

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2023-543732

(P2023-543732A)

(43)公表日 令和5年10月18日(2023.10.18)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 0 1 B 33/149 (2006.01)	C 0 1 B 33/149	3 C 1 5 8
C 0 9 K 3/14 (2006.01)	C 0 9 K 3/14	5 5 0 D
B 2 4 B 37/00 (2012.01)	C 0 9 K 3/14	5 5 0 Z
H 0 1 L 21/304 (2006.01)	B 2 4 B 37/00	H
	H 0 1 L 21/304	6 2 2 B
	審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全18頁)	

(21)出願番号	特願2023-518346(P2023-518346)	(71)出願人	591032596
(86)(22)出願日	令和3年9月21日(2021.9.21)		メルク パテント ゲゼルシャフト ミット
(85)翻訳文提出日	令和5年5月19日(2023.5.19)		ベシュレンクテル ハフツング
(86)国際出願番号	PCT/EP2021/075868		Merck Patent Gesell
(87)国際公開番号	WO2022/063742		schaft mit beschrae
(87)国際公開日	令和4年3月31日(2022.3.31)		nkter Haftung
(31)優先権主張番号	20306085.0		ドイツ連邦共和国 デー－6 4 2 9 3 ダ
(32)優先日	令和2年9月23日(2020.9.23)		ルムシュタット フランクフルター シュ
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		トラ－セ 2 5 0
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(74)代理人	100102842 弁理士 葛和 清司
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表面修飾されたシリカ粒子およびかかる粒子を含む組成物

(57)【要約】

本発明は、アルコキシオルガノシランを含む表面修飾されたシリカ粒子に、およびかかる粒子を含む組成物に、ならびにかかる表面修飾されたシリカ粒子およびかかる粒子を含む組成物の使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルコキシオルガノシランを表面上に含む、修飾されたシリカ粒子。

【請求項 2】

シリカ粒子が、コロイド状シリカ粒子である、請求項 1 に記載の修飾されたシリカ粒子。

【請求項 3】

シリカ粒子が、水ガラスベースである、請求項 1 または請求項 2 に記載の修飾されたシリカ粒子。

【請求項 4】

アルコキシオルガノシランが、親水性アルコキシオルガノシランである、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のシリカ粒子。

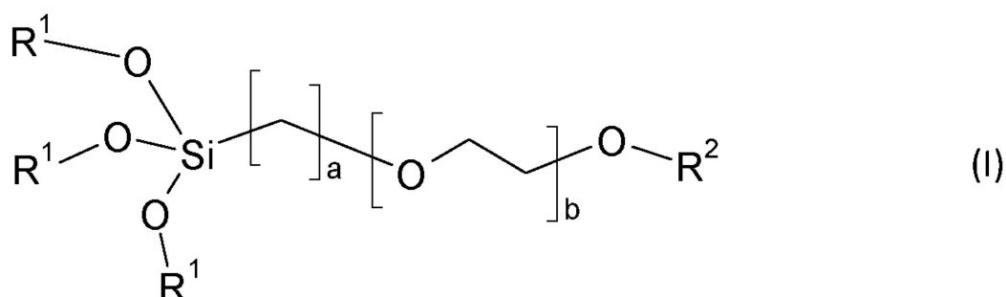
【請求項 5】

アルコキシシランが、ポリ（アルコキシ）オルガノシランである、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のシリカ粒子。

【請求項 6】

アルコキシオルガノシランが、以下の式（I）

【化 1】



式中、 R^1 および R^2 は、出現毎に、互いに独立して、メチル、エチルおよびプロピルからなる群から選択され； a は、少なくとも 1 および最大 5 の整数であり；ならびに b は、少なくとも 1 および最大 20 の整数であり；

ここで、好ましくは、 R^1 および R^2 が、すべてメチルであり、 a が 3 であり、および b が 11 である、

で表される、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の修飾されたシリカ粒子。

【請求項 7】

シリカ粒子が、アルカリ金属アルミナートでドーブされている、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の修飾されたシリカ粒子。

【請求項 8】

水および請求項 1 ～ 7 のいずれか一項の修飾されたシリカ粒子を含む組成物であって、組成物が酸性である、前記組成物。

【請求項 9】

組成物が、少なくとも 1.0 および最大 5.0 の、好ましくは少なくとも 2.0 および最大 4.0 の pH を有する、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

殺生物剤、pH 調整剤、pH 緩衝剤、酸化剤、キレート剤、防食剤、および界面活性剤からなる群のいずれか 1 以上をさらに含む、請求項 8 または請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

請求項 1 ～ 7 のいずれか一項の修飾されたシリカ粒子を製造するための方法であって、

該方法が、以下のステップ：

- (a) シリカ粒子の水性分散体を提供すること；
 - (b) アルコキシオルガノシランを提供すること；
 - (c) 該水性分散体がまだ酸性ではない場合、続いてシリカ粒子の水性分散体を酸性にすること；および
 - (d) 次いでシリカ粒子およびアルコキシオルガノシランを互いに接触させ、それによって修飾されたシリカ粒子を得ること、
- を含む、前記方法。

【請求項 1 2】

ステップ (a) に続き、およびステップ (c) の前に、シリカ粒子がアルミナートでドーピングされる、請求項 1 1 に記載の修飾されたシリカ粒子を製造するための方法。 10

【請求項 1 3】

化学的機械的研磨のための方法であって、以下のステップ：

(A) 以下：

- (i) 酸化ケイ素を含む、好ましくは本質的にからなる、少なくとも 1 の層；および
 - (i i) 1 以上の金属または金属合金を含む、好ましくは本質的にからなる、少なくとも 1 の層
- を含む基板を提供すること；

