

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-507165

(P2005-507165A)

(43) 公表日 平成17年3月10日(2005.3.10)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>H01L 21/304</b>	H01L 21/304 622D	3C058
<b>B24B 37/00</b>	B24B 37/00 H	
<b>C09K 3/14</b>	C09K 3/14 550D	
	C09K 3/14 550Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2003-538287 (P2003-538287)	(71) 出願人	500397411 キャボット 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
(86) (22) 出願日	平成14年9月24日 (2002.9.24)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成16年4月26日 (2004.4.26)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/031945	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 国際公開番号	W02003/035782	(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康
(87) 国際公開日	平成15年5月1日 (2003.5.1)		
(31) 優先権主張番号	10/033, 152		
(32) 優先日	平成13年10月24日 (2001.10.24)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホウ素含有研磨系及び方法

## (57) 【要約】

本発明は、研磨材、キャリアー、及びホウ酸かもしくはその共役塩基（ここで、該ホウ酸及び該共役塩基はpH緩衝剤として作用するのに十分な量では該研磨系中に一緒に存在しない）、又はホウ酸でない水溶性ホウ素含有化合物もしくはその塩、を含む化学機械研磨系と、該化学機械研磨系を使用して基材を研磨する方法を提供する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

化学機械研磨系であって、

- (a) 研磨材及び/又は研磨パッド、
- (b) ホウ酸又はその共役塩基、及び
- (c) 水性キャリアー

を含み、該ホウ酸及び該共役塩基が、pH緩衝剤として作用するのに十分な量では該研磨系中に一緒に存在しない化学機械研磨系。

## 【請求項 2】

前記研磨材が金属酸化物である、請求項 1 に記載の化学機械研磨系。

10

## 【請求項 3】

前記研磨材が、アルミナ、シリカ、チタニア、セリア、ジルコニア、ゲルマニア、マグネシア、それらの同時製造生成物、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 2 に記載の化学機械研磨系。

## 【請求項 4】

前記研磨材がアルミナ又はシリカである、請求項 3 に記載の化学機械研磨系。

## 【請求項 5】

前記研磨材が研磨パッドに固定される、請求項 1 に記載の化学機械研磨系。

## 【請求項 6】

前記研磨材が粒子状形態にあり且つキャリアー中に懸濁されている、請求項 1 に記載の化学機械研磨系。

20

## 【請求項 7】

前記キャリアーが水である、請求項 1 に記載の化学機械研磨系。

## 【請求項 8】

当該系が酸化剤を更に含む、請求項 1 に記載の化学機械研磨系。

## 【請求項 9】

前記酸化剤が過酸化物又は過硫酸塩である、請求項 8 に記載の化学機械研磨系。

## 【請求項 10】

当該系が皮膜形成剤を更に含む、請求項 1 に記載の化学機械研磨系。

## 【請求項 11】

前記皮膜形成剤がアゾールである、請求項 10 に記載の化学機械研磨系。

30

## 【請求項 12】

当該系が、0.5wt%又はそれ以上のキャリアー懸濁研磨材粒子、0.01wt%又はそれ以上のホウ酸又はその共役塩基、及び水を含む、請求項 1 に記載の化学機械研磨系。

## 【請求項 13】

当該系が錯化剤を更に含む、請求項 1 に記載の化学機械研磨系。

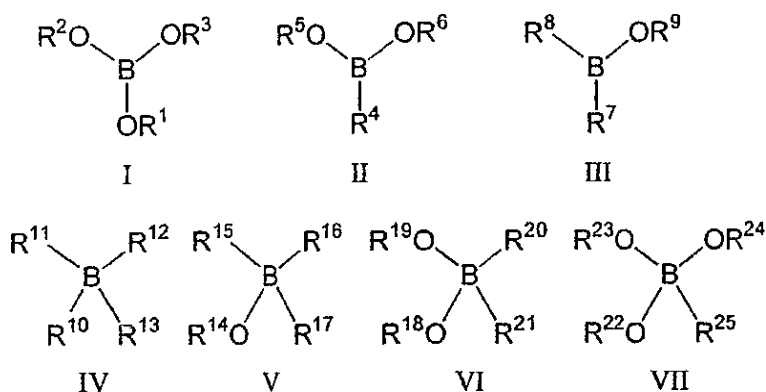
## 【請求項 14】

下記の(a)~(c)を含む化学機械研磨系。

- (a) 研磨材及び/又は研磨パッド
- (b) 水性キャリアー
- (c) 次の式 I ~ V I I、

40

## 【化 1】



10

20

30

40

50

(この式中、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^9$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 及び $R^{24}$ は、H、 $C_{1-20}$ アルキル、多環式アリールを含めて $C_{6-30}$ アリール、シクロ( $C_{3-20}$ )アルキル、多環式ヘテロアリールを含めてヘテロ( $C_{6-30}$ )アリール、 $C_{3-20}$ ヘテロシクリル、 $C_{2-20}$ アルケニル、及び $C_{2-20}$ アルキニルからなる群より独立に選択され、

$R^4$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 及び $R^{25}$ は、H、ハロゲン、 $C_{1-20}$ アルキル、多環式アリールを含めて $C_{6-30}$ アリール、シクロ( $C_{3-20}$ )アルキル、多環式ヘテロアリールを含めてヘテロ( $C_{6-30}$ )アリール、 $C_{3-20}$ ヘテロシクリル、 $C_{2-20}$ アルケニル、及び $C_{2-20}$ アルキニルからなる群より独立に選択され、式のいずれか二つのR置換基は、C、N、O及びSからなる群より選択される1~16個の原子を介して連結されて環を形成することができ、そして、

$R^1 \sim R^{25}$ は、ハロゲン、 $C_{1-20}$ アルキル、 $C_{1-20}$ アルコキシ、チオ( $C_{1-20}$ )アルキル、多環式アリールを含めて $C_{6-30}$ アリール、 $C_{6-30}$ アル( $C_{1-20}$ )アルキル、 $C_{6-30}$ アル( $C_{1-20}$ )アルコキシ、チオ( $C_{6-30}$ )アリール、シクロ( $C_{1-20}$ )アルキル、シクロ( $C_{3-20}$ )アルキルオキシ、多環式ヘテロアリールを含めてヘテロ( $C_{6-30}$ )アリール、 $C_{3-20}$ ヘテロシクリル、ヘテロシクロ( $C_{3-20}$ )アルキルオキシ、 $C_{2-20}$ アルケニル、 $C_{2-20}$ アルキニル、 $B(OH)(C_{1-20}$ アルキル)、 $B(OH)(シクロ(C_{1-20})アルキル)$ 、 $B(OH)(C_{6-30}$ アリール)、 $B(OH)(C_{6-30}$ ヘテロアリール)、 $B(OH)_2$ 、チオール、ヒドロキシ、ハロ( $C_{1-20}$ )アルキル、ハロ( $C_{1-20}$ )アルコキシ、ニトロ、アミノ、 $C_{1-20}$ アルキルアミノ、ジ( $C_{1-20}$ )アルキルアミノ、アミノ( $C_{1-20}$ )アルキル、 $C_{1-20}$ アルキルアミノ( $C_{1-20}$ )アルキル、ニトリル、シアノ、カルボニル、 $C_{1-20}$ アルキルカルボニル、カルボキシ、カルボキシ( $C_{1-20}$ )アルキル、シリル及びシロキシからなる群より独立に選択される1~5個の置換基で随意に置換される)

の、ホウ酸でない水溶性ホウ素含有化合物、又はその塩

## 【請求項 15】

前記水溶性ホウ素含有化合物がトリアルキルボレートである、請求項 14 に記載の化学機械研磨系。

## 【請求項 16】

前記水溶性ホウ素含有化合物が、ポリリン酸、ボロン酸、ポリリン酸エステル又はボロン酸エステルである、請求項 14 に記載の化学機械研磨系。

## 【請求項 17】

前記水溶性ホウ素含有化合物がベンゾジオキサボロール化合物である、請求項 14 に記載の化学機械研磨系。

## 【請求項 18】

前記水溶性ホウ素含有化合物が B - プロモカテコールボランである、請求項 17 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 19】

前記水溶性ホウ素含有化合物がテトラアリアルホウ酸塩である、請求項 14 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 20】

前記水溶性ホウ素含有化合物がその場で生成される、請求項 14 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 21】

前記研磨材が金属酸化物である、請求項 14 に記載の化学機械研磨系。

10

【請求項 22】

前記研磨材が、アルミナ、シリカ、チタニア、セリア、ジルコニア、ゲルマニア、マグネシア、それらの同時製造生成物、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 21 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 23】

前記研磨材がアルミナ又はシリカである、請求項 22 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 24】

前記研磨材が研磨パッドに固定されている、請求項 14 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 25】

前記研磨材が粒子状形態にあり且つキャリアー中に懸濁されている、請求項 14 に記載の化学機械研磨系。

20

【請求項 26】

前記キャリアーが水である、請求項 14 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 27】

当該系が酸化剤を更に含む、請求項 14 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 28】

前記酸化剤が過酸化物又は過硫酸塩である、請求項 27 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 29】

当該系が皮膜形成剤を更に含む、請求項 14 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 30】

前記皮膜形成剤がアゾールである、請求項 29 に記載の化学機械研磨系。

30

【請求項 31】

当該系が、0.5wt%又はそれ以上のキャリアー懸濁研磨材粒子、0.01wt%又はそれ以上の水溶性ホウ素含有化合物又はその塩、及び水を含む、請求項 14 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 32】

前記研磨材粒子がアルミナ又はシリカ粒子であり、前記水溶性ホウ素含有化合物がトリアルキルボレート、ポリン酸、ボロン酸、ポリン酸エステル又はボロン酸エステルである、請求項 31 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 33】

当該系が錯化剤を更に含む、請求項 14 に記載の化学機械研磨系。

40

【請求項 34】

下記の (i) 及び (ii) を含む基材の研磨方法。

(i) 基材を、

(a) 研磨材及び/又は研磨パッド、

(b) ホウ酸又はその共役塩基、及び

(c) 水性キャリアー、

を含む化学機械研磨系であって、該ホウ酸及び該共役塩基が pH 緩衝剤として作用するのに十分な量では該研磨系中に一緒に存在しない化学機械研磨系と接触させること

(ii) 該基材の少なくとも一部を摩滅させて該基材を研磨すること

50

## 【請求項 35】

前記基材が金属酸化物層及び金属層を含む、請求項 34 に記載の方法。

## 【請求項 36】

前記金属層が銅、タングステン、タンタル又はチタンを含む、請求項 35 に記載の方法。

## 【請求項 37】

下記の (i) 及び (ii) を含む基材の研磨方法。

(i) 基材を、

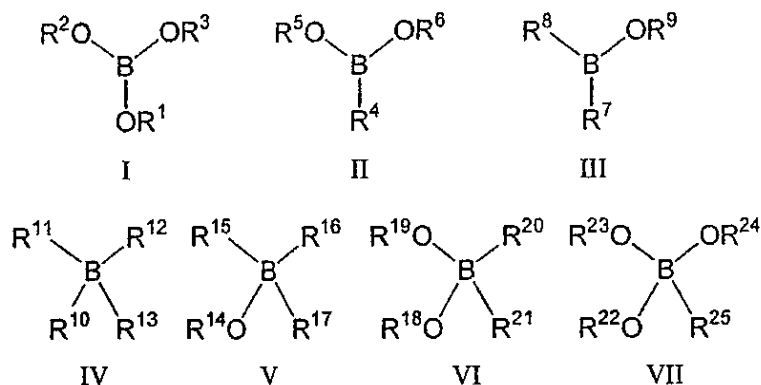
(a) 研磨材及びノ又は研磨パッド、

(b) 水性キャリアー、及び

(c) 次の式 I ~ VII、

10

## 【化 2】



20

(この式中、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^9$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$  及び  $R^{24}$  は、H、 $C_{1-20}$  アルキル、多環式アリールを含めて  $C_{6-30}$  アリール、シクロ ( $C_{3-20}$ ) アルキル、多環式ヘテロアリールを含めてヘテロ ( $C_{6-30}$ ) アリール、 $C_{3-20}$  ヘテロシクリル、 $C_{2-20}$  アルケニル、及び  $C_{2-20}$  アルキニルからなる群より独立に選択され、

30

$R^4$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$  及び  $R^{25}$  は、H、ハロゲン、 $C_{1-20}$  アルキル、多環式アリールを含めて  $C_{6-30}$  アリール、シクロ ( $C_{3-20}$ ) アルキル、多環式ヘテロアリールを含めてヘテロ ( $C_{6-30}$ ) アリール、 $C_{3-20}$  ヘテロシクリル、 $C_{2-20}$  アルケニル、及び  $C_{2-20}$  アルキニルからなる群より独立に選択され、式のいずれか二つの R 置換基は、C、N、O 及び S からなる群より選択される 1 ~ 16 個の原子を介して連結されて環を形成することができ、そして、

