

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6276315号  
(P6276315)

(45) 発行日 平成30年2月7日 (2018.2.7)

(24) 登録日 平成30年1月19日 (2018.1.19)

(51) Int. Cl.

F I

**C09K** 3/14 (2006.01)  
**H01L** 21/304 (2006.01)  
**B24B** 37/00 (2012.01)  
**C09G** 1/02 (2006.01)

C09K 3/14 550Z  
H01L 21/304 622D  
B24B 37/00 H  
C09K 3/14 550C  
C09G 1/02

請求項の数 23 外国語出願 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2016-58913 (P2016-58913)  
(22) 出願日 平成28年3月23日 (2016.3.23)  
(65) 公開番号 特開2016-196632 (P2016-196632A)  
(43) 公開日 平成28年11月24日 (2016.11.24)  
審査請求日 平成28年5月17日 (2016.5.17)  
(31) 優先権主張番号 62/136,706  
(32) 優先日 平成27年3月23日 (2015.3.23)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(31) 優先権主張番号 15/070,590  
(32) 優先日 平成28年3月15日 (2016.3.15)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 517114182  
バーサム マテリアルズ ユーエス, リミ  
ティド ライアビリティ カンパニー  
アメリカ合衆国, アリゾナ 85284,  
テンピ, サウス リバー パークウェイ  
8555  
(74) 代理人 100099759  
弁理士 青木 篤  
(74) 代理人 100123582  
弁理士 三橋 真二  
(74) 代理人 100195213  
弁理士 木村 健治  
(74) 代理人 100173107  
弁理士 胡田 尚則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子、その製造方法及びその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コロイド粒子と、  
化学結合により前記コロイド粒子の表面に均一に固定された金属化合物と  
を含み、前記金属化合物が分子の形態であり、

前記コロイド粒子が、シリカ粒子、格子ドーブされたシリカ粒子、ゲルマニア粒子、アルミナ粒子、格子ドーブされたアルミナ粒子、チタニア粒子、酸化ジルコニウム粒子、セリア粒子、及びそれらの組み合わせから選択され、前記コロイド粒子のサイズが5～1000nmであり、

前記金属化合物が、Fe化合物、Cu化合物、Ag化合物、Cr化合物、Mn化合物、Co化合物、Ni化合物、Ga化合物、及びそれらの組み合わせから選択され、

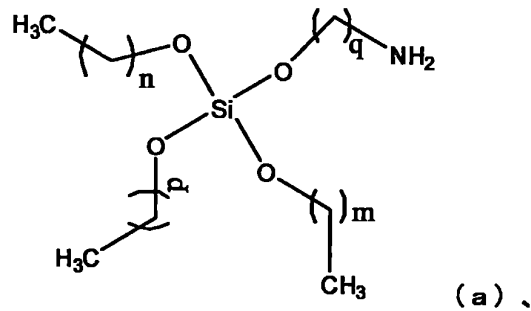
前記金属化合物が、有機結合剤を通じて、化学結合により前記コロイド粒子の表面に固定されており、

前記有機結合剤が、アミン、カルボン酸、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される官能基を含有する有機シラン化合物である、金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子。

【請求項 2】

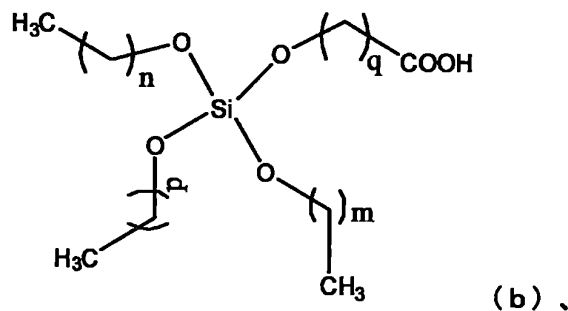
前記有機結合剤が、

## 【化 3】



10

## 【化 4】



20

及びそれらの組み合わせから成る群より選択される一般分子構造を有し、

式中、 $n$ 、 $m$ 、 $p$ 、 $q$ がメチレン（ $-\text{CH}_2-$ ）基の数であり、それぞれが独立して 1 ~ 12 の数から選択される、請求項 1 に記載の金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子。

30

## 【請求項 3】

前記金属化合物が、該金属化合物の前駆体が有するカルボン酸基と前記有機結合剤のアミン基又はカルボン酸基とのカップリング反応により化学的に固定される、請求項 1 又は請求項 2 に記載の金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子。

## 【請求項 4】

前記コロイド粒子がシリカ粒子であり、前記金属化合物が鉄化合物であり、前記有機結合剤が（3 - アミノプロピル）トリエトキシシラン（APTES）であり、前記金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子が、鉄化合物が化学的に固定されたシリカ粒子である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子。

40

## 【請求項 5】

コロイド粒子を含む溶液を提供する工程、  
 可溶性金属化合物前駆体を提供する工程、  
 アミン、カルボン酸、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される官能基を含有する有機結合剤を提供する工程、  
 前記コロイド粒子を含む溶液、前記有機結合剤、及び前記可溶性金属化合物前駆体を混合する混合工程、並びに、  
 金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子を形成する工程

50

を含み、前記有機結合剤が、前記コロイド粒子の表面を修飾し、化学結合により前記コロイド粒子の表面上に金属化合物を固定して、前記金属化合物が固定されたコロイド粒子を形成し、前記金属化合物が分子の形態であり、

前記コロイド粒子を含む溶液が 0.01 ~ 30 wt % のコロイド粒子を含有し、前記コロイド粒子が、シリカ粒子、格子ドーブされたシリカ粒子、ゲルマニア粒子、アルミナ粒子、格子ドーブされたアルミナ粒子、チタニア粒子、酸化ジルコニウム粒子、セリア粒子、及びそれらの組み合わせから成る群より選択され、前記コロイド粒子のサイズが 5 ~ 1000 nm であり、

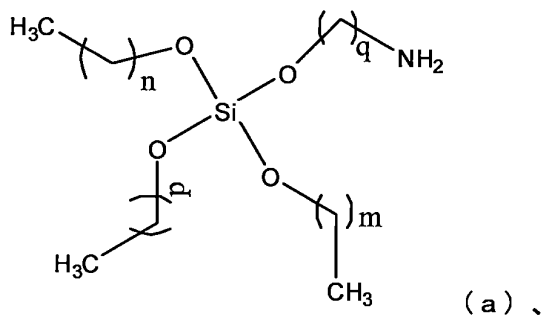
前記可溶性金属化合物が、Fe 化合物、Cu 化合物、Ag 化合物、Cr 化合物、Mn 化合物、Co 化合物、Ni 化合物、Ga 化合物、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される、金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子の製造方法。

10

【請求項 6】

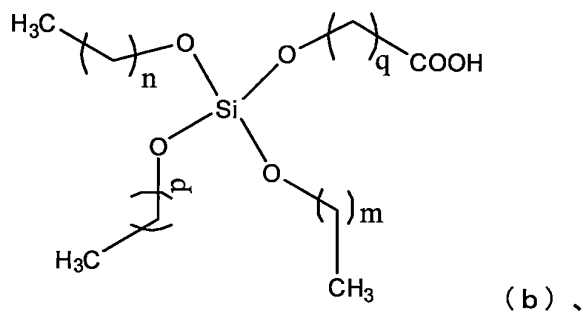
前記有機結合剤が、

【化 5】



20

【化 6】



30

及びそれらの組み合わせから成る群より選択される一般分子構造を有し、

40

式中、n、m、p、q がメチレン ( - CH<sub>2</sub> - ) 基の数であり、それぞれが独立して 1 ~ 12 の数から選択される、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記有機結合剤が、(3 - アミノプロピル)トリエトキシシラン (APTES)、オクタデシルジメチルエトキシシラン、(3 - アミノプロピル) - ジエトキシ - メチルシラン、(3 - アミノプロピル) - ジメチル - エトキシシラン、(3 - アミノプロピル) - トリメトキシシラン、エチル (ジメチル) エトキシシラン、3 - (カルボエトキシ) プロピルジメチルエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、イソシアネートプロピルトリアルコキシシラン、ウレイドプロピルトリアルコキシシラン、メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、シアノエチルトリアルコキシシラン、4、5 - ジハイドロ

50

- 1 - ( 3 - トリアルコキシシリルプロピル ) イミダゾール、 3 - ( トリアルコキシシリル ) - メチルエステルプロペン酸、 トリアルコキシ [ 3 - ( オキシラニルアルコキシ ) プロピル ] - シラン、 2 - メチル、 3 - トリアルコキシシリルプロピルエステル 2 - プロペン酸、 [ 3 - ( トリアルコキシシリル ) プロピル ] 尿素、 N - [ ( 3 - トリメトキシシリル ) プロピル ] エチレンジアミン三酢酸、 トリメトキシシリルプロピルジエチレントリアミン、 及びそれらの組み合わせから成る群より選択される、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

前記可溶性金属化合物前駆体が、カルボキシ基を含有する可溶性金属化合物前駆体、 1 - アミノ - ( ヒドロキシアミノ ) アルカンキレート剤、又はそれらの組み合わせを含有する、請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 9】

前記可溶性金属化合物前駆体が、クエン酸鉄アンモニウム；シュウ酸鉄；酢酸鉄；酒石酸鉄；並びに、ニトリロ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、 - ヒドロキシカルボン酸、シデロフォアジヒドロキシフェニルアラニン ( D O P A )、 - N - ヒドロキシアミノ酸、及びそれらの組み合わせから成る群より選択されるキレート剤を有する鉄化合物から成る群より選択される、カルボン酸の官能基を含有する鉄化合物前駆体である、請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記コロイド粒子を含む溶液が 0 . 0 1 ~ 3 0 w t % のコロイド粒子を含有し、前記コロイド粒子に対する前記可溶性金属化合物前駆体の質量パーセントの比が 0 . 0 0 1 ~ 3 である、請求項 5 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 11】

前記可溶性金属化合物前駆体がクエン酸鉄アンモニウムであり、前記コロイド粒子がコロイダルシリカ粒子であり、前記有機結合剤が ( 3 - アミノプロピル ) トリエトキシシラン ( A P T E S ) であり、前記金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子が、鉄化合物が化学的に固定されたシリカ粒子である、請求項 5 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

前記混合工程が、 1 6 ~ 1 0 0 の温度の下で行われる、請求項 5 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 13】

0 . 0 1 ~ 1 . 0 0 w t % の、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子と、

0 ~ 1 0 w t % の研磨剤と、

0 . 0 5 ~ 1 0 w t % の酸化剤と、

液体キャリアーと

を含み、pH が 2 . 0 ~ 1 2 である、研磨組成物。

【請求項 14】

前記研磨剤が、シリカ、アルミナ、チタニア、セリア、ジルコニア、ナノサイズのダイヤモンド粒子、ナノサイズの窒化ケイ素粒子、単峰性、双峰性、多峰性のコロイド研磨粒子、有機ポリマー系ソフト研磨剤、表面が被覆された又は修飾された研磨剤、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される、請求項 13 に記載の研磨組成物。

