

(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2017-524767

(P2017-524767A)

(43) 公表日 平成29年8月31日(2017.8.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 3/14 (2006.01)	C09K 3/14 550D	3C158
H01L 21/304 (2006.01)	H01L 21/304 622D	5F057
B24B 37/00 (2012.01)	H01L 21/304 622X	
C09G 1/02 (2006.01)	B24B 37/00 H	
	C09K 3/14 550Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-574914 (P2016-574914)
 (86) (22) 出願日 平成27年6月25日 (2015. 6. 25)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年2月9日 (2017. 2. 9)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/037767
 (87) 国際公開番号 W02015/200679
 (87) 国際公開日 平成27年12月30日 (2015. 12. 30)
 (31) 優先権主張番号 62/017, 100
 (32) 優先日 平成26年6月25日 (2014. 6. 25)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 62/017, 002
 (32) 優先日 平成26年6月25日 (2014. 6. 25)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

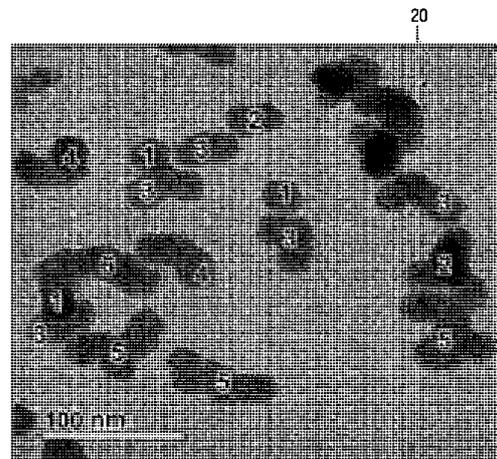
(71) 出願人 500397411
 キャボット マイクロエレクトロニクス
 コーポレーション
 アメリカ合衆国, イリノイ 60504,
 オーロラ, ノース コモンズ ドライブ
 870
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100093665
 弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タングステンの化学機械研磨組成物

(57) 【要約】

化学機械研磨組成物は、その中に組み込まれた化学化合物を有するコロイダルシリカ研磨剤粒子を含む。その化学化合物は、アミノシランのような窒素含有化合物又はリン含有化合物を含むことができる。そのような組成物を利用するための方法は、組成物を半導体基材に適用して、層の少なくとも一部を除去することを含む。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水系液体キャリアと、
前記水系液体キャリア中に分散したコロイダルシリカ研磨剤粒子と、
前記コロイダルシリカ研磨剤粒子中に、外表面に対して内側に組み込まれたアミノシラン化合物又はホスホニウムシラン化合物と、
鉄含有促進剤と
を含み、約 1.5 ~ 約 7 の範囲の pH である、化学機械研磨組成物。

【請求項 2】

水系液体キャリアと、
前記水系液体キャリア中に分散したコロイダルシリカ研磨剤粒子と、
前記コロイダルシリカ研磨剤粒子中に、外表面に対して内側に組み込まれた、窒素含有化合物又はリン含有化合物である化学種と、
鉄含有促進剤と
を含み、約 2 ~ 約 4.5 の範囲の pH であり、
前記化学種がアミノシランではない、化学機械研磨組成物。

10

【請求項 3】

前記コロイダルシリカ研磨剤粒子が 10 mV 以上の永久正電荷を有する、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記コロイダルシリカ研磨剤粒子が 15 mV 以上の永久正電荷を有する、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

20

【請求項 5】

前記コロイダルシリカ研磨剤粒子が、約 30 ~ 約 70 nm の範囲の平均粒子サイズを有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記コロイダルシリカ研磨剤粒子が、約 40 ~ 約 60 nm の範囲の平均粒子サイズを有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】

約 0.2 ~ 約 2 wt % の前記コロイダルシリカ研磨剤粒子を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

30

【請求項 8】

約 1 ~ 約 4 wt % の前記コロイダルシリカ研磨剤粒子を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 9】

30 % 以上の前記コロイダルシリカ研磨剤粒子が 3 つ以上の凝集した一次粒子を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 10】

50 % 以上の前記コロイダルシリカ研磨剤粒子が 3 つ以上の凝集した一次粒子を含み、20 % 以上の前記コロイダルシリカ研磨剤粒子が単量体又は二量体である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

40

【請求項 11】

前記アミノシラン化合物が、プロピル基、1級アミン、又は 4級アミンを含む、請求項 1 及び請求項 3 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 12】

前記アミノシラン化合物が、ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピルトリアルコキシシラン、ジエチルアミノメチルトリアルコキシシラン、(N,N-ジエチル-3-アミノプロピル)トリアルコキシシラン)、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノプロピルトリアルコキシシラン、アミノプロピルトリアルコキシシラン、(2-N-ベンジルアミノエチル)-3-アミノプロピルトリアルコキシシラン)、トリア

50

ルコキシシリルプロピル - N , N , N - トリメチルアンモニウム、N - (トリアルコキシシリルエチル) ベンジル - N , N , N - トリメチルアンモニウム、(ビス (メチルジアルコキシシリルプロピル) - N - メチルアミン、ビス (トリアルコキシシリルプロピル) 尿素、ビス (3 - (トリアルコキシシリル) プロピル) - エチレンジアミン、ビス (トリアルコキシシリルプロピル) アミン、ビス (トリアルコキシシリルプロピル) アミン、3 - アミノプロピルトリアルコキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジアルコキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリアルコキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジアルコキシシラン、3 - アミノプロピルトリアルコキシシラン、(N - トリアルコキシシリルプロピル) ポリエチレンイミン、トリアルコキシシリルプロピルジエチレントリアミン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリアルコキシシラン、N - (ビニルベンジル) - 2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリアルコキシシラン、4 - アミノブチルトリアルコキシシラン、又はそれらの混合物を含む、請求項 1 及び請求項 3 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の組成物。

10

【請求項 1 3】

約 2 . 0 ~ 約 4 . 5 の範囲の pH を有する、請求項 1 及び請求項 3 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 4】

前記鉄含有促進剤が可溶性鉄含有触媒を含む、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

20

【請求項 1 5】

前記可溶性鉄含有触媒と結合した安定剤であって、リン酸、酢酸、フタル酸、クエン酸、アジピン酸、シュウ酸、マロン酸、アスパラギン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、グルタコン酸、ムコン酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、プロピレンジアミンテトラ酢酸、及びそれらの混合物からなる群より選択される安定剤をさらに含む、請求項 1 4 に記載の組成物。

【請求項 1 6】

過酸化水素酸化剤をさらに含む、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 7】

1 0 0 0 μ S / c m 未満の電気伝導度を有する、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

30

【請求項 1 8】

前記液体キャリア中の溶液中にアミン化合物をさらに含む、請求項 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 9】

前記アミン化合物が 1 2 個以上の炭素原子を有するアルキル基を含む、請求項 1 8 に記載の組成物。

【請求項 2 0】

前記アミン化合物がポリ 4 級アミン化合物である、請求項 1 8 に記載の組成物。

【請求項 2 1】

前記アミン化合物が 4 個以上のアミン基を有するアミン含有ポリマーである、請求項 1 8 に記載の組成物。

40

【請求項 2 2】

前記コロイダルシリカ研磨剤粒子が、外部シェルが内部コア上に配置されたコア - シェル構造を有し、前記アミノシラン化合物又は前記化学種が前記外部シェルの中に組み込まれる、請求項 1 ~ 2 1 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 2 3】

前記コロイダルシリカ研磨剤粒子が 1 . 9 0 g / c m ³ 超の密度を有する、請求項 1 ~ 2 2 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 2 4】

前記コロイダルシリカ研磨剤粒子中のシリカに対する前記アミノシラン化合物又は前記

50

化学種のモル比が10%未満である、請求項1～23のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項25】

前記コロイダルシリカ研磨剤粒子が10mV以上の永久正電荷を有し、
前記鉄含有促進剤が可溶性鉄含有触媒を含み、
前記可溶性鉄含有触媒と結合した安定剤をさらに含み、
前記液体キャリア中の溶液中にアミン化合物をさらに含み、
約2～約3.5の範囲のpHを有する、請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項26】

約0.2～約2wt%の前記コロイダルシリカ研磨剤粒子をさらに含む、請求項25に記載の組成物。

10

【請求項27】

前記コロイダルシリカ研磨剤粒子が10mV以上の永久正電荷を有し、
前記鉄含有促進剤が可溶性鉄含有触媒を含み、
前記可溶性鉄含有触媒と結合した安定剤をさらに含み、
前記液体キャリア中の溶液中にアミン化合物をさらに含み、
約3～約4.5の範囲のpHと、約1000μS/cm未満の電気伝導度を有する、
請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項28】

約1～約4wt%の前記コロイダルシリカ研磨剤粒子をさらに含む、請求項27に記載の組成物。

20

【請求項29】

タングステン層を含む基材を化学機械研磨するための方法であって、
(a)前記基材を、請求項1～28のいずれか1項に記載の化学機械研磨組成物と接触させる工程、
(b)前記基材に対して前記研磨組成物を動かす工程、及び
(c)前記基材をすり減らして、前記基材から前記タングステン層の一部を除去し、それによって前記基材を研磨する工程、を含む方法。

【請求項30】

前記基材が、ケイ素酸素材料をさらに含み、
(c)における前記ケイ素酸素材料の除去速度が、(c)におけるタングステンの除去速度以上である、請求項29に記載の方法。

30

【請求項31】

前記基材が、ケイ素窒素材料をさらに含み、
(c)における前記ケイ素窒素材料の除去速度が、(c)におけるタングステンの除去速度以上である、請求項30に記載の方法。

【請求項32】

前記基材が、ケイ素酸素材料をさらに含み、
(c)におけるタングステンの除去速度が、(c)における前記ケイ素酸素材料の除去速度の40倍以上である、請求項29に記載の方法。

【請求項33】

(a)液体溶液を提供する工程、
(b)前記液体溶液と、シリカ生成化合物と、アミノシラン化合物とを組み合わせ、それによって、コロイダルシリカ粒子を、分散体が内部に組み込まれた前記アミノシラン化合物を有するコロイダルシリカ粒子を含んで得られるように成長させる工程、
(c)鉄含有促進剤を前記分散体と混ぜる工程、及び
(d)前記分散体のpHを約2～約4.5の範囲の値に調整する工程、
を含む、化学機械研磨組成物を製造するための方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本出願は、いずれも2014年6月25日出願の、「タングステン化学機械研磨組成物 (Tungsten Chemical Mechanical Polishing Composition) 」と題した米国仮特許出願第62/017002号、及び「化学機械研磨組成物のためのコロイダルシリカ研磨剤 (Colloidal Silica Abrasive for a Chemical Mechanical Polishing Composition) 」と題した米国仮特許出願第62/017100号の利益を主張する。

【背景技術】

【0002】

多くの化学機械研磨 (CMP) プロセスが、半導体装置のフロントエンド (FEOL) 及びバックエンド (BEOL) 処理の両方において使用されている。例えば、以下のCMPプロセスが一般的に使用されている。シャロートレンチアイソレーション (STI) は、トランジスタの形成の前に使用されるFEOLプロセスである。誘電体、例えば、テトラエチルオルトシリケート (TEOS) などは、シリコンウエハに形成される開口部内に堆積される。CMPプロセスは、余分なTEOSを除去するために用いられ、TEOSの所定のパターンがシリコンウエハ中に嵌め込まれた構造が得られる。タングステンプラグと配線と銅配線とデュアルダマシンプロセスは、デバイスのトランジスタを接続する金属線のネットワークを形成するために使用されるBEOLプロセスである。これらのプロセスでは、タングステン又は銅金属は、誘電体材料 (例えば、TEOS) に形成される開口部内に堆積される。CMPプロセスは、誘電体から余分なタングステン又は銅を除去するために使用され、その中にタングステン又は銅プラグ、及び/又は配線を形成する。層間絶縁膜 (ILD) 材料 (例えば、TEOS) は、金属配線レベルの間に堆積され、レベル間の電氣的絶縁を提供する。ILDのCMP工程は、一般的に、後続の配線レベルを構築する前に、堆積された絶縁材料を滑らかにし、平坦化するために使用される。

10

20

【0003】

従来のCMPプロセスでは、研磨されるべき基材 (ウエハ) は、キャリア (研磨ヘッド) に取り付けられ、次いで、キャリアはキャリアアセンブリに取り付けられ、CMP装置 (研磨ツール) に研磨パッドと接触して配置される。キャリアアセンブリは、研磨パッドに対して基材を押し付け、基材に制御可能な圧力を与える。基材とパッドとを互いに対して動かしながら、化学機械研磨組成物が、一般的に、パッドの表面に適用される。基材とパッド (及び適用される研磨組成物) の相対運動は、基材表面から材料の一部をすり減らし、除去し、それにより基材を研磨する。基材の研磨は、一般的に研磨組成物の化学的作用により (例えば、化学促進剤により) 、及び/又は研磨組成物中に懸濁した研磨剤の機械的作用により促進される。

30

【0004】

基材表面を研磨する (又は平坦化する) 化学機械研磨組成物及び方法は、当技術分野で公知である。誘電体を研磨する研磨組成物 (スラリーとしても知られている) は、一般に、シリカ又はセリア研磨剤を含む。シリカ研磨剤を利用する組成物は、一般に高いpH及び高いシリカ濃度 (例えば、12wt%超) を有する。金属層 (例えば、タングステン又は銅など) を研磨する研磨組成物としては、一般に、シリカ又はアルミナ研磨剤、及び様々な化学促進剤、例えば、酸化剤、キレート剤、触媒などが挙げられる。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

当技術分野で公知であるように、半導体産業は、継続的で厳しい価格引き下げ圧力の対象となっている。経済的に有利なCMPプロセスを維持するために、高いスループットが要求されており、それにより主要な材料が研磨される高い除去速度が必要となっている (例えば、ILDのCMPプロセスは、TEOSの高い除去速度を要求する場合があります、一方で、タングステンCMPプロセスは、タングステンの高い除去速度を要求する場合があります) 。価格引き下げ圧力は、CMP自体の消耗品 (例えば、CMPスラリー及びパッドな

50

ど)にも及ぶ。価格引き下げ圧力は、多くの場合、コスト削減に対する圧力が所望のスラリー性能指標と対立するため、スラリー配合剤の開発を促す。CMPスラリー産業には、全体的なコスト削減で高スループットを実現するという真のニーズが存在する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

化学機械研磨組成物が、タングステン層を含む基材（例えば、半導体ウエハ）を研磨するために開示される。研磨組成物は、水系液体キャリアと、液体キャリア中に分散したコロイダルシリカ研磨剤粒子と、コロイダルシリカ研磨剤粒子中に、その外表面に対して内側に組み込まれた化学種とを含む。化学種は、例えば、アミノシラン若しくはホスホニウムシラン化合物を含む、窒素含有化合物又はリン含有組成物である。研磨組成物は、鉄含有促進剤をさらに含む。

10

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】開示された対象、及びその利点をより完全に理解するために、例示の凝集体の分布を有するコロイダルシリカ粒子の透過型電子顕微鏡写真(TEM)を示している添付の図面と併せて、以下の説明がなされる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