$R^1 \sim R^{25}$  は、ハロゲン、 $C_{1-20}$  アルキル、 $C_{1-20}$  アルコキシ、チオ ( $C_{1-20}$ ) アルキル、多環式アリールを含めて  $C_{6-30}$  アリール、 $C_{6-30}$  アル ( $C_{1-20}$ ) アルキル、 $C_{6-30}$  アル ( $C_{1-20}$ ) アルコキシ、チオ ( $C_{6-30}$ ) アリール、シクロ ( $C_{1-20}$ ) アルキル、シクロ ( $C_{3-20}$ ) アルキルオキシ、多環式ヘテロアリールを含めてヘテロ ( $C_{6-30}$ ) アリール、 $C_{3-20}$  ヘテロシクリル、ヘテロシクロ ( $C_{3-20}$ ) アルキルオキシ、 $C_{2-20}$  アルケニル、 $C_{2-20}$  アルキニル、 $B(OH)(C_{1-20}$  アルキル)、 $B(OH)(シクロ(C_{1-20})$  アルキル)、 $B(OH)(C_{6-30}$  アリール)、 $B(OH)(C_{6-30}$  ヘテロアリール)、 $B(OH)$  2、チオール、ヒドロキシ、ハロ ( $C_{1-20}$ ) アルキル、ハロ ( $C_{1-20}$ ) アルコキシ、ニトロ、アミノ、 $C_{1-20}$  アルキルアミノ、ジ ( $C_{1-20}$ ) アルキルアミノ、アミノ ( $C_{1-20}$ ) アルキル、 $C_{1-20}$  アルキルアミノ ( $C_{1-20}$ ) アルキル、ニトリル、シアノ、カルボニル、 $C_{1-20}$  アルキルカルボニル、カルボキシ、カルボキシ ( $C_{1-20}$ ) アルキル、シリル及びシロキシからなる群より独立に選択される 1 ~ 5 個の置換基で随意に置換される)

40

の、ホウ酸でない水溶性ホウ素含有化合物、又はその塩を含む化学機械研磨系と接触させること

50

( i i ) 該基材の少なくとも一部を摩滅させて該基材を研磨すること

【請求項 38】

前記基材が金属酸化物層及び金属層を含む、請求項 37 に記載の方法。

【請求項 39】

前記金属層が銅、タングステン、タンタル又はチタンを含む、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 40】

前記水溶性ホウ素含有化合物がトリアルキルボレートである、請求項 37 に記載の方法。

【請求項 41】

前記水溶性ホウ素含有化合物がポリリン酸、ポロン酸、ポリリン酸エステル又はポロン酸エステルである、請求項 37 に記載の方法。

10

【請求項 42】

前記水溶性ホウ素含有化合物がベンゾジオキソボロール化合物である、請求項 37 に記載の方法。

【請求項 43】

前記水溶性ホウ素含有化合物が B - ブロモカテコールボランである、請求項 42 に記載の方法。

【請求項 44】

前記水溶性ホウ素含有化合物がテトラアリアルホウ酸塩である、請求項 37 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、ホウ素含有研磨系及び基材の化学機械研磨（「CMP」）におけるそれらの使用方法に関する。

【背景技術】

【0002】

基材の表面を平坦化又は研磨するための組成物及び方法は、当該技術においてよく知られている。研磨組成物（研磨スラリーとしても知られている）は、典型的には、水溶液中に研磨材を含有し、そしてかかるスラリー組成物で飽和された研磨パッドに表面を接触させることにより表面に適用される。典型的研磨材には、二酸化ケイ素、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム及び酸化スズが含まれる。例えば、米国特許第 5527423 号明細書には、水性媒体中に高純度微細金属酸化物粒子を含む研磨スラリーに表面を接触させることにより、金属層を化学機械研磨する方法が記載されている。あるいは、研磨材は研磨パッド中に組み込んでよい。米国特許第 5489233 号明細書には、表面組織又はパターンを有する研磨パッドの使用が開示され、そして米国特許第 5958794 号明細書には研磨材が固定された研磨パッドが開示されている。

30

【0003】

慣用の研磨系及び研磨方法は、一般的に、半導体ウエハを平坦化するのに完全に満足なものではない。特に、研磨組成物及び研磨パッドは研磨速度が望ましいものより小さいことがあり、それらを半導体表面を化学機械研磨するのに使用すると表面品質が不十分になりかねない。半導体ウエハの性能はその表面の平坦度と直接関連づけられるので、高い研磨効率、均一性及び除去速度をもたらす、且つ表面欠陥が最小の高品質の研磨面を生じさせる研磨組成物及び方法を用いることが極めて重要である。

40

【0004】

半導体ウエハ用の効果的な研磨系を創作する際の困難は、半導体ウエハの複雑さからくる。半導体ウエハは、一般的に、複数のトランジスタが形成された基板で構成される。基板中の領域及び基板上の層をパターンニングすることによって、集積回路が化学的に及び物理的に基板に接続される。動作可能な半導体ウエハを製造するため、そしてウエハの収率、性能及び信頼度を最大にするために、下にある構造又は微細形状に悪影響を及ぼすことなくウエハの選択表面を研磨することが望ましい。実際には、処理工程が適切に平坦化され

50

ているウエハ表面上で行われなければ、半導体製作において様々な問題が起こりかねない。

【0005】

化学機械研磨組成物において酸を使用することは、当該技術において普通に知られている。例えば、米国特許第5858813号明細書には、水性媒体、研磨材、酸化剤及び有機酸を含む研磨組成物が記載され、そしてそれは金属対酸化物の研磨速度の選択性を高めると称されている。米国特許第5800577号明細書には、カルボン酸、酸化剤及び水を含み、pHがアルカリ金属で5と9の間に調整されている研磨組成物が記載されている。米国特許第5733819号明細書には、窒化ケイ素微粉末、水及び酸を含む研磨組成物が記載されている。米国特許第6048789号明細書には、シリカをエッチングするための硝酸及びフッ化水素酸を含む研磨組成物が記載されている。

10

【0006】

研磨組成物のpHを制御し、かくして研磨組成物の研磨効率及び均一性を長期にわたり維持するために、酸緩衝剤が用いられる。例えば、米国特許第6190237号明細書には、酸性(pH=1~6)の研磨組成物での第1工程の研磨と次の研磨材及びpH緩衝成分(すなわち酸又はその塩と塩基又はその塩)を含む中性研磨組成物での第2工程の研磨を含む二工程研磨系が記載され、そしてそれは、第1工程からの残留酸性研磨組成物の存在にもかかわらず第2の組成物の所望pHを維持し、それにより研磨性能の喪失を防止すると称されている。米国特許第6238592号明細書には、半導体の研磨において用いるための、酸化剤、パッシベーション剤、キレート化剤、随意的研磨材、及びpHを制御するためのイオン緩衝剤(例えば、共役塩基塩と組み合わせられた酸)を含む研磨組成物が記載されている。

20

【0007】

酸はまた、CMPの完了後に半導体表面をクリーニングするためにも用いられる。例えば、米国特許第6169034号明細書には、CMP後の半導体表面からバフ研磨又は洗浄を行わずに希薄酸性溶液を用いて研磨材粒子を除去する方法が記載されている。米国特許第6143705号明細書には、カルボキシル基を有する有機酸及びキレート化能力を有する錯化剤を含むクリーニング剤の使用が記載されている。

【0008】

しかしながら、基材の研磨及び平坦化の際に望ましい平坦化効率、均一性及び除去速度を示す一方、研磨及び平坦化の際の表面欠陥と下地の構造及び微細形状に対する損傷のような欠陥度を最小にする研磨系及び研磨方法に対する必要性が存続している。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、かかる化学機械研磨系及び方法を提供しようとするものである。本発明のこれら及びそのほかの利点は、ここに提示された発明の説明から明らかになる。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、研磨材、ホウ酸又はその共役塩基、及び水性キャリアーを含み、該ホウ酸及び該共役塩基が、pH緩衝剤として作用するのに十分な量では該研磨系中に一緒に存在しない化学機械研磨系を提供する。本発明はまた、研磨材、水性キャリアー、及びここに記載された式I~VIIの、ホウ酸でない水溶性ホウ素含有化合物を含む、化学機械研磨系を提供する。本発明は更に、基材をここに記載された化学機械研磨系の一つと接触させ、そして該基材の少なくとも一部分を摩滅させて該基材を研磨することを含む、基材研磨方法を提供する。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

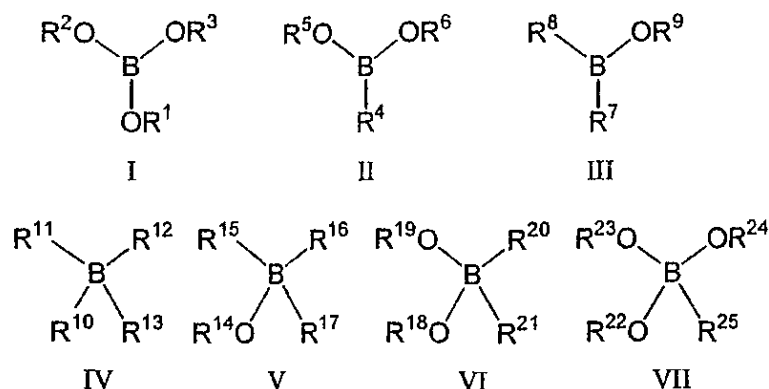
本発明は、研磨材及び/又は研磨パッド、水性キャリアー、及びホウ酸又はその共役塩基を含み、該ホウ酸及び該共役塩基がpH緩衝剤として作用するのに十分な量では該研磨系

50

中に一緒に存在しない化学機械研磨系を対象にする。本発明は更に、研磨材及び/又は研磨パッド、水性キャリアー、及び次の式 I ~ VII、

【0012】

【化1】



10

【0013】

の、ホウ酸でない水溶性ホウ素含有化合物、又はその塩を含む、化学機械研磨系を対象とし、上記の式において、

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{23}$ 及び $\text{R}^{24}$ は、H、 $\text{C}_{1-20}$ アルキル、多環式アリールを含めて $\text{C}_{6-30}$ アリール、シクロ( $\text{C}_{3-20}$ )アルキル、多環式ヘテロアリールを含めてヘテロ( $\text{C}_{6-30}$ )アリール、 $\text{C}_{3-20}$ ヘテロシクリル、 $\text{C}_{2-20}$ アルケニル、及び $\text{C}_{2-20}$ アルキニルからなる群より独立に選択され、

$\text{R}^4$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$ 及び $\text{R}^{25}$ は、H、ハロゲン、 $\text{C}_{1-20}$ アルキル、多環式アリールを含めて $\text{C}_{6-30}$ アリール、シクロ( $\text{C}_{3-20}$ )アルキル、多環式ヘテロアリールを含めてヘテロ( $\text{C}_{6-30}$ )アリール、 $\text{C}_{3-20}$ ヘテロシクリル、 $\text{C}_{2-20}$ アルケニル、及び $\text{C}_{2-20}$ アルキニルからなる群より独立に選択され、

式のいずれか二つのR置換基は、C、N、O及びSからなる群より選択される1~16個の原子を介して連結されて環を形成することができ、そして、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{25}$ は、ハロゲン、 $\text{C}_{1-20}$ アルキル、 $\text{C}_{1-20}$ アルコキシ、チオ( $\text{C}_{1-20}$ )アルキル、多環式アリールを含めて $\text{C}_{6-30}$ アリール、 $\text{C}_{6-30}$ アル( $\text{C}_{1-20}$ )アルキル、 $\text{C}_{6-30}$ アル( $\text{C}_{1-20}$ )アルコキシ、チオ( $\text{C}_{6-30}$ )アリール、シクロ( $\text{C}_{1-20}$ )アルキル、シクロ( $\text{C}_{3-20}$ )アルキルオキシ、多環式ヘテロアリールを含めてヘテロ( $\text{C}_{6-30}$ )アリール、 $\text{C}_{3-20}$ ヘテロシクリル、ヘテロシクロ( $\text{C}_{3-20}$ )アルキルオキシ、 $\text{C}_{2-20}$ アルケニル、 $\text{C}_{2-20}$ アルキニル、 $\text{B}(\text{OH})(\text{C}_{1-20}$ アルキル)、 $\text{B}(\text{OH})(\text{シクロ}(\text{C}_{1-20})$ アルキル)、 $\text{B}(\text{OH})(\text{C}_{6-30}$ アリール)、 $\text{B}(\text{OH})(\text{C}_{6-30}$ ヘテロアリール)、 $\text{B}(\text{OH})_2$ 、チオール、ヒドロキシ、ハロ( $\text{C}_{1-20}$ )アルキル、ハロ( $\text{C}_{1-20}$ )アルコキシ、ニトロ、アミノ、 $\text{C}_{1-20}$ アルキルアミノ、ジ( $\text{C}_{1-20}$ )アルキルアミノ、アミノ( $\text{C}_{1-20}$ )アルキル、 $\text{C}_{1-20}$ アルキルアミノ( $\text{C}_{1-20}$ )アルキル、ニトリル、シアノ、カルボニル、 $\text{C}_{1-20}$ アルキルカルボニル、カルボキシ、カルボキシ( $\text{C}_{1-20}$ )アルキル、シリル、及びシロキシからなる群より独立して選択される1~5個の置換基で随意に置換される。

20

30

40

【0014】

研磨材(存在し且つ水性キャリアー中に懸濁されている場合)と、ホウ酸、又はその共役塩基、又は上記のとおり式 I ~ VIIの水溶性ホウ素含有化合物、又はその塩のいずれか、そしてまた液体キャリアー中に懸濁された任意のそのほかの成分が、CMP系の研磨組成物を構成する。

