

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第6087900号  
(P6087900)

(45) 発行日 平成29年3月1日(2017.3.1)

(24) 登録日 平成29年2月10日(2017.2.10)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 L 21/304 (2006.01)

B 2 4 B 37/00 (2012.01)

CO 9 K 3/14 (2006.01)

HO 1 L 21/304 6 2 2 D

B 2 4 B 37/00 H

CO 9 K 3/14 5 5 O C

CO 9 K 3/14 5 5 O Z

請求項の数 15 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2014-502748 (P2014-502748)	(73) 特許権者	511300710
(86) (22) 出願日	平成24年3月28日 (2012.3.28)		シンマツ、インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2014-522098 (P2014-522098A)		S I N M A T, I N C.
(43) 公表日	平成26年8月28日 (2014.8.28)		アメリカ合衆国、フロリダ州 3 2 6 5 3
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/030944		、 ゲインズビル、 エヌダブリュー
(87) 国際公開番号	W02012/135342		6 7 プレイス 1 9 1 2
(87) 国際公開日	平成24年10月4日 (2012.10.4)		
審査請求日	平成26年9月17日 (2014.9.17)		
(31) 優先権主張番号	13/073,582		
(32) 優先日	平成23年3月28日 (2011.3.28)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 I I I 族窒化物表面の化学機械研磨方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

I I I 族窒化物含有表面を有する基板の化学機械研磨方法であって、  
液体担体と、p H が 1 ~ 7 の範囲において 0 . 0 5 ~ 0 . 4 のモル濃度範囲であるパー系化合物を含有する酸化剤と、硬質のコア及び前記硬質のコアと比較して硬度の差が少なくともモース硬度 1 又は少なくともヌーブ硬度 1 0 0 K g / m m <sup>2</sup> 低い値であってモース硬度 6 未満又はヌーブ硬度 9 0 0 K g / m m <sup>2</sup> 未満の硬度である軟質表面を有する被覆粒子とを含み、前記 I I I 族窒化物含有表面と反応することにより軟化した I I I 族窒化物含有表面を形成する少なくとも一つの成分を含むスラリー溶液を含むスラリー組成物を含有する化学機械研磨用スラリー組成物を提供し、  
前記スラリー組成物を供給して前記 I I I 族窒化物含有表面にスラリー組成物を接触させ、前記 I I I 族窒化物含有表面上に、モース硬度 6 未満又はヌーブ硬度 9 0 0 k g / m m <sup>2</sup> 未満の硬度を有する高分子で形成された研磨パッドを圧迫することにより、前記軟化した I I I 族窒化物含有表面を形成し、  
前記軟化した I I I 族窒化物含有表面に対して前記研磨パッドを移動させ、  
前記軟化した I I I 族窒化物含有表面の少なくとも一部を除去することを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記パー系化合物は、前記方法を行う際に少なくとも一つの不溶性の副生成物に分解し、前記不溶性の副生成物は、前記供給がされた後の被覆により前記パッドを被覆する、請

求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記パー系化合物は、過マンガン酸塩を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記被覆粒子の前記軟質表面は、マンガンが  $Mn^{+3}$  又は  $Mn^{+4}$  状態であるマンガン含有化合物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記マンガン含有化合物は、 $MnO_2$ 、 $MnCl_3$  及び  $Mn_2O_3$  のうち少なくとも一つからなる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記  $MnO_2$ 、前記  $MnCl_3$  及び前記  $Mn_2O_3$  のうちの少なくとも 2 つからなる、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記被覆は不連続被覆を含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 8】

前記被覆は連続被覆を含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 9】

前記方法を行う際の pH が 3 未満である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記方法を行う際の pH の範囲が 1 ~ 5 の範囲である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記 III 族窒化物含有表面は GaN を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記 III 族窒化物含有表面は、III 族窒化物表面からなり、前記 III 族窒化物含有表面の研磨速度は 100 nm / 時である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

III 族窒化物含有表面を有する基板の化学機械研磨方法であって、

液体担体と、pH が 1 ~ 7 の範囲において 0.05 ~ 0.4 のモル濃度範囲であるパー系化合物を含有する酸化剤と、マンガンが  $Mn^{+3}$  及び  $Mn^{+4}$  状態であるマンガン含有化合物を含む軟質表面を有する被覆粒子とを含み、前記 III 族窒化物含有表面と反応することにより軟化した III 族窒化物含有表面を形成する少なくとも一つの成分を含むスラリー溶液を含むスラリー組成物を含有する化学機械研磨用スラリー組成物を提供し、

前記スラリー組成物を供給して前記 III 族窒化物含有表面にスラリー組成物を接触させ、前記 III 族窒化物含有表面上に研磨パッドを圧迫することにより、前記軟化した III 族窒化物含有表面を形成し、

前記軟化した III 族窒化物含有表面に対して、モース硬度 6 未満又はヌーブ硬度 900 kg / mm<sup>2</sup> 未満の硬度を有する高分子で形成された前記研磨パッドを移動させ、

前記軟化した III 族窒化物含有表面の少なくとも一部を除去することを特徴とする方法。

【請求項 14】

前記マンガン含有化合物は、 $MnO_2$  及び  $MnCl_3$  の両方を含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記 pH の範囲は、1 ~ 5 の範囲である、請求項 13 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

開示された実施形態は、III 族窒化物化合物半導体材料の化学機械研磨 (CMP) 方法に関連する。

【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

窒化ガリウム、窒化アルミニウム、及び、より一般的にIII族窒化物は、電子的及び光電子的適用において独自の特性を有している。これらの材料は単結晶、多結晶、または非晶質の形態で使用することができる。かかる材料は、基板として、あるいは、薄膜又は厚膜の形態のいずれかで使用することができる。III族窒化物の重要な課題の1つは、表面及び表面下の損傷を最小限に抑えながら研磨することである。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 3 】

