(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0137754
(43) 공개일자 2022년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09G 1/02 (2006.01) *B24B 37/04* (2006.01)
H01L 21/306 (2006.01) *H01L 21/308* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09G 1/02 (2013.01)
B24B 37/044 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7031237
(22) 출원일자(국제) 2021년02월08일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년09월07일
(86) 국제출원번호 PCT/US2021/017049
(87) 국제공개번호 WO 2021/162978
국제공개일자 2021년08월19일
(30) 우선권주장
62/975,829 2020년02월13일 미국(US)

(71) 출원인
후지필름 일렉트로닉 머티리얼스 유.에스.에이., 아이엔씨.
미국, 로드 아일랜드 02852, 노스 킹스타운, 80 써킷 드라이브
(72) 발명자
황, 팅-카이
대만, 731, 타이난 시티, 호우비 디스트릭트, 투고우, 넘버. 58-6
린, 타웨이
미국, 85249 애리조나, 챈들러, 이스트 캐니언 웨이 1328
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
안소영

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **연마 조성물 및 이의 사용 방법**

(57) 요 약

연마 조성물은 연마제; pH 조정제; 장벽 막 제거율 향상제(barrier film removal rate enhancer); 저유전율 제거율 억제제(low-k removal rate inhibitor); 아졸 함유 부식 억제제; 및 루테늄 제거율 향상제를 포함한다. 기판을 연마하는 방법은, 본원에 기술된 연마 조성물을 루테늄 또는 하드 마스크 재료를 포함하는 기판의 표면에 적용하는 단계; 및 패드를 기판의 표면과 접촉시키고 패드를 기판에 대해 이동시키는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류
H01L 21/30625 (2013.01)
H01L 21/308 (2013.01)
(72) 발명자
후, 빈
미국, 85248 애리조나, 챈들러, 사우스 베벌리 플레이스 3360
웬, 리칭
미국, 85215 애리조나, 메사, 이스트 노라 써클 3909
량, 얀난
미국, 85234 애리조나, 길버트, 이스트 린다 레인 3098

명 세 서

청구범위

청구항 1

연마 조성물에 있어서,

연마제;

pH 조정제;

장벽 막 제거율 향상제(barrier film removal rate enhancer);

저유전율 제거율 억제제(low-k removal rate inhibitor);

아졸 함유 부식 억제제; 및

루테늄 제거율 향상제를

포함하는, 연마 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

연마제는 알루미나, 실리카, 티타니아, 세리아, 지르코니아, 알루미나, 실리카, 티타니아, 세리아, 또는 지르코니아의 공동 형성된 생성물(co-formed products of alumina, silica, titania, ceria, or zirconia), 코팅된 연마제, 표면 개질 연마제, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 연마 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

연마제는 조성물의 약 0.1 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 존재하는, 연마 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

장벽 막 제거율 향상제는 글루콘산, 락트산, 시트르산, 타르타르산, 말산, 글리콜산, 말론산, 포름산, 옥살산, 아세트산, 프로피온산, 과아세트산, 숙신산, 락트산, 아세트산칼륨, 시트르산칼륨, 아미노아세트산, 페녹시아세트산, 비신, 디글리콜산, 글리세린산, 트리신, 알라닌, 히스티딘, 발린, 페닐알라닌, 프롤린, 글루타민, 아스파르트산, 글루탐산, 아르기닌, 라이신, 티로신, 벤조산, 이들의 염, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기산 또는 이의 염인, 연마 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

장벽 막 제거율 향상제는 조성물의 약 0.002 중량% 내지 약 4 중량%의 양으로 존재하는, 연마 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

저유전율 제거율 억제제는 비이온성 계면활성제인, 연마 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

비이온성 계면활성제는 알코올 알콕실레이트, 알킬페놀 알콕실레이트, 트리스티릴페놀 알콕실레이트, 소르비탄 에스테르 알콕실레이트, 폴리알콕실레이트, 폴리알킬렌 옥사이드 블록 공중합체, 테트라히드록시 올리고머, 알

콕실화 디아민, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 연마 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

저유전율 제거율 억제제는 조성물의 약 0.0005 중량% 내지 약 5 중량%의 양으로 존재하는, 연마 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

아졸 함유 부식 억제제는 트리아졸, 테트라졸, 벤조트리아졸, 톨릴트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 에틸 벤조트리아졸, 프로필 벤조트리아졸, 부틸 벤조트리아졸, 펜틸 벤조트리아졸, 헥실 벤조트리아졸, 디메틸 벤조트리아졸, 클로로 벤조트리아졸, 디클로로 벤조트리아졸, 클로로메틸 벤조트리아졸, 클로로에틸 벤조트리아졸, 페닐 벤조트리아졸, 벤질 벤조트리아졸, 아미노트리아졸, 아미노벤즈이미다졸, 피라졸, 이미다졸, 아미노테트라졸, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 연마 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

아졸 함유 부식 억제제는 조성물의 약 0.0001 중량% 내지 약 1 중량%의 양으로 존재하는, 연마 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,

pH 조정제는 수산화암모늄, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화세슘, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 메틸에탄올아민, 메틸디에탄올아민 수산화테트라부틸암모늄, 수산화테트라프로필암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화에틸트리메틸암모늄, 수산화디에틸디메틸암모늄, 수산화디메틸디프로필암모늄, 수산화벤질트리메틸암모늄, 트리스(2-히드록시에틸)수산화메틸암모늄, 수산화콜린, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 연마 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,

pH 조정제는 조성물의 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 존재하는, 연마 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서,

루테늄 제거율 향상제는 수산화암모늄, 염화암모늄, 플루오린화암모늄, 브롬화암모늄, 황산암모늄, 탄산암모늄, 탄산수소암모늄, 질산암모늄, 인산암모늄, 아세트산암모늄, 티오시안산암모늄, 티오시안산칼륨, 티오시안산나트륨, 질산, 질산나트륨, 질산칼륨, 질산루비듐, 질산세슘, 플루오린화나트륨, 플루오린화칼륨, 플루오린화루비듐, 플루오린화세슘, 염화나트륨, 염화칼륨, 염화루비듐, 염화세슘, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 연마 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서,

루테늄 제거율 향상제는 조성물의 약 0.0001 중량% 내지 약 5 중량%의 양으로 존재하는, 연마 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서,

에틸렌디아민테트라아세트산, 이미노디아세트산, N-히드록시에틸-에틸렌디아민트리아세트산, 니트릴로트리아세트산, 디에틸렌트리아민펜타아세트산, 히드록시에틸에틸렌디아민트리아세트산, 트리에틸렌테트라아민헥사아세트

산, 디아미노시클로헥산테트라아세트산, 니트릴로트리메틸포스폰산, 에틸렌디아민테트라(메틸렌포스폰산), 1-히드록실 에틸리덴-1,1,-디포스폰산, 디에틸렌트리아민 펜타(메틸렌 포스폰산), 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 킬레이트제를 추가로 포함하는, 연마 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서,

킬레이트제는 조성물의 약 0.001 중량% 내지 약 1 중량%의 양으로 존재하는, 연마 조성물.

