2-4, например, 2 группы карбоновой кислоты (-COOH), которые непосредственно ковалентно связаны с бензольным кольцом, или ее соли. В еще одном предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения,

- 5 ароматическое соединение (C) представляет собой бензолкарбоновую кислоту, содержащую по меньшей мере одну группу карбоновой кислоты (-COOH), которая непосредственно ковалентно связана с бензольным кольцом, или ее соли, и по меньшей мере одну другую функциональную группу (Z), которая отлична от кислотной группы (-COOH), предпочтительно функциональная группа (Z) представляет собой
- 10 гидроксильную группу. В еще одном предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, ароматическое соединение (C) представляет собой бензолкарбоновую кислоту, содержащую по меньшей мере одну группу карбоновой кислоты (-COOH), более предпочтительно по меньшей мере две, наиболее предпочтительно от 2 до 4, например, две группы карбоновой кислоты (-COOH),
- 15 которые непосредственно ковалентно связаны с бензольным кольцом, или ее соли, и по меньшей мере одну другую функциональную группу (Z), которая отлична от кислотной группы (-COOH), предпочтительно функциональная группа (Z) представляет собой гидроксильную группу. В еще одном предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, ароматическое соединение (C) наиболее предпочтительно
- 20 представляет собой фталевую кислоту, терефталевую кислоту, изофталевую кислоту, 3-гидроксибензойную кислоту, 4-гидроксибензойную кислоту, 5-гидроксиизофталевую кислоту, бензол-1,2,3-трикарбоновую кислоту, бензол-1,2,3,4-тетракарбоновую кислоту или их производное, или их соль, особенно терефталевую кислоту, изофталевую кислоту, 3-гидроксибензойную кислоту, 4-гидроксибензойную кислоту, 5-гидроксиизофталевую
- 25 кислоту, бензол-1,2,3,4-тетракарбоновую кислоту или их производное, или их соль, например, терефталевую кислоту, изофталевую кислоту или 5-гидрокси-изофталевую кислоту.

Ароматическое соединение (C) может содержаться в различных количествах в СМР композиции (Q). Предпочтительно, количество (C) составляет не более 10 мас. %, более 30 предпочтительно не более 6 мас. %, наиболее предпочтительно не более 4 мас. %, особенно предпочтительно не более 3 мас. %, в частности, не более 2 мас. %, например, не более 1.3 мас. %, на основе общей массы композиции (Q). Предпочтительно количество (C) составляет по меньшей мере 0.001 мас. %, более предпочтительно по меньшей мере 0.01 мас. %, наиболее предпочтительно по меньшей мере 0.05 мас. %, 35 особенно предпочтительно по меньшей мере 0.1 мас. %, в частности, по меньшей мере 0.4 мас. %, например, по меньшей мере 0.7 мас. %, на основе общей массы композиции (Q).

В общем, растворимость ароматического соединения (C) в водной среде может варьироваться в широком диапазоне. Растворимость (C) в воде при pH 7 при 25°C при 40 атмосферном давлении составляет предпочтительно по меньшей мере 1 г/л, более предпочтительно по меньшей мере 5 г/л, наиболее предпочтительно по меньшей мере 20 г/л, в частности по меньшей мере 50 г/л, например, по меньшей мере 150 г/л. Указанная растворимость может быть определена посредством выпаривания растворителя и измерения остаточной массы в насыщенном растворе.

45 Согласно настоящему изобретению, СМР композиция (Q) содержит водную среду (M). (M) может быть одного типа или смесью различных типов водных сред.

В общем, водной средой (M) может быть среда, которая содержит воду Предпочтительно, водная среда (M) представляет собой смесь воды и органического

растворителя, смешиваемого с водой (например, спирт, предпочтительно С₁-С₃ спирт, или алкиленгликоловое производное). Более предпочтительно, водной средой (M) является вода. Наиболее предпочтительно, водной средой (M) является деионизированная вода.

⁵ Если количества компонентов, отличных от (M), в общем составляют у мас. % от композиции СМР, тогда количество (M) составляет (100-у) мас. % от композиции СМР.

Водная среда (M) может применяться в различных количествах в композиции СМР (Q). Предпочтительно количество (M) составляет не более 99.9 мас. %, более предпочтительно не более 99.6 мас. %, наиболее предпочтительно не более 99 мас. %, особенно предпочтительно не более 98 мас. %, в частности, не более 97 мас. %, например, не более 95 мас. %, на основе общей массы композиции (Q). Предпочтительно количество (M) составляет по меньшей мере 60 мас. %, более предпочтительно по меньшей мере 70 мас. %, наиболее предпочтительно по меньшей мере 80 мас. %, особенно предпочтительно по меньшей мере 85 мас. %, в частности, по меньшей мере 90 мас. %, например, по меньшей мере 93 мас. %, на основе общей массы композиции (Q).

СМР композиция (Q) может дополнительно необязательно содержать спирт (D). В общем, любой спирт может применяться в качестве (D). Спирт (D) отличен от компонентов (A), (B), (C) и (M).

²⁰ Спиртом (D) предпочтительно является спирт, имеющий по меньшей мере две гидроксильные группы, которые являются не диссоциирующими в водной среде. Более предпочтительно (D) представляет собой спирт, имеющий две гидроксильные группы, которые являются недиссоциирующими в водной среде. Термин "недиссоциирующийся" означает, что значение рK_a (логарифмическое измерение кислотной константы диссоциации) для реакции



²⁵ гидроксильной группы в нейтральной водной фазе составляет более 9.9, более предпочтительно более 11, наиболее предпочтительно более 12, особенно предпочтительно более 13, например, более 14, как измерено в деионизированной воде при 25°C и атмосферном давлении. Например, пропан-1,2-диол (альфа-пропиленгликоль) имеет значение рK_a 14.9, как измерено в деионизированной воде при 25°C и атмосферном давлении.

³⁰ Более предпочтительно, спирт (D) представляет собой диол, триол, тетраол, пентаол, гексаол, гептаол, октаол, ноанол, декаол или полиол. Наиболее предпочтительно (D) представляет собой диол, триол, тетраол, пентаол или гексаол. Особенно предпочтительно (D) представляет собой диол. Наиболее предпочтительно (D) представляет собой этандиол (этиленгликоль), пропандиол (пропиленгликоль) или бутандиол (бутиленгликоль). В частности (D) представляет собой пропандиол (пропиленгликоль). Например, (D) представляет собой пропан-1,2-диол (альфа-пропиленгликоль).

