

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0014110 (43) 공개일자 2009년02월06일
(51) Int. Cl. C09K 3/14 (2006.01)	(21) 출원번호 10-2008-0075502 (22) 출원일자 2008년08월01일 심사청구일자 없음 (30) 우선권주장 11/890,108 2007년08월03일 미국(US)	(71) 출원인 롬 앤드 하스 일렉트로닉 머티리얼스 씨엠피 홀딩스 인코포레이티드 미합중국 19899 델라웨어 월링톤 노쓰 마켓 스트리트 1105 슈트 1300 (72) 발명자 예 귀양규 미국 델라웨어 19702 뉴아크 바레트 런 플레이스 212 마이언 진루 미국 델라웨어 19702 뉴아크 웨런 드라이브 53 (74) 대리인 이온선, 최규팔

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 선택적 배리어 연마 슬러리

(57) 요약

수성 슬러리는 구리 인터커넥트를 갖는 반도체 기판을 화학적 기계적으로 연마하는데 유용하다. 상기 슬러리는 산화제 0 내지 25 중량%, 연마제 입자 0.1 내지 30 중량%, 벤젠카복실산 0.001 내지 5 중량%, 탄소 원자 수 6 내지 30개의 소수성 말단부, 탄소 원자 수 10 내지 300개의 비이온성 친수성 부분 및 음이온성 친수성 부분을 갖는 다중-성분 계면 활성제 0.00002 내지 5 중량%, 구리 인터커넥트의 정적 식각(static etch)을 감소시키기 위한 억제제 0.001 내지 10중량%, 구리 인터커넥트의 제거 속도를 증가시키기 위한 인-함유 화합물 0 내지 5 중량%, 연마 중에 생성되는 착화제 0 내지 10 중량% 및 잔량수(balance water)를 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

산화제 0 내지 25 중량%, 연마제 입자 0.1 내지 30 중량%, 벤젠카복실산 0.001 내지 5 중량%, 탄소 원자 수 6 내지 30개의 소수성 말단부, 탄소 원자 수 10 내지 300개의 비이온성 친수성 부분 및 음이온성 친수성 부분을 갖는 다중-성분 계면 활성제 0.00002 내지 5 중량%, 구리 인터커넥트의 정적 식각(static etch)을 감소시키기 위한 억제제 0.001 내지 10 중량%, 구리 인터커넥트의 제거 속도를 증가시키기 위한 인-함유 화합물 0 내지 5 중량%, 연마 중에 생성되는 착화제 0 내지 10 중량% 및 잔량수(balance water)를 포함하는, 구리 인터커넥트(interconnect)를 갖는 반도체 기판을 화학적 기계적 연마하는데 유용한 수성 슬러리.

청구항 2

제 1항에 있어서, 벤젠 카복실산의 벤젠 환이 적어도 두개의 카복실기를 가지는 것을 특징으로 하는 수성 슬러리.

청구항 3

제 1항에 있어서, 실리카 연마제 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 수성 슬러리.

청구항 4

산화제 0.01 내지 15 중량%, 실리카 연마제 입자 0.1 내지 40 중량%, 벤젠카복실산 0.01 내지 3 중량%, 탄소 원자 수 8 내지 20개의 소수성 말단부, 탄소 원자 수 20 내지 200개의 비이온성 친수성 부분 및 음이온성 친수성 부분을 갖는 다중-성분 계면 활성제 0.00005 내지 2 중량%, 구리 인터커넥트의 정적 식각을 감소시키기 위한 아졸 억제제 0.002 내지 5 중량%, 구리 인터커넥트의 제거 속도를 증가시키기 위한 인-함유 화합물 0 내지 3 중량%, 연마 중에 생성되는 유기산 착화제 0.01 내지 5 중량% 및 잔량수를 포함하는, 구리 인터커넥트를 갖는 반도체 기판을 화학적 기계적 연마하는데 유용한 pH 6 내지 12의 수성 슬러리.

청구항 5

제 4항에 있어서, 벤젠 카복실산의 벤젠 환이 2 내지 4개의 카복실기를 가지는 것을 특징으로 하는 수성 슬러리.

청구항 6

제 4항에 있어서, 100nm 미만의 평균 입자 크기를 갖는 실리카 연마제 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 수성 슬러리.

청구항 7

제 4항에 있어서, 벤젠카복실산이 벤젠-1,3-디카복실산, 벤젠-1,2-디카복실산, 벤젠-1,4-디카복실산, 벤젠-1,2,4-트리카복실산, 벤젠-1,3,5-트리카복실산, 벤젠-1,2,3-트리카복실산, 벤젠-1,2,3,4-테트라카복실산, 벤젠-1,2,4,5-테트라카복실산, 벤젠-1,2,3,5-테트라카복실산 및 벤젠-1,2,3,4,5-펜타카복실산 중 적어도 하나에서 선택되는 것을 특징으로 하는 수성 슬러리.

청구항 8

산화제 0.1 내지 10 중량%, 실리카 연마제 입자 0.25 내지 35 중량%, 벤젠카복실산 0.02 내지 2.5 중량%, 탄소 원자 수 12 내지 16개의 소수성 말단부, 탄소 원자 수 25 내지 150개의 비이온성 친수성 부분 및 음이온성 친수성 부분을 갖는 다중-성분 계면 활성제 0.0001 내지 1 중량%, 구리 인터커넥트의 정적 식각을 감소시키기 위한 벤조트리아졸 억제제 0.005 내지 2 중량%, 구리 인터커넥트의 제거 속도를 증가시키기 위한 인-함유 화합물 0.001 내지 2 중량%, 연마 중에 생성되는 유기산 착화제 0.01 내지 5 중량% 및 잔량수를 포함하는, 구리 인터커넥트를 갖는 반도체 기판의 화학적 기계적 연마에 유용한 pH 7 내지 11.5의 수성 슬러리.