40

【請求項 15】

前記酸化剤が、過酸化水素及びその他のペルオキシ化合物、過ヨウ素酸、ヨウ素酸カリウム、過マンガン酸カリウム、過硫酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、硝酸鉄、硝酸、硝酸カリウム、並びにそれらの組み合わせから成る群より選択される、請求項 13 又は請求項 14 に記載の研磨組成物。

【請求項 16】

鉄化合物が化学的に固定されたコロイダルシリカ粒子と、コロイダルシリカ粒子と、過

50

酸化水素と、蒸留水又は脱イオン（D I）水とを含み、p Hが6～9である、請求項13～15のいずれか1項に記載の研磨組成物。

【請求項17】

- 0.0001～2wt%の腐食抑制剤、
- 0.01～0.5wt%のp H調整剤、
- 0.0001～0.50wt%の界面活性剤、及び
- 0.0001～0.1wt%の殺生物剤

から成る群より選択される少なくとも1つをさらに含む、請求項13～16のいずれか1項に記載の研磨組成物。

【請求項18】

金属を含有する少なくとも1つの表面を有する半導体基材を化学機械研磨する方法であって、

- a) 前記半導体基材を提供する工程、
- b) 研磨パッドを提供する工程、
- c) 請求項13～17のいずれか1項に記載の研磨組成物を提供する工程、
- d) 前記金属を含有する少なくとも1つの表面を前記研磨パッド及び前記研磨組成物と接触させる工程、並びに、

e) 前記金属を含有する少なくとも1つの表面を研磨する工程  
を含み、前記金属を含有する少なくとも1つの表面の少なくとも一部が、前記研磨パッドと前記研磨組成物の両方と接触している、金属を含有する少なくとも1つの表面を有する半導体基材を化学機械研磨する方法。

【請求項19】

前記金属がタングステン（W）、銅（Cu）、コバルト（Co）、ルテニウム（Ru）、タンタル（Ta）、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される、請求項18に記載の方法。

【請求項20】

前記金属がタングステン（W）であり、前記研磨組成物は、鉄化合物が化学的に固定されたコロイダルシリカ粒子と、コロイダルシリカ粒子と、過酸化水素と、蒸留水又は脱イオン（D I）水とを含み、前記研磨組成物のp Hが6～9である、請求項19に記載の方法。

【請求項21】

金属を含有する少なくとも1つの表面を含む半導体基材の化学機械平坦化のための装置であって、

研磨パッド、及び

請求項13～17のいずれか1項に記載の研磨組成物  
を含み、前記装置の使用において、前記金属を含有する少なくとも1つの表面が前記研磨パッド及び前記研磨組成物と接触している、金属を含有する少なくとも1つの表面を含む半導体基材の化学機械平坦化のための装置。

【請求項22】

前記金属がタングステン（W）、銅（Cu）、コバルト（Co）、ルテニウム（Ru）、タンタル（Ta）、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される、請求項21に記載の装置。

【請求項23】

前記金属がタングステン（W）であり、前記研磨組成物は、鉄化合物が化学的に固定されたコロイダルシリカ粒子と、コロイダルシリカ粒子と、過酸化水素と、蒸留水又は脱イオン（D I）水とを含み、前記研磨組成物のp Hが6～9である、請求項21に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2015年3月23日出願の米国仮特許出願第62/136706号の利益を主張する。この出願の開示は参照することにより、本明細書に含まれる。

【0002】

本発明は、一般的に金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子、その製造方法及びその使用に関するものである。

【0003】

金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子とは、より具体的には、化学結合によりその表面に均一に固定された金属化合物を有するコロイド粒子である。その金属化合物は分子の形態である。金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子は、産業界において広く使用することができ、例えば、様々な異なるプロセスの反応速度を向上させるための触媒として作用させるのに使用することができる。例えば、それは半導体ウエハの化学機械平坦化(CMP)における固体触媒として使用することができる。

10

【背景技術】

【0004】

半導体ウエハのような集積回路の製造には多くの材料が使われている。それらの材料は一般的に誘電体、接着及び/又はバリア層、並びに導電層の三つの分類に分けられる。種々の基材、例えばTEOS、プラズマTEOS(PETEOS)、及び低k誘電体などの誘電体；褐色銅、タンタル、チタン、窒化タンタル、及び窒化チタンなどのバリア/接着層；並びにアルミニウム、タングステン、貴金属などの導電層の使用が産業界において知られている。

20

【0005】

集積回路は、よく知られた多層相互接続を使用することにより相互に接続される。この相互接続構造は、通常、メタライゼーションの第1の層、相互接続層、メタライゼーションの第2のレベル、そして典型的にはメタライゼーションの第3及びそれ以降のレベルを有する。二酸化ケイ素のような層間誘電体、時に低k材料は、シリコン基材又はウェルにおけるメタライゼーションの異なるレベルを電氣的に絶縁するために使用される。異なる相互接続層間の電氣的接続は金属化ビア、特にタングステンビアの使用により製造される。米国特許第4789648号明細書は、絶縁体膜内に複数の金属化層と金属化ビアを製造する方法を記載している。同様に、金属コンタクトは、相互接続層とウェル内に形成されたデバイスとの間の電氣的接続を形成するのに用いられる。金属ビア及びコンタクトは一般的にタングステンで充填され、タングステン金属層のような金属層と誘電体を接着するために窒化チタン(TiN)及び/又はチタンのような接着層を一般に使用する。

30

【0006】

W(タングステン)は、化学気相成長(CVD)によりビアを充填するのに優れていることから、ICの製作において、層間金属線をつなげるためのコンタクト、ビア、及びホール形成のための材料として広く使用されている。

【0007】

典型的なプロセスにおいては、ビアホールは層間誘電体(ILD)を通り過ぎて相互接続配線又は半導体基材までエッチングされる。次に、窒化チタン及び/又はチタンのような薄い接着層が、一般的にILD上に形成され、エッチングされたビアホールに向けられる。次いで、タングステン膜が接着層の上及びビア中に堆積されたブランケットである。この堆積は、ビアホールがタングステンで満たされるまで続けられる。最後に、過剰なタングステンが、化学機械研磨(CMP)により除去され、コンタクト及びビアが形成される。

40

【0008】

典型的なCMPプロセスにおいては、基材(例えばウエハ)は、定盤に取り付けられた回転する研磨パッドと接触して設置される。CMPスラリー、典型的には研磨性でかつ化学的に反応性の混合物が、基材のCMP処理の間にパッドに供給される。CMPプロセスの間、ウエハキャリアシステム又は研磨ヘッドが基材に対し圧力(下方向の力)を与えながら(定盤に固定された)パッドと基材が回転する。スラリーは、基材と平行なパッド

50

の回転運動の作用により、平坦化される基材の膜と化学的及び機械的に相互作用することで平坦化（研磨）プロセスを実現する。研磨は、効率的に基材を平坦化するという通常の目的で、基材上の所望の膜が除去されるまでこのように続けられる。典型的には、金属CMPスラリーは、酸化性の水性媒体中に懸濁されたシリカ又はアルミナといった研磨剤を含有する。

【0009】

誘電体ベースの除去速度に対する金属（例えばタングステン）の除去速度の比は、金属及び誘電体で構成される基材をCMP処理する際の、誘電体の除去に関連する金属の除去についての「選択性」と呼ばれる。

【0010】

誘電体との関連で金属の除去について高選択性を持つCMPスラリーが使用されると、金属層は容易に過剰研磨され、金属化エリア内にくぼみを生じるか又は「ディッシング」作用が生じる。半導体製造において、この特徴歪みは、リソグラフィやその他の制約のために受け入れられない。

【0011】

半導体製造に適さないもう一つの特徴歪みは、「エロージョン」と呼ばれる。エロージョンは誘電体の領域と金属ビア又はトレンチの密な配列との間のトポグラフィの違いである。CMPにおいて、密な配列中の物質は周囲の誘電体の領域よりも速い速度で除去又は浸食され得る。これが誘電体の領域と密な金属（例えば銅又はタングステン）配列との間のトポグラフィの違いを引き起こす。

【0012】

産業界の基準がより小さいデバイスの特徴の方に向くにつれ、ICチップのナノ構造の優れた平坦性を実現するタングステンCMPスラリーに対する継続した開発のニーズがある。具体的には、28nmのテクノロジーノード及びその先の適用のためには、スラリー製品は除去速度を調整でき、金属と誘電体間の選択性を調整でき、十分な除去速度を維持しつつエロージョンとディッシングを減少させなければならない。

【0013】

スラリーの化学的性質は、CMPプロセスによってW材料を除去する際に重要な役割を果たす。Wスラリーは要求を満たすために、適切な化学物質を含む適切な研磨剤から成るべきである。通常、酸化剤は表面上にW材料よりも柔らかい不動態の酸化タングステン層を形成することにより、除去速度を向上させる上で重要な役割を果たすので、酸化剤がWスラリーに添加され、この表面が研磨剤の粒子により機械的に削られる。

【0014】

コロイダルシリカは、CMPプロセスのための研磨スラリーとして重要な役割を果たす。これらのスラリーを改良して異なる材料及び用途のためのCMPプロセスについて適切なものとするために幾つかの試みがなされている。

【0015】

最近の研究では、酸化剤とCMPプロセスの際に研磨される金属との間の化学反応を促進させるために研磨剤に触媒を被覆することが行われている。

【0016】

米国特許第4478742号明細書は、イオンを含まないコロイダルシリカと無機鉄塩の混合物を、鉄塩が酢酸鉄に変換されて、シリカゾルを被覆する条件下で、酢酸塩の形態の強塩基性アニオン交換樹脂と接触させて通過させ、それによって酢酸鉄で被覆されたシリカゾルを製造する工程を含む、酢酸鉄で被覆されたシリカゾルの製造方法を開示している。

【0017】

米国特許第7014669号明細書、同第7029508号明細書、及び同第7427305号明細書では、触媒が少なくともその表面の一部に被覆されている、少なくとも1つの研磨剤の粒子を含む化学機械研磨用組成物が教示されている。その触媒は第4B族、第5B族、又は第6B族の金属以外の金属を含む。その組成物は少なくとも1つの酸化剤

10

20

30

40

50

をさらに含む。その組成物は、触媒表面における、研磨粒子の表面上に被覆された触媒と酸化剤との間の相互作用のおかげで効果的であると考えられる。この発明は、基材表面上の特徴又は層、例えば金属膜の研磨にその組成物を使用する方法をさらに提供している。この発明は、この方法により製造された基材をさらに提供している。

【0018】

Young - Jae Kang (J. Colloid & Inter. Sci. 2010, 349, 402 - 407) らは、Fe イオンを含む市販のヒュームドシリカスラリーに関連する安定性の問題であって、欠陥を生み出す原因となる問題、を克服するために、コロイダルシリカ上に Fe (金属) を析出する新規の方法を開示している。より具体的には、Young - Jae Kang らは、イオン交換プロセスにより Fe の析出を有するケイ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) と、Fe の析出を有しないケイ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) を原材料として使ったコロイダルシリカ粒子を合成した。

