

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4516119号

(P4516119)

(45) 発行日 平成22年8月4日(2010.8.4)

(24) 登録日 平成22年5月21日(2010.5.21)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/304 (2006.01)

B 2 4 B 37/00 (2006.01)

C O 9 K 3/14 (2006.01)

H O 1 L 21/304 6 2 2 C

H O 1 L 21/304 6 2 2 D

H O 1 L 21/304 6 2 2 X

B 2 4 B 37/00 H

C O 9 K 3/14 5 5 O D

請求項の数 23 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-523580 (P2007-523580)
 (86) (22) 出願日 平成17年7月1日(2005.7.1)
 (65) 公表番号 特表2008-518427 (P2008-518427A)
 (43) 公表日 平成20年5月29日(2008.5.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/023654
 (87) 国際公開番号 W02006/023105
 (87) 国際公開日 平成18年3月2日(2006.3.2)
 審査請求日 平成19年3月28日(2007.3.28)
 審判番号 不服2008-9302 (P2008-9302/J1)
 審判請求日 平成20年4月14日(2008.4.14)
 (31) 優先権主張番号 10/901,420
 (32) 優先日 平成16年7月28日(2004.7.28)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 500397411
 キャバット マイクロエレクトロニクス
 コーポレーション
 アメリカ合衆国, イリノイ 60504,
 オーロラ, ノース コモンズ ドライブ
 870
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100102990
 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 貴金属のための磨き組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下を含む磨き組成物：

(a) ルテニウム、イリジウム、プラチナ、パラジウム、オスミウム、レニウム、銀、金、
 それらの合金、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される貴金属を酸化する酸
 化剤、

(b) 硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、硝酸ナトリウ
 ム、硝酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウムからなる群から選択された塩のア
 ニオンであって、0.05 M ~ 2 M の濃度で存在するアニオン、および、

(c) 液体の担体、

ここで、貴金属を酸化する該酸化剤が、以下からなる群から選択される；プロメート、
 プロマイト、ハイポプロマイト、クロレート、クロライト、ハイポクロライト、パークロ
 レート、アイオデート、ハイポアイオデート、パーアイオデート、セリウム(IV)塩、パー
 マンガネート、銀(III)塩、ペルオキシ酢酸、有機ハロオキシ化合物、モノペルオキシサ
 ルフェート、モノペルオキシサルファイト、モノペルオキシチオサルフェート、モノペル
 オキシホスフェート、モノペルオキシピロホスフェート、およびモノペルオキシハイポホ
 スフェート。

【請求項 2】

該酸化剤が、ポタジウムヒドロジェンペルオキシモノサルフェートサルフェート(2
 $\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$)である請求項1の磨き組成物。

【請求項 3】

該酸化剤がブロメートである、請求項 1 の磨き組成物。

【請求項 4】

該液体の担体が水を含む請求項 1 の磨き組成物。

【請求項 5】

該磨き組成物の pH が 1 ~ 8 である、請求項 4 の磨き組成物。

【請求項 6】

該磨き組成物の pH が 2 ~ 6 である請求項 5 の磨き組成物。

【請求項 7】

該磨き組成物がさらに研磨剤を含む請求項 1 の磨き組成物。

10

【請求項 8】

該研磨剤が、アルミナ、セリア、ゲルマニア、マグネシア、シリカ、チタニア、ジルコニア、それらの共生成物、ダイヤモンド、有機ポリマー粒子、およびそれらの組み合わせ、からなる群から選択される金属酸化物である請求項 7 の磨き組成物。

【請求項 9】

以下を含む、化学的機械的な基材の磨き方法：

(i) 以下を含む化学的機械的な磨き系と、ルテニウム、イリジウム、プラチナ、パラジウム、オスミウム、レニウム、銀、金、それらの合金、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される貴金属を含む基材との接触：

(a) 請求項 1 ~ 6 のいずれかの磨き組成物、

20

(b) 研磨剤、磨きパッド、およびそれらの組み合わせからなる群から選択された磨き構成部分、および、

(ii) 基材を磨くための少なくとも貴金属の一部分の研磨。

【請求項 10】

以下を含む、ルテニウムを含有する基材のための磨き組成物：

(a) ブロメート、ブロマイト、ハイポブロマイト、クロレート、クロライト、ハイポクロライト、パークロレート、アイオデート、ハイポアイオデート、パーアイオデート、セリウム(IV)塩、パーマンガネート、銀(III)塩、ペルオキシ酢酸、有機ハロオキシ化合物、モノペルオキシサルフェート、モノペルオキシサルファイト、モノペルオキシチオサルフェート、モノペルオキシホスフェート、モノペルオキシピロホスフェート、およびモノペルオキシハイポホスフェートからなる群から選択される酸化剤、

30

(b) ポリマー型金属イオン封鎖剤、金属キレート剤、有機チオール、四酸化ルテニウムを還元する化合物、ラクトン、および -ヒドロキシカルボニル化合物からなる群から選択された磨き追加物、

(c) 液体の担体、ならびに、

(d) 硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウムからなる群から選択された塩のアニオンであって、0.05 M ~ 2 M の濃度で存在するアニオン。

【請求項 11】

該酸化剤がポタジウムヒドロジェンペルオキシモノサルフェートサルフェート ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) である請求項 10 の磨き組成物。

40

【請求項 12】

該酸化剤がブロメートである請求項 10 の磨き組成物。

【請求項 13】

当該磨き追加物が、ホモポリマーのポリエチレンイミンおよびヘキサメチリンブロマイドからなる群から選択されたポリマー型金属イオン封鎖剤である請求項 10 の磨き組成物。

【請求項 14】

当該磨き追加物が、マレイン酸、マロン酸、1、10-フェナントロリン、2-ピリジル酢酸、5-ホルミルフランスルホン酸、N-トリス(ヒドロキシメチル)メチル-2-アミノ

50

エタンスルホン酸、酒石酸、イタコン酸、ケリドン酸、3-メチル-1、2-シクロペンタンジオン、およびグリコールアミドからなる群から選択された金属キレート剤である請求項10の磨き組成物。

【請求項15】

当該磨き追加物が、アルキルメルカプタンおよびアリールメルカプタンからなる群から選択された有機チオールである請求項10の磨き組成物。

【請求項16】

当該磨き追加物が、アスコルビン酸、ピロガロール、亜硫酸ナトリウム、アセトアセタミド、3-アミノ-1、2、4-トリアゾール、ハイポ亜リン酸、亜硫酸、3-ヒドロキシ-2-メチル-4-ピロン、ピロカテコールバイオレット、1、2、3-トリヒドロキシベンゼン、1、2、4-トリヒドロキシベンゼン、1、2、5-トリヒドロキシベンゼン、1、3、4-トリヒドロキシベンゼン、1、3、5-トリヒドロキシベンゼン、および4-ヒドロキシベンズアミドからなる群から選択された、四酸化ルテニウムを還元する化合物である請求項10の磨き組成物。

10

【請求項17】

当該磨き追加物が、デヒドロアスコルビン酸、 γ -D-グルコヘプトニック- γ -ラクトン、ジヒドロ-4、4-ジメチル-2、3-フランジオン、テトロン酸、メチルクマレート、および4-ヒドロキシ-6-メチル-2-ピロンからなる群から選択されたラクトン化合物である請求項10の磨き組成物。

【請求項18】

20

当該磨き追加物が、乳酸、 γ -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン、ラクトピオン酸、D-(+)-グルコース、および γ -D-グルコヘプトニック- γ -ラクトンからなる群から選択された γ -ヒドロキシカルボニル化合物である請求項10の磨き組成物。

【請求項19】

前記磨き組成物がさらに液体の担体中で懸濁された研磨剤を含み、且つ該研磨剤がアルミナ、セリア、ゲルマニア、マグネシア、シリカ、チタニア、ジルコニア、それらの共生成物、ダイヤモンド、有機ポリマー粒子、およびそれらの組み合わせからなる群から選択された金属酸化物である請求項10の磨き組成物。