청구항 9

제 8항에 있어서, 벤젠카복실산이 벤젠-1,3-디카복실산, 벤젠-1,2-디카복실산, 벤젠-1,4-디카복실산, 벤젠-

1,2,4-트리카복실산, 벤젠-1,3,5-트리카복실산, 벤젠-1,2,3-트리카복실산, 벤젠-1,2,3,4-테트라카복실산, 벤젠-1,2,4,5-테트라카복실산, 벤젠-1,2,3,5-테트라카복실산 및 벤젠-1,2,3,4,5-펜타카복실산 중 적어도 하나에서 선택되는 것을 특징으로 하는 수성 슬러리.

청구항 10

제 8항에 있어서, 벤젠카복실산이 벤젠-1,2,4-트리카복실산인 것을 특징으로 하는 수성 슬러리.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 구리 인터커넥트를 갖는 반도체 기판을 화학적 기계적으로 연마하는데 유용한 슬러리에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 초고밀도 집적회로 (ULSI) 기술이 보다 작은 선폭으로 이동함에 따라, 통상적인 화학적 기계적 연마 (CMP) 공정의 집적화에 대한 새로운 과제가 생겼다. 또한, 저(low)-k 및 초저(ultra-low) k 유전체 필름의 도입으로, 필름의 낮은 기계적 강도 및 인접층에 대한 약한 부착 때문에 보다 온화한 CMP 공정이 요구된다. 게다가, 계속 강화되는 결함 요건 때문에 저 k 필름용 연마 슬러리에 대한 추가의 요구가 발생하였다.

<3> 다양한 저 k 필름을 USLI로 집적화하는 것은 또한 다수의 추가적 단계 및 초임계 세정(supercritical cleaning), 유전체 및 금속 캡(caps), 배리어 및 구리의 균일한 침착(conformal deposition), 낮은 수직 하중(down force)의 화학적 기계적 평탄화 및 연마제-무함유 슬러리와 같은 새로운 기술의 도입을 요구할 수 있다. 이러한 기술적인 선택 외에도, ULSI 제조자들은 복잡성 대 수율, 신뢰성, 기계적 강도 및 성능, 즉, 저항-전기 용량 (RC) 지연으로부터의 전력 소실을 고려하고 해결해야만 한다.

<4> 저 k 물질의 실행을 둘러싼 복잡성은 배리어 CMP 공정에 대한 보다 큰 과제를 부과하였으며, 이는 복잡한 입력 변수를 제어하고 일관된 고 수율을 달성할 수 있는 능력을 필요로 한다. 공정 변수를 조정하는 것은 저 k 필름 상의 연마 편차를 감소시키는데 기여할 수 있다. 그러나, 가장 바람직한 배리어 CMP 슬러리는 공정 조정가능성 성능 조절을 갖는 저 k 유전체-특이적인 표면 활성화제를 도입할 것이다. 예를 들면, Bian은 미국 특허 제 2006/0131275호에서 탄소 도핑된 산화물 (CDO)과 같은 저-k 제거 속도를 감소시키기 위한, 소수성 말단부, 비이온성 친수성 부분 및 음이온성 친수성 부분을 갖는 계면활성제를 함유하는 슬러리를 개시하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<5> 감소된 CDO 제거 속도로 배리어를 모듈(modular) 제거하여 초저 k 유전체를 달성할 수 있는 연마 슬러리에 대한 요구가 있다. 또한, 유전체 제거 속도에 대하여 배리어의 높은 선택성을 가지고 배리어를 제거할 수 있는 슬러리에 대한 요구가 있다.

과제 해결수단

<6> 본 발명의 한 측면에 있어서, 본 발명은 산화제 0 내지 25 중량%, 연마제 입자 0.1 내지 30 중량%, 벤젠카복실산 0.001 내지 5 중량%, 탄소 원자 수 6 내지 30개의 소수성 말단부, 탄소 원자 수 10 내지 300개의 비이온성 친수성 부분 및 음이온성 친수성 부분을 갖는 다중-성분 계면 활성제 0.00002 내지 5 중량%, 구리 인터커넥트의 정적 식각(static etch)을 감소시키기 위한 억제제 0.001 내지 10중량%, 구리 인터커넥트의 제거 속도를 증가시키기 위한 인-함유 화합물 0 내지 5 중량%, 연마 중에 생성되는 착화제 0 내지 10 중량% 및 잔량수(balance water)를 포함하는, 구리 인터커넥트를 갖는 반도체 기판의 화학적 기계적 연마에 유용한 수성 슬러리를 포함한다.

<7> 본 발명의 다른 측면에서, 본 발명은 산화제 0.01 내지 15 중량%, 실리카 연마제 입자 0.1 내지 40 중량%, 벤젠카복실산 0.01 내지 3 중량%, 탄소 원자 수 8 내지 20개의 소수성 말단부, 탄소 원자 수 20 내지 200개의 비이온성 친수성 부분 및 음이온성 친수성 부분을 갖는 다중-성분 계면 활성제 0.00005 내지 2 중량%, 구리 인터커

넥트의 정적 식각을 감소시키기 위한 아졸 억제제 0.002 내지 5 중량%, 구리 인터커넥트의 제거 속도를 증가시키기 위한 인-함유 화합물 0 내지 3 중량%, 연마 중에 생성되는 유기산 착화제 0.01 내지 5 중량% 및 잔량수를 포함하는, 구리 인터커넥트를 갖는 반도체 기관의 화학적 기계적 연마에 유용한 pH 6 내지 12의 수성 슬러리를 포함한다.