化学機械研磨組成物が開示される。組成物は、水系液体キャリアと、液体キャリア中に分散したコロイダルシリカ研磨剤粒子と、鉄含有促進剤とを含む。窒素又はリン含有化学種、例えば、アミノシラン化合物は、コロイダルシリカ研磨剤粒子中に組み込まれ、粒子は酸性のpH範囲において永久正電荷を有することが好ましい。以下でより詳細に説明されるように、コロイダルシリカ研磨剤粒子は、化学種（例えば、アミノシラン化合物）を含有する水溶液中で成長することがあり、化学種はその成長の間にコロイダルシリカ粒子中に組み込まれる。

20

【0009】

上で説明した研磨組成物を使用して、基材を化学機械研磨するための方法がさらに開示される。例えば、タングステン層を含む基材を研磨するための方法は、基材を上で説明した研磨組成物と接触させること、基材に対して研磨組成物を動かすこと、及び基材をすり減らして基材からタングステン層の一部を除去して、それによって、基材を研磨することを含む。

30

【0010】

開示された研磨組成物は、液体キャリア（例えば、水）中に懸濁した研磨剤コロイダルシリカ粒子の分散体を含む。本明細書で使用される場合、コロイダルシリカ粒子という用語は、構造的に異なる粒子を生成する熱分解法又は火炎加水分解法ではなく、湿式法により調製されるシリカ粒子を指す。適切な分散体は、凝集及び非凝集コロイダルシリカ粒子の両方を含むことができる。当業者に公知であるように、非凝集粒子は形状が球状又はほぼ球状であることがあるが、別の形状も有することができる個々に分離した粒子である。これらの非凝集粒子は、一次粒子と呼ばれる。凝集粒子は、複数の離散粒子（一次粒子）がクラスタ化又は一緒に結合し、一般に不規則な形状を有する凝集体を形成した粒子である。凝集粒子は、2つ、3つ、又はそれより多くの結合した一次粒子を含むことができる。

40

【0011】

上で説明したように、コロイダルシリカ研磨剤粒子は、粒子中に（即ち、粒子の内部に）組み込まれた化学種を含む。化学種は窒素含有化合物又はリン含有化合物である。化学種が窒素含有化合物である場合、それは、好ましくはアミン含有化合物又はアンモニウム含有化合物を含む。化学種がリン含有化合物である場合、それは、好ましくはホスフィン含有化合物又はホスホニウム含有化合物を含む。アンモニウム化合物は $R^1R^2R^3R^4N^+$ を、ホスホニウム化合物は $R^1R^2R^3R^4P^+$ を含むことができ、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は独立して、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_7 \sim C_{12}$ アリーラルキル、又は $C_6 \sim C_{11}$

50

。アリールを表す。もちろん、これらの基を、1つ又は複数のヒドロキシル基でさらに置換することができる。

【0012】

例示のアンモニウム化合物としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラペンチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、及び、ジエチルジメチルアンモニウムを挙げることができる。特定の実施形態において、アンモニウム化合物は、アンモニアでもアンモニウム (NH_3 又は NH_4^+)でもないことが好ましい。

【0013】

例示のホスホニウム化合物としては、テトラメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、テトラプロピルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、テトラフェニルホスホニウム、メチルトリフェニルホスホニウム、エチルトリフェニルホスホニウム、ブチルトリフェニルホスホニウム、ベンジルトリフェニルホスホニウム、ジメチルジフェニルホスホニウム、ヒドロキシメチルトリフェニルホスホニウム、及び、ヒドロキシエチルトリフェニルホスホニウムを挙げることができる。例示のホスホニウム化合物としてはまた、ホスホニウムシラン化合物を挙げることができる。

10

【0014】

窒素含有化合物としてはまた、アミノ基を有する物質、例えば、1級アミン、2級アミン、3級アミン、又は4級アミン化合物などを挙げることができる。そのような窒素含有化合物としては、アミノ酸、例えば、1～8個の炭素原子を有するアミノ酸、例えば、リジン、グルタミン、グリシン、イミノ二酢酸、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、及びトレオニンなどを挙げることができる。

20

【0015】

特定の実施形態では、化学種は、好ましくは1～6個の炭素原子を有する、窒素含有アルカリ触媒を含むことができる。適切な化合物としては、例えば、エチレンジアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、又はエチルオキシプロピルアミン (EOPA) を挙げることができる。

【0016】

様々な実施形態において、コロイダルシリカ研磨剤粒子中の化学種のシリカに対するモル比は、好ましくは約0.1%超(例えば、約0.2%超、又は約0.3%超)、約10%未満(例えば、5%未満又は2%未満)であり、又は約0.1%～約10%(例えば、約0.2%～約5%、約0.2%～約2%、約0.3%～約2%)の範囲である。また、コロイダルシリカ研磨剤粒子の窒素レベルはまた、約0.15 mmol/g SiO_2 超(例えば、約0.2 mmol/g SiO_2 超)であることができる。

30

【0017】

アミノシラン化合物が最も好ましい窒素含有化合物である。そのようなアミノシラン化合物として、1級アミノシラン、2級アミノシラン、3級アミノシラン、4級アミノシラン、及びマルチポードル(例えば、ダイポードル)アミノシランなどを挙げることができる。アミノシラン化合物は、実質的に、任意の適切なアミノシラン、例えば、プロピル基含有アミノシラン、又はプロピルアミンを含むアミノシラン化合物を含むことができる。適切なアミノシランの例としては、ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピルトリアルコキシシラン、ジエチルアミノメチルトリアルコキシシラン、(N,N-ジエチル-3-アミノプロピル)トリアルコキシシラン、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノプロピルトリアルコキシシラン、アミノプロピルトリアルコキシシラン、(2-N-ベンジルアミノエチル)-3-アミノプロピルトリアルコキシシラン)、トリアルコキシシリルプロピル-N,N,N-トリメチルアンモニウム、N-(トリアルコキシシリルエチル)ベンジル-N,N,N-トリメチルアンモニウム、(ビス(メチルジアルコキシシリルプロピル)-N-メチルアミン、ビス(トリアルコキシシリルプロピル)尿素、ビス(3-(トリアルコキシシリル)プロピル)-エチレンジアミン、ビス(トリアルコキシシリルプロピル)アミン、

40

50

3 - アミノプロピルトリアルコキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジアルコキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリアルコキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジアルコキシシラン、3 - アミノプロピルトリアルコキシシラン、(N - トリアルコキシシリルプロピル) ポリエチレンイミン、トリアルコキシシリルプロピルジエチレントリアミン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリアルコキシシラン、N - (ビニルベンジル) - 2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリアルコキシシラン、4 - アミノブチルトリアルコキシシラン、及びそれらの混合物を挙げることができる。当業者は、アミノシラン化合物が、水系媒体中で、通常加水分解される（又は部分的に加水分解される）ことを容易に理解する。したがって、アミノシラン化合物を詳述することにより、アミノシラン、及び/又は加水分解された（又は部分的に加水分解された）種、及び/又はこれらの凝結種が、コロイダルシリカ研磨剤粒子中に組み込まれることがあることが理解される。

10

【 0 0 1 8 】

窒素含有化合物がアミノシラン化合物である実施形態では、コロイダルシリカ研磨剤粒子中のアミノシラン化合物のシリカに対するモル比は、好ましくは、約 1 0 % 未満（例えば、約 8 % 未満、約 6 % 未満、約 5 % 未満、約 4 % 未満、又は約 2 % 未満）である。モル比はまた、（必ずしも必要ではないが）好ましくは、約 0 . 1 % 超（例えば、約 0 . 2 % 超、又は約 0 . 3 % 超）である。コロイダルシリカ研磨剤粒子中のアミノシラン化合物のシリカに対するモル比は、コロイダルシリカ研磨剤粒子を成長させる溶液中のアミノシラン化合物のシリカ生成化合物に対するモル比とほぼ等しいことがあることが理解される。

20

【 0 0 1 9 】

コロイダルシリカ研磨剤粒子は、粒子中に組み込まれる 2 つ以上の、上で説明した化学種を含むことができることが理解される。例えば、1 つのコロイダルシリカの実施形態において、組み込まれる第 1 化学種はアミノシラン化合物を、及び組み込まれる第 2 化学種はアンモニウム化合物、例えば、4 級アミンを含むことができる。第 1 化学種がアンモニウムであり、第 2 化学種が 4 級アミンである実施形態では、第 1 化学種：第 2 化学種のモル比は、約 5 未満：1 であることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

正に帯電したコロイダルシリカ研磨剤粒子を含む C M P 組成物は、例えば、米国特許第 7 9 9 4 0 5 7 号明細書、及び第 8 2 5 2 6 8 7 号明細書に開示されている。これらの特許においては、シリカ粒子上の正電荷は、正に帯電した化合物、例えば、4 級アミン含有化合物、又はアミノシラン含有化合物などで粒子の外部表面を処理することにより達成された。そのような正に帯電したシリカ研磨剤粒子を含む C M P 組成物を利用する場合、特定の利点を得ることができるが、表面処理剤の使用は、粒子表面（例えば、表面上のシラノール基及び/又はシロキサン基）を被覆（又は遮蔽）することがあるので、研磨剤は、未処理のシリカ研磨剤と同様のいくつかの望ましい特性を、常に有することができない。例えば、表面処理は、組成物の貯蔵寿命及び組成物を濃縮する能力に悪影響を及ぼすことがある。さらに、表面処理化合物の使用は、C M P 後ウエハ洗浄工程の課題を提起することがある。

30

【 0 0 2 1 】

本発明の 1 つの態様は、研磨剤粒子中に特定の正に帯電した化学種を組み込むこと（即ち、化学種のサブ表面を粒子の内部に組み込むこと）によって、正に帯電したコロイダルシリカ研磨剤粒子を代替的に得ることができることの実現である。正電荷を提供する化学種を内部に有するコロイダルシリカ研磨剤粒子は、例えば、化学種を含む溶液中で研磨剤粒子を成長させ、化学種をその成長中にコロイダルシリカ粒子の少なくとも一部の中に組み込むことにより、製造することができる。そのような研磨剤粒子は、代替的に、従来のコロイダルシリカ粒子を化学種で処理し、次いで、化学種の上に付加的なシリカを成長させる（それにより、付加的なシリカで化学種を被覆する）ことにより製造することができる。化学種は、コロイダルシリカ研磨剤粒子の内部に組み込まれているが、化学種の一部は、（例えば、化学種は、表面の内部と表面との両方に存在するように）粒子表面又はそ

40

50

の近傍に存在することがあることが理解される。

【0022】

第1の実施形態では、例えば(i)溶液を提供すること(例えば、所定のpHの水を含む)、及び(ii)溶液を、シリカ生成化合物及び化学種と組み合わせて、それによって、コロイダルシリカ粒子を溶液中で成長させ、粒子中に化学種が組み込まれたコロイダルシリカ粒子を含む分散体を得ること、により内部に化学種を有するコロイダルシリカ研磨剤粒子を製造することができる。化学種は、代替的に(i)で提供される溶液に含まれることがある。シリカ生成化合物としては、例えば、テトラメチルオルトシリケート(TMOS)、テトラエチルオルトシリケート(TEOS)、ケイ酸、アルカリ又はアンモニウムシリケート、又はシリコンテトラハライドを挙げることができる。この方法は、米国特許第8529787号明細書で開示した方法と類似しており、TMOSは、アルカリ触媒を含む母液に連続的に加えられる(類似性は、シリカ生成化合物を水溶液と混合してコロイダルシリカ粒子を製造すること)。

10

【0023】

この方法は、分散体を処理して、化学種が中に組み込まれたコロイダルシリカ粒子を含む化学機械研磨組成物を得ることを含むことができる。処理は、例えば、水で分散体を希釈すること、及び/又は分散体を蒸留してコロイダルシリカ粒子の成長の間に得られたメタノール又はエタノール副生成物を除去することを含むことができる。処理は、代替的に及び/又は付加的に、所望の値にpHを調整すること、及び/又は他の化学要素、例えば、酸化剤、促進剤、触媒、緩衝剤、キレート剤、腐食防止剤、皮膜形成剤、界面活性剤、研磨均一性添加剤、殺生物剤などを加えることを含むことができる。処理は、化学種がコロイダルシリカ粒子中に残存することが望ましいため、コロイダルシリカ粒子から化学種を焼き切る(又は、そうでなければ除去する)高温焼工程を含まない。

20

【0024】

水溶液中に溶解する化学種は、上で説明した任意の1つ又は複数の種を含むことができるが、アミノシラン化合物を含むことが最も好ましい。十分な量が(必ずしも必要ではないが、好ましくは、粒子中に10wt%未満の組み込まれた化学種を含む粒子を有する)コロイダルシリカ粒子中に組み込まれるように、化学種を、実質的に任意の適切な量で溶液に加えることができる。水溶液は、任意選択で、例えば、エーテルアミン、エチレンアミン、テトラアルキルアミン、及び/又はアルコールアミンを含むアルカリ触媒をさらに含むことができる。適切なアルカリ触媒としては、有機塩基の触媒、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、アンモニア、尿素、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド(TMAH)、テトラメチルグアニジン、テトラエチルアンモニウムヒドロキッド、アミノプロピルモルフォリン、ヘキシルオキシプロピルアミン、エチルオキシプロピルアミン(EOPA)、Jeffamine HK-511、又はそれらの組み合わせなどを挙げることができる。特定の実施形態では、アルカリ触媒は、好ましくは1~6個の炭素原子を有することができる。アルカリ触媒は、代替的に及び/又は付加的に、水酸化カリウム(KOH)を含むことができる。水溶液のpHが、一般的に約7~約14の範囲、好ましくは約9~約12の範囲であるように、加えられるアルカリ触媒の量を選択することができる。

30

40

【0025】

溶液は、任意選択で、コロイダルシリカの成長のための核形成部位として作用することが意図されるコロイダルシリカ粒子をさらに含むことができる。そのような実施形態では、最終的なコロイダルシリカは、コアシェル構造(又は多層構造)を有すると考えることができる。コアシェル構造において、コア(内層)は、最初に溶液に加えられていたコロイダルシリカ粒子を含み、シェル(外層)は、コア上に成長するシリカを含み、内部に化学種(例えば、アミノシランなど)を含む。コアシェル構造を有する粒子では、シェルは、実質的に任意の適切な厚さ、例えば、1nm超(例えば、2nm超、3nm超、又は5nm超)の厚さを有することができる。内部の化学種(例えば、アミノシラン)は、実質

50

的に粒子全体にわたって分布することができるため、開示された実施形態は、コアシェル構造を有するコロイダルシリカ粒子に限定されないことが理解される。

【0026】

第2の実施形態では、内部に化学種を有するコロイダルシリカ研磨剤粒子を、例えば、(i)高pHケイ酸塩溶液(例えば、ケイ酸ナトリウム又はケイ酸カリウム溶液)を提供すること、(ii)(例えば、溶液に酸を加えることにより、又はイオン交換カラムに溶液を通すことにより)ケイ酸塩溶液を処理してケイ酸アニオンをプロトン化して、次々と反応容器中にコロイダルシリカ粒子の析出及び成長をもたらすケイ酸を形成すること、及び(iii)化学種を反応容器へ加えて、それが成長しているコロイダルシリカ粒子中に組み込まれることにより、製造することができる。ケイ酸塩溶液は、好ましくは、約11~約13の範囲のpHを有する。ケイ酸塩溶液は、イオン交換カラムを通過し、反応容器中に入ることができ、それは約2~約5の範囲の値にpHを低下させるのに役立つ。十分な量が(必ずしも必要ではないが、好ましくは粒子中に10wt%未満の組み込まれた化学種を含む粒子を有する)コロイダルシリカ粒子中に組み込まれるように、化学種を、実質的に任意の適切な量で(及び実質的に任意の適切な速度で)反応容器に加えることができる。