【請求項20】

液体の担体が水を含む請求項10の磨き組成物。

30

【請求項21】

磨き組成物のpHが1～8である請求項20の磨き組成物。

【請求項22】

磨き組成物のpHが2～6である請求項21の磨き組成物。

【請求項23】

以下を含む、ルテニウムを含む基材の化学的機械的な磨き方法：

(i) 以下を含む化学的機械的な磨き系と、ルテニウムを含む基材との接触：

(a) プロメート、プロマイト、ハイプロマイト、クロレート、クロライト、ハイボクロライト、パークロレート、アイオデート、ハイポアイオデート、パーアイオデート、セリウム(IV)塩、パーマンガネート、銀(III)塩、ペルオキシ酢酸、有機ハロオキシ化合物、モノペルオキシサルフェート、モノペルオキシサルファイト、モノペルオキシチオサルフェート、モノペルオキシホスフェート、モノペルオキシピロホスフェート、およびモノペルオキシハイポホスフェートからなる群から選択される酸化剤、

40

(b) ポリマー型金属イオン封鎖剤、金属キレート剤、有機チオール、四酸化ルテニウムを還元する化合物、ラクトン、および γ -ヒドロキシカルボニルからなる群から選択された磨き追加物、

(c) 研磨剤、磨きパッド、およびそれらの組み合わせからなる群から選択された磨き構成部分、

(d) 液体の担体、および、

(e) 硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、硝酸ナトリ

50

ウム、硝酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウムからなる群から選択された塩のアニオンであって、0.05 M ~ 2 Mの濃度で存在するアニオン、

(ii) 基材を磨くための少なくとも基材の一部の研磨。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、磨き組成物および貴金属を含む基材の化学的・機械的な磨き方法に関する。

【背景技術】

【0002】

基材表面の平坦化または磨きのための組成物および方法は、周知技術である。(磨きスラリーとして知られている)磨き組成物は、通常、水溶液中の研磨剤材料を含有し、表面スラリー組成物を浸した磨きパッドと表面を接触することによって適用される。典型的な研磨剤材料は、二酸化ケイ素、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、および酸化スズを含む。米国特許番号第5,527,423号は、例えば、表面を水性媒体中の高純度微細金属酸化物粒子を含む磨きスラリーと接触させることによる金属層の化学的・機械的な磨きのための方法を記載する。その代わりに研磨剤材料は、磨きパッドに取り込まれてもよい。米国特許番号第5,489,233号は、表面織地またはパターンを有する磨きパッドの使用を開示し、米国特許番号第5,958,794号は、固定された研磨磨きパッドを開示する。

【0003】

従来の磨き系および磨き方法は、通常半導体ウェハーの平坦化では、完全に満足ではない。特に、磨き組成物および磨きパッドは、望ましい磨き割合より少ない割合しか有することが出来ず、半導体表面の化学的・機械的な磨きでの使用は、結果として貧弱な表面特性となり得る。半導体ウェハーの特性は、直接的にその表面の平坦性と関連しているため、結果として高い磨き効率、均一性、および除去速度となり、最小限の表面欠陥を伴う高品質の磨きを残す磨き組成物および方法の使用は重要である。

【0004】

半導体ウェハーのため効果的な磨き系を作ることの困難さは、半導体ウェハーの複雑性から生じる。半導体ウェハーは、通常その上に複数のトランジスタが形成されている基材からなる。集積回路は、化学的および物理的に、基材および基材上の層の中に領域をパターンニングすることによって基材に接続される。実施可能な半導体ウェハーを製造し、ウェハーの歩留まり、性能および信頼性を最大化するために、下地となる構造またはトポグラフィーに不利な影響を与えることなく、ウェハーの表面を選択磨きすることは望ましい。実際、もし工程ステップが十分に平面化されたウェハー表面で行われなかったら、半導体製造中に様々な問題が起こる可能性がある。

【0005】

デバイス間の電気的な接続を形成するために、チタニウム、窒化チタン、アルミニウム銅、アルミニウムケイ素、銅、タングステン、プラチナ、プラチナタングステン、プラチナスズ、ルテニウム、およびそれらの組み合わせを含む様々な金属および金属合金が使用されてきた。ルテニウム、イリジウム、およびプラチナを含む貴金属は、次世代のメモリーデバイスおよび金属ゲートにおいて、増加して使用されるであろう。貴金属は、機械的に硬質および化学的に抵抗性があり、化学的・機械的な磨きを通じて効率的に除去することを困難にしている点で、特有の難関さを示す。貴金属は、しばしば二酸化ケイ素等の誘電性材料を含むよりやわらかくよりすぐに磨耗する材料を含む基材の構成部分であるため、誘電性材料の過磨きに対する貴金属の優先的な磨きとの選択の問題が、しばしば起こる。

【0006】

ルテニウムを含む基材の磨きのために開発された化学的・機械的な磨き組成物は、追加的な挑戦を表す。磨き組成物は、通常ルテニウム金属を可溶性形態、または研磨によって除去される柔軟な酸化フィルムのいずれかへ変えるための酸化剤を含む。ルテニウムのために低いpHで有用な除去速度を与える強い酸化剤は、ルテニウムを化学的・機械的な磨き操

10

20

30

40

50

作の間の汚染および屑に特別な注意を必要とする、高い毒性ガスである四酸化ルテニウムに変えることが出来る。

【 0 0 0 7 】

以下の特許は、貴金属のための磨き組成物を開示する。米国特許番号第 5, 6 9 1, 2 1 9 号は、貴金属導電層および貴金属の磨きためのハロ化合物を含む磨き組成物を含む半導体メモリーデバイスを開示する。米国特許番号第 6, 2 7 4, 0 6 3 号は、ニッケル基材のための化学的エッチング液(例えば、硝酸アルミニウム)、研磨剤粒子、および酸化剤を含む磨き組成物を開示する。米国特許番号第 6, 2 9 0, 7 3 6 号は、基本的な水溶液中の研磨剤およびハロゲンを含む、貴金属のための化学的に活性な磨き組成物を開示する。J P 6 3 0 9 6 5 9 9 A 2 は、金属性ルテニウムを溶解する方法を開示する。J P 1 1 1 2 1 4 1 1 A 2 は、プラチナ族金属(例えば、R u、P t)のためのプラチナ族金属の酸化物の微細粒子を含む磨き組成物を開示する。J P 1 2 7 0 5 1 2 A 2 は、過酸化水素、アルカリシアン化物、およびホスフェートイオンおよび/又はボレートイオンを含む、貴金属のための溶液の溶解を開示する。W O 0 0 / 7 7 1 0 7 A 1 は、研磨剤、液体の担体、酸化剤、および E D T A を含むことが可能な磨き追加物、窒素含有大員環(例えば、テトラアザシクロテトラデカン類)、クラウンエーテル類、ハロゲン化物、シアン化物、クエン酸、ホスフィン類、およびホスホネート類を含む貴金属のための磨き組成物(例えば、R u、R h、P d、O s、I r、P t)を開示する。W O 0 1 / 4 4 3 9 6 A 1 は、硫黄含有化合物、研磨剤粒子、およびその称するところによれば、研磨剤粒子の分散を改善し、金属除去速度および選択性を高める水溶性有機追加物を含む貴金属のための磨き組成物を開示する。米国特許番号第 6, 3 9 5, 1 9 4 号は、貴金属および/又は貴金属合金のための、研磨磨き粒子、プロマイド化合物、酸化剤としての自由臭素を与えるプロメート化合物、組成物中のプロメート化合物の分解を仲介する有機酸を含む磨き組成物を開示する。ここで水性磨き組成物は、水性媒体中に少なくとも一つの臭素クロライド錯体を含む。米国特許番号第 6, 5 2 7, 6 2 2 号は、ジケトン類、ジケトネート、尿素化合物、複素環式窒素含有化合物、複素環式酸素含有化合物、複素環式リン含有化合物、および両性イオン性化合物であることが可能な窒素含有化合物からなる群から選択された研磨剤および/又は磨きパッド、液体の担体、および 1 以上の磨き追加物を含む、貴金属のための磨き組成物を開示し、該追加物は、その称するところによれば、貴金属表面と相互作用があり化学的機械的な磨きの間にその溶出を促進する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