<8> 본 발명의 다른 측면에서, 본 발명은 산화제 0.1 내지 10 중량%, 실리카 연마제 입자 0.25 내지 35 중량%, 벤젠 카복실산 0.02 내지 2.5 중량%, 탄소 원자 수 12 내지 16개의 소수성 말단부, 탄소 원자 수 25 내지 150개의 비이온성 친수성 부분 및 음이온성 친수성 부분을 갖는 다중-성분 계면 활성제 0.0001 내지 1 중량%, 구리 인터커넥트의 정적 식각을 감소시키기 위한 벤조트리아졸 억제제 0.005 내지 2 중량%, 구리 인터커넥트의 제거 속도를 증가시키기 위한 인-함유 화합물 0.001 내지 2 중량%, 연마 중에 생성되는 유기산 착화제 0.01 내지 5 중량% 및 잔량수를 포함하는, 구리 인터커넥트를 갖는 반도체 기관의 화학적 기계적 연마에 유용한 pH 7 내지 11.5의 수성 슬러리를 포함한다.

<9> 벤젠카복실산 및 다중-성분 계면 활성제의 배합물이 반도체 기관의 저 k 및 초저 k 제거 속도에 불리한 효과를 주지 않고 질화 탄탈륨 제거 속도를 증가시킬 수 있다는 것이 밝혀졌다. 본 원의 목적을 위하여, 반도체 기관은 특정 전자 신호를 생성시킬 수 있는 방식으로 절연체 층에 의해 격리된 금속 전도체 인터커넥트 및 유전체 물질을 갖는 웨이퍼를 포함한다. 게다가, 상기 슬러리는 예기치 않게 웨이퍼의 결함을 개선시킨다. 최종적으로, 상기 슬러리는 뛰어난 배리어를 저 k 제거 속도 선택성으로 촉진시키는 CMP 공정 이후에 안정한 필름을 제공한다.

<10> 슬러리는 배리어 제거 속도, 이를 테면 TaN 제거 속도를 가속시키기 위하여, 벤젠카복실산 0.001 내지 5 중량%를 함유한다. 바람직하게, 상기 슬러리는 벤젠카복실산 0.01 내지 3 중량%를 함유한다. 가장 바람직하게, 상기 슬러리는 벤젠카복실산 0.02 내지 2.5 중량%를 함유한다. 예시적인 벤젠카복실산은 다음 중 적어도 하나를 포함한다: 테레프탈산, 벤젠-1,3-디카복실산, 벤젠-1,2,4-트리카복실산, 벤젠-1,3,5-트리카복실산, 벤젠-1,2,3-트리카복실산, 벤젠-1,2,3,4-테트라카복실산, 벤젠-1,2,4,5-테트라카복실산, 벤젠-1,2,3,5-테트라카복실산 및 벤젠-1,2,3,4,5-펜타카복실산을 포함한다. 벤젠 환 당 적어도 두개의 카복실기를 갖는 벤젠카복실산은 질화 탄탈륨 제거 속도를 가장 크게 증가시킨다. 예를 들어, 상기 슬러리는 벤젠-1,3-디카복실산, 벤젠-1,2,4-트리카복실산, 벤젠-1,3,5-트리카복실산, 벤젠-1,2,3-트리카복실산, 벤젠-1,2,3,4-테트라카복실산, 벤젠-1,2,4,5-테트라카복실산, 벤젠-1,2,3,5-테트라카복실산 및 벤젠-1,2,3,4,5-펜타카복실산 중 적어도 하나에서 선택된 벤젠카복실산을 함유할 수 있다. 바람직하게, 벤젠카복실산은 벤젠 환 당 2개 내지 4개의 카복시기를 가진다. 예를 들어, 벤젠 환 당 3개의 카복시기를 갖는 벤젠-1,2,4-트리카복실산은 TaN 제거 속도에서 뛰어난 증가를 제공한다.

<11> 본 명세서에서 사용된 표면 활성제 또는 계면활성제는 존재하는 경우 웨이퍼 기관의 표면 또는 인터페이스에 흡수되거나, 웨이퍼 기관의 표면 또는 인터페이스의 표면 자유 에너지를 변경시키는 능력을 갖는 물질을 말한다. 용어 "인터페이스"는 두개의 혼합될 수 없는 상 사이의 경계이다. 용어 "표면"은 하나의 상이 기체, 통상 공기인 인터페이스를 말한다. 계면활성제는 통상 인터페이스 자유 에너지가 감소하도록 작용한다. 특정 계면활성제, 이를 테면, 지방산 알코올 폴리글리콜 에테르 설페이트는 CDO 속도를 억제할 수 있으나, 이러한 계면활성제는 웨이퍼 결함 수를 증가시킬 수 있다.

<12> 벤젠 카복실산을 다중-성분 계면활성제와 배합하면, 웨이퍼 결함에서 허용할 수 없는 증가없이 CDO 제거 속도를 감소시킬 수 있는 것이 발견되었다. 다중-성분 계면활성제는 소수성 말단부로도 알려진 물에 대한 인력이 거의 없는 제1 구조 부분, 물에 대한 인력을 가지는 비이온성 친수성 부분 및 물에 대한 강한 인력을 가지는 음이온성 친수성 부분인 제2 구조 부분의 분자 구조를 가지며, 음이온성 친수성 그룹은 용액 중에서 이온화되는 경우, 음이온성 전하를 갖는다.