³⁵ Спирт (D) предпочтительно представляет собой спирт, имеющий от 2 до 50 атомов углерода, более предпочтительно спирт, имеющий от 2 до 20 атомов углерода, наиболее предпочтительно спирт, имеющий от 2 до 11 атомов углерода, особенно предпочтительно спирт, имеющий от 2 до 7 атомов углерода, в частности спирт, имеющий от 2 до 4 атомов углерода, например, спирт, имеющий 3 атома углерода.

⁴⁰ Спирт (D) может применяться в различных количествах в композиции СМР (Q). Предпочтительно, количество (D) составляет не более 10 мас. %, более предпочтительно не более 5 мас. %, наиболее предпочтительно не более 3 мас. %, особенно

предпочтительно не более 2 мас. %, в частности, не более 1.2 мас. %, например, не более 0.8 мас. %, на основе общей массы композиции (Q). Предпочтительно, количество (D) составляет по меньшей мере 0.001 мас. %, более предпочтительно по меньшей мере 0.01 мас. %, наиболее предпочтительно по меньшей мере 0.05 мас. %, особенно

- 5 предпочтительно по меньшей мере 0.1 мас. %, в частности, по меньшей мере 0.3 мас. %, например, по меньшей мере 0.5 мас. %, на основе общей массы композиции (Q).

В общем, растворимость спирта (D) в водной среде может варьироваться в широком диапазоне. Растворимость (D) в воде при pH 7 при 25°C при атмосферном давлении составляет предпочтительно по меньшей мере 1 г/л, более предпочтительно по меньшей 10 мере 5 г/л, наиболее предпочтительно по меньшей мере 20 г/л, в частности по меньшей мере 50 г/л, например, по меньшей мере 150 г/л. Указанная растворимость может быть определена путем выпаривания растворителя и измерения оставшейся массы в насыщенном растворе.

CMP композиция (Q) может дополнительно необязательно содержать по меньшей

- 15 мере один тип окисляющего агента (E), предпочтительно от одного до двух типов окисляющих агентов (E), более предпочтительно один тип окисляющего агента (E). Окисляющий агент (E) отличен от компонентов (A), (B), (C) и (M). В общем, окисляющий агент представляет собой соединение, которое способно окислять подложку, подлежащую полировке, или один из ее слоев. Предпочтительно (E) представляет собой 20 окислить пер-типа. Более предпочтительно, (E) представляет собой пероксид, персульфат, перхлорат, пербромат, периодат, перманганат или их производное. Наиболее предпочтительно, (E) представляет собой пероксид или персульфат. В частности, (E) представляет собой пероксид. Например, (E) представляет собой перекись водорода.

- 25 Если присутствует, окисляющий агент (E) может применяться в различных количествах в композиции CMP (Q). Предпочтительно, количество (E) составляет не более 20 мас. %, более предпочтительно не более 10 мас. %, наиболее предпочтительно не более 5 мас. %, особенно не более 2.5 мас. %, например, не более 1.5 мас. %, на основе общей массы композиции (Q). Предпочтительно, количество (E) составляет по меньшей 30 мере 0.01 мас. %, более предпочтительно по меньшей мере 0.08 мас. %, наиболее предпочтительно по меньшей мере 0.4 мас. %, в частности, по меньшей мере 0.75 мас. %, например, по меньшей мере 1 мас. %, на основе общей массы композиции (Q). Если перекись водорода применяется в качестве окисляющего агента (E), количество (E) составляет предпочтительно от 0.5 мас. % до 4 мас. %, более предпочтительно от 1 мас. 35 % до 2 мас. %, например, от 1.2 до 1.3 мас. %, на основе общей массы композиции (Q).

- CMP композиция (Q) может дополнительно необязательно содержать по меньшей мере один ингибитор коррозии (F), например, один ингибитор коррозии. Ингибитор коррозии (F) отличен от компонентов (A), (B), (C) и (M). В общем, все соединения, образующие защитный молекулярный слой на поверхности металла, - например, медь 40 - могут применяться в качестве ингибитора коррозии. Предпочтительными ингибиторами коррозии (F) являются тиолы, пленкообразующие полимеры, полиолы, диазолы, триазолы, тетразолы и их производные, наиболее предпочтительно имидазол, 1,2,4-триазол, бензотриазол, толилтриазол и их производные, например, бензотриазол.

- Если присутствует, ингибитор коррозии (F) может содержаться в различных 45 количествах. Если присутствует, количество (F) составляет предпочтительно не более 10 мас. %, более предпочтительно не более 2 мас. %, наиболее предпочтительно не более 0.5 мас. %, в частности, не более 0.15 мас. %, например, не более 0.08 мас. %, на основе общей массы соответствующей композиции. Если присутствует, количество (F)

составляет предпочтительно по меньшей мере 0.0001 мас. %, более предпочтительно по меньшей мере 0.001 мас. %, наиболее предпочтительно по меньшей мере 0.005 мас. %, в частности, по меньшей мере 0.02 мас. %, например, по меньшей мере 0.04 мас. %, на основе общей массы соответствующей композиции (Q).

5 СМР композиция (Q) может дополнительно необязательно содержать по меньшей мере один хелатирующий агент (G), предпочтительно один хелатирующий агент (G). В общем, хелатирующий агент, применяемый в СМР композиции, представляет собой химическое соединение, которое образует растворимые, сложные молекулы с определенными ионами металлов, инактивируя ионы таким образом, что они не могут 10 реагировать нормальным образом с другими элементами или ионами с образованием осадков или отложений. Хелатирующий агент (G) отличен от компонентов (A), (B), (C) и (M).

Если присутствует, хелатирующий агент (G) может содержаться в различных количествах. Если присутствует, количество (G) составляет предпочтительно не более 15 10 мас. %, более предпочтительно не более 5 мас. %, наиболее предпочтительно не более 3 мас. %, в частности, не более 2 мас. %, например, не более 1.5 мас. %, на основе общей массы соответствующей композиции. Если присутствует, количество (G) составляет предпочтительно по меньшей мере 0.001 мас. %, более предпочтительно по меньшей мере 0.01 мас. %, наиболее предпочтительно по меньшей мере 0.07 мас. %, в 20 частности, по меньшей мере 0.2 мас. %, например, по меньшей мере 0.7 мас. %, на основе общей массы соответствующей композиции (Q).