(B) 請求項 8 ～ 1 0 のいずれか一項の組成物を提供すること；

(C) 研磨表面を有する化学的機械的研磨パッドを提供すること； 20

(D) 化学的機械的研磨パッドの研磨表面を基板に接触させること；および

(E) 基板の少なくとも一部が除去されるように、基板を研磨すること、
を含む、前記方法。

【請求項 1 4】

(i) 酸化ケイ素が、ホウリンケイ酸ガラス (B P S G)、プラズマ増強テトラエチルオルトシリケート (P E T E O S)、熱酸化物、ドーピングされていないケイ酸ガラス、高密度プラズマ (H D P) 酸化物、および酸化シランからなる群から選択され；および／または

(i i) 1 以上の金属または金属合金が、タングステン、タンタル、銅、チタン、窒化チタン、アルミニウムケイ素および任意のこれらの任意の組み合わせからなる群から選択され、および好ましくはタングステンである、
請求項 1 3 に記載の方法。 30

【請求項 1 5】

基板が、フラットパネルディスプレイ、集積回路 (I C)、メモリまたはリジッドディスク、金属、層間絶縁膜デバイス (I L D)、半導体、微小電気機械システム、強誘電体、および磁気ヘッドからなる群から選択される、請求項 1 3 または請求項 1 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】 40

技術分野

本発明は、アルコキシオルガノシランを含む表面修飾されたシリカ粒子に、およびかかる粒子を含む組成物に、ならびにかかる表面修飾されたシリカ粒子およびかかる粒子を含む組成物の使用に関する。

【0 0 0 2】

背景

最新の半導体デバイス、メモリデバイス、集積回路等は、導電性層、半導電性層、および誘電性（または絶縁性）層の交互層を含み、誘電性層は導電性層を相互に絶縁する。導電性層間の接続は、例えば金属バイアスによって、構築されてもよい。製造において、かかる導電性、半導電性、および／または誘電性材料は、連続的に堆積され、および半導体 50

ウェハの表面から部分的に再度除去される。

【0003】

かかるデバイスが徐々に小さくなるに伴い、そのように製造されたデバイスが期待に沿った性能を呈することを保証するために、堆積の正確性および様々な層の厚さがさらにより重要になる。したがって、平面な表面を有することが重要であり、後続する層はその上に堆積される。要求される平面性が堆積によって達成され得ないとき、ウェハ（夫々、製造されるデバイス）は、部分的にまたはいくつかの場合においてかかる層のさらに全てを除去することによって平面化される必要がある。

【0004】

化学的機械的研磨（CMP）は、半導体デバイス等を製造する過程において、層の部分または全てを平面化するかまたは除去するために幅広く使用される方法である。CMPプロセスにおいて、砥粒および／または腐食性の化学スラリー、例えばシリカ粒子のスラリーなどが、研磨パッドと一緒に使用される。パッドおよび基板または表面、例としてウェハは、一緒にプレスされ、および一般に非同心円状に、すなわち異なる回転軸によって回転され、それによって表面または基板から材料を削りおよび除去する。

10

【0005】

CMPは、広範な材料、例えば、金属または金属合金（例えば、アルミニウム、銅またはタングステンなど）、金属酸化物、二酸化ケイ素、またはさらにポリマー材料などを研磨するために使用されてもよい。各材料について、研磨スラリーは、具体的に言うとその性能を最適化するために配合される必要がある。例えば、二酸化ケイ素層上に堆積されるタングステン層が研磨される場合、タングステンを効率的に除去するが二酸化ケイ素層の大部分を無傷のままにするために、研磨スラリーは、好ましくはタングステンについて高い除去速度を有するが二酸化ケイ素についてより低いものを有する。

20

【0006】

さらに、研磨が好ましくは機械的研磨および化学的腐食の組み合わせによって行われるため、シリカ粒子は配合物に完全に適合的であるために所定の要件を満たす必要がある。例えば、シリカ粒子の組成物は、粒子がアニオン性であるかまたはカチオン性であるかに応じて修飾される必要がある。

【0007】

しかしながら、製造プロセスの改善された効率のために、一方の導電性材料および／または半導電性材料と、他方の誘電性材料との間の良好な選択性を許容するシリカ粒子を提供する産業における必要性が未だにある。

30

【0008】

よって、本出願は、金属、金属合金、ポリケイ素、および任意の他の好適な材料の任意の1以上を有し得る1以上の導電性層と、1以上の誘電性層との間の、好ましくは誘電材料の除去速度が金属および金属合金、具体的にはタングステンよりも有意に低いような方法において、良好な選択性を許容するシリカ粒子およびかかるシリカ粒子を提供することを目的とする。

【0009】

US 2020/0239737 A1は、水、コロイド状シリカ砥粒粒子、およびポリアルコキシオルガノシランを含む化学的機械研磨組成物を開示し、化学的機械研磨組成物は $\text{pH} > 7$ を有する。

40

【発明の概要】

【0010】

概要

本発明者らは、今や驚くべきことに、上記目的が、本表面修飾されたシリカ粒子および組成物による、個々にまたは任意の組合せにおいて達成され得ることを見出した。

したがって、本出願は、アルコキシオルガノシランを表面上に含む修飾されたシリカ粒子を提供する。

加えて、本出願は、水およびかかる修飾されたシリカ粒子を含む組成物であって、組成

50

物が酸性である、前記組成物を提供する。

【0011】

本出願はまた、かかる修飾されたシリカ粒子を製造するための方法であって、該方法が、以下のステップ：

- (a) シリカ粒子の水性分散体を提供すること；
 - (b) アルコキシオルガノシランを提供すること；
 - (c) 該水性分散体が酸性ではない場合、続いてシリカ粒子の水性分散体を酸性にすること；および
 - (d) 次にシリカ粒子およびアルコキシオルガノシランを互いに接触させ、それによって修飾されたシリカ粒子を得ること、
- を含む、前記方法を提供する。