しかし、表面不完全性、並びに磨きおよび平坦化の間の下地となる構造へのダメージおよびトポグラフィー等の欠陥性(defectivity)を最小化する一方で、磨きおよび貴金属を含む基材の平坦化の間の望ましい平坦化効率、均一性、および除去速度を示す磨き系および磨き方法への要求は残る。

【 0 0 0 9 】

本発明は、そうした化学的機械的な磨き系および方法を与えるために模索する。本発明のこれらおよび他の利点は、ここに与えられた発明の記載から明らかになるであろう。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明は、以下を含む磨き組成物を与える：(a) 貴金属を酸化する酸化剤、(b) サルフェート、ボレート、ナイトレート、およびホスフェートからなる群から選択されたアニオン、および(c) 液体の担体。

【 0 0 1 1 】

本発明はまた、基材を化学的機械的に磨く方法を与え、この方法は、(i) 貴金属を含む基材と、以下を含む化学的機械的な磨き系との接触：(a) 貴金属を酸化する酸化剤、(b) サルフェート、ボレート、ナイトレート、およびホスフェートからなる群から選択されたアニオン、(c) 研磨剤、磨きパッド、およびそれらの組み合わせからなる群から選択された

磨き構成部分、および(d)液体の担体、ならびに(ii)基材を磨くための少なくとも貴金属一部分の研磨、を含む。

【0012】

本発明はさらに、ルテニウムを含む基材のための、以下を含む磨き組成物を与える：(a) 4価の酸化状態より上にルテニウムを酸化する酸化剤、(b)ポリマー型金属イオン封鎖剤、金属キレート剤、有機チオール、四酸化ルテニウムを還元する化合物、ラクトンおよび-ヒドロキシカルボニル化合物からなる群から選択された磨き追加物、および(c)液体の担体。

【0013】

本発明はさらに、ルテニウムを含む基材の化学的機械的な磨き方法を与え、この方法は、以下を含む：(i)ルテニウムを含む基材と、以下を含む化学的機械的な磨き系との接触：(a) 4価の酸化状態より上にルテニウムを酸化する酸化剤、(b)ポリマー型金属イオン封鎖剤、金属キレート剤、有機チオール、四酸化ルテニウムを還元する化合物、ラクトンおよび-ヒドロキシカルボニル化合物からなる群から選択された磨き追加物、(c)研磨剤、磨きパッド、およびそれらの組み合わせからなる群から選択された磨き構成部分、および(d)液体の担体、および(ii)基材を磨くための少なくとも基材の一部の研磨。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明は、以下を含む磨き組成物を与える(a)貴金属を酸化する酸化剤(b)サルフェート、ボレート、ナイトレート、およびホスフェートからなる群から選択されたアニオン、および(c)液体の担体。

【0015】

貴金属を酸化する酸化剤は、あらゆる適切な貴金属を酸化する酸化剤であることが可能である。望ましくは、貴金属を酸化する酸化剤はブロメート、ブロマイト、ハイポブロマイト、クロレート、クロライト、ハイポクロライト、パークロレート、アイオデート、ハイポアイオデート、パーアイオデート、セリウム(IV)塩、パーマンガネート、銀(III)塩、ペルオキシ酢酸、有機ハロオキシ化合物、モノペルオキシサルフェート、モノペルオキシサルファイト、モノペルオキシチオサルフェート、モノペルオキシホスフェート、モノペルオキシピロホスフェート、モノペルオキシハイポホスフェート、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。ここで用いられるように、“有機ハロオキシ化合物”の語は、少なくとも一つの有機官能基、少なくとも一つのハロゲン原子、および少なくとも一つの酸素原子を含む酸化剤をいうために使用される。有機ハロオキシ化合物の有機官能基、ハロゲン原子、および酸素原子は、あらゆる適切な方法で配列することが出来るが、次の3つの一般式の内の一つに従うであろう： $R_a - X - O_b$ 、 $R_a - O_t - X$ 、または $O_b - R_a - X$ 、ここでRは、有機官能基を表し、Xはハロゲン原子を表し、およびbは、1以上の整数である。適切な有機ハロオキシ化合物は、以下を含むがこれらに限られない：N-クロロサクシンイミド、N-プロモサクシンイミド、N-プロモアセタミド、N-プロモベンゾフェノンイミン、ヨードトリアセテート、ヨードトリス(トリフルオロアセテート)、ヨードベンゼンジアセテート、ペンタフルオロヨードベンゼンビス(トリフルオロアセテート)、ヨードソベンゼン、ヨードキシベンゼン、ヨードキシ安息香酸(例えば、m-ヨードキシ安息香酸)、それらの塩、およびそれらの組み合わせ。好ましくは、酸化剤は、ブロメート、セリウム(IV)塩、およびモノペルオキシサルフェートからなる群から選択される。さらに好ましくは、酸化剤は、ブロメートカリウムまたは(デュボン社からオクソン(Oxone：登録商標)の商標名で、商業的に入手可能である)ポタジウムヒドロジェンペルオキシモノサルフェートサルフェートである。

【0016】

磨き組成物は、あらゆる適切な量の酸化剤を含むことが出来る。通常、磨き組成物は、液体の担体およびそこに溶解または懸濁されたすべての構成部分の重量に基づいて、0.1重量%以上(例えば、0.2重量%以上、0.5重量%以上、または1重量%以上)の酸化剤を含む。磨き組成物は、好ましくは、液体の担体およびそこに溶解または懸濁されたす

10

20

30

40

50

すべての構成部分の重量に基づいて、20重量%以下(例えば、15重量%以下、または10重量%以下)の酸化剤を含む。

【0017】

アニオンは、サルフェート、ボレート、ナイトレート、およびホスフェート、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。アニオンは、無機塩、部分的な塩、またはアニオンを含む酸等のあらゆる適切な前駆体によって与えられることが出来る。

【0018】

望ましくは、アニオンは、カチオンおよびアニオンを含む無機塩によって与えられる。カチオンはあらゆる適切なカチオンでありえる。好ましくは、カチオンは、カリウムまたはナトリウムである。さらに好ましくは、無機塩は、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、ポ
タジウムハイドロジェンペルオキシモノサルフェートサルフェート、およびそれらの組
み合わせからなる群から選択される。

10

【0019】

サルフェートの代替入手先は、それらのモノ塩(例えば、硫酸水素塩)と同様に硫酸を含
む。ナイトレートの代替入手先は、それらの塩と同様に対応する酸(すなわち、硝酸)を含
む。ホスフェートの代替入手先は、モノ塩(例えば、リン酸二水素塩)およびそれらのジ塩
(例えば、リン酸水素塩)と同様にリン酸を含む。

【0020】

アニオンは、望ましくは磨き組成物に、濃度0.05M以上(例えば、0.05M~2M)
で存在する。好ましくは、アニオンは、2M以下(例えば、1.5M以下)の濃度で存在す
る。磨き組成物中のアニオンの望ましい濃度は、磨き組成物の調製において磨き組成物の
全重量に基づいて、0.5重量%~20重量%の適切な前駆体を使用する等のあらゆる適
切な手段によって達成することが出来る。

20

【0021】

サルフェート、ボレート、ナイトレート、およびホスフェートからなる群から選択され
たアニオンを含む磨き組成物は、望ましくは貴金属を含む基材の磨きに使用されると、高
められた除去速度を示す。あらゆる特定の理論に拘束されることを望んでいないが、アニ
オンは酸化剤とともに、基材表面に貴金属の柔軟で容易に磨耗する化合物を形成すると信
じられている。