Предпочтительно, хелатирующий агент (G) представляет собой неорганическую или органическую кислоту. Более предпочтительно, хелатирующий агент (G) представляет собой соединение, содержащее по меньшей мере две группы карбоновой кислоты (-COOH) или карбоксилата (-COO⁻). Наиболее предпочтительно, хелатирующий агент (G) выбирается из группы, состоящей из малоновой кислоты, лимонной кислоты, уксусной кислоты, адипиновой кислоты, масляной кислоты, глутаровой кислоты, гликолевой кислоты, муравьиной кислоты, фумаровой кислоты, молочной кислоты, лауриновой кислоты, яблочной кислоты, малеиновой кислоты, миристиновой кислоты, 25 щавелевой кислоты, пальмитиновой кислоты, пропионовой кислоты, пировиноградной кислоты, стеариновой кислоты, янтарной кислоты, винной кислоты, валериановой кислоты, 2-метилмасляной кислоты, н-гексановой кислоты, 3,3-диметилмасляной кислоты, 2-этилмасляной кислоты, 4-метилпентановой кислоты, н-гептановой кислоты, 30 2-метилгексановой кислоты, н-октановой кислоты, 2-этилгексановой кислоты, пропан-1,2,3-трикарбоновой кислоты, бутан-1,2,3,4-тетракарбоновой кислоты, пентан-1,2,3,4,5-пентакарбоновой кислоты, тримеллитовой кислоты, тримезитовой кислоты, пиromеллитовой кислоты, меллитовой кислоты, олигомерной или полимерной 35 поликарбоновой кислоты. Особенно предпочтительно (G) выбирается из группы, состоящей из малоновой кислоты, лимонной кислоты, адипиновой кислоты, пропан-1,2,3-трикарбоновой кислоты, бутан-1,2,3,4-тетракарбоновой кислоты, пентан-1,2,3,4,5-пентакарбоновой кислоты. В частности, (G) выбирается из группы, состоящей из 40 малоновой кислоты и лимонной кислоты. Например, (G) представляет собой малоновую кислоту.

Свойства композиции СМР (Q), такие как стабильность и эффективность полировки, 45 могут зависеть от значения pH соответствующей композиции. В общем, СМР композиция (Q) может иметь любое значение pH. Значение pH композиции (Q) равно предпочтительно не более 14, более предпочтительно не более 13, наиболее предпочтительно не более 12, особенно предпочтительно не более 11.5, в частности, наиболее предпочтительно

не более 11, в частности, не более 10.5, например, не более 10.2. Значение pH композиции (Q) равно предпочтительно по меньшей мере 6, более предпочтительно по меньшей мере 7, наиболее предпочтительно по меньшей мере 8, особенно предпочтительно по меньшей мере 8.5, особенно наиболее предпочтительно по меньшей мере 9, в частности,

5 по меньшей мере 9.5, например, по меньшей мере 9.7. Значение pH композиции (Q) равно предпочтительно в интервале от 6 до 14, более предпочтительно от 7 до 13, наиболее предпочтительно от 8 до 12, особенно предпочтительно от 8.5 до 11.5, особенно наиболее предпочтительно от 9 до 11, в частности, от 9.5 до 10.5, например, от 9.7 до 10.2.

10 СМР композиция (Q) может дополнительно необязательно содержать по меньшей мере одно средство для регулирования значения pH (H). Средство для регулирования значения pH (H) отлично от компонентов (A), (B), (C) и (M). В общем, средство для регулирования значения pH (H) представляет собой соединение, которое добавляется к СМР композиции (Q) для доведения ее значения pH до требуемого значения.

15 Предпочтительно, СМР композиция (Q) содержит по меньшей мере одно средство для регулирования значения pH (H). Предпочтительные средства для регулирования значения pH представляют собой неорганические кислоты, карбоновые кислоты, аминные основания, гидроксиды щелочных металлов, гидроксиды аммония, включая тетраалкиламмония гидроксиды. В частности, средство для регулирования значения

20 pH (H) представляет собой азотную кислоту, серную кислоту, амиак, гидроксид натрия или гидроксид калия. Например, средство для регулирования значения pH (H) представляет собой гидроксид калия.

Если присутствует, средство для регулирования значения pH (H) может содержаться в различных количествах. Если присутствует, количество (H) предпочтительно 25 составляет не более 10 мас. %, более предпочтительно не более 2 мас. %, наиболее предпочтительно не более 0.5 мас. %, в частности, не более 0.1 мас. %, например, не более 0.05 мас. %, на основе общей массы соответствующей композиции. Если присутствует, количество (H) предпочтительно составляет по меньшей мере 0.0005 мас. %, более предпочтительно по меньшей мере 0.005 мас. %, наиболее предпочтительно 30 по меньшей мере 0.025 мас. %, в частности, по меньшей мере 0.1 мас. %, например, по меньшей мере 0.4 мас. %, на основе общей массы соответствующей композиции (Q).

СМР композиция (Q) может дополнительно необязательно содержать по меньшей мере один биоцид (J), например, один биоцид. Биоцид (J) отличен от компонентов (A), (B), (C) и (M). В общем, биоцид представляет собой соединение, которое содержит, 35 обезвреживает любой вредный организм или оказывает контролирующий эффект на него химическим или биологическим образом. Предпочтительно, (J) представляет собой кватернизированное аммониевое соединение, соединение на основе изотиоазолиона, N-замещенный диазения диоксид или соль N'-гидроксида диазения оксида. Более предпочтительно, (J) представляет собой N-замещенный диазения диоксид или соль N'- 40 гидроксида диазения оксида.

Если присутствует, биоцид (J) может содержаться в различных количествах. Если присутствует, количество (J) предпочтительно составляет не более 0.5 мас. %, более предпочтительно не более 0.1 мас. %, наиболее предпочтительно не более 0.05 мас. %, в частности, не более 0.02 мас. %, например, не более 0.008 мас. %, на основе общей 45 массы соответствующей композиции. Если присутствует, количество (J) предпочтительно составляет по меньшей мере 0.0001 мас. %, более предпочтительно по меньшей мере 0.0005 мас. %, наиболее предпочтительно по меньшей мере 0.001 мас. %, в частности, по меньшей мере 0.003 мас. %, например, по меньшей мере 0.006 мас. %, на основе

общей массы соответствующей композиции (Q).