開示された実施形態は、スラリー組成物と、かかるスラリーを用いてIII族窒化物（III族窒化物）含有表面を有する基板を研磨するための化学的に活性化されたCMP方法を含む。III族窒化物材料は、BN、AlN、GaN、AlGaN及びInN、及び、その三元及び四元混合物を含むことができるが、これらに限定されない。

## 【 0 0 0 4 】

III族窒化物含有表面は、スラリー溶液を含む加圧パッドによって、CMPスラリー組成物と接触し、スラリー溶液は、任意のスラリー粒子とともに、(i)液体（例えば、水）担体と、(ii)遷移金属元素又はパー系化合物を含む酸化剤を含む。パー系(per-based)化合物は、最高の酸化状態にある元素を含む化合物である。いくつかのパー系酸化剤化合物は、過マンガン酸塩等の遷移金属元素や過塩素酸塩等の非遷移元素を含む。スラリー溶液は、III族窒化物含有表面と反応し、軟化したIII族窒化物含有表面を形成する少なくとも1つの成分を含む。パッドは、軟化したIII族窒化物含有表面の少なくとも一部を除去するために、軟化したIII族窒化物含有表面に対して移動する。移動ステップの間に、軟化したIII族窒化物含有表面を形成し続けてもよい。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 5 】

遷移金属元素の例としては、セリウム、マンガン、クロム、チタン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、ニッケル、バナジウム等を含むが、これらに限定されない。パー系化合物酸化剤の例としては、過マンガン酸カリウム： $\text{KMnO}_4$ 、過塩素酸カリウム： $\text{KClO}_4$ 、過ヨウ素酸カリウム： $\text{KIO}_4$ 、過臭素酸カリウム： $\text{KBrO}_4$ 、過酸化カリウム： $\text{K}_2\text{O}_2$ 、過ホウ酸カリウム： $\text{KBO}_3$ 、ペルオキシクロム酸カリウム： $\text{K}_3\text{CrO}_8$ 、ペルオキシ二炭酸カリウム： $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、ペルオキシ二硫酸カリウム： $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、過レニウム酸カリウム： $\text{KReO}_4$ 、一過硫酸カリウム： $\text{KHSO}_5$ 、オルト過ヨウ素酸カリウム： $\text{K}_5\text{IO}_5$ 、一過硫酸カリウム（又はペルオキシ硫酸カリウム）： $\text{K}_2\text{SO}_5$ がある。過マンガン酸塩におけるマンガンの酸化状態は+7であって、マンガンの最高の酸化状態である。同様に、塩素酸塩の塩素の酸化状態は+7であって、塩素の最高の酸化状態である。

## 【 0 0 0 6 】

遷移金属又はパー系酸化剤の酸化状態は、少なくとも+3以上とすることができる。+3以上の酸化状態の遷移金属の例としては、 $\text{V}^{3+}$ 、 $4^{+}$ 、 $5^{+}$ 、 $\text{Ti}^{3+}$ 、 $4^{+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $6^{+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $4^{+}$ 、 $7^{+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Mo}^{3+}$ 、 $4^{+}$ 、 $5^{+}$ 、 $6^{+}$ 、 $\text{Ru}^{3+}$ 、 $4^{+}$ 、 $\text{Pd}^{4+}$ 、 $\text{Ta}^{4+}$ 、 $5^{+}$ 、 $\text{W}^{6+}$ 、 $\text{Re}^{4+}$ 、 $6^{+}$ 、 $7^{+}$ 、 $\text{Au}^{3+}$ 、及び $\text{Zr}^{4+}$ を含む。

## 【 0 0 0 7 】

一実施形態では、遷移金属又はパー系酸化剤は、研磨方法中に不溶性の副生成物に分解する。本明細書では、「副生成物」という用語は、酸化剤の分解、又は、研磨パッド上に堆積されスラリーの一部となりうるIII族窒化物の反応面のいずれかから、CMP方法の間に形成された不溶性の化合物を指す。研磨方法中に形成されうる不溶性の副生成物の例としては、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MnO}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TaO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{PdO}_2$ 、及び $\text{PdO}$ を含むが、これらに限定されない。酸化剤とともにある不溶性の化合物の存在は、研磨方法中の酸化剤の触媒

10

20

30

40

50

分解を促進することができる。不溶性の副生成物は研磨パッドを被覆し、その上に薄い粒子層を形成することもでき、それにより、研磨方法中に研磨される表面の酸化速度を高めることにより、除去速度を高めることができる。

【0008】

一実施形態において、移動ステップ中は少なくとも0.5 Psiのパッド圧が使用される。軟化したIII族窒化物含有表面の生成速度は、0.05 m / 秒以上又は毎分回転数5以上の線速度で、III族窒化物含有表面の全体にわたってパッドを移動させることによって加速することができる。

【0009】

スラリーのpHは、0.1 ~ 13 pHの範囲で変化させることができる。任意選択的に、スラリー粒子を含むことができる。粒子は、軟質粒子又は硬質粒子とすることができる。本明細書中で、軟質粒子は、モース硬度6未満又はヌーブ硬度900 Kg / mm<sup>2</sup>未満の硬度を有する粒子として定義される。軟質粒子は、例えば、シリカ、チタニア、セリア、MnO<sub>2</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、VO<sub>2</sub>、PbOを含む。硬質粒子は、モース硬度6以上又はヌーブ硬度900 Kg / mm<sup>2</sup>以上の硬度を有する粒子として定義される。硬質粒子は、例えば、アルミナ、窒化ホウ素、炭化ケイ素、窒化ケイ素、及びダイヤモンドを含む。軟質粒子は、バルクでも、被覆形態でもよい。粒子の濃度は、スラリーの0.0001重量%からスラリーの70重量%まで変化させることができる。上記のように、軟質粒子は、酸化剤を分解し不溶性の副生成物にすることによりその場で形成することができる。