10

【0027】

第3の実施形態では、コロイダルシリカ研磨剤粒子は、例えば、従来のコロイダルシリカ粒子を化学種で処理(例えば、表面処理)し、次いで、追加のシリカを処理されたコロイダルシリカ上(即ち、化学種の上)に成長させることにより、製造することができる。例えば、(米国特許第7994057号明細書及び第8252687号明細書に教示されているように、)窒素含有化合物、例えば、4級アミン化合物、又はアミノシラン化合物などを、コロイダルシリカ含有分散体に加えることができる。窒素化合物を、コロイダルシリカ粒子と関連(例えば、化学的に結合又は静電的に会合)させることを可能にするのに十分な時間の後、シリカ生成化合物、例えば、TMOS、TEOS、ケイ酸、アルカリ若しくはアンモニウムケイ酸塩、又はシリカテトラハライドを分散体に加えることができる。分散体を、任意選択で、(例えば、45に)加熱してコロイダルシリカ粒子の更なる成長を加速させて、化学種(表面処理剤)を粒子中に組み込むことができる。そのようなコロイダルシリカ粒子は、処理されたコロイダルシリカを含む第1の内層と、内層上に堆積されたシリカの第2の外層との少なくとも2層を有し、それによって粒子に化学種を

20

30

【0028】

正に帯電したコロイダルシリカ研磨剤粒子は、代替的に、正に帯電した化学種を研磨剤粒子に組み込み、次いで、同じ又は異なる化学種を(表面処理により)粒子表面にさらに結合することにより得ることができる。そのような研磨剤粒子は、化学種が、コロイダルシリカ粒子の成長中に、粒子の少なくとも一部に組み込まれるように、(例えば、上述の方法のいずれかを使用して)化学種を含有する溶液中でコロイダルシリカ粒子を最初に成長させ、次いで、その後、粒子を表面処理することにより、製造することができる。例えば、1つの実施形態では、コロイダルシリカ研磨剤粒子は、1~6個の炭素原子を有する窒素含有アルカリ触媒(例えば、前述のエチレンジアミン、TMAH、又はEOPAなど)を含む化学種を内部に含むことができる。次いで、研磨剤粒子を、例えば、アミノシラン化合物を用いてさらに表面処理することができる。そのようなコロイダルシリカ研磨剤粒子は、有利には、アミノシランの非常に低いレベルの表面処理を使用して(及びそれによって表面上の僅かな割合のシラノール及び/又はシロキサン基を電位的に覆って)高い電荷レベルを達成することができる。

40

【0029】

コロイダルシリカ研磨剤粒子が1~6個の炭素原子を有する窒素含有アルカリ触媒を内部に含み、アミノシラン化合物でさらに表面処理されている実施形態では、コロイダルシリカ研磨剤粒子は、低レベル、例えば、窒素1g当たり0.20mmol未満の化学種を内部に含むことができる。そのような実施形態では、表面処理前の粒子のゼータ電位は、

50

pH 4で15 mV未満（例えば、13 mV未満又は10 mV未満）であることができる。同様に、コロイダルシリカ研磨剤粒子は、表面に結合した低レベルのアミノシラン化合物、例えば、(nm²当たり4.5 SiOHとシリカのBET表面積とを仮定すると)表面上のシラノール基の4%未満（例えば、3%未満、又は2%以下）を含むことができる。

【0030】

内部に化学種を有するコロイダルシリカ粒子を製造するための上記の方法論は、コロイダルシリカ粒子が液体キャリア中に懸濁されている分散体をもたらすことが理解される。本明細書で説明される化学機械研磨組成物を製造する際に、分散体を所定のコロイダルシリカ粒子の濃度に希釈することができる。さらに、必要に応じて、（希釈前又は希釈後に）他の化合物を分散体に加えることができる。そのような化合物は、本明細書に開示される実質的に任意の化合物を含むことができる。

10

【0031】

コロイダルシリカ粒子は、実質的に任意の適切な凝集度を有することがある。例えば、コロイダルシリカ研磨剤は、主に一次粒子を含む点で実質的に非凝集であることがある。代替的に、コロイダルシリカ研磨剤は、部分的に凝集することがある。部分的に凝集するとは、コロイダルシリカ研磨剤粒子の50%以上が、2つ以上の凝集した一次粒子を含む、又はコロイダルシリカ粒子の30%以上（又は45%以上）が、3つ以上の凝集した一次粒子を含むことを意味することがある。そのような部分的に凝集したコロイダルシリカ研磨剤は、例えば米国特許第5230833号明細書に記載されているように、例えば、一次粒子を溶液中で最初に成長させるマルチステッププロセスを用いて調製することができる。次いで、例えば、米国特許第8529787号明細書に記載されているように、溶液のpHを、凝集（又は部分的な凝集）を促進するために所定期間、酸性値に調整することができる。任意選択の仕上げの工程は、凝集体（及び任意の残りの一次粒子）の更なる成長を可能にすることができる。

20

【0032】

コロイダルシリカ研磨剤粒子は、20%以上のコロイダルシリカ研磨剤粒子が、3つ未満の一次粒子を含み（すなわち、非凝集の一次粒子又はちょうど2つの一次粒子を有する凝集粒子、単量体及び二量体とも呼ばれる）、及び50%以上のコロイダルシリカ研磨剤粒子が3つ以上の凝集した一次粒子を含む凝集分布をさらに有することができる。

【0033】

図は、CMP組成物の、上で説明した凝集体分布を有する例示のコロイダルシリカ粒子の透過型電子顕微鏡写真（TEM）を示す。例示のTEMは、1～6個の一次粒子を有するコロイダルシリカ粒子を示す。合計16個の粒子がカウントされた。その内の3つは、単一の一次粒子から構成され、その内の2つは2つの凝集した一次粒子から構成され、その内の5つは3つの凝集した一次粒子から構成され、その内の2つは4つの凝集した一次粒子から構成され、その内の3つは5つの凝集した一次粒子から構成され、及びその内の1つは6つの凝集した一次粒子から構成されていた。示された画像はまた、右上に大きな粒子（20で示されている）と思われるものを含んでおり、この形状が、単一の凝集体であるのか、又は互いに極めて近接して位置する複数の凝集体であるのかが、画像からは明らかでなかったためにカウントされなかった。任意の1つの画像中において、粒子数が比較的少ない場合、凝集体分布の統計的に有意な測定値を得るためには、多くのTEM画像を評価することが一般的に必要であることが理解される。

30

40

【0034】

本明細書に記載されるような凝集体分布を有するコロイダルシリカ研磨剤粒子は、例えば、米国特許第5230833号明細書、及び第8529787号明細書に関連して上で説明したように、成長させることができる。代替的に、（上で規定されたように）凝集分布を有するコロイダルシリカ研磨剤粒子を、一次粒子を部分的に凝集したコロイダルシリカに、又は凝集したコロイダルシリカに加えて、調製することができる。例えば、一次コロイダルシリカ粒子を、部分的に凝集したコロイダルシリカ粒子を有する分散体に加えることができ、分散体中においてコロイダルシリカ研磨剤粒子の50%以上は、3つ以上の

50

凝集した一次粒子を含み、このためコロイダルシリカ研磨剤粒子の5%以上が一次粒子である。そのような実施形態では、一次コロイダルシリカ粒子は、約15~約35nmの範囲の平均粒子サイズを有することがあるが、凝集コロイダルシリカ粒子は、約40~約60nmの範囲の平均粒子サイズを有することがある。さらに、研磨組成物は、約1~約4wt%の凝集コロイダルシリカ粒子、及び約0.05~0.5wt%の凝集していない一次コロイダルシリカ粒子を含むことができる。

【0035】

分散体中に懸濁させた粒子の粒子サイズは、様々な手段を用いて、業界で規定することができる。本明細書に開示された実施形態では、粒子サイズは、Malvern Instruments（登録商標）から入手可能なZetasizer（登録商標）による測定で規定される。研磨剤粒子は、特定のCMPプロセスに適した、実質的に任意の粒子サイズを有することができる。研磨剤粒子は、約10nm以上（例えば、約20nm以上、約30nm以上、又は約40nm以上）の平均粒子サイズを有することが好ましい。研磨剤粒子はまた、約100nm以下（例えば、約80nm以下、約70nm以下、又は約60nm以下）の平均粒子サイズを有することが好ましい。したがって、研磨剤粒子は、約10nm~約100nm（例えば、約20nm~約80nm、又は約30~約70、又は約40から約60）の範囲の平均粒子サイズを有することができる。

10

【0036】

コロイダルシリカ研磨剤粒子は、実質的に任意の適切な一次粒子サイズをさらに有することができる。特定の実施形態では、一次粒子サイズは約15nm~約35nm（例えば、約20nm~約30nm）の範囲であることができる。さらに、（コロイダルシリカが狭い一次粒子サイズ分布を有するように、）一次粒子全てがほぼ同じ大きさを有することは、有利であることがある。例えば、一次粒子の90%超（例えば、95%超、98%超、又は99%超）は、約15nm~約35nm（例えば、約20nm~約30nm）の範囲の一次粒子サイズを有することができる。さらに、一次粒子サイズの標準偏差が約5nm未満であることができる。

20

【0037】

研磨組成物は実質的に任意の適切な量のコロイダルシリカ粒子を含むことができるが、しかしながら、一般に使用場所での量はCMP操作のコストを減らすように低いことが望ましい。バルクタングステンの除去のために使用される研磨組成物は、約0.1wt%以上（例えば、約0.2wt%以上、約0.3wt%以上、又は約0.4wt%以上）のコロイダルシリカ研磨剤粒子を含むことができる。使用場所での研磨組成物は、約3wt%以下（例えば、約2wt%以下、約1.5wt%以下、又は約1wt%以下）のコロイダルシリカ研磨剤粒子を含むことができる。好ましくは、バルクタングステンの除去のために使用されるそのような研磨組成物中のコロイダルシリカ粒子の量は、約0.1~約3wt%、より好ましくは、約0.2~約2wt%（例えば、約0.2~約1wt%）の範囲である。

30

【0038】

タングステンのパフ研磨操作のために使用される研磨組成物は、約0.3wt%以上（例えば、約0.5wt%以上、約0.8wt%以上、又は約1wt%以上）のコロイダルシリカ研磨剤粒子を含むことができる。使用場所での研磨組成物は、約5wt%以下（例えば、約4wt%以下、約3.5wt%以下、又は約3wt%以下）のコロイダルシリカ研磨剤粒子を含むことができる。好ましくは、タングステンのパフ研磨のために使用されるそのような研磨組成物中のコロイダルシリカ粒子の量は、約0.3~約5wt%、より好ましくは、約0.8~約4wt%（例えば、約1~約4wt%）の範囲である。

40

【0039】

本発明の研磨組成物は、有利には、使用前に適切な量の水で希釈されることを意図している濃縮物として提供されることがある。そのような実施形態では、濃縮物は、5wt%超（例えば、約8wt%超、約10wt%超、又は約12wt%超）のコロイダルシリカを含むことができる。濃縮物はまた、約25wt%未満（例えば、約22wt%未満、約

50

20wt%未満、又は約18wt%未満)のコロイダルシリカを含むことができる。濃縮物は、好ましくは約5~約25wt%(例えば、約8~約22wt%、約10~約20wt%、又は約12~約18wt%)のコロイダルシリカを含む。研磨組成物中の他の添加剤のレベルに応じて、濃縮物は、任意選択で、約5~約20wt%(例えば、約8~約15wt%)のコロイダルシリカを含むことができる。

【0040】

液体キャリアは、研磨剤及び任意選択的な化学添加物を、研磨される(例えば、平坦化される)べき適切な基材表面へ適用するのを容易にするために使用される。液体キャリアは、低級アルコール(例えば、メタノール、エタノールなど)、エーテル(例えば、ジオキサン、テトラヒドロフランなど)、水、及びこれらの混合物を含む任意の適切なキャリア(例えば、溶媒)であることができる。液体キャリアは、好ましくは、水を含み、水から本質的に成り、又は水から成り、より好ましくは、脱イオン水を含み、脱イオン水から本質的に成り、又は脱イオン水から成る。

10

【0041】

コロイダルシリカ研磨剤粒子は、任意選択で、研磨組成物中に永久正電荷を有することができる。コロイダルシリカ粒子のような分散された粒子上の電荷は、当技術分野で一般にゼータ電位(又は界面動電電位)と呼ばれる。粒子のゼータ電位は、粒子を取り囲むイオンの電荷と、研磨組成物(例えば、液体のキャリア、及びそこに溶解される任意の他の成分)のバルク溶液の電荷との間の電位差を指す。ゼータ電位は、一般的に、水系媒体のpHに依存する。所定の研磨組成物では、粒子の等電点はゼータ電位がゼロであるpHとして規定される。等電点から離れてpHが増加又は減少するに従い、表面電荷(及び、したがって、ゼータ電位)が対応して(負又は正のゼータ電位値に)減少し、又は増加する。研磨組成物のような分散体のゼータ電位は、Dispersion Technologies, Inc. (Bedford Hills, NY)社から入手可能なModel DT-1202音響及び電気音響分光計を使用して得ることができる。

20

【0042】

研磨組成物中のコロイダルシリカ粒子は、好ましくは、約6mV以上(例えば、約8mV以上、約10mV以上、約13mV以上、約15mV以上、又は約20mV以上)の永久正電荷を有する。研磨組成物中のコロイダルシリカ粒子は、約50mV以下(例えば、約45mV以下、約40mV以下、又は約35mV以下)の永久正電荷を有することができる。好ましくは、コロイダルシリカ粒子は、約6mV~約50mV(例えば、約10mV~約45mV、約15mV~約40mV、又は約20mV~約40mV)の範囲の永久正電荷を有する。

30

【0043】

永久正電荷とは、シリカ粒子上の正電荷が、例えば、フラッシング、希釈、濾過などによっても、容易に逆にできないことを意味する。永久正電荷は、粒子中に正に帯電した種を組み込むことの結果であることがある。永久正電荷は、粒子と正に帯電した種との間の共有結合性相互作用からさらに生じ、可逆的正電荷とは対照的に、例えば、粒子と正に帯電した種との間の静電相互作用の結果であることがある。

【0044】

それにもかかわらず、本明細書で使用される場合、6mV以上の永久正電荷とは、コロイダルシリカ粒子のゼータ電位が、以下の3段階の濾過試験後に、6mVより高いままであることを意味する。大量の研磨組成物(例えば、200ml)が、(例えば、100000ダルトンの分子量(MW)カットオフと6.3nmの細孔径を有する)Millipore Ultracell再生セルロース限外濾過ディスクを通して濾過される。残りの分散体(限外濾過ディスクに保持されている約65mlの分散体)は回収され、pH調整された脱イオン水で補充される。脱イオン水は、適切な無機酸、例えば硝酸を使用して研磨組成物の元のpHにpH調整される。この手順を、合計3回の濾過サイクルで繰り返す。次いで、三重に濾過され、補充された研磨組成物のゼータ電位を測定し、元の研磨組成物のゼータ電位と比較する。例(実施例7)として、この3段階の濾過試験を、さらに