СМР композиция (Q) может также содержать, если необходимо, по меньшей мере одну другую добавку, включая, но без ограничения к этому, стабилизаторы, уменьшающие трение агенты и т.д. Указанные другие добавки отличны от компонентов (A), (B), (C) и (M). Указанные другие добавки представляют собой, например, стандартно применяемые в СМР композициях и, таким образом, известные специалистам в данной области техники. Такое добавление, например, может стабилизировать дисперсию или повысить эффективность полировки селективность между различными слоями.

Если присутствует, указанная другая добавка может содержаться в различных

10 количествах. Если присутствует, общее количество указанных других добавок предпочтительно составляет не более 10 мас. %, более предпочтительно не более 2 мас. %, наиболее предпочтительно не более 0.5 мас. %, в частности, не более 0.1 мас. %, например, не более 0.01 мас. %, на основе общей массы соответствующей СМР композиции. Если присутствует, общее количество указанных других добавок

15 предпочтительно составляет по меньшей мере 0.0001 мас. %, более предпочтительно по меньшей мере 0.001 мас. %, наиболее предпочтительно по меньшей мере 0.008 мас. %, в частности, по меньшей мере 0.05 мас. %, например, по меньшей мере 0.3 мас. %, на основе общей массы соответствующей композиции (Q).

Согласно предпочтительному варианту выполнения настоящего изобретения (РЕ1),

20 композиция (Q) содержит

(A) частицы диоксида кремния в форме кокона,

(B) амфи菲尔ное неионное поверхностно-активное вещество, содержащее полиоксиалкиленовую группу,

(C) ароматическое соединение, которое

25 - содержит на ароматическое кольцо по меньшей мере две кислотные группы (Y), или

- содержит на ароматическое кольцо по меньшей мере одну кислотную группу (Y) и по меньшей мере одну другую функциональную группу (Z), которая отлична от кислотной группы (Y),

30 или соль этого ароматического соединения, и

(M) водную среду.

Согласно предпочтительному варианту выполнения настоящего изобретения (РЕ2), композиция (Q) содержит

(A) частицы диоксида кремния в форме кокона,

35 (B) амфи菲尔ное неионное поверхностно-активное вещество, содержащее полиоксиалкиленовую группу,

(C) ароматическое соединение, которое содержит по меньшей мере одно бензольное кольцо и содержит на бензольное кольцо по меньшей мере одну группу карбоновой кислоты (-COOH) или ее депротонированную форму, и

40 (M) водную среду.

Согласно предпочтительному варианту выполнения настоящего изобретения (РЕ3), композиция (Q) содержит

(A) частицы диоксида кремния в форме кокона,

(B) амфи菲尔ное неионное поверхностно-активное вещество, содержащее

45 полиоксиалкиленовую группу,

(C) ароматическое соединение, содержащее по меньшей мере одну кислотную группу (Y), или его соль,

(D) спирт,

- (E) окисляющий агент,
- (F) ингибитор коррозии,
- (G) хелатирующий агент, и
- (M) водную среду.

5 Согласно предпочтительному варианту выполнения настоящего изобретения (РЕ4), композиция (Q) содержит

- (A) частицы диоксида кремния в форме кокона,
- (B) амфи菲尔ное неионное поверхностно-активное вещество, содержащее полиоксиалкиленовую группу,
- 10 (C) бензолкарбоновую кислоту, содержащую по меньшей мере две группы карбоновой кислоты (-COOH), или ее соль,
- (D) спирт, имеющий по меньшей мере две гидроксильные группы, которые являются не диссоциирующими в водной среде,
- (E) окисляющий агент,
- 15 (F) ингибитор коррозии, и
- (M) водную среду.

Согласно предпочтительному варианту выполнения настоящего изобретения (РЕ5), композиция (Q) содержит

- (A) частицы диоксида кремния в форме кокона, в количестве от 0.5 до 3 мас. % на основе общей массы СМР композиции,
- 20 (B) амфи菲尔ное неионное поверхностно-активное вещество, содержащее полиоксиалкиленовую группу, в количестве от 0.001 до 0.1 мас. % на основе общей массы СМР композиции,
- (C) бензолкарбоновую кислоту, содержащую по меньшей мере одну группу карбоновой кислоты (-COOH), которая непосредственно ковалентно связана с бензольным кольцом, или ее соль, и по меньшей мере одну другую функциональную группу (Z), которая представляет собой гидроксильную группу, в количестве от 0.2 до 3 мас. % на основе общей массы СМР композиции,
- 25 (D) спирт, имеющий по меньшей мере две гидроксильные группы, которые являются не диссоциирующими в водной среде, в количестве от 0.2 до 1.5 мас. % на основе общей массы СМР композиции,
- (E) перекись водорода в количестве от 0.2 до 2 мас. % на основе общей массы СМР композиции,
- 30 (F) ингибитор коррозии в количестве от 0.01 до 0.05 мас. % на основе общей массы СМР композиции, и
- (M) воду в количестве от 90.35 до 98.889 мас. % на основе общей массы СМР композиции.

Способы получения СМР композиций в общем известны. Эти способы могут применяться для получения СМР композиции (Q). Это может осуществляться путем диспергирования или растворения описанных выше компонентов (A), (B), (C) и необязательно других компонентов в водной среде (M), предпочтительно воде, и необязательно путем установления значения pH посредством добавления кислоты, основания, буфера или средства для регулирования значения pH. Особенно предпочтительно, СМР композиция (Q) может быть получена путем смешивания водной дисперсии, содержащей не менее 6 мас. % частиц (A), например, частиц диоксида кремния в форме кокона, водной дисперсии, содержащей не менее 1 мас. % неионного поверхностно-активного вещества (B), 5 мас. % ароматического соединения (C) и разбавления деионизированной водой. Для этой цели могут применяться обычные и

стандартные способы смешивания и смешивающие устройства, такие как мешалки, импеллеры с большим сдвиговым усилием, ультразвуковые смесители, гомогенизирующие сопла или противоточные смесители.

СМР композицию (Q) предпочтительно получают путем диспергирования частиц в

- 5 форме кокона (A), диспергирования и/или растворения неионного поверхностно-активного вещества (B), ароматического соединения (C) и необязательно других добавок в водной среде (M).

Способ полировки в общем известен и может осуществляться с помощью способов и оборудования при условиях, обычно применяемых для СМР при получении пластин 10 с интегрированными схемами. Нет ограничений в отношении оборудования, с помощью которого может осуществляться способ полировки.

Как известно в данной области техники, стандартное оборудование для способа СМР состоит из вращающейся платформы, сверху которой находится полировальник. Также применяются орбитальные полировальные машины. Пластина поддерживается 15 на несущем элементе или патроне. Обрабатываемая сторона пластины обращена к полировальному (односторонний способ полировки). Крепежное кольцо удерживает пластину в горизонтальном положении.