【0010】

軟質表面粒子は、ある実施形態では「被覆粒子」と称し、また、他の実施形態では「軟質官能化粒子」と称することができる。軟質官能化粒子は、一般的に、研磨面上に遷移金属の水不溶性の化合物を含有する薄い軟質表面被覆を備える。本明細書中で、「軟質官能化」構造は、コア粒子上に遷移金属を含む被覆の厚さが0.001単層 ~ 10単層の間であり、バルク形態で測定したときにヌーブ硬度900 Kg / mm<sup>2</sup>未満の材料を含む遷移金属から構成される構造として定義される。

【0011】

軟質官能化粒子の軟質表面被覆は、不連続被覆又は連続被覆とすることができ、その薄さにより、表面特性は一般的にコアと異なるが、一般的にコアと同様の硬度を有する。対照的に、被覆粒子は、軟質官能化粒子被覆と比較して、一般的に厚く、典型的には著しく厚い被覆（例えば、10単層超100、000単層以下）（約30ミクロン）である連続被覆であり、一般的に表面特性及び硬度は被覆により制御されるため、その表面特性はコアと異なるであろう。

【0012】

開示された酸化剤の存在により、予期し得ない高い研磨速度がもたらされる。理論の遵守や開示された実施形態の実施は要件として求められないが、開示された実施形態によって得られる高研磨レートは、研磨方法中の酸化剤の触媒による急速な分解に起因するかもしれない。ラビング処理により形成された粒子の圧力により酸化剤の分解を促進できるため、III族窒化物の表面をより軟質の層として、軟質層をパッド表面及び/又はスラリー中の粒子により除去できるので、より高い研磨率が得られる。したがって、開示された実施形態は、著しく研磨速度を増加し、III族窒化物含有表面の損傷を低減させる新規なCMPスラリー及びIII族窒化物含有材料の研磨に関連する方法を提供する。粒子表面又は研磨パッド表面がIII族窒化物表面よりも軟質である場合には、スクラッチに相当する表面の損傷や欠陥に相当する表面下損傷はないものと考えられる。

【0013】

研磨パッドは、（モース硬度6未満又はヌーブ硬度900 kg / mm<sup>2</sup>の）軟質素材を含む。軟質パッドの例としては、ポリマパッド、銅、スズ、鉄等の金属パッドやシリカ等の材料を含む。軟質パッド材料の例としては、ダウケミカル社製のICシリーズやSubaシリーズ、キャボット・マイクロエレクトロニクス社製のD-100シリーズ等の高分子パッドを含む。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0014】

【図1】図1は、一実施形態におけるIII族窒化物含有表面を研磨するCMP方法の一例のステップを示す。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0015】

開示の実施の形態を、添付の図面を参照して説明する。類似の又は同等の要素を示すために、全図を通して同様の符号が用いられる。図面は、正しい縮尺で描かれているのではなく、単に開示の実施の形態を説明するためのものである。図示した適用例を参照して、以下に幾つかの態様を説明する。開示の実施の形態を十分に理解できるよう、多数の具体的詳細、関連性及び方法が記載されているものと理解されたい。しかし、当業者は、開示の実施の形態が1つ以上の具体的詳細がなくとも又はその他の方法でも実施できることは容易に認識するであろう。他の例では、開示の実施の形態が不明瞭とならないように、周知の構造又は動作を詳細に示していない。開示の実施の形態は、図示された順序の作用又は事象によって制限されることはなく、ある作用が他の作用又は事象と異なる順序及び/又は同時に起こる場合がある。更に、開示の実施の形態に係る方法を実施するために図示された全ての作用又は事象が必要なわけではない。

## 【0016】

図1は、例示的な実施形態による、III族窒化物含有表面を有する基板を研磨するCMP方法の一例の方法100のステップを示す。ステップ101は、CMPスラリー組成物を提供することを含む。スラリー組成物は、III族窒化物含有表面と反応し、軟化したIII族窒化物表面を形成する少なくとも1つの成分を含むスラリー溶液を含み、更に、スラリー粒子を任意に含んでもよい。スラリー溶液は、(i)液体(例えば、水)担体と、(ii)遷移金属元素又はパー系化合物を含む酸化剤を含む。一実施形態では、遷移金属又はパー系化合物は、+3又はそれ以上の酸化状態を有する。遷移金属又はパー系酸化剤は、研磨方法中に不溶性の副生成物に分解することができる。一実施形態では、スラリー組成物は、軟質又は硬質の複数の粒子を含み、複数の軟質表面で被覆された複数の硬質粒子又は軟質粒子を含むことができる。

## 【0017】

ステップ102では、スラリー組成物をIII族窒化物含有表面に接触させ、III族窒化物表面上にあるスラリー組成物上にパッドを圧迫することにより、軟化したIII族窒化物含有表面を形成する。ステップ103では、軟化したIII族窒化物含有表面に対してパッドを移動させ、軟化したIII族窒化物含有表面の少なくとも一部を除去する。使用されるパッド圧力は、一般に、少なくとも0.5 psiである。

## 【0018】

III族窒化物含有表面は、一般的に任意の配向とすることができ、(001)面、(110)面、(111)面、C面、M面、極性面又は非極性面にすることができる。III族窒化物含有表面は、単結晶形態、多結晶又は非晶質の形態であってもよい。単結晶の形態では、窒素面と非窒素両面の一方又は両方を研磨中に接触させることができる。開示された実施形態に係るCMP方法は、複数の反応種を提供する酸化剤の触媒分解に基づくものでもよく、それにより除去速度を増大させる。触媒作用は、高温(例えば35~90度)、CMP方法中のラッピング動作、不溶性化合物及び遷移金属元素の存在、不溶性化合物又は遷移金属元素によるスラリー粒子表面の官能化、可溶性遷移金属イオンの存在、研磨時の摩擦の増加、酸化剤の分解の結果としての研磨時の不溶性遷移金属化合物の形成、遷移金属酸化物又は不溶性化合物による研磨パッド表面の被覆、又は照射出力を紫外線から赤外線までの波長で変化させることができる光ランプによる研磨方法の照明のうちの一つ以上によってさらに高めることができる。