<13> 소수성 그룹은 통상 수용성에 적합한 길이를 가지는 장쇄 탄화수소, 플루오로카본 또는 실록산 쇠이다. 특히, 소수성 그룹은 6 내지 30개의 탄소 원자 총수를 가진다. 바람직하게, 소수성 그룹은 8 내지 20개 탄소 원자를 가지며, 가장 바람직하게 12 내지 16개 탄소 원자를 가진다. 소수성 부분은 직쇄, 분지쇄 또는 사이클릭 쇠일 수 있다. 소수성 부분은 포화 쇠, 불포화 쇠이거나 방향족 그룹을 함유할 수 있다. 특정 실시예는 지방산 알코올에서 유도된 직쇄 폴리머이다.

<14> 비이온성 친수성 부분은 10 내지 300개 탄소 원자를 함유한다. 바람직하게, 비이온성 친수성 부분은 20 내지 200개 탄소 원자를 함유한다. 가장 바람직하게, 비이온성 친수성 부분은 25 내지 150개 탄소 원자를 함유한다. 비이온성 친수성 부분은 직쇄, 분지쇄 또는 사이클릭 쇠일 수 있다. 비이온성 친수성 부분은 포화 쇠, 불포화

쇄이거나 방향족 그룹을 포함할 수 있다. 적합한 비이온성 친수성 부분의 특정 예는 폴리에틸렌 산화물의 직쇄이다.

- <15> 예시적인 음이온성 부분은 적어도 하나의 카복실산, 설펡산, 황산 포스포산 및 그의 염 또는 그의 혼합물을 함유하는 음이온성 부분을 포함한다. 바람직한 음이온성 부분은 적어도 하나의 카복실레이트(카복실산 염), 설펡네이트(설펡산 염), 설펡레이트(황산 염), 또는 인산염(인산 및 인산 에스테르)에서 선택된 화학 그룹을 함유한다. 계면활성제의 친수성 부분은 하나 이상의 질소 원자 또는 하나 이상의 산소 원자 또는 그의 혼합물을 함유할 수 있으나, 그것은 바람직하게 적어도 하나의 이온화 가능한 그룹을 함유하여, 음으로 하전된 표면, 이를테면 실리카 표면에 가용성 및 척력을 제공한다.
- <16> 전형적으로, 다중-성분 계면활성제 0.00002 내지 5 중량%를 첨가하여 높은 선택성이 성취될 수 있다. 특별하게 달리 언급되지 않는 한, 본 원에서는 모든 농도를 중량%로 언급한다. 더욱이, 개시된 범위는 결합 및 부분적 결합 및 범위 내의 제한을 포함한다. 바람직하게, 계면활성제는 0.00005 내지 2 중량%이며; 가장 바람직하게 계면활성제는 0.0001 내지 1 중량%이다.
- <17> 전형적으로, 이들 계면활성제는 암모늄, 칼륨, 4급 암모늄 또는 나트륨 염으로 첨가된다. 가장 바람직하게, 계면활성제는 고순도 제제를 위하여 암모늄 염으로 첨가된다.
- <18> 다중-성분 계면활성제는 바람직하게 탄탈륨(Ta) 또는 질화 탄탈륨(TaN)와 같은 배리어 필름의 제거 속도를 감소시키기보다는 더 큰 변화율로 탄소 도핑된 산화물(CDO)(분당 옹스트룡으로 측정)의 제거 속도를 억제시킨다. 필름 X의 제거 속도의 상대적 억제(ΔX)를 $\Delta X = (X_o - X)/X_o$ (X_o 및 X는 계면 활성제의 첨가 전 및 후에 분당 옹스트룡으로 측정된 X 필름의 제거 속도를 나타냄)로 정의한다면, 본 발명에 개시된 계면 활성제는 다음 식 중 적어도 하나를 만족시킨다: 실시예의 조건 및 웨이퍼에 대해 통상적인 미세다공성 폴리우레탄 연마 패드의 측정 압력 13.8kPa(2 psi)에서 측정된 경우, $\Delta(CDO) > \Delta(TaN)$. 