Под несущим элементом платформа большего диаметра также расположена, как правило, горизонтально и обеспечивает поверхность, параллельную поверхности 20 пластины, подлежащей полировке. Полировальник на платформе контактирует с поверхностью пластины в ходе процесса планаризации.

Для обеспечения потери материала пластины прижимают к полировальному. Как несущий элемент, так и платформа, как правило, вращаются вокруг их соответствующих валов, проходящих перпендикулярно от несущего элемента и платформы. Вращающийся 25 вал несущего элемента может быть фиксирован в положении относительно вращающейся платформы или может колебаться в горизонтальном положении относительно платформы. Направление вращения несущего элемента, как правило, но не обязательно, является таким же, как у платформы. Скорости вращения несущего элемента и платформы, в общем, но не обязательно, устанавливаются при различных 30 значениях. В ходе способа СМР согласно настоящему изобретению СМР композиция (Q), как правило, наносится на полировальник в виде непрерывного потока или по каплям. Обычно температура платформы устанавливается в диапазоне от 10 до 70°C.

Нагрузка на пластины может оказываться плоской поверхностью, изготовленной из стали, например, покрытой мягкой накладкой, которая часто называется 35 подстилающей пленкой. Если применяется более современное оборудование, гибкая мембрана, которая загружена воздухом или азотом под давлением, прижимает пластины к полировальному. Такой мембранный несущий элемент предпочтителен для процессов небольшой силы, когда применяется твердый полировальник, потому что распределение давления прижима по пластине является более равномерным по сравнению 40 распределением давления прижима несущего элемента с конструкцией твердой платформы. Несущие элементы с функцией контроля распределения давления по пластине могут также применяться согласно настоящему изобретению. Они, как правило, сконструированы с рядом различных камер, которые могут быть загружены до определенной степени, независимо друг от друга.

Более подробная информация раскрывается в ссылке WO 2004/063301 A1, в частности 45 на странице 16, абзац [0036], - странице 18, абзац [0040], в комбинации с Фиг. 2.

Посредство способа СМР согласно настоящему изобретению могут быть получены пластины с интегральными схемами, включающими диэлектрический слой, которые

обладают отличной функциональностью.

CMP композиция (Q) может применяться в способе CMP в виде готовой к применению супсепзии, она имеет длительный срок службы и показывает стабильное распределение частиц по размеру в течение длительного времени. Таким образом, она легка в

5 применении и хранении. Она показывает отличную эффективность полировки, особенно в отношении (a') высокого MRR нитрида тантала, (b') низкого MRR слоя меди, (c') низкого MRR материалов с низкой диэлектрической проницаемостью или материалов с ультранизкой диэлектрической проницаемостью, (d') высокой селективностью в отношении нитрида тантала по сравнению с медью с точки зрения MRR, и (e') высокой 10 селективностью в отношении нитрида тантала по сравнению с материалами с низкой диэлектрической проницаемостью или материалами с ультранизкой диэлектрической проницаемостью с точки зрения MRR. Кроме того, CMP композиция согласно настоящему изобретению показывает более длительный срок службы, можно избежать агломерации внутри CMP композиции, при поддержании высокого MRR барьера 15 слоя. Так как количества ее компонентов сводятся к минимуму, CMP композиция (Q) и способ CMP согласно настоящему изобретению могут использоваться и применяться экономически выгодным образом.

Фиг. 1: схематическое изображение трех различных значений коэффициента формы.

Фиг. 2: схематическое изображение трех различных значений сферичности.

20 Фиг. 3: схематическое изображение эквивалентного диаметра окружности (ECD).

Фиг. 4: изображение просвечивающего электронного микроскопа с отфильтрованным энергетическим спектром (EF-TEM) (120 киловольт) высущенной дисперсии частиц диоксида кремния в форме кокона с содержанием твердого вещества на углеродной фольге, равным 20 мас. %.

25 Примеры и сравнительные примеры

Общая методика для CMP экспериментов

Для оценки эффективности полировки на полировщике были выбраны следующие параметры:

30 Полировщик: Strasbaugh nSpire (Model 6EC), ViPRR подвижный несущий элемент с крепежным кольцом (конструкция твердой платформы);

давление сверху вниз:	2.0 пси (140 мбар);
боковое давление:	1.5 пси (100 мбар);
давление крепежного кольца:	3.0 пси (210 мбар);
скорость полировального стола / несущего элемента:	112/ 115 оборотов в минуту;
35 скорость подачи супсепзии:	200 мл / мин;
время основной стадии полировки:	60 с;
обработка полировальника:	ex situ (2 lbs(=0.907 кг), 8.9 N);
промывание:	10 с водой
полировальник:	Fujibo H800 NW;
подстилающая пленка:	Strasbaugh, DF200 (136 holes);
40 обрабатывающий диск:	Diamonex CMP 4S830CF6.

Полировальник обрабатывался двумя очистками до применения нового типа супсепзии для CMP. Супсепзия перемешивается в локальном пункте подачи.

Стандартная методика исследования для (полупрозрачных покрытых пластин:

Производительность съема материала определяется с помощью Filmmetrics F50 рефлектометра среднее значение дифференциальной 49 точечной сканограммы диаметра (5 мм ее) до и после CMP.

Радиальная неравномерность производительности съема материала определяется посредством относительного стандартного отклонения дифференциальной 49 точечной

сканограммы диаметра (5 мм ее) до и после СМР с применением Filmmetrics F50 (5 мм ее).

Стандартные расходные материалы для СМР (полу)прозрачных покрытых пластин:

5	SiO_2 пленки:	плазма-усиленный тетраэтилортосиликат (далее упоминается как "PETEOS");
	Нитрид tantalа:	CVD;
	Материал с низкой диэлектрической проницаемостью:	каменный уголь 1 ^{го} поколения(далее упоминается как "BD1");
	Медь:	электронанесенная.

10 Оценка скорости удаления материала осуществлялась с помощью 8 дюймовой (= 20.32 см) покрытой пластины. Толщина слоя до и после 60 с полировки измерялась с помощью измерителя поверхностного сопротивления слоя (Resmap 273, производитель Creative Design Engineering, Inc.).

Тест на стабильность дисперсии:

15 200 мл суспензии поместили в печь и хранили в течение 14 дней при 60°C, значение pH и средний размер частиц измеряли в зависимости от времени.