## 【0019】

触媒で反応を促進することができる酸化剤の例としては、過酸化物、過マンガン酸塩、過塩素酸塩、及び、過マンガン酸塩、フェロシアン化物、フェリシアン化物、クロム酸塩

10

20

30

40

50

、セリウムアンモニウム硝酸塩などの遷移金属元素を含む酸化剤が含まれる。遷移元素の不溶性化合物に分解することができる酸化剤の例としては、過マンガン酸塩及びクロム酸塩が含まれる。一般的に研磨パッドを被覆する不溶性化合物に分解することができる酸化剤の例としては、過マンガン酸塩とクロム酸塩が含まれる。上述したように、パッド被覆は、スラリーからの副生成物として不溶性表面膜の形態とすることができる。

#### 【0020】

触媒作用は、研磨方法自体の間に生じうる局所的な温度上昇によって促進することができる。他の実施形態において、温度は、加熱したスラリー、ランプを使用したパッドと研磨装置の加熱、又は抵抗加熱源等の外部熱源を設けることにより上昇させることができる。触媒作用は、UVランプ等の高光子エネルギー源を用いる紫外線(UV)分解によっても提供することができる。触媒作用は、研磨工程における、可溶性イオン(例えば、マンガン、亜鉛、クロム、鉄、コバルト、銅の遷移金属イオン)の存在、水不溶性軟質表面組成物(例えば、遷移金属(マンガン、亜鉛、クロム、鉄、コバルト、銅)の酸化物、窒化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩(例えば、 $\text{NiO}_2$ 、 $\text{NiCl}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CuO}$ )、又は遷移金属(マンガン、亜鉛、クロム、鉄、コバルト、銅))の存在によっても促進することができる。触媒作用は、III族窒化物表面とスラリー組成物を含有するパッドを接触させ、表面に対してパッドを移動させることによっても促進することができる。一実施形態では、III族窒化物含有表面とスラリーパッドとの接触圧力が0.5 psi以上であり、それにより本来のIII族窒化物表面に比べて軟化したIII族窒化物表面の形成を促進する。軟化表面の形成は、0.05メートル/秒超の又5 rpm超の線形速度で、III族窒化物接触表面の全体にわたってスラリーパッドを移動させることで促進することができる。上記のように、スラリー組成物は、液体のみでもよく、液体中に複数の粒子を含んでもよい。一実施形態では、スラリーから生じた不溶性の副生成物でパッドを被覆してもよい。

#### 【0021】

上述のように、スラリー内に軟質表面粒子が存在する場合又は軟質ポリマ研磨パッドが存在する場合に、開示された酸化剤は、極めて高硬度で不活性のIII族窒化物含有表面に対して、例えば100 nm/時以上の高研磨速度を提供し、より硬い研磨剤を用いた従来の研磨方法に比べて、表面及び表面下の損傷を大幅に削減できるという予期せぬ効果を有することが発見された。開示された実施形態を実施するためには必須ではないが、本発明者らは本明細書において複数のメカニズムを提供し、これらのメカニズムは、開示された実施形態に係る軟質表面粒子又は軟質表面を有する軟質研磨パッドを用いたCMP処理によって、予想外に高い除去速度が得られることを説明するために用いることができる。

#### 【0022】

触媒作用は、軟質官能化粒子を形成する官能基によっても促進することができる。上記で定義したように、軟質官能化粒子は、一般に、研磨面上に0.001単層~10単層の厚さの軟質表面被覆部を備え、軟質表面は、バルク形態で測定した場合に、900 kg/mm<sup>2</sup>未満のヌープ硬度を有する遷移金属の不溶性化合物を含む。

#### 【0023】

軟質表面は、例えば、遷移金属の酸化物、塩化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などの化合物を含む不溶性遷移金属を含むことができる。軟質表面は、遷移元素の元素や合金を含んでもよい。遷移金属は、周期表の第4、5及び6周期に位置する、銅、マンガン、亜鉛、鉄、チタン、セリウム、コバルト、銀を含んでもよい。本明細書で使用する「軟質表面」は、PMMA、ポリスチレン、及びポリウレタンを含む特定のポリマ材料を含んでもよい。特定の実施例では、軟質表面遷移金属化合物は、マンガンが $\text{Mn}^{+0}$ 状態、又は $\text{Mn}^{+3}$ 又は $\text{Mn}^{+4}$ の酸化状態であるマンガン含有化合物でもよい。例えば、マンガン含有化合物は、実質的に少なくとも $\text{MnO}_2$ と $\text{MnCl}_3$ の粒子からなってもよく、したがって、本質的にスラリー中の粒子のみである。 $\text{MnO}_2$ と $\text{MnCl}_3$ の粒子の場合には、両方の材料の推定モース硬度は3未満である。このような粒子は、一般的に、0.5 nm~100 µmのサイズを有する。

## 【0024】

スラリー中の軟質粒子の濃度は、0.0000001重量%～50重量%まで変化させることができる。軟質表面の他の例としては、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化銅、遷移金属の窒化物、炭酸塩、酸化物、遷移金属、ナノ多孔質シリカ（すなわち、ナノサイズの細孔を有する）を含む6以上のモース硬度を有するシリカの形態、多孔質アルミナを含む他のナノ多孔質材料などが含まれる。例えば、ナノ多孔質シリカ粒子は、改良ストーバー法（W.Stober, A.Fink, E.Bohn, J. Colloids and Interfacial Science, 26, 62-69 (1968)）によって形成することができる。本実施形態では、気孔率を10～60%の間で変化させつつ、粒径を20nm～500nmの間で変化させることができる。表面の気孔率が増加するに従い、吸着サイトの数が減少するものと予想される。

10

## 【0025】

軟質表面粒子の粒径は、一般的に、1nm～100μmの間で変化させることができる。本実施形態では、粒子の濃度は、スラリーの0.0000001重量%～50重量%の間で変化させることができる。

