(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
*H01L 21/306* (2006.01)

(45) 공고일자 2006년09월22일
(11) 등록번호 10-0606315
(24) 등록일자 2006년07월21일

(21) 출원번호 10-1998-0030356
(22) 출원일자 1998년07월28일

(65) 공개번호 10-1999-0014245
(43) 공개일자 1999년02월25일

(30) 우선권주장 08/901,803 1997년07월28일 미국(US)
09/086,659 1998년05월29일 미국(US)

(73) 특허권자 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션
미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이브 870

(72) 발명자 그럼빈, 스티븐, 케이.
미국 60504 일리노이주 오로라 포틀랜드 코트 3144

스트레인즈, 크리스토퍼, 씨.
미국 60504 일리노이주 오로라 브레머톤 코트 3236

혹런드, 에릭, 더블유. 지.
미국 60102 일리노이주 앨곤퀸 샤그바크 코트 450

(74) 대리인 주성민
김영
김영
주성민

심사관 : 김성희

# (54) 텅스텐에칭억제제를포함하는연마조성물

요약

텅스텐을 에칭하는데 유용한 조성물 및 1종 이상의 텅스텐 에칭 억제제를 포함하는 화학적 기계적 연마 조성물 및 슬러리, 및 조성물 및 슬러리를 사용하여 텅스텐 함유 기판을 연마하는 방법.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 텅스텐을 에칭할 수 있는 화합물과 1종 이상의 텅스텐 에칭 억제제를 포함하는 화학적 기계적 연마 (CMP) 조성물에 관한 것이다. 본 연마 조성물은, 단독으로 또는 다른 화학물질 및 연마제와 결합한 상태로, 반도체 제조와 관련된 하나의 층 또는 막이 텅스텐으로 이루어진 금속층 및 박막을 연마하는데 유용하다.

집적회로는 실리콘 기판 중에 또는 그 위에 형성된 수백만개의 활성 장치로 이루어진다. 처음에는 서로 고립되어 있는 이 활성장치가 결합되어 기능 회로 또는 요소를 이룬다. 이 장치는 잘 알려진 다단계의 중간연결물의 사용에 의해 상호 연결된다. 통상적으로 중간연결 구조는 제1 금속화층, 중간 연결층, 제2 금속화층, 및 때로는 제3 및 그 다음의 금속화층을 가진다. 도핑 및 미도핑된 이산화규소($SiO_2$)와 같은 중간층의 유전체는 실리콘 기판 또는 웰(Well)에서 상이한 금속화층을 전기적으로 격리시키는데 사용된다. 상이한 중간연결층 간의 전기적 연결은 금속화된 경로(via), 및 특히 특수한 텅스텐 경로를 사용하여 만들어진다. 미국 특허 제 4,789,648호를 본 발명의 참고자료로 인용하는데, 여기에는 절연막에 복수의 금속화된 층 및 금속화된 경로를 제조하는 방법이 기술되어 있다. 유사한 방식에서, 중간연결층과 웰에 형성된 장치 사이에 전기적 연결을 형성하는데 금속 접촉이 사용된다. 일반적으로, 금속 경로 및 접촉은 텅스텐으로 채워져 있고, $SiO_2$에 텅스텐 금속층과 같은 금속층을 부착하는데 질화티탄(TiN) 및(또는) 티탄과 같은 접착층을 사용한다.

반도체 제조 공정에서, 금속화된 경로 또는 접촉은 전체적인 텅스텐 증착후 화학적 기계적 연마(CMP) 단계를 수행하여 형성된다. 전형적인 공정에서, 경로 홀이 중간층의 유전체(ILD)를 통하여 중간연결 라인 또는 반도체 기판으로 에칭된다. 다음에는, 일반적으로 질화티탄 및(또는) 티탄과 같은 얇은 접착층이 ILD 상에 형성되고, 에칭된 경로 홀로 향하게 된다. 그 후, 텅스텐 막이 접착층 위와 경로 안으로 전면적으로 증착된다. 증착은 경로 홀이 텅스텐으로 채워질 때까지 계속된다. 마지막으로, 과량의 텅스텐은 화학적 기계적 연마(CMP)에 의해 제거되어 금속 경로를 형성한다. ILD의 제조 및(또는) CMP을 위한 공정은 미국 특허 제 4,671,851호, 제 4,910,155호 및 제4,944,836호에 개시되어 있다.