10

【0012】

さらにまた、本出願は、化学的機械的研磨のための方法であって、以下のステップ：

- (A) 以下：
 - (i) 酸化ケイ素を含む、好ましくは本質的にからなる、少なくとも1の層；および
 - (ii) 1以上の金属または金属合金を含む、好ましくは本質的にからなる、少なくとも1の層
 - を含む基板を提供すること；
 - (B) 該組成物を提供すること；
 - (C) 研磨表面を有する化学的機械的研磨パッドを提供すること；
 - (D) 化学的機械的研磨パッドの研磨表面を基板に接触させること；および
 - (E) 基板の少なくとも一部が除去されるように、基板を研磨すること、
- を含む、前記方法を提供する。

20

【0013】

詳細な記載

本出願を通して、「Me」は、メチル基(CH₃)を指し、および「Et」は、エチル基(CH₂-CH₃)を指す。

本出願において、用語「ユースポイント(point of use)」は、化学的機械的研磨(CMP)プロセスを指す。例えば、表現「ユースポイントの組成物」は、化学的機械的研磨(CMP)プロセスにおいて使用されたとおりの組成物を指すために使用される。

30

本出願は、修飾されたシリカ粒子に、より具体的に言うと、アルコキシオルガノシランを表面上に含む表面修飾されたシリカ粒子、およびそれらの製造の方法に、ならびにかかる修飾されたシリカ粒子を含む組成物、およびかかる組成物を用いた化学的機械的研磨の方法に関する。

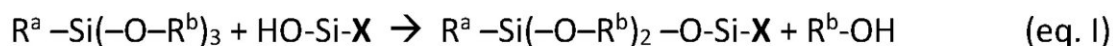
【0014】

本出願を通して、用語「修飾されたシリカ粒子」および「表面修飾されたシリカ粒子」は、互換的に使用されてもよいことが注記される。

表面修飾されたシリカ粒子は、以下において単に「シリカ粒子」と称される(修飾されていない)シリカ粒子を1以上のアルコキシオルガノシランと接触させることによって製造される。理論によって拘束されることは望まないが、本明細書に使用され、および以下に記載される条件下で、これはアルコキシオルガノシランがシリカ粒子の表面に共有結合的に結合するようになることをもたらし、よって本表面修飾されたシリカ粒子を生産することが考えられる。かかる反応およびかかる表面修飾されたシリカ粒子の表面に結合するアルコキシオルガノシランは、理論によって拘束されることは望まないが、例えば、次のとおりに表されてもよい：

40

【化1】



50

R^a は、アルカンジイル基によって Si に共有結合的に結合するアルコキシ基であり； R^b は、オルガニル基、例えば、アルキル基であり； X は、シリカ粒子を表す。代替的に、アルコキシオルガノシランの 2 つまたはさらに全ての 3 つの R^bO 基は、このやり方において、シリカ粒子の表面上のヒドロキシル基と反応し得る。

【0015】

本出願の目的のために、シリカ粒子の選択は、具体的には限定されない。本明細書に使用されるシリカ粒子は、例えば、いずれのタイプのコロイド状のシリカ粒子であってもよい。本シリカ粒子は、いずれの好適な出発材料から製造されてもよく、例えば、水ガラスベースまたは $TMOS/TEOS$ ベースであってもよい。

【0016】

本明細書に使用されるとき、用語「水ガラス」は、一般に、アルカリ塩、好ましくはケイ酸 $Si(OH)_4$ のナトリウム塩およびカリウム塩を指すために使用される。夫々のナトリウム塩およびカリウム塩は、例えば、式 $M_{2x}Si_yO_{2y+x}$ または $(M_2O)_x(SiO_2)_y$ 、 $M=Na$ または K 、および例えば、 $x=1$ および y が 2～4 の整数である、によって表されてもよい。

本明細書に使用されるとき、用語「水ガラスベース」は、本シリカ粒子が、好ましくは、出発材料としてかかるケイ酸のアルカリ塩から製造されることを指すために使用される。

本明細書に使用されるとき、用語「 $TMOS/TEOS$ ベース」は、一般に、出発材料として、 $Si(OMe)_4$ （「 $TMOS$ 」）および／または $Si(OEt)_4$ （「 $TEOS$ 」）を使用して製造されたシリカ粒子を指すために使用される。

【0017】

一般に、本明細書に使用されたとおりのシリカ粒子は、当業者に周知であり、および例えば、R.K. Iler「The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica」Wiley, 1979に開示されたとおりの上記に記載される出発材料からのウェットプロセスにおいて得られてもよい。本シリカスラリーに含まれる本シリカ粒子を製造するために、シリカ粒子はアルカリ性シリケートからのウェットプロセスにおいて得られることが好ましい。

一般に、すべてのタイプのシリカ粒子が本明細書に使用されてもよいが、それにもかかわらず、本明細書に使用されるシリカ粒子および具体的に本修飾されたシリカ粒子は、アニオン性であり、すなわち永続的な負電荷を有することが好ましい。

【0018】

本明細書に使用されるシリカ粒子の形状および寸法は具体的には限定されないが、ただし、かかるシリカ粒子は、CMP適用用途に好適である。かかるシリカ粒子は、例えば、球状、長円形、曲線状、湾曲状、細長い、分岐状、円錐状であってもよい。