청구항 17

제1항에 있어서,

과산화수소, 오르쏘과요오드산, 메타과요오드산, 디메소과요오드산, 디오르쏘과요오드산, 과요오드산암모늄, 과요오드산칼륨, 과요오드산나트륨, 과황산암모늄, 요오드산, 요오드산염, 과염소산, 과염소산염, 히드록실아민과 히드록실아민염, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 산화제를 추가로 포함하는, 연마 조성물.

청구항 18

제1항에 있어서,

조성물은,

조성물의 약 0.1 중량% 내지 약 50 중량% 양의 연마제;

조성물의 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량% 양의 pH 조정제;

조성물의 약 0.002 중량% 내지 약 4 중량% 양의 장벽 막 제거율 향상제;

조성물의 약 0.0005 중량% 내지 약 5 중량% 양의 저유전율 제거율 억제제;

조성물의 약 0.0001 중량% 내지 약 1 중량% 양의 아졸 함유 부식 억제제; 및

조성물의 약 0.0001 중량% 내지 약 5 중량% 양의 루테늄 제거 향상제를

포함하는, 연마 조성물.

청구항 19

제1항에 있어서,

조성물의 pH는 약 7 내지 약 14인, 연마 조성물.

청구항 20

연마 조성물에 있어서,

연마제;

pH 조정제;

유기산 또는 이의 염;

비이온성 계면활성제;

아졸 함유 부식 억제제; 및

암모늄염, 티오시안산염, 할로겐화물염, 질산염, 질산, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물을

포함하는, 연마 조성물.

청구항 21

기판을 연마하는 방법에 있어서,

제1항의 연마 조성물을 루테늄 또는 하드 마스크 재료를 포함하는 기판의 표면에 적용하는 단계; 및

패드를 기판의 표면과 접촉시키고 패드를 기판에 대해 이동시키는 단계를

포함하는, 기판을 연마하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **관련 출원에 대한 상호 참조**

[0002] 본 출원은 2020년 2월 13일자로 출원된 미국 가출원 일련 번호 제62/975,829호에 대한 우선권을 주장하고, 그 내용은 본원에 전부 참조로 포함된다.

배 경 기 술

[0003] 반도체 산업은 공정, 재료, 및 통합 혁신에 의해 디바이스를 더욱 소형화함으로써 칩 성능을 개선하기 위해 지속적으로 추진되고 있다. 더 초기의 재료 혁신에는 인터커넥트 구조(interconnect structure)에서 전도성 재료로 알루미늄을 대체하는 구리의 도입과, 비전도성/절연체 유전 재료로부터 Cu 전도성 재료를 분리하기 위해 확산 장벽(diffusion barrier)으로 탄탈럼(Ta)/탄탈럼 질화물(TaN)을 사용하는 것이 포함되었다. 구리(Cu)는 그 저항률(resistivity)이 낮고 일렉트로-마이그레이션(electro-migration)에 대한 저항(resistance)이 우수하기 때문에 인터커넥트 재료로서 선택되었다.

[0004] 그러나, 더 새로운 세대 칩의 피처(feature)가 축소됨에 따라, 다층 Cu/장벽/유전체 스택은 백 엔드 오브 라인(Back End of Line, BEOL)에서 효과적인 인터커넥트 저항률을 유지하기 위해 더 얇고 더 일관성이 있어야 한다. 더 얇은 Cu 및 Ta/TaN 장벽 막 방식(barrier film scheme)은 증착 시 저항률 및 가요성에 문제가 있다. 예를 들어, 더 작은 치수와 첨단 제조 노드(manufacturing node)로, 저항률은 기하급수적으로 계속 악화되고, 트랜지스터 회로 속도(프론트 엔드 오브 라인(Front End of Line, FEOL)에서)의 개선은 전도성 Cu/장벽 배선(BEOL)에서 오는 지연에 의해 절반으로 줄어든다. 루테늄(Ru)은 라이너 재료, 장벽 층뿐만 아니라, 전도성 층으로 사용하기 위한 유력 후보로 등장하였다. 루테늄은 유전체 층에 대한 우수한 항-Cu 확산을 가질 뿐만 아니라, 구리 시드 층을 사용하지 않고 작은 치수의 트렌치에서 구리의 직접적인 전기 충전(direct copper electro-filling)을 용이하게 할 수 있다. 이 밖에, 루테늄은 또한 기존의 텅스텐(W) 금속을 대체하는 VIA용 재료로서 연구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이 요약은 상세한 설명에서 아래에 추가로 설명되는 개념의 선택을 소개하기 위해 제공된다. 이 요약은 청구된 주제의 주요 또는 필수 특징을 식별하기 위한 것이 아니고, 청구된 주제의 범위를 제한하는 데 보조 수단으로 사용하기 위한 것도 아니다.

과제의 해결 수단

[0006] 본원에 정의된 바와 같이, 달리 명시되지 않는 한, 표시된 모든 백분율은 연마 조성물의 총 중량에 대한 중량 백분율인 것으로 이해해야 한다.

[0007] 일 양상에서, 본원에 개시된 구현예는 연마제; pH 조정제; 장벽 막 제거율 향상제(barrier film removal rate enhancer); 저유전율 제거율 억제제(low-k removal rate inhibitor); 아졸 함유 부식 억제제; 및 루테늄 제거율 향상제를 포함하는 연마 조성물에 관한 것이다.

[0008] 다른 양상에서, 본원에 개시된 구현예는 연마제; pH 조정제; 유기산 또는 이의 염; 비이온성 계면활성제; 아졸 함유 부식 억제제; 및 암모늄염, 티오시안산염, 할로겐화물염, 질산염, 질산, 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물을 포함하는 연마 조성물에 관한 것이다.

[0009] 또 다른 양상에서, 본원에 개시된 구현예는 기판(예를 들어, 루테늄을 포함하는 기판)을 연마하는 방법에 관한

것으로, 본원에 기술된 연마 조성물을 루테늄 또는 하드 마스크 재료를 포함하는 기판의 표면에 적용하는 단계; 및 패드를 기판의 표면과 접촉시키고 패드를 기판에 대해 이동시키는 단계를 포함한다.