## 【0026】

いくつかの開示された実施形態において、硬質研磨材などの高硬度を有するコア粒子上に軟質表面組成物を被覆することにより、軟質表面複合粒子を形成することができる。本実施形態では、複合粒子は、第1の硬度を有するコアと、コア上に被覆された第2の硬度を有する軟質表面を備え、第2の硬度<第1の硬度であって、その差が少なくともモース硬度(1)、又は少なくともヌーブ硬度100kg/mm<sup>2</sup>となるように構成することができる。例えば、被覆の硬度がモース硬度3である場合には、コア粒子の硬度はモース硬度4以上である。別の例として、被覆のヌーブ硬度が200kg/mm<sup>2</sup>であれば、コアの硬度は300kg/mm<sup>2</sup>以上である。軟質表面被覆粒子用の無機コア粒子は、シリカ、チタニアナノ多孔質粒子、窒化珪素、アルミナ、イットリア、ジルコニア、ダイヤモンド、セリアとすることができる。

20

## 【0027】

コア粒子はまた、複数のコアが他の層で被覆された、又は混合された、多相粒子とすることができる。コア粒子の一次粒径は2nm～100μmの間で変化させることができる。一次粒径は、粒子の最小非凝集サイズを意味する。表面被覆は、連続的又は離散的であってもよく、コア粒子表面積に対する被覆率は2%～100%である。軟質被覆の厚さは0.5～500nmの間で変化させることができる。一実施形態では、固体被覆の厚さは、10nm～100nmの間である。

30

## 【0028】

複合粒子は、例えば、シリカ、セリア、アルミナ、チタニア、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、又はダイヤモンドの粒子に、遷移金属の水不溶性化合物（例えば、MnO<sub>2</sub>、ZnO、酸化セリウム、酸化銅、酸化コバルト、酸化鉄、酸化クロム、MnCl<sub>3</sub>、遷移材料の他の塩化物、窒化物、炭酸塩、遷移金属）で被覆したものを含む。複合粒子のサイズは、一般的に1nm～100μmである。複合粒子の濃度は、スラリーの0.0000001重量%～50重量%の間で変化させることができる。さらに別の実施形態では、粒子は軟質表面粒子及び硬質研磨表面を有する粒子を含む。

40

## 【0029】

軟質官能化粒子は、典型的には、粒子の特性を変化させることができるが、被覆されていない粒子と視覚的に異なる場合もある、部分的又は完全な表面被覆率を有する極薄被覆を含む。本実施形態では、官能化粒子は、第1の硬度を有するコアと、コア上に被覆され、バルク形態で測定したとき第2の硬度を有する軟質官能化表面を備え、第2の硬度<第1の硬度であって、その差が少なくともモース硬度(1)、又は少なくともヌーブ硬度100kg/mm<sup>2</sup>となるように構成することができる。例えば、バルク形態での官能化材料の硬度がモース硬度3である場合には、コア粒子の硬度はモース硬度4以上である。別の例として、バルク形態での軟質官能化材料のヌーブ硬度が200kg/mm<sup>2</sup>であれば、コア粒子の硬度は300kg/mm<sup>2</sup>以上である。硬質コア研磨剤の例としては、

50

シリカ、アルミナ、チタニア、セリア、窒化ケイ素、炭化ケイ素、窒化ホウ素、ダイヤモンドを含むが、これらに限定されない。

【0030】

コア粒子の官能化表面は、例えば、シリカ、セリア、アルミナ、チタニア、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、又はダイヤモンドの粒子に設けられた、遷移金属の水不溶性化合物（例えば、 $MnO_2$ 、 $ZnO$ 、酸化セリウム、酸化銅、酸化コバルト、酸化鉄、 $MnCl_3$ 、遷移材料の他の塩化物、窒化物、アルコキシド、炭酸塩、亜鉛、マンガン、銅、コバルトを含み、周期表の第3、4及び5周期に位置する遷移金属）を含む。官能化粒子のサイズは、一般的に $1\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ である。官能化粒子の濃度は、スラリーの0.000001重量%～50重量%の間で変化させることができる。

10

【0031】

コア粒子の官能化及び被覆は、物理気相蒸着、化学気相蒸着、及び湿式化学法を含む様々な手段によって達成することができる。湿式化学法を用いて、コア粒子を液に浸漬して分解することにより、コア粒子の表面を官能化又は被覆することができる不溶性化合物を形成してもよい。液を分解して不溶性材料とすることは、元の化学物質とコア粒子を含むスラリー溶液に少なくとも一つの他の化学物質を添加することを含む外部作用によってなしうる。第2の化学物質によって、元の化学物質を分解して、粒子表面を被覆する不溶性化合物を形成することができる。被覆又は官能化化学物質の分解は、粒子を攪拌する、加熱する、光の下に置く、又は化学物質と混合して20分超の長時間保持するなどの他の手段によっても行うことができる。

20

【0032】

UV光の下で表面を官能化する時間は、一般的に5分未満である。官能化は、粒子の色、分散特性、粒子の流れの挙動、凝固、光学的特性、電磁的特性、電子的特性、機械的特性及びその他の特性の変化を含むがこれらに限定されない官能化粒子の性質の変化から決定することができる。官能化・被覆を観察する方法の一つは、粒子の色の变化又は粒子の分散特性の変化を観察することである。一実施形態では、シリカ粒子の分散特性は、酸性pH範囲（例えば、pH値0.5～7の範囲）で観察される。典型的には、pH値4～7の範囲ではコロイド状シリカ粒子は不安定であり、再分散できない粒子の大きなネットワークを形成することができる。コア研磨用シリカ粒子を官能化することにより、ゲル化方法を減少又は排除することができるので、粒子を容易に再分散させることができる。