40

50

以下に示す。

【0045】

理論に拘束されることを望まないが、限外濾過ディスクによって保持された分散体（保持分散体）はシリカ粒子、及び粒子中に存在することができる、又は粒子の表面と関連する（例えば、粒子表面と結合する、粒子表面に付着する、粒子表面と静電的相互作用する、又は、粒子表面に接触する）ことができる任意の化学成分（例えば、正に帯電した種）を含むと考えられる。液体キャリア及びその中に溶解する化学成分の少なくとも一部が限外濾過ディスクを通過する。保持された分散体を元の容積まで補充することは、粒子表面と関連する化学成分が新しい平衡に向かうことができるように、元の研磨組成物中の平衡を崩すと考えられる。粒子中に存在する、又は粒子表面と強く関連している（例えば、共有結合した）成分は粒子と共に残留し、その正のゼータ電位にいかなる変化があったとしても、ほとんど変化がない。対照的に、粒子表面とのより弱い関連（例えば、静電相互作用）を有する成分の一部は、系がそれにより新たな均衡に向かう傾向があり、結果として正のゼータ電位が低下するため、溶液に戻ることもある。合計3回の限外濾過と補充のサイクルに関するこのプロセスとを繰り返すと、上で説明した効果を増幅すると考えられる。

10

【0046】

なお、上記の3段階濾過試験後（濾過試験から生じたイオン強度の差を補正した後）に、元の研磨組成物中のコロイダルシリカ粒子のゼータ電位と、研磨組成物中のコロイダルシリカ粒子のゼータ電位との間に、ほとんど差がないことが好ましい。例えば、元の研磨組成物中のコロイダルシリカ粒子のゼータ電位が、3段階濾過試験後のコロイダルシリカ粒子のゼータ電位よりも、約10 mV未満大きい（例えば、約7 mV未満大きい、約5 mV未満大きい、又は約2 mV未満大きい）ことが好ましい。別の言い方をすれば、3段階濾過試験後のコロイダルシリカ粒子のゼータ電位が、元の研磨組成物中のコロイダルシリカ粒子のゼータ電位よりも、10 mV未満（又は7 mV未満、又は5 mV未満、又は2 mV未満）小さいことが好ましい。例えば、元の研磨組成物中のコロイダルシリカ粒子のゼータ電位が30 mVである実施形態において、3段階の濾過試験後のコロイダルシリカ粒子のゼータ電位は、好ましくは20 mV超（又は23 mV超、又は25 mV超、又は28 mV超）である。

20

【0047】

研磨組成物は、約7未満、例えば、約1.5～約7の範囲のpHを有する酸性であることができる。バルクタングステンの除去のために使用される研磨組成物は、約1以上（例えば、約1.5以上、又は約2以上）のpHを有することができる。好ましくは、そのような研磨組成物は、約6以下（例えば、約5以下、又は約4以下）のpHを有する。より好ましくは、そのような研磨組成物は、約1～約6（例えば、約1.5～約5、約2～約4、又は約2～約3.5）の範囲のpHを有することができる。タングステンのパフ研磨操作のために使用される研磨組成物は約2以上（例えば、約2.5以上、又は約3以上）のpHを有することができる。好ましくは、そのような組成物は約6以下（例えば、約5以下、又は約4.5以下）のpHを有することができる。より好ましくは、そのような研磨組成物は約2～約6（例えば、約2.5～約5、又は約3～約4.5）の範囲のpHを有する。

30

40

【0048】

研磨組成物のpHは、任意の適切な手段によって達成及び/又は維持することができる。研磨組成物は、実質的に任意の適切なpH調整剤又は緩衝系を含むことができる。例えば、適切なpH調整剤としては、硝酸、硫酸、リン酸、フタル酸、クエン酸、アジピン酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、水酸化アンモニウムなどを挙げることができ、一方、適切な緩衝剤としては、リン酸塩、硫酸塩、酢酸塩、マロン酸塩、シュウ酸塩、ホウ酸塩、アンモニウム塩などを挙げることができる。

【0049】

研磨組成物の任意選択の実施形態は、鉄含有促進剤をさらに含むことができる。本明細

50

書で使用される場合、鉄含有促進剤は、タングステンCMP操作中にタングステンの除去速度を増加させる鉄含有化学化合物である。例えば、鉄含有促進剤は、米国特許第5958288号明細書及び第5980775号明細書で開示されたように、可溶性鉄含有触媒を含むことができる。そのような鉄含有触媒は、液体キャリアに可溶であることができ、例えば、第2鉄(鉄III)又は第1鉄(鉄II)化合物、例えば、硝酸鉄、硫酸鉄、フッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物、並びに、過塩素酸塩、過臭素酸塩、及び過ヨウ素酸塩を含むハロゲン化鉄、及び、有機鉄化合物、例えば、酢酸鉄、アセチルアセトン塩、クエン酸塩、グルコン酸塩、マロン酸塩、シュウ酸塩、フタル酸塩、コハク酸塩、及びそれらの混合物を含む。

【0050】

鉄含有促進剤としてはまた、米国特許第7029508号明細書及び第7077880号明細書で開示されたように、コロイダルシリカ粒子の表面に関連する(例えば、被覆される又は結合される)鉄含有活性剤(例えば、フリーラジカル生成化合物)又は鉄含有触媒を挙げることができる。例えば、鉄含有促進剤は、コロイダルシリカ粒子の表面上のシラノール基と結合することができる。1つの実施形態において、鉄含有促進剤としては、ホウ素含有安定剤及び鉄含有触媒を挙げることができる。そのような実施形態において、安定剤及び触媒は、コロイダルシリカ粒子上の実質的に任意の割合の利用可能な表面部位を、例えば、1%超、50%超、又は80%超の利用可能な表面部位を占有することができる。

【0051】

研磨組成物中の鉄含有促進剤の量は、存在する場合、使用される酸化剤(任意選択の酸化剤は以下でより詳細に開示される)及び促進剤の化学形態に応じて変えることができる。好ましい酸化剤の過酸化水素(又はその類縁体)を使用して、かつ、可溶性鉄含有触媒(例えば、硝酸第2鉄)を使用する場合、触媒は、組成物の全体質量に対して約0.1~約3000ppmのFeの範囲を提供するのに十分な量で、組成物中に存在することができる。研磨組成物は、約1ppm以上(例えば、約5ppm以上、約10ppm以上、又は約20ppm以上)のFeを含むことが好ましい。研磨組成物は、約500ppm以下(例えば、約200ppm以下、約100ppm以下、又は約50ppm以下)のFeを含むことが好ましい。したがって、研磨組成物は、約1~約500ppm(例えば、約3~約200ppm、約5~約100ppm、又は約10~約50ppm)のFeの範囲を含むことができる。

【0052】

鉄含有促進剤を含む研磨組成物の実施形態は、安定剤をさらに含むことができる。そのような安定剤なしでは、鉄含有促進剤及び酸化剤は、存在する場合、時間と共に急激に酸化剤を劣化させる形で反応することがある。安定剤の追加は鉄含有促進剤の有効性を低減する傾向があり、研磨組成物に加えられる安定剤の種類及び量の選択はCMP性能に大きな影響を与えることがある。安定剤の追加は、存在する場合、安定剤/促進剤の複合体の形成をもたらす、促進剤が酸化剤と反応することを防ぎ、同時に、促進剤が十分な活性を維持することを可能としてタングステンの研磨速度を促進する。

【0053】

有用な安定剤としては、リン酸、有機酸、ホスホネート化合物、ニトリル類、及び、金属と結合して過酸化水素の分解に対するその反応性を減らす他の配位子、並びにそれらの混合物が挙げられる。酸性の安定剤は、それらの共役形態で使用することができ、例えば、カルボン酸塩をカルボン酸の代わりに使用することができる。本明細書で使用される場合、有用な安定剤を説明するための「酸性」という用語はまた、酸性の安定剤の共役塩基を意味する。例えば、「アジピン酸」という用語は、アジピン酸及びその共益塩基を意味する。安定剤は、単独で又は組み合わせで使用することができ、過酸化水素のような酸化剤が分解する速度で大きく減少する。

【0054】

好ましい安定剤としては、リン酸、酢酸、フタル酸、クエン酸、アジピン酸、シュウ酸

10

20

30

40

50

、マロン酸、アスパラギン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、グルタコン酸、ムコン酸、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)、プロピレンジアミンテトラ酢酸(PDTA)、及びそれらの混合物が挙げられる。好ましい安定剤を、鉄含有促進剤あたり約1当量～約3wt%以上(例えば、約3～約10当量)の範囲の量で、本発明の組成物に加えることができる。本明細書で使用される場合、「鉄含有促進剤あたり～当量」という用語は、組成物中の鉄イオンあたり1分子の安定剤を意味する。例えば、鉄含有促進剤あたり2等量とは、各触媒イオンあたり2分子の安定剤を意味する。

【0055】

研磨組成物は、任意選択で、酸化剤をさらに含むことができる。酸化剤を、スラリー製造プロセス中又はCMP操作の直前に(例えば、半導体製造設備に設置されたタンク中で)研磨組成物に加えることができる。好ましい酸化剤は無機又は有機の過化合物(per compounds)を含む。本明細書で使用される場合、過化合物は、少なくとも1つのペルオキシ基(-O-O-)を含有する化合物か又はその最も高い酸化状態における元素を含有する化合物である。少なくとも1つのペルオキシ基を含有する化合物の例としては、限定されないが、過酸化水素並びにその付加物、例えば、尿素過酸化水素及び過炭酸塩、有機過酸化物、例えば、過酸化ベンゾイル、過酢酸、及びジ-t-過酸化ブチル、モノ過硫酸塩(SO_5^-)、ジ過硫酸塩($S_2O_8^{2-}$)、及び過酸化ナトリウムが挙げられる。その最も高い酸化状態における元素を含有する化合物の例としては、限定されないが、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が挙げられる。最も好ましい酸化剤は過酸化水素である。

10

20

【0056】

酸化剤は、例えば、約0.1～約10wt%の範囲の量で研磨組成物中に存在することができる。過酸化水素酸化剤及び可溶性鉄含有促進剤を使用する好ましい実施形態において、酸化剤は、約0.1～約6wt%(例えば、約0.2～約5wt%、約0.3～約4wt%、又は約0.5～約3wt%)の範囲の量で研磨組成物中に存在することができる。

【0057】

研磨組成物は、任意選択で、タングステンのエッチングを防止する化合物をさらに含むことができる。適切な防止化合物は、固体タングステンの可溶性タングステン化合物への変換を防止し、同時にCMP操作を通じて固体タングステンの効果的な除去を可能とする。タングステンのエッチングの有用な防止剤である化合物の分類は、窒素含有官能基、例えば、窒素含有ヘテロ環、アルキルアンモニウムイオン、アミノアルキル、及びアミノ酸を有する化合物を含む。有用なアミノアルキル腐食防止剤としては、例えば、ヘキシルアミン、テトラメチル-p-フェニレンジアミン、オクチルアミン、ジエチレントリアミン、ジブチルベンジルアミン、アミノプロピルシラノール、アミノプロピルシロキサン、ドデシルアミン、それらの混合物、並びに合成及び天然アミノ酸、例えば、リジン、チロシン、グルタミン、グルタミン酸、システイン、及びグリシン(アミノ酢酸)が挙げられる。

30

【0058】

防止化合物は、代替的に及び/又は追加的に、液体キャリア中の溶液中にアミノ化合物を含むことができる。1つのアミン化合物(又は複数のアミン化合物)としては、1級アミン、2級アミン、3級アミン、又は4級アミンを挙げることができる。アミン化合物としては、モノアミン、ジアミン、トリアミン、テトラミン、又は多くの繰り返しアミン基(例えば、4個以上のアミン基)を有するアミン系ポリマーをさらに挙げることができる。

40

【0059】

研磨組成物の幾つかの実施形態において、アミン化合物は、長鎖アルキル基を含むことができる。長鎖アルキル基とは、アミン化合物が、10個以上の炭素原子(例えば、12個以上の炭素原子、又は14個以上の炭素原子)を有するアルキル基を含むことを意味す

50

る。そのようなアミン化合物としては、例えば、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、オレイルアミン、N-メチルジオクチルアミン、N-メチルオクタデシルアミン、酸化コカミドプロピルアミン、塩化ベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ココアルキルメチル[ポリオキシエチレン(15)]アンモニウム、塩化オクタデシルメチル[ポリオキシエチレン(15)]アンモニウム、臭化セチルトリメチルアンモニウムなどを挙げるができる。

【0060】

研磨組成物の幾つかの実施形態において、アミン化合物はポリカチオン性アミンを含むことができる。ポリカチオン性アミン(その用語が本明細書で使用される場合)は、複数(2個以上)のアミン基を有するアミン化合物であり、アミン基のそれぞれはカチオン性である(すなわち、正電荷を有する)。したがって、ポリカチオン性アミンはポリ4級アミンを含むことができる。ポリ4級アミンとは、アミン化合物が2~4個の4級アンモニウム基を含み、ポリ4級アミンは、ジ4級アミン、トリ4級アミン、又はテトラ4級アミン化合物であることを意味する。ジ4級アミン化合物としては、例えば、N-N'-メチレンビス(ジメチルテトラデシル臭化アンモニウム)、1,1,4,4-テトラブチルピペラジンジプロミド、N,N,N',N',N'-ペンタメチル-N-タロウ-1,3-プロパン-ジアンモニウムジクロリド、N,N'-ヘキサメチレンビス(水酸化トリブチルアンモニウム)、臭化デカメトニウム、ジドデシル-テトラメチル-1,4-ブタンジアミニウムジヨーゾド、1,5-ジメチル-1,5-ジアゾニアビシクロ(3.2.2)ノナンジプロミドなどを挙げるができる。トリ4級アミン化合物としては、例えば、N(1),N(6)-ジドデシル-N(1),N(1),N(6),N(6)-テトラメチル-1,6-ヘキサジアミニウムジヨーゾドを挙げるができる。テトラ4級アミンとしては、例えば、メタンテトライルテトラキス(テトラメチル臭化アンモニウム)を挙げるができる。ポリ4級アミン化合物は、長鎖アルキル基(例えば、10個以上の炭素原子を有する)をさらに含むことができる。例えば、長鎖アルキル基を有するポリ4級アミン化合物としては、N,N'-メチレンビス(ジメチルテトラデシル臭化アンモニウム)、N,N,N',N',N'-ペンタメチル-N-タロウ-1,3-プロパン-ジアンモニウムジクロリド、ジドデシル-テトラメチル-1,4-ブタンジアミニウムジヨーゾド、及びN(1),N(6)-ジドデシル-N(1),N(1),N(6),N(6)-テトラメチル-1,6-ヘキサジアミニウムジヨーゾドを挙げるができる。