【0022】

液体の担体は、磨き組成物の構成部分の、磨かれる適切な基材の表面への適用を促進す
るために使用される。液体の担体は、あらゆる適切な液体の担体であることが可能である
。通常、液体の担体は、水、水の混合物、および適切な水混和性溶媒、またはエマルジョ
ンである。好ましくは、液体の担体は、水、さらに好ましくは脱イオン水を含み、基本的
にこれらからなり、または、これらからなる。

30

【0023】

磨き組成物は、望ましくは、8以下(例えば、7以下、または6以下)のpHを有する。
好ましくは、磨き組成物は、1~8のpH、さらに好ましくは2~6のpHを有する。磨
き組成物の実際のpHは、磨かれる基材および磨き組成物で使用される酸化剤に部分的に
依存するであろう。

40

【0024】

磨き組成物のpHは、あらゆる適切な手段によって、達成および/又は維持可能である
。さらに具体的には、磨き組成物は、さらにpH調整剤、pHバッファー剤、またはそれ
らの組み合わせを含む。pH調整剤は、あらゆる適切なpHを調整する化合物であること
が可能である。例えば、pH調整剤は、硝酸、水酸化カリウム、またはそれらの組み合わ
せであることが可能である。pHバッファー剤は、例えば、ホスフェート、サルフェート
、アセテート、ボレート、アンモニウム塩、およびその同類のもの等、あらゆる適切なバ
ッファー剤が可能である。磨き組成物は、適切な量が示された範囲内の磨き組成物のpH
を達成および/又は維持するために使用されるという条件で、あらゆる適切な量のpH調
整剤および/又はpHバッファー剤をも含むことが可能である。

50

【 0 0 2 5 】

磨き組成物の構成部分が1以上の機能を有しているかもしれないことは、高く評価されるであろう。例えば、サルフェートは、磨き組成物で使用されると、pHバッファ剤として働くのと同様に、貴金属を含む基材のために、高められた磨き速度を与えるために役立つことが出来る。ポタジウムハイドロジェンペルオキシモノサルフェートサルフェートは、サルフェートアニオンの調達先としてと同様に、酸化剤として役立つ。

【 0 0 2 6 】

磨き組成物は、所望により研磨剤を含む。あらゆる適切な研磨剤が使用可能であり、その多くが周知技術である。好ましくは、研磨剤は、金属酸化物研磨剤またはダイヤモンドである。金属酸化物研磨剤は、望ましくはアルミナ、セリア、ゲルマニア、マグネシア、シリカ、チタニア、ジルコニア、それらの共生成物、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。好ましい研磨剤は、アルミナ(例えば、 α -アルミナ)である。研磨剤は、1以上の研磨剤の混合物(例えば、 α -アルミナおよびフュームドアルミナの混合物)であることができる。研磨剤粒子は、通常20nm~500nmの平均粒子サイズ(例えば、平均粒子直径)を有する。好ましくは、研磨剤粒子は、70nm~300nm(例えば、100nm~200nm)の平均粒子サイズを有する。

【 0 0 2 7 】

研磨剤は、有機ポリマー粒子からなることが出来る。適切な有機研磨剤の例は、ポリオレフィンおよびポリビニルクロライドポリスチレンコポリマー等のポリオレフィンコポリマー、ポリアセタール、飽和ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテンおよびポリ-4-メチル-1-ペンテン、フェノキシ樹脂、および(メタまたはア)クリル樹脂およびポリメチルメタクリレート等のアクリル系ポリマーからなる有機粒子を含むが、これらに限定されない。

【 0 0 2 8 】

あらゆる適切な量の研磨剤は、磨き組成物中に存在可能である。通常、0.001重量%以上の研磨剤が磨き組成物中に存在できる。磨き組成物中の研磨剤の量は、好ましくは10重量%を超えず、さらに好ましくは5重量%(例えば、2重量%を超えない)を超えない。さらに好ましくは研磨剤0.001重量%~2重量%の磨き組成物を含むであろう。

【 0 0 2 9 】

研磨剤は、望ましくは磨き組成物、さらに具体的には磨き組成物の液体の担体中で懸濁される。磨き組成物の中で研磨剤が懸濁されると、研磨剤は好ましくはコロイド的に安定である。コロイドの語は、液体の担体中の研磨剤粒子のサスペンションを示す。コロイドの安定性は、長い間の該サスペンションの維持を示す。本発明の内容では、研磨剤はコロイド的に安定と考えられる。もし、研磨剤が100ml目盛り付きシリンダーに入れられ、2時間の間攪拌されずに放置することを許容されたとき、目盛り付きシリンダーの下部50mlにある粒子の濃度([B]g/ml換算)と目盛り付きシリンダーの上部50ml粒子の濃度([T]g/ml換算)の差を研磨剤組成物中の初期粒子の濃度で割った([C]g/ml換算)は、0.5(すなわち、 $\{[B] - [T]\} / [C] < 0.5$)以下である。([B] - [T]) / [C]の値は望ましくは0.3以下であり、好ましくは0.1以下である。

【 0 0 3 0 】

有利なことに、本発明の磨き組成物は、磨き組成物中に研磨剤が無いと、貴金属のための有用な除去速度を示す。もし研磨剤が望ましければ、本発明の磨き組成物によって示された高められた除去速度は、研磨剤(例えば、1重量%より小さい)の少量の使用を許容する。欠陥性、およびより高い研磨剤のレベル(例えば、1重量%より大きい)で観測された基材のほかの構成部分の過度の除去速度を最小化する一方で、低い研磨剤のレベルは、貴金属の有用な除去速度を望ましく許容する。

【 0 0 3 1 】

磨き組成物は所望によりさらに界面活性剤を含む。界面活性剤は、あらゆる適切な界面活性剤であることが可能である。適切な界面活性剤は、例えば、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、混合物、およびその同

10

20

30

40

50

類のものを含む。好ましくは、磨き系は、非イオン性界面活性剤を含む。適切な非イオン性界面活性剤の例は、エチレンジアミンポリオキシエチレン界面活性剤である。界面活性剤が磨き組成物中に存在する時は、あらゆる適切な量の界面活性剤は、磨き組成物中に存在できる。界面活性剤の量は、液体の担体およびそこに溶解または懸濁されたすべての構成部分の重量に基づいて、通常0.0001重量%～1重量%(好ましくは0.001重量%～0.1重量%、または0.005重量%～0.05重量%)である。

【0032】

磨き組成物は、所望によりさらに消泡剤を含む。消泡剤は、あらゆる適切な消泡剤であることが可能であり、あらゆる適切な量で磨き組成物中に存在できる。適切な消泡剤は、シリコーンベースおよびアセチレンジオールベースの消泡剤を含むがこれらに限られない。磨き組成物中の消泡剤の量は、通常40ppm～140ppmである。

10

【0033】

磨き組成物は、所望によりさらに殺生剤を含む。殺生剤は、あらゆる適切な殺生剤であることが可能であり、あらゆる適切な量で磨き組成物中に存在できる。適切な殺生剤は、イソチアゾリン殺生剤である。磨き組成物中で使用される殺生剤の量は、通常1～50ppm、好ましくは10～20ppmである。

【0034】

本発明は、さらに、ここに記載されたとおりの磨き組成物で、貴金属を含む基材を磨くための方法を与える。特に、本発明は、貴金属を含む基材を磨く方法を与え、該方法は、以下のステップを含む：(i)貴金属を含む基材と以下を含む化学的機械的な磨き系との接触：(a)貴金属を酸化する酸化剤、(b)サルフェート、ボレート、ナイトレート、およびホスフェートからなる群から選択されたアニオン、(c)研磨剤、磨きパッド、およびそれらの組み合わせからなる群から選択された磨き構成部分、および(d)液体の担体、および(ii)基材を磨くための少なくとも貴金属の一部分の研磨。

20

【0035】

液体の担体およびそこに懸濁された磨き系の構成部分(すなわち、貴金属を酸化する酸化剤、アニオン、および所望により研磨剤および/又は他の構成部分)は、磨き系の磨き組成物を構成する。磨き系は、通常磨き組成物に加えて磨きパッドを含む。磨き組成物の特徴および酸化剤、アニオン、液体の担体、pH、および所望による追加物等のそれらの構成部分は、ここに記載されたとおりである。