10

【0019】

J. Colloid & Inter. Sci. 2005, 282, 11 - 19 では、酸化鉄が被覆されたシリカの合成と特性評価について研究した。三水準の一部実施要因実験が、針鉄鉱が被覆されたシリカを製造するための最適条件を決めるために使用された。得られた被覆量は、固体の Fe 1 g に対して 0.59 mg から 21.36 mg であった。吸着又は析出のどちらかを使用した被覆についての最も有意な要因はシリカの粒子サイズであり、シリカの粒子サイズが 1.5 mm から 0.2 mm に減少すると、Fe が固体 Fe 1 g あたりの平均 0.85 mg から 9.6 mg に増加した。被覆の温度、初期の鉄濃度、及び接触時間を含む他の因子が調査されたが、それらは低い重要度であった。酸化鉄の被覆は不均一にかつ荒い凹部に集中して観測された。FTIR は、Fe - O 間及び Si - O 間の結合における化学的環境の変化を示唆するバンドシフトと新しいバンドを示し、摩耗の研究とともにこれらの結果は、酸化被覆とシリカ表面との間の相互作用が潜在的に化学的な力を伴うことを示唆する。ナノサイズの酸化鉄被覆が表面積を増加させ、小さい孔を生成し、シリカの表面電荷分布を変化させたため、その被覆された系は、被覆されていないシリカに比べ、Ni に対するより優れた親和性を示した。

20

【0020】

米国特許出願公開第 2013 / 0068995 号明細書は、その上に吸収された金属イオンを有するシリカについて開示し、その製造方法を提供している。その上に吸収された金属イオンを有するシリカは、その上に吸収された金属イオンを有し、過硫酸塩で修飾されたシリカである。その方法は以下の工程を含む。溶液が準備され、その溶液はシリカと過硫酸塩を含む。その溶液はシリカと過硫酸塩を反応させるために熱せられ、その結果、過硫酸塩で修飾されたシリカを得る。金属イオン源がその溶液に加えられ、その金属イオン源が金属イオンを解離し、過硫酸塩で修飾されたシリカが金属イオンを吸収し、その上に吸収した金属イオンを有するシリカを得る。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

特に半導体産業が、ますます小さくなる特徴のサイズに向けて動き続けるという事実を考慮すると、低いディッシング及びプラグ凹部の作用を提供する 1 つ又は複数のタングステン CMP プロセス及びスラリーに対する相当なニーズがある。

40

【課題を解決するための手段】

【0022】

本発明では、化学結合によりコロイド粒子の表面に均一に固定された金属化合物を有するコロイド粒子である、金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子が開示される。金属化合物は分子の形態である。粒子と金属化合物との間の化学結合は、共有結合、イオン結合、水素結合、又はファンデルワールス力によるものであってよい。より好ましくは、結合は本質的に共有結合である。粒子に結合するこれらの金属化合物はまた、活性剤と称される場合がある。金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子は、CMP プロセスに

50



において、新規の固体触媒として使用することができる。金属化合物は分子の形態であるため、全ての金属化合物がCMPプロセスの触媒作用反応に利用可能である。

【0023】

1つの態様では、本発明は、  
コロイド粒子と、  
化学結合により前記コロイド粒子の表面に均一に固定された金属化合物と  
を含み、前記金属化合物が分子の形態である、金属化合物が化学的に固定されたコロイド  
粒子を提供する。

【0024】

別の態様では、本発明は、  
コロイド粒子を含む溶液を提供する工程、  
可溶性金属化合物前駆体を提供する工程、  
アミン、カルボン酸、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される官能基を含有  
する有機結合剤を提供する工程、  
前記コロイド粒子を含む溶液、前記有機結合剤、及び前記可溶性金属化合物前駆体を混  
合する混合工程、並びに、

金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子を形成する工程  
を含み、前記有機結合剤が、前記コロイド粒子の表面を修飾し、化学結合により前記コロ  
イド粒子の表面上に均一に金属化合物を固定して、前記金属化合物が固定されたコロイド  
粒子を形成し、前記金属化合物が分子の形態である、金属化合物が化学的に固定されたコ  
ロイド粒子を製造する方法を提供する。

【0025】

さらに別の態様では、本発明は、  
0.01 ~ 1.00 wt % の、金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子であって  
、前記金属化合物が化学結合により前記コロイド粒子の表面に均一に固定され、分子の形  
態である、金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子と、  
0 ~ 10 wt % の研磨剤と、  
0.05 ~ 10 wt % の酸化剤と、  
液体キャリアーと  
を含み、pH が約 2.0 ~ 約 12 である、研磨組成物を提供する。

【0026】

さらに別の態様では、本発明は、  
金属を含有する少なくとも1つの表面を有する半導体基材を化学機械研磨する方法であ  
って、

a) 前記半導体基材を提供する工程、  
b) 研磨パッドを提供する工程、  
c) 研磨組成物を提供する工程であって、  
1) 0.01 ~ 1.00 wt % の金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子であ  
って、前記金属化合物が化学結合により前記コロイド粒子の表面に均一に固定され、分子  
の形態である、金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子と、

2) 0 ~ 10 wt % の研磨剤と、  
3) 0.05 ~ 10 wt % の酸化剤と、  
4) 液体キャリアーと

を含み、pH が約 2.0 ~ 約 12 である、研磨組成物を提供する工程、  
d) 前記金属を含有する少なくとも1つの表面を前記研磨パッド及び前記研磨組成物と  
接触させる工程、並びに、

e) 前記金属を含有する少なくとも1つの表面を研磨する工程  
を含み、前記金属が、タングステン(W)、銅(Cu)、コバルト(Co)、ルテニウム  
(Ru)、タンタル(Ta)、及びそれらの組み合わせから成る群より選択され、前記金  
属を含有する少なくとも一つの表面の少なくとも一部が、前記研磨パッドと前記研磨組成

10

20

30

40

50

物の両方と接触している、方法を提供する。

【0027】

さらに別の態様では、本発明は、

金属を含有する少なくとも1つの表面を含む半導体基材の化学機械平坦化のための装置であって、

研磨パッド、及び

a) 0.01 ~ 1.00 wt % の金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子であって、前記金属化合物が化学結合により前記コロイド粒子の表面に均一に固定され、分子の形態である、金属が化学的に固定されたコロイド粒子と、

b) 0 ~ 10 wt % の研磨剤と

c) 0.05 ~ 10 wt % の酸化剤と、

d) 液体キャリアーと

を含み、pHが約2.0 ~ 約12である研磨組成物

を含み、前記装置の使用において、前記金属を含有する少なくとも1つの表面が前記研磨パッド及び前記研磨組成物と接触している、装置を提供する。

【0028】

コロイド粒子は、限定されないが、シリカ粒子、格子ドーブされたシリカ粒子、ゲルマニア粒子、アルミナ粒子、格子ドーブされたアルミナ粒子、チタニア粒子、酸化ジルコニウム粒子、セリア粒子、有機ポリマー粒子、及びそれらの組み合わせを含み、コロイド粒子のサイズは5 nm ~ 1000 nmであり、好ましくは10 ~ 500 nmであり、より好ましくは15 ~ 250 nmである。

【0029】

金属化合物は、第1B族又は第8族の金属の化合物を含むことができる。金属化合物は、限定されないが、Fe、Ru、Rh、Ir、Pt、Ag、Au、Cu、及びPdの化合物を含む。一般的に、好ましい活性剤は鉄、銅、セリウム、ニッケル、マンガン、及び/又はコバルトである。それらは任意の組み合わせで使用することができる。より好ましい活性剤は鉄又はセリウム塩である。

【0030】

可溶性金属化合物前駆体は、限定されないが、カルボキシ基を含有する金属化合物前駆体、1-アミノ- - (ヒドロキシアミノ) アルカンキレート剤、又はそれらの組み合わせを含む。

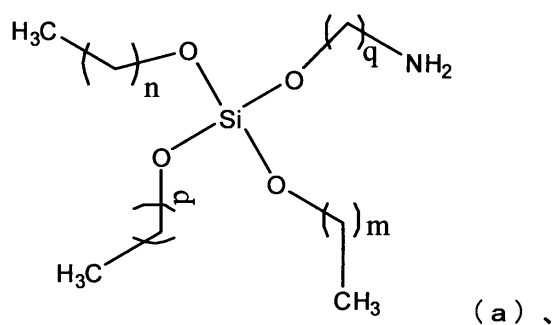
【0031】

カルボキシ基を含有する可溶性金属化合物前駆体は、限定されないが、クエン酸鉄アンモニウム、シュウ酸鉄、酢酸鉄、酒石酸鉄、並びにニトリロ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、又は他の - ヒドロキシカルボン酸系薬剤若しくはシデロフォアジヒドロキシフェニルアラニン (DOPA)、 - N - ヒドロキシアミノ酸、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される様々なキレート剤を持つ鉄錯体を含む。

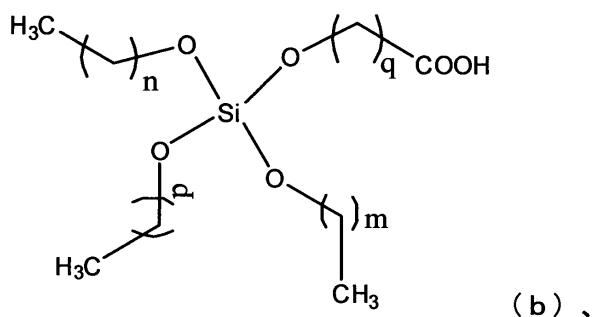
【0032】

有機結合剤は、限定されないが、

## 【化 1】



## 【化 2】



及びそれらの組み合わせから成る群より選択される一般分子構造を有する薬剤を含み、式中、 $n$ 、 $m$ 、 $p$ 、 $q$ はケイ素原子に結合する酸素原子とメチル基との間の $(-\text{CH}_2-)$ 基の数を表し、 $1 \sim 12$ である。

## 【0033】

有機結合剤の具体例は、限定されないが、(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン (APTES)、オクタデシルジメチルエトキシシラン、(3-アミノプロピル)-ジエトキシ-メチルシラン、(3-アミノプロピル)-ジメチル-エトキシシラン、(3-アミノプロピル)-トリメトキシシラン、エチル(ジメチル)エトキシシラン、3-(カルボエトキシ)プロピルジメチルエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、イソシアネートプロピルトリアルコキシシラン、ウレイドプロピルトリアルコキシシラン、メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、シアノエチルトリアルコキシシラン、4、5-ジハイドロ-1-(3-トリアルコキシシリルプロピル)イミダゾール、3-(トリアルコキシシリル)-メチルエステルプロペン酸、トリアルコキシ[3-(オキシラニルアルコキシ)プロピル]-シラン、2-メチル、3-トリアルコキシシリルプロピルエステル2-プロペン酸、[3-(トリアルコキシシリル)プロピル]尿素、N-[(3-トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン三酢酸、トリメトキシシリルプロピルジエチレントリアミン、及びそれらの組み合わせを含む。

## 【0034】

研磨剤粒子は、限定されないが、シリカ、アルミナ、チタニア、セリア、ジルコニア、ダイヤモンド粒子、窒化ケイ素粒子、単峰性、双峰性、多峰性のコロイド粒子、有機ポリマー系ソフト研磨剤、表面が被覆された又は修飾された粒子、及びそれらの組み合わせを含む。任意の適切な技術、例えば動的光散乱法、電子顕微鏡、ディスク型遠心分離技術、により測定される研磨剤粒子のサイズは、好ましくは $0.001 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、又は好ましくは $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、又は最も好ましくは $0.03 \sim 0.1 \mu\text{m}$ である。