전형적인 화학적 기계적 연마 공정에서, 기판이 회전 연마 패드에 직접 직촉되게 위치된다. 캐리어가 기판의 이면에 대해 압력을 가한다. 연마 공정중에, 패드 및 테이블이 회전되는 동안에 하향력이 기판 이면에 대해 유지된다. 통상 "슬러리"로 불리워지는 연마 및 화학적 활성 용액이 연마공정 동안에 패드상에 증착(deposit)된다. 이 슬러리는 연마되는 막과 화학적으로 작용함으로써 연마공정을 개시한다. 연마 공정은, 슬러리가 웨이퍼/패드 경계면으로 공급될 때 기판에 대한 패드의 회전운동에 의해 용이하게 된다. 연마는 절연체상의 요구되는 막이 제거될 때까지 이러한 방식으로 계속된다.

이 슬러리 조성물은 CMP 단계에서 중요한 요소이다. 산화제, 연마제 및 다른 유용한 첨가제의 선택에 따라, 이 연마 슬러리는, 텅스텐 경로를 갖는 영역에서 표면 불완전, 결점, 부식, 및 산화물의 침식을 최소화하면서, 요구되는 연마 비율로 금속층의 효과적인 연마를 제공하도록 조정될 수 있다. 더구나, 연마 조성물은 티탄, 질화티탄 등과 같은 현행의 집적회로 기술에 사용되는 다른 박막 재료에 제어된 연마 선택성을 제공하는데 사용될 수 있다.

전형적으로, CMP 연마 슬러리는 수성 산화 매체중에 현탁된 실리카 또는 알루미나 등과 같은 연마 재료를 포함한다. 예를 들면, 유(Yu) 등의 미국 특허 제5,244,534호는, 알루미나, 과산화수소, 및 아래의 절연층을 거의 제거하지 않으면서 예측가능한 비율로 텅스텐을 제거하는데 유용한 수산화칼륨 혹은 수산화암모늄 중의 어느 하나를 포함하는 슬러리를 보고하고 있다. 유 등의 미국 특허 제5,209,816호는 수성 매질 중에 과염소산, 과산화수소 및 고체 연마 재료를 포함하는 슬러리를 개시하고 있다. 캐디언(Cadien) 및 펠러(Feller)의 미국 특허 제 5,340,370호는, 대략 0.1 M 시안철 칼륨, 대략 5 중량%의 실리카 및 칼륨 아세테이트를 포함하는 텅스텐 연마 슬러리를 개시하고 있다. 대략 3.5로 pH를 완화하기 위해 아세트산을 가한다.

## 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

현재 입수가능한 대부분의 CMP 슬러리는 용해된 이온 금속 성분을 높은 농도로 포함한다. 이에 따라, 연마된 기판은 중간층으로 충전된 종(species)의 흡착에 의해 오염될 수 있게 된다. 이 종들은 이동하여 게이트에서 장치의 전기적 특성을 변화시킬 수 있고, 접촉하여 $SiO_2$ 층의 유전적 특성을 변화시킬 수 있다. 이들 변화는 시간에 따라 집적회로의 신뢰성을 감소시킬 수 있다. 따라서, 웨이퍼를 단지 매우 낮은 농도의 활성 금속 이온을 갖는 고순도의 화학물질에만 노출시키는 것이 바람직하다.