30

【0036】

該方法が、磨き組成物の液体担体中に懸濁された研磨剤である磨き構成部分を含む時、研磨剤、研磨剤の量および研磨剤の粒子サイズおよびコロイドの安定性等の研磨剤の他の特徴は、磨き組成物のために、ここに記載されたとおりである。好ましい態様では、研磨剤は、液体の担体中で懸濁されており、磨きパッドとともに使用される。別の好ましい態様では、本発明の方法は、磨きパッドに付着する研磨剤の使用を含む。研磨剤を磨きパッド付けるための多数の方法は周知技術である。また別の態様では、本発明の方法の磨き構成部分は、研磨剤フリーの磨きパッドを含む。

【0037】

基材は、あらゆる適切な貴金属を含むことが可能である。適切な貴金属は、プラチナ、イリジウム、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、オスミウム、金、それらの組み合わせ、およびそれらの合金を含むがこれらに限られない。好ましくは、基材は、ルテニウム、イリジウム、プラチナ、およびそれらの組み合わせを含む。適切な基材は、集積回路、中間層誘電性(ILD)デバイス、半導体、およびその同類のものを含むがこれらに限られない。

40

【0038】

本発明は、さらにルテニウムを含む基材のための、以下を含む磨き組成物を与える：(a) 4価の酸化状態より上にルテニウムを酸化する酸化剤、(b)ポリマー型金属イオン封鎖剤、金属キレート剤、有機チオール、四酸化ルテニウムを還元する化合物、ラクトンおよび-ヒドロキシカルボニル化合物からなる群から選択された磨き追加物、および(c)液体

50

の担体。

【 0 0 3 9 】

酸化剤は、4 価の状態より上にルテニウムを酸化するあらゆる適切な酸化剤であることが可能である。4 価の状態より上にルテニウムを酸化する好ましい酸化剤は、以下からなる群から選択される；プロメート、プロマイト、ハイボプロマイト、クロレート、クロライト、ハイボクロライト、パークロレート、アイオデート、ハイボアイオデート、パーアイオデート、セリウム(IV)塩、パーマンガネート、銀(III)塩、ペルオキシ酢酸、有機ハロオキシ化合物、モノペルオキシサルフェート、モノペルオキシサルファイト、モノペルオキシチオサルフェート、モノペルオキシホスフェート、モノペルオキシピロホスフェート、モノペルオキシハイボホスフェート、およびそれらの組み合わせ、ここで有機ハロオキシ化合物は、ここに記載されたとおりである。さらに好ましくは、酸化剤は、プロメート、セリウム(IV)塩、およびモノペルオキシサルフェートからなる群から選択される。最も好ましくは、酸化剤は、プロメートナトリウムまたはポタジウムハイドロジェンペルオキシモノサルフェートサルフェート(デュボン社からオクソン(登録商標)の商標名で、商業的に入手可能)である。

10

【 0 0 4 0 】

磨き組成物は、ポリマー型金属イオン封鎖剤、金属キレート剤、有機チオール、四酸化ルテニウムを還元する化合物、ラクトン、および α -ヒドロキシカルボニル化合物からなる群から選択された磨き追加物を含む。ルテニウムが8 価の状態より上にルテニウムを酸化する酸化剤を含む磨き組成物と接触する時、酸化剤、pH、および他の磨き組成物の構成部分に依存して、四酸化ルテニウムを生成できる。磨き追加物の機能は、磨き組成物中に存在可能な四酸化ルテニウムの量の生成を抑制または減少することである。

20

【 0 0 4 1 】

磨き追加物は、あらゆる適切な量で存在可能である。通常、磨き追加物は、磨き組成物の全重量に基づいて、0.01重量%以上(例えば、0.05重量%以上、または0.1重量%以上、または0.2重量%以上)の量で存在する。好ましくは、磨き追加物は、磨き組成物の全重量に基づいて10重量%以下(例えば、5重量%以下、または2.5重量%以下)の量で存在するであろう。

【 0 0 4 2 】

磨き追加物は、あらゆる適切なポリマー型金属イオン封鎖剤であることが可能である。ポリマー型金属イオン封鎖剤は、少なくとも一つの金属を結合するポリマーである。好ましいポリマー型金属イオン封鎖剤は、例えば、ホモポリマーのポリエチレンイミンおよびヘキサメチリンブロマイドを含む。ホモポリマーのポリエチレンイミンは、あらゆる適切な分子量、分枝の程度、および第1、第2、および第3アミンの比率を有することが可能である。ヘキサメチリンブロマイドは、あらゆる分子量を有することができる。さらに、ヘキサメチリンブロマイドのブロマイドアニオンは、あらゆる適切なアニオンと交換可能である。カチオン性ポリマーのアニオン交換のための多数の方法が周知である。これらの通常の技術は直ちに理解されるであろうため、前記のポリマーは、磨き組成物のpHおよび特定のポリマーのpKaに依存して、プロトン化され、または非プロトン化され/脱プロトン化される。さらに具体的には、もし磨き組成物のpHが、ポリマーのpKaより小さければ、前記のポリマーのユニットは、プロトン化されるであろう。しかし、もし磨き組成物のpHが、ポリマーのpKaより大きければ、前記のポリマーのユニットは、非プロトン化/脱プロトン化されるであろう。

30

40

【 0 0 4 3 】

磨き追加物は、あらゆる適切な金属キレート剤であることが可能である。"金属キレート剤"の語は、少なくとも一つの金属イオンを有する錯体を形成する化合物をいう。好ましい金属キレート剤は例えば、マレイン酸、マロン酸、1,10-フェナントロリン、2-ピリジル酢酸、5-ホルミルフランスルホン酸、N-トリス(ヒドロキシメチル)メチル-2-アミノエタンスルホン酸、酒石酸、イタコン酸、ケリドン酸、3-メチル-1,2-シクロペンタンジオン、およびグリコールアミドを含む。

50

【 0 0 4 4 】

磨き追加物は、あらゆる適切な有機チオールであることが可能である。有機チオールは、望ましくはアルキルメルカプタンおよびアリールメルカプタンからなる群から選択される。好ましい有機チオールは、例えば、メチオニンおよびドデカンチオールを含む。

【 0 0 4 5 】

磨き追加物は、四酸化ルテニウムを還元するあらゆる適切な化合物であることが可能である。四酸化ルテニウムを還元する化合物は、プロメートカリウムとの二酸化ルテニウムの酸性水溶液の酸化によって、インシチュー(in situ)で製造された四酸化ルテニウムの水溶液に加えられ、時に目に見える色変化を起こす化合物と定義される。四酸化ルテニウムを還元可能な好ましい化合物は、例えば、アスコルビン酸、ピロガロール、亜硫酸ナトリウム、アセトアセタミド、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、ハイポ亜リン酸、亜硫酸、3-ヒドロキシ-2-メチル-4-ピロン、ピロカテコールバイオレット、1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン、1, 2, 5-トリヒドロキシベンゼン、1, 3, 4-トリヒドロキシベンゼン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン、および4-ヒドロキシベンズアミドを含む。

10

【 0 0 4 6 】

磨き追加物は、あらゆる適切なラクトンであることが可能である。好ましいラクトンは、例えば、デヒドロアスコルビン酸、 α -D-グルコヘプトニック- γ -ラクトン、ジヒドロ-4, 4-ジメチル-2, 3-フランジオン、テトロニン酸、メチルテトロニン酸、および4-ヒドロキシ-6-メチル-2-ピロンを含む。