【0019】

球状のシリカ粒子について、平均直径は、好ましくは少なくとも 5 nm、より好ましくは少なくとも 10 nm、および最も好ましくは少なくとも 15 nm である。球状の粒子について、平均直径は、好ましくは最大 200 nm、より好ましくは最大 150 nm または 100 nm、さらにより好ましくは最大 90 nm または 80 nm または 70 nm または 60 nm、なおさらにより好ましくは最大 50 nm または 45 nm または 40 nm または 35 nm または 30 nm、および最も好ましくは最大 25 nm である。例えば、具体的に好ましいシリカ粒子は、少なくとも 15 nm のおよび最大 25 nm の平均直径を有する。

【0020】

細長いもの、曲線状、湾曲状、分岐状、および長円形のシリカ粒子について、それらの平均直径は、好ましくは球状のコロイド状のシリカ粒子について上記に記載されたとおりである。好ましくは、かかる細長いまたは長円形のコロイド状のシリカ粒子は、少なくとも 1.1 の、より好ましくは少なくとも 1.2 または 1.3 または 1.4 または 1.5、さらにより好ましくは少なくとも 1.6 または 1.7 または 1.8 または 1.9、および最も好ましくは少なくとも 2.0 の、アスペクト比、すなわち平均直径に対する長さの比

10

20

30

40

50

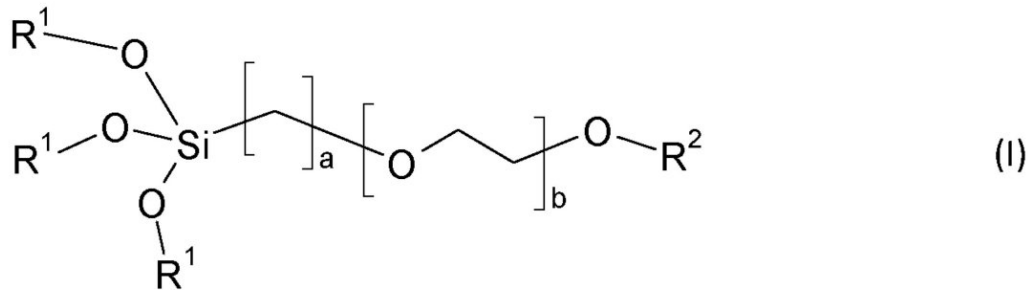
を有する。該アスペクト比は、好ましくは最大 10、より好ましくは最大 9 または 8 または 7 または 6、および最も好ましくは最大 5 である。

【0021】

本明細書に使用されるアルコキシオルガノシランは、好ましくは親水性である。

本明細書に使用されるアルコキシオルガノシランは、ポリ（アルコキシ）オルガノシランである。より好ましくは、該アルコキシオルガノシランは、以下の式（I）

【化 2】



10

式中

R^1 および R^2 は、出現毎に、互いに独立して、メチル、エチルおよびプロピルからなる群から選択される；

20

a は、少なくとも 1 および最大 5 の整数であり；および

b は、少なくとも 1 および最大 30、好ましくは最大 25、およびさらにより好ましくは最大 20 の整数である、

のものである。

【0022】

式（I）のアルコキシオルガノシランの好ましい例は、式中 R^1 および R^2 は、すべて Me または Et であり、 a は 3 であり、および b は少なくとも 6 および最大 12 であるものである。例えば、 b は少なくとも 6 および最大 9、または少なくとも 9 および最大 12、または少なくとも 8 および最大 12 であってもよい。

30

最も好ましくは、本明細書に使用されるアルコキシオルガノシランは、式（I）の 1 つであり、 R^1 および R^2 は、すべてメチルであり、 a は 3 であり、および b は 11 である。

かかるアルコキシオルガノシランは、例えば、Momentive Performance Materials、Albany、NY、USA から得られてもよい。

【0023】

好ましくは、本明細書に定義されたとおりのアルコキシオルガノシランは、少なくとも 0.001 の、より好ましくは少なくとも 0.005 の、さらにより好ましくは少なくとも 0.010 の、なおさらにより好ましくは少なくとも 0.015 の、および最も好ましくは少なくとも 0.020 のシリカ粒子に対するアルコキシオルガノシランの重量比において、本シリカ粒子と反応する。

40

好ましくは、本明細書に定義されたとおりのアルコキシオルガノシランは、最大 0.50 の、より好ましくは最大 0.40 または 0.30 の、さらにより好ましくは最大 0.20 の、なおさらにより好ましくは最大 0.15 または 0.10 の、および最も好ましくは最大 0.050 のシリカ粒子に対するアルコキシオルガノシランの重量比において、本シリカ粒子と反応する。

【0024】

好ましくは、本シリカ粒子は、それらを、アルミナートと、より好ましくはアルカリ金属アルミナート（ $\text{M}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 、 M はアルカリ金属である）と接触させることによりドーブされる。かかるアルカリ金属アルミナートの好ましい例は、アルミン酸ナトリ

50

ウムまたはアルミン酸カリウムであり、アルミン酸ナトリウムが最も好ましい。

【0025】

好ましくは、本明細書に使用されたとおりのシリカ粒子のかかるアルミナートによるドーピングは、ドーピングされたシリカ粒子の重量に対するppmを用いて、少なくとも10ppm、より好ましくは少なくとも20ppmまたは30ppmまたは40ppmまたは50ppm、さらにより好ましくは少なくとも60ppmまたは70ppm、なおさらにより好ましくは少なくとも80ppmまたは90ppm、および最も好ましくは少なくとも100ppmのアルミニウムを含む、かかるドーピングされたシリカ粒子をもたらす。

好ましくは、本明細書に使用されたとおりのシリカ粒子のかかるアルミナートによるドーピングは、ドーピングされたシリカ粒子の重量に対するppmを用いて、最大1000ppm、より好ましくは最大900ppmまたは800ppmまたは700ppm、さらにより好ましくは最大600ppmまたは500ppm、および最も好ましくは最大400ppmのアルミニウムを含む、かかるドーピングされたシリカ粒子をもたらす。