CMP 조성물은, 텅스텐 경로의 연마 비율을 향상시키려는 노력에서 텅스텐을 에칭할 수 있는 화학성분으로 조성하는 것이 점점 증가하고 있다. 그런데, 많은 경우 그 결과의 CMP 슬러리 조성물은, 향상된 텅스텐 침식성을 갖는 유연한 산화막으로 표면을 전환시키는 대신에 텅스텐을 용해시키는 방식으로 텅스텐을 에칭한다. 이 화학적 조성물에 의해, 바람직하지 않는

텅스텐 에칭에 의한 텅스텐 플러그 함몰이 일어난다. 텅스텐 표면이 주위의 절연체 표면 보다 아래에 있게 되는 함몰된 텅스텐 경로는 장치의 다른 부분과 전기적 접촉 문제를 일으킬 수 있기 때문에 문제이다. 또한, 텅스텐 함몰에 의한 문제는, 그 결과의 비평면성이 장치의 계속적인 층 위에 금속층의 증착을 복잡하게 할 수 있는 사실에 의해 야기될 수도 있다.

또한, 텅스텐 에칭은 텅스텐 경로의 바람직하지 않는 "키홀링(keyholing)"을 일으킬 수 있다. 키홀링은, 텅스텐 경로의 중앙으로 홀이 에칭되고, 그후 그 경로의 측면으로 홀이 이동하게 되는 현상이다. 키홀링은 함몰과 동일한 접촉 및 충전 문제를 일으킨다.

높은 비율로 텅스텐을 연마시키면서도 바람직하지 않은 텅스텐 플러그 함몰을 일으키지 않는 새로운 CMP 조성물이 필요하다.

## 발명의 구성 및 작용

본 발명은 에칭 및(또는) 부식을 최소화시키면서 높은 비율로 텅스텐을 연마시킬 수 있는 화학적 기계적 연마 조성물에 관한 것이다.

또한, 본 발명의 화학적 기계적 연마 조성물은 제어된 속도로 양호한 표면 균일성을 가지는 텅스텐층을 갖는 물질을 연마시킬 수 있다.

또한, 본 발명은 텅스텐 경로 및 물결 무늬(damascene)를 포함하는 기판을 매우 높은 비율로 연마하여, 충전, 또는 허용할 수 없는 함몰 또는 키홀링에 의해 야기되는 접촉 문제가 없이 연속하는 금속층을 받아들일 수 있는 연마된 기판을 제공할 수 있는 당업계 수준의 화학적 기계적 연마 조성물이다.

또한, 본 발명은 텅스텐층을 포함하는 집적회로의 다수의 금속층을 연마하는데 본 발명의 화학적 기계적 연마 조성물을 슬러리로 사용하는 방법에 관한 것이다.

하나의 실시양태에서, 본 발명은 텅스텐을 에칭할 수 있는 화합물과 1종 이상의 텅스텐 에칭 억제제를 포함하는 화학적 기계적 연마 조성물이다.

다른 실시양태에서, 본 발명은 텅스텐을 에칭할 수 있는 화합물과 1종 이상의 텅스텐 에칭 억제제를 포함하고, 텅스텐 에칭 억제제가 아미노 알킬 화합물, 약 9.0 이하의 pH 용액에서 알킬암모늄 이온을 형성하는 화합물, 및 이들의 혼합물로 되어 있는 화학적 기계적 연마 조성물이다.

또 다른 실시양태에서, 본 발명은 약 1.0 내지 15.0 중량%의 실리카, 약 0.001 내지 약 0.2 중량%의 질산철 촉매, 약 1.0 내지 약 10.0 중량%의 과산화수소, 1종 이상의 안정제, 및 약 0.001 내지 약 2.0 중량%의 1종 이상의 텅스텐 에칭 억제제를 포함하는 화학적 기계적 연마 조성물이다.

또 다른 실시양태에서, 본 발명은 약 4.0 이하의 pH를 가지고, 약 0.5 내지 15.0 중량%의 실리카, 약 0.001 내지 약 0.2 중량%의 질산철 촉매, 약 1.0 내지 약 10.0 중량%의 과산화수소, 1종 이상의 안정제, 및 약 0.001 내지 약 1.0 중량%의 글리신을 포함하는 화학적 기계적 연마 조성물이다.

또한, 본 발명은 하나 이상의 텅스텐층을 포함하는 기판을 연마하는 방법이다. 이 연마 방법은 텅스텐을 에칭할 수 있는 하나 이상의 화합물, 하나 이상의 텅스텐 에칭 억제제, 탈이온수를 혼합하여, 5.0 이하의 pH를 가지고, 텅스텐을 에칭할 수 있는 화합물이 질소 함유 화합물인 화학적 기계적 연마 조성물을 제공함으로써 시작한다. 그후, 이 화학적 기계적 연마 조성물을 기판에 가하고, 기판으로부터 텅스텐층의 적어도 일부를 제거하기에 충분한 시간 동안 패드를 기판과 접촉되게 한다.