30

【0033】

他の実施形態では、被覆された粒子及び/又は軟質官能化粒子のいずれも、シリカ、アルミナ、ジルコニア、ダイヤモンド、窒化ホウ素等の研磨剤粒子と混合してもよい。全体の粒子に対する被覆又は官能化された粒子の割合は、5%～100%の間で変化させることができる。

【0034】

酸化剤は、過酸化水素、硝酸セリウムアンモニウム、過ヨウ素酸塩、ヨウ素酸、ヨウ素酸塩、過硫酸塩、クロム、マンガン、フェリシアン化物、臭素酸塩、過臭素酸塩、鉄酸塩、過レニウム酸塩、過ルテニウム酸塩、及びそれらの混合物などの過酸化物を含むことができる。特定の一実施形態では、酸化剤は、Mn等の遷移金属イオンを提供する水溶性遷移金属化合物を含む。水溶性遷移金属系酸化剤としては、例えば、 $KMnO_4$ などの過マンガン酸塩を含む。化学分野で知られるように、過マンガン酸塩は、マンガン酸塩(VII族)イオン( $MnO_4^-$ )を含有する化合物の総称である。フェリシアン化物は別の分類の水溶性遷移金属化合物である。化学分野で知られるように、フェリシアン化物はアニオンである $[Fe(CN)_6]^{3-}$ である。酸化剤は、不溶性遷移金属化合物を生成する反応後の化合物を含むことができる。例えば、過マンガン酸イオンは不溶性マンガン酸化物を生成することができ、クロム系酸化剤は酸化クロムを生成することができる。

40

【0035】

一般的に、通常の高イオン強度スラリー中のコロイド状懸濁液中で確実にスラリー粒子がゲル化しないようにすることが望ましい。本発明者は、界面活性剤被覆粒子は互いに反

50



発することにより、凝集しない傾向があるので、界面活性剤によってスラリー安定性を一般に向上させることができることを見出した。本明細書で使用する場合に、「界面活性剤」という用語は親油性成分と親水性成分の両方を有する材料を意味し、界面活性ポリマを含む。当技術分野で知られているように、界面活性剤は一般に形式的に帯電した頭部基の有無によって、非イオン性、カチオン性、アニオン性、及びカチオン性界面活性剤として分類される。界面活性剤は、2つの逆の極性に帯電した頭部基を含む場合には、双性イオン性と称される。あらゆる界面活性剤の種類は、一般的に開示された実施形態で 사용할ことができる。

#### 【0036】

使用される界面活性剤の濃度は、使用される界面活性剤の種類、粒子及びウェハの表面に依存する。低濃度では、界面活性剤は、固体表面上に斑状に吸着し、表面の静電特性や表面エネルギーを変更することがある。上記の条件下で界面活性剤を吸着させることにより、表面層のエッチングを低減することができる。界面活性剤がより高濃度の場合には、界面活性剤の分子同士が融合して自己組織化構造を形成することもある。構造化された界面活性剤の例としては、球状、円筒形ロッド状、二層状、ディスク状、又は小胞状構造を含むことができる。一旦、バルク臨界ミセル濃度(CMC)に到達すると、溶液の表面張力は、一般的にそれ以上低下しないが、バルク溶液の導電率の急激な低下を伴う。

#### 【0037】

一実施形態において、界面活性剤濃度は、非イオン性界面活性剤のCMCは少なくとも0.0001であり、カチオン性及びアニオン性界面活性剤のCMCは少なくとも0.001である。上述したように、軟質被覆又は軟質被覆部分により、スラリー粒子の非ゲル化性を確保することもできる。

#### 【0038】

スラリーはまた、塩、殺生物剤、pH安定剤、及び、アルカリ及び遷移金属を含む様々な元素の水溶性イオンを含むその他の添加剤を含んでいてもよい。例えば、塩は、KI、KBr、KCO<sub>3</sub>、KCl、NH<sub>4</sub>I又はNH<sub>4</sub>Clを含むことができる。塩の濃度は0.001M~5Mの範囲とすることができる。

#### 【0039】

CMP処理中のスラリーのpHは、一般的に8又は<5、例えば、2~5であるが、スラリーのpHは0.1~13.9の間で変化させることができる。保管中、特に酸化剤が過マンガン酸塩を含む場合は、スラリーのpHは一般的に>8である。使用の準備として、以下の実施例で明らかなように、pHを低減して除去速度を高めるために硝酸などの酸を用いることができる。

#### 【0040】

III族窒化物含有表面は、基板形状(100ミクロン超の厚さを有するウェハなど)、又は、薄膜又は厚膜(厚さ100ミクロン未満)の形状とすることができる。III族窒化物含有膜は、単結晶、多結晶又は非晶質構造を有することができる。

#### 【0041】

本発明の実施形態によれば、スラリーは予備混合又はCMP処理中にその場で混合することができる。上述したように、予備混合スラリーは、アルカリ性pH条件及びCMP使用前の酸添加状態で保管することができる。典型的な実施形態において、スラリー中で軟質不溶性粒子又は被覆コア粒子を反応形成する第1及び第2の水溶性組成物を水に溶解させ、軟質表面を有する複合粒子を形成する。CMPパッドはまた、不溶物で被覆されている。酸化剤を添加し、又は酸化剤を化学量論的に過剰な水溶性組成物の1つとすることができる。

#### 【0042】

発明の実施形態に係るIII族窒化物含有材料の研磨は、様々な応用可能性がある。例えば、本発明の実施形態は、半導体集積回路における誘電体膜、発光素子(LED)などの光電素子、パワーエレクトロニクス、高周波電子機器、レーザ、微小電気機械システム(MEMS)系素子、及びバイオ医療システム等の用途で 사용할ことができる。

10

20

30

40

50

## 【実施例】

## 【0043】

開示された実施形態は、以下の実施例によって示されるが、いかなる方法で開示された実施形態の範囲や内容に限定されるものとして解釈されるべきではない。例えば、いくつかの実施例ではGaNが研磨対象として説明されているが、開示された実施形態はGaN系に限定されるものではない。