20

【 0 0 4 7 】

磨き追加物は、あらゆる適切な α -ヒドロキシカルボニル化合物であることが出来る。 α -ヒドロキシカルボニル化合物の部類は、水を有する付加化合物またはヘミアセタール、アセタール、少なくとも一つの追加的ヒドロキシル基(例えば、D-(+)-グルコース)を含む α -ヒドロキシカルボニル化合物の分子内環化によって得られた環状ヘミアセタール、環状アセタール、水和アルデヒド、ヘミケタール、ケタール、それらの環状誘導体(例えば、2, 2-ジアルキル-1, 3-ジオキサラン)、およびその同類のもの等のヒドロキシル含有化合物(例えば、アルコール類)を含む。好ましい α -ヒドロキシカルボニル化合物は、例えば、乳酸、 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン、ラクトビオン酸、D-(+)-グルコース、および α -D-グルコヘプトニック- γ -ラクトンを含む。

30

【 0 0 4 8 】

磨き追加物は、1以上の前記の群に属することが可能であり、1以上の官能基を有することが可能であることは、評価されるであろう。例えば、 α -D-グルコヘプトニック- γ -ラクトンは、 α -ヒドロキシカルボニル化合物であるのみならずラクトンである。テトロニン酸は、金属キレート剤であるのみならず、ラクトンである。

【 0 0 4 9 】

ルテニウムを含む基材のための磨き組成物は、所望によりサルフェート、ボレート、ナイトレート、ホスフェート、およびそれらの組み合わせからなる群から選択されたアニオンを含む。磨き組成物中に存在するアニオンの特徴および量は、ここに記載されたとおりである。

40

【 0 0 5 0 】

ある態様では、ルテニウムを含む基材のための磨き組成物は、所望により研磨剤を含む。研磨剤が、磨き組成物中に存在するとき、研磨剤、研磨剤の量、および研磨剤の粒子サイズおよびコロイドの安定性等の研磨剤の他の特徴は、ここに記載されたとおりである。

【 0 0 5 1 】

液体の担体、所望による追加物、およびpH等の、ルテニウムを含む基材のための磨き組成物の他の特徴は、ここに記載されたとおりである。

【 0 0 5 2 】

本発明は、さらにここに記載されたルテニウムを含む基材のための磨き組成物を用いて、ルテニウムを含む基材を磨くための方法を与える。特に、本発明は、ルテニウムを含む

50

基材磨きの方法を与え、該方法は、以下のステップを含む：(i)ルテニウムを含む基材と、以下を含む化学的機械的な磨き系との接触(a) 4 価の酸化状態より上にルテニウムを酸化する酸化剤、(b)ポリマー型金属イオン封鎖剤、金属キレート剤、有機チオール、四酸化ルテニウムを還元する化合物、ラクトンからおよび -ヒドロキシカルボニル化合物なる群から選択された磨き追加物、(c)研磨剤、磨きパッド、およびそれらの組み合わせからなる群から選択された磨き構成部分、および(d)液体の担体、ならびに(ii)基材を磨くための少なくとも基材の一部分の研磨。

【 0 0 5 3 】

液体の担体およびそこに懸濁された磨き系の構成部分(すなわち、4 価の酸化状態より上にルテニウムを酸化する酸化剤、磨き追加物、および所望により研磨剤および/又は他の構成部分)は、磨き系の磨き組成物を構成する。磨き系は、通常、磨き組成物に加えて磨きパッドを含む。酸化剤、磨き追加物、液体の担体、pH、および所望による追加物等の磨き組成物およびそれらの構成部分の特徴は、ルテニウムを含む基材のための磨き組成物のために、ここに記載されたとおりである。

【 0 0 5 4 】

方法が、磨き組成物の液体の担体中に懸濁された研磨剤である磨き構成部分を含む時、研磨剤、研磨剤の量、および研磨剤の粒子サイズおよびコロイドの安定性等の研磨剤の他の特徴は、ルテニウムを含む基材のための磨き組成物のためにここに記載されたとおりである。好ましい態様では、研磨剤は、液体の担体に懸濁されて磨きパッドとともに使用される。別の態様では、本発明の方法は、磨きパッドに付着する研磨剤の使用を含む。磨きパッドに研磨剤を付着する多数の方法が周知技術である。別の態様では、本発明の方法の磨き構成部分は、研磨剤フリー磨きパッドを含む。

【 0 0 5 5 】

ルテニウム含有基材磨きのための本発明の方法の基材は、ルテニウムを含むあらゆる適切な基材であることが可能である。適切な基材は、集積回路、中間層誘電性 (i L D) デバイス、半導体、およびその同類のものを含む。基材は、ルテニウム層およびルテニウム層と異なる第2層を含んでも良い。第2層は、通常、二酸化ケイ素、チタニウムまたはタンタル等の接着促進層、および/又は窒化チタンまたは窒化タンタル、または他の高または低銅誘電性材料等の拡散バリアー層を含む。

【 0 0 5 6 】

基材は、個々に記載した磨き組成物、および/又はあらゆる適切な技術によって、ここに記載された本発明の方法に従って、平面化または磨かれることが出来る。本発明の磨き方法は、化学的機械的な磨き (C M P) 器具を併せた使用に特に適する。器具は、通常、使用の際は動作しており、軌道、直線、または回転運動の結果である速度を有するプラテン、および動作中はプラテンと接触しプラテンとともに動く磨きパッド、および磨きパッドの表面に接触し相対して動くことによって磨かれる基材を保持する搬送機を含む。基材の磨きは、本発明の磨きパッドおよび磨き組成物と接触して設置されている基材、基材磨きのために少なくとも基材の一部分を磨耗するために、基材に相対して動く磨きパッドによって起こる。

【 0 0 5 7 】

本発明の磨き組成物は、あらゆる適切な技術によって製造されることが出来、それらの多くは当業者に知られている。磨き組成物は、バッチまたは連続工程で調製可能である。一般的に、磨き組成物は、磨き組成物の構成部分を混ぜることで調製される。ここで使用される"構成部分"の語は、(例えば、腐食抑制剤、界面活性剤、等)のあらゆる組み合わせだけでなく個々の成分(例えば、研磨剤、酸、酸化剤、等)を含む。

【 0 0 5 8 】

例えば、磨き組成物は、以下により調製可能である：(i)全部または一部分の液体の担体の供給、(ii)所望による研磨剤とともに、そうしたディスパージョンの調製のためのあらゆる手段を使用した液体の担体中へのアニオン前駆体または磨き追加物の分散、(iii)ディスパージョンの pH の適切な調整、(iv)所望により混合物への適切な量の酸、界面活

10

20

30

40

50

性剤、酸化剤、腐食抑制剤、またはそれらの組み合わせの追加、および(v)混合物への酸化剤の追加。

【0059】

本発明の磨き組成物は、使用前に混合される別々の組成物中の磨き組成物の1以上の構成部分であるマルチパッケージシステムとして供給されることが可能である。例えば、最初のパッケージは、酸化剤を除くすべての磨き組成物、および所望により液体の担体の一部を含むことが出来る。酸化剤は、純粋な形態、または例えば、磨き組成物のための水等の液体の担体のすべてまたは一部分中の混合物の形態のいずれかの第2のパッケージに入れられることが可能である。酸化剤は、望ましくは別々に与えられ、例えば、エンドユーザーによって、磨き組成物の他の構成部分と使用の少し前(例えば、使用前の1週間以内、使用前の1日以内、使用前の1時間以内、使用前の10分以内、または使用前の1分以内)に混合される。本発明の磨き組成物の構成部分の他の2つのパッケージまたは3つ以上のパッケージの組み合わせは、周知技術一つの知識内である。

10

【0060】

磨き組成物は、使用の前または少し前でさえ十分に調整されることが可能である一方、磨き組成物は、また使用の間際でも磨き組成物の構成部分を混合することによって製造可能である。ここで使用されるように、"使用の際"の語は、磨き組成物が基材表面(例えば、磨きパッドまたは基材表面自身)へ提供される時点を示す。磨き組成物が使用の際の混合を使用して調製される時、磨き組成物の構成部分は、1以上の貯蔵手段に別々に貯蔵される。