본 발명은 텅스텐을 에칭할 수 있는 화합물과 1종 이상의 텅스텐 에칭 억제제를 포함하는 화학적 기계적 연마 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 화학적 기계적 연마 조성물은, 집적회로, 박막, 복수층 반도체 및 웨이퍼와 관련되는 실리콘 기판, TFT-LCD 유리 기판, GaAs 기판 및 다른 기판을 포함하는 군으로부터 선택된 기판과 관련된 적어도 하나 이상의 텅스텐 금속층을 연마하는데 사용된다. 특히, 본 발명의 화학적 기계적 연마 조성물은, 하나의 단계로 하나 이상의 텅스텐층, 티탄, 및 질화 티탄층을 포함하는 기판을 연마하는데 사용될 때, 우수한 연마 성능을 나타낸다.

본 발명의 여러 가지 바람직한 실시양태를 상세히 기술하기 전에 본 발명에서 사용되는 용어에 대해 정의한다. "화학적 기계적 조성물"은, 복수의 금속화층으로부터 하나 이상의 금속층을 제거하는데 연마 패드와 함께 사용될 수 있는, 텅스텐을 에칭할 수 있는 화합물과 하나 이상의 텅스텐 에칭 억제제를 포함하는 배합물을 의미한다.

"화학적 기계적 연마 슬러리" 또는 "CMP 슬러리"는 본 발명의 화학적 기계적 조성물과 하나 이상의 연마제를 포함하는 본 발명의 다른 유용한 생성물을 의미한다. 이 CMP 슬러리는, 비제한적으로 반도체 박막, 집적회로 박막을 포함하는 복수의 금속층과, CMP 공정이 유용한 임의의 다른 막, 표면 및 기판을 연마하는데 유용하다.

본 발명의 한 양상은 텅스텐을 에칭시킬 수 있는 화합물 및 1종 이상의 텅스텐 에칭 억제제를 함유하는 화학적 기계적 조성물이다. 본 발명의 화학적 기계적 조성물은 화학적 기계적 연마 슬러리 내에 혼입되어 텅스텐을 포함하는 금속층을 연마할 경우 유용하다. 본 명세서에 기재되어 있는 조성물은 텅스텐, 티탄, 티탄 질화물, 구리, 알루미늄, 탄탈, 탄탈 질화물, 및 그들의 다양한 혼합물 및 조성물을 포함하는 금속 및 금속 기재 성분을 연마하기 위하여 연마 패드와 관련하여 CMP 슬러리에 혼입될 경우 또는 단독으로 사용될 경우 유용하다.

본 발명의 화학적 기계적 조성물은 텅스텐을 에칭시킬 수 있는 1종 이상의 화합물을 포함한다. 본 명세서에서 사용되는 "텅스텐을 에칭시킬 수 있는 화합물"이라는 용어는 고체 텅스텐 금속 또는 그의 산화물을 용해성 텅스텐 부식 생성물로 전환시킴으로써 텅스텐을 부식시키는 화합물을 칭한다. 텅스텐을 에칭시킬 수 있는 화합물은 텅스텐 금속 또는 그의 산화물과 반응하여 용해성 텅스텐 부식 생성물을 형성하는 1종 이상의 성분들을 포함할 수 있고(있거나) 텅스텐 금속 또는 그의 산화물을 용해성 텅스텐 부식 생성물로의 전환을 촉진하는 조절된 조건, 예를 들어 고pH, 고온, 고압 또는 이들의 조합 하에서 텅스텐에 도포되는 조성물을 칭할 수 있다.

텅스텐을 에칭시킬 수 있는 화합물의 비제한적인 예로는 산화제, 플루오르화물 함유 화합물, 및 옥살산 및 말론산과 같은 유기산이 있다. 많은 산화제들은 낮은 pH에서 느린 속도로 텅스텐을 에칭시킨다. 때때로 조성물의 pH는 산화제의 텅스텐 에칭 속도를 증가시킬 수 있다.