10

【0026】

本修飾されたシリカ粒子は、以下のステップ：

(a) 上記に定義されたとおりのシリカ粒子の水性分散体を提供すること、および

(b) 上記に定義されたとおりのアルコキシオルガノシランを提供すること、を含むプロセスによって製造されてもよい。

【0027】

本方法において、シリカ粒子の水性分散体は、酸性であることが必要である。好ましくは、該水性分散体は、少なくとも1.0の、より好ましくは少なくとも2.0のpHを有する。好ましくは、該水性分散体は、最大5.0、より好ましくは最大4.0のpHを有する。

20

【0028】

よって、本方法はまた、以下のステップ：

(c) シリカ粒子の水性分散体がまだ酸性ではない場合、それを酸性にすること、および好ましくはシリカ粒子の水性分散体についてpHを上記に指し示されたとおりの範囲に調整すること、を含む。

【0029】

以下において、シリカ粒子の今や酸性の水性分散体および先に定義されたとおりのアルコキシオルガノシランは互いに接触され、それによって修飾されたシリカ粒子を得る。これは単に、シリカ粒子の酸性の水性分散体とアルコキシオルガノシランとを混合すること、および任意に所定の時間、場合により高温にて、攪拌することによってなされ得る。

任意に、該水性分散体に含まれるシリカ粒子は、上記に記載されたとおりのアルミナートによりドーピングされてもよく、かかるドーピングは、ステップ(a)に続き、しかしステップ(c)の前に、好ましくは実施される。

30

【0030】

本表面修飾されたシリカ粒子は組成物において使用されてもよく、組成物は水をさらに含む。よって、かかる組成物は、本表面修飾されたシリカ粒子および水を含む。水は、好ましくは脱イオン水である。

40

水および上述の表面修飾されたシリカ粒子を含む本組成物は、酸性であり、すなわち、酸性pHによって特徴付けられる。本組成物は、好ましくは、少なくとも1.0の、より好ましくは少なくとも2.0のpHを有する。本組成物は、最大5.0の、より好ましくは最大4.0のpHを有する。

【0031】

濃縮物として供給され、それは次いで、化学的機械的研磨プロセスにおけるその使用に先立ち、水、好ましくは脱イオン水で希釈され得る場合、本組成物は、本組成物の総重量に対するwt%を用いて、最大20wt%、好ましくは最大25wt%における、より好ましくは最大30wt%における、さらにより好ましくは最大35wt%における、なお

50

さらにより好ましくは40wt%における、および最も好ましくは最大50wt%における修飾されたシリカ粒子を含んでもよい。

【0032】

代替的に、ユースポイントにて、すなわち化学的機械的研磨プロセスにおいて使用されるとき、本組成物は、本組成物の総重量に対するwt%を用いて、少なくとも0.1wt%における（例えば、少なくとも0.2wt%または0.3wt%または0.4wt%における）、より好ましくは少なくとも0.5wt%における、さらにより好ましくは少なくとも1.0wt%における、なおさらにより好ましくは少なくとも1.5wt%における、および最も好ましくは少なくとも2.0wt%における修飾されたシリカ粒子を含む。このケースにおいて、本組成物は、好ましくは、本組成物の総重量に対するwt%を用いて、最大でも10wt%における、より好ましくは最大でも5.0wt%における、さらにより好ましくは最大でも4.0wt%における、なおさらにより好ましくは最大でも3.5wt%における、および最も好ましくは最大でも3.0wt%における修飾されたシリカ粒子を含む。

10

【0033】

任意に、本組成物は、殺生物剤、pH調整剤、pH緩衝剤、酸化剤、キレート剤、防食剤、および界面活性剤からなる群の任意の1以上をさらに含む。

【0034】

かかる酸化剤は、本組成物を使用して研磨される基板の1以上の金属または金属合金のための任意の好適な酸化剤であってもよい。例えば、酸化剤は、臭素酸塩、亜臭素酸塩、塩素酸塩、亜塩素酸塩、過酸化水素、次亜塩素酸塩、ヨウ素酸塩、ペルオキシ硫酸塩、ペルオキシ亜硫酸塩、ペルオキシリン酸塩、ペルオキシ次リン酸塩、ペルオキシピロリン酸塩、オルガノオハロオキシ化合物、ヨウ素酸塩、過マンガン酸塩、ペルオキシ酢酸、硝酸鉄、および任意のこれらの任意のブレンドからなる群から選択されてもよい。かかる酸化剤は、好適な量において、例えば、ユースポイントにての本組成物の総重量に対するwt%を用いて、少なくとも0.1wt%および最大6.0wt%において添加されてもよい。

20

【0035】

かかる防食剤は、例えば、フィルム形成剤であり得、任意の好適な防食剤であってもよい。例えば、防食剤はグリシンであってもよく、それはユースポイントにての本組成物の総重量に対するwt%を用いて、少なくとも0.001wt%～3.0wt%の量において添加されてもよい。