예를 들어, 계면활성제 무함유 조성물로 13.8kPa의 압력 및 Hi 엠보싱(embossed) Politex™ 다공성-옹고된 폴리우레탄(Politex는 Rohm and Haas Company 또는 그의 계열사의 상품명)의 실시예의 조건에서 연마할 때, 탄소 도핑 산화물에 대하여 분당 500 옹스트룡 및 질화 탄탈륨에 대하여 분당 500 옹스트룡의 대조 연마 속도(X_o)가 제공된다. 그 다음, 다중-성분 계면 활성제를 첨가하면, 동일한 조건 하에서 연마 속도는 탄소 도핑 산화물에 대하여 분당 300 옹스트룡으로 감소하고, TaN의 제거 속도는 분당 300 옹스트룡보다 더 커서, 상기 선택성 식을 만족시킨다.
- <19> 슬러리는 0 내지 5 중량%의 인-함유 화합물을 함유한다. 본원의 목적을 위하여, "인-함유" 화합물은 인 원자를 함유하는 임의의 화합물이다. 바람직하게는, 슬러리는 0 내지 3 중량%의 인-함유 화합물을 함유한다. 가장 바람직하게는, 슬러리는 0.001 내지 2 중량%의 인-함유 화합물을 함유한다. 예를 들면, 인-함유 화합물은 포스페이트, 피로포스페이트, 폴리포스페이트, 포스포네이트, 포스핀 산화물, 포스핀 황화물, 포스포리난(phosphorinanes), 포스포네이트, 포스파이트 및 포스포네이트 뿐 아니라 이들의 산, 염, 혼합산염, 에스테르, 부분 에스테르, 혼합 에스테르, 및 이들의 혼합물, 에켄대, 인산을 포함한다. 특히, 연마 슬러리는 다음과 같은 특정 인-함유 화합물을 포함할 수 있다: 인산아연, 피로인산 아연, 폴리인산 아연, 아연 포스포네이트, 인산 암모늄, 피로인산 암모늄, 폴리인산 암모늄, 암모늄 포스포네이트, 인산 디암모늄, 피로인산 디암모늄, 폴리인산 디암모늄, 디암모늄 포스포네이트, 인산 칼륨, 인산이칼륨, 구아니딘 포스페이트, 구아니딘 피로포스페이트, 구아니딘 폴리포스페이트, 구아니딘 포스포네이트, 인산철, 피로인산철, 폴리인산철, 철 포스포네이트, 인산세륨, 피로인산세륨, 폴리인산세륨, 세륨 포스포네이트, 에틸렌-디아민 포스페이트, 피페라진 포스페이트, 피페라진 피로포스페이트, 피페라진 포스포네이트, 멜라민 포스페이트, 디멜라민 포스페이트, 멜라민 피로포스페이트, 멜라민 폴리포스페이트, 멜라민 포스포네이트, 멜라민 포스페이트, 멜라민 피로포스페이트, 멜라민 폴리포스페이트, 디시아노디아미드 포스페이트, 우레아 포스페이트, 뿐 아니라 이들의 산, 염, 혼합산염, 에스테르, 부분 에스테르, 혼합 에스테르, 및 이들의 혼합물.
- <20> 바람직한 인-함유 화합물은 인산암모늄 및 인산을 포함한다. 그러나, 과량의 인산암모늄은 과량의 유리 암모늄을 용액으로 도입할 수 있다. 그리고, 과량의 유리 암모늄은 구리를 공격하여 거친 금속 표면을 생성시킬 수 있다. 첨가한 인산은 유리 알칼리 금속, 에켄대 칼륨과 동소에서(in situ) 반응하여, 특히 효과적인 인산칼륨 염 및 인산이칼륨 염을 형성할 수 있다.
- <21> 칼륨 화합물은 또한 강한 CMP 후 세정 용액 중에서 구리를 보호하는 보호 필름을 형성시키는 잇점을 제공한다. 예를 들면, CMP 후 웨이퍼의 필름은 강한 구리 착화제, 에켄대, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 에탄올아민 및 아스코르브산을 포함하는 pH 12 용액 중에서 웨이퍼를 보호하기에 충분한 일체성을 가진다.