【0015】

50



化学機械研磨系は、研磨材、研磨パッド、又は両方を含む。好ましくは、CMP系は、研磨材及び研磨パッドの両方を含む。研磨材は、任意の適当な研磨材でよい。研磨材は、研磨パッドに固定することができ、及び/又は粒子状形態にあって水性キャリアー中に懸濁させることができる。研磨パッドは、任意の適当な研磨パッドであることができる。

【0016】

研磨材は任意の適当な研磨材でよく、それらの多くは当該技術において知られている。例えば、研磨材粒子は天然又は合成のものでよく、そしてダイヤモンド（例えば、多結晶性ダイヤモンド）、ガーネット、ガラス、カーボランダム、金属酸化物（例えば、シリカ、溶融アルミナ、セラミックアルミナ、クロミア及び酸化鉄）、等を包含する。研磨材粒子は、被覆粒子研磨材であってもよい。研磨材は好ましくは金属酸化物研磨材であり、そして一層好ましくはアルミナ、シリカ、チタニア、セリア、ジルコニア、ゲルマニア、マグネシア、それらの同時製造生成物、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される。最も好ましくは、研磨材はアルミナ又はシリカである。

10

【0017】

研磨材がCMP系中に存在し且つ液体キャリアー中に懸濁される場合（すなわち研磨材が研磨組成物の成分である場合）には、研磨組成物中には任意の適当な量の研磨材が存在することができる。典型的には、0.1wt%以上（例えば0.5wt%以上）の研磨材が研磨組成物中に存在する。もっと典型的には、1wt%以上の研磨材が研磨組成物中に存在する。研磨組成物中の研磨材の量は、一般的には30wt%を超えず、より一般的には20wt%を超えない（例えば10wt%を超えない）。

20

【0018】

水性キャリアーは、研磨材（存在する場合）と、ホウ酸、又はその共役塩基、又は水溶性ホウ素含有化合物、又はその塩のいずれかを、研磨又は平坦化しようとする適当な基材の表面へ適用するのを容易にするために用いられる。水性キャリアーは水のみでもよく、水と適当な水相溶性溶媒を含んでもよく、あるいはエマルジョンであってもよい。適当な水相溶性溶媒には、メタノール、エタノール等のアルコールが含まれる。水性キャリアーは、好ましくは水からなり、一層好ましくは脱イオン水からなる。

【0019】

本発明の化学機械研磨系のpHは、その予定最終用途に適した範囲に維持される。CMP系は、望ましくは、研磨すべき基材の種類に依存して2から約12までの範囲のpHを有する。研磨系は、7より小さい（例えば、6未満、2~5、又は3~4.5の）pH、又は7より大きい（例えば、8~14、9~13、又は10~12の）pHを有することができる。銅を含む基材層を研磨するために研磨系を使用する場合、pHは好ましくは4~8である。タンタルを含む基材層を研磨するために研磨系を使用する場合、pHは好ましくは8~11である。タンタル研磨用の研磨系が更に酸化剤を含む場合は、pHは好ましくは4~7である。タングステンを含む基材層を研磨するために研磨系を使用する場合、pHは好ましくは1.5~5である。

30

【0020】

本発明の一つの態様では、ホウ酸又はその共役塩基は、それがpH緩衝系の一部として機能しないような量及び条件下で、化学機械研磨系中に存在する。緩衝は、弱酸がその共役塩基と一緒にされると起こる。例えば、ホウ酸と、同様なモル量の四ホウ酸アンモニウムとの組み合わせは、緩衝された溶液を構成し、そのpHを、少量の強酸又は強塩基の導入に対してほぼ $pK_a$ を中心とした範囲内に維持することができる。ホウ酸とその共役塩基は一緒になって化学機械研磨系のpHを緩衝するよう作用するものであるが、本発明の化学機械研磨系は、ホウ酸を同様なモル量のその共役塩基、すなわちホウ酸塩と組み合わせる含有しない。もっと正確に言うと、ホウ酸が存在する（すなわち $pH < pK_a^1$ ）場合、共役塩基（ $[H_2BO_3]^-$ ）のモル量はホウ酸のモル量20%未満（例えば、10%未満、5%未満）である。 $[H_2BO_3]^-$ が存在する（すなわち $pK_a^1 < pH < pK_a^2$ ）場合、ホウ酸と $[HBO_3]^{2-}$ のモル量は $[H_2BO_3]^-$ のモル量20%未満（例えば、10%未満、5%未満）である。最後に、共役塩基の塩 $[HBO_3]^{2-}$ が存在する（すなわちp

40

50

$H > pK_a^2$ ) 場合、 $[H_2BO_3]^-$  のモル量は  $[HBO_3]^{2-}$  のモル量 20% 未満 (例えば、10% 未満、5% 未満) である。

#### 【0021】

本発明のもう一つの態様では、上記のとおり式 I ~ V I I の水溶性ホウ素含有化合物又はその塩が化学機械研磨系中に存在するが、但し該水溶性ホウ素含有化合物はホウ酸又はその塩でないことを条件とする。水溶性ホウ素含有化合物が塩である場合、対イオンは任意の適当な対カチオンであることができる。例えば、対カチオンは、アンモニウム、アルキルアンモニウム、ジ、トリ及びテトラアルキルアンモニウム、カリウム、セシウム等である。対カチオンの選択は、研磨する基材のタイプと液体キャリアーへの溶解度に依存する。式 I ~ V I I の化合物には、例えば、トリアルキルボレート、トリアリールボレート、ボロン酸、ジボロン酸、ボロン酸エステル、ボリン酸、ジボリン酸、ボリン酸エステル、テトラアルキルホウ酸塩、及びテトラアリールホウ酸塩が含まれる。好ましくは、水溶性ホウ素含有化合物は、トリアルキルボレート (例えばトリメチルボレート)、ボリン酸エステル (例えばジフェニルボロン酸ジエタノールアミンエステル)、ボロン酸 (例えばフェニルボロン酸)、ボロン酸エステル (例えばアリールボロン酸 - ピナコールエステル)、又はテトラアリールホウ酸塩 (例えばテトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート) である。より好ましくは、水溶性ホウ素含有化合物はベンゾジオキサボロール化合物である。最も好ましくは、水溶性ホウ素含有化合物は B - プロモカテコールボランである。本発明の水溶性ホウ素含有化合物は、例えばホウ酸と適切なアルコール、ジオール、カルボン酸又はジカルボン酸との組み合わせにより、あるいはジホウ素エステル (例えばジホウ素ピナコールエステル又はジホウ素カテコールエステル) と適切な有機化合物 (例えばハロゲン化アリール) との組み合わせにより、その場で生じさせることができる。

10

20

#### 【0022】

化学機械研磨系は、随意に、酸化剤を更に含む。酸化剤は、いずれの適当な酸化剤でもよい。適当な酸化剤には、無機及び有機のペル化合物、臭素酸塩、塩素酸塩、硝酸塩、クロム酸塩、ヨウ素酸塩、鉄塩 (例えば、硝酸塩、硫酸塩、EDTA 及びクエン酸塩)、アルカリ土類及び遷移金属酸化物 (例えば、四酸化オスミウム)、フェリシアン化カリウム、ニクロム酸カリウム、ヨウ素酸、等が含まれる。ペル化合物 (Hawley の Condensed Chemical Dictionary により定義されているような) は、少なくとも 1 個のペルオキシ基 (-O-O-) を含有する化合物、又は最高酸化状態の元素を含有する化合物である。少なくとも 1 個のペルオキシ基を含有する化合物の例は、過酸化水素及びその付加物、例えば過酸化水素尿素及び過炭酸塩のようなものや、有機過酸化物、例えば過酸化ベンゾイル、過酢酸及びジ-tert-ブチルペルオキシドのようなものや、一過硫酸塩 ( $SO_5^{2-}$ )、二過硫酸塩 ( $S_2O_8^{2-}$ )、及び過酸化ナトリウムを包含するが、それらに限定はされない。最高酸化状態の元素を含有する化合物の例は、過ヨウ素酸、過ヨウ素酸塩、過臭素酸、過臭素酸塩、過塩素酸、過塩素酸塩、過ホウ酸、過ホウ酸塩、及び過マンガン酸塩を包含するが、それらに限定はされない。酸化剤は、好ましくは過酸化物又は過硫酸塩である。

30

#### 【0023】

化学機械研磨系は、随意に、皮膜形成剤を更に含む。皮膜形成剤は、いずれの適当な皮膜形成剤でもよい。一般的には、皮膜形成剤は、少なくとも 1 個のヘテロ原子 (N、O 又は S) を含有する官能基を有する有機化合物である。例えば、皮膜形成剤は、活性官能基として少なくとも 1 個の 5 又は 6 員複素環を有する複素環式有機化合物であって、該複素環が少なくとも 1 個の窒素原子を含有する複素環式有機化合物 (例えば、アゾール) である。好ましくは、皮膜形成剤はトリアゾール、より好ましくは 1, 2, 4 - トリアゾール又はベンゾトリアゾールである。

40

#### 【0024】

化学機械研磨系は、随意に、キレート化又は錯化剤を更に含む。適当なキレート化又は錯化剤は、例えば、カルボニル化合物 (例えば、アセチルアセトネート等)、単純なカルボキシレート (例えば、アセテート、アリールカルボキシレート等)、1 個又はそれ以上の

50

ヒドロキシ基を含有するカルボキシレート（例えば、グリコレート、ラクテート、グルコネート、没食子酸及びその塩、等）、ジ、トリ及びポリカルボキシレート（例えば、オキサレート、フタレート、シトレート、スクシネート、タルトレート、マレート、エデテート（例えば、二カリウム EDTA）、それらの混合物、等）、1個又はそれ以上のスルホン酸及び/又はホスホン酸基を含有するカルボキシレート、等を包含することができる。適当なキレート化又は錯化剤はまた、例えば、ジ、トリ又はポリアルコール（例えば、エチレングリコール、ピロカテコール、ピロガロール、タンニン酸、等）及びアミン含有化合物（例えば、アンモニア、アミノ酸、アミノアルコール、ジ、トリ及びポリアミン、等）を含むこともできる。錯化剤は、好ましくはカルボン酸塩であり、より好ましくはシュウ酸塩である。

10

## 【0025】

上記の化合物の多くは、塩（例えば、金属塩、アンモニウム塩等）の形で、あるいは部分塩として、存在できることが認識されよう。例えば、シトレートは、クエン酸と、そしてまたその一、二及び三塩を包含し、フタレートは、フタル酸と、そしてまたその一塩（例えば、フタル酸水素カリウム）及び二塩を包含し、過塩素酸塩は、対応する酸（すなわち過塩素酸）と、そしてまたその塩を包含する。更に、特定の化合物又は化学薬剤は、2以上の機能を果たすことができる。例えば、一部の化合物は、キレート化剤及び酸化剤の両方として機能することができる（例えば、特定の鉄硝酸塩等）。

## 【0026】

化学機械研磨系は、随意に、界面活性剤を更に含む。適当な界面活性剤は、例えば、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、それらの混合物、等を包含することができる。一つの好ましい界面活性剤は、トリトン DF-16 である。

20

## 【0027】

化学機械研磨系は、好ましくは、0.5 wt% 又はそれ以上のキャリアー懸濁研磨材粒子、0.01 wt% 又はそれ以上のホウ酸、その共役塩基、あるいは本明細書に記載された水溶性ホウ素含有化合物又はその塩、及び水を含む。

## 【0028】

ここに記載された化学機械研磨系は、基材を研磨するために用いることができる。基材を研磨する方法は、(i) 基材を化学機械研磨系と接触させ、そして (ii) 該基材の少なくとも一部を摩滅させて該基材を研磨することを含む。望ましくは、化学機械研磨系は、少なくとも1つの金属層を含み随意に絶縁層を含む基材を研磨する方法であって、該基材を該化学機械研磨系と接触させ、そして該基材の金属層又は絶縁層（存在する場合）の少なくとも一部を、該金属層又は絶縁層が研磨されるように摩滅させる研磨方法において用いられる。基材は、いずれの適当な基材（例えば、集積回路、メモリ又はリジッドディスク、金属、ILD層、半導体、超小型電気機械システム、強誘電体、磁気ヘッド、ポリマーフィルム、並びに低及び高誘電率フィルム）でもよく、また任意の適当な絶縁層、金属又は金属合金層（例えば、金属導電層）を含むことができる。絶縁層は、金属酸化物、多孔質金属酸化物、ガラス、有機ポリマー、フッ素化有機ポリマー、又は任意のその他の適当な高もしくは低k絶縁層でよい。絶縁層は、好ましくは、ケイ素ベースの金属酸化物である。金属層は、好ましくは、銅、タングステン、タンタル又はチタンを含む。

30

40

## 【0029】

本発明のCMP系は、基材の研磨及び平坦化中に示される望ましい平坦化効率、均一性、除去速度及び低い欠陥度とともに、比較的高い速度にて基材を平坦化又は研磨することができる。