## 【0035】

10

20

30

40

50

酸化剤は、限定されないが、過酸化水素及びその他のペルオキシ化合物、過ヨウ素酸、ヨウ素酸カリウム、過マンガン酸カリウム、過硫酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、硝酸鉄、硝酸、硝酸カリウム、並びにそれらの組み合わせを含む。

【0036】

別の重要な実施形態として、活性剤は遊離基を生成する化合物と反応することができる。活性剤は、遊離基を形成する化合物を含有する流体が基材と接触する直前に活性剤と接触するように、マトリックス内に留まることができる。

【0037】

好ましくは、活性剤は化学線を使わずに効果的に機能することができる。幾つかの実施形態においては、化学線は反応速度を促進するために使用され得る。

10

【0038】

任意選択で、研磨組成物は腐食抑制剤、pH調整剤、界面活性剤、及び殺生物剤の1つ以上をさらに含む。

【0039】

本明細書の重要な部分を構成する添付図面において、以下が示される。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】表面に化学的に固定された鉄化合物を有する調製されたシリカ粒子の透過電子顕微鏡(TEM)の画像を示す。

【図2】表面に化学的に固定された鉄化合物を有する調製されたシリカ粒子のエネルギー分散スペクトル(EDS)を示す。

20

【発明を実施するための形態】

【0041】

金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子、コロイド粒子の表面に金属化合物を化学的に固定する容易で高速なプロセス、金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子を使用するCMPスラリー、が本発明内で開示される。

【0042】

金属化合物は、有機結合剤によりコロイド粒子の表面と化学的に結びつく。金属化合物はそのプロセスの後、分子の形態のままである。ここに発明されたプロセスが、コロイド粒子表面の金属化合物の均一な固定をもたらす。

30

【0043】

それらの金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子が、CMPスラリーに使用されるとき、全ての金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子が、CMPプロセスでの触媒作用反応に利用することができる。

【0044】

コロイド粒子は、限定されないが、シリカ粒子、格子ドーブされたシリカ粒子、ゲルマニア粒子、アルミナ粒子、格子ドーブされたアルミナ粒子、チタニア粒子、酸化ジルコニウム粒子、セリア粒子、有機ポリマー粒子、及びそれらの組み合わせを含む。

【0045】

有機ポリマー粒子は、限定されないが、カルボン酸ポリマー、例えばアクリル酸、オリゴマーアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、及びビニル酢酸のようなモノマー由来のカルボン酸ポリマーを含む。これらのポリマーの分子量は20000~10000000であってよい。

40

【0046】

コロイド粒子は様々なサイズを有することができる。コロイド粒子のサイズは、CMP適用のために、5~1000nm、好ましくは10~500nm、最も好ましくは15~250nmである。コロイド粒子は様々な種類の形状、例えば球状、繭状、立法体状、長方形状、集合体などの形状を有することができる。

【0047】

コロイド粒子の溶液は0.01~30wt%のコロイド粒子を含有する。残りは蒸留水

50

及び脱イオン（D I）水のような溶媒である。

【0048】

金属化合物は、遷移金属、例えば銅、マンガン、コバルト、及びセシウムはもちろんのこと、より伝統的な鉄及び銅の化合物を含んでよい。1つの重要な実施形態として、金属を含有する化合物は、周期表の第4B族、第5B族、又は第6B族の金属以外の金属を有している。1つの実施形態として、第1B族又は第8族の金属の化合物は、好ましい金属を含有する化合物である。

【0049】

金属化合物は、限定されないが、Fe、Ru、Rh、Ir、Pt、Ag、Au、Cu、及びPdの化合物などを含む。一般的に、好ましい活性剤は鉄、銅、セリウム、ニッケル、マンガン、及び/又はコバルトである。それらは任意の組み合わせで使用することができる。より好ましい活性剤は鉄又はセリウム塩がある。

10

【0050】

金属化合物前駆体は水溶性である。水溶性金属化合物前駆体は、限定されないが、カルボキシ基含有する可溶性金属化合物前駆体、1-アミノ-（ヒドロキシアミノ）アルカンキレート剤、又はそれらの組み合わせを含む。

【0051】

カルボキシ基を含有する可溶性金属化合物前駆体は、限定されないが、クエン酸鉄アンモニウム、シュウ酸鉄、酢酸鉄、酒石酸鉄、並びにニトリロ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、又は他の-ヒドロキシカルボン酸系薬剤、シデロフォアジヒドロキシフェニルアラニン（DOPA）、-N-ヒドロキシアミノ酸、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される様々なキレート剤を持つ鉄錯体を含む。

20

【0052】

有機結合剤は、コロイド粒子表面を化学的に修飾し、修飾された粒子の表面に適切な官能基をなお維持し、粒子表面上に水溶性金属化合物の固定をさらに許し、固定化された金属化合物を得る。金属化合物は、コロイド粒子の表面に化学的に結びつく。金属化合物はそのプロセスの後、分子の形態のままである。このように、固定化された金属化合物は均一にコロイド粒子の表面に分布する。全てのそれらの固定化された金属化合物は固体状態の触媒として作用する。

30

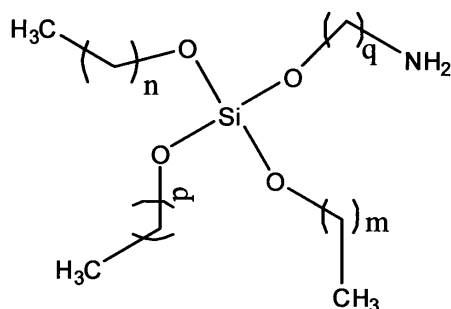
【0053】

有機結合剤は、限定されないが、アミン及び/又はカルボン酸基を含有する有機シラン化合物を含む。

【0054】

アミンを含有する適切な有機シラン化合物の1つは、以下に示すような一般分子構造を有する。

【化3】



40

【0055】

式中、n、m、p、qは、ケイ素原子に結合する酸素原子とメチル基との間、及び酸素

50

原子とアミン基との間の( - C H<sub>2</sub> - )基の数を表す。これらのn、m、p、qの数は、独立して1～12である。

【0056】

これらのメチレン基の数は以下の可能な組み合わせをとることができる。

1. 全ての数が同一、 $n = m = p = q$ 。
2. 3つの数が同じで、1つの数が他の3つと異なる、例えば、 $n = m = p \neq q$ 、 $n = m = q \neq p$ 、 $n = p = q \neq m$ 、及び $m = p = q \neq n$ 。
3. 又は、より任意に、同じ数の2つのメチレン( - C H<sub>2</sub> - )基があり、かつ他の2つのメチレン基の数が同じ。
4. 又は、より任意に、全てのこれらの4つのメチレン基がお互いに全て異なる数をもつことができる、例えば、 $n \neq m \neq p \neq q$ 。

10

【0057】

化学カップリング反応により、コロイド粒子表面上に結びつくことができる他のメチレン基の結合単位長さの組み合わせもあり、これらは有機シラン化合物に、より広い範囲の選択を可能とする。

【0058】

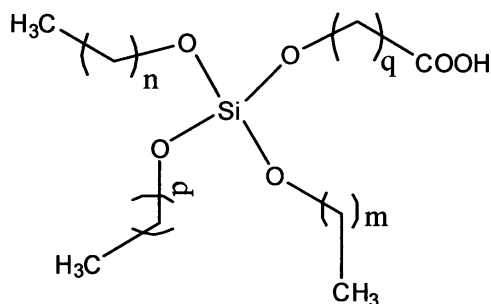
例としては、限定されないが、(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン(APTES)、オクタデシルジメチルエトキシシラン、(3-アミノプロピル)-ジエトキシ-メチルシラン、(3-アミノプロピル)-ジメチル-エトキシシラン、(3-アミノプロピル)-トリメトキシシラン、エチル(ジメチル)エトキシシラン、3-(カルボエトキシ)プロピルジメチルエトキシシランが挙げられる。

20

【0059】

カルボン酸を含有する有機シランの1つの類型は、以下に示すような一般分子構造を有する。

【化4】



30

【0060】

前述したように、n、m、p、qの数はケイ素原子に結合する酸素原子とメチル基との間、及び酸素原子とカルボン酸基との間のメチレン基( - C H<sub>2</sub> - )の数を表す。これらのn、m、p、qの数は、独立して1～12である。

40

【0061】

これらのメチレン基の数の組み合わせは上述したとおりである。

【0062】

例としては、限定されないが、グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、イソシアネートプロピルトリアルコキシシラン、ウレイドプロピルトリアルコキシシラン、メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、シアノエチルトリアルコキシシラン、4、5-ジハイドロ-1-(3-トリアルコキシシリルプロピル)イミダゾール、3-(トリアルコキシシリル)-メチルエステルプロペン酸、トリアルコキシ[3-(オキシラニルアルコキシ)プロピル]-シラン、2-メチル、3-トリアルコキシシリルプロピルエステル2-プロペン酸、[3-(トリアルコキシシリル)プロピル]尿素、N-[(3-トリメトキシ

50

シリル)プロピル]エチレンジアミン三酢酸、トリメトキシシリルプロピルジエチレントリアミン、及びそれらの組み合わせが挙げられる。

【0063】

アミン及びカルボン酸基の両方が、化学カップリング反応によりコロイド粒子表面上に結びつくことができる。化学的に修飾されたコロイド粒子表面のアミン及びカルボン酸基がその時に使用することができ、均一な金属酢塩を直接固定し、それらを固体状態の触媒として使用することができる固定された金属化合物に変化させる。

【0064】

コロイド粒子に対する金属化合物前駆体の質量%の比が0.001~3であり、金属化合物前駆体に対する有機結合剤のモル比が0.001~10である。

10

【0065】

1つの実施形態として、様々なサイズのコロイダルシリカ粒子及び鉄化合物が、鉄化合物が化学的に固定されたコロイダルシリカ粒子の調合剤として使用される。コロイド粒子の表面上の金属化合物前駆体から金属化合物を化学的に固定するプロセスが、有機結合剤により行われる。

【0066】

例えば、コロイダルシリカ粒子の表面上のクエン酸鉄アンモニウム(鉄化合物前駆体)から鉄化合物を化学的に固定することが、(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン(APTES)(有機結合剤)により行われる。

【0067】

20

この製造プロセスにおいて、APTESが結びつき、このようにSi(APTES内のシラン)とO(コロイダルシリカ粒子の表面の酸素)とのカップリング反応を通じてコロイダルシリカ粒子を修飾し、APTESが、修飾されたシリカ粒子の表面の適切なアミノ基をなお維持し、コロイダルシリカ粒子の表面上に水溶性鉄化合物を化学的に固定する反応をさらに許し、固定化された鉄化合物を得る。

【0068】

鉄化合物は、そのプロセス後、分子の形態のままである。その工程が、このようにコロイダルシリカ粒子の表面に、均一にかつ化学的に固定された鉄化合物を生み出す。全ての鉄がCMPプロセスにおいて、触媒作用反応に利用できる可能性があることに留意されたい。