【0061】

ポリカチオン性アミンはまた、アミン基のそれぞれがプロトン化されたという点でカチオン性であることができる(したがって、正の電荷を有する)。例えば、テトラメチル-p-フェニレンジアミンのようなジカチオン性アミンは、アミン化合物のpKa未満の研磨組成物のpH値で、プロトン化されることができる(したがって正に帯電した)2個の3級アミン基を含む。

【0062】

研磨組成物のいくつかの実施形態において、アミン化合物はアミン系ポリマーを含むことができる。そのようなポリマーは4個以上のアミン基を含む。アミン系ポリマーとしては、例えば、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、並びに、以下のアミン含有官能基、メタクリロイルオキシ-エチルトリメチルアンモニウムメチルスルフェート、ジアリールジメチルアンモニウムクロリド、及びメタクリルアミド-プロピルトリメチルアンモニウムクロリドを含むポリマーを挙げるができる。

【0063】

研磨組成物は、任意の適切な濃度の防止化合物を含むことができる。一般に、濃度は適切なエッチ防止を提供するのに十分高いが、化合物が可溶であり、タングステンの研磨速度を許容レベル未満に下げないのに十分低いことが望ましい。可溶とは、化合物が液体キャリア中で完全に溶解するか又はそれが液体キャリア中でミセルを形成するか若しくはミセルの中に担持されることを意味する。多くの様々な因子、例えば、それらの可溶性、そ

10

20

30

40

50

の中のアミン基の数、アルキル基の長さ、エッチ速度防止と研磨速度防止との間の関係性、使用される酸化剤、酸化剤の濃度などに応じて防止化合物の濃度を変えることが必要であることがある。幾つかの望ましい実施形態において、研磨組成物中のアミン化合物の濃度は、約 $0.1 \mu\text{M}$ ~ 約 10mM (すなわち、約 10^{-7} ~ 約 10^{-2} モル) の範囲であることができる。例えば、高い分子量を有するアミン系ポリマーを利用する実施形態において、濃度はその範囲の下端 (例えば、約 10^{-7} ~ 約 10^{-4} モル) であることができる。比較的単純なアミン化合物 (少ないアミン基及び低い分子量を有する) を利用する他の実施形態において、濃度はその範囲の上端 (例えば、約 10^{-5} ~ 約 10^{-2} モル) であることができる。

【0064】

幾つかの化学機械研磨の用途 (シャロートレンチ用途) において、タングステン及び酸化ケイ素を、窒化ケイ素 (SiN) のようなケイ素窒素材料と組み合わせて研磨することができる。特定の用途において、ケイ素窒素材料及びケイ素窒素材料の両方に対する高い研磨速度を達成することが望ましいことがある (例えば、TEOS : SiN 研磨速度選択性が約 15 未満 : 1 であり、TEOS 及び SiN 研磨速度がタングステン研磨速度より大きい)。したがって、化学機械研磨組成物は、任意選択で、ケイ素窒素研磨促進剤をさらに含むことができる。ケイ素窒素研磨促進剤としては、例えば、実質的に任意の適切なポリ酸、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、酒石酸、スルホコハク酸、及び / 又はフタル酸を挙げることができる。そのようなポリカルボン酸を、一般的に、それらの共役形態で使用することができて、例えば、カルボン酸塩をカルボン酸の代わりに使用することが理解される。「酸」という用語はまた、有用なケイ素窒素促進剤を説明するために本明細書で使用される場合、その酸の1つ又は複数の共役塩基を意味する。

【0065】

適切なポリホスホン酸としては、例えば、メチレンホスホン酸化合物及びジホスホン酸化合物、例えば、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、アミノトリ (メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ (メチレンホスホン酸)、及びビス (ヘキサメチレントリアミンペンタ (メチレンホスホン酸)) を挙げることができる。そのようなポリホスホン酸は、一般的に、それらの共役形態で使用することができて、例えば、(上でカルボン酸に関して説明したように) ホスホン酸塩をホスホン酸の代わりに使用することが理解される。上で説明したポリホスホン酸化合物の適切な例は、Dequest (登録商標) 商標名 (Italmatch Chemicals, Genova, Italy) の下で販売される。

【0066】

化学機械研磨組成物は、任意選択で、研磨速度のウエ八面内均一性 (例えば、ウエ八の端部から中心部の研磨速度の比又は差) を改善するために均一性添加剤をさらに含むことができる。均一性添加剤としては、例えば、ポリエーテル、例えば、ポリエチレングリコール及びポリエーテルアミン、ポリアルコール、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、及びポリビニルアルコール、並びに / 又はアミン含有化合物、例えば、アミノフェノール、ヒドロキシピリジン、及びセチルトリメチルアンモニウムブロミドを挙げることができる。

【0067】

開示した研磨組成物の幾つかの実施形態は、研磨組成物の電気伝導度が低い場合、より高い二酸化ケイ素 (TEOS) 研磨速度を得ることが観測された。そのような実施形態は、有利には、タングステンパフ研磨用途のために利用することができる。したがって、例示の研磨組成物は、有利には、 $2000 \mu\text{S}/\text{cm}$ 未満 (例えば、 $1500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 未満、 $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ 未満、 $800 \mu\text{S}/\text{cm}$ 未満、 $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 未満、 $400 \mu\text{S}/\text{cm}$ 未満、又は $300 \mu\text{S}/\text{cm}$ 未満) の電気伝導度を有することができる。

【0068】

研磨組成物は、任意選択で、殺生物剤をさらに含むことができる。殺生物剤は、任意の

10

20

30

40

50

適切な殺生物剤、例えば、イソチアゾリノン殺生物剤であることができる。研磨組成物中の殺生物剤の量は、約 1 p p m ~ 約 5 0 p p m の範囲、好ましくは約 1 p p m ~ 約 2 0 p p m であることができる。

【 0 0 6 9 】

研磨組成物は、その多くが当業者に公知である任意の適切な技術を使用して調製することができる。研磨組成物を、バッチ又は連続プロセスで調製することができる。一般に、研磨組成物は、任意の順序でその成分を組み合わせるによって調製することができる。本明細書で使用する場合、「成分」という用語は、個々の材料（例えば、コロイダルシリカ、鉄含有促進剤、安定剤、アミン化合物など）を含む。

【 0 0 7 0 】

コロイダルシリカ研磨剤粒子は、上で説明したように、例えば、水性液体キャリア中で成長することができる。次いで、得られた分散体は希釈されることがあり、p H は、例えば、酸の追加によって所定の値に調整される。次いで、鉄含有促進剤及び安定剤のような他の任意選択の成分を加えることができ、研磨組成物中に成分を組み込むことができる任意の方法で混合される。酸化剤を研磨組成物の調製中に任意の時に加えることができる。例えば、研磨組成物は、C M P 操作の直前（例えば、C M P 操作前の約 1 分以内、約 1 0 分以内、約 1 時間以内、約 1 日以内、又は約 1 週間以内）に加えられる、酸化剤のような 1 つ又は複数の成分と共に使用前に調製することができる。研磨組成物はまた、C M P 操作中に、基材の表面（例えば、研磨パッド上）で成分を混合することで調製することができる。

【 0 0 7 1 】

研磨組成物は、内部に化学種（例えば、アミノシラン化合物）を有するコロイダルシリカと、鉄含有促進剤と、任意選択の安定剤と、任意選択の殺生物剤と、水とを含む 1 つのパッケージシステムとして供給することができる。酸化剤は、研磨組成物の他の成分から分離して供給されて、例えばエンドユーザーによって、使用の直前（例えば、使用前 1 週間以内、使用前 1 日以内、使用前 1 時間以内、使用前 1 0 分以内、又は使用前 1 分以内）に研磨組成物のその他の成分と組み合わせることが望ましい。様々な他の 2 つの容器の、又は 3 つ若しくはそれ以上の容器の、研磨組成物の成分の組み合わせは当業者の知識の範囲内である。

【 0 0 7 2 】

本発明の研磨組成物を、有利には、使用前に適切な量の水で希釈することを意図した濃縮物として提供することができる。そのような実施形態では、適切な量の水で濃縮物を希釈した場合、研磨組成物の各々の成分が、各成分について上で示した適切な範囲内の量で研磨組成物中に存在するように、研磨組成物の濃縮物は、上で説明したようにその中に組み込まれる正に帯電した種、及び他の任意選択の添加剤を有するコロイダルシリカ研磨剤粒子を含むことができる。例えば、コロイダルシリカ研磨剤粒子は、各成分について、上で示した濃度の約 2 倍（例えば、約 3 倍、約 4 倍、約 5 倍、又はさらに約 1 0 倍）の量で、研磨組成物中に存在することができ、濃縮物を等量（例えば、それぞれ、2 倍等量の水、3 倍等量の水、4 倍等量の水、又は 9 倍等量の水）で希釈する場合に、各成分が研磨組成物中に上で示した範囲内の量で存在する。さらに、当業者によって理解されるように、他の成分が、少なくとも部分的に又は十分に濃縮物中に溶解することを確実にするために、濃縮物は、最終的な研磨組成物中に存在する適切な割合の水を含むことができる。

【 0 0 7 3 】

1 つの実施形態では、適切な濃縮物は、水系液体キャリア中に分散した 1 0 w t % 以上の、上で説明したコロイダルシリカ研磨剤粒子の 1 つ（例えば、粒子の外表面に対して内側に組み込まれた窒素含有化合物、例えばアミノシラン化合物、又はリン含有化合物、例えばホスホニウムシラン化合物を含むコロイダルシリカ）を含む。コロイダルシリカ粒子は、任意選択で、1 0 m V 以上の永久正電荷を有することができる。濃縮された組成物は、鉄含有促進剤及び上で説明した他の任意選択の成分をさらに含むことができる。さらに、組成物の p H は約 2 ~ 約 4 . 5 の範囲であることができる。

10

20

30

40

50

【0074】

本発明の研磨組成物は任意の基材を研磨するために使用することができるが、研磨組成物は、タングステンを含む少なくとも1つの金属及び少なくとも1つの誘電体材料を含む基材を研磨するのに特に有用である。タングステン層を1つ又は複数のバリア層、例えば、チタン及び窒化チタン(TiN)を含む層上に堆積することができる。誘電体層は、金属酸化物、例えば、テトラエチルオルソシリケート(TEOS)から誘導される酸化ケイ素層、多孔質金属酸化物、多孔質若しくは非多孔質炭素ドーパ酸化ケイ素、フッ素ドーパ酸化ケイ素、ガラス、有機ポリマー、フッ化有機ポリマー、又は任意の他の適切な高k若しくは低k絶縁層であることができる。

【0075】

1つの実施形態において、タングステン及び酸化ケイ素材料(例えば、TEOS)を含む基材を化学機械研磨する方法は、例えば、酸性のpHと約4wt%未満のコロイダルシリカ研磨剤粒子とを有する開示した研磨組成物の1つを使用する。そのような実施形態において、TEOSの平均除去速度は、2.0psiの下向きの力で1000 /分超(又はさらに1300 /分超)であることができる。さらに、TEOSの除去速度はタングステンの除去速度よりも大きいことができる(すなわち、TEOS:W選択性が1超であることができる)。基材がケイ素窒素材料をさらに含む実施形態において、ケイ素窒素材料の除去速度はまた、タングステンの除去速度よりも大きい。

【0076】

別の実施形態において、タングステン及びケイ素酸素材料(例えば、TEOS)を含む基材を化学機械研磨する方法は、例えば、4未満のpHと約2wt%未満のコロイダルシリカ研磨剤粒子とを有する開示した研磨組成物の1つを使用する。そのような実施形態において、タングステンの平均除去速度は、2.5psiの下向きの力で2000 /分超(又はさらに2300 /分超)であることができる。さらに、TEOSの除去速度は、1.5psiの下向きの力で50 /分未満(又は30 /分未満)であることができ、W:TEOS選択性が40超:1である。そのような研磨速度は、実質的に任意の適切な径を有するウエハ、例えば、200mm径のウエハ、300mm径のウエハ、又は450mm径のウエハ上で達成することができる。

【0077】

本発明の研磨方法は、化学機械研磨(CMP)装置との組み合わせでの使用に特に適している。典型的には、装置は、使用時に、動いていて軌道運動、直線運動、又は円運動から生じる速度を有するプラテンと、プラテンと接触して動作時にプラテンと共に動く研磨パッドと、研磨されるべき基材を研磨パッドの表面に対して接触させて動かすことにより基材を保持するキャリアとを含む。基材の研磨は、基材を研磨パッド及び本発明の研磨組成物と接触するように配置し、次いで、研磨パッドが基材に対して動いて、基材の少なくとも一部(例えば、本明細書に記載したような、タングステン、チタン、窒化チタン、及び/又は誘電体材料)をすり減らして基材を研磨することによって起こる。

【0078】

任意の適切な研磨パッド(例えば、研磨表面)を用いて、化学機械研磨組成物で、基材を平坦化又は研磨することができる。適切な研磨パッドは、例えば、織布及び不織布研磨パッドを含む。さらに、適切な研磨パッドは、様々な密度、硬度、厚み、圧縮性、圧縮に対する復元力、及び圧縮弾性率の任意の好適なポリマーを含むことができる。適切なポリマーとしては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、ナイロン、フルオロカーボン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリエーテル、ポリエチレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリプロピレン、それらの共成形体、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0079】

本開示は、多数の実施形態を含むことが理解される。これらの実施形態は、以下の実施形態を含むが、これらに限定されない。

【0080】

第1の実施形態において、化学機械研磨組成物は、水系液体キャリアと、液体キャリア中に分散したコロイダルシリカ研磨剤粒子と、コロイダルシリカ研磨剤粒子中に、その外表面に対して内側に組み込まれたアミノシラン化合物又はホスホニウムシラン化合物と、鉄含有促進剤とを含むことができ、pHは約1.5～約7である。

【0081】

第2の実施形態において、化学機械研磨組成物は、水系液体キャリアと、液体キャリア中に分散したコロイダルシリカ研磨剤粒子と、コロイダルシリカ研磨剤粒子中に、その外表面に対して内側に組み込まれた、窒素含有化合物又はリン含有化合物である化合物種と、鉄含有促進剤とを含むことができ、pHは約2～約4.5の範囲である。

【0082】

第3の実施形態は、第1又は第2の実施形態を含むことができ、コロイダルシリカ研磨剤粒子が10mV以上の永久正電荷を有する。

【0083】

第4の実施形態は、第1又は第2の実施形態を含むことができ、コロイダルシリカ研磨剤粒子が15mV以上の永久正電荷を有する。

【0084】

第5の実施形態は、第1～4の実施形態のいずれか1形態を含むことができ、コロイダルシリカ研磨剤粒子は、約30～約70nmの範囲の平均粒子サイズを有する。

【0085】

第6の実施形態は、第1～5の実施形態のいずれか1形態を含むことができ、コロイダルシリカ研磨剤粒子は、約40～約60nmの範囲の平均粒子サイズを有する。

【0086】

第7の実施形態は、第1～6の実施形態のいずれか1形態を含むことができ、約0.2～約2wt%のコロイダルシリカ研磨剤粒子を含む。

【0087】

第8の実施形態は、第1～6の実施形態のいずれか1形態を含むことができ、約1～約4wt%のコロイダルシリカ研磨剤粒子を含む。

【0088】

第9の実施形態は、第1～8の実施形態のいずれか1形態を含むことができ、コロイダルシリカ研磨剤粒子の30%以上が、3つ以上の凝集した一次粒子を含む。

【0089】

第10の実施形態は、第1～8の実施形態のいずれか1形態を含むことができ、コロイダルシリカ研磨剤粒子の50%以上が、3つ以上の凝集した一次粒子を含み、コロイダルシリカ研磨剤粒子の20%以上が、単量体又は二量体である。