- <22> 임의로, 0 내지 25 중량%의 산화제는 또한 배리어 층, 예컨대 탄탈륨, 질화 탄탈륨, 티타늄 및 질화티타늄의 제거를 촉진한다. 바람직하게는, 슬러리는 0.01 내지 15 중량%의 산화제를 포함한다. 가장 바람직하게는, 슬러리는 0.1 내지 10 중량%의 산화제를 포함한다. 적절한 산화제는 예를 들면, 과산화수소, 모노과황산염, 요오드산염, 마그네슘 퍼프탈레이트, 과초산(peracetic acid) 및 기타 과산, 과황산염, 브롬산염, 과요오드산염, 질산염, 철 염, 세륨 염, 망간(Mn) (III), Mn (IV) 및 Mn (VI) 염, 은 염, 구리 염, 크롬 염, 코발트 염, 할로젠, 차아염소산염, 또는 하나 이상의 상기 산화제를 포함하는 배합물을 포함한다. 바람직한 산화제는 과산화수소이다. 산화제는 전형적으로는 사용 직전에 연마 조성물에 첨가되며, 이 경우에 산화제는 별개의 패키지에 포함되고 사용 장소에서 혼합된다. 이는 불안정한 산화제, 예컨대, 과산화수소에 대하여 특히 유용하다.
- <23> 산화제, 예컨대 과산화물의 양을 조정하여 또한 금속 인터커넥트 제거 속도를 제어할 수 있다. 예를 들면, 과산화물 농도를 증가시키면 구리 제거 속도가 증가된다. 그러나 산화제가 과량으로 증가되면 연마 속도에 불리한 영향을 미친다.
- <24> 배리어 금속 연마 조성물은 배리어 물질의 "기계적" 제거를 위한 연마제를 포함한다. 연마제는 바람직하게는 콜로이드성 연마제이다. 예시적인 연마제는 다음을 포함한다: 무기 산화물, 금속 붕소화물, 금속 탄화물, 금속 수산화물, 금속 질화물, 또는 하나 이상의 상기 연마제를 포함하는 배합물을 포함한다. 적절한 무기 산화물은 예를 들면, 실리카 (SiO_2), 알루미늄 (Al_2O_3), 지르코니아 (ZrO_2), 세리아 (CeO_2), 산화망간 (MnO_2), 및 이들의 혼합물을 포함한다. 알루미늄은 다양한 형태, 예컨대 알파-알루미나, 감마-알루미나, 델타-알루미나, 및 무정형 (비결정질) 알루미나로 입수가 가능하다. 기타 적절한 알루미늄의 예들은 보헤마이트 ($\text{AlO}(\text{OH})$) 입자 및 이들의 혼합물이다. 이들 무기 산화물의 변경된 형태, 중합체-코팅된 무기 산화물 입자 또한 필요한 경우 사용될 수 있다. 적절한 금속 탄화물, 붕소화물 및 질화물은 예를 들면, 실리콘 탄화물, 실리콘 질화물, 실리콘 탄질화물 (SiCN), 붕소 탄화물, 텅스텐 탄화물, 지르코늄 탄화물, 알루미늄 붕소화물, 탄탈륨 탄화물, 티타늄 탄화물, 및 하나 이상의 상기 금속 탄화물, 붕소화물 및 질화물을 포함하는 혼합물을 포함한다. 다이아몬드 또한 필요한 경우 사용될 수 있다. 택일적 연마제는 또한 중합체 입자 및 코팅된 중합체 입자를 포함한다. 바람직한 연마제는 실리카이다.
- <25> 연마제는 연마 조성물의 수성상에서 0.1 내지 50 중량%의 농도를 지닌다. 연마제-무함유 용액에 대하여, 고정된 연마제 패드는 배리어 층의 제거를 돕는다. 바람직하게는, 연마제 농도는 0.1 내지 40 중량%이다. 그리고, 가장 바람직하게는, 연마제 농도는 0.25 내지 35 중량%이다. 전형적으로는, 연마제 농도를 증가시키면 유전체 물질의 제거 속도가 증가되고, 저-k 유전체 물질, 예컨대 탄소-도핑된 산화물의 제거 속도가 특히 증가된다. 예를 들면, 반도체 제조업자가 증가된 저-k 유전체 제거 속도를 원한다면, 연마제 함량을 증가시켜 유전체 제거 속도를 원하는 수준으로 증가시킬 수 있다.
- <26> 연마제는 바람직하게는 과도한 금속 디싱(dishing) 및 유전체 부식을 방지하기 위하여 250 nm 미만의 평균 입자 크기를 갖는 것이 바람직하다. 본원의 목적을 위하여, 입자 크기는 콜로이드성 실리카의 평균 입자 크기를 지칭한다. 가장 바람직하게는, 실리카는 금속 디싱 및 유전체 부식을 더욱 감소시키기 위하여 100 nm 미만의 평균 입자 크기를 갖는다. 특히, 75nm 미만의 평균 연마제 입자 크기는 유전체 물질을 과도하게 제거하지 않으면서 배리어 금속을 허용가능한 속도로 제거한다. 예를 들면, 평균 입자 크기 20 내지 75 nm인 콜로이드성 실리카를 사용하면 최소한의 유전체 부식 및 금속 디싱이 발생한다. 콜로이드성 실리카의 크기를 감소시키면, 용액의 선택성을 개선시키는 경향이 있으나, 또한 배리어 제거 속도를 감소시키는 경향도 있다. 또한, 바람직한 콜로이드성 실리카는 첨가제, 예컨대, 산성 pH 범위로 실리카의 안정성을 개선시키는 분산제를 포함할 수 있다. 그러한 연마제 중 하나는 프랑스 푸토의 AZ Electronic Material France S.A.S.로부터 입수가 가능한 콜로이드성 실리카이다.
- <27> 억제제 이외에도, 0 내지 10 중량%의 착화제가 임의로 비철금속의 침전을 방지한다. 가장 바람직하게는, 슬러리는 0.01 내지 5 중량%의 착화제를 포함한다. 바람직하게는, 착화제는 유기 산이다. 예시적인 착화제는 다음을 포함한다: 아세트산, 시트르산, 에틸 아세토아세테이트, 글리콜 산, 락트산, 말산, 옥살산, 살리실산, 나트륨 디에틸 디티오카르바메이트, 숙신산, 타르타르산, 티오글리콜산, 글리신, 알라닌, 아스파르트산, 에틸렌 디아민, 트리메틸 디아민, 말론산, 글루테르산(gluteric acid), 3-하이드록시부티르산, 프로피온산, 프탈산, 이소프탈산, 3-하이드록시 살리실산, 3,5-디하이드록시 살리실산, 갈산(gallic acid), 글루콘산, 피로카테콜, 피로갈롤, 탄닌산, 및 그의 염. 바람직하게는, 착화제는 아세트산, 시트르산, 에틸 아세토아세테이트, 글리콜 산, 락트산, 말산, 옥살산으로 구성된 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는 착화제는 시트르산이다.
- <28> 총 0.001 내지 10 중량%의 억제제를 첨가하면 구리 인터커넥트의 제거 속도가 감소하고, 구리를 정적 식각