30

【0036】

かかるキレート剤は、除去される夫々の材料、好ましくは金属または金属合金の除去速度を増加させるための、または、研磨プロセスにおけるまたは完成したデバイスにおける性能に好ましくない影響を与え得る微量金属夾雑物を捕捉するための、代替的に、もしくは、組み合わせにおける、任意の好適なキレート剤または錯化剤であってもよい。例えば、キレート剤は、酸素（例えば、カルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基など）、または窒素（例えば、アミン基、または硝酸塩など）を含む1以上の官能基を含む化合物であってもよい。好適なキレート剤の例は、非限定的な方法において、アセチルアセトナート、酢酸塩、アリールカルボキシラート、グリコール酸塩、乳酸塩、グルコン酸塩、没食子酸、シュウ酸塩、フタル酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、酒石酸塩、リンゴ酸塩、エチレンジアミンテトラ酢酸およびそれらの塩、エチレングリコール、ピロガロール、ホスホナート、アンモニア、アミノアルコール、ジエーおよびトリーアミン、硝酸塩（例として、硝酸鉄）、および任意のこれらの任意のブレンドを包含する。

40

【0037】

かかる殺生物剤は、任意の好適な殺生物剤、例えば、イソチアゾリン誘導体を含む殺生物剤から選択されてもよい。かかる殺生物剤は、一般に、ユースポイントにての本組成物の総重量に対するppmを用いて、少なくとも1ppmおよび最大100ppmの量において添加される。添加される殺生物剤の量は、例えば、組成物および計画された保管期間

50

に依存して適用されてもよい。

【0038】

かかるpH調整剤は、任意の好適な酸、例えば、塩酸、硝酸または硫酸などから選択されてもよく、硝酸または硫酸が好ましく、および硝酸が具体的に好ましい。

【0039】

かかる界面活性剤は、好適な界面活性剤、例えば、カチオン性、アニオン性、および非イオン性界面活性剤などから選択されてもよい。具体的に好ましい例は、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。一般に、界面活性剤は、ユースポイントにて本組成物の総重量に対するppmおよびwt%を用いて、100ppm~1wt%の量において添加されてもよい。

10

【0040】

これらの化合物のいくつかは、塩、例えば、金属塩、酸などの形態において、または部分的な塩として存在してもよい。等しく、これらの化合物のいくつかは、化学的機械的研磨に好適な組成物に含まれる場合、1より多くの機能を満たし得る。例えば、硝酸鉄、具体的に $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ は、キレート剤および／または酸化剤および／または触媒剤として作用し得る。

【0041】

本明細書に使用されてもよい、ユースポイントにての組成物の具体的に好ましい例は、ユースポイントにて本組成物の総重量に対するppmおよびwt%を用いて、

(i) 少なくとも1.0wt%および最大4.0wt%の本明細書に定義されたとおりの表面修飾されたシリカ粒子、

20

(ii) 少なくとも0.001wt%および最大0.10wt%、好ましくは少なくとも0.01wt%および最大0.05wt%の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、

(iii) 少なくとも10ppmおよび最大100ppmのKathon ICP II殺生物剤、

(iv) 任意に少なくとも0.01wt%および最大0.05wt%のマロン酸、

(v) 少なくとも1.0wt%および最大8.0wt%の過酸化水素(H_2O_2)、および

(vi) 合計最大100wt%をもたらす量における水、を含む。

【0042】

30

本組成物は、当業者に周知である標準的な方法によって調製されてもよい。一般に、かかる調製は、混合および攪拌の段階を伴う。連続的な様式またはバッチのやり方のいずれかにおいて実施され得る。

【0043】

上記に記載されたとおりの組成物は化学的機械的研磨(CMP)プロセスにおいて使用されてもよく、ここで基板は研磨される。本CMPプロセスにおいて研磨される基板は、

(i) 酸化ケイ素を含む、好ましくは本質的にからなる、少なくとも1の層、および(ii) 1以上の金属または金属合金を含む、好ましくは本質的にからなる、少なくとも1の層を含む。化学的機械的研磨のための本方法は、したがって、以下のステップ：

(A) (i) 酸化ケイ素を含む、好ましくは本質的にからなる、少なくとも1の層、および(ii) 1以上の金属または金属合金を含む、好ましくは本質的にからなる、少なくとも1の層を含む基板を提供すること；および

40

(B) 本明細書に定義されたとおりの組成物を提供すること、を含む。

【0044】

本明細書に使用されるとき、用語「その上に」は、金属または金属合金を含む層が酸化ケイ素を含む層の上に本質的に置かれる／位置付けられることを指し示すために使用される。異なるように、および化学的機械的研磨に関して表現すると、最上層は、研磨を開始する前にCMP研磨機に搭載される研磨パッドに近接する層である。

本明細書に使用されるとき、用語「本質的にからなる」は、かかる層が、かかる層の総

50

重量に対するw t %を用いて、例えば、最大5 w t %の量において（例えば、最大4 w t %または3 w t %または2 w t %または1 w t %または0 . 5 w t %または0 . 1 w t %の量において）、少量の異なる材料を含んでもよいことを示すために使用される。

【0045】

好ましくは、層に含まれ、次に基板に含まれる、該酸化ケイ素は、ホウリンケイ酸ガラス（B P S G）、プラズマ増強テトラエチルオルトシリケート（P E T E O S）、熱酸化物、ドーブされていないケイ酸ガラス、高密度プラズマ（H D P）酸化物、および酸化シランからなる群から選択されてもよい。

好ましくは、層に含まれ、次に基板に含まれる、該金属または金属合金は、タングステン、タンタル、銅、チタン、窒化チタン、アルミニウムケイ素、および任意のこれらの任意の組み合わせからなる群から選択され、および好ましくは、タングステンである。

10

【0046】

C M Pプロセスにおいて、研磨表面を有する研磨パッドは、基板の実際の研磨のために使用される。かかる研磨パッドは、例えば、織研磨パッドまたは不織研磨パッドであってもよく、および好適なポリマーを含むかまたは本質的にからなってもよい。例示のポリマーは、枚挙に暇がないが、塩化ポリビニル、フッ化ポリビニル、ナイロン、ポリプロピレン、ポリウレタン、およびこれらの任意のブレンドを包含する。研磨パッドおよび研磨される基板は、一般に研磨装置に搭載され、一緒にプレスされ、および一般に非同心円状に、すなわち異なる回転軸によって回転され、それによって表面または基板から材料を削りおよび除去する。よって、本C M Pプロセスは、以下のステップ：