## 【0030】

以下の例は本発明を更に説明するが、無論、その範囲を多少なりとも制限するものと解釈すべきでない。

## 【0031】

〔例1〕

50

この例は、化学機械研磨組成物へのホウ酸の添加から生じるところの、金属酸化物及び金属層の研磨速度に対する効果を実証する。

【0032】

銅、タンタル及びシリカ層を含む同様な基材を、各々が同じ研磨パッドを異なる研磨組成物（研磨組成物1A及び1B）とともに含む2種の異なる化学機械研磨系で研磨した。研磨組成物1A（対照）は、3wt%のアルミナ、0.7wt%のシュウ酸アンモニウム、2.5wt%の過酸化水素、水を含み、そしてホウ酸を含まずに、pHがKOHで7.7に調整されていた。研磨組成物1B（本発明）は、2wt%のホウ酸も含んでいたこと以外は、研磨組成物1A（対照）と同じであった。基材の銅、タンタル及びシリカ層についての除去速度を、該化学機械研磨系の各々について測定した。

10

【0033】

研磨組成物1A（対照）を用いる化学機械研磨系に関しては、銅、タンタル及びシリカについて除去速度はそれぞれ9085、160及び135 /minと測定された。研磨組成物1B（本発明）を用いる化学機械研磨系に関しては、銅、タンタル及びシリカについて除去速度はそれぞれ5140、497及び132 /minと測定された。かくして、銅についての除去速度は実質的に低下したのに対して、タンタルについての除去速度は実質的に上昇した。シリカについての除去速度は、実質的に一定のままであった。

【0034】

これらの結果は、銅に対するタンタルの研磨選択性を本発明の化学機械研磨系の使用によって実質的に増加（ほぼ0.02からほぼ0.1のTa/Cuに）させることができることを実証している。注目すべきことに、対照の化学機械研磨系に比べて本発明の化学機械研磨系について観察された実質的に高いタンタル研磨速度に、金属酸化物層についての研磨速度の上昇は伴わなかった。

20

【0035】

〔例2〕

この例は、化学機械研磨組成物へのホウ酸の添加から生じるところの、金属酸化物及び金属層の研磨速度に対する効果を更に実証する。

【0036】

銅、タンタル及びシリカ層を含む同様な基材を、各々が同じ研磨パッドを異なる研磨組成物（研磨組成物2A及び2B）とともに含む2種の異なる化学機械研磨系で研磨した。研磨組成物2A（対照）は、7.2wt%のシリカ、0.3wt%のベンゾトリアゾール、20ppmのトリトンDF-16界面活性剤、0.37wt%の過硫酸カリウム、水を含み、そしてホウ酸を含まずに、pHがKOHで6に調整されていた。研磨組成物2B（本発明）は、2wt%のホウ酸も含んでいたこと以外は、研磨組成物2A（対照）と同じであった。基材の銅、タンタル及びシリカ層についての除去速度を、該化学機械研磨系の各々について測定した。

30

【0037】

研磨組成物2A（対照）を用いる化学機械研磨系に関しては、銅、タンタル及びシリカについて除去速度はそれぞれ1360、356及び43 /minと測定された。研磨組成物2B（本発明）を用いる化学機械研磨系に関しては、銅、タンタル及びシリカについて除去速度はそれぞれ62、75及び510 /minと測定された。かくして、銅及びタンタルについての除去速度は実質的に低下したのに対して、シリカについての除去速度は実質的に上昇した。

40

【0038】

これらの結果は、タンタル及び銅に対するシリカの研磨選択性がホウ酸を含む本発明の化学機械研磨系の使用によって実質的に増加させることができることを実証している。

【0039】

〔例3〕

この例は、化学機械研磨組成物への水溶性ホウ素含有化合物の添加から生じるところの、金属酸化物及び金属層の研磨速度に対する効果を更に実証する。

50

## 【0040】

銅層を含む同様な基材を、各々が同じ研磨パッドを異なる研磨組成物（研磨組成物3A及び3B）とともに含む2種の異なる化学機械研磨系で研磨した。研磨組成物3A（対照）は、3wt%のアルミナ、0.7wt%のシュウ酸アンモニウム、2.5wt%の過酸化水素、水を含み、そしてホウ素含有化合物を含まずに、pHがKOHで7.7に調整されていた。研磨組成物3B（本発明）は、1wt%のB-プロモカテコールボランも含んでいたこと以外は、研磨組成物3A（対照）と同じであった。基材の銅層についての除去速度を、該化学機械研磨系の各々について測定した。

## 【0041】

研磨組成物3A（対照）を用いる化学機械研磨系に関しては、銅層についての除去速度は9085 /minと測定され、面内均一性（WIWNU）は19%であった。WIWNUは、除去速度の標準偏差を基材についての平均除去速度で割り100を掛けて算出される百分率である。研磨組成物3B（本発明）を用いる化学機械研磨系に関しては、除去速度は12150 /minと測定され、WIWNUはわずか7%であった。かくして、銅についての除去速度は、研磨均一性のいかなる喪失もなしに実質的に上昇した。実のところ、研磨均一性は、水溶性ホウ素含有化合物が存在すると現実に改善した。

10

## 【0042】

この例は、水溶性ホウ素含有化合物を含む本発明の化学機械研磨系の使用によって金属層の研磨速度を実質的に上昇させることができることを実証している。

## 【0043】

この明細書において引用している、刊行物、特許出願明細書及び特許明細書を含めて全ての参考文献は、あたかも各参考文献が言及により組み入れられるものと個別に且つ特別に指示され且つその全体がここに示されているのと同じように、言及によりここに組み入れられるものである。

20

## 【0044】

本発明を説明するところでの（特に、特許請求の範囲のところでの）不定冠詞の“a”及び“an”と定冠詞の“the”、及び同様な指示語の使用は、特段に指示されるか文脈により明らかに否定されるのでなければ、単数及び複数の両方を包含するように解釈されるべきである。本明細書における値の範囲の記載は、そうでないと指示されていない限り、単に該範囲内に入る個々の値の各々に個別に言及する略記方法の役目を果たすよう意図されているにすぎず、各個別の値が、それがここに個別に記載されているかのように、本明細書中に組み込まれる。本明細書に記載された全ての方法は、ここにそうでないと指示がなく、さもなければ文脈により明らかに否定されるのでなければ、いかなる適当な順序にても実施することができる。本明細書に提示されたあらゆる例、あるいは例示的言い方（例として、「例えば」）の使用は、単に本発明をよりよく説明することを意図しているにすぎず、特許請求の範囲に別段の記載がなければ、本発明の範囲を制限するものではない。本明細書に記載のないことは、特許請求の範囲に記載されていないいずれの構成要素をも本発明の実施にとって重要なものと指示しているものと解すべきである。

30

## 【0045】

ここには、本発明の好ましい態様が、本発明を実施するのに本発明者らが知る最良の形態を含めて、記載されている。無論、当業者には、それらの好ましい態様を改変したものが上記の説明を読解することにより明らかになる。本発明者らは、当業者がかかる改変したものを適宜用いると期待し、また本発明者らは、本明細書に具体的に記載されているのと違った具合に本発明が実施されることを意図している。従って、本発明は、適用可能な法により許されるように、本明細書に添付された特許請求の範囲に記載された事項のあらゆる改変及び均等物を包含する。更に、すべてのあり得る変形における上述の構成要素のいかなる組み合わせも、本明細書に特段に指示されるか、そうでなければ文脈により否定されるのでなければ、本発明に包含される。

40

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
1 May 2003 (01.05.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/035782 A1

- (51) International Patent Classification: C09G 1/02, C09K 3/14, H01L 21/521
- (21) International Application Number: PCT/US02/31945
- (22) International Filing Date: 24 September 2002 (24.09.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 10/053,152 24 October 2001 (24.10.2001) US
- (71) Applicant: CABOT MICROELECTRONICS CORPORATION [US/US]; 870 North Commons Drive, Aurora, IL 60504 (US).
- (81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Declarations under Rule 4.17:

- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for all designations
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations

## Published:

with international search report

- (72) Inventors: ZHOU, Renjie; c/o Law Department, Cabot Microelectronics Corporation, 870 North Commons Drive, Aurora, IL 60504 (US). GRUMBINE, Steven, K.; c/o Law Department, Cabot Microelectronics Corporation, 870 North Commons Drive, Aurora, IL 60504 (US). CHERIAN, Isaac, K.; c/o Law Department, Cabot Microelectronics Corporation, 870 North Commons Drive, Aurora, IL 60504 (US).

- (74) Agents: TURNER-BRIM, Phyllis, T. et al.; Legal Department, Cabot Microelectronics Corporation, 870 North Commons Drive, Aurora, IL 60504 (US).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/035782 A1

(54) Title: BORON-CONTAINING POLISHING SYSTEM AND METHOD

(57) Abstract: The invention provides a chemical-mechanical polishing system comprising an abrasive, a carrier, and either boric acid or a conjugate base thereof, wherein the boric acid and conjugate base are not present together in the polishing system in a sufficient amount to act as a pH buffer, or a water-soluble boron-containing compound or salt thereof that is not boric acid, and a method of polishing a substrate using the chemical-mechanical polishing system.

WO 03/035782

PCT/US02/31945

## BORON-CONTAINING POLISHING SYSTEM AND METHOD

## FIELD OF THE INVENTION

**[0001]** This invention pertains to boron-containing polishing systems and methods for their use in the chemical-mechanical polishing ("CMP") of a substrate.

## BACKGROUND OF THE INVENTION

**[0002]** Compositions and methods for planarizing or polishing the surface of a substrate are well known in the art. Polishing compositions (also known as polishing slurries) typically contain an abrasive material in an aqueous solution and are applied to a surface by contacting the surface with a polishing pad saturated with the slurry composition. Typical abrasive materials include silicon dioxide, cerium oxide, aluminum oxide, zirconium oxide, and tin oxide. U.S. Patent 5,527,423, for example, describes a method for chemically-mechanically polishing a metal layer by contacting the surface with a polishing slurry comprising high purity fine metal oxide particles in an aqueous medium. Alternatively, the abrasive material may be incorporated into the polishing pad. U.S. Patent 5,489,233 discloses the use of polishing pads having a surface texture or pattern, and U.S. Patent 5,958,794 discloses a fixed abrasive polishing pad.

**[0003]** Conventional polishing systems and polishing methods typically are not entirely satisfactory at planarizing semiconductor wafers. In particular, polishing compositions and polishing pads can have less than desirable polishing rates, and their use in chemically-mechanically polishing semiconductor surfaces can result in poor surface quality. Because the performance of a semiconductor wafer is directly associated with the planarity of its surface, it is crucial to use a polishing composition and method that results in a high polishing efficiency, uniformity, and removal rate and leaves a high quality polish with minimal surface defects.

**[0004]** The difficulty in creating an effective polishing system for semiconductor wafers stems from the complexity of the semiconductor wafer. Semiconductor wafers are typically composed of a substrate, on which a plurality of transistors has been formed. Integrated circuits are chemically and physically connected into a substrate by patterning regions in the substrate and layers on the substrate. To produce an operable semiconductor wafer and to maximize the yield, performance, and reliability of the wafer, it is desirable to polish select surfaces of the wafer without adversely affecting underlying structures or topography. In

WO 03/035782

PCT/US02/31945

fact, various problems in semiconductor fabrication can occur if the process steps are not performed on wafer surfaces that are adequately planarized.

**[0005]** The use of acids in chemical-mechanical polishing compositions is commonly known in the art. For example, U.S. Patent 5,858,813 describes a polishing composition comprising an aqueous medium, an abrasive, an oxidizing agent, and an organic acid, which purportedly enhances the selectivity of metal to oxide polishing rate. U.S. Patent 5,800,577 describes a polishing composition comprising a carboxylic acid, an oxidizing agent, and water with the pH adjusted with an alkali metal to between 5 and 9. U.S. Patent 5,733,819 describes a polishing composition comprising silicon nitride fine powder, water, and an acid. U.S. Patent 6,048,789 describes a polishing composition comprising nitric and hydrofluoric acids for etching silica.

**[0006]** Acid buffers are used to control the pH of a polishing composition and, thus, maintain the polishing efficiency and uniformity of the polishing composition over time. For example, U.S. Patent 6,190,237 describes a two-step polishing system comprising first step polishing with an acidic (pH = 1 to 6) polishing composition followed by second step polishing with a neutral polishing composition comprising an abrasive and a pH buffering component (i.e., an acid or a salt thereof with a base or salt thereof), which purportedly maintains the desired pH of the second composition despite the presence of residual acidic polishing composition from the first step, thereby preventing the loss of polishing performance. U.S. Patent 6,238,592 describes a polishing composition comprising an oxidizer, a passivating agent, a chelating agent, optional abrasive, and an ionic buffer to control pH (e.g., an acid in combination with its conjugate base salt) for use in semiconductor polishing.

**[0007]** Acids are also employed for cleaning semiconductor surfaces after completion of CMP. For example, U.S. Patent 6,169,034 describes a method of removing abrasive particles from a semiconductor surface after CMP using a dilute acidic solution without buffing or scrubbing. U.S. Patent 6,143,705 describes the use of a cleaning agent comprising an organic acid with carboxyl groups and a complexing agent with chelating ability.