[0010] 청구된 주제의 다른 양상 및 이점은 다음 설명 및 첨부된 청구범위로부터 명백할 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본원에 개시된 구현예는 일반적으로 조성물 및 상기 조성물을 사용하여 적어도 루테늄 부분 및/또는 하드 마스크 부분(예를 들어, 텅스텐, 탄화물, 질화물 세라믹(예를 들어, TiN), 및 이들의 도핑된 유도체)을 포함하고, 보다 구체적으로는, 적어도 루테늄, 하드 마스크, 및 구리 부분을 포함할 수 있는 기판을 연마하는 방법에 관한 것이다. 본원에 개시된 조성물은 구리 부식을 최소화하면서(예를 들어, 표면 거칠기(surface roughness)를 최소화하면서) 루테늄 및/또는 하드 마스크 재료를 효과적으로 제거할 수 있다. 예를 들어, 본원에 개시된 조성물은 구리, 루테늄 라이너, 하드 마스크 재료(예를 들어, 티타늄 및 이들의 도핑된 유도체, 텅스텐 및 이들의 도핑된 유도체(예를 들어, WB_4), 탄화물(예를 들어, BC, B_4C, TiC, SiC, 및 WC), 붕소 함유 재료(예를 들어, B_6O, BC_2N, 및 $AlMgB_{14}$) 및 질화물 세라믹 재료(예를 들어, SiN, TiN, BN), 장벽 재료(예를 들어, Ta, TaN), 및 유전 재료(예를 들어, TEOS, 저유전율(low-k), 초저유전율(ultra low-k) 등)를 포함하는 첨단 노드 막을 연마하는 데 특히 유용할 수 있다.

[0012] 현재 사용 가능한 많은 CMP 슬러리는 전술한 구리 및 텅스텐과 같은 구형 칩 설계에서 더 일반적인 재료를 제거하도록 특별히 설계되었다. 그러나 반도체 산업의 백 엔드 오브 라인(BEOL) 응용 분야에서, 루테늄은 양호한 전기 전도성, 증착 특성을 갖고 Cu 확산에 저항성이 있기 때문에 라이너 재료로서 루테늄이 사용되고 있다. 코발트 및 구리와 같은 일부 다른 재료와 달리, 루테늄은 화학적으로 비교적 안정하여 열화되지 않고 연마 중에 제거하기 어려울 수 있다. 이 밖에, 루테늄은 종종 전도성 층인 구리와 함께 사용된다. 위에서 언급한 바와 같이, 구리는 비교적 연질의 재료이므로 쉽게 제거할 수 있다. 구리는 많은 반도체 디바이스의 기능에 필수적이므로, 구리 층 또는 인레이를 너무 쉽게 벗겨내거나 손상시키는 CMP 슬러리가 사용되는 경우, 완성된 디바이스의 성능에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 구리는 화학적 부식에 더 민감하기 때문에, 구형 CMP 슬러리는 구리에 유해하고 허용할 수 없는 결함을 일으키지 않고서는 루테늄을 효과적으로 제거하지 못할 수 있다. 결과적으로, 덜 진보된 슬러리는 연마될 다성분 기판의 하나 이상의 성분에 대해 허용할 수 없는 부식, 웨이퍼 표면 형상(wafer topography) 및/또는 제거율 선택성(removal rate selectivity)을 나타낼 수 있다. 이 밖에, 더 복잡한 통합 방식은 Ru 라이너 및 Cu 전도성 층과 함께 하드 마스크를 에칭 마스크로 사용할 수 있고, 이는 연마 슬러리가 효과적으로 제거할 수 있어야 하는 또 다른 재료를 나타낸다.

[0013] 반도체 제조에서 다성분 통합 방식의 사용이 증가하고 크기가 축소됨에 따라, 루테늄, 구리, 및 하드 마스크 재료를 포함하는 기판을 최소한의 구리 부식과 양호한 제거율 및 다른 모든 성분에 대한 선택성으로 효과적으로 연마할 수 있는 CMP 슬러리에 대한 시장 수요가 있다.

[0014] 하나 이상의 구현예에서, 본원에 기술된 연마 조성물은 연마제; pH 조정제; 장벽 막 제거율 향상제; 저유전율 제거율 억제제; 아졸 함유 부식 억제제; 및 루테늄 제거율 향상제를 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, 연마 조성물은 또한 킬레이트제 및/또는 산화제를 포함할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 본 개시내용에 따른 연마 조성물은 약 0.1 중량% 내지 약 50 중량%의 연마제, 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%의 pH 조정제, 약 0.002 중량% 내지 약 4 중량%의 장벽 막 제거율 향상제, 약 0.0005 중량% 내지 약 5 중량%의 저유전율 제거율 억제제, 약 0.0001 중량% 내지 약 1 중량%의 아졸 함유 부식 억제제, 약 0.0001 중량% 내지 약 5 중량%의 루테늄 제거율 향상제, 및 나머지 중량 퍼센트(예를 들어, 약 20 중량% 내지 약 99 중량%)의 용매(예를 들어, 탈이온수)를 포함할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 연마 조성물은 약 0.001 중량% 내지 약 1 중량%의 킬레이트제 및/또는 약 0.001 중량% 내지 약 5 중량%의 산화제를 추가로 포함할 수 있다.

[0015] 하나 이상의 구현예에서, 본 개시내용은 사용 전에 물로 최대 2배, 또는 최대 4배, 또는 최대 6배, 또는 최대 8배, 또는 최대 10배까지 희석될 수 있는 농축 연마 조성물을 제공한다. 다른 구현예에서, 본 개시내용은 전술한 연마 조성물, 물, 및 선택적으로 산화제를 포함하는, 루테늄 함유 기판에 사용하기 위한 사용 시점(point-of-use, POU) 연마 조성물을 제공한다.

[0016] 하나 이상의 구현예에서, POU 연마 조성물은 약 0.1 중량% 내지 약 12 중량%의 연마제, 약 0.01 중량% 내지 약 5 중량%의 pH 조정제, 약 0.002 중량% 내지 약 2 중량%의 장벽 막 제거율 향상제, 약 0.0005 중량% 내지 약 0.5 중량%의 저유전율 제거율 억제제, 약 0.0001 중량% 내지 약 0.1 중량%의 아졸 함유 부식 억제제, 약 0.0001 중량% 내지 약 0.5 중량%의 루테늄 제거율 향상제, 선택적으로 약 0.001 중량% 내지 약 5 중량%의 산화제, 및 약

80 중량% 내지 약 99 중량%의 용매(예를 들어, 탈이온수)를 포함할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, POU 연마 조성물은 0.001 중량% 내지 0.1 중량%의 킬레이트제를 추가로 포함할 수 있다.

[0017] 하나 이상의 구현예에서, 농축 연마 조성물은 약 1 중량% 내지 약 50 중량%의 연마제, 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%의 pH 조정제, 약 0.02 중량% 내지 약 4 중량%의 장벽 막 제거율 향상제, 약 0.005 중량% 내지 약 5 중량%의 저유전율 제거율 억제제, 약 0.001 중량% 내지 약 1 중량%의 아졸 함유 부식 억제제, 약 0.001 중량% 내지 약 5 중량%의 루테늄 제거율 향상제, 및 나머지 중량 퍼센트(예를 들어, 약 20 중량% 내지 약 98.5 중량%)의 용매(예를 들어, 탈이온수)를 포함할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 농축 연마 조성물은 약 0.01 중량% 내지 약 1 중량%의 킬레이트제 및/또는 약 0.01 중량% 내지 약 5 중량%의 산화제를 추가로 포함할 수 있다.