20

（C）研磨表面を有する化学的機械的研磨パッドを提供すること；

（D）化学的機械的研磨パッドの研磨表面を基板に接触させること；および

（E）基板の少なくとも一部が除去されるように、基板を研磨すること、
をさらに含む。

【0047】

本C M Pプロセスは、フラットパネルディスプレイ、集積回路（I C）、メモリまたはリジッドディスク、金属、層間絶縁膜デバイス（I L D）、半導体、微小電気機械システム、強誘電体、および磁気ヘッドの製造において適用されてもよい。換言すれば、本C M Pプロセスにおいて研磨される基板は、フラットパネルディスプレイ、集積回路（I C）、メモリまたはリジッドディスク、金属、層間絶縁膜デバイス（I L D）、半導体、微小電気機械システム、強誘電体、および磁気ヘッドからなる群から選択されてもよい。

30

【0048】

例

例において使用された材料のすべては市販のものである。アルミン酸ナトリウム、マロン酸および硝酸鉄（F e （N O ₃）₃）は、例えば、SigmaAldrichから得られ得る。アルコキシシラン、Silquest A-1230は、Momentive Performance Matei als、Alb any、NY、USAから得られた。Kathon ICP II殺生物剤は、DuPont de Nemours、Wilmington、Delaware、USAから得られた。水ガラスベースのシリカ粒子は、Merc k KGaA、Darmstadt、Germanyから社内で得られ、Klebosol(登録商標)の商標名の下で商業的に販売されている。

40

【0049】

例を、表1に指し示したシリカ粒子を用いて実行した。

【表 1】

表 1

整理番号	粒子直径 [nm]
SP-1	111
SP-2	135
SP-3	138
SP-4	144
SP-5	155

10

指し示された粒子サイズは、動的光散乱（DLS）によって決定されるとおりのz平均粒子サイズである。

【0050】

例 1

20

5.117 g のアルミン酸ナトリウム粉末を 4650 g の脱イオン水中に攪拌下で溶解させることによってアルミン酸ナトリウム溶液が得られ、それを次いで攪拌しながら 50℃まで加熱した。

6081.5 g のシリカゾル（シリカゾルの総重量に対して、26.26 wt% SiO₂を有する）を攪拌下で 50℃まで加熱し、次いで攪拌下で 90 分を超えてアルミン酸ナトリウム溶液へ緩やかに添加した。

次いでその結果得られる溶液を 70℃まで加熱し、さらなる 60 分間加熱し、次いで室温まで冷却するようにし、全ての間で攪拌し、アルカリ性 pH を有する 10646 g のドーブされたシリカゾル（シリカゾルの総重量に対して、15 wt% SiO₂を有する）を生産し、よってドーブされたシリカ粒子 SP-1-D、SP-4-D および SP-5-D が夫々得られた。

30

【0051】

例 2

6225 g の酸性（pH 2～3）シリカゾル（シリカゾルの総重量に対して、15 wt% SiO₂を有する）を 4760 g の脱イオン水を用いて希釈することによって、10985 g のシリカゾル（シリカゾルの総重量に対して、8.5 wt% SiO₂を有する）が得られた。次いで、31.125 g の Silquest A-1230 をこれへ添加した。その結果得られる溶液を攪拌しながら 90℃まで加熱し、次いで室温まで冷却することによって、表面修飾されたシリカ粒子 SP-5-M を有する、10861 g の表面修飾されたシリカゾル（シリカゾルの総重量に対して、8.6 wt% SiO₂を有する）が生産された。

40

【0052】

例 3

表面修飾されたドーブされたシリカ粒子を、使用したシリカゾルが酸性にされた例 1 において得られたドーブされたシリカゾルであったことを除いて、例 2 に記載されるとおり製造し、よって表面修飾されたドーブされたシリカ粒子 SP-1-D-M、SP-2-D-M、SP-3-D-M、SP-4-D-M および SP-5-D-M を夫々有する、表面修飾されたドーブされたシリカゾルが生産された。

【0053】

例 4

50

化学的機械的研磨を、組成物の総重量に対する w t % および p p m を用いて、表 2 に指し示したとおりの水性組成物を用いて実施した。化学的機械的研磨における使用の前に、組成物を濾過した (0 . 3 μ m) 。

【表 2】

表 2

	含量
シリカ粒子	2.5 wt%
マロン酸	0.0270 wt%
Fe(NO ₃) ₃	0.0075 wt%
Kathon ICP II	48 ppm
過酸化水素 (H ₂ O ₂)	4 wt%

10

【0054】

化学的機械的研磨を、8 ” T E O S (酸化ケイ素) およびタングステンウェハに対して、IC1000 (商標) C M P 研磨パッド (DuPont de Nemours、Wilmington、Delaware、USA から入手可能である) を使用して、Mirra (登録商標) Mesa C M P 200 m m (Applied Materials Inc.、Santa Clara、CA、USA から入手可能である) 上で実施した。さらなる研磨条件を、以下の表 3 に指し示す。

【表 3】

表 3

流速	100 ml/分
研磨時間	1 分
動力	下向きの力として 4 psi
プラテンスピード (P S)	80 rpm
ヘッドスピード (H S)	72 rpm