20	pH:	Knick Portamess 911xpH, электрод: Schott instruments Blue Line 28 pH
	Калибровка:	Bernd Kraft GmbH (pH4 – Art.Nr. 03083.3000 и pH7 - Art.Nr. 03086.3000)
	Средний размер частиц:	Malvern Instruments GmbH, HPPS 5001

Тест на срок службы:

25 350 г суспензии и 14 г H_2O_2 (31%) смешали и перемешивали в течение 24 часов на открытом воздухе; измеряли и сравнивали pH до и после проведения теста и средний размер частиц посредством динамического рассеяния света.

Частицы в форме кокона, применяемые в примерах согласно настоящему изобретению (A):

30 Частицы диоксида кремния, применяемые в качестве частиц (A), относятся к типу Fuso PL-3. Fuso PL-3 коллоидные частицы диоксида кремния в форме кокона, имеющие средний первичный размер частиц (d1), равный 35 нм, и средний вторичный размер частиц (d2), равный 70 нм.

35

40

45

Таблица 1: Экспериментальные результаты анализа формы частиц диоксида кремния в форме кокона (A)

Статистическая функция	ECD	сферичность	коэффициент формы
единицы	нм		
число частиц	475	475	475
среднее	53.67	0.631	0.881
минимум	33.68	0.150	0.513
максимум	99.78	0.997	0.978
стандартное отклонение	11.69	0.199	0.083
медиана d50	51.32	0.662	0.911
d90			0.955

Частицы диоксида кремния, применяемые в сравнительных примерах 3-5:

Частицы диоксида кремния, применяемые в качестве частиц в сравнительных примерах 3-5, представляли собой сферические калий-стабилизированные коллоидные частицы диоксида кремния, имеющие типичный размер частиц, равный 50 нм, и типичную площадь поверхности, равную $55 \text{ м}^2/\text{г}$ (например, Nex-Sil™ 85K).

(B1) представляет собой амфи菲尔ное неионное поверхностно-активное вещество полиоксиэтилен-полиоксипропилен алкиловый простой эфир, который представляет собой смесь молекул, содержащих, в среднем, алкильную группу, имеющую от 11 до 14 атомов углерода, и от 12 до 20 оксиэтиленовых мономерных звеньев и от 3 до 5 оксипропиленовых мономерных звеньев в случайном распределении. Средневесовая молекулярная масса для (B1) составляет от 900 до 1,500 [г/моль].

Методика характеристикирования формы частиц

Водную дисперсию частиц диоксида кремния в форме кокона с содержанием твердого вещества 20 мас.% диспергировали на углеродную фольгу и высушили. Высушенную дисперсию исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа с отфильтрованным энергетическим спектром (EF-TEM) (120 киловольт) и изображения вторичных электронов сканирующей электронной микроскопии (SEM-SE) (5 киловольт). Изображение EF-TEM с разрешением 2k, 16 Bit, 0.6851 нм/пиксель (Фиг. 4) применяли для анализа. Изображения были бинарно кодированы с применением пороговой величины после подавления помех. Затем частицы разделили вручную. Налегающие и краевые частицы исключили и не применяли для анализа. ECD, коэффициент формы и сферичность, как определено ранее, вычисляли и статистически классифицировали.

Методика получения суспензии:

Получение 500 г композиций согласно Примерам 1-6 и сравнительным примерам V1-V5:

5.00 г хелатирующего агента (G) растворили в 380 г воды (M), а затем медленно добавили 3.21 г спирта (D), 0.50 г неионного поверхностно-активного вещества (B) (10 мас. % водного раствора) и 12.5 г ингибитора коррозии (F) (1 мас. % водного раствора). KOH применялся для доведения значения pH до 10.5, а затем добавили 20.0 г абразивных частиц (A) (20 мас. % водная дисперсия). Вода добавляется до объема 480 г, pH доводится до значения 10.5 и контролируется в течение 1 часа. 20.0 г окислителя (E) (31 мас. % водный раствор) добавляется до полировки, и полученные значения pH приведены в Таблице 1.

Конечная CMP композиция содержит компоненты (A), (B), (C), (D), (E), (F) и

10 необязательно (G) или другие добавки в количествах, как указано в Таблице 2.

Примеры 1-6 (композиции согласно настоящему изобретению) и Сравнительные примеры V1, V2, V3, V4 и V5 (сравнительная композиция)

Получили водную дисперсию, содержащую компоненты, как указано в Таблице 2, обеспечивающую CMP композиции согласно Примерам 1-6 и сравнительным примерам 15 V1-V5.

Данные по составу и эффективности полировки CMP композиций согласно Примерам 1-6 и Сравнительным примерам V1-V5 приведены в Таблице 2:

Таблица 2: CMP композиции согласно примерам 1-6 и сравнительным примерам V1-V5, их значения pH, MRR данные и данные по стабильности дисперсии в процессе

20 химико-механической полировки 8 дюймовых (=20.32 см) покрытых пластин с применением указанных композиций, где водная среда (M) в CMP композициях представляет собой деионизированную воду. Количества компонентов (A), (B), (C), (D), (E), (F) и необязательно (G) или других добавок указаны в процентах по массе (мас.%) от соответствующей CMP композиции. Если количества компонентов, отличных 25 от (M), в общем составляют у мас. % от CMP композиции, тогда количество (M) составляет (100-у) мас. % от CMP композиции. Значение pH композиций устанавливали с применением гидроксида калия.

30

35

40

45

	Сравни- тельный пример V1	Сравни- тельный пример V2	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4
5						
10	Частицы (A)	Fuso PL-3 диок-сид кремния 2 мас.%	Fuso PL-3 диоксид кремния 2 мас.%			
15	Неионное по- верхностно- активное ве- щество (B)	(B1) 0.01 мас.%	(B1) 0.01 мас.%	(B1) 0.01 мас.%	(B1) 0.01 мас.%	(B1) 0.01 мас.%
20	Ароматиче- ское соеди- нение (C)	—	—	Терефта- левая ки- слота 1 мас.%	Бензол- 1,2,3,4- терефта- левая ки- слота 1 мас.%	Изофта- левая ки- слота 1 мас.%
25						
30	Спирт (D)	Пропан- 1,2-диол 0.65 мас.%	Пропан- 1,2-диол 0.65 мас.%	Пропан- 1,2-диол 0.65 мас.%	Пропан- 1,2-диол 0.65 мас.%	Пропан-1,2- диол 0.65 мас.%
35	Окисляющий агент (E)	H ₂ O ₂ 1.24 мас.%	H ₂ O ₂ 1.24 мас.%			
40	Ингибитор коррозии (F)	Бензот- риазол 0.025 мас.%	Бензот- риазол 0.025 мас.%	Бензот- риазол 0.025 мас.%	Бензот- риазол 0.025 мас.%	Бензотриа- зол 0.025 мас.%
45						