[0018] 하나 이상의 구현예에서, 본원에 기술된 연마 조성물은 적어도 하나(예를 들어, 2종 또는 3종)의 연마제를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 적어도 하나의 연마제는 양이온성 연마제, 실질적으로 중성인 연마제, 및 음이온성 연마제로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 하나 이상의 구현예에서, 적어도 하나의 연마제는 알루미나, 실리카, 티타니아, 세리아, 지르코니아, 이들의 공동 형성된 생성물(즉, 알루미나, 실리카, 티타니아, 세리아, 또는 지르코니아의 공동 형성된 생성물), 코팅된 연마제, 표면 개질 연마제, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 적어도 하나의 연마제는 세리아를 포함하지 않는다. 일부 구현예에서, 적어도 하나의 연마제는 고순도이고, 약 100 ppm 미만의 알코올, 약 100 ppm 미만의 암모니아, 및 약 100 십억분율(ppb) 미만의 알칼리 양이온, 예컨대, 나트륨 양이온을 가질 수 있다. 연마제는 POU 연마 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1% 내지 약 12%(예를 들어, 약 0.5% 내지 약 10%), 또는 이의 임의의 하위 범위의 양으로 존재할 수 있다.

[0019] 일부 구현예에서, 적어도 하나의 연마제는 본원에 기술된 연마 조성물의 적어도 약 0.1 중량%(예를 들어, 적어도 약 0.5 중량%, 적어도 약 1 중량%, 적어도 약 2 중량%, 적어도 약 4 중량%, 적어도 약 5 중량%, 적어도 약 10 중량%, 적어도 약 12 중량%, 적어도 약 15 중량%, 또는 적어도 약 20 중량%) 내지 최대 약 50 중량%(예를 들어, 최대 약 45 중량%, 최대 약 40 중량%, 최대 약 35 중량%, 최대 약 30 중량%, 최대 약 25 중량%, 최대 약 20 중량%, 최대 약 15 중량%, 최대 약 12 중량%, 최대 약 10 중량%, 또는 최대 약 5 중량%)의 양으로 존재한다.

[0020] 하나 이상의 구현예에서, 본원에 기술된 연마 조성물은 적어도 하나(예를 들어, 2종 또는 3종)의 pH 조정제를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 적어도 하나의 pH 조정제는 수산화암모늄, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화세슘, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 메틸에탄올아민, 메틸디에탄올아민 수산화테트라부틸암모늄, 수산화테트라프로필암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화에틸트리메틸암모늄, 수산화디에틸디메틸암모늄, 수산화디메틸디프로필암모늄, 수산화벤질트리메틸암모늄, 트리스(2-히드록시에틸)수산화메틸암모늄, 수산화콜린, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0021] 일부 구현예에서, 적어도 하나의 pH 조정제는 본원에 기술된 연마 조성물의 적어도 약 0.01 중량%(예를 들어, 적어도 약 0.05 중량%, 적어도 약 0.1 중량%, 적어도 약 0.5 중량%, 적어도 약 1 중량%, 적어도 약 2 중량%, 적어도 약 4 중량%, 적어도 약 5 중량%, 적어도 약 6 중량%, 또는 적어도 약 8 중량%) 내지 최대 약 10 중량%(예를 들어, 최대 약 9 중량%, 최대 약 8 중량%, 최대 약 7 중량%, 최대 약 6 중량%, 최대 약 5 중량%, 최대 약 4 중량%, 최대 약 3 중량%, 최대 약 2 중량%, 최대 약 1 중량%, 최대 약 0.5 중량%, 최대 약 0.2 중량%, 또는 최대 약 0.1 중량%)의 양으로 존재한다.

[0022] 일부 구현예에서, 연마 조성물의 pH 값은 적어도 약 7(예를 들어, 적어도 약 7.5, 적어도 약 8, 적어도 약 8.5, 적어도 약 9, 적어도 약 9.5, 적어도 약 10, 적어도 약 10.5, 적어도 약 11, 적어도 약 11.5, 또는 적어도 약 12) 내지 최대 약 14(예를 들어, 최대 약 13.5, 최대 약 13, 최대 약 12.5, 최대 약 12, 최대 약 11.5, 최대 약 11, 최대 약 10.5, 최대 약 10, 최대 약 9.5, 또는 최대 약 9)의 범위일 수 있다. 이론에 얽매이기를 원하는 것은 아니지만, pH가 7 미만인 연마 조성물은 구리 제거율 및 부식을 현저히 증가시키고, pH가 14를 초과하는 연마 조성물은 현탁된 연마제의 안정성에 영향을 미칠 수 있고, 거칠기를 현저히 증가시키고 이러한 조성물에 의해 연마된 막의 전체적인 품질을 저하시키는 것으로 여겨진다. 원하는 pH를 얻기 위해, 본원에 기술된 연마 조성물 내의 성분의 상대 농도가 조정될 수 있다.

[0023] 하나 이상의 구현예에서, 본원에 기술된 연마 조성물은 적어도 하나(예를 들어, 2종 또는 3종)의 장벽 막 제거율 향상제를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 적어도 하나의 장벽 막 제거율 향상제는 유기산(카르복시산, 아미노산, 설폰산, 또는 포스폰산과 같은) 또는 이의 염이다. 일부 구현예에서, 장벽 막 제거율 향상제는 글루콘산, 락트산, 시트르산, 타르타르산, 말산, 글리콜산, 말론산, 포름산, 옥살산, 아세트산, 프로피온산, 과아세트산, 숙신산, 락트산, 아미노아세트산, 페녹시아세트산, 비신, 디글리콜산, 글리세린산, 트리신, 알라닌, 히스티

딘, 발린, 페닐알라닌, 프롤린, 글루타민, 아스파르트산, 글루탐산, 아르기닌, 라이신, 티로신, 벤조산, 이들의 염, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기산 또는 이의 염일 수 있다. 이론에 얽매이기를 원하는 것은 아니지만, 유기산 또는 이의 염(위에 기술된 것과 같은)은 반도체 기판에서 장벽 막(예를 들어, Ta 또는 TaN 막)의 제거율을 개선하기 위해 본원에 기술된 연마 조성물에서 효과적인 장벽 제거율 향상제로서 사용될 수 있는 것으로 여겨진다.

[0024] 일부 구현예에서, 장벽 막 제거율 향상제는 본원에 기술된 연마 조성물의 적어도 약 0.002 중량%(예를 들어, 적어도 약 0.005 중량%, 적어도 약 0.01 중량%, 적어도 약 0.05 중량%, 적어도 약 0.1 중량%, 적어도 약 0.15 중량%, 적어도 약 0.2 중량%, 적어도 약 0.5 중량%, 적어도 약 1 중량%, 적어도 약 1.5 중량%, 또는 적어도 약 2 중량%) 내지 최대 약 4 중량%(예를 들어, 최대 약 3.5 중량%, 최대 약 3 중량%, 최대 약 2.5 중량%, 최대 약 2 중량%, 최대 약 1.5 중량%, 또는 최대 약 1 중량%)의 양으로 존재한다.