【0090】

第11の実施形態は、第1及び第3～10の実施形態のいずれか1形態を含むことができ、アミノシラン化合物がプロピル基、1級アミン、又は4級アミンを含む。

【0091】

第12の実施形態は、第1及び第3～11の実施形態のいずれか1形態を含むことができ、アミノシラン化合物が、ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピルトリアルコキシシラン、ジエチルアミノメチルトリアルコキシシラン、(N,N-ジエチル-3-アミノプロピル)トリアルコキシシラン)、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノプロピルトリアルコキシシラン、アミノプロピルトリアルコキシシラン、(2-N-ベンジルアミノエチル)-3-アミノプロピルトリアルコキシシラン)、トリアルコキシシリルプロピル-N,N,N-トリメチルアンモニウム、N-(トリアルコキシシリルエチル)ベンジル-N,N,N-トリメチルアンモニウム、(ビス(メチルジアルコキシシリルプロピル)-N-メチルアミン、ビス(トリアルコキシシリルプロピル)尿素、ビス(3-(トリアルコキシシリル)プロピル)-エチレンジアミン、ビス(トリアルコキシシリルプロピル)アミン、ビス(トリアルコキシシリルプロピル)アミン、3-アミノプロピルトリアルコキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメ

10

20

30

40

50

チルジアルコキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリアルコキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジアルコキシシラン、3 - アミノプロピルトリアルコキシシラン、(N - トリアルコキシシリルプロピル) ポリエチレンイミン、トリアルコキシシリルプロピルジエチレントリアミン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリアルコキシシラン、N - (ビニルベンジル) - 2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリアルコキシシラン、4 - アミノブチルトリアルコキシシラン、又はそれらの混合物を含む。

【 0 0 9 2 】

第 1 3 の実施形態は、第 1 及び第 3 ~ 1 2 の実施形態のいずれか 1 形態を含むことができ、約 2 . 0 ~ 約 4 . 5 の範囲の pH を有する。

【 0 0 9 3 】

第 1 4 の実施形態は、第 1 ~ 1 3 の実施形態のいずれか 1 形態を含むことができ、鉄含有促進剤が可溶性鉄含有触媒を含む。

【 0 0 9 4 】

第 1 5 の実施形態は、第 1 4 の実施形態を含むことができ、可溶性鉄含有触媒と結合した安定剤であって、リン酸、酢酸、フタル酸、クエン酸、アジピン酸、シュウ酸、マロン酸、アスパラギン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、グルタコン酸、ムコン酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、プロピレンジアミンテトラ酢酸、及びそれらの混合物からなる群より選択される安定剤をさらに含む。

【 0 0 9 5 】

第 1 6 の実施形態は、第 1 ~ 1 5 の実施形態のいずれか 1 形態を含むことができ、過酸化水素酸化剤をさらに含む。

【 0 0 9 6 】

第 1 7 の実施形態は、第 1 ~ 1 6 の実施形態のいずれか 1 形態を含むことができ、 $1000\ \mu\text{S} / \text{cm}$ 未満の電気伝導度を有する。

【 0 0 9 7 】

第 1 8 の実施形態は、第 1 ~ 1 7 の実施形態のいずれか 1 形態を含むことができ、液体キャリア中の溶液中にアミン化合物をさらに含む。

【 0 0 9 8 】

第 1 9 の実施形態は、第 1 8 の実施形態を含むことができ、アミン化合物が 1 2 個以上の炭素原子を有するアルキル基を含む。

【 0 0 9 9 】

第 2 0 の実施形態は、第 1 8 の実施形態を含むことができ、アミン化合物がポリ 4 級アミン化合物である。

【 0 1 0 0 】

第 2 1 の実施形態は、第 1 8 の実施形態を含むことができ、アミン化合物が 4 個以上のアミン基を有するアミン含有ポリマーである。

【 0 1 0 1 】

第 2 2 の実施形態は、第 1 ~ 2 1 の実施形態のいずれか 1 形態を含むことができ、コロイダルシリカ研磨剤粒子が、外部シェルが内部コア上に配置されたコア - シェル構造を有し、アミノシラン化合物又は化学種がその外部シェルの中に組み込まれる。

【 0 1 0 2 】

第 2 3 の実施形態は、第 1 ~ 2 2 の実施形態のいずれか 1 形態を含むことができ、コロイダルシリカ研磨剤粒子が $1.90\ \text{g} / \text{cm}^3$ 超の密度を有する。

【 0 1 0 3 】

第 2 4 の実施形態は、第 1 ~ 2 3 の実施形態のいずれか 1 形態を含むことができ、コロイダルシリカ研磨剤粒子の中のシリカに対するアミノシラン化合物又は化学種のモル比が 1 0 % 未満である。

【 0 1 0 4 】

第 2 5 の実施形態は、第 1 又は第 2 の実施形態を含むことができ、コロイダルシリカ研

10

20

30

40

50

磨剤粒子が10 mV以上の永久正電荷を有し、鉄含有促進剤が可溶性鉄含有触媒を含み、組成物が、可溶性鉄含有触媒と結合した安定剤をさらに含み、組成物が液体キャリア中の溶液中にアミン化合物をさらに含み、30%以上のコロイダルシリカ研磨剤粒子が3つ以上の凝集した一次粒子を含み、組成物が約2～約3.5の範囲のpHを有する。

【0105】

第26の実施形態は、第25の実施形態を含むことができ、約0.2～約2wt%のコロイダルシリカ研磨剤粒子をさらに含む。

【0106】

第27の実施形態は、第1又は第2の実施形態を含むことができ、コロイダルシリカ研磨剤粒子が10 mV以上の永久正電荷を有し、鉄含有促進剤が可溶性鉄含有触媒を含み、組成物が、可溶性鉄含有触媒と結合した安定剤をさらに含み、組成物が液体キャリア中の溶液中にアミン化合物をさらに含み、30%以上のコロイダルシリカ研磨剤粒子が3つ以上の凝集した一次粒子を含み、組成物が約3～約4.5の範囲のpHと、約1000 μS/cm未満の電気伝導度を有する。

10

【0107】

第28の実施形態は、第27の実施形態を含むことができ、約1～約4wt%のコロイダルシリカ研磨剤粒子をさらに含む。

【0108】

タングステン層を含む基材を化学機械研磨する第1の方法は、(a)基材を、第1～28の実施形態のいずれか1形態を含む化学機械研磨組成物と接触させること、(b)基材に対して研磨組成物を動かすこと、及び(c)基材をすり減らして、タングステン層の一部を基材から除去し、それによって、基材を研磨することを含むことができる。

20

【0109】

化学機械研磨の第2の方法は、第1の方法を含むことができ、基材はケイ素酸素材料をさらに含み、(c)におけるケイ素酸素材料の除去速度が(c)におけるタングステンの除去速度以上である。

【0110】

化学機械研磨の第3の方法は、第2の方法を含むことができ、基材がケイ素窒素材料をさらに含み、(c)におけるケイ素窒素材料の除去速度が(c)におけるタングステンの除去速度以上である。

30

【0111】

化学機械研磨の第4の方法は、第1の方法を含むことができ、基材はケイ素酸素材料をさらに含み、(c)におけるタングステンの除去速度が(c)におけるケイ素酸素材料の除去速度の40倍以上である。

【0112】

化学機械研磨組成物を製造するための方法が、(a)液体溶液を提供すること、(b)液体溶液と、シリカ生成化合物と、アミノシラン化合物とを組み合わせ、それによって、コロイダルシリカ粒子が、分散体が内部に組み込まれたアミノシラン化合物を有するコロイダルシリカ粒子を含んで得られるように成長させること、(c)鉄含有促進剤を分散体と混ぜること、及び(d)分散体のpHを約2～約4.5の範囲の値に調整することを含むことができる。

40

【0113】

以下の実施例は本発明をさらに例示するが、もちろん、その範囲を何ら限定するものとして解釈されるべきではない。これらの実施例において、報告されるゼータ電位の値を、Model DT-1202音響及び電気音響分光計(Dispersion Technologiesから入手可能)を使用して測定して、報告される粒子サイズの値を、Malvern Instruments(登録商標)から入手可能なZetasizer(登録商標)を使用して測定した。

【実施例】

【0114】

50

例 1

タングステン及び酸化ケイ素 (T E O S) の研磨速度を、様々な研磨組成物に対してこの例の中で評価した。この例はコロイダルシリカ、鉄含有促進剤、酸化剤、及びコロイダルシリカの平均粒子サイズの、タングステン及び T E O S の研磨速度への影響を実証した。アミノプロピルトリアルコキシシラン (アミノシラン) を加水分解した又は部分的に加水分解したコアシェル構造を有するコロイダルシリカ研磨剤粒子を含んだ研磨組成物 1 A ~ 1 E のそれぞれを、例 1 1 において以下で説明するのと同様の手順を使用してシェル中に組み込んだ。組成物 1 A ~ 1 C 及び 1 E は 6 0 n m の平均粒子サイズを有し、組成物 1 D は 4 8 n m の平均粒子サイズを有した。研磨組成物 1 F は、扶桑化学工業株式会社 (東京、日本) から入手可能な P L 2 コロイダルシリカを含んでいた。上で説明したコロイダルシリカ研磨剤粒子を含む濃縮した分散体を、硝酸第 2 鉄 9 水和物 ($F e (N O _ 3) _ 3 \cdot 9 H _ 2 O$) と水との混合物に加えて関連する研磨組成物を得た。次いで、過酸化水素を組成物 1 C ~ 1 E に加えた。組成物 1 A ~ 1 F のそれぞれは 1 w t % のコロイダルシリカを含んでいた。表 1 A はコロイダルシリカの粒子サイズと、過酸化水素及び $F e (N O _ 3) _ 3 \cdot 9 H _ 2 O$ の濃度とを示す。

10

【 0 1 1 5 】

【表 1 A】

[表 1 A]

CMP組成物	粒子サイズ(nm)	$F e (N O _ 3) _ 3 \cdot 9 H _ 2 O$ (ppm)	過酸化水素(wt%)
1A	60	0	0
1B	60	30	0
1C	60	30	2
1D	48	30	2
1E	60	60	2
1F	50	0	0

20

30

【 0 1 1 6 】

3 p s i の下向き力、1 0 0 r p m のプラテン速度、及び 1 2 5 m l / 分のスラリー流量で、Logitech Model II CDP 研磨機 (Logitech Ltd . , Glasgow , UK) 及び IC 1 0 1 0 研磨パッドを使用して、タングステン又は T E O S 層のいずれかを有する 2 インチ (5 0 m m) ウエハを研磨することによって、タングステン及び T E O S の研磨速度を得た。研磨速度を表 1 B に示す。

【 0 1 1 7 】

【表 1 B】

[表 1 B]

CMP組成物	TEOS速度(Å/分)	タングステン速度(Å/分)
1A	1660	17
1B	2060	23
1C	1980	900
1D	1980	750
1E	630	910
1F	70	0

10

【0118】

表 1 B で示された結果から明らかなように、高い TEOS 速度を、様々な配合物 (1 A ~ 1 D) を使用して得ることができた。高いタングステン速度をまた、鉄含有促進剤及び酸化剤を含む配合物 (1 C ~ 1 E) で得ることができた。

【0119】

20

例 2

タングステンエッチ速度、コロイダルシリカのゼータ電位、及び研磨組成物の電気伝導度を、様々な研磨組成物に対してこの例の中で評価した。この例は、様々なタングステンエッチ防止剤のこれらの指標への影響を実証した。アミノプロピルトリアルコキシシランを加水分解した又は部分的に加水分解したコアシェル構造を有するコロイダルシリカ研磨剤粒子を含んだ研磨組成物 2 A ~ 2 K のそれぞれを、例 1 1 において以下で説明するのと同様の手順を使用してシェル中に組み込んだ。次いで、上で説明したコロイダルシリカ研磨剤粒子を含んだ濃縮した分散体を、マロン酸と硝酸第 2 鉄 9 水和物 ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) と水とを含む混合物に加えて、組成物中の最終的な濃度は以下のとおり、1 . 0 w t % のコロイダルシリカ、3 0 p p m の硝酸第 2 鉄 9 水和物、及び 6 1 . 8 p p m のマロン酸であった。次いで、各組成物の pH を、硝酸を使用して 4 . 0 に調整した。

30

【0120】

各添加剤 (エッチ防止剤) の濃度は以下のようであった。(2 A) 添加剤無し、(2 B) 3 0 p p m のポリクオタニウム 1 0 (C e l q u a t (登録商標) S C - 2 4 0 とし て入手可能)、(2 C) 8 0 0 p p m のグリシン、(2 D) 8 0 0 p p m のリジン、(2 E) 3 0 p p m のセチルトリメチルアンモニウムブロミド、(2 F) 3 0 p p m のイソステアラミドプロピルラウリルアセトジモニウムクロリド (S c h e r c o q u a t (登録商標) I A L A とし て入手可能)、(2 G) 3 0 p p m の加水分解したポリエーテル 4 級アンモニウムクロリド、(2 H) 3 0 p p m の N , N , N ' , N ' , N ' - ペンタメチル - N - タロウ - 1 , 3 - プロパン - ジアンモニウムジクロリド、(2 I) 3 0 p p m の 4 級ポリビニルイミダゾール、(2 J) 3 0 p p m の S i l q u a t (登録商標) 3 1 5 2 、及び (2 K) 3 0 p p m のココイルザルコシン (P e r l a s t a n (登録商標) C とし て入手可能)。

40

【0121】

各研磨組成物に対するタングステンエッチ速度を得るために、組成物を、最初に 4 5 に加熱して、その後、過酸化水素を 2 % の濃度まで加えた。温度が 4 5 に戻るまで 5 分間待った後、タングステン層を有する 2 インチウエハを 5 分間研磨組成物中に浸した。タングステン除去速度を、研磨組成物中のエロージョンの前後で行った抵抗率測定を通じて決定した。各研磨組成物に対する電気伝導度、ゼータ電位、及びタングステンエッチ速度を表 2 に示す。

50

【 0 1 2 2 】

【 表 2 】

[表 2]

CMP組成物	伝導度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	ゼータ電位 (mV)	タングステン エッチ速度($\text{\AA}/\text{分}$)
2A	164	29	207
2B	171	31	199
2C	239	29	66
2D	678	22	57
2E	210	32	190
2F	211	32	189
2G	209	32	187
2H	194	32	113
2I	193	34	190
2J	223	32	165
2K	202	31	204

10

20

【 0 1 2 3 】

表 2 に示した結果から明らかなように、様々なタングステンエッチ防止剤をコロイダルシリカと組み合わせて使用して、ゼータ電位に大きな影響を与えずにタングステンエッチ速度減らすことができた。