**[0008]** A need remains, however, for polishing systems and polishing methods that will exhibit desirable planarization efficiency, uniformity, and removal rate during the polishing



WO 03/035782

PCT/US02/31945

and planarization of substrates, while minimizing defectivity, such as surface imperfections and damage to underlying structures and topography during polishing and planarization.

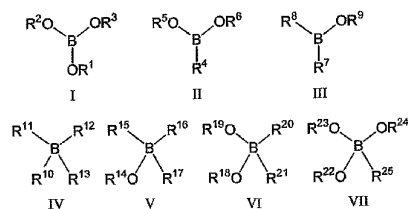
[0009] The present invention seeks to provide such a chemical-mechanical polishing system and method. These and other advantages of the invention will be apparent from the description of the invention provided herein.

#### BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

[0010] The invention provides a chemical-mechanical polishing system comprising an abrasive, boric acid, or a conjugate base thereof, and an aqueous carrier, wherein the boric acid and conjugate base are not present together in the polishing system in a sufficient amount to act as a pH buffer. The invention also provides a chemical-mechanical polishing system comprising an abrasive, an aqueous carrier, and a water-soluble boron-containing compound that is not boric acid of formula I-VII as described herein. The invention further provides methods of polishing a substrate comprising contacting a substrate with one of the chemical-mechanical polishing systems described herein, and abrading at least a portion of the substrate to polish the substrate.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0011] The invention is directed to a chemical-mechanical polishing system comprising an abrasive and/or polishing pad, an aqueous carrier, and boric acid, or a conjugate base thereof, wherein the boric acid and conjugate base are not present together in the polishing system in a sufficient amount to act as a pH buffer. The invention is further directed to a chemical-mechanical polishing system comprising an abrasive and/or polishing pad, an aqueous carrier, and a water-soluble boron-containing compound that is not boric acid, or salt thereof, of formula I-VII:



WO 03/035782

PCT/US02/31945

wherein,

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23},$  and  $R^{24}$  are independently selected from the group consisting of H,  $C_{1-20}$  alkyl,  $C_{6-30}$  aryl including polycyclic aryl, cyclo( $C_{3-20}$ )alkyl, hetero( $C_{6-30}$ )aryl including polycyclic heteroaryl,  $C_{3-20}$  heterocyclyl,  $C_{2-20}$  alkenyl, and  $C_{2-20}$  alkynyl,

$R^4, R^7, R^8, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{20}, R^{21},$  and  $R^{25}$  are independently selected from the group consisting of H, halide,  $C_{1-20}$  alkyl,  $C_{6-30}$  aryl including polycyclic aryl, cyclo( $C_{3-20}$ )alkyl, hetero( $C_{6-30}$ )aryl including polycyclic heteroaryl,  $C_{3-20}$  heterocyclyl,  $C_{2-20}$  alkenyl, and  $C_{2-20}$  alkynyl,

any two R substituents of a formula can be linked through 1-16 atoms selected from the group consisting of C, N, O, and S to form a cyclic ring, and

$R^1 - R^{25}$  are optionally substituted with 1-5 substituents independently selected from the group consisting of halide,  $C_{1-20}$  alkyl,  $C_{1-20}$  alkoxy, thio( $C_{1-20}$ )alkyl,  $C_{6-30}$  aryl including polycyclic aryl,  $C_{6-30}$  ar( $C_{1-20}$ )alkyl,  $C_{6-30}$  ar( $C_{1-20}$ )alkoxy, thio( $C_{6-30}$ )aryl, cyclo( $C_{1-20}$ )alkyl, cyclo( $C_{3-20}$ )alkyloxy, hetero( $C_{6-30}$ )aryl including polycyclic heteroaryl,  $C_{3-20}$  heterocyclyl, heterocyclo( $C_{3-20}$ )alkyloxy,  $C_{2-20}$  alkenyl,  $C_{2-20}$  alkynyl, B(OH)( $C_{1-20}$  alkyl), B(OH)(cyclo( $C_{1-20}$ )alkyl), B(OH)( $C_{6-30}$  aryl), B(OH)( $C_{6-30}$  heteroaryl), B(OH)<sub>2</sub>, thiol, hydroxy, halo( $C_{1-20}$ )alkyl, halo( $C_{1-20}$ )alkoxy, nitro, amino,  $C_{1-20}$  alkylamino, di( $C_{1-20}$ )alkylamino, amino( $C_{1-20}$ )alkyl,  $C_{1-20}$  alkylamino( $C_{1-20}$ )alkyl, nitrile, cyano, carbonyl,  $C_{1-20}$  alkylcarbonyl, carboxy, carboxy( $C_{1-20}$ )alkyl, silyl, and siloxy.

**[0012]** The abrasive (when present and suspended in the aqueous carrier) and either boric acid, or a conjugate base thereof, or water-soluble boron-containing compound, or salt thereof, of formula I-VII as described above, as well as any other components suspended in the liquid carrier, form the polishing composition of the CMP system.

**[0013]** The chemical-mechanical polishing system comprises an abrasive, a polishing pad, or both. Preferably, the CMP system comprises both an abrasive and a polishing pad. The abrasive can be any suitable abrasive. The abrasive can be fixed on the polishing pad and/or can be in particulate form and suspended in the aqueous carrier. The polishing pad can be any suitable polishing pad.

**[0014]** The abrasive can be any suitable abrasive, many of which are known in the art. For example, the abrasive particles can be natural or synthetic and include diamond (e.g., polycrystalline diamond), garnet, glass, carborundum, metal oxide (e.g., silica, fused alumina, ceramic alumina, chromia, and iron oxide), and the like. The abrasive particles can be coated particle abrasives. The abrasive preferably is a metal oxide abrasive and

WO 03/035782

PCT/US02/31945

more preferably is selected from the group consisting of alumina, silica, titania, ceria, zirconia, germania, magnesia, co-formed products thereof, and combinations thereof. Most preferably, the abrasive is alumina or silica.

**[0015]** When the abrasive is present in the CMP system and is suspended in the liquid carrier (i.e., when the abrasive is a component of the polishing composition), any suitable amount of abrasive can be present in the polishing composition. Typically, 0.1 wt.% or more (e.g., 0.5 wt.% or more) abrasive will be present in the polishing composition. More typically, 1 wt.% or more abrasive will be present in the polishing composition. The amount of abrasive in the polishing composition typically will not exceed 30 wt.%, more typically will not exceed 20 wt.% (e.g., will not exceed 10 wt.%).

**[0016]** An aqueous carrier is used to facilitate the application of the abrasive (when present) and either boric acid, or conjugate base thereof, or water-soluble boron-containing compound, or salt thereof, to the surface of a suitable substrate to be polished or planarized. The aqueous carrier can be water alone, can comprise water and a suitable water-miscible solvent, or can be an emulsion. Suitable water-miscible solvents include alcohols such as methanol, ethanol, etc. Preferably, the aqueous carrier consists of water, more preferably deionized water.

**[0017]** The pH of the chemical-mechanical polishing system of the invention is maintained in a range suitable for its intended end-use. The CMP system desirably has a pH in the range of 2 to about 12 depending on the type of substrate to be polished. The polishing system can have a pH of less than 7 (e.g., less than 6, 2 to 5, or 3 to 4.5) or a pH of greater than 7 (e.g., 8 to 14, 9 to 13, or 10 to 12). When the polishing system is used to polish a substrate layer comprising copper, the pH preferably is 4 to 8. When the polishing system is used to polish a substrate layer comprising tantalum, the pH preferably is 8 to 11. When the polishing system for tantalum polishing further comprises an oxidizer, the pH preferably is 4 to 7. When the polishing system is used to polishing a substrate layer comprising tungsten, the pH preferably is 1.5 to 5.

**[0018]** In one embodiment of the invention, the boric acid, or conjugate base thereof, is present in an amount and under conditions in the chemical-mechanical polishing system so that it does not function as part of a pH buffering system. Buffering occurs when a weak acid is combined with its conjugate base. For example, the combination of boric acid with a similar molar amount of ammonium tetraborate constitutes a buffered solution, whose pH can be maintained upon introduction of small amounts of strong acid or strong base within a range centered about the  $pK_a$ . The inventive chemical-mechanical polishing system does not contain boric acid in combination with a similar molar amount of its conjugate base, i.e., a borate salt, which together act to buffer the pH of the chemical-mechanical polishing

WO 03/035782

PCT/US02/31945

system. Rather, when boric acid is present (i.e.,  $\text{pH} < \text{pK}_a^1$ ), the molar amount of conjugate base ( $[\text{H}_2\text{BO}_3^-]$ ) is less than 20% the molar amount of boric acid (e.g., less than 10, less than 5%). When  $[\text{H}_2\text{BO}_3^-]$  is present (i.e.,  $\text{pK}_a^1 < \text{pH} < \text{pK}_a^2$ ) the molar amount of boric acid and  $[\text{HBO}_3]^{2-}$  is less than 20% the molar amount of  $[\text{H}_2\text{BO}_3^-]$  (e.g., less than 10%, less than 5%). Finally, when a salt of the conjugate base,  $[\text{HBO}_3]^{2-}$ , is present (i.e.,  $\text{pH} > \text{pK}_a^2$ ) the molar amount of  $[\text{H}_2\text{BO}_3^-]$  is less than 20% the molar amount of  $[\text{HBO}_3]^{2-}$  (e.g., less than 10%, less than 5%).

**[0019]** In another embodiment of the invention, a water-soluble boron-containing compound, or salt thereof, of formula I-VII, as described above, is present in the chemical-mechanical polishing system, with the proviso that the water soluble boron-containing compound is not boric acid or a salt thereof. When the water-soluble boron-containing compound is a salt, the counterion can be any suitable counterion. For example, the counterion can be ammonium, alkylammonium, di-, tri-, and tetra-alkylammonium, potassium, cesium, and the like. The choice of counterion will depend on the type of substrate being polished and solubility in the liquid carrier. The compounds of formula I-VII include, for example, trialkylborates, triarylborates, boronic acids, diboronic acid, boronic acid esters, borinic acids, diborinic acid, borinic acid esters, tetraalkylborate salts, and tetraarylborate salts. Preferably, the water-soluble boron-containing compound is a trialkylborate (e.g., trimethylborate), borinic acid ester (e.g., diphenylboronic acid diethanolamine ester), boronic acid (e.g., phenylboronic acid), boronic acid ester (e.g., arylboronic acid-pinacol ester), or tetraarylborate salt (e.g., tetrabutylammonium tetraphenylborate). More preferably, the water-soluble boron-containing compound is a benzodioxaborole compound. Most preferably, the water-soluble boron-containing compound is *B*-bromocatecholborane. The water-soluble boron-containing compounds of the present invention can be generated *in situ*, for example, by a combination of boric acid with an appropriate alcohol, diol, carboxylic acid, or dicarboxylic acid or by a combination of a diboron ester (e.g., diboron pinacol ester or diboron catechol ester) with an appropriate organic compound (e.g., an aryl halide).

**[0020]** The chemical-mechanical polishing system optionally further comprises an oxidizing agent. The oxidizing agent can be any suitable oxidizing agent. Suitable oxidizing agents include inorganic and organic per-compounds, bromates, chlorates, nitrates, chromates, iodates, iron salts (e.g., nitrates, sulfates, EDTA, and citrates), alkaline earth and transition metal oxides (e.g., osmium tetroxide), potassium ferricyanide, potassium dichromate, iodic acid, and the like. A per-compound (as defined by Hawley's Condensed Chemical Dictionary) is a compound containing at least one peroxy group ( $-\text{O}-\text{O}-$ ) or a compound containing an element in its highest oxidation state. Examples of

WO 03/035782

PCT/US02/31945

compounds containing at least one peroxy group include but are not limited to hydrogen peroxide and its adducts such as urea hydrogen peroxide and percarbonates, organic peroxides such as benzoyl peroxide, peracetic acid, and di-*tert*-butyl peroxide, monopersulfates ( $\text{SO}_5^{2-}$ ), dipersulfates ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ), and sodium peroxide. Examples of compounds containing an element in its highest oxidation state include but are not limited to periodic acid, periodate salts, perbromic acid, perbromate salts, perchloric acid, perchlorate salts, perboric acid, perborate salts, and permanganates. The oxidizing agent preferably is a peroxide or persulfate.

**[0021]** The chemical-mechanical polishing system optionally further comprises a film-forming agent. The film-forming agent can be any suitable film-forming agent. Typically, film-forming agents are organic compounds containing at least one heteroatom (N, O, or S)-containing functional group. For example, the film-forming agent can be a heterocyclic organic compound with at least one 5- or 6-member heterocycle ring as the active functional group, wherein the heterocycle ring contains at least one nitrogen atom (e.g., azoles). Preferably, the film-forming agent is a triazole, more preferably, 1,2,4-triazole or benzotriazole.