[0025] 하나 이상의 구현예에서, 본원에 기술된 연마 조성물은 적어도 하나(예를 들어, 2종 또는 3종)의 저유전율 제거율 억제제를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 적어도 하나의 저유전율 제거율 억제제는 비이온성 계면활성제이다. 하나 이상의 구현예에서, 비이온성 계면활성제는 알코올 알콕실레이트, 알킬페놀 알콕실레이트, 트리스티릴페놀 알콕실레이트, 소르비탄 에스테르 알콕실레이트, 폴리알콕실레이트, 폴리알킬렌 옥사이드 블록 공중합체, 테트라히드록시 올리고머, 알콕실화 디아민, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 하나 이상의 구현예에서, 비이온성 계면활성제는 적어도 약 500 g/mol, 또는 적어도 약 1,000 g/mol, 또는 적어도 약 2,500 g/mol, 또는 적어도 약 5,000 g/mol, 또는 적어도 약 7,500 g/mol, 또는 적어도 약 10,000 g/mol의 수 평균 분자량을 갖는 중합체이다. 하나 이상의 구현예에서, 비이온성 계면활성제는 최대 약 1,000,000 g/mol, 또는 최대 약 750,000 g/mol, 또는 최대 약 500,000 g/mol, 또는 최대 약 250,000 g/mol, 또는 최대 약 100,000 g/mol의 수 평균 분자량을 갖는 중합체이다. 하나 이상의 구현예에서, 알콕실화 비이온성 계면활성제의 알콕실레이트기는 에톡실레이트, 프로폭실레이트, 또는 에톡실레이트기와 프로폭실레이트기의 조합이다. 이론에 얽매이기를 원하는 것은 아니지만, 비이온성 계면활성제(위에 기술된 것과 같은)가 반도체 기판에서 저유전율 막(예를 들어, 탄소 도핑된 산화규소 막)의 제거율을 감소시키거나 최소화하기 위해 본원에 기술된 연마 조성물에서 저유전율 제거율 억제제로서 사용될 수 있다는 것은 놀라운 일이다.

[0026] 일부 구현예에서, 저유전율 제거율 억제제는 본원에 기술된 연마 조성물의 적어도 약 0.0005 중량%(예를 들어, 적어도 약 0.001 중량%, 적어도 약 0.005 중량%, 적어도 약 0.01 중량%, 적어도 약 0.05 중량%, 적어도 약 0.1 중량%, 적어도 약 0.5 중량%, 적어도 약 1 중량%, 적어도 약 1.5 중량%, 적어도 약 2 중량%, 또는 적어도 약 3 중량%) 내지 최대 약 5 중량%(예를 들어, 최대 약 4.5 중량%, 최대 약 4 중량%, 최대 약 3.5 중량%, 최대 약 3 중량%, 최대 약 2.5 중량%, 최대 약 2 중량%, 최대 약 1.5 중량%, 최대 약 1 중량%, 최대 약 0.5 중량%, 또는 최대 약 0.1 중량%)의 양으로 존재한다.

[0027] 하나 이상의 구현예에서, 본원에 기술된 연마 조성물은 적어도 하나(예를 들어, 2종 또는 3종)의 아졸 함유 부식 억제제를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 적어도 하나의 아졸 함유 부식 억제제는 치환되거나 비치환된 트리아졸, 치환되거나 비치환된 테트라졸, 치환되거나 비치환된 벤조트리아졸, 치환되거나 비치환된 피라졸, 및 치환되거나 비치환된 이미다졸로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 하나 이상의 구현예에서, 아졸 함유 부식 억제제는 1,2,4-트리아졸, 1,2,3-트리아졸, 테트라졸, 벤조트리아졸, 톨릴트리아졸, 메틸 벤조트리아졸(예를 들어, 1-메틸 벤조트리아졸, 4-메틸 벤조트리아졸, 및 5-메틸 벤조트리아졸), 에틸 벤조트리아졸(예를 들어, 1-에틸 벤조트리아졸), 프로필 벤조트리아졸(예를 들어, 1-프로필 벤조트리아졸), 부틸 벤조트리아졸(예를 들어, 1-부틸 벤조트리아졸 및 5-부틸 벤조트리아졸), 펜틸 벤조트리아졸(예를 들어, 1-펜틸 벤조트리아졸), 헥실 벤조트리아졸(예를 들어, 1-헥실 벤조트리아졸 및 5-헥실 벤조트리아졸), 디메틸 벤조트리아졸(예를 들어, 5,6-디메틸 벤조트리아졸), 클로로 벤조트리아졸(예를 들어, 5-클로로 벤조트리아졸), 디클로로 벤조트리아졸(예를 들어, 5,6-디클로로 벤조트리아졸), 클로로메틸 벤조트리아졸(예를 들어, 1-(클로로메틸)-1-H-벤조트리아졸), 클로로에틸 벤조트리아졸, 페닐 벤조트리아졸, 벤질 벤조트리아졸, 아미노트리아졸, 아미노벤즈이미다졸, 아미노테트라졸, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 조성물은 벤조트리아졸과 벤조트리아졸 유도체(예를 들어, 치환된 벤조트리아졸)를 포함할 수 있다. 이론에 얽매이기를 원하는 것은 아니지만, 아졸 함유 부식 억제제(위에 기술된 것과 같은)는 반도체 기판에서 구리의 제거율을 현저히 감소시키거나 최소화할 수 있는 것으로 여겨진다.

[0028] 일부 구현예에서, 아졸 함유 부식 억제제는 본원에 기술된 연마 조성물의 적어도 약 0.0001 중량%(예를 들어, 적어도 약 0.0002 중량%, 적어도 약 0.0005 중량%, 적어도 약 0.001 중량%, 적어도 약 0.002 중량%, 적어도 약 0.005 중량%, 적어도 약 0.01 중량%, 적어도 약 0.02 중량%, 적어도 약 0.05 중량%, 적어도 약 0.1 중량%, 적

어도 약 0.2 중량%, 또는 적어도 약 0.5 중량%) 내지 최대 약 1 중량%(예를 들어, 최대 약 0.8 중량%, 최대 약 0.6 중량%, 최대 약 0.5 중량%, 최대 약 0.4 중량%, 최대 약 0.2 중량%, 최대 약 0.1 중량%, 최대 약 0.05 중량%, 최대 약 0.02 중량%, 최대 약 0.01 중량%, 또는 최대 약 0.005 중량%)의 양으로 존재한다.