20

【0061】

使用の場所または近くで、磨き組成物製造のための貯蔵手段に含まれた構成部分を混合するために、貯蔵手段は、通常、個々の貯蔵手段から磨き組成物使用の場所へ通じる1以上の流路(例えば、プラテン、磨きパッド、または基材表面)を備えている。"流路"の語は、個々の貯蔵コンテナから、そこに貯蔵される構成部分の使用場所への流れの経路を意味する。1以上の流路は、個々に使用の場所へ直接通じることが可能であり、または、1以上の流路が使用された場合には、1以上の流路は、使用の場所に通じる一つの流路にいかなる点でも合流可能である。さらに、1以上の流路(例えば、個々の流路または合流した流路)のすべては、構成部分の使用場所へ到達する前に1以上の他の手段(例えば、ポンプ手段、計測手段、混合手段、等)へ最初に通じることが可能である。

30

【0062】

磨き組成物の構成部分は、使用場所に、独立して搬送可能である。(例えば、構成部分は、磨き工程の間に混ぜられ、構成部分は、基材表面に搬送され)、または構成部分使用の場所への搬送の前に直ちに混合可能である。構成部分は、もし使用の場所に到達する10秒以内に、好ましくは使用の場所に到達する前の5秒前より早く、さらに好ましくは使用の場所に到達する1秒前より早く、あるいは使用場所での構成部分の搬送と同時(例えば、構成部分がディスペンサーで混合される)にでさえも混合されるのであれば、"使用の場所への搬送の前に直ちに"混合されている。1m以内または使用の場所から10cm以内(使用の場所の1cm以内)等の使用の場所から5m以内で、混合される時は構成部分は、また"使用の場所への搬送の前直ちに"混合されている。

40

【0063】

磨き組成物の1以上の構成部分が、使用の場所に到達する前に混合される時、構成部分は、混合手段の使用なしで、流路で混合され、使用の場所へ搬送されることが可能である。その代わりに、2以上の構成部分の混合を促進するために、1以上の流路が混合手段に通じることが可能である。あらゆる適切な混合手段が使用可能である。例えば、混合手段は、2以上の構成部分の流れが通るノズルまたはジェット(例えば、高圧ノズルまたはジェット)であることが出来る。その代わりに、混合手段は、磨きスラリーの2以上の構成部分が混合機に誘導される1以上の入り口、および使用の場所に搬送されるために混合された構成部分が、直接的または他の器具の要素の経路のいずれか(例えば、1以上の流路を経由して)して、混合機を出るところの、少なくとも一つの出口を有するコンテナ型混

50

合手段であることが可能である、さらに、混合手段は、個々のチャンバーが少なくとも一つの入り口および少なくとも一つの出口を有する1以上のチャンバーを含むことが出来る。ここで1以上の構成部分は、個々のチャンバー中で混合される。もし、コンテナ型の混合手段が使用されると、混合手段は、さらに構成部分の混合を促進するために、好ましくは混合メカニズムを含む。混合メカニズムは、一般的に周知であり、攪拌機、ミキサー、かき混ぜ機、パドルつきバッフル、ガス分離システム、振動機等を含む。

【0064】

基材は、適切な磨きパッド(例えば、磨き表面)を用いて、磨き組成物で平坦化され、または磨かれることが可能である。適切な磨きパッドは、例えば、織物および非織物磨きパッドを含む。さらに、適切な磨きパッドは、様々な密度、硬度、厚さ、圧縮性、圧縮下での回復能、および圧縮弾性率のあらゆる適切なポリマーを含むことが出来る。適切なポリマーは、例えば、ポリビニルクロライド、ポリビニルフルオライド、ナイロン、フルオロカーボン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリエーテル、ポリエチレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリプロピレン、それらの共生成物、およびそれらの混合物を含む。

【0065】

望ましくは、CMP器具は、そのままの状態、その多くは周知である磨き終点検出システムをさらに含む。加工中の製品の表面から反射する光または他の放射線の解析による、磨き工程の検査およびモニタリングのテクニックは周知である。そうした方法は、例えば、米国特許番号第5,196,353号、米国特許番号第5,433,651号、米国特許番号第5,609,511号、米国特許番号第5,643,046号、米国特許番号第5,658,183号、米国特許番号第5,730,642号、米国特許番号第5,838,447号、米国特許番号第5,872,633号、米国特許番号第5,893,796号、米国特許番号第5,949,927号、および米国特許番号第5,964,643号の中に記載されている。望ましくは、磨かれている加工中の製品についての磨き工程の進捗の検査またはモニタリングは、磨き終点の決定、すなわち、特定の加工中の製品についての磨き工程をいつ終了するか決定を可能にする。

【0066】

以下の実施例は、さらに本発明を示すが、もちろんいかなる形でもその範囲を制限すると解釈してはならない。

【実施例】

【0067】

実施例1

本実施例は、ルテニウム含有基材のための磨きの酸化剤として、磨き組成物含有プロモートカリウムへのサルフェートの追加の効果を示す。

【0068】

ルテニウムを含む2つの類似する基材、酸化ケイ素、および窒化ケイ素が、異なる磨き組成物(磨き組成物1Aおよび1B)で磨かれた。個々の磨き組成物は、基材への2つの別々の流れストリームの搬送を経由して基材で混合された。水に分散された0.3重量%アルミナからなる最初の流れストリームは、25mL/分の流れ速度で搬送された。水中KBrO₃の3.6重量%溶液からなる2番目の流れストリームは、125mL/分の速度で搬送された。磨き組成物1Bは、それがさらに2番目の流れストリームを経由して搬送された3.6重量%のK₂SO₄を含んでいたほかは、磨き組成物1Aと同じであった。

【0069】

ルテニウム除去速度(RR)、ウェハー内非均一性(within-wafer-non-uniformity:WIWNU)、および酸化ケイ素除去速度(oxide RR)が、両方の化学的機械的な磨き組成物のために決定された。WIWNUは、除去速度の標準偏差を基材上の平均除去速度で割って100をかけて計算された%であり、磨き均一性の尺度である。結果が表1にまとめられている。

【0070】

表 1：プロメート含有磨き組成物中のサルフェートの効果

【表 1】

磨き組成物	Ru RR (Å/分)	WIWNU (%)	Oxide RR (Å/分)
1 A (比較)	2065	7.6	0
1 B (本発明)	3111	9.7	0

【0071】

表 1 に示された結果から明らかなように、 K_2SO_4 の存在は、ルテニウム除去速度を約 5 1% 増加させる結果となった。両ケースにおいて、酸化物の除去速度は、基本的に 0 であった。このように実施例の結果は、磨き組成物中に存在するアニオンの意義、本発明の磨き組成物中に存在するサルフェートイオンから生じる有益な効果を示す。

【0072】

実施例 2

本実施例は、ルテニウム含有基材の磨きで、酸化剤としてポタジウムヒドロジェンペルオキシモノサルフェートサルフェート(オクソン(登録商標))を含む磨き組成物へのサルフェートの追加の効果を示す。

【0073】

ルテニウム、酸化ケイ素、および窒化ケイ素を含む類似の基材が、異なる磨き組成物(磨き組成物 2 A、2 B、および 2 C)で磨かれた。個々の磨き組成物 2 A ~ 2 C は、pH 6 の水中に 100 ppm の アルミナおよび 1 %ポタジウムヒドロジェンペルオキシモノサルフェートサルフェートを含んでおり、使用に先立って調製された。磨き組成物 2 B および 2 C は、さらに表 2 に記載した量の K_2SO_4 を含んでいた。

【0074】

ルテニウム除去速度(RR)、ウェハー内非均一性(WIWNU)、および酸化ケイ素除去速度(oxide RR)が、個々の化学的機械的な磨き組成物のために決定された。結果は、表 2 にまとめられている。