**[0022]** The chemical-mechanical polishing system optionally further comprises a chelating or complexing agent. Suitable chelating or complexing agents can include, for example, carbonyl compounds (e.g., acetylacetonates, and the like), simple carboxylates (e.g., acetates, aryl carboxylates, and the like), carboxylates containing one or more hydroxyl groups (e.g., glycolates, lactates, gluconates, gallic acid and salts thereof, and the like), di-, tri-, and poly-carboxylates (e.g., oxalates, phthalates, citrates, succinates, tartrates, malates, edetates (e.g., dipotassium EDTA), mixtures thereof, and the like), carboxylates containing one or more sulfonic and/or phosphonic groups, and the like. Suitable chelating or complexing agents also can include, for example, di-, tri-, or polyalcohols (e.g., ethylene glycol, pyrocatechol, pyrogallol, tannic acid, and the like) and amine-containing compounds (e.g., ammonia, amino acids, amino alcohols, di-, tri-, and polyamines, and the like). Preferably, the complexing agent is a carboxylate salt, more preferably an oxalate salt.

**[0023]** It will be appreciated that many of the aforementioned compounds can exist in the form of a salt (e.g., a metal salt, an ammonium salt, or the like), an acid, or as a partial salt. For example, citrates include citric acid, as well as mono-, di-, and tri-salts thereof; phthalates include phthalic acid, as well as mono-salts (e.g., potassium hydrogen phthalate) and di-salts thereof; perchlorates include the corresponding acid (i.e., perchloric acid), as well as salts thereof. Furthermore, certain compounds or reagents may perform more than one function. For example, some compounds can function both as a chelating agent and an oxidizing agent (e.g., certain ferric nitrates and the like).

WO 03/035782

PCT/US02/31945

**[0024]** The chemical-mechanical polishing system optionally further comprises a surfactant. Suitable surfactants can include, for example, cationic surfactants, anionic surfactants, nonionic surfactants, amphoteric surfactants, mixtures thereof, and the like. One preferred surfactant is Triton DF-16.

**[0025]** The chemical-mechanical polishing system preferably comprises 0.5 wt.% or more carrier-suspended abrasive particles, 0.01 wt.% or more boric acid, conjugate base thereof, or a water-soluble boron-containing compound, or salt thereof, as described herein, and water.

**[0026]** The chemical-mechanical polishing systems described herein can be used to polish a substrate. The method of polishing a substrate comprises (i) contacting a substrate with the chemical-mechanical polishing system, and (ii) abrading at least a portion of the substrate to polish the substrate. The chemical-mechanical polishing system desirably is used in a method of polishing a substrate comprising at least one metal layer and optionally an insulating layer, whereby the substrate is contacted with the chemical-mechanical polishing system and at least a portion of the metal layer or insulating layer (if present) of the substrate is abraded such that the metal layer or insulating layer becomes polished. The substrate can be any suitable substrate (e.g., an integrated circuit, memory or rigid disks, metals, ILD layers, semiconductors, micro-electro-mechanical systems, ferroelectrics, magnetic heads, polymeric films, and low and high dielectric constant films) and can contain any suitable insulating, metal or metal alloy layer (e.g., metal conductive layer). The insulating layer can be a metal oxide, porous metal oxide, glass, organic polymer, fluorinated organic polymer, or any other suitable high or low- $\kappa$  insulating layer. The insulating layer preferably is a silicon-based metal oxide. The metal layer preferably comprises copper, tungsten, tantalum, or titanium.

**[0027]** The CMP systems of the invention are capable of planarizing or polishing a substrate at a relatively high rate, with desirable planarization efficiency, uniformity, removal rate, and low defectivity exhibited during the polishing and planarization of the substrate.

**[0028]** The following examples further illustrate the invention but, of course, should not be construed as in any way limiting its scope.

#### EXAMPLE 1

**[0029]** This example demonstrates the effect on polishing rate of metal oxide and metal layers resulting from the addition of boric acid to a chemical-mechanical polishing composition.

WO 03/035782

PCT/US02/31945

**[0030]** Similar substrates comprising copper, tantalum, and silica layers were polished with two different chemical-mechanical polishing systems, each of which comprised the same polishing pad in conjunction with a different polishing composition (Polishing Compositions 1A and 1B). Polishing Composition 1A (control) comprised 3 wt.% alumina, 0.7 wt.% ammonium oxalate, 2.5 wt.% hydrogen peroxide, water, and no boric acid with pH adjusted to 7.7 with KOH. Polishing Composition 1B (invention) was the same as Polishing Composition 1A (control), except that it also comprised 2 wt.% boric acid. The removal rate for the copper, tantalum, and silica layers of the substrates were measured for each of the chemical-mechanical polishing systems.

**[0031]** With respect to the chemical-mechanical polishing system using Polishing Composition 1A (control), the removal rates were determined to be 9085, 160, and 135 Å/min, for copper, tantalum, and silica, respectively. With respect to the chemical-mechanical polishing system using Polishing Composition 1B (invention), the removal rates were determined to be 5140, 497, and 132 Å/min, for copper, tantalum, and silica, respectively. Thus, the removal rate for copper substantially decreased, while the removal rate for tantalum substantially increased. The removal rate for silica remained substantially constant.

**[0032]** These results demonstrate that the polishing selectivity of tantalum over copper can be substantially increased (~0.02 to ~0.1 Ta/Cu) through the use of the inventive chemical-mechanical polishing system. Notably, the substantially higher tantalum polishing rate observed for the inventive chemical-mechanical polishing system as compared to the control chemical-mechanical polishing system was not accompanied by an increase in polishing rate for the metal oxide layer.

#### EXAMPLE 2

**[0033]** This example further demonstrates the effect on polishing rate of metal oxide and metal layers resulting from the addition of boric acid to a chemical-mechanical polishing composition.

**[0034]** Similar substrates comprising copper, tantalum, and silica layers were polished with two different chemical-mechanical polishing systems, each of which comprised the same polishing pad in conjunction with a different polishing composition (Polishing Compositions 2A and 2B). Polishing Composition 2A (control) comprised 7.2 wt.% silica, 0.3 wt.% benzotriazole, 20 ppm Triton DF-16 surfactant, 0.37 wt.% potassium persulfate, water, and no boric acid with pH adjusted to 6 with KOH. Polishing Composition 2B (invention) was the same as Polishing Composition 2A (control), except that it also comprised 2 wt.% boric acid. The removal rate for the copper, tantalum, and silica layers of the substrates were measured for each of the chemical-mechanical polishing systems.

WO 03/035782

PCT/US02/31945

[0035] With respect to the chemical-mechanical polishing system using Polishing Composition 2A (control), the removal rates were determined to be 1360, 356, and 43 Å/min, for copper, tantalum, and silica, respectively. With respect to the chemical-mechanical polishing system using Polishing Composition 2B (invention), the removal rates were determined to be 62, 75, and 510 Å/min, for copper, tantalum, and silica, respectively. Thus, the removal rates for copper and tantalum substantially decreased, while the removal rate for silica substantially increased.

[0036] These results demonstrate that the polishing selectivity of silica over tantalum and copper can be substantially increased through the use of the inventive chemical-mechanical polishing system comprising boric acid.

#### EXAMPLE 3

[0037] This example demonstrates the effect on polishing rate of metal oxide and metal layers resulting from the addition of a water-soluble boron-containing compound to a chemical-mechanical polishing composition.

[0038] Similar substrates comprising a copper layer were polished with two different chemical-mechanical polishing systems, each of which comprised the same polishing pad in conjunction with a different polishing composition (Polishing Compositions 3A and 3B). Polishing Composition 3A (control) comprised 3 wt.% alumina, 0.7 wt.% ammonium oxalate, 2.5 wt.% hydrogen peroxide, water, and no boron-containing compound with pH adjusted to 7.7 with KOH. Polishing Composition 3B (invention) was the same as Polishing Composition 3A (control), except that it also comprised 1 wt.% *B*-bromocatecholborane. The removal rate for the copper layer of the substrates was measured for each of the chemical-mechanical polishing systems.

[0039] With respect to the chemical-mechanical polishing system using Polishing Composition 3A (control), the removal rate for the copper layer was determined to be 9085 Å/min with 19% within-wafer-non-uniformity (WIWNU). The WIWNU is a percentage calculated by dividing the standard deviation of removal rate by the average removal rate over the substrate and multiplying by 100. With respect to the chemical-mechanical polishing system using Polishing Composition 3B (invention), the removal rate was determined to be 12150 Å/min with only 7% WIWNU. Thus, the removal rate for copper substantially increased without any loss in polishing uniformity. In fact, the polishing uniformity actually improved with the presence of the water-soluble boron-containing compound.



WO 03/035782

PCT/US02/31945

**[0040]** This example demonstrates that the polishing rate of a metal layer can be substantially increased through the use of the inventive chemical-mechanical polishing system comprising a water-soluble boron-containing compound.

**[0041]** All references, including publications, patent applications, and patents, cited herein are hereby incorporated by reference to the same extent as if each reference were individually and specifically indicated to be incorporated by reference and were set forth in its entirety herein.

**[0042]** The use of the terms "a" and "an" and "the" and similar referents in the context of describing the invention (especially in the context of the following claims) are to be construed to cover both the singular and the plural, unless otherwise indicated herein or clearly contradicted by context. Recitation of ranges of values herein are merely intended to serve as a shorthand method of referring individually to each separate value falling within the range, unless otherwise indicated herein, and each separate value is incorporated into the specification as if it were individually recited herein. All methods described herein can be performed in any suitable order unless otherwise indicated herein or otherwise clearly contradicted by context. The use of any and all examples, or exemplary language (e.g., "such as") provided herein, is intended merely to better illuminate the invention and does not pose a limitation on the scope of the invention unless otherwise claimed. No language in the specification should be construed as indicating any non-claimed element as essential to the practice of the invention.

**[0043]** Preferred embodiments of this invention are described herein, including the best mode known to the inventors for carrying out the invention. Of course, variations of those preferred embodiments will become apparent to those of ordinary skill in the art upon reading the foregoing description. The inventors expect skilled artisans to employ such variations as appropriate, and the inventors intend for the invention to be practiced otherwise than as specifically described herein. Accordingly, this invention includes all modifications and equivalents of the subject matter recited in the claims appended hereto as permitted by applicable law. Moreover, any combination of the above-described elements in all possible variations thereof is encompassed by the invention unless otherwise indicated herein or otherwise clearly contradicted by context.

WO 03/035782

PCT/US02/31945

## CLAIMS

1. A chemical-mechanical polishing system comprising:
  - (a) an abrasive and/or polishing pad,
  - (b) boric acid, or a conjugate base thereof, and
  - (c) an aqueous carrier,

wherein the boric acid and conjugate base are not present together in the polishing system in a sufficient amount to act as a pH buffer.

2. The chemical-mechanical polishing system of claim 1, wherein the abrasive is a metal oxide.
3. The chemical-mechanical polishing system of claim 2, wherein the abrasive is selected from the group consisting of alumina, silica, titania, ceria, zirconia, germania, magnesia, co-formed products thereof, and combinations thereof.
4. The chemical-mechanical polishing system of claim 3, wherein the abrasive is alumina or silica.
5. The chemical-mechanical polishing system of claim 1, wherein the abrasive is fixed on a polishing pad.
6. The chemical-mechanical polishing system of claim 1, wherein the abrasive is in particulate form and is suspended in the carrier.
7. The chemical-mechanical polishing system of claim 1, wherein the carrier is water.
8. The chemical-mechanical polishing system of claim 1, wherein the system further comprises an oxidizing agent.
9. The chemical-mechanical polishing system of claim 8, wherein the oxidizing agent is a peroxide or persulfate.
10. The chemical-mechanical polishing system of claim 1, wherein the system further comprises a film-forming agent.
11. The chemical-mechanical polishing system of claim 10, wherein the film-forming agent is an azole.

WO 03/035782

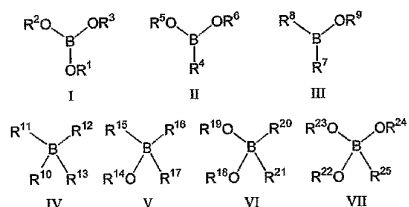
PCT/US02/31945

12. The chemical-mechanical polishing system of claim 1, wherein the system comprises 0.5 wt.% or more carrier-suspended abrasive particles, 0.01 wt.% or more boric acid or conjugate base thereof, and water.