[0029] 하나 이상의 구현예에서, 본원에 기술된 연마 조성물은 적어도 하나(예를 들어, 2종 또는 3종)의 루테늄 제거율 향상제를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 적어도 하나의 루테늄 제거율 향상제는 암모늄염, 티오시안산염, 질산 또는 이의 염, 및 할로겐화물염을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 적어도 하나의 루테늄 제거율 향상제는 수산화암모늄, 염화암모늄, 플루오린화암모늄, 브롬화암모늄, 황산암모늄, 탄산암모늄, 탄산수소암모늄, 질산암모늄, 인산암모늄, 아세트산암모늄, 티오시안산암모늄, 티오시안산칼륨, 티오시안산나트륨, 질산, 질산나트륨, 질산칼륨, 질산루비듐, 질산세슘, 플루오린화나트륨, 플루오린화칼륨, 플루오린화루비듐, 플루오린화세슘, 염화나트륨, 염화칼륨, 염화루비듐, 염화세슘, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0030] 일부 구현예에서, 루테늄 제거율 향상제는 조성물의 약 0.0001 중량% 내지 약 5 중량%의 양으로 존재한다. 하나 이상의 구현예에서, 루테늄 제거율 향상제는 본원에 기술된 연마 조성물의 적어도 약 0.0001 중량%(예를 들어, 적어도 약 0.0002 중량%, 적어도 약 0.0005 중량%, 적어도 약 0.001 중량%, 적어도 약 0.002 중량%, 적어도 약 0.005 중량%, 적어도 약 0.01 중량%, 적어도 약 0.02 중량%, 적어도 약 0.05 중량%, 적어도 약 0.1 중량%, 적어도 약 0.2 중량%, 또는 적어도 약 0.5 중량%) 내지 최대 약 5 중량%(예를 들어, 최대 약 4 중량%, 최대 약 3 중량%, 최대 약 2 중량%, 최대 약 1 중량%, 최대 약 0.8 중량%, 최대 약 0.6 중량%, 최대 약 0.5 중량%, 최대 약 0.4 중량%, 최대 약 0.2 중량%, 최대 약 0.1 중량%, 최대 약 0.05 중량%, 최대 약 0.02 중량%, 최대 약 0.01 중량%, 또는 최대 약 0.005 중량%)이다.

[0031] 하나 이상의 구현예에서, 본원에 기술된 연마 조성물은 선택적으로 적어도 하나(예를 들어, 2종 또는 3종)의 킬레이트제를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 적어도 하나의 선택적인 킬레이트제는 아미노 함유 카르복시산(예를 들어, 폴리아미노폴리카르복시산) 또는 포스폰산일 수 있다. 일부 구현예에서, 킬레이트제는 에틸렌디아민테트라아세트산, 이미노디아세트산, N-히드록시에틸-에틸렌디아민트리아세트산, 니트릴로트리아세트산, 디에틸렌트리아민펜타아세트산, 히드록시에틸에틸렌디아민트리아세트산, 트리에틸렌테트라아민헥사아세트산, 디아미노시클로헥산테트라아세트산, 니트릴로트리메틸포스폰산, 에틸렌디아민테트라(메틸렌포스폰산), 1-히드록실 에틸리덴-1,1,-디포스폰산, 디에틸렌트리아민 펜타(메틸렌 포스폰산), 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 이론에 얽매이기를 원하는 것은 아니지만, 본원에 기술된 연마 조성물에 킬레이트제(위에 기술된 것과 같은)를 포함하면 반도체 기판 상의 관찰된 결함(구리 웨이퍼 표면 상의 결함과 같은)을 현저히 감소시키거나 최소화할 수 있는 것으로 여겨진다.

[0032] 일부 구현예에서, 킬레이트제는 본원에 기술된 연마 조성물의 적어도 약 0.001 중량%(예를 들어, 적어도 약 0.002 중량%, 적어도 약 0.005 중량%, 적어도 약 0.01 중량%, 적어도 약 0.02 중량%, 적어도 약 0.05 중량%, 적어도 약 0.1 중량%, 적어도 약 0.2 중량%, 또는 적어도 약 0.5 중량%) 내지 최대 약 1 중량%(예를 들어, 최대 약 0.8 중량%, 최대 약 0.6 중량%, 최대 약 0.5 중량%, 최대 약 0.4 중량%, 최대 약 0.2 중량%, 최대 약 0.1 중량%, 최대 약 0.05 중량%, 최대 약 0.02 중량%, 최대 약 0.01 중량%, 또는 최대 약 0.005 중량%)의 양으로 존재한다.

[0033] 농축 슬러리를 희석하여 POU 슬러리를 형성할 때 선택적인 산화제(oxidizer)(또는 산화제(oxidizing agent))가 첨가될 수 있다. 산화제는 과산화수소, 오르쏘과요오드산, 메타과요오드산, 디메소과요오드산, 디오르쏘과요오드산, 과요오드산암모늄, 과요오드산칼륨, 과요오드산나트륨, 과황산암모늄, 요오드산, 요오드산염, 과염소산, 과염소산염, 히드록실아민과 히드록실아민염, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 산화제는 과산화수소일 수 있다.

[0034] 일부 구현예에서, 산화제는 본원에 기술된 연마 조성물의 적어도 약 0.001 중량%(예를 들어, 적어도 약 0.002 중량%, 적어도 약 0.004 중량%, 적어도 약 0.005 중량%, 적어도 약 0.01 중량%, 적어도 약 0.025 중량%, 적어도 약 0.05 중량%, 적어도 약 0.075 중량%, 적어도 약 0.1 중량%, 적어도 약 0.5 중량%, 적어도 약 1 중량%, 또는 적어도 약 2 중량%) 내지 최대 약 5 중량%(예를 들어, 최대 약 4.5 중량%, 최대 약 4 중량%, 최대 약 3.5 중량%, 최대 약 3 중량%, 최대 약 2.5 중량%, 최대 약 2 중량%, 최대 약 1.5 중량%, 최대 약 1 중량%, 최대 약 0.5 중량%, 또는 최대 약 0.1 중량%)의 양으로 존재한다. 일부 구현예에서, 이론에 얽매이기를 원하는 것은 아니지만, 산화제는 하드 마스크 함유 기판에서 하드 마스크 재료를 제거하는 데 도움이 될 수 있는 것으로 여겨진다.

[0035] 일부 구현예에서, 본원에 기술된 연마 조성물은 물과 같은 용매(예를 들어, 1차 용매)를 포함할 수 있다. 일부

구현예에서, 용매(예를 들어, 물)는 본원에 기술된 연마 조성물의 적어도 약 20 중량%(예를 들어, 적어도 약 25 중량%, 적어도 약 30 중량%, 적어도 약 35 중량%, 적어도 약 40 중량%, 적어도 약 45 중량%, 적어도 약 50 중량%, 적어도 약 55 중량%, 적어도 약 60 중량%, 적어도 약 65 중량%, 적어도 약 70 중량%, 적어도 약 75 중량%, 적어도 약 80 중량%, 적어도 약 85 중량%, 적어도 약 90 중량%, 적어도 약 92 중량%, 적어도 약 94 중량%, 적어도 약 95 중량%, 또는 적어도 약 97 중량%) 내지 최대 약 99 중량%(예를 들어, 최대 약 98 중량%, 최대 약 96 중량%, 최대 약 94 중량%, 최대 약 92 중량%, 최대 약 90 중량%, 최대 약 85 중량%, 최대 약 80 중량%, 최대 약 75 중량%, 최대 약 70 중량%, 또는 최대 약 65 중량%)의 양으로 존재한다.