	Хелатирую- щий агент (G)	Уксусная кислота 1 мас.%	Малоно- вая ки- слота 1 мас.%	-	-	-	-
5	pH	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.9
10	PETEOS- MRR в Å/мин	461	473	350	399	382	442
15	MRR нитрида тантала в Å/мин	824	782	723	783	746	792
20	Медь MRR в Å/мин	122	187	111	110	139	157
25	BD1 MRR в Å/мин	108	82	38	59	64	109
30	Результаты теста на ста- бильность	Нестаби- льная	Нестаби- льная	Нестаби- льная	Нестаби- льная	Нестаби- льная	Нестабиль- ная
35	Тест на срок службы	Разделе- ние фаз	Разделе- ние фаз	Разделе- ние фаз	Разделе- ние фаз	Разделе- ние фаз	стабильная
	Сдвиг pH че- рез 24 часа	>0.5	>0.5	>0.5	>0.5	>0.5	<0.2

	Пример 5	Пример 6	Сравни- тельный пример V3	Сравни- тельный пример V4	Сравни- тельный пример V5	
40	Частицы (A)	Fuso PL-3 диоксид кремния 2 мас.%	Fuso PL-3 диоксид кремния 2 мас.%	Nexsil 85 K диоксид кремния 2 мас.%	Nexsil 85 K диоксид кремния 4 мас.%	Nexsil 85 K диоксид кремния 2 мас.%
45						

	Неионное по- верхностно- активное веще- ство (B)	(B1) 0.01 мас.%	(B1) 0.01 мас.%	(B1) 0.01 мас.%	(B1) 0.01 мас.%	(B1) 0.01 мас.%
5	Ароматическое соединение (C)	3- гидрокси- бензойная кислота 1 мас.%	4- гидрокси- бензойная кислота 1 мас.%	-	-	Терефта- левая ки- слота 1 мас.%
10	Спирт (D)	Пропан- 1,2-диол 0.65 мас.%	Пропан- 1,2-диол 0.65 мас.%	Пропан- 1,2-диол 0.65 мас.%	Пропан- 1,2-диол 0.65 мас.%	Пропан- 1,2-диол 0.65 мас.%
15	Окисляющий агент (E)	H ₂ O ₂ 1.24 мас.%	H ₂ O ₂ 1.24 мас.%	H ₂ O ₂ 1.24 мас.%	H ₂ O ₂ 1.24 мас.%	H ₂ O ₂ 1.24 мас.%
20	Ингибитор кор- розии (F)	Бензотриа- золь 0.025 мас.%	Бензотриа- золь 0.025 мас.%	Бензотриа- золь 0.025 мас.%	Бензотриа- золь 0.025 мас.%	Бензотриа- золь 0.025 мас.%
25	Хелатирующий агент (G)	-	-	Малоновая кислота 1 мас.%	Малоновая кислота 1 мас.%	-
30	pH	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6
35	PETEOS-MRR в Å/мин	375	358	224	394	172
40	MRR нитрида тантала в Å/мин	682	694	336	377	330
45	Медь MRR в Å/мин	117	86	0	34	61
	BD1 MRR в	71	102	140	84	31

	Å/мин					
5	Результаты тес- та на стабиль- ность диспер- сии	стабильная	стабильная	Нестаби- льная	Нестаби- льная	стабильная
10	Тест на срок службы	стабильная	стабильная	Разделение фаз	Разделение фаз	Разделение фаз
15	Сдвиг pH через 24 часа	<0.1	<0.1	>0.5	>0.5	>0.5

(Таблица 2: продолжение)

20 Таблица 3: Средний размер частиц (как измерено с помощью методик динамиче-
 ского рассеяния света, например, Malvern Instruments GmbH, HPPS 5001) CMP
 25 композиций согласно примерам 1 - 6 и сравнительным примерам V1 - V5 с тече-
 нием времени при ускорении (60°C)

Продолжи- тельность хранения для теста на ста- бильность дисперсии в днях	Сравни- тельный пример V1	Сравни- тельный пример V2	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4
0	66	66	66	66	66	67
1	67	67	66	66	66	67
4	72	73	67	67	67	67
7	78	80	67	67	67	67

11	87	88	67	67	67	67
14	96	95	67	67	67	67
Результаты теста на стабильность дисперсии через 14 дней	Нестабильная	Нестабильная	Стабильная	Стабильная	Стабильная	Стабильная

Продолжительность хранения для теста на стабильность дисперсии в днях	Пример 5	Пример 6	Сравнительный пример V3	Сравнительный пример V4	Сравнительный пример V5
0	66	66	92	89	82
1	66	66	103	91	81
4	67	66	114	94	81
7	67	67	-	-	-
11	67	67	223	113	80
14	67	67	168	143	82
Результаты теста на стабильность дисперсии через 14 дней	стабильная	стабильная	Нестабильная	Нестабильная	стабильная

(Таблица 3: продолжение)

СМР композиции согласно Примерам 1-6 показывают повышенную эффективность полировки и повышенный срок службы, в частности показывают высокий MRR нитрида тантала, высокую селективность к нитриду тантала по сравнению с медью с точки зрения MRR, и высокую селективность к нитриду тантала по сравнению с материалом

из каменного угля 1^{го} поколения с точки зрения MRR. СМР композиции согласно примерам 4-6 с ароматическими соединениями (С), содержащими гидроксильную группу, показывают очень стабильное поведение, как показано в тестах на стабильность и срок службы и уменьшенный сдвиг pH.