(static etch)으로부터 보호한다. 본원의 목적을 위하여, 구리 인터커넥트는 구리-기재 합금 또는 부차적인 불순물을 갖는 구리로 형성된 인터커넥트를 지칭한다. 억제제의 농도를 조정하여 금속을 정적 식각으로부터 보호함으로써 구리 인터커넥트 제거 속도를 조정한다. 바람직하게는, 슬러리는 0.002 내지 5중량%의 억제제를 함유한다. 가장 바람직하게는, 용액은 0.005 내지 2 중량%의 억제제를 함유한다. 억제제는 억제제의 혼합물로 구성될 수도 있다. 아줄 억제제가 구리 인터커넥트에 대하여 특히 효과적이다. 전형적인 아줄 억제제는 벤조트리아졸(BTA), 머캅토벤조티아졸 (MBT), 톨릴트리아졸 및 이미다졸을 포함한다. BTA는 구리 인터커넥트에 대하여 특히 효과적인 억제제이고, 이미다졸은 구리 제거 속도를 증가시킬 수 있다.

<29> 슬러리는 또한 저-k 유전체 필름의 선택적 제거 속도로 배리어의 제거를 위한 0 내지 5 중량% 폴리비닐 피롤리돈을 임의로 함유한다. 본 상세한 설명은 달리 상세히 설명되지 않는다면 모든 농도를 중량%로 표현하였다. 임의로, 슬러리는 0.002 내지 3 중량% 폴리비닐 피롤리돈을 함유한다. 임의로, 슬러리는 0.01 내지 2 중량% 폴리비닐 피롤리돈을 함유한다. 적당한 저-k 제거 속도로 배리어 제거가 요구되는 적용을 위하여, 슬러리는 바람직하게 0.4 중량% 미만의 폴리비닐 피롤리돈을 함유한다. 낮은 저-k 제거 속도로 배리어 제거가 요구되는 적용을 위하여, 슬러리는 바람직하게 적어도 0.4 중량%의 폴리비닐 피롤리돈을 함유한다. 이러한 비이온성 폴리머는 경질 마스크 캡핑(capping)층 필름 및 저-k 및 초저 k 유전체 필름(전형적으로 소수성)의 연마를 촉진한다.

<30> 폴리비닐 피롤리돈은 바람직하게 1,000 내지 1,000,000의 중량 평균 분자량을 갖는다. 본 원의 목적을 위하여, 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피로 측정된 분자량이다. 슬러리는 더욱 바람직하게 1,000 내지 500,000의 분자량을 가지며, 가장 바람직하게 2,500 내지 50,000의 분자량을 갖는다. 예를 들어, 7,000 내지 25,000 범위의 분자량을 갖는 폴리비닐 피롤리돈이 특히 효율적인 것으로 입증되었다.

<31> 연마 조성물은 잔량수로 산성 및 염기성 pH 수준으로 작동할 것이다. 바람직하게 pH는 6 내지 12이고, 가장 바람직하게는 7 내지 11.5이다. 또한, 용액은 가장 바람직하게는 부차적인 불순물을 제한하기 위하여 잔량수로서 탈이온수를 사용한다. 하이드록시 이온의 공급원, 예컨대 암모니아, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨은 pH를 염기성 범위로 조정한다. 가장 바람직하게는, 하이드록시 이온의 공급원은 수산화칼륨이다.

<32> 선택적으로, 슬러리는 평탄화제(leveling agents), 예컨대 염화물 또는 특히, 염화암모늄, 완충액, 분산제 및 계면활성제를 함유할 수 있다. 예를 들면, 슬러리는 선택적으로 0.0001 내지 0.1 중량%의 염화암모늄을 함유할 수 있다. 염화암모늄은 표면 외관을 개선시키고, 또한 구리 제거 속도를 증가시킴으로써 구리 제거를 촉진시킬 수 있다.

<33> 연마 조성물은 또한 선택적으로 완충제, 예컨대 8 초과 내지 12의 pH 범위에서 pKa를 갖는 다양한 유기 및 무기 염기 또는 그들의 염을 포함할 수 있다. 연마 조성물은 선택적으로 소포제, 예컨대 에스테르, 에틸렌 산화물, 알코올, 에톡실레이트, 실리콘 화합물, 불소 화합물, 에테르, 글리코시드 및 그들의 유도체 등을 비롯한 비이온성 계면활성제를 더욱 포함할 수 있다. 소포제는 또한 양쪽성 계면활성제일 수 있다. 연마 조성물은 선택적으로 살생물제(biocides), 예컨대 각각 Rohm and Haas Company에 의해 제조된 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온 및 5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-3-온의 활성 성분을 함유하는 KathonTM ICP III 또는 KordekTM MLX (9.5- 9.9% 메틸-4-이소티아졸린-3-온, 89.1 - 89.5% 물 및 ≤1.0% 관련 반응 생성물)(KordekTM 및 KathonTM 은 Rohm and Haas Company의 상표이다)를 포함할 수 있다.

<34> 바람직하게는, 연마 패드 상에 21 kPa 미만의 수직 하중(downward force)으로 슬러리를 반도체 기판에 적용함으로써 슬러리가 반도체 기판을 연마한다. 수직 하중은 반도체 기판에 대한 연마 패드의 힘을 나타낸다. 연마 패드는 원형, 벨트형 또는 웹 형상일 수 있다. 낮은 수직 하중은 반도체 기판을 평탄화하여 배리어 물질을 반도체 기판으로부터 제거하는데 특히 유용하다. 가장 바람직하게는, 연마는 15 kPa 미만의 수직 하중에서 수행된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<35> 탈이온수의 잔량수와 혼합된 일련의 벤젠 카복실산 슬러리 (비교 슬러리 A 내지 J 및 실시예 슬러리 1 내지 7)를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

<36>

슬러리	첨가제(중량%)	다중-성분 계면활성제(중량%)	BTA(중량%)	pH	실리카 (중량%)
A	0		0.10	10	10
B	0.2 1,2,4,5-벤젠테트라카복실산		0.10	10	10
C	0.3 1,2,4,5-벤젠테트라카복실산		0.10	10	10
D	0.4 1,2,4,5-벤젠테트라카복실산		0.10	10	10
E	0.6 1,2,4,5-벤젠테트라카복실산		0.10	10	10
F	0.2 1,2,4-벤젠트리카복실산		0.10	10	10
G	0.2 1,2,3,4,5,6-사이클로헥산헥사카복실산		0.10	10	10
H	0.2 폴리아크릴산(분자량:1800)		0.10	10	10
I	0.2 폴리아크릴산(분자량:5000)		0.10	10	10
J	0.2 폴리아크릴산(분자량:10000)		0.10	10	10
K	0.2 벤조산		0.10	10	10
J	0.2 테레프탈산		0.10	10	10
1	0.2 1,2,4-벤젠트리카복실산	0.005	0.10	8	10
2	0.2 1,2,4-벤젠트리카복실산	0.007	0.10	8	10
3	0.2 1,2,4-벤젠트리카복실산	0.01	0.10	8	10
4	0.2 1,2,4-벤젠트리카복실산	0.015	0.10	8	10
5	0.2 1,2,4-벤젠트리카복실산	0.03	0.10	9	8*
6	0.4 1,2,4-벤젠트리카복실산	0.03	0.10	9	8*
7	0.8 1,2,4-벤젠트리카복실산	0.03	0.10	9	8*