13. The chemical-mechanical polishing system of claim 1, wherein the system further comprises a complexing agent.

14. A chemical-mechanical polishing system comprising:

- (a) an abrasive and/or polishing pad,
- (b) an aqueous carrier, and
- (c) a water-soluble boron-containing compound that is not boric acid, or salt thereof, of formula I-VII:



wherein,

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^9, \text{R}^{14}, \text{R}^{18}, \text{R}^{19}, \text{R}^{22}, \text{R}^{23},$  and  $\text{R}^{24}$  are independently selected from the group consisting of H,  $\text{C}_{1-20}$  alkyl,  $\text{C}_{6-30}$  aryl including polycyclic aryl,  $\text{cyclo}(\text{C}_{3-20})$ alkyl,  $\text{hetero}(\text{C}_{6-30})$ aryl including polycyclic heteroaryl,  $\text{C}_{3-20}$  heterocyclyl,  $\text{C}_{2-20}$  alkenyl, and  $\text{C}_{2-20}$  alkynyl,

$\text{R}^4, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}, \text{R}^{13}, \text{R}^{15}, \text{R}^{16}, \text{R}^{17}, \text{R}^{20}, \text{R}^{21},$  and  $\text{R}^{25}$  are independently selected from the group consisting of H, halide,  $\text{C}_{1-20}$  alkyl,  $\text{C}_{6-30}$  aryl including polycyclic aryl,  $\text{cyclo}(\text{C}_{3-20})$ alkyl,  $\text{hetero}(\text{C}_{6-30})$ aryl including polycyclic heteroaryl,  $\text{C}_{3-20}$  heterocyclyl,  $\text{C}_{2-20}$  alkenyl, and  $\text{C}_{2-20}$  alkynyl,

any two R substituents of a formula can be linked through 1-16 atoms selected from the group consisting of C, N, O, and S to form a cyclic ring, and

$\text{R}^1 - \text{R}^{25}$  are optionally substituted with 1-5 substituents independently selected from the group consisting of halide,  $\text{C}_{1-20}$  alkyl,  $\text{C}_{1-20}$  alkoxy,  $\text{thio}(\text{C}_{1-20})$ alkyl,  $\text{C}_{6-30}$  aryl

WO 03/035782

PCT/US02/31945

including polycyclic aryl, C<sub>6-30</sub> ar(C<sub>1-20</sub>)alkyl, C<sub>6-30</sub> ar(C<sub>1-20</sub>)alkoxy, thio(C<sub>6-30</sub>)aryl, cyclo(C<sub>1-20</sub>)alkyl, cyclo(C<sub>3-20</sub>)alkyloxy, hetero(C<sub>6-30</sub>)aryl including polycyclic heteroaryl, C<sub>3-20</sub> heterocyclyl, heterocyclo(C<sub>3-20</sub>)alkyloxy, C<sub>2-20</sub> alkenyl, C<sub>2-20</sub> alkynyl, B(OH)(C<sub>1-20</sub> alkyl), B(OH)(cyclo(C<sub>1-20</sub>)alkyl), B(OH)(C<sub>6-30</sub> aryl), B(OH)(C<sub>6-30</sub> heteroaryl), B(OH)<sub>2</sub>, thiol, hydroxy, halo(C<sub>1-20</sub>)alkyl, halo(C<sub>1-20</sub>)alkoxy, nitro, amino, C<sub>1-20</sub> alkylamino, di(C<sub>1-20</sub>)alkylamino, amino(C<sub>1-20</sub>)alkyl, C<sub>1-20</sub>alkylamino(C<sub>1-20</sub>)alkyl, nitrile, cyano, carbonyl, C<sub>1-20</sub> alkylcarbonyl, carboxy, carboxy(C<sub>1-20</sub>)alkyl, silyl, and siloxy.

15. The chemical-mechanical polishing system of claim 14, wherein the water-soluble boron-containing compound is a trialkylborate.
16. The chemical-mechanical polishing system of claim 14, wherein the water-soluble boron-containing compound is a borinic acid, boronic acid, borinate ester, or boronate ester.
17. The chemical-mechanical polishing system of claim 14, wherein the water-soluble boron-containing compound is a benzodioxaborole compound.
18. The chemical-mechanical polishing system of claim 17, wherein the water-soluble boron-containing compound is *B*-bromocatecholborane.
19. The chemical-mechanical polishing system of claim 14, wherein the water-soluble boron-containing compound is a tetraarylborate salt.
20. The chemical-mechanical polishing system of claim 14, wherein the water-soluble boron-containing compound is generated *in situ*.
21. The chemical-mechanical polishing system of claim 14, wherein the abrasive is a metal oxide.
22. The chemical-mechanical polishing system of claim 21, wherein the abrasive is selected from the group consisting of alumina, silica, titania, ceria, zirconia, germania, magnesia, co-formed products thereof, and combinations thereof.
23. The chemical-mechanical polishing system of claim 22, wherein the abrasive is alumina or silica.
24. The chemical-mechanical polishing system of claim 14, wherein the abrasive is fixed on a polishing pad.

WO 03/035782

PCT/US02/31945

25. The chemical-mechanical polishing system of claim 14, wherein the abrasive is in particulate form and is suspended in the carrier.

26. The chemical-mechanical polishing system of claim 14, wherein the carrier is water.

27. The chemical-mechanical polishing system of claim 14, wherein the system further comprises an oxidizing agent.

28. The chemical-mechanical polishing system of claim 27, wherein the oxidizing agent is a peroxide or persulfate.

29. The chemical-mechanical polishing system of claim 14, wherein the system further comprises a film-forming agent.

30. The chemical-mechanical polishing system of claim 29, wherein the film-forming agent is an azole.

31. The chemical-mechanical polishing system of claim 14, wherein the system comprises 0.5 wt.% or more carrier-suspended abrasive particles, 0.01 wt.% or more water-soluble boron-containing compound or salt thereof, and water.

32. The chemical-mechanical polishing system of claim 31, wherein the abrasive particles are alumina or silica particles, and the water-soluble boron-containing compound is a trialkylborate, boric acid, boronic acid, borinate ester, or boronate ester.

33. The chemical-mechanical polishing system of claim 14, wherein the system further comprises a complexing agent.

34. A method of polishing a substrate comprising:

(i) contacting a substrate with a chemical-mechanical polishing system comprising:

- (a) an abrasive and/or polishing pad,
- (b) boric acid, or conjugate base thereof, and
- (c) an aqueous carrier,

wherein the boric acid and conjugate base are not present together in the polishing system in a sufficient amount to act as a pH buffer, and

(ii) abrading at least a portion of the substrate to polish the substrate.

WO 03/035782

PCT/US02/31945

35. The method of claim 34, wherein the substrate comprises a metal oxide layer and a metal layer.

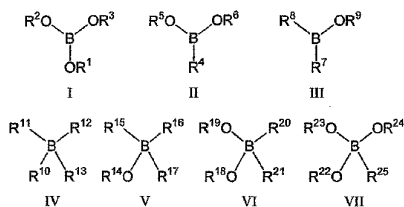
36. The method of claim 35, wherein the metal layer comprises copper, tungsten, tantalum, or titanium.

37. A method of polishing a substrate comprising:

(i) contacting a substrate with a chemical-mechanical polishing system

comprising:

- (a) an abrasive and/or polishing pad,
- (b) an aqueous carrier, and
- (c) a water-soluble boron-containing compound that is not boric acid, or salt thereof, of formula I-VII:



wherein,

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^8, \text{R}^{14}, \text{R}^{18}, \text{R}^{19}, \text{R}^{22}, \text{R}^{23}$ , and  $\text{R}^{24}$  are independently selected from the group consisting of H,  $\text{C}_{1-20}$  alkyl,  $\text{C}_{6-30}$  aryl including polycyclic aryl, cyclo( $\text{C}_{3-20}$ )alkyl, hetero( $\text{C}_{6-30}$ )aryl including polycyclic heteroaryl,  $\text{C}_{3-20}$  heterocyclyl,  $\text{C}_{2-20}$  alkenyl, and  $\text{C}_{2-20}$  alkynyl,

$\text{R}^4, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}, \text{R}^{13}, \text{R}^{15}, \text{R}^{16}, \text{R}^{17}, \text{R}^{20}, \text{R}^{21}$ , and  $\text{R}^{25}$  are independently selected from the group consisting of H, halide,  $\text{C}_{1-20}$  alkyl,  $\text{C}_{6-30}$  aryl including polycyclic aryl, cyclo( $\text{C}_{3-20}$ )alkyl, hetero( $\text{C}_{6-30}$ )aryl including polycyclic heteroaryl,  $\text{C}_{3-20}$  heterocyclyl,  $\text{C}_{2-20}$  alkenyl, and  $\text{C}_{2-20}$  alkynyl,

any two R substituents of a formula can be linked through 1-16 atoms selected from the group consisting of C, N, O, and S to form a cyclic ring, and

WO 03/035782

PCT/US02/31945

R<sup>1</sup> - R<sup>25</sup> are optionally substituted with 1-5 substituents independently selected from the group consisting of halide, C<sub>1-20</sub> alkyl, C<sub>1-20</sub> alkoxy, thio(C<sub>1-20</sub>)alkyl, C<sub>6-30</sub> aryl including polycyclic aryl, C<sub>6-30</sub> ar(C<sub>1-20</sub>)alkyl, C<sub>6-30</sub> ar(C<sub>1-20</sub>)alkoxy, thio(C<sub>6-30</sub>)aryl, cyclo(C<sub>1-20</sub>)alkyl, cyclo(C<sub>3-20</sub>)alkoxy, hetero(C<sub>6-30</sub>)aryl including polycyclic heteroaryl, C<sub>3-20</sub> heterocyclyl, heterocyclo(C<sub>3-20</sub>)alkoxy, C<sub>2-20</sub> alkenyl, C<sub>2-20</sub> alkynyl, B(OH)(C<sub>1-20</sub> alkyl), B(OH)(cyclo(C<sub>1-20</sub>)alkyl), B(OH)(C<sub>6-30</sub> aryl), B(OH)(C<sub>6-30</sub> heteroaryl), B(OH)<sub>2</sub>, thiol, hydroxy, halo(C<sub>1-20</sub>)alkyl, halo(C<sub>1-20</sub>)alkoxy, nitro, amino, C<sub>1-20</sub> alkylamino, di(C<sub>1-20</sub>)alkylamino, amino(C<sub>1-20</sub>)alkyl, C<sub>1-20</sub>alkylamino(C<sub>1-20</sub>)alkyl, nitrile, cyano, carbonyl, C<sub>1-20</sub> alkylcarbonyl, carboxy, carboxy(C<sub>1-20</sub>)alkyl, silyl, and siloxy, and

(ii) abrading at least a portion of the substrate to polish the substrate.

38. The method of claim 37, wherein the substrate comprises a metal oxide layer and a metal layer.

39. The method of claim 38, wherein the metal layer comprises copper, tungsten, tantalum, or titanium.

40. The method of claim 37, wherein the water-soluble boron-containing compound is trialkylborate.

41. The method of claim 37, wherein the water-soluble boron-containing compound is a borinic acid, boronic acid, borinate ester, or boronate ester.

42. The method of claim 37, wherein the water-soluble boron-containing compound is a benzodioxoborole compound.

43. The method of claim 42, wherein the water-soluble boron-containing compound is *B*-bromocatecholborane.

44. The method of claim 37, wherein the water-soluble boron-containing compound is a tetraarylborate salt.

【手続補正書】

【提出日】平成15年11月5日(2003.11.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

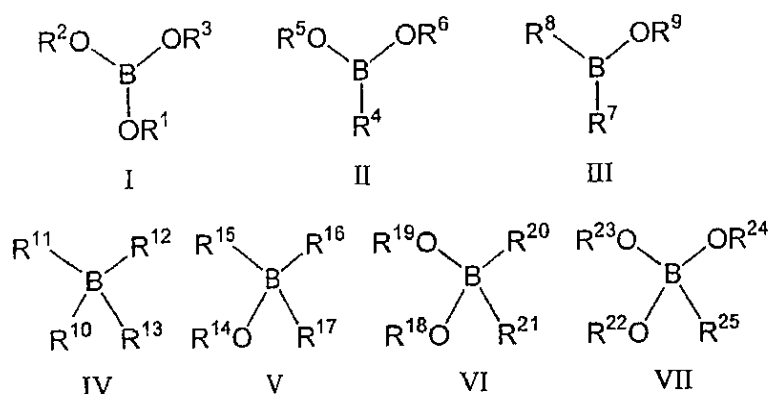
下記の(a)～(c)を含む化学機械研磨系。

(a) 研磨材及び/又は研磨パッド

(b) 水性キャリアー

(c) 次の式I～VII、

【化1】



(この式中、

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{23}$ 及び $\text{R}^{24}$ は、H、 $\text{C}_{1-20}$ アルキル、多環式アリールを含めて $\text{C}_{6-30}$ アリール、シクロ( $\text{C}_{3-20}$ )アルキル、多環式ヘテロアリールを含めてヘテロ( $\text{C}_{6-30}$ )アリール、 $\text{C}_{3-20}$ ヘテロシクリル、 $\text{C}_{2-20}$ アルケニル、及び $\text{C}_{2-20}$ アルキニルからなる群より独立に選択され、

$\text{R}^4$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$ 及び $\text{R}^{25}$ は、H、ハロゲン、 $\text{C}_{1-20}$ アルキル、多環式アリールを含めて $\text{C}_{6-30}$ アリール、シクロ( $\text{C}_{3-20}$ )アルキル、多環式ヘテロアリールを含めてヘテロ( $\text{C}_{6-30}$ )アリール、 $\text{C}_{3-20}$ ヘテロシクリル、 $\text{C}_{2-20}$ アルケニル、及び $\text{C}_{2-20}$ アルキニルからなる群より独立に選択され、