【0075】

表 2：ポタジウムヒドロジェンペルオキシモノサルフェートサルフェート含有磨き組成物中のサルフェートの効果

【表 2】

磨き組成物	K_2SO_4 (重量%)	Ru RR (Å/分)	WIWNU (%)	Oxide RR (Å/分)
2 A (比較)	0	1930	10.1	5
2 B (本発明)	1	2931	15.0	3
2 C (本発明)	3	1128	13.2	0

【0076】

表 2 に示された結果から明らかなように、磨き組成物 2 A に比較すると 3 重量% K_2SO_4 の存在が、結果としてルテニウム除去速度で約 4 2% の減少となったのに対して、1 重量% の K_2SO_4 の存在は、結果としてルテニウム除去速度で、約 5 2% の増加となった。これらの結果は、磨き組成物中の K_2SO_4 の有利な効果の上限があることを暗示する。全てのケースで、酸化物の除去速度は基本的に 0 であった。このように本実施例の結果は、本発明の磨き組成物中の追加的サルフェートアニオンの有利な効果を示す。

【0077】

比較例 3

本比較例は、ルテニウム含有基材磨きの上での、酸化剤として過酸化水素を含む磨き組

成物へのサルフェートの追加の効果を示す。

【 0 0 7 8 】

ルテニウム、酸化ケイ素、および窒化ケイ素を含む類似の基材は、異なる磨き組成物(磨き組成物 3 A および 3 B)で磨かれた。個々の磨き組成物 3 A および 3 B は、p H 2 の水中に 0 . 0 5 重量% アルミナおよび 1 重量% の過酸化水素を含み、使用に先立って調製された。磨き組成物 3 B はさらに 5 重量% の K_2SO_4 を含んでいた。

【 0 0 7 9 】

ルテニウム除去速度(RR)、ウェハー内非均一性(WIWNУ)、および酸化ケイ素除去速度(oxide RR)は、両方の化学的機械的な磨き組成物のために決定され、結果は表 3 にまとめられている。

【 0 0 8 0 】

表 3 : 磨き組成物含有過酸化水素中のサルフェートの効果

【 表 3 】

磨き組成物	K_2SO_4 (重量%)	Ru RR (Å/分)	WIWNU (%)	Oxide RR (Å/分)
3 A (比較)	0	337	19.0	23
3 B (比較)	5	234	16.9	8

【 0 0 8 1 】

表 3 に示されたデータから明らかなように、両比較磨き組成物のルテニウム除去速度は、プロメートナトリウムまたはポタジウムハイドロジェンペルオキシモノサルフェートサルフェートを含む磨き組成物に比較すると、非常に遅い。さらに K_2SO_4 が磨き組成物中に 5 重量% で存在したときは、ルテニウム除去速度を加速しなかった。このように、本実施例の結果は、本発明の磨き組成物中で使用された貴金属を酸化する酸化剤以外の酸化剤を含む組成物中のサルフェートによって、ルテニウム除去速度における増強が無いことを示す。

【 0 0 8 2 】

実施例 4

本実施例は、イリジウム含有基材研き磨における本発明の磨き組成物の利用を示す。

【 0 0 8 3 】

イリジウム、酸化ケイ素、および窒化ケイ素を含む類似の基材は、異なる磨き組成物(磨き組成物 4 A、4 B、および 4 C)で磨かれた。個々の磨き組成物 4 A ~ 4 C は、p H 4 の水中に 0 . 5 重量% の アルミナを含み、使用に先立って調製された。磨き組成物 4 B はさらに 2 . 4 重量% の ポタジウムハイドロジェンペルオキシモノサルフェートサルフェートを含み、磨き組成物 4 C は、さらに 0 . 4 4 重量% の $KBrO_3$ を含んだ。

【 0 0 8 4 】

イリジウム除去速度(RR)、ウェハー内非均一性(WIWNУ)、および酸化ケイ素除去速度(oxide RR)が、個々の化学的機械的な磨き組成物のために決定され、結果は、表 4 にまとめられている。

【 0 0 8 5 】

表 4 : イリジウム磨きの結果

【表 4】

磨き組成物	Ir RR (Å/分)	WIWNU (%)	Oxide RR (Å/分)
4 A (比較)	0	測定せず	測定せず
4 B (本発明)	68	24.1	193
4 C (本発明)	176	18.1	53

【0086】

表 4 に示された結果から明らかなように、0.5 重量%の アルミナを含む磨き組成物へのポタジウムハイドロジェンペルオキシモノサルフェートサルフェートまたは KBrO_3 の追加は、結果としてイリジウム除去の有用な速度となった。本実施例では、酸化剤として KBrO_3 を有するイリジウム除去速度は、磨き組成物中の酸化剤としてのポタジウムハイドロジェンペルオキシモノサルフェートサルフェートの使用で観察された速度の約 2 倍であった。

10

【0087】

実施例 5

本実施例は、プラチナを含む基材上での本発明の磨き組成物の利用を示す。

【0088】

プラチナおよび酸化ケイ素を含む類似の基材は、異なる磨き組成物(磨き組成物 5 A および 5 B)で磨かれた。磨き組成物 5 A および 5 B は、pH 3 の水中に分散された 1.8% アルミナおよび 1.2% フュームドアルミナを含み使用に先立って調製された。磨き組成物 5 B は、さらに 3 重量%のポタジウムハイドロジェンペルオキシモノサルフェートサルフェートを含有した。

20

【0089】

プラチナ除去速度(RR)、ウェハー内非均一性(WIWNU)、および酸化ケイ素除去速度(oxide RR)が個々の化学的機械的な磨き組成物のために決定され、結果は、表 5 にまとめられている。本実施例では、プラチナ除去速度は、基材にわたって等しく間隔を置いて測定された基材厚みの平均である直径除去速度として計算された。

【0090】

表 5 : プラチナ磨きの結果

30

【表 5】

磨き組成物	Pt RR (Å/分)	WIWNU (%)	Oxide RR (Å/分)
4 A (対照)	323	99	4.5
4 B (本発明)	484	26	11

【0091】

表 5 に示された結果から明らかなように、アルミナおよびフュームドアルミナの混合物を含む磨き組成物へのポタジウムハイドロジェンペルオキシモノサルフェートサルフェートの追加は、結果としてプラチナ除去速度で約 50%の増加となった。さらに、ウェハー内非均一性(WIWNU)は、2/3 以上に減少した。このように、磨き組成物の制御に比較して、本発明の磨き組成物に関係して観察された実質的により高い磨き速度は、基材表面の磨きの均一性での増加を伴った。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 3/14 5 5 0 Z

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100147212

弁理士 小林 直樹

(72)発明者 デ レゲ セサウロ, フランセスコ

アメリカ合衆国, イリノイ 6 0 5 0 4, オーロラ, ノース コモンズ ドライブ 8 7 0, シー
/ オー キャボット マイクロエレクトロニクス コーポレイション, リーガル デパートメント

(72)発明者 ブルシック, ブラシック

アメリカ合衆国, イリノイ 6 0 5 0 4, オーロラ, ノース コモンズ ドライブ 8 7 0, シー
/ オー キャボット マイクロエレクトロニクス コーポレイション, リーガル デパートメント

(72)発明者 トンプソン, クリストファー

アメリカ合衆国, イリノイ 6 0 5 0 4, オーロラ, ノース コモンズ ドライブ 8 7 0, シー
/ オー キャボット マイクロエレクトロニクス コーポレイション, リーガル デパートメント

(72)発明者 ベイヤー, ベンジャミン

アメリカ合衆国, イリノイ 6 0 5 0 4, オーロラ, ノース コモンズ ドライブ 8 7 0, シー
/ オー キャボット マイクロエレクトロニクス コーポレイション, リーガル デパートメント

合議体

審判長 野村 亨

審判官 千葉 成就

審判官 今村 亘

(56)参考文献 特表2 0 0 6 - 5 1 9 4 9 0 (J P , A)

特開2 0 0 2 - 3 3 2 9 8 (J P , A)

国際公開第0 3 / 0 2 7 2 0 1 (W O , A 1)

国際公開第0 3 / 0 5 6 6 2 0 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L21/304