<37>

다중-성분 계면활성제 = Cognis Chemical Group에 의해 제조된 Disponil™ FES 계면활성제, NH₄Cl = 0.01 중량%, BTA = 벤조트리아졸, 살생물제 = 0.005 중량% Kordex™ MLX (Rohm and Haas Company 제조, 9.5 - 9.9% 메틸-4-이소티아졸린-3-온, 89.1 - 89.5% 물 및 ≤1.0% 관련 반응 생성물), 실리카 = Klebasol II 50nm 실리카(프랑스 푸토의 AZ Electronic Materials France S.A.S. 제조), 실리카* = 1501-50 50 nm 실리카 (프랑스 푸토의 Electronic Materials France S.A.S. 제조) 및 0.20 중량% H₂O₂ 포함된 모든 슬러리.

<38>

실시예 1

<39>

연마 테스트는 200 mm 사이트 웨이퍼(Coral™ 탄소 도핑된 산화물(CDO), Novellus Systems. Inc. 제조), TEOS

유전체, 질화 탄탈륨, 및 전기 도금된 구리를 사용하였다. IC1010™ 및 엠보싱 PoliteX™ 연마 패드 (Rohm and Haas Electronic Mterials CMP Technologies 제조)를 이용한 연마 사이트 웨이퍼로부터 태형적 데이터 (topographical data)를 얻었다.

<40> MIRRA™ 회전형 연마 플랫폼이 사이트 웨이퍼를 연마한다. 제1 단계 구리 연마는, Kinik AD3CG-181060 그리드 다이아몬드 컨디셔닝 디스크를 사용하는, 플레튼(platen) 1 및 2 상의 IC1010™ 원형 홈이 있는 폴리우레탄 연마 패드와 함께 이터널(Eternal) 슬러리 EPL2360를 사용하였다. 플레튼 1에 대한 연마 조건은 플레튼 속도 93 rpm, 캐리어 속도 21 rpm 및 수직압력 4 psi (27.6 kPa)이고, 플레튼 2에 대해서는 플레튼 속도 33 rpm, 캐리어 속도 61 rpm 및 수직압력 3 psi (20.7 kPa)이다. 플레튼 3에 대한 연마 조건은 Hi 엠보싱 PoliteX™ 응집된 폴리우레탄 연마 패드를 사용하여 슬러리 유속 200 ml/분에서 1.5 psi (10.3 kPa) 수직압력, 93 rpm 플레튼 속도, 87 rpm 캐리어 속도였다.

<41> 제거 속도는 연마 전후의 필름 두께로부터 계산하였다. 모든 광학적으로 투명한 필름은 구리에 대하여 170×10^{-6} Ω, 질화 탄탈륨에 대하여 $28,000 \times 10^{-6}$ Ω으로 규정된 Tencor SM300 편광 측정 장치를 사용하여 측정하였다. 웨이퍼 태형 데이터는 Dektak Veeco V200SL 스타일러스 프로파일로미터(profilometer)를 사용하여 수집하였다. 기록된 모든 제거 속도는 Å/분의 단위이다.

<42> 표 2는 일련의 연마 첨가제로부터 얻어진 연마 스크리닝을 제공한다.

표 2

슬러리	TaN (Å/분)	TEOS (Å/분)	CDO (Å/분)	Cu (Å/분)
A	354	292	447	399
B	610	447	689	248
C	840	539	869	164
D	864	584	999	211
E	915	612	1168	219
F	771	529	840	206
G	502	399	579	177
H	334	265	421	193
I	330	239	410	221
J	385	299	452	202
K	432	371	469	154
L	563	417	582	183
1	774	501	149	146
2	699	475	207	191
3	620	417	126	141
4	537	384	105	70

<44> 표 2는 벤젠카복실산이 탄소 도핑된 산화물 제거 속도에서 불리한 증가 없이, TaN 제거 속도를 증가시킴을 나타낸다. 특히, 벤젠다중-카복실산은 TaN 제거 속도에서 가장 큰 증가를 제공하였다. 또한, 다중-성분 계면 활성제 및 벤젠카복실산의 배합물을 함유하는 슬러리는 낮은 탄소 도핑된 산화물 제거 속도와 함께 뛰어난 TaN 제거 속도를 제공한다.

표 3

슬러리	다중-성분 계면활성제 (중량%)	1,2,4-벤젠트리카복실산 (중량%)	TEOS (Å/분)	Cu (Å/분)	TaN (Å/분)	CDO (Å/분)
A			292	399	354	447
5	0.03	0.2	315	92	358	68
6	0.03	0.4	441	90	668	73
7	0.03	0.8	428	103	685	91

<46> 다중-성분 계면활성제 = Cognis Chemical Group에 의해 제조된 Disponil™ FES 계면활성제.

<47> 표 3은 Disponel FES 계면활성제와 배합된 환당 3개의 카복실산을 갖는 벤젠-1,2,4-트리카복실산이 TaN 제거 속도 대 탄소 도핑된 산화물 제거 속도에 대한 높은 선택성 비율을 제공할 수 있음을 나타낸다. 또한, TaN 제거 속도 이익이 벤젠-1,2,4-트리카복실산의 농도를 0.4 중량% 초과로 증가시킴으로써 감소될 수 있음을 나타낸다.