(実施例1：遷移金属酸化剤及びパー系酸化剤を用いたIII族窒化物研磨)

## 【0044】

III族窒化物含有表面を、i)液体(例えば、水)担体と、遷移金属化合物又はパー系化合物を含む酸化剤を含むCMPスラリー組成物と接触させた。実験は、ダウ・エレクトロニック社製の「SubaIVパッド(登録商標)」を使用して、0.05モルの酸化剤濃度、粒径75nmの5%のシリカ粒子を3.2psi(圧力)で、100rpmの速度で、CETR社(現ブルカー社)製の研磨装置を用いて行った。基板は、Ga面を表面とする単結晶窒化ガリウムであった。研磨処理を30分間行った。

## 【表1】

番号	酸化剤	pH	除去速度
1	硝酸セリウムアンモニウム	2	43nm/時
2	過塩素酸カリウム	2	72nm/時
3	ヨウ素酸カリウム	2	58nm/時
4	硝酸鉄(III)一水和物	2	10nm/時
5	ペルオキシ硫酸カリウム	2	96nm/時
6	硝酸セリウム(III)六水和物	2	48nm/時
7	フェリシアン化カリウム	2	48nm/時
8	重クロム酸カリウム	2	48nm/時
9	酸化亜鉛	2	30nm/時
10	酸化クロム(III)	1.86	<10nm/時
11	酸化クロム(IV)	1.38	43nm/時
12	塩化第二鉄	1.5	<10nm/時
13	次亜塩素酸ナトリウム	11.04	29nm/時
14	過ヨウ素酸カリウム	1.96	87nm/時
15	硫酸銅	1.99	38nm/時
16	コバルト硫酸	2	<10nm/時
17	リン酸ナトリウム	2	24nm/時
18	リン酸アンモニウム	2	24nm/時
19	過硫酸アンモニウム	1.51	38nm/時
20	過マンガン酸カリウム	1.96	34nm/時

## (実施例2)

## 【0045】

実験は、ダウ・エレクトロニック社製の「SubaIVパッド(登録商標)」を使用して、0.05モルの酸化剤濃度、粒径75nmの5%のシリカ粒子を5psiで、90rpmの速度で、ピューラー社製の研磨装置「AUTOMET2」を用いて行った。研磨した表面は、窒化アルミニウム単結晶のA1面であった。

【表 2】

番号	酸化剤	pH	除去速度
1	硝酸セリウムアンモニウム	2	900nm/時
2	過塩素酸カリウム	2	3300nm/時
3	mヨウ素酸カリウム	2	1200nm/時
4	硝酸鉄(III)ナノ水和物	2	3000nm/時
5	ペルオキシ硫酸カリウム	2	4000nm/時
6	硝酸セリウム(III)六水和物	2	2100nm/時
7	フェリシアン化カリウム	2	14580nm/時
8	過マンガン酸カリウム	2	5100nm/時

10

(実施例3：硬質粒子又は軟質粒子で被覆された硬質粒子、あるいは互いに被覆された2種類の軟質粒子による研磨)

## 【0046】

III族窒化物含有表面を、i)液体(例えば、水)担体と、遷移金属パー系化合物とSiC、ダイヤモンド、シリカ及びチタニアを含む硬質粒子を含有する酸化剤を含むCMPスラリー組成物と接触させた。実験は、キャボット・マイクロエレクトロニクス社製の「D100」パッドを使用して、0.4モルのKMnO<sub>4</sub>濃度の酸化剤、複数の異なる硬質粒子を6.2psi(圧力)で、90rpmの速度で、上記のビューラー社製の研磨装置を用いて行った。Ga面を表面とする窒化ガリウム表面を研磨した。

20

【表 3】

番号	粒子タイプ及び%	除去速度 (ミクロン/時)
1	5% 100nm SiC粒子 酸化剤無し	0.439
2	5% 4ミクロン SiC粒子 酸化剤無し	2.4
3	0.5% 250nm ダイヤモンド粒子 酸化剤無し	1.63
4	0.5% 1ミクロン ダイヤモンド粒子 酸化剤無し	2.6
5	0.5% 5ミクロン ダイヤモンド粒子 酸化剤無し	7.2
6	0.5% 1ミクロン ダイヤモンド+酸化剤	1.6
7	0.5% 1ミクロン ダイヤモンド被覆酸化 マンガン粒子+酸化剤	1.2
8	0.5% 250nm ダイヤモンド+酸化剤	0.2
9	5% 100nm SiC+酸化剤	0.337
10	5% 4ミクロン SiC+酸化剤	1.319
11	5% 100nm SiC+ 0.5% 250nm ダイヤモンド	1.7
12	5%, 75nm MnO被覆表面を備えるシリ カ粒子 酸化剤	100nm/時
13	5%, 175nm チタニア+酸化剤	450nm/時

(実施例4)

【0047】

実験は実験施設内(ex-situ)粒子を使用せずに行った。III族窒化物含有表面を、i)液体(例えば、水)担体と、遷移金属パー系化合物 $\text{KMnO}_4$ を含む酸化剤を含有するCMPスラリー組成物と接触させた。実験は、Ga面を備えたGaN表面又はAl面を備えたAlN表面を使用し、ダウ・エレクトロニック社製の「IC 1000 PAD(登録商標)」を使用して、6.3psiで、100rpmの速度で、CETR社(現ブルカー社)製の研磨装置を用いて行った。

【表 4】

番号	試料	酸化剤濃度	pH	除去速度
1	窒化ガリウム	0.1	7	10nm/時
2	窒化ガリウム	0.1	2	365nm/時
3	窒化アルミニウム	0.2	2	2000nm/時
4	窒化アルミニウム ガリウム	0.1	2	1700nm/時

(実施例5：スラリーにおける界面活性剤と塩添加剤の使用)