【 0 1 2 4 】

例 3

タングステン及び酸化ケイ素 (TEOS) の研磨速度を、様々な研磨組成物に対してこの例の中で評価した。この例は、鉄濃度及び様々なタングステンエッチ防止剤の、研磨速度への影響を実証した。アミノプロピルトリアルコキシシランを加水分解した又は部分的に加水分解したコアシェル構造を有するコロイダルシリカ研磨剤粒子を含んだ研磨組成物 3A ~ 3I のそれぞれを、例 1 1 において以下で説明するのと同様の手順を使用してシェル中に組み込んだ。次いで、上で説明したコロイダルシリカ研磨剤粒子を含んだ濃縮した分散体を、マロン酸と硝酸第 2 鉄 9 水和物 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) と水とを含む混合物に加えて、様々な研磨組成物を得た。関連するタングステンエッチ防止剤を各組成物に加えた。組成物のそれぞれは、約 55 nm の平均粒子サイズを有するコロイダルシリカ研磨剤粒子のため、0.5 wt % を含んでいた。各組成物は、2.0 wt % の過酸化水素、及び鉄イオンあたり 8.0 当量のマロン酸を、3.0 の pH (硝酸を使用して調整) でさらに含んでいた。表 3 A は、組成物 3A ~ 3I のそれぞれに対する $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の濃度及びタングステンエッチ防止剤を示す。

30

40

【 0 1 2 5 】

【表 3 A】

[表 3 A]

CMP組成物	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (ppm)	タングステンエッチ防止剤 (ppm又はwt%)
3A	70	0.1wt%のリジン
3B	80	0.12wt%のアルギニン
3C	100	0.11wt%のヒスチジン
3D	40	770ppmのプロリン
3E	65	30ppmの1-ベンジル-3-メチルイミダゾリウムクロリド
3F	60	0.1wt%のリジン
3G	60	0.1wt%のリジン+200ppmのフロロゲルシノール2水和物
3H	35	50ppmのジフルオロフェニル-1H-イミダゾール
3I	35	50ppmのジドデシルテトラメチルヘキサソジウム

10

20

【 0 1 2 6 】

タングステン及びTEOSの研磨速度をMirra（登録商標）CMPツールを使用して得た。その表面上に堆積したタングステン層又はTEOS層を有する200mm（8インチ）ウエハを、IC1010研磨パッド上で研磨した。タングステンウエハを3.5psi及び2.0psiの下向きの力で研磨して、TEOSウエハを1.5psiの下向きの力で研磨した。全てのウエハを、100rpmのプラテン速度及び150ml/分のスラリー流量で研磨した。研磨速度を表3Bに示す。

【 0 1 2 7 】

【表 3 B】

30

[表 3 B]

CMP組成物	タングステン速度 3.5psi (Å/分)	タングステン速度 2.0psi (Å/分)	TEOS速度 1.5psi (Å/分)
3A	1440	440	26
3B	1490	520	26
3C	1740	620	22
3D	1810	820	24
3E	2900	1450	26
3F	1220	390	28
3G	1290	390	28
3H	2190	NA	24
3I	2290	NA	16

40

【 0 1 2 8 】

表3Bに示した結果から明らかなように、高いタングステン除去速度及び高いW:T E

50

OS 選択性（例えば、40 超：1、70 超：1、又はさらに100 超：1）を、本明細書で開示したコロイダルシリカと様々なタンゲステンエッチ防止剤とを含む研磨組成物を使用して得ることができた。

【0129】

例 4

タンゲステン、チタン、及び酸化ケイ素（TEOS）の研磨速度と酸化物エロージョンを、2つの研磨組成物に対してこの例の中で評価した。この例は、コロイダルシリカ研磨剤粒子のこれらの指標への効果を実証した。アミノプロピルトリアルコキシシランを加水分解した又は部分的に加水分解したコアシェル構造を有するコロイダルシリカ研磨剤粒子を含んだ研磨組成物 4A を、例 11 において以下で説明するのと同様の手順を使用してシエル中に組み込んだ。平均粒子サイズは約 55 nm であった。次いで、上で説明したコロイダルシリカ研磨剤粒子を含んだ濃縮した分散体を、マロン酸と硝酸第 2 鉄 9 水和物と水とを含む混合物に加えた。対照組成物は、3 - (アミノプロピル) トリメトキシシランで表面処理した 100 nm のコロイダルシリカを含んでいた。研磨組成物のそれぞれは、0.5 wt % の関連するコロイダルシリカを含んでいた。研磨組成物は、2.0 wt % の過酸化水素、307 ppm の $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、668 ppm のマロン酸、40 ppm のタンゲステンエッチ防止剤、及び 8 ppm の Kathon（登録商標）殺生物剤を、pH 2.3（硝酸を使用して調整）でさらに含んでいた。

10

【0130】

2.5 psi 及び 1.5 psi の下向きの力で、Reflection（登録商標）CMP ツール及び IC1010 研磨パッドを使用して、適切な層を有する 300 mm（12 インチ）径ウエハを研磨することによって、研磨速度を得た。プラテン速度は 100 rpm で、スラリー流量は 200 ml / 分であった。酸化物エロージョンの値を、300 mm の MIT854 パターン化ウエハ（Silyb Wafer Services から入手可能）を研磨することで得た。各パターン化ウエハを 2.0 psi で 25 秒間及び 1.5 psi で 45 秒間（端点）研磨した。研磨速度を図 4A に示す。酸化物エロージョンの値を表 4B に示す。

20

【0131】

【表 4A】

30

[表 4A]

研磨組成物	研磨速度(Å/分)			
	W 2.5psi	W 1.5psi	Ti 1.5psi	TEOS 1.5psi
4A	2650	970	830	24
対照	2470	830	810	30

【0132】

40

【表 4 B】

[表 4 B]

研磨組成物	酸化物エロージョン(Å)		
	75% PD 1.5x0.5 μm	90% PD 9x1 μm	75% PD 7x3 μm
4A	47	227	62
対照	108	385	115

10

【 0 1 3 3 】

表 4 A 及び 4 B で示した結果から明らかなように、(本明細書で開示したような)内部にアミノシランを有するコロイダルシリカの使用は、アミノシランで表面処理したコロイダルシリカを含む同一の組成物と比較して、改善したタングステン除去速度、改善したチタン除去速度、減少した T E O S 除去速度、及び減少した酸化物エロージョンを与えた。

【 0 1 3 4 】

例 5

タングステン及び酸化ケイ素(T E O S)の研磨速度を、2つの研磨組成物に対してこの例の中で評価した。この例は、鉄濃度及びタングステンエッチ防止剤濃度の、タングステン及び T E O S の研磨速度への効果を実証した。アミノプロピルトリアルコキシシランを加水分解した又は部分的に加水分解したコアシェル構造を有するコロイダルシリカ研磨剤粒子を含んだ研磨組成物 5 A ~ 5 F を、例 1 1 において以下で説明するのと同様の手順を使用してシェル中に組み込んだ。次いで、上で説明したコロイダルシリカ研磨剤粒子を含んだ濃縮した分散体を、マロン酸と硝酸第 2 鉄 9 水和物($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)と水とを含む混合物に加えた。各組成物は、約 55 nm の平均粒子サイズを有する 2.0 wt % のコロイダルシリカを含んでいた。組成物は、2.0 wt % の過酸化水素、及び 8 : 1 の一定モル比のマロン酸 : $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ を、4.0 の pH で含んでいた。

20

30

【 0 1 3 5 】

【表 5 A】

[表 5 A]

CMP組成物	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ppm)	タングステン エッチ防止剤(ppm)
5A	45	50
5B	45	37
5C	60	37
5D	60	50
5E	45	63
5F	60	63

40

【 0 1 3 6 】

1.0、2.0及び3.0 psiの下向きの力で、Reflection(登録商標)CMPツール及びIC1010研磨パッドを使用して、適切な層を有する300mm(12

50

インチ)径ウエハを研磨することによって、研磨速度を得た。プラテン速度は100rpmで、スラリー流量は200ml/分であった。タングステン及びTEOSの研磨速度を表5Bに示す。TEOS：タングステン選択性を表5Cに示す。

【0137】

【表5B】

【表5B】

CMP組成物	タングステン速度(Å/分)			TEOS速度(Å/分)		
	1.5psi	2.0psi	3.0psi	1.5psi	2.0psi	3.0psi
1A	380	980	2130	1090	1750	2090
1B	720	1070	2010	1070	1710	2320
1C	1270	1340	2610	1060	1710	2200
1D	480	1140	2730	1080	1640	2060
1E	270	800	1390	1100	1600	2070
1F	300	850	1660	1100	1670	2000

10

20

【0138】

【表5C】

【表5C】

CMP組成物	TEOS:タングステン選択性		
	1.5psi	2.0psi	3.0psi
1A	2.9	1.8	1.0
1B	1.5	1.6	1.2
1C	0.8	1.3	0.8
1D	2.3	1.4	0.8
1E	4.1	2.0	1.5
1F	3.7	2.0	1.2

30

【0139】

表5B及び5Cで示した結果から明らかなように、高いTEOS除去速度を達成することができて、TEOS：W選択性が約4：1～約0.8：1の範囲であることができる。この例において、TEOS除去速度は、タングステン除去速度より一般的に大きい。

40

【0140】

例6

タングステン及び酸化ケイ素(TEOS)の研磨速度を、2つの研磨組成物に対してこの例の中で評価した。この例は、鉄濃度及びタングステンエッチ防止剤濃度の、タングステン及びTEOSの研磨速度への効果を実証した。アミノプロピルトリアルコキシシランを加水分解した又は部分的に加水分解したコアシェル構造を有するコロイダルシリカ研磨剤粒子を含んだ研磨組成物6A～6Eを、例11において以下で説明するのと同様の手順を使用してシェル中に組み込んだ。次いで、上で説明したコロイダルシリカ研磨剤粒子を含んだ濃縮した分散体を、マロン酸と硝酸第2鉄9水和物($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)

50

と水とを含む混合物に加えた。各組成物は、約 55 nm の平均粒子サイズを有する 3.0 wt % のコロイダルシリカを含んでいた。組成物は、8 : 1 の一定モル比のマロン酸 : $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、及び 37 ppm のタングステンエッチ防止剤を、4.0 の pH で含んでいた。 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 及び過酸化水素の濃度を表 6 A で示す。

【 0 1 4 1 】

【表 6 A】

[表 6 A]

CMP組成物	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ppm)	過酸化水素(wt%)
6A	60	2
6B	60	4
6C	75	3
6D	90	2
6E	90	4

10

【 0 1 4 2 】

1.0、1.5 及び 2.0 psi の下向きの力で、Reflexion (登録商標) CMP ツール及び IC 1010 研磨パッドを使用して、適切な層を有する 300 mm (12 インチ) 径ウエハを研磨することによって、研磨速度を得た。プラテン速度は 100 rpm で、スラリー流量は 200 ml / 分であった。タングステン及び TEOS 研磨速度を表 6 B に示す。TEOS : タングステン選択性を表 6 C に示す。

20

【 0 1 4 3 】

【表 6 B】

[表 6 B]

CMP組成物	タングステン速度(Å/分)			TEOS速度(Å/分)		
	1.0psi	1.5psi	2.0psi	1.0psi	1.5psi	2.0psi
6A	690		1280	1070		2150
6B	1110		1860	1080		2140
6C		1420			1540	
6D	920		1740	1070		2120
6E	1380		2490	1080		2140

30

40

【 0 1 4 4 】

【表 6 C】

【表 6 C】

CMP組成物	TEOS:タングステン選択性		
	1.0psi	1.5psi	2.0psi
6A	1.6		1.7
6B	1.0		1.2
6C		1.1	
6D	1.2		1.2
6E	0.8		0.9

10

【 0 1 4 5 】

表 6 B 及び 6 C で示した結果から明らかなように、高い T E O S 除去速度を達成することができて、T E O S : W 選択性が約 2 : 1 ~ 約 0 . 8 : 1 の範囲であることができる。この例において、T E O S 除去速度は、タングステン除去速度より一般的に大きい。

【 0 1 4 6 】

20

例 7

タングステン、酸化ケイ素 (T E O S)、及び窒化ケイ素 (S i N) の研磨速度を、2 つの研磨組成物に対してこの例の中で評価した。この例は、リン酸追加の、タングステン、T E O S、及び S i N の研磨速度への効果を実証した。アミノプロピルトリアルコキシシランを加水分解した又は部分的に加水分解したコアシェル構造を有するコロイダルシリカ研磨剤粒子を含んだ研磨組成物 7 A ~ 7 D を、例 1 1 において以下で説明するのと同様の手順を使用してシェル中に組み込んだ。次いで、上で説明したコロイダルシリカ研磨剤粒子を含んだ濃縮した分散体を、マロン酸と硝酸第 2 鉄 9 水和物 ($F e (N O _ 3) _ 3 \cdot 9 H _ 2 O$) と水とを含む混合物に加えた。各組成物は、約 5 5 n m の平均粒子サイズを有する 2 . 0 w t % のコロイダルシリカを含んでいた。各組成物は、2 . 0 w t % の過酸化水素、2 0 p p m の $F e (N O _ 3) _ 3 \cdot 9 H _ 2 O$ 、8 : 1 の一定モル比のマロン酸 : $F e (N O _ 3) _ 3 \cdot 9 H _ 2 O$ 、及び 5 0 0 p p m のグリシン、D e q u e s t (登録商標) 2 0 1 0 を、3 . 0 の p H で含んでいた。

30

【 0 1 4 7 】

1 . 5 p s i の下向きの方で、1 0 0 r p m のプラテン速度と 2 5 0 m l / 分のスラリー流量とを用いて R e f l e x i o n (登録商標) C M P ツール及び V P 3 1 0 0 研磨パッドを使用して、適切な層を有する 3 0 0 m m (1 2 インチ) 径ウエハを研磨することによって、研磨速度を得た。表 7 は、各組成物中の 1 - ヒドロキシエチリデン - 1 , 1 - ジホスホン酸 (D e q u e s t (登録商標) 2 0 1 0)、並びに T E O S、タングステン、及び S i N の研磨速度を示す。

40

【 0 1 4 8 】

【表 7】

[表 7]

研磨組成物	Dequest(登録商標) 2010(ppm)	TEOS速度 (Å/分)	タングステン速度 (Å/分)	SiN速度 (Å/分)
7A	60	690	290	53
7B	240	1010	280	310
7C	420	950	250	570
7D	600	870	260	640

10

【0149】

表 7 で示した結果から明らかなように、高い T E O S 及び S i N 速度を達成することができて、T E O S : W 選択性が 3 超 : 1 であり、S i N : W 選択性が約 1 : 1 (7 B) ~ 約 2 . 5 : 1 (7 D) の範囲である。

【0150】

例 8

タングステン及び酸化ケイ素 (T E O S) の研磨速度を、2 つのタングステンバフ研磨の研磨組成物に対してこの例の中で評価した。比較の研磨組成物 8 A は、扶桑化学工業株式会社 (東京、日本) から入手可能な P L - 3 C を含んでいた。P L - 3 C は表面が処理されたコロイダルシリカであり、コロイダルシリカの表面がアミノプロピルトリアルコキシシランで処理される (と結合する) 。平均粒子サイズは約 0 . 0 7 μ m であった。アミノプロピルトリアルコキシシランを加水分解した又は部分的に加水分解したコアシェル構造を有するコロイダルシリカ研磨剤粒子を含んだ研磨組成物 8 B を、例 1 1 において以下で説明するのと同様の手順を使用してシェル中に組み込んだ。平均粒子サイズは約 0 . 0 6 μ m であった。次いで、上で説明したコロイダルシリカ研磨剤粒子を含んだ濃縮した分散体を、マロン酸と硝酸第 2 鉄 9 水和物と水とを含む混合物に加えた。研磨組成物のそれぞれ (8 A 及び 8 B) は、1 0 w t p p m の F e (N O ₃) ₃ · 9 H ₂ O 、 6 0 w t p p m のマロン酸、5 0 0 w t p p m のグリシン、2 . 0 w t % の関連するコロイダルシリカ研磨剤粒子、及び 2 w t % の過酸化水素を、4 . 0 の p H で含んでいた。