[0036] 하나 이상의 구현예에서, 선택적인 2차 용매(예를 들어, 유기 용매)가 본 개시내용의 연마 조성물(예를 들어, POU 또는 농축 연마 조성물)에 사용될 수 있고, 이는 아졸 함유 부식 억제제의 용해를 도울 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 2차 용매는 하나 이상의 알코올, 알킬렌 글리콜, 또는 알킬렌 글리콜 에테르일 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 2차 용매는 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, n-부탄올, 프로필렌 글리콜, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 프로필렌 글리콜 프로필 에테르, 디메틸 설폭시드, 및 에틸렌 글리콜로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 용매를 포함한다.

[0037] 일부 구현예에서, 2차 용매는 본원에 기술된 연마 조성물의 적어도 약 0.0025 중량%(예를 들어, 적어도 약 0.005 중량%, 적어도 약 0.01 중량%, 적어도 약 0.02 중량%, 적어도 약 0.05 중량%, 적어도 약 0.1 중량%, 적어도 약 0.2 중량%, 적어도 약 0.4 중량%, 적어도 약 0.6 중량%, 적어도 약 0.8 중량%, 또는 적어도 약 1 중량%) 내지 최대 약 5 중량%(예를 들어, 최대 약 4 중량%, 최대 약 3 중량%, 최대 약 2 중량%, 최대 약 1 중량%, 최대 약 0.8 중량%, 최대 약 0.6 중량%, 최대 약 0.5 중량%, 또는 최대 약 0.1 중량%)의 양으로 존재한다.

[0038] 하나 이상의 구현예에서, 본원에 기술된 연마 조성물은 유기 용매, pH 조정제, 4차 암모늄 화합물(예를 들어, 염 또는 수산화물), 아민, 알칼리 염기(알칼리 수산화물과 같은), 플루오린화물 함유 화합물, 실란(예를 들어, 알콕시실란)과 같은 규소 함유 화합물, 이민(예를 들어, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-7-운데센(DBU) 및 1,5-디아자비시클로[4.3.0]논-5-엔(DBN)과 같은 아미딘), 염(예를 들어, 할로겐화물염 또는 금속염), 중합체(예를 들어, 양이온성 또는 음이온성 중합체), 계면활성제(예를 들어, 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 또는 비이온성 계면활성제), 가소제, 산화제(예를 들어, 과요오드산), 부식 억제제(예를 들어, 아졸 또는 비-아졸 부식 억제제), 및/또는 특정 연마제(예를 들어, 세리아 연마제, 비이온성 연마제, 표면 개질 연마제, 또는 음전하/양전하 연마제)와 같은 특정 성분 중 하나 이상이 실질적으로 없을 수 있다. 연마 조성물로부터 배제될 수 있는 할로겐화물염은 알칼리 금속 할로겐화물(예를 들어, 할로겐화나트륨 또는 할로겐화칼륨) 또는 할로겐화암모늄(예를 들어, 염화암모늄)을 포함하고, 플루오린화물, 염화물, 브롬화물 또는 요오드화물일 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, 연마 조성물에 "실질적으로 없는" 성분은, 연마 조성물에 의도적으로 첨가되지 않은 성분을 나타낸다. 일부 구현예에서, 본원에 기술된 연마 조성물은 연마 조성물에 실질적으로 없는 상기 성분 중 하나 이상을 최대 약 1000 ppm(예를 들어, 최대 약 500 ppm, 최대 약 250 ppm, 최대 약 100 ppm, 최대 약 50 ppm, 최대 약 10 ppm, 또는 최대 약 1 ppm) 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에 기술된 연마 조성물은 상기 성분 중 하나 이상이 완전히 없을 수 있다.

[0039] 본 개시내용은 또한 임의의 상기 기술된 연마 조성물(예를 들어, 농축물 또는 POU 슬러리)을 사용하는 방법을 고려한다. 농축물로, 이 방법은 농축물을 희석하여 (예를 들어, 적어도 2배) POU 슬러리를 형성한 다음, 루테늄 및/또는 하드 마스크 재료를 적어도 부분적으로 포함하는 표면을 POU 슬러리와 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 산화제는 희석 전, 희석 후, 또는 희석 중에 슬러리에 첨가될 수 있다. POU 슬러리로, 이 방법은 루테늄 및/또는 하드 마스크 재료를 적어도 부분적으로 포함하는 표면을 슬러리와 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0040] 하나 이상의 구현예에서, 본 개시내용은 본 개시내용에 따른 연마 조성물을 기판의 표면 위에 적어도 루테늄 및/또는 하드 마스크 재료를 갖는 기판(예를 들어, 웨이퍼)에 적용하는 단계; 및 패드를 기판의 표면과 접촉시키고 패드를 기판에 대해 이동시키는 단계를 포함할 수 있는 연마 방법을 특징으로 한다. 일부 구현예에서, 기판이 규소 산화물, 루테늄, 구리, 하드 마스크 재료 및/또는 장벽 재료(예를 들어, Ta, TaN) 중 적어도 하나 이상을 포함하는 경우, 상기 방법은 현저한 부식이나 바람직하지 않은 제거율 선택성 없이 기판을 효과적으로 연마할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 구리 제거율은 약 500 Å/분 미만, 또는 약 400 Å/분 미만, 또는 약 300 Å/분 미만, 또는 약 200 Å/분 미만, 약 150 Å/분 미만, 또는 약 125 Å/분 미만, 또는 약 100 Å/분 미만, 또는 약 90 Å/분 미만, 또는 약 80 Å/분 미만, 또는 약 70 Å/분 미만이다. 하나 이상의 구현예에서, 본 개시내용에 따라 45℃에서 5분 동안 연마 조성물과 함께 인큐베이션된 2 cm × 2 cm 구리 쿠폰(copper coupon)에 대한 정적 에칭율(static etch rate, SER)은 약 10 Å/분 미만, 또는 약 8 Å/분 미만, 또는 약 6 Å/분 미만,

또는 약 5 Å/분 미만, 또는 약 4 Å/분 미만, 약 3.5 Å/분 미만, 또는 약 2 Å/분 미만, 또는 약 2.5 Å/분 미만이다. 하나 이상의 구현예에서, 루테늄 제거율은 적어도 약 3 Å/분, 또는 적어도 약 5 Å/분, 또는 적어도 약 15 Å/분, 또는 적어도 약 25 Å/분, 또는 적어도 약 35 Å/분, 또는 적어도 약 45 Å/분, 또는 적어도 약 55 Å/분이다. 하나 이상의 구현예에서, 구리 연마율 대 루테늄 연마율의 비(Cu:Ru)는 최대 약 35:1, 또는 최대 약 30:1, 또는 최대 약 25:1, 또는 최대 약 20:1, 또는 최대 약 15:1, 또는 최대 약 10:1, 최대 약 5:1, 또는 최대 약 4:1, 또는 최대 약 3:1, 또는 최대 약 2.5:1, 또는 최대 약 2:1, 또는 최대 약 1.5:1, 또는 최대 약 1:1이다.