5

(57) Формула изобретения

1. Композиция для химико-механической полировки, содержащая

(А) неорганические частицы, органические частицы, или их смесь, или их композит, где частицы находятся в форме кокона,

10

(В) неионное поверхностно-активное вещество,

(С) ароматическое соединение, содержащее на ароматическое кольцо, по меньшей мере одну кислотную группу (Y) и по меньшей мере одну другую функциональную группу (Z), которая отлична от кислотной группы (Y), и

(М) водную среду,

15

причем (В) представляет собой амфи菲尔ное неинное поверхностно-активное вещество полиоксиэтилен-полиоксипропилен алкиловый простой эфир как смесь молекул, содержащую в среднем алкильную группу, имеющую от 10 до 16 атомов углерода, от 5 до 20 оксиэтиленовых мономерных звеньев (b21) и от 2 до 8 оксипропиленовых мономерных звеньев (b22) в случайном распределении,

20

а функциональная группа (Z) представляет собой сложный эфир (-COOR³), гидроксильную, алcoxи, алкил, арил, алкиларил, арилалкил, нитро, амино, тио или галогенсоставляющую и отлична от кислотной группы (Y), где R³ представляет собой алкил, арил, алкиларил или арилалкил.

25

2. Композиция по п.1, где ароматическое соединение (С) содержит по меньшей мере одно бензольное кольцо и содержит на бензольное кольцо по меньшей мере одну группу карбоновой кислоты (-COOH) или ее депротонированную форму и по меньшей мере одну другую функциональную группу (Z), которая отлична от кислотной группы (Y).

3. Композиция по п.1, где ароматическое соединение (С) представляет собой

30

бензолкарбоновую кислоту, содержащую по меньшей мере две группы карбоновой кислоты (-COOH), или ее соли и по меньшей мере одну другую функциональную группу (Z), которая отлична от кислотной группы (-COOH).

4. Композиция по п.1, дополнительно содержащая (Е) окисляющий агент.

5. Композиция по п.1, дополнительно содержащая (D) спирт.

35

6. Композиция по п.1, дополнительно содержащая (F) ингибитор коррозии.

7. Композиция по п.1, где частицы (А) представляют собой частицы диоксида кремния в форме кокона.

8. Композиция по п.1, где значение pH композиции находится в интервале от 8 до 12.

40

9. Композиция для химико-механической полировки по любому одному из пп.1-8, содержащая

(А) частицы диоксида кремния в форме кокона,

(Б) неионное поверхностно-активное вещество,

45

(С) бензолкарбоновую кислоту, содержащую по меньшей мере одну группу

карбоновой кислоты (-COOH), которая непосредственно ковалентно связана с бензольным кольцом, и по меньшей мере одну другую функциональную группу (Z), которая отлична от кислотной группы (-COOH), где функциональная группа (Z) представляет собой гидроксильную группу или ее соль,

(D) спирт, имеющий по меньшей мере две гидроксильные группы, которые являются не диссоциирующими в водной среде,

(E) окисляющий агент,

(F) ингибитор коррозии, и

5 (M) водную среду,

причем (B) представляет собой амфи菲尔ное неинное поверхностно-активное вещество полиоксиэтилен-полиоксипропилен алкиловый простой эфир как смесь молекул, содержащую в среднем алкильную группу, имеющую от 10 до 16 атомов углерода, от 5 до 20 оксиэтиленовых мономерных звеньев (b21) и от 2 до 8

10 оксипропиленовых мономерных звеньев (b22) в случайному распределении.

10. Способ получения полупроводниковых устройств, включающий химико-механическую полировку подложки в присутствии композиции по любому одному из пп.1-9.

11. Применение композиции по любому одному из пп.1-9 для химико-механической 15 полировки подложки, применяемой в полупроводниковой промышленности для получения полупроводниковых устройств.

12. Применение по п.11, где подложка содержит

(i) медь, и/или

(ii) tantal, нитрид tantalа, титан, нитрид титана, рутений, кобальт или их сплавы.

20

25

30

35

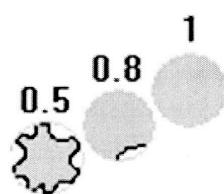
40

45

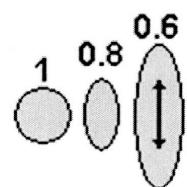
1

1/2

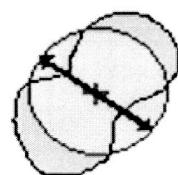
Фиг. 1



Фиг. 2

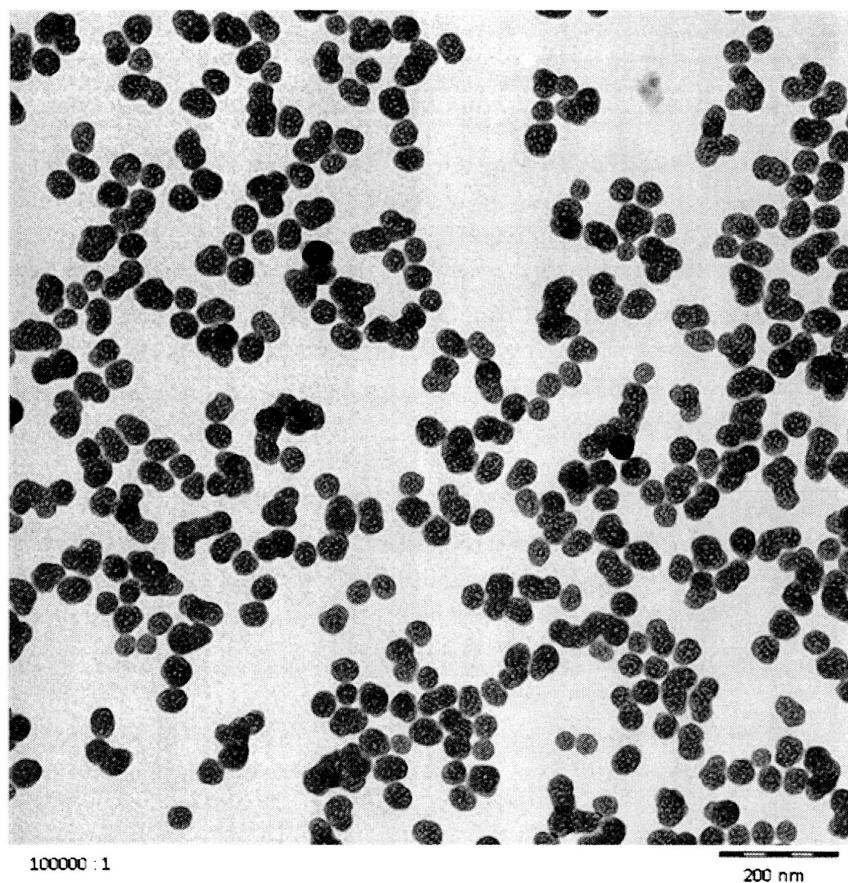


Фиг. 3



2

2/2



Фиг. 4