텅스텐을 에칭시킬 수 있는 본 발명의 화합물은 플루오르화물을 함유하는 첨가제일 수 있다. 텅스텐 에칭제로서 유용한 플루오르화물 함유 첨가제는 수용액 중의 임의의 공지된 플루오르화물 함유 첨가제일 수 있다. 유용한 플루오르화물 함유 첨가제의 예로는 플루오르화물 염, 플루오르화물 함유 산, 플루오르화물 중합체 및 티탄과 반응하는 임의의 다른 유기 또는 무기 플루오르화물 함유 첨가제가 있다. 텅스텐 에칭을 촉진하는 온도, 및(또는) pH에서 텅스텐에 도포되는 수성 화합물도 또한 텅스텐을 에칭시킬 수 있는 화합물의 정의 내에 속한다. 조성물 도포 조건이 텅스텐 에칭을 야기하도록 조절되는 경우, 용액 pH가 조성물 도포 파라메터인 것이 바람직하다.

텅스텐 에칭의 억제제는 약 9.0 이하의 조성물 pH에서 유효하다. 본 발명의 조성물의 pH는 약 7.0 미만이 바람직하고, 가장 바람직하게는 약 5.0 미만이다.

텅스텐을 에칭시킬 수 있는 화합물은 1종 이상의 산화제일 수 있다. 사용되는 산화제는 바람직하게는 1종 이상의 무기 또는 유기 과-화합물이다. 문헌 [Hawley's Condensed Chemical Dictionary]에서 정의되어 있는 과-화합물은 1개 이상의 퍼옥시기 (-O-O-)를 포함하는 화합물 또는 가장 높은 산화 상태의 원소를 포함하는 화합물이다. 1개 이상의 퍼옥시기를 포함하는 화합물의 예로는, 제한되는 것은 아니지만, 과산화수소 및 그의 부가물, 예를 들어 우레아 과산화수소 및 과탄산염, 유기 퍼옥시드, 예를 들어 벤질 퍼옥시드, 과아세트산, 및 디-t-부틸 퍼옥시드, 모노퍼술페이트 ($SO_5^{=}$), 디퍼술페이트 ($S_2O_8^{=}$), 및 과산화 나트륨이 있다.

가장 높은 산화 상태의 원소를 포함하는 화합물의 예로는, 제한되는 것은 아니지만, 과요오드산, 과요오드산 염, 과브롬산, 과브롬산 염, 과염소산, 과염소산 염, 과붕산, 및 과붕산 염 및 과망간산염이 있다. 전기 화학적 전위 조건을 갖춘 비 과화합물의 예로는, 제한되는 것은 아니지만, 브롬산염, 염소산염, 크롬산염, 요오드산염, 요오드산, 및 암모늄 세륨 니트레이트와 같은 세륨 (IV) 화합물이 있다.

바람직한 산화제는 과산화수소 및 그의 부가물, 예를 들어 우레아 과산화 수소 및 과탄산염, 유기 퍼옥시드, 예를 들어 벤조일 퍼옥시드, 과아세트산, 및 디-t-부틸 퍼옥시드, 모노퍼술페이트 ($SO_5^{=}$), 디퍼술페이트 ($S_2O_8$=), 과산화 나트륨, 및 이들의 혼합물이다. 텅스텐을 에칭시킬 수 있는 가장 바람직한 화합물은 과산화수소이다.

텅스텐을 에칭시킬 수 있는 산화제는 전체적 화학적 기계적 연마 조성물 중에 약 0.5 내지 약 50.0 중량 퍼센트 범위의 양으로 존재할 수 있다. 1종 이상의 산화제가 약 0.5 내지 10.0 중량 퍼센트 범위의 양으로 연마 조성물 중에 존재하는 것이 바람직하다.