[0041] 본원에 기술된 "산화규소"라는 용어는 도핑되지 않은 버전과 도핑된 버전의 산화규소 둘 모두를 포함하도록 명시적으로 의도된다는 점에 유의해야 한다. 예를 들어, 하나 이상의 구현예에서, 산화규소는 탄소, 질소(산화규소용), 산소, 수소, 또는 산화규소에 대한 임의의 다른 공지된 도펀트로부터 선택되는 적어도 하나의 도펀트로 도핑될 수 있다. 산화규소 막 유형의 일부 예는 TEOS(테트라에틸 오르쏘실리케이트), SiOC, SiOCN, SiOCH, SiOH 및 SiON을 포함한다.

[0042] 일부 구현예에서, 본원에 기술된 연마 조성물을 사용하는 방법은 하나 이상의 단계를 통해 연마 조성물에 의해 처리된 기판으로부터 반도체 디바이스를 생산하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 포토리소그래피(photolithography), 이온 주입(ion implantation), 건식/습식 에칭(dry/wet etching), 플라스마 에칭(plasma etching), 증착(deposition)(예를 들어, PVD, CVD, ALD, ECD), 웨이퍼 마운팅(wafer mounting), 다이 커팅(die cutting), 패키징(packaging) 및 테스트를 사용하여 본원에 기술된 연마 조성물에 의해 처리된 기판으로부터 반도체 디바이스를 생산할 수 있다.

[0043] 아래의 구체적인 실시예는 단지 예시적인 것으로 해석되어야 하고, 어떤 식으로든 본 개시내용의 나머지 부분을 제한하지 않아야 한다. 추가 설명 없이, 당업자는 본원의 설명에 기초하여 본 발명을 최대한 활용할 수 있는 것으로 여겨진다.

[0044] 실시예

[0045] 이들 실시예에서, 2개의 연마 시스템에서 연마를 수행하였다. 하나의 연마 시스템은 Ebara CMP 연마기, Fujibo 소프트 패드, 105 hPa의 다운포스 압력 및 100 내지 500 mL/분의 슬러리 유속을 사용하여 300 mm 웨이퍼에서 연마를 수행하였다. 제2 연마 시스템은 AMAT Mirra CMP 연마기, Fujibo 소프트 패드, 1.5 psi의 다운포스 압력 및 100 내지 400 mL/분의 슬러리 유속을 사용하여 200 mm 웨이퍼에서 연마를 수행하였다.

[0046] 아래 실시예에 사용된 일반적인 조성물은 아래 표 1에 나타나 있다. 시험된 조성물의 차이점에 대한 구체적인 세부사항은 각각의 실시예를 논의할 때 더 상세히 설명될 것이다.

[0047] **표 1**

[0048]

성분	조성물의 중량%
pH 조정제 (염기)	0.05-5
장벽 막 제거율 향상제 (유기산)	0.02-2
저유전율 제거율 억제제	0.001-1
아졸 함유 부식 억제제	0.0001-0.1
루테늄 제거율 향상제	0.0001-1 (사용하는 경우)
연마제 (실리카)	0.1-12
산화제 (H_2O_2)	0.1-5
용매 (탈이온수)	80-99
PH	7-12

[0049] 실시예 1

[0050] 아래 표 2는 조성물 1-6을 사용하여 연마할 때 Ru, Cu, 및 블랙 다이아몬드 1(BD-1) 블랭킷 웨이퍼에 대한 제거율을 보여준다. 조성물 1-6은 아래와 표 2에서 확인된 차이점을 제외하고는 동일한 농도에서 동일한 성분을 함유하였다. BD-1 블랭킷 웨이퍼는 실리콘 웨이퍼 위에 코팅된 저유전율 유전 재료(즉, 탄소 도핑된 규소 산화물)이다.

[0051] 조성물 1은 아졸 함유 부식 억제제인 Cu 제거율 억제제(Cu RRI)를 포함하였다. 조성물 2-5는 각각 표 2에 나타

난 바와 같이 다양한 농도의 루테늄 제거율 향상제(Ru RRE)를 포함하였다. 조성물 6 및 7은 Ru RRE 및 2종의 Cu 제거율 억제제(즉, Cu RRI-1과 Cu RRI-2)를 포함하였고, 이 둘 모두는 아졸 함유 부식 억제제이다. 조성물 8은 Ru RRE와 단 하나의 Cu RRI를 포함하였다.

[0052] 결과는 놀랍게도 Ru RRE의 첨가가 Ru 제거율을 약 30 옹스트롬/분의 허용 가능한 범위로 증가시킨다는 것을 보여주었다. 또한, Ru RRE의 첨가로 증가된 Cu 제거율은 두 번째 Cu RRI의 첨가에 의해 적절하게 제어될 수 있었다. 또한, 결과는 BD-1의 제거율이 Ru RRE와 Cu-RRI-2의 첨가에 의해 유의하게 영향을 받지 않았음을 보여주었다.

[0053] **표 2**

	조성물 1 1x Cu RRI-1	**조성물 2** 1x Cu RRI-1 + **1x Ru RRE**	**조성물 3** 1x Cu RRI-1 + **3x Ru RRE**	**조성물 4** 1x Cu RRI-1 + **4x Ru RRE**	**조성물 5** **5x Cu RRI-1 + 4x Ru RRE**	**조성물 6** 1x Cu RRI-1 + **4x Ru RRE + 5x Cu RRI-2**	**조성물 7** 1x Cu RRI-1 + **4x Ru RRE + 15x Cu RRI-2**	**조성물 8** **4x Ru RRE + 15x Cu RRI-2**
Ru RR (Å/분)	4	15	30	39	33	35	45	41
Cu RR (Å/분)	128	221	411	551	492	76	59	210
BD-1 (Å/분)	10	23	40	39	32	28	43	40
Cu SER (Å/분)	2.5	5.1	6.3	7.8	5.9	3.4	1.8	2.3

[0054] **RR = 제거율(removal rate) 및 SER = 정적 에칭율(Static Etch Rate)**

[0055] 단지 몇 개의 예시적인 구현예가 위에서 상세히 기술되었지만, 당업자는 본 발명에서 실질적으로 벗어나지 않으면서 예시적인 구현예에서 많은 수정이 가능하다는 것을 쉽게 이해할 것이다. 따라서, 이러한 모든 수정은 다음 청구범위에 정의된 바와 같이 본 개시내용의 범위 내에 포함되도록 의도된다.