30

40

【0055】

化学的機械的研磨の結果は下記の表 4 に示したとおりであり、ここで P C - 1 ~ P C - 3 は比較例である。

50

【表 4】

表 4					
整理番号	シリカ	20℃ での pH	ゼータ電位 [mV]	酸化ケイ素 除去速度 [A/min]	タングステン 除去速度 [A/min]
PC-1	SP-1-D	2.62	-24	103	2217
PC-2	SP-4-D	2.67	-34	192	2890
PC-3	SP-5-D	2.61	-23	193	2333
P-1	SP-5-M	3.18	-26	35	2542
P-2	SP-1-D-M	2.63	-23	86	2201
P-3	SP-2-D-M *	2.64	-28	41	2495
P-4	SP-2-D-M *	2.65	-24	35	2460
P-5	SP-3-D-M	2.67	-22	48	2753
P-6	SP-4-D-M	2.66	-34	43	2307
P-7	SP-5-D-M	2.62	-23	65	2375

* 2種の異なるロットのシリカ粒子。

【0056】

酸化ケイ素およびタングステンについての除去速度によって示されるとおり、PC-1～PC-3のアルミナートドーパされたシリカ粒子との比較において、例えば、アルコキシオルガノシランを含むP-1の、表面修飾されたシリカ粒子は、タングステンの高い除去速度および酸化ケイ素について有意に低減された除去速度を有する改善された選択性を示し、同時にタングステンについての高いレベルの除去速度を維持する。

【0057】

表4のデータはまた、アルミナートを用いたドーピングとアルコキシオルガノシランを用いる表面修飾との組み合わせ（P-2からP-7を参照）がまた、酸化ケイ素の除去速度における低減につながることを示す。しかしながら、驚くべきことに、P-2からP-7に使用された組成物は有意に改善された分散安定性を示し、したがってP-1において使用された組成物よりも有意に長く保管され得ることが見出された。

【0058】

一般に、驚くべきことに、本明細書に定義されるとおりのアルコキシオルガノシランの使用は、酸化ケイ素層、すなわち誘電体層と、金属または金属合金層、具体的にはタングステン層との間の除去速度の選択性における有意な改善につながるが見出された。金属または金属合金、具体的にはタングステンについての高い除去速度が得られ、一方で、同時に酸化ケイ素、すなわち誘電材料についての極めて低い除去速度を許容するように、アルコキシオルガノシランが本明細書に使用されるとおりのシリカ粒子を修飾することを許容することは、全く驚くべきことであった。したがって、本表面修飾されたシリカ粒子は、金属または金属合金層の、具体的にはタングステン層の化学的機械研磨における使用に十分に好適であると考えられる。

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2021/075868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B33/146 C01B33/149 C09G1/00 C09G1/02 C09G1/04 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B C09G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 10 767 103 B2 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; EVONIK OPERATIONS GMBH [DE]) 8 September 2020 (2020-09-08) abstract example 3 claim 1	1-9, 11, 12
X	US 10 723 628 B2 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; EVONIK OPERATIONS GMBH [DE]) 28 July 2020 (2020-07-28) abstract example Examples claim 13 ----- -/--	1-6
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 1 December 2021		Date of mailing of the international search report 09/12/2021
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Mertins, Frédéric

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2021/075868

Q(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2019/375643 A1 (LI ZHIFENG [US] ET AL) 12 December 2019 (2019-12-12)	1-6, 10
Y	abstract paragraphs [0002], [0009], [0027], [0106] example 2 claim 9	13-15
Y	----- US 2019/211227 A1 (DOCKERY KEVIN P [US] ET AL) 11 July 2019 (2019-07-11) abstract example Examples	13-15
Y	----- US 2019/211228 A1 (WARD WILLIAM J [US] ET AL) 11 July 2019 (2019-07-11) abstract example Examples -----	13-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2021/075868

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 10767103	B2	08-09-2020	CN 108291137 A 17-07-2018
			DK 3368633 T3 17-08-2020
			EP 3368633 A1 05-09-2018
			US 2018312741 A1 01-11-2018
			WO 2017071985 A1 04-05-2017
US 10723628	B2	28-07-2020	CN 107922198 A 17-04-2018
			EP 3319906 A1 16-05-2018
			US 2019106328 A1 11-04-2019
			WO 2017009033 A1 19-01-2017
US 2019375643	A1	12-12-2019	NONE
US 2019211227	A1	11-07-2019	CN 111566175 A 21-08-2020
			EP 3737723 A1 18-11-2020
			JP 2021509768 A 01-04-2021
			KR 20200098708 A 20-08-2020
			TW 201936882 A 16-09-2019
			US 2019211227 A1 11-07-2019
			WO 2019136197 A1 11-07-2019
US 2019211228	A1	11-07-2019	CN 111566785 A 21-08-2020
			EP 3738140 A1 18-11-2020
			JP 2021509778 A 01-04-2021
			KR 20200098709 A 20-08-2020
			TW 201936881 A 16-09-2019
			US 2019211228 A1 11-07-2019
			WO 2019139828 A1 18-07-2019

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,K
E,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,N
G,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,
TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ジャキノート, エリック

フランス共和国 6 0 3 5 0 トロスリー ブレイユ、ルー デュ フロタージュ 1、ベーパー 1 5、
シー／オー メルク パフォーマンス マテリアルズ エス．アー．エス．

F ターム (参考) 3C158 AA07 CA01 CA04 CA06 CB01 CB10 DA02 DA12 DA17 EA11
EB01 ED10 ED23 ED26
4G072 AA25 AA28 AA41 BB05 CC01 DD05 EE01 GG01 GG02 HH21
HH30 JJ30 KK01 LL06 QQ06 QQ09 RR12 RR15 UU01 UU30
5F057 AA17 AA28 BA15 BB25 CA12 DA03 EA01 EA07 EA15 EA22
EA23 EA26 EA27 EA29 EA32