20

30

【0151】

1 . 5 p s i の下向きの力で、M i r r a (登録商標) C M P ツール及び I C 1 0 1 0 研磨パッドを使用して、適切な層を有する 2 0 0 m m (8 インチ) 径ウエハを研磨することによって、研磨速度を得た。プラテン及びキャリア速度はそれぞれ 9 3 r p m 及び 8 7 r p m であり、スラリー流量は 1 5 0 m l / 分であった。表 8 は、両研磨組成物に対するコロイダルシリカ粒子サイズ、ゼータ電位並びに T E O S 及びタングステンの研磨速度を示す。

【0152】

40

【表 8】

[表 8]

研磨組成物	粒子サイズ (μm)	ゼータ電位 (mV)	タングステン速度 ($\text{\AA}/\text{分}$)	TEOS速度 ($\text{\AA}/\text{分}$)
8A	0.07	29	510	520
8B	0.06	30	600	1130

10

【0153】

表 8 で示した結果から明らかなように、本発明の研磨組成物 8 B は、比較の研磨組成物 8 A の 2 倍超の T E O S 研磨速度を有した。さらに、本発明の組成物のタングステン研磨速度は、比較の組成物に比べ 20 % 近く大きかった。

【0154】

例 9

2 つの濃縮した研磨組成物の貯蔵寿命安定性をこの例の中で評価した。比較の研磨組成物 8 A は、扶桑化学工業株式会社（東京、日本）から入手可能な P L - 3 C を含んでいた。P L - 3 C は表面が処理されたコロイダルシリカであり、コロイダルシリカの表面がアミノプロピルトリアルコキシシランで処理される（と結合する）。平均粒子サイズは約 0 . 07 μm であった。アミノプロピルトリアルコキシシランを加水分解した又は部分的に加水分解したコアシェル構造を有するコロイダルシリカ研磨剤粒子を含んだ研磨組成物 8 B を、例 1 1 において以下で説明するのと同様の手順を使用してシェル中に組み込んだ。平均粒子サイズは約 0 . 06 μm であった。次いで、上で説明したコロイダルシリカ研磨剤粒子を含んだ濃縮した分散体を、マロン酸と硝酸第 2 鉄 9 水和物と水とを含む混合物に加えた。組成物のそれぞれ（8 A 及び 8 B）は、4 . 0 w t % の個別のコロイダルシリカ、20 w t p p m の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、100 w t p p m のマロン酸、及び 0 . 1 w t のグリシンを、4 . 0 の p H で含んでいた。表 9 は 2 つの組成物に対する貯蔵寿命安定性を示す。

20

30

【0155】

【表 9】

[表 9]

研磨組成物	初期粒子サイズ(μm)	3日後粒子サイズ(μm)
9A	0.07	0.5
9B	0.06	0.06

40

【0156】

表 9 で示した結果から明らかなように、本発明の濃縮した研磨組成物 9 B は、比較の濃縮した研磨組成物 9 A より有意に安定であった。3 日後、比較の組成物が、大きな凝集粒子（約 0 . 5 μm ）を形成してコロイド状懸濁液中で沈殿したことが観測された。本発明の組成物は、沈殿が観測されず、かつ、時間経過で平均粒子サイズの変化が観測されずに安定であった。

【0157】

例 10

パターン化酸化ケイ素（T E O S）の研磨速度並びに酸化物エロージョンを、2 つの研

50

磨組成物に対してこの例の中で評価した。研磨組成物は、例 8 で評価したものと同一であった。したがって、研磨組成物 10A は研磨組成物 8A と同一であり、研磨組成物 10B は研磨組成物 8B と同一であった。

【0158】

1.5psi の下向きの力で、Mirra（登録商標）CMP ツール及び IC1010 研磨パッドを使用して、200mm（8 インチ）径のパターン化ウエハを研磨することによって、研磨速度を得た。プラテン及びキャリア速度はそれぞれ 93rpm 及び 87rpm であり、スラリー流量は 150ml / 分であった。TEOS 酸化物パターン研磨速度、酸化物エロージョン及び段差高さを、0.18 μ m のライン及び 50% のパターン密度を有するパターン上で測定した。結果を表 10 に示す。

10

【0159】

【表 10】

[表 10]

研磨組成物	TEOSパターン速度(\AA /分)	エロージョン(\AA)	段差高さ(\AA)
10A	270	580	650
10B	1150	380	290

20

【0160】

表 10 に示した結果から明らかなように、本発明の研磨組成物 10B は、比較の研磨組成物 10A に比べて優れたパターン化ウエハ性能を有した。例えば、本発明の研磨組成物 10A は、比較の研磨組成物 10B の 4 倍超の TEOS パターン速度、並びに有意に減少した酸化物エロージョン（35% 減少）及び段差高さ（55% 減少）を有した。

【0161】

例 11

化学機械研磨組成物を以下のように調製した。2064g の量の BS-1H コロイダルシリカ分散体（扶桑化学工業株式会社（東京、日本）から入手可能な、約 35nm の平均粒子サイズを有する 10.5wt% のコロイダルシリカ分散体）を、5882g の DI 水に加えた。3-エトキシプロピルアミン（EOPA）をその混合物に加えて、pH を 10 に調整して、それによって母液を生成した。次いで、母液を 80 $^{\circ}$ C まで加熱した。1872.3g のテトラメトキシシランと 16.3g の 3-アミノプロピルトリメトキシシランとの混合物を、180 分間の間、一定速度で（約 10.5g / 分の速度で）母液に加え、液体温度を 80 $^{\circ}$ C で維持した。アミノシラン（又は加水分解した又は部分的に加水分化したアミノシラン）を含有する外部にシリカシェルを有するコロイダルシリカ粒子を含むコロイダルシリカ分散体を得た。このコロイダルシリカ分散体を、通常の高圧で加熱蒸留することによって 4600 ミリリットルに濃縮した。3000 ミリリットルの容量の DI 水を分散体に加えて、蒸留の間にメタノールに置き換えた（容積を維持した）。最終的な分散体はおよそ 20.1wt% のコロイダルシリカ濃縮物を有した。

30

40

【0162】

本明細書で引用された刊行物、特許出願及び特許を含む全ての参考文献は、それぞれの参考文献が個別及び具体的に示されてその参照により組み込まれ、全体として本明細書に記載されているのと同じ程度に、その参照により本明細書に組み込まれる。

【0163】

本発明を説明する範囲の中での（特に以下の特許請求の範囲の中での）「1つの（a）」、「1つの（an）」及び「その（the）」という用語並びに同様の指示語の使用は、本明細書で別段の指摘がないか又は文脈によって明確に否定されない限り、単数及び複数の両方を包含すると解されるべきである。「含む（comprising）」、「有す

50

る (h a v i n g)」、「含む (i n c l u d i n g)」及び「含有する (c o n t a i n i n g)」という用語は、特に断りのない限り、制限のない用語（すなわち、「含むが、限定されない」ことを意味する）として解されるべきである。本明細書における値の範囲の記載は、本明細書で別段の指摘がない限り、単に範囲内に入っているそれぞれ独立した値を個々に言及することの省略方法として機能することを意図しており、それぞれの独立した値は、まるでそれが本明細書で個々に列挙されたかのように本明細書中に組み込まれる。本明細書に記載の全ての方法は、本明細書で別段の指摘がないか又は文脈によって明確に否定されない限り、任意の適切な順序で実施することができる。本明細書で提供される任意の及び全ての例又は例示的な語（例えば、「のような (s u c h a s)」）の使用は、単に本発明をより明らかにすることを意図しており、特許請求の範囲に別段の記載がない限り、本発明の範囲に関する限定をもたらすものではない。本明細書中の如何なる言語も、特許請求の範囲に記載されていない任意の要素を本発明の実施に必須であるものとして示すと解されるべきではない。

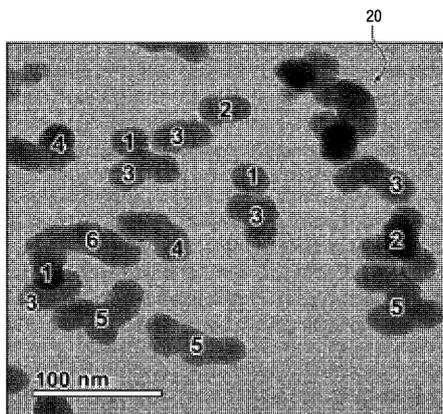
10

20

【 0 1 6 4 】

本発明を実施するために、発明者らが知っている最良の形態を含めて、本発明の好ましい実施形態が本明細書において記載される。それらの好ましい実施形態の変形態様は、前述の説明を読めば当業者には明らかになるであろう。発明者らは、当業者がそのような変形態様を適宜利用すると予期しており、発明者らは本明細書に具体的に記載したのと別の方法で、本発明が実施されることを意図している。したがって、本発明は、準拠法によって容認されているように、特許請求の範囲に記載される対象の全ての改良及びそれと同等なものを含む。さらに、それらの全ての可能な変形態様における上記の要素の任意の組み合わせは、本明細書で別段の指摘がないか又は文脈によって明確に否定されない限り、本発明によって包含される。

【 図 1 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/037767
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09K 3/14(2006.01)i, H01L 21/304(2006.01)i		
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) C09K 3/14; H01L 21/302; H01L 21/304; C09K 13/00; C09G 1/02; B24B 1/00; H01L 21/461		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: chemical mechanical polishing composition, water based liquid carrier, colloidal silica abrasive particle, aminosilane, phosphonium silane, accelerator, ferric nitrate nonahydrate		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009-0081927 A1 (GRUMBINE, STEVEN et al.) 26 March 2009 See paragraphs [0015]-[0027] and [0033]; Examples 1-9; claims 14-25; and Tables 1-3.	1-4, 25-28, 33
A	US 6776810 B1 (CHERIAN, ISAAC K. et al.) 17 August 2004 See column 4, line 42 - column 6, line 23; Examples 1 and 2; and claims 1-17.	1-4, 25-28, 33
A	US 2005-0079718 A1 (SIDDIQUI, JUNAID AHMED et al.) 14 April 2005 See paragraphs [0035]-[0056]; Examples 1 and 3; claims 1-16; and Table 1.	1-4, 25-28, 33
A	US 2011-0163262 A1 (HIGUCHI, KAZUAKI et al.) 07 July 2011 See paragraphs [0085]-[0094]; Example 1; and claims 1-11.	1-4, 25-28, 33
A	US 2003-0209522 A1 (GRUMBINE, STEVEN K. et al.) 13 November 2003 See abstract; paragraphs [0020], [0035] and [0039]; Examples 1-4; and Table 4.	1-4, 25-28, 33
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 26 August 2015 (26.08.2015)		Date of mailing of the international search report 26 August 2015 (26.08.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer KIM, Dong Seok  Telephone No. +82-42-481-5405

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/US2015/037767

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: 15, 19-21, 30-32
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Each of claims 15, 19-21 and 30-32 refer to a claim which is not drafted in accordance with PCT Rule 6.4(a).

3. Claims Nos.: 5-14, 16-18, 22-24, 29
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fees.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/037767

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
US 2009-0081927 A1	26/03/2009	CN 101802116 A	11/08/2010		
		CN 101802116 B	12/03/2014		
		EP 2188344 A2	26/05/2010		
		EP 2188344 A4	22/05/2013		
		JP 2010-541204 A	24/12/2010		
		JP 5646996 B2	24/12/2014		
		KR 10-1232442 B1	12/02/2013		
		KR 10-2010-0065386 A	16/06/2010		
		MY 149975 A	15/11/2013		
		SG 184772 A1	30/10/2012		
		TW 200923038 A	01/06/2009		
		TW I408195 B	11/09/2013		
		WO 2009-042073 A2	02/04/2009		
		WO 2009-042073 A3	16/07/2009		
		US 6776810 B1	17/08/2004	AT 382076 T	15/01/2008
				AU 2003-216217 A1	04/09/2003
CN 101325591 C	11/07/2007				
CN 101630697 A	22/06/2005				
CN 101630697 C	11/07/2007				
DE 60318301 D1	07/02/2008				
DE 60318301 T2	10/04/2008				
EP 1483349 A1	08/12/2004				
EP 1483349 B1	26/12/2007				
JP 2005-518091 A	16/06/2005				
JP 4750362 B2	17/08/2011				
KR 10-0972730 B1	27/07/2010				
KR 10-2004-0088070 A	15/10/2004				
KR 10-2010-0084197 A	23/07/2010				
TW 200302865 A	16/08/2003				
TW 241339 A	11/10/2005				
TW I241339 B	11/10/2005				
US 2004-0229552 A1	18/11/2004				
US 7306637 B2	11/12/2007				
WO 03-068883 A1	21/08/2003				
US 2005-0079718 A1	14/04/2005	US 7022255 B2	04/04/2006		
US 2011-0163262 A1	07/07/2011	CN 102164853 A	24/08/2011		
		CN 102164853 B	31/12/2014		
		KR 10-2011-0081212 A	13/07/2011		
		TW 201022144 A	16/06/2010		
		TW I471268 B	01/02/2015		
		US 8529787 B2	10/09/2013		
		WO 2010-035613 A1	01/04/2010		
US 2003-0209522 A1	13/11/2003	AT 338100 T	15/09/2006		
		AU 5785700 A	30/01/2001		
		CA 2378492 A1	18/01/2001		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/037767

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		CN 101209429 C	06/07/2005
		CN 101367809 A	04/09/2002
		DE 60030444 D1	12/10/2006
		DE 60030444 T2	14/12/2006
		EP 1200532 A1	02/05/2002
		EP 1200532 B1	30/08/2006
		IL 147039 D0	14/08/2002
		JP 2007-088499 A	05/04/2007
		KR 10-0590665 B1	19/06/2006
		KR 10-2002-0026940 A	12/04/2002
		TW 538110 B	21/06/2003
		US 6582623 B1	24/06/2003
		WO 01-04226 A2	18/01/2001
		WO 01-04226 A3	03/10/2002

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 G 1/02

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

(74) 代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(74) 代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74) 代理人 100195213

弁理士 木村 健治

(72) 発明者 リン フウ

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

(72) 発明者 スティーブン グランビーン

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, 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

(72) 発明者 ジェフリー ダイサード

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

(72) 発明者 ティナ リー

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

Fターム(参考) 3C158 AA07 AA09 CA04 CB03 CB05 CB10 DA02 DA12 EA11 EB01

ED02 ED10 ED21 ED23 ED26

5F057 AA28 AA34 AA44 BA22 BB25 BB37 CA12 DA03 EA01 EA07

EA11 EA16 EA21 EA22 EA29 EA31 EA32