30

【0069】

製造プロセスにおいて、コロイド(例えばシリカ)粒子、有機結合剤(例えば(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン)(APTES)、及び鉄化合物(例えばクエン酸鉄アンモニウム)は16~100の温度下で一緒に混合することができる。

【0070】

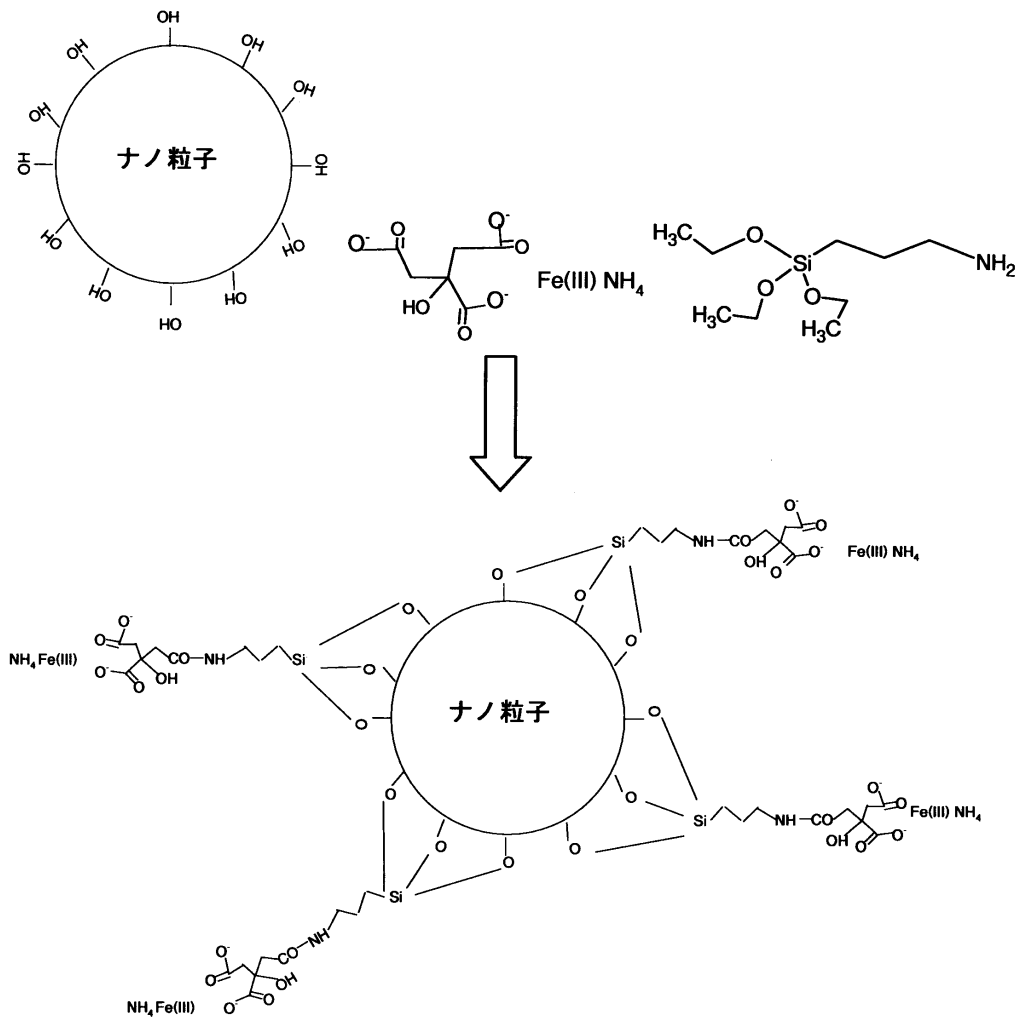
混合の順序は任意の順番/組み合わせにすることができる。例えば、鉄化合物(例えばクエン酸鉄アンモニウム)を最初に有機結合剤(例えば(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン)(APTES)と混合することができる。そしてその後、コロイド(例えばシリカ)粒子をその混合物に追加することができる。又は、有機結合剤(例えば(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン)(APTES)を最初にコロイド(例えばシリカ)粒子と混合することができる。そしてその後、鉄化合物(例えばクエン酸鉄アンモニウム)をその混合物に追加することができる。

40

【0071】

製造プロセスでの初期物質及び最終物質の化学構造は以下に示すスキーム1のように例示することができる。

## 【化 5】



スキーム 1：初期物質及び最終物質の化学構造

## 【 0 0 7 2 】

そのプロセスの製品又は最終物質が、鉄化合物が化学的に固定されたコロイダルシリカ粒子である。

## 【 0 0 7 3 】

幾つかの実施形態において、粒子表面に化学的に固定された金属化合物は、様々な用途、例えば、限定されないが、水相酸化、フェントン反応触媒、半導体光触媒、不均一触媒的な超音波反応、様々な水素化工程、脱硝工程、水素化脱芳香族化合物、水素化脱硫、及び有機合成反応の不均一触媒として使用され得る。これらの用途の幾つかは、Pirka  
 anniemiとMika Sillanpaa (Chemosphere 48 (2002) 1047 - 1060)、及びIngmar BauerとHans-Joachim  
 Knolker (Chemical Reviews 115 (2015) 3170 - 3387)により記載される。

## 【 0 0 7 4 】

もう1つの実施形態として、限定されないが、タングステン(W)、銅(Cu)、コバルト(Co)、ルテニウム(Ru)、タンタル(Ta)、及びそれらの組み合わせを含む金属を含有し、固体触媒として金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子を使用する、半導体基材の研磨用のCMP研磨スラリー(又は組成物)を生成することができる。

## 【 0 0 7 5 】

10

20

30

40

50



コロイド粒子（例えばシリカ粒子）の表面に金属化合物（例えば鉄触媒）を、分子の形態で化学的に固定又は付着することは、それらをCMPスラリー内の触媒として活用するための最も効果的な方法である。最初に、全ての金属原子（触媒反応のための活性部位）が溶液種に対し容易にアクセスできる。次に、研磨中、化学反応が触媒の存在下で酸化剤と金属の基材との間で発生する。触媒が金属の基材に近づくにつれ、触媒はより効果的になる。例えば、もし金属が粒子の形態に存在していたら、粒子の表面の金属原子にのみ触媒部位としてふるまうことができる。もし金属分子がコロイド粒子表面に付着しなければ、金属の活性部位の幾つか又は大半が、反応中、金属の基材の表面から離れ、化学反応に貢献しない。（形成された水酸基はある寿命を持ち、金属の基材に到達し、かつ反応しない限り、再結合され得る。）このように、シリカ粒子表面上に金属化合物を付着させることにより、依然として高い金属RRを達成しつつ、より低い金属の濃度をスラリーに加えることができ、それが、潜在的に、研磨後の少ない金属不純物に移行する可能性がある。

10

【0076】

コロイド粒子表面上に金属化合物を化学的に固定することが、可溶性金属化合物を使った時の一般的な問題、それはpH範囲に対する安定性の問題、をも取り除く。金属化合物は通常、pHに敏感であり、あるpH範囲を外れると安定性を失い得る。粒子表面上に可溶性金属化合物を化学的に固定することがこの問題を克服し、優れた安定性を持つより広いpH範囲を与える。

【0077】

本発明のCMP研磨スラリー又は組成物は、コロイド粒子に化学的に固定された金属化合物、ナノサイズの研磨剤、酸化剤、腐食抑制剤、及び残りは実質液体キャリアーで構成される。

20

【0078】

本発明に記載される、コロイド粒子に化学的に固定された金属化合物は、CMPプロセスにおいて、触媒の固体状態の形態として使用することができる。

【0079】

CMPスラリーは、0.01～10wt%、好ましくは0.1～0.5wt%のコロイド粒子に化学的に固定された金属化合物を含有する。

【0080】

CMP研磨スラリー用に使用されるナノサイズの研磨粒子は、限定されないが、シリカ、アルミナ、チタニア、セリア、ジルコニア、ナノサイズのダイヤモンド粒子、ナノサイズの窒化ケイ素粒子、単峰性、双峰性、多峰性のコロイド研磨粒子、有機ポリマー系ソフト研磨剤、表面が被覆された又は修飾された研磨剤、及びそれらの組み合わせを含む。シリカは、狭い又は広い粒子サイズの分布、様々なサイズ、及び様々な形状を有するコロイダルシリカとすることができ、その様々な形状は、球状、繭状、立法体状、長方形状、集合体、及びその他形状を含み、そのコロイダルシリカは、アルミナがドーブされたシリカ粒子のような、コロイダルシリカの格子内に他の金属酸化物によりドーブされている。アルミナは、コロイド状の酸化アルミニウムとすることができ、それはアルファ、ベータ、及びガンマタイプの酸化アルミニウムを含む。チタニアはコロイド状及び光活性の二酸化チタンとすることができ、セリアは酸化セリウム、又はコロイド状の酸化セリウムとすることができ、ジルコニアは酸化ジルコニアとすることができ、

30

40

【0081】

CMP研磨スラリーは0.01～30wt%、好ましくは0.5～5wt%の研磨剤を含有する。

【0082】

開示されたタングステンCMPスラリー用に使用される酸化剤は、限定されないが、過酸化水素及びその他のペルオキシ化合物、過ヨウ素酸、ヨウ素酸カリウム、過マンガン酸カリウム、過硫酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、硝酸鉄、硝酸、硝酸カリウム、並びにそれらの組み合わせを含む。好ましい酸化剤は、過酸化水素である。

【0083】

50

本発明のCMPスラリーは0.1～10wt%、好ましくは1～4wt%、及び最も好ましくは2～3wt%の酸化剤を含有する。

【0084】

腐食抑制剤は、限定されないが、シアン酸カリウム、ポリエチレンジアミン、並びにその他の有機ポリマー又はオリゴマーの1級アミン及び2級アミンを含む。

【0085】

CMPスラリーは0.0001～2wt%、好ましくは0.0001～0.25wt%、より好ましくは0.0003～0.01wt%、の腐食抑制剤を含有する。

【0086】

液体成分の主要部分を提供する液体キャリアーは、水、又は水と水と混ざる他の液体の混合物とすることができる。有利には、溶媒はDI水のような水である。

【0087】

化学機械研磨(CMP)スラリーは以下の腐食抑制剤、pH調整剤、界面活性剤、及び殺生物剤を、1つ以上さらに含むことができる。

【0088】

腐食抑制剤は、限定されないが、シアン酸カリウム、ポリエチレンジアミン、並びにその他の有機ポリマー又はオリゴマーの1級アミン及び2級アミン、並びにそれらの組み合わせを含む。

【0089】

本発明のCMPスラリーは0.0001～2wt%、好ましくは0.0001～0.25wt%、の腐食抑制剤を含有する。

【0090】

CMPスラリー用に使用されるのpH調整剤は、限定されないが、硝酸、無機又は有機酸及びそれら組み合わせのような酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、無機塩基又は有機塩基のような塩基を含む。好ましいpH調整剤は、硝酸及び水酸化カリウムである。