III族窒化物含有表面を、i)液体(例えば、水)担体と、遷移金属パー系化合物と更に塩又は界面活性剤を含む酸化剤を含有するCMPスラリー組成物と接触させた。実験は、過マンガン酸カリウムの酸化剤を用い、窒化ガリウム試料のGa面と窒化アルミニウム試料のAl面に対して、ダウ・エレクトロニック社製の「Suba IVパッド(登録商標)」を使用して、3.5 psiの圧力で、CETR社製の研磨装置を用いて行った。

【表5】

1	試料	酸化剤	pH	除去速度
2	窒化ガリウム	過マンガン酸カリウム＋ 0.01CTAB	10	10nm/時
3	窒化ガリウム	過マンガン酸カリウム＋ 0.01重量%フッ素系 (チェック要)界面活性剤 3M	2	36nm/時
4	窒化ガリウム	過マンガン酸カリウム＋ 0.05モル塩化カリウム	2	58nm/時
5	窒化ガリウム	過マンガン酸カリウム＋ 0.05モル塩化カリウム	2	20nm/時
6	窒化アルミニウム	過マンガン酸カリウム＋ ドデシル硫酸ナトリウム (0.01モル)	2	3600nm/時
7	窒化アルミニウム	過マンガン酸カリウム＋ 0.01CTAB	10	4200nm/時

【0048】

本発明の種々の実施の形態を上記に説明してきたが、これらは制限のためではなく、例示のためにのみ提示されていることを理解されたい。開示の実施の形態の精神と範囲を逸脱することなく、本明細書の開示に従って開示の実施の形態に対する多様な変更が可能である。よって、本発明の実施の形態の幅及び範囲はいかなる上記の実施の形態によっても限定されるべきではない。むしろ、本発明の実施の形態の範囲は、以下の特許請求の範囲及びそれらに相当するものに従って定義されるべきである。

【0049】

本発明の実施の形態を、1つ以上の実施例について図示し、説明したが、当業者であれば、本明細書及び添付の図面の解釈と理解において、同等の変更及び修正を思いつくであろう。また、本明細書で開示する特定の特徴を、幾つかの実施例のうち1つについてのみ開示したが、かかる特徴は、それが望ましく、特定又は具体的用途に有利であることから、他の実施例の1つ以上の他の特徴と組み合わせてもよい。

【0050】

本明細書における用語は、特定の実施の形態を説明する目的のみで使用しており、限定を意図してはいない。本明細書で使用される単数形の「a(1つの)」、「an(1つの)」及び「the(その)」は、文脈上別途明記しない限り、複数形も含むものである。更に、「including(～を含む)」、「include(～を含む)」、「having(～を有する)」、「has(～を有する)」、「with(～と共に)」という用語又はその変形が詳細な説明及び/又は請求の範囲において使用される範囲は、その

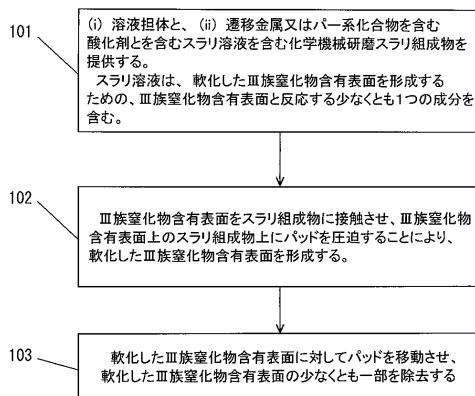
ような用語は、「comprising(～を備える)」という用語と同様に包括的なものである。

【0051】

別途定義しない限り、本明細書で使用される全ての用語(技術的及び科学的用語を含む)は、本発明が属する分野の当業者に通常理解されるものと同じ意味である。通常使用される辞書に定義されるような用語は、関連技術の文脈における意味と一致する意味を持つものとして解釈されるべきであり、本明細書ではっきりと定義しない限り、理想的又は過度に正式な意味で理解されるものではないことを更に理解されたい。

【図1】

図1



方法100

## フロントページの続き

(73)特許権者 511300927

ユニヴァーシティ オブ フロリダ リサーチ ファウンデーション, インコーポレーテッド  
UNIVERSITY OF FLORIDA RESEARCH FOUNDATION, INC.

アメリカ合衆国、フロリダ州 32641、ゲインズヴィル、グリンター ホール 223

(74)代理人 100071526

弁理士 平田 忠雄

(74)代理人 100099597

弁理士 角田 賢二

(74)代理人 100119208

弁理士 岩永 勇二

(74)代理人 100124235

弁理士 中村 恵子

(74)代理人 100124246

弁理士 遠藤 和光

(74)代理人 100128211

弁理士 野見山 孝

(74)代理人 100145171

弁理士 伊藤 浩行

(72)発明者 シング, ラジヴ, ケー.

アメリカ合衆国、フロリダ州 32669、ニューベリー、エヌダブリュー フォーティーフィフ  
ス プレイス、14702

(72)発明者 アージュナン, アルル, チャッカラヴァルシ

アメリカ合衆国、フロリダ州 32608、ゲインズヴィル、アパートメント ワイ220、エス  
ダブリュー アーチャー ロード、2811

(72)発明者 シング, ディーピカ

アメリカ合衆国、フロリダ州 32669、ニューベリー、エヌダブリュー フォーティーフィフ  
ス プレイス、14702

(72)発明者 ミシュラ, アブダヤ

アメリカ合衆国、フロリダ州 32608、ゲインズヴィル、アパートメント イー24、エスダ  
ブリュー サーティーンズ ストリート、2701

審査官 鈴木 和樹

(56)参考文献 特開2008-068390(JP, A)

特表2010-540579(JP, A)

特開2006-310362(JP, A)

特開2006-100570(JP, A)

特開2006-121111(JP, A)

米国特許出願公開第2010/0258528(US, A1)

米国特許出願公開第2009/0101625(US, A1)

米国特許出願公開第2006/0236922(US, A1)

米国特許第06835120(US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/304

B24B 37/00

C09K 3/14