본 발명의 조성물은 1종 이상의 텅스텐 에칭 억제제를 포함한다. 이 화합물은 고체 텅스텐의 수용성 텅스텐 화합물로의 전환은 억제하는 동시에 이 조성물이 텅스텐을 연마에 의해 고르게 제거될 수 있는 연성 산화 필름으로 전환시키게 한다. 텅스텐 에칭의 유용한 억제제인 조성물류는 질소 함유 헤테로사이클, 알킬 암모늄 이온, 아미노 알킬, 아미노산과 같은 질소 함유 관능기를 포함하는 화합물들을 포함한다. 질소 함유 헤테로사이클 관능기를 포함하는 유용한 부식 억제제의 예로는 2,3,5-트리메틸피라진, 2-에틸-3,5-디메틸피라진, 퀴녹살린, 아세틸 피롤, 피리다진, 히스티딘, 피라진, 벤즈이미다졸 및 이들의 혼합물이 있다.

질소 함유 관능기 및 티올 또는 설파이드 관능기로부터 선택되는 1개 이상의 관능기를 포함하는 부식 억제제의 예로는 (환원된)글루타티온, 시스테인, 2-메르캅토 벤즈이미다졸, 시스틴, 티오펜, 메르캅토 피리딘 N-옥시드, 티아민 히드로클로라이드, 테트라에틸 티우람 디술파이드, 2,5-디메르캅토-1,3-티아디아졸 및 이들의 혼합물이 있다.

본 명세서에서 사용되는 "알킬 암모늄 이온"이라는 용어는 수용액에서 알킬 암모늄 이온을 생성시킬 수 있는 관능기를 갖는 질소 함유 화합물을 칭한다. 질소 함유 관능기를 갖는 화합물을 포함하는 수용액에서 생성된 알킬암모늄 이온의 농도는 용액 pH와 선택된 화합물 또는 화합물들과의 함수이다. 9.0 미만의 수용액 pH에서 억제량의 알킬 암모늄 이온 관능기를 생성하는 질소 함유 관능기 부식 억제제의 예로는 모노쿼트 이시에스 (monoquat isies, 이소스테아릴에틸이미디도늄), 세틸트리메틸 암모늄 히드록시드, 알카테르게 (alkaterge) E (2-헵타데세닐-4-에틸-2 옥사졸린 4-메탄올), 알리쿼트 (aliquat) 336 (트리카프릴메틸 암모늄 염화물), 누오스펫 (nuospet) 101 (4,4-디메틸옥사졸리딘), 테트라부틸암모늄 수산화물, 도데실아민, 테트라메틸암모늄 히드록시드 및 이들의 혼합물이 있다.

유용한 아미노 알킬 부식 억제제로는 예를 들어 아미노프로필실란올, 아미노프로필실록산, 도데실아민, 이들의 혼합물, 및 라이신, 티로신, 글루타민, 글루탐산, 글리신, 시스틴, 세린 및 글리신과 같은 합성 및 천연 아미노산이 있다.

텅스텐 에칭의 바람직한 알킬 암모늄 이온 관능기 포함 억제제는 오에스아이 스페셜티즈, 인크. (OSI Specialties, Inc.)사 제조의 실퀘스트 (SILQUEST) A-1106이다. 실퀘스트 A-1106은 대략 60 중량%의 물, 대략 30 중량%의 아미노프로필실록산, 및 대략 10 중량%의 아미노프로필실란올의 혼합물이다. 아미노프로필실록산 및 아미노프로필실란올 각각은 약 7 미만의 pH에서 억제량과 상응하는 알킬암모늄 이온을 형성한다. 가장 바람직한 아미노알킬 부식 억제제는 글리신 (아미노아세트산)이다.

텅스텐 에칭의 억제제는 약 0.001 내지 약 2.0 중량 퍼센트, 바람직하게는 약 0.005 내지 약 1.0 중량 퍼센트, 및 가장 바람직하게는 약 0.01 내지 약 0.10 중량 퍼센트 범위의 양으로 본 발명의 조성물에 존재하여야 한다.