【0091】

本発明のCMPスラリーは、0.01～0.5wt%、好ましくは0.05～0.15wt%のpH調整剤を含有する。

【0092】

開示されたタングステンCMPスラリー用に使用されるの界面活性剤は、以下のものを含むが、これらに限定されない。

【0093】

(a) 非イオン性の表面湿潤剤

これらの試薬は、典型的に、同じ分子内に様々な疎水性及び親水性部分を持つ酸素又は窒素を含有する化合物であり、その分子量は数百～百万以上である。これらの物質の粘性もまた極めて広い分布を有する。

【0094】

(b) アニオン性の表面湿潤剤

これらの化合物は、分子骨格の主要な部分に負の電荷を有し、これらの化合物は、限定されないが、適切な疎水性の尾部を持つ以下の塩、例えば、アルキルカルボン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルリン酸塩、アルキル双カルボン酸塩、アルキル重硫酸塩、アルキル重リン酸塩、アルコキシカルボン酸塩、アルコキシ硫酸塩、アルコキシリン酸塩、アルコキシ双カルボン酸塩、アルコキシ重硫酸塩、アルコキシ重リン酸塩、置換アリールカルボン酸塩、置換アリール硫酸塩、置換アリールリン酸塩、置換アリール双カルボン酸塩、置換アリール重硫酸塩、置換アリール重リン酸塩などを含む。このタイプの表面湿潤剤の対イオンは、限定されないが、以下のイオン、例えばカリウム、アンモニウム、及びその他の陽イオンを含む。これらのアニオン性の表面湿潤剤の分子量は、数百～数十万である。

【0095】

(c) カチオン性の表面湿潤剤

10

20

30

40

50

これらのカチオン性の表面湿潤剤は、分子骨格の主要な部分に正の電荷を有する。カチオン性の界面活性剤は、限定されないが、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、ブロニドックス、臭化セトリモニウム、塩化セトリモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、ラウリルメチルグルセス - 10 ヒドロキシプロピルジアンモニウムクロリド、オラフルール、塩化テトラアルキルアンモニウム、水酸化テトラアルキルアンモニウム、及びそれらの組み合わせを含む。

【0096】

(d) 両性の表面湿潤剤

これらの化合物は、主要な分子鎖に正の電荷と負の電荷の両方を有し、かつ、それらに関連する対イオンを有する。そのような両極性の表面湿潤剤の例は、限定されないが、アミノカルボン酸、アミノリン酸、及びアミノスルホン酸の塩を含む。

10

【0097】

タングステンCMPスラリー用に使用される界面活性剤は、0.0001 ~ 0.50%、好ましくは0.0005 ~ 0.10%である。

【0098】

開示されたタングステンCMPスラリー用に使用される殺生物剤は、限定されないが、市販の殺生物剤の製品、例えばKathon、Kathon 2、及びその他を含む。

【0099】

タングステンCMPスラリーに使用される殺生物剤は0.0001 ~ 0.1%、好ましくは0.0005 ~ 0.010%である。

20

【0100】

CMPスラリーに対し、除去速度(RR)( /分)及びウエハ面内均一性%(WIWNU%)がスラリーの性能を測るために使用される。増加したRR及び減少したWIWNU%が、スラリーの良い性能の指標になる。

【0101】

除去速度(RR)は与えられた時間で除去された材料の平均の量であり、典型的に、多くの点により算出される。

$$RR = \frac{(\text{研磨前の厚さ} - \text{研磨後の厚さ}) / \text{点の数}}{\text{研磨の時間}}$$

30

【0102】

加えて、タングステン膜の除去速度が向上しても、誘電体膜の研磨の除去速度には影響されない。このように、タングステン/誘電体(W/D)膜の研磨における選択性は、W/D膜の研磨において高選択性を持つタングステンCMP研磨スラリーを使うことで増加させることができる。

【0103】

本発明は以下の例によりさらに説明される。

【実施例】

【0104】

ここに記載される関連する方法は、タングステンから構成される基材を化学機械平坦化するための上記のスラリーの使用を伴う。

40

【0105】

製造プロセスにおいて、鉄化合物が化学的に固定されたコロイダルシリカが合成される。

【0106】

CMPプロセスにおいて、研磨スラリー及びここに記載される関連する方法は、タングステン(W)、銅(Cu)、コバルト(Co)、ルテニウム(Ru)、タンタル(Ta)及びそれらの組み合わせから成る群より選択される金属を含有する表面を有する多くの基材を含む、広い種類の基材のCMPに対して効果的である。

【0107】

50

実施例において、タングステンを含む基材（例えばW表面を持つウエハ）が、CMP研磨機の回転定盤に強固に取り付けられた研磨パッドに対し、表面を下にして設置される。この場合、研磨されかつ平坦化される基材が研磨パッドと直接接触して設置される。ウエハキャリアシステム又は研磨ヘッドが、CMP処理の際、定盤及び基材が回転している間に基材をその場所に固定し、基材の裏面に対し下向きの圧力を加えるために使用される。研磨スラリー（組成物）が、CMP処理中（通常は連続的に）パッドに供給され、材料の除去に作用し基材を平坦化する。

#### 【0108】

##### [一般的な実験の手順]

以下に示される例において、CMP実験は以下に与えられる手順及び実験条件を使用して実行した。

10

#### 【0109】

例において使用したCMPツールは、Applied Materials (3050 Bowers Avenue, Santa Clara, California, 95054) により製造されたMirra（登録商標）である。ダウケミカル社により供給されたIC-1010パッドを、ブランケットウエハの研磨実験用として定盤上で使用した。25個のダミー酸化物（TEOS前駆体からプラズマCVDにより堆積、PETEOS）のウエハを研磨することで、パッドを慣らし運転した。

#### 【0110】

ツールの設定とパッドの慣らし運転を適切に行うために、2つのPETEOSモニターを、Air Products Chemicals Inc. のPlanarization Platformにより供給されたSyton（登録商標）OX-Kコロイダルシリカを用い、ベースライン条件で研磨した。研磨実験は、厚みが8KオングストロームのブランケットWウエハ、及びTEOSウエハを用いて行った。これらのブランケットウエハはSilicon Valley Microelectronics (1150 Campbell Ave, CA, 95126) から購入した。

20

##### [パラメータ]

：オングストローム、長さの単位

W：タングステン

BP：背圧、psi単位

30

CMP：化学機械平坦化＝化学機械研磨

CS：キャリアー速度

DF：ダウン力、CMPの間に課される圧力、単位はpsi  
min：分

ml：ミリリットル

mV：ミリボルト

psi：ポンド毎平方インチ

PS：研磨ツールの定盤回転速度、単位はrpm（回転／分）

SF：研磨組成物の流量 ml／分

wt%：（記載された構成要素の）質量パーセント

40

TEOS：オルトケイ酸テトラエチル

NU%（又はWIWNU%）：ウエハ面内均一性パーセント

$NU\% = (| \text{研磨前W膜厚} - \text{研磨後W膜厚} | / \text{合計W膜厚の平均}) \times 100\%$

WRR 3.0 psi：CMPツールの3.0 psiダウン圧で測定されたタングステンの除去速度

TEOS RR 3.0 psi：CMPツールの3.0 psiダウン圧で測定されたTEOSの除去速度

W：TEOS選択性：同ダウン力（3.0 psi）での（Wの除去速度）／（TEOSの除去速度）

#### 【0111】

50

[鉄化合物が化学的に固定されたコロイダルシリカ粒子]

1 0 0 0 p p m の A P T E S を、3 w t % のシリカ溶液を含有する 5 0 0 g の溶液に加えた。シリカ粒子は直径約 3 0 n m であった。溶液の p H は硝酸を加えることで 4 以下に調整した。この溶液を 8 0 で 2 時間加熱した。

【 0 1 1 2 】

6 0 0 p p m のクエン酸鉄アンモニウム ( 約 1 0 0 p p m の F e ) を加熱した溶液に加えた。得られた溶液をさらに 2 時間加熱した。

【 0 1 1 3 】

あるいは、まず、A P T E S とクエン酸鉄アンモニウムを溶液中で混合した。この溶液を 8 0 で 2 時間加熱した。次いで、この溶液にシリカ溶液を加え、さらに 2 時間加熱を継続した。最終的な溶液中の全ての化学成分は最初のプロセスと同じ、すなわち 3 w t % のシリカ、1 0 0 0 p p m の A P T E S 、及び 6 0 0 p p m のクエン酸鉄アンモニウム、に保持した。

【 0 1 1 4 】

鉄化合物が化学的に固定されたコロイダルシリカ粒子を得た。

【 0 1 1 5 】

図 1 は、調製された鉄化合物が化学的に固定されたコロイダルシリカ粒子の透過電子顕微鏡 ( T E M ) の画像を示す。鉄化合物は化学結合によりコロイダルシリカ粒子上に固定されている。

【 0 1 1 6 】

図 2 は、調製された鉄化合物が化学的に固定されたコロイダルシリカ粒子のエネルギー分散スペクトル ( E D S ) を示す。

【 0 1 1 7 】

一見したところ、シリカ粒子のみが T E M 画像において示されているようであった。T E M 画像からは鉄を確認することはできなかった。しかしながら、E D S の F e ピークの弱い信号により、鉄成分の存在を確認した。スキーム 1 で議論されそして例示されたように、鉄化合物は粒子ではなく、分子の形態でシリカ粒子の表面に化学的に固定される。したがって、T E M の結果は、議論された化学構造とよく一致した。鉄化合物は、それらが分子の形態であるために、T E M 画像では見ることはできなかった。銅のピークは T E M グリッドに由来するものであることに留意されたい。

【 0 1 1 8 】

[可溶性の鉄の試験]

溶液中に残っている可溶性の鉄があるか否かを確認するために、可溶性の鉄の試験を行った。その手順は、以下に記載するように実行した。

【 0 1 1 9 】

溶液を、1 3 5 0 0 R P M で 1 時間にわたり遠心分離した。その上澄みを取り除いた。( H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> と硫酸の混合物による ) 上澄みの完全な消化を、誘導結合プラズマ発光分光分析法 ( I C P - A E S ) により実施して、鉄濃度を測定した。鉄濃度は 1 p p m 以下と決定された。それゆえにこの結果により、1 0 0 % に近い鉄が粒子に付着していることを確認した。

【 0 1 2 0 】

[対照実験]

合成又は製造プロセスにおける各成分の機能を検証するために、3 つの対照実験を行った。その結果を以下の表 1 にまとめた。

【 0 1 2 1 】

実験 1 及び 3 からの結果は、スキーム 1 で議論されそして例示されたように、A P T E S が化学結合剤として機能したことを示している。A P T E S はシリカ酸化物粒子 ( すなわちコロイダルシリカ粒子 ) の表面と即座に反応し、S i - O - S i 結合を形成した。このように、シリカ酸化物粒子の表面が A P T E S の官能基のアミン基を運び、それが鉄前駆体のクエン酸鉄アンモニウムのカルボン酸基とすぐに反応し、シリカ酸化物粒子の表面

10

20

30

40

50

上の水溶性鉄化合物を化学的に固定し、固定化された均一に分布した鉄化合物を得た。

【 0 1 2 2 】

【表 1】

表 1：異なる出発条件による実験

実験	粒子	鉄前駆体	結合剤	結果
1	シリカ	クエン酸鉄 アンモニウム	A P T E S	鉄化合物がシリカに付着した
2	シリカ	硫酸鉄 アンモニウム	A P T E S	多くの鉄化合物が溶液中に残った
3	シリカ	クエン酸鉄 アンモニウム	なし	多くの鉄化合物が溶液中に残った
4	なし	クエン酸鉄 アンモニウム	A P T E S	溶液が同じ黄色のままで、 粒子が形成されなかった