式のいずれか二つのR置換基は、C、N、O及びSからなる群より選択される1～16個の原子を介して連結されて環を形成することができ、そして、

$\text{R}^1 \sim \text{R}^{25}$ は、ハロゲン、 $\text{C}_{1-20}$ アルキル、 $\text{C}_{1-20}$ アルコキシ、チオ( $\text{C}_{1-20}$ )アルキル、多環式アリールを含めて $\text{C}_{6-30}$ アリール、 $\text{C}_{6-30}$ アル( $\text{C}_{1-20}$ )アルキル、 $\text{C}_{6-30}$ アル( $\text{C}_{1-20}$ )アルコキシ、チオ( $\text{C}_{6-30}$ )アリール、シクロ( $\text{C}_{1-20}$ )アルキル、シクロ( $\text{C}_{3-20}$ )アルキルオキシ、多環式ヘテロアリールを含めてヘテロ( $\text{C}_{6-30}$ )アリール、 $\text{C}_{3-20}$ ヘテロシクリル、ヘテロシクロ( $\text{C}_{3-20}$ )アルキルオキシ、 $\text{C}_{2-20}$ アルケニル、 $\text{C}_{2-20}$ アルキニル、 $\text{B}(\text{OH})(\text{C}_{1-20}$ アルキル)、 $\text{B}(\text{OH})(\text{シクロ}(\text{C}_{1-20})$ アルキル)、 $\text{B}(\text{OH})(\text{C}_{6-30}$ アリール)、 $\text{B}(\text{OH})(\text{C}_{6-30}$ ヘテロアリール)、 $\text{B}(\text{OH})_2$ 、チオール、ヒドロキシ、ハロ( $\text{C}_{1-20}$ )アルキル、ハロ( $\text{C}_{1-20}$ )アルコキシ、ニトロ、アミノ、 $\text{C}_{1-20}$ アルキルアミノ、ジ( $\text{C}_{1-20}$ )アルキルアミノ、アミノ( $\text{C}_{1-20}$ )アルキル、 $\text{C}_{1-20}$ アルキルアミノ( $\text{C}_{1-20}$ )アルキル、ニトリル、シアノ、カルボニル、C



1-20 アルキルカルボニル、カルボキシ、カルボキシ (C<sub>1-20</sub>) アルキル、シリル及びシロキシからなる群より独立に選択される 1 ~ 5 個の置換基で随意に置換される)

の、ホウ酸でない水溶性ホウ素含有化合物、又はその塩

【請求項 2】

前記水溶性ホウ素含有化合物がトリアルキルボレートである、請求項 1 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 3】

前記水溶性ホウ素含有化合物が、ボリン酸、ボロン酸、ボリン酸エステル又はボロン酸エステルである、請求項 1 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 4】

前記水溶性ホウ素含有化合物がベンゾジオキサボロール化合物である、請求項 1 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 5】

前記水溶性ホウ素含有化合物が B - プロモカテコールボランである、請求項 4 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 6】

前記水溶性ホウ素含有化合物がテトラアリアルホウ酸塩である、請求項 1 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 7】

前記水溶性ホウ素含有化合物がその場で生成される、請求項 1 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 8】

前記研磨材が金属酸化物である、請求項 1 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 9】

前記研磨材が、アルミナ、シリカ、チタニア、セリア、ジルコニア、ゲルマニア、マグネシア、それらの同時製造生成物、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 8 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 10】

前記研磨材がアルミナ又はシリカである、請求項 9 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 11】

前記研磨材が研磨パッドに固定されている、請求項 1 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 12】

前記研磨材が粒子状形態にあり且つキャリアー中に懸濁されている、請求項 1 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 13】

前記キャリアーが水である、請求項 1 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 14】

当該系が酸化剤を更に含む、請求項 1 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 15】

前記酸化剤が過酸化物又は過硫酸塩である、請求項 14 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 16】

当該系が皮膜形成剤を更に含む、請求項 1 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 17】

前記皮膜形成剤がアゾールである、請求項 16 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 18】

当該系が、0.5 wt % 又はそれ以上のキャリアー懸濁研磨材粒子、0.01 wt % 又はそれ以上の水溶性ホウ素含有化合物又はその塩、及び水を含む、請求項 1 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 19】

前記研磨材粒子がアルミナ又はシリカ粒子であり、前記水溶性ホウ素含有化合物がトリアルキルボレート、ボリン酸、ボロン酸、ボリン酸エステル又はボロン酸エステルである、

請求項 18 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 20】

当該系が錯化剤を更に含む、請求項 1 に記載の化学機械研磨系。

【請求項 21】

下記の (i) 及び (ii) を含む基材の研磨方法。

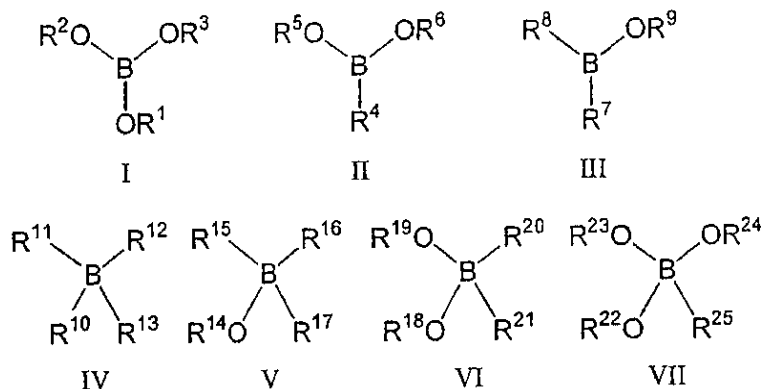
(i) 基材を、

(a) 研磨材及び / 又は研磨パッド、

(b) 水性キャリアー、及び

(c) 次の式 I ~ VII、

【化 2】



(この式中、

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{23}$  及び  $\text{R}^{24}$  は、H、 $\text{C}_{1-20}$  アルキル、多環式アリールを含めて  $\text{C}_{6-30}$  アリール、シクロ ( $\text{C}_{3-20}$ ) アルキル、多環式ヘテロアリールを含めてヘテロ ( $\text{C}_{6-30}$ ) アリール、 $\text{C}_{3-20}$  ヘテロシクリル、 $\text{C}_{2-20}$  アルケニル、及び  $\text{C}_{2-20}$  アルキニルからなる群より独立に選択され、

$\text{R}^4$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$  及び  $\text{R}^{25}$  は、H、ハロゲン、 $\text{C}_{1-20}$  アルキル、多環式アリールを含めて  $\text{C}_{6-30}$  アリール、シクロ ( $\text{C}_{3-20}$ ) アルキル、多環式ヘテロアリールを含めてヘテロ ( $\text{C}_{6-30}$ ) アリール、 $\text{C}_{3-20}$  ヘテロシクリル、 $\text{C}_{2-20}$  アルケニル、及び  $\text{C}_{2-20}$  アルキニルからなる群より独立に選択され、

式のいずれか二つの R 置換基は、C、N、O 及び S からなる群より選択される 1 ~ 16 個の原子を介して連結されて環を形成することができ、そして、

$\text{R}^1 \sim \text{R}^{25}$  は、ハロゲン、 $\text{C}_{1-20}$  アルキル、 $\text{C}_{1-20}$  アルコキシ、チオ ( $\text{C}_{1-20}$ ) アルキル、多環式アリールを含めて  $\text{C}_{6-30}$  アリール、 $\text{C}_{6-30}$  アル ( $\text{C}_{1-20}$ ) アルキル、 $\text{C}_{6-30}$  アル ( $\text{C}_{1-20}$ ) アルコキシ、チオ ( $\text{C}_{6-30}$ ) アリール、シクロ ( $\text{C}_{1-20}$ ) アルキル、シクロ ( $\text{C}_{3-20}$ ) アルキルオキシ、多環式ヘテロアリールを含めてヘテロ ( $\text{C}_{6-30}$ ) アリール、 $\text{C}_{3-20}$  ヘテロシクリル、ヘテロシクロ ( $\text{C}_{3-20}$ ) アルキルオキシ、 $\text{C}_{2-20}$  アルケニル、 $\text{C}_{2-20}$  アルキニル、 $\text{B}(\text{OH})(\text{C}_{1-20}$  アルキル)、 $\text{B}(\text{OH})(\text{シクロ}(\text{C}_{1-20})$  アルキル)、 $\text{B}(\text{OH})(\text{C}_{6-30}$  アリール)、 $\text{B}(\text{OH})(\text{C}_{6-30}$  ヘテロアリール)、 $\text{B}(\text{OH})_2$ 、チオール、ヒドロキシ、ハロ ( $\text{C}_{1-20}$ ) アルキル、ハロ ( $\text{C}_{1-20}$ ) アルコキシ、ニトロ、アミノ、 $\text{C}_{1-20}$  アルキルアミノ、ジ ( $\text{C}_{1-20}$ ) アルキルアミノ、アミノ ( $\text{C}_{1-20}$ ) アルキル、 $\text{C}_{1-20}$  アルキルアミノ ( $\text{C}_{1-20}$ ) アルキル、ニトリル、シアノ、カルボニル、 $\text{C}_{1-20}$  アルキルカルボニル、カルボキシ、カルボキシ ( $\text{C}_{1-20}$ ) アルキル、シリル及びシロキシからなる群より独立に選択される 1 ~ 5 個の置換基で随意に置換される)

の、ホウ酸でない水溶性ホウ素含有化合物、又はその塩を含む化学機械研磨系と接触させること

( i i ) 該基材の少なくとも一部を摩滅させて該基材を研磨すること

【請求項 2 2】

前記基材が金属酸化物層及び金属層を含む、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記金属層が銅、タングステン、タンタル又はチタンを含む、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記水溶性ホウ素含有化合物がトリアルキルボレートである、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記水溶性ホウ素含有化合物がポリリン酸、ポロン酸、ポリリン酸エステル又はポロン酸エステルである、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 6】

前記水溶性ホウ素含有化合物がベンゾジオキソボロール化合物である、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 7】

前記水溶性ホウ素含有化合物が B - プロモカテコールボランである、請求項 2 6 に記載の方法。

【請求項 2 8】

前記水溶性ホウ素含有化合物がテトラアリアルホウ酸塩である、請求項 2 1 に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 0】

本発明の一つの態様では、ホウ酸又はその共役塩基は、それが pH 緩衝系の一部として機能しないような量及び条件下で、化学機械研磨系中に存在する。緩衝は、弱酸がその共役塩基と一緒にされると起こる。例えば、ホウ酸と、同様なモル量の四ホウ酸アンモニウムとの組み合わせは、緩衝された溶液を構成し、その pH を、少量の強酸又は強塩基の導入に対してほぼ  $pK_a$  を中心とした範囲内に維持することができる。ホウ酸とその共役塩基は一緒になって化学機械研磨系の pH を緩衝するよう作用するものであるが、本発明の化学機械研磨系は、ホウ酸を同様なモル量のその共役塩基、すなわち四ホウ酸塩と組み合わせて含有しない。共役塩基（四ホウ酸イオン）のモル量はホウ酸のモル量の 20% 未満（例えば、10% 未満、又は 5% 未満）であり（すなわち  $pH < pK_a^1$  の場合）、あるいは、ホウ酸のモル量は四ホウ酸イオンのモル量の 20% 未満（例えば、10% 未満、又は 5% 未満）である（すなわち  $pK_a^1 < pH < pK_a^2$  の場合）。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/31945										
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09G1/02 C09K3/14 H01L21/321												
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) IPC 7 C09G C09K H01L												
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 practical, search terms used) PAJ, EPO-internal, WPI Data												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 08, 6 October 2000 (2000-10-06) & JP 2000 136375 A (OKAMOTO MACHINE TOOL WORKS LTD), 16 May 2000 (2000-05-16) abstract	1-4, 6-9, 12										
X	WO 00 28586 A (MICRON TECHNOLOGY INC) 18 May 2000 (2000-05-18)  page 5, line 5 - line 17 claims 1, 6, 7, 37	1-5, 7-11, 13, 34-36										
X	US 5 468 682 A (HOMMA TETSUYA) 21 November 1995 (1995-11-21) column 1, line 8 - line 11 column 2, line 1 - line 27	1, 6, 7, 34-36										
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.												
* Special categories of cited documents:												
<table border="0"> <tr> <td>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>*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</td> </tr> <tr> <td>*E* earlier document but published on or after the international filing date</td> <td>*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</td> </tr> <tr> <td>*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)</td> <td>*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</td> </tr> <tr> <td>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>*Z* document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*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	*E* earlier document but published on or after the international filing date	*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	*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)	*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	*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*Z* document member of the same patent family	*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*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											
*E* earlier document but published on or after the international filing date	*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											
*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)	*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											
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*Z* document member of the same patent family											
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 14 January 2003	Date of mailing of the international search report 07/02/2003											
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2920, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Matthijssen, J-J											

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
PCT/US 02/31945

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2000136375	A	16-05-2000	NONE
WO 0028586	A	18-05-2000	US 6276996 B1 21-08-2001 AU 1724500 A 29-05-2000 EP 1138069 A2 04-10-2001 WO 0028586 A2 18-05-2000 US 2001016469 A1 23-08-2001
US 5468682	A	21-11-1995	JP 2600600 B2 16-04-1997 JP 7173456 A 11-07-1995

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ゴー , レンジー

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 , キャ  
ボット マイクロエレクトロニクス コーポレーション , シーノオー ロー ディパートメント

(72)発明者 グランバイン , スティーブン ケー .

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 , キャ  
ボット マイクロエレクトロニクス コーポレーション , シーノオー ロー ディパートメント

(72)発明者 シェリアン , イサック ケー .

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 , キャ  
ボット マイクロエレクトロニクス コーポレーション , シーノオー ロー ディパートメント

Fターム(参考) 3C058 AA07 CA01 CB02 DA02 DA12