본 발명의 화학적 기계적 조성물은 임의로 1종 이상의 촉매를 포함한다. 이 촉매의 목적은 산화되는 금속으로부터의 전자를 산화제로 옮기는 것이다 (또는 유사하게는 산화제로부터의 전기화학적 전류를 금속으로 옮기는 것임). 선택된 촉매 또는 촉매들은 금속성, 비금속성, 또는 이들의 조합물일 수 있으며 이 촉매는 산화제와 금속 기판 표면 사이에서 유효하고 신속하게 전자를 옮길 수 있어야 한다. 바람직하게는 촉매는, 제한되는 것은 아니지만, 질산 철 (II 또는 III), 황산 철 (II 또는 III), 할로겐화 철 (II 또는 III) (예를 들어, 플루오르화물, 염화물, 브롬화물 및 요오드화물) 및 과염산염, 과브롬산염 및 과요오드산염과 같은 철의 무기염, 및 제한되는 것은 아니지만, 아세테이트, 아세틸아세토네이트, 시트레이트, 글루코네이트, 말로네이트, 옥살레이트, 프탈레이트 및 숙시네이트, 및 이들의 혼합물과 같은 제2철 유기 철 (II 또는 III) 화합물등의 철 촉매이다.

촉매는 약 0.001 내지 약 2.0 중량 퍼센트 범위의 약으로 화학적 기계적 연마 조성물에 존재할 수 있다. 촉매가 약 0.005 내지 약 0.5 중량 퍼센트 범위의 양으로 화학적 기계적 연마 조성물에 존재하는 것이 바람직하다. 가장 바람직한 것은 촉매가 약 0.01 내지 약 0.05 중량 퍼센트 범위의 양으로 본 조성물에 존재하는 것이다.

본 발명의 화학적 기계적 조성물 중 촉매의 양은 사용되는 산화제에 따라 변화될 수 있다. 바람직한 산화제인 과산화수소가 질산 철과 같은 바람직한 촉매와 배합되어 사용될 경우, 촉매는 바람직하게는 약 0.005 내지 약 0.20 중량 퍼센트 (용액 중 대략 7 내지 280 ppm의 Fe) 범위의 양으로 조성물 중에 존재할 것이다.

본 발명의 화학적 기계적 연마 슬러리 중 촉매의 농도 범위는 일반적으로 전체 화합물에 대한 중량 퍼센트로서 보고된다. 단지 적은 중량 퍼센트의 촉매만을 함유하는 고분자량 금속 함유 화합물의 사용은 본 발명에서 촉매의 범위 내에 잘 포함된다. 본 명세서에서 사용될 경우 촉매라는 용어는 촉매 금속이 조성물 중에서 10 중량% 미만의 금속을 포함하고 CMP 슬러리 중 금속 촉매 농도가 전체 슬러리 중량의 약 2 내지 약 3000 ppm인 화합물들을 또한 포함한다.

본 발명의 바람직한 화학적 기계적 조성물은 과산화수소 및 철 촉매를 포함한다. 이 조성물에 있어서, 바람직한 텅스텐 에칭 억제제로는 글리신, 아미노프로필실란올, 아미노프로필실록산, 및 그의 혼합물이 있다. 바람직한 억제제들은 철 촉매에 역효과를 주지 않고, 이들은 과산화물에 의한 분해에 비교적 안정하며, 이들은 텅스텐 연마 속도를 크게 감소시키진 않는다.

본 발명의 화학적 기계적 조성물은 1 종 이상의 연마제와 배합되어 CMP 슬러리를 생산할 수 있다. 연마제는 전형적으로 금속 산화물 연마제이다. 금속 산화물 연마제는 알루미나, 티타니아, 지르코니아, 게르마니아, 실리카, 산화세륨 및 그의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 CMP 슬러리는 바람직하게는 약 0.5 내지 약 15.0 중량% 이상의 연마제를 포함한다. 그러나, 본 발명의 CMP 슬러리는 더 바람직하게는 약 1.0 내지 약 10.0 중량%의 연마제, 가장 바람직하게는 약 1.5 내지 약 6.0 중량%의 연마제를 포함한다.