10

【 0 1 2 3 】

実験 1 及び 2 の結果は、鉄前駆体（硫酸鉄アンモニウム）がカルボン酸基（例えば硫酸基）を全く有さない場合、鉄化合物の付着が全く起きないことを示した。このように、鉄前駆体とコロイダルシリカ粒子の表面におけるアミン基とのカップリングには、カルボン酸基を含有する鉄前駆体が不可欠であり、このようにして、表面に鉄化合物を化学的に固定する。

20

【 0 1 2 4 】

[化学機械研磨]

W 基材の化学機械研磨を行った。鉄化合物が化学的に固定されたコロイダルシリカ粒子を固体触媒として使用した。3 つの異なる C M P スラリーを製造し、W を含有する基材の研磨に使用した。

【 0 1 2 5 】

30

固体触媒を含まない標準 C M P スラリーは、

1 6 0 n m の粒子サイズを有する 0 . 2 w t % のコロイダルシリカと、

3 w t % の過酸化水素と、

固体触媒用のベース粒子として使用する 0 . 2 7 w t % のコロイダルシリカと、及び残りは D I 水と

を含み、スラリーの p H が 7 . 0 ~ 8 . 0 である。

【 0 1 2 6 】

本発明のプロセスにより製造した固体触媒を含む C M P スラリーは、

0 . 2 7 w t % の固体触媒の鉄化合物が化学的に固定されたコロイダルシリカ粒子と

、

40

1 6 0 n m の粒子サイズを有する 0 . 2 w t % のコロイダルシリカと、

3 w t % の過酸化水素と、及び

残りは D I 水と

を含み、コロイダルシリカ粒子が直径 5 0 n m であり、スラリーの p H が 7 . 0 ~ 8 . 0 である。

【 0 1 2 7 】

鉄化合物が化学的に固定されたコロイダルシリカ粒子（固体状態の触媒）を含む C M P スラリー及び含まない C M P スラリーの性能を測定し、表 2 に示すように比較した。

【 0 1 2 8 】

## 【表 2】

表 2：研磨性能の比較

検体	W R R (Å/分)
CMPスラリー（本発明のプロセスにより製造された固体触媒を含む）	6508
標準CMPスラリー (固体触媒を含まない)	2770

10

## 【 0 1 2 9 】

表 2 の結果は、本発明に開示されたプロセスにより製造された新規の固体触媒を含有する C M P スラリーが、固体触媒を含まない標準 C M P スラリーに比べて、極めて高い W R R ( 2 . 3 5 倍 ) を与えたことを示した。

## 【 0 1 3 0 】

新規の固体触媒を含有する C M P スラリーが、220 / 分の T E O S R R を有した。このように、その C M P スラリーが W と T E O S の除去に対する高選択性をも提供した。

20

## 【 0 1 3 1 】

最も重要なことに、新規の固体触媒を含有する C M P スラリーは、極めて低い鉄濃度 ( 約 11 p m ) を与え、したがって、C M P 後のウエハにおいて極めて少ない金属不純物を与えた。

## 【 0 1 3 2 】

この結果は、鉄化合物が化学的に固定されたコロイダルシリカ粒子が、固体状態の触媒として、ベースのコロイド粒子の鉄化合物が均一な被膜を有し、高い被覆量を有することを示した。

## 【 0 1 3 3 】

C M P スラリーにおいて、鉄化合物が化学的に固定されたコロイダルシリカ粒子を使うことが、良い性能、つまり、金属と誘電体材料の除去における高選択性を維持しつつ、高い金属 R R ( / 分 ) 及び C M P 後のウエハの少ない金属不純物、をもたらした。

30

## 【 0 1 3 4 】

実施例を含む、上記に挙げられた本発明の実施形態は、本発明より作られ得る多くの実施形態の一例である。多くの他のプロセスの構成が使用でき、そのプロセスで使用される材料は、具体的に開示されたもの以外の多くの材料から選択することができると考えられる。

本発明の実施形態としては、以下の実施形態を挙げることができる。

( 付記 1 ) コロイド粒子と、

化学結合により前記コロイド粒子の表面に均一に固定された金属化合物と  
を含み、前記金属化合物が分子の形態である、金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子。

40

( 付記 2 ) 前記コロイド粒子が、シリカ粒子、格子ドーパされたシリカ粒子、ゲルマニア粒子、アルミナ粒子、格子ドーパされたアルミナ粒子、チタニア粒子、酸化ジルコニウム粒子、セリア粒子、有機ポリマー粒子、及びそれらの組み合わせから選択され、前記コロイド粒子のサイズが 5 ~ 1000 n m である、付記 1 に記載の金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子。

( 付記 3 ) 前記金属化合物が、F e 化合物、C u 化合物、A g 化合物、C r 化合物、M n 化合物、C o 化合物、N i 化合物、G a 化合物、及びそれらの組み合わせから選択される、付記 1 に記載の金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子。

50

(付記4) 前記コロイド粒子がシリカ粒子であり、前記金属化合物が鉄化合物であり、及び前記金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子が、鉄化合物が化学的に固定されたシリカ粒子である、付記1に記載の金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子。

(付記5) コロイド粒子を含む溶液を提供する工程、

可溶性金属化合物前駆体を提供する工程、

アミン、カルボン酸、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される官能基を含有する有機結合剤を提供する工程、

前記コロイド粒子を含む溶液、前記有機結合剤、及び前記可溶性金属化合物前駆体を混合する混合工程、並びに、

金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子を形成する工程

10

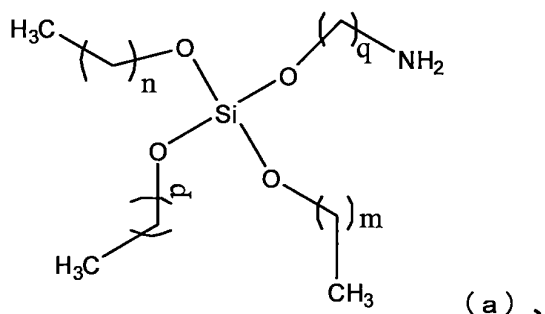
を含み、前記有機結合剤が、前記コロイド粒子の表面を修飾し、化学結合により前記コロイド粒子の表面上に金属化合物を固定して、前記金属化合物が固定されたコロイド粒子を形成し、前記金属化合物が分子の形態である、金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子の製造方法。

(付記6) 前記コロイド粒子を含む溶液が0.01~30wt%のコロイド粒子を含有し、前記コロイド粒子が、シリカ粒子、格子ドーブされたシリカ粒子、ゲルマニア粒子、アルミナ粒子、格子ドーブされたアルミナ粒子、チタニア粒子、酸化ジルコニウム粒子、セリア粒子、有機ポリマー粒子、及びそれらの組み合わせから成る群より選択され、前記コロイド粒子のサイズが5~1000nmである、付記5に記載の方法。

(付記7) 前記有機結合剤が、

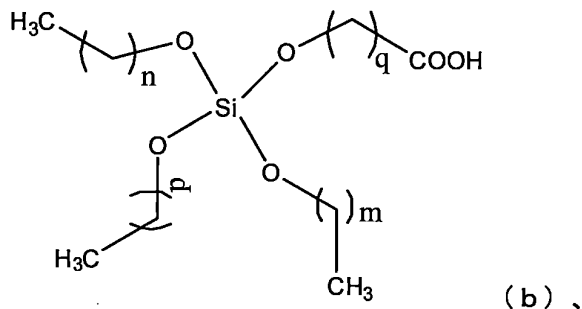
20

【化1】



30

【化2】



40

及びそれらの組み合わせから成る群より選択される一般分子構造を有し、

式中、n、m、p、qがメチレン(-CH<sub>2</sub>-)基の数であり、それぞれが独立して1~12の数から選択される、付記5に記載の方法。

(付記8) 前記有機結合剤が、(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン(APTES

50



)、オクタデシルジメチルエトキシシラン、(3-アミノプロピル)-ジエトキシ-メチルシラン、(3-アミノプロピル)-ジメチル-エトキシシラン、(3-アミノプロピル)-トリメトキシシラン、エチル(ジメチル)エトキシシラン、3-(カルボエトキシ)プロピルジメチルエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、イソシアネートプロピルトリアルコキシシラン、ウレイドプロピルトリアルコキシシラン、メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、シアノエチルトリアルコキシシラン、4、5-ジハイドロ-1-(3-トリアルコキシシリルプロピル)イミダゾール、3-(トリアルコキシシリル)-メチルエステルプロペン酸、トリアルコキシ[3-(オキシラニルアルコキシ)プロピル]-シラン、2-メチル、3-トリアルコキシシリルプロピルエステル2-プロペン酸、[3-(トリアルコキシシリル)プロピル]尿素、N-[(3-トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン三酢酸、トリメトキシシリルプロピルジエチレントリアミン、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される、付記7に記載の方法。

10

(付記9)前記可溶性金属化合物が、Fe化合物、Cu化合物、Ag化合物、Cr化合物、Mn化合物、Co化合物、Ni化合物、Ga化合物、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される、付記5に記載の方法。

(付記10)前記可溶性金属化合物前駆体が、カルボキシ基、1-アミノ-(ヒドロキシアミノ)アルカンキレート剤、又はそれらの組み合わせを含有する、付記5に記載の方法。

(付記11)前記可溶性金属化合物前駆体が、クエン酸鉄アンモニウム；シュウ酸鉄；酢酸鉄；酒石酸鉄；並びに、ニトリロ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸、シデロフォアジヒドロキシフェニルアラニン(DODA)、 $\alpha$ -N-ヒドロキシアミノ酸、及びそれらの組み合わせから成る群より選択されるキレート剤を有する鉄化合物から成る群より選択される、カルボン酸の官能基を含有する鉄化合物前駆体である、付記10に記載の方法。

20

(付記12)前記コロイド粒子を含む溶液が0.01~30wt%のコロイド粒子を含有し、前記コロイド粒子に対する前記可溶性金属化合物前駆体の質量パーセントの比が0.001~3である、付記5に記載の方法。

(付記13)前記可溶性金属化合物前駆体がクエン酸鉄アンモニウムであり、前記コロイド粒子がコロイダルシリカ粒子であり、前記有機結合剤が(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン(APTES)であり、前記金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子が、鉄化合物が化学的に固定されたシリカ粒子である、付記5に記載の方法。

30

(付記14)前記混合工程が、16~100の温度の下で行われる、付記5に記載の方法。

(付記15)0.01~1.00wt%の、金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子であって、前記金属化合物が化学結合により前記コロイド粒子の表面に均一に固定され、分子の形態である、金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子と、

0~10wt%の研磨剤と、

0.05~10wt%の酸化剤と、

液体キャリアーと

40

を含み、pHが約2.0~約12である、研磨組成物。

(付記16)前記金属化合物が、タングステン(W)、銅(Cu)、コバルト(Co)、ルテニウム(Ru)、タンタル(Ta)、及びそれらの組み合わせから成る群より選択され、

前記コロイド粒子がシリカ粒子、格子ドーブされたシリカ粒子、ゲルマニア粒子、アルミナ粒子、格子ドーブされたアルミナ粒子、チタニア粒子、酸化ジルコニウム粒子、セリア粒子、有機ポリマー粒子、及びそれらの組み合わせから成る群より選択され、前記コロイド粒子のサイズが5~1000nmである、付記15に記載の研磨組成物。

(付記17)前記金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子が、鉄化合物が化学的に

50

固定されたコロイダルシリカ粒子である、付記 16 に記載の研磨組成物。

(付記 18) 前記研磨剤が、シリカ、アルミナ、チタニア、セリア、ジルコニア、ナノサイズのダイヤモンド粒子、ナノサイズの窒化ケイ素粒子、単峰性、双峰性、多峰性のコロイド研磨粒子、有機ポリマー系ソフト研磨剤、表面が被覆された又は修飾された研磨剤、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される、付記 15 に記載の研磨組成物。

(付記 19) 前記酸化剤が、過酸化水素及びその他のペルオキシ化合物、過ヨウ素酸、ヨウ素酸カリウム、過マンガン酸カリウム、過硫酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、硝酸鉄、硝酸、硝酸カリウム、並びにそれらの組み合わせから成る群より選択される、付記 15 に記載の研磨組成物。

(付記 20) 鉄化合物が化学的に固定されたコロイダルシリカ粒子と、コロイダルシリカ粒子と、過酸化水素と、蒸留水又は脱イオン(DI)水とを含み、pHが6~9である、付記 15 に記載の研磨組成物。

(付記 21) 0.0001~2wt%の腐食抑制剤、  
0.01~0.5wt%のpH調整剤、  
0.0001~0.50wt%の界面活性剤、及び  
0.0001~0.1wt%の殺生物剤

から成る群より選択される少なくとも1つをさらに含む、付記 15 に記載の研磨組成物。

(付記 22) 金属を含有する少なくとも1つの表面を有する半導体基材を化学機械研磨する方法であって、

- a) 前記半導体基材を提供する工程、
- b) 研磨パッドを提供する工程、
- c) 研磨組成物を提供する工程であって、

1) 0.01~1.00wt%の金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子であって、前記金属化合物が化学結合により前記コロイド粒子の表面に均一に固定され、分子の形態である、金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子と、

- 2) 0~10wt%の研磨剤と、
- 3) 0.05~10wt%の酸化剤と、
- 4) 液体キャリアーと

を含み、pHが約2.0~約12である、研磨組成物を提供する工程、

d) 前記金属を含有する少なくとも1つの表面を前記研磨パッド及び前記研磨組成物と接触させる工程、並びに、

- e) 前記金属を含有する少なくとも1つの表面を研磨する工程

を含み、前記金属を含有する少なくとも1つの表面の少なくとも一部が、前記研磨パッドと前記研磨組成物の両方と接触している、金属を含有する少なくとも1つの表面を有する半導体基材を化学機械研磨する方法。

(付記 23) 前記金属がタングステン(W)、銅(Cu)、コバルト(Co)、ルテニウム(Ru)、タンタル(Ta)、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される、付記 21 の方法。

(付記 24) 前記コロイド粒子が、シリカ粒子、格子ドーブされたシリカ粒子、ゲルマニア粒子、アルミナ粒子、格子ドーブされたアルミナ粒子、チタニア粒子、酸化ジルコニウム粒子、セリア粒子、有機ポリマー粒子、及びそれらの組み合わせから成る群より選択され、前記コロイド粒子のサイズが5~1000nmであり、前記金属化合物が、Fe化合物、Cu化合物、Ag化合物、Cr化合物、Mn化合物、Co化合物、Ni化合物、Ga化合物、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される、付記 21 に記載の方法。

(付記 25) 前記研磨剤が、シリカ、アルミナ、チタニア、セリア、ジルコニア、ナノサイズのダイヤモンド粒子、ナノサイズの窒化ケイ素粒子、単峰性、双峰性、多峰性のコロイド研磨粒子、有機ポリマー系ソフト研磨剤、表面が被覆された又は修飾された研磨剤、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される、付記 21 に記載の方法。

(付記 26) 前記酸化剤が、過酸化水素及びその他のペルオキシ化合物、過ヨウ素酸、ヨウ素酸カリウム、過マンガン酸カリウム、過硫酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウ

10

20

30

40

50

ム、硝酸鉄、硝酸、硝酸カリウム、並びにそれらの組み合わせから成る群より選択される、付記 2 1 に記載の方法。

(付記 2 7) 前記金属がタングステン (W) であり、前記研磨組成物は、鉄化合物が化学的に固定されたコロイダルシリカ粒子と、コロイダルシリカ粒子と、過酸化水素と、蒸留水又は脱イオン (D I) 水とを含み、前記研磨組成物の pH が 6 ~ 9 である、付記 2 1 に記載の方法。

(付記 2 8) 前記研磨組成物が、

- 0 . 0 0 0 1 ~ 2 w t % の腐食抑制剤、
- 0 . 0 1 ~ 0 . 5 w t % の pH 調整剤、
- 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 5 0 w t % の界面活性剤、及び
- 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 1 w t % の殺生物剤

10

から成る群より選択される少なくとも 1 つをさらに含む、付記 2 1 に記載の方法。

(付記 2 9) 金属を含有する少なくとも 1 つの表面を含む半導体基材の化学機械平坦化のための装置であって、

研磨パッド、及び

a) 0 . 0 1 ~ 1 . 0 0 w t % の金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子であって、前記金属化合物が分子の形態である、金属化合物が化学的に固定されたコロイド粒子と、

b) 0 ~ 1 0 w t % の研磨剤と

c) 0 . 0 5 ~ 1 0 w t % の酸化剤と、

20

d) 液体キャリアーと

を含み、pH が約 2 . 0 ~ 約 1 2 である研磨組成物

を含み、前記装置の使用において、前記金属を含有する少なくとも 1 つの表面が前記研磨パッド及び前記研磨組成物と接触している、金属を含有する少なくとも 1 つの表面を含む半導体基材の化学機械平坦化のための装置。

(付記 3 0) 前記金属がタングステン (W)、銅 (C u)、コバルト (C o)、ルテニウム (R u)、タンタル (T a)、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される、付記 2 8 に記載の装置。

(付記 3 1) 前記コロイド粒子が、シリカ粒子、格子ドーブされたシリカ粒子、ゲルマニア粒子、アルミナ粒子、格子ドーブされたアルミナ粒子、チタニア粒子、酸化ジルコニウム粒子、セリア粒子、有機ポリマー粒子、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され、前記コロイド粒子のサイズが 5 ~ 1 0 0 0 n m であり、前記金属化合物が、F e 化合物、C u 化合物、A g 化合物、C r 化合物、M n 化合物、C o 化合物、N i 化合物、G a 化合物、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される、付記 2 8 に記載の装置。

30

(付記 3 2) 前記研磨剤が、シリカ、アルミナ、チタニア、セリア、ジルコニア、ナノサイズのダイヤモンド粒子、ナノサイズの窒化ケイ素粒子、単峰性、双峰性、多峰性のコロイド研磨粒子、有機ポリマー系ソフト研磨剤、表面が被覆された又は修飾された研磨剤、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される、付記 2 8 に記載の装置。

(付記 3 3) 前記酸化剤が、過酸化水素及びその他のペルオキシ化合物、過ヨウ素酸、ヨウ素酸カリウム、過マンガン酸カリウム、過硫酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、硝酸鉄、硝酸、硝酸カリウム、並びにそれらの組み合わせから成る群より選択される、付記 2 8 に記載の装置。

40

(付記 3 4) 前記金属がタングステン (W) であり、前記研磨組成物は、鉄化合物が化学的に固定されたコロイダルシリカ粒子と、コロイダルシリカ粒子と、過酸化水素と、蒸留水又は脱イオン (D I) 水とを含み、前記研磨組成物の pH が 6 ~ 9 である、付記 2 8 に記載の装置。

(付記 3 5) 前記研磨組成物が、

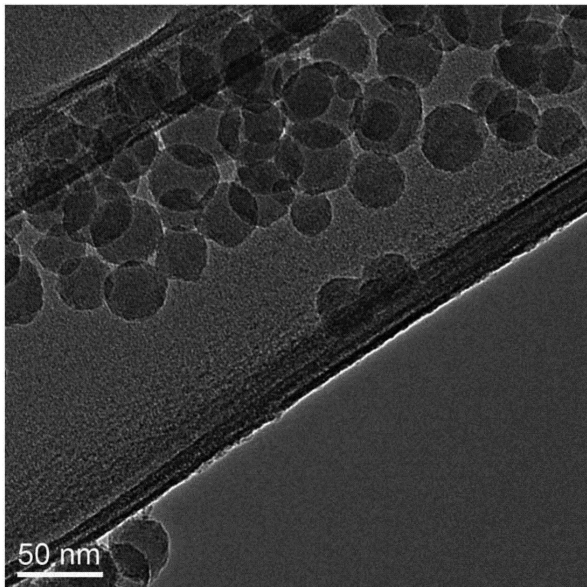
- 0 . 0 0 0 1 ~ 2 w t % の腐食抑制剤、
- 0 . 0 1 ~ 0 . 5 w t % の pH 調整剤、
- 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 5 0 w t % の界面活性剤、及び

50

0.0001～0.1wt%の殺生物剤  
から成る群より選択される少なくとも1つをさらに含む、付記28に記載の装置。

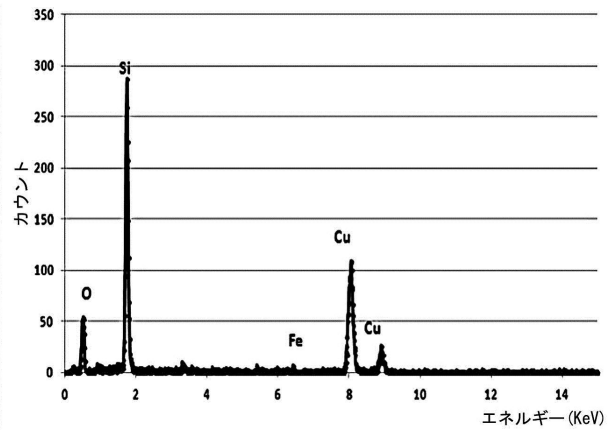
【図1】

図1



【図2】

図2



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ホーンジュン ジョウ  
アメリカ合衆国, アリゾナ 85248, チャンドラー, ウエスト ザイオン プレイス 772
- (72)発明者 シャオボー シー  
アメリカ合衆国, アリゾナ 85224, チャンドラー, ウエスト トレド プレイス 2431
- (72)発明者 ジョ - アン テリーサ シュワルツ  
アメリカ合衆国, ペンシルベニア, チャッツ フォード, パローズ ラン ロード 840

審査官 井上 恵理

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2014/0315386 (US, A1)  
特開2001-152133 (JP, A)  
特開2000-204355 (JP, A)  
特開2007-095714 (JP, A)  
再公表特許第01/055028 (JP, A1)  
特表2010-509755 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09K 3/14  
H01L 21/304  
B24B 3/00 - 39/06