금속 산화물 연마제는 당업자에게 알려진 모든 기술에 의하여 제조될 수 있다. 금속 산화물 연마제는 졸겔(sol-gel), 열수 작용 또는, 플라스마 공정과 같은 방법을 사용하여, 또는 열분해(fumed) 또는 침강 금속 산화물 제조 방법에 의하여 제조될 수 있다. 바람직하게는, 금속 산화물은 열분해 또는 침강 연마제이며, 더 바람직하게는, 열분해 실리카 또는 열분해 알루미나와 같은 열분해 연마제이다. 예를 들면, 열분해 금속 산화물의 제조는 수소 및 산소의 불꽃에서 적합한 공급원료 증기의 가수분해(예, 알루미나 연마제에 대한 염화 알루미늄)를 포함하는 공지된 방법이다. 개략적인 구형의 주조된 입자들은 연소 공정 중에서 형성되며, 이 지름은 공정 파라메터에 의해 변한다. 통상 일차 입자로 일컫는, 이들 알루미나 또는 유사한 산화물의 주조된 구는 접촉점에서 충돌함으로써 서로 용융하여 분지된, 3차원적 쇄형(chain-like) 응집체를 형성한다. 응집체를 부수기 위해 필요한 힘은 상당히 크며 종종 비가역으로 간주된다. 냉각 및 수집하는 동안, 응집체는 추가로 충돌하여 기계적 얽힘을 야기하여 군집체를 형성할 수 있다. 군집체는 반데르발스 힘에 의하여 서로 느슨하게 지탱되는 것으로 간주되고 가역적일 수 있으며, 즉, 적합한 매질중에서 적당한 분산에 의하여 탈군집될 수 있다.

침강 연마제는 고농도의 염, 산 또는 다른 응고제의 영향하에서 수성 매질로부터 원하는 입자를 응고하는 것과 같은 통상의 기술로 제조될 수 있다. 입자들은 여과되고, 세척되고, 건조되며 당업자들에 알려진 통상의 기술에 의해 다른 반응 생성물의 잔류물로부터 분리된다.

바람직한 금속 산화물은 S. 브루나우어(Brunauer), P. H. 에메트(Emmet), I. 텔러(Teller)의 [J. American Chemical Society, Volume 60, p 309(1938)]에서의 방법으로부터 계산된 바와 같은 표면적을 갖고, 이는 흔히 BET라 칭하며, 약 5 $m^2/g$ 내지 430 $m^2/g$, 바람직하게는 약 30 $m^2/g$ 내지 약 170 $m^2/g$의 범위이다. IC 산업의 엄격한 순도 요구 때문에, 바람직한 금속 산화물은 높은 순도여야 한다. 높은 순도는 원료 불순물 및 미량 가공 오염물과 같은 원료로부터의 총 불순물 함유량이 통상 1 % 이하, 바람직하게는 0.01 %(즉 100 ppm) 이하를 의미한다.

이러한 바람직한 실시양태에서, 금속 산화물 연마제는 약 1.0 미크론 미만의 크기 분포, 약 0.4 미크론 미만의 평균 응집체 지름 및 연마제 응집체들 사이에서 반데르발스 힘을 반발하고 압도하기에 충분한 힘을 갖는 금속 산화물 응집체로 이루어진다. 이러한 금속 산화물 연마제는 연마 중에 긁음, 피트 흔적, 뜯김 및 다른 표면 결함을 최소화하거나 또는 피하는 데 효과적이라고 밝혀져 왔다. 본 발명에서 응집체 크기 분포는 투과형 전자 현미경(TEM)과 같은 공지의 기술을 사용하여 측정될 수 있다. 평균 응집체 지름은 응집체의 단면적을 기준으로 하는 TEM 영상 분석을 사용할 때 평균 구체 지름으로 간주된다. 힘에 의함은 금속 산화물 입자의 표면 전위 또는 수화력이 입자간의 반데르발스 인력을 반발하고 압도하기에 충분하여야 함을 의미한다.

다른 바람직한 실시양태에서, 금속 산화물 연마제는 0.4 미크론(400 nm) 미만의 일차 입자 지름 및 약 10 $m^2/g$ 내지 약 250 $m^2/g$ 범위의 표면적을 갖는 이산된, 개별의 금속 산화물 입자로 이루어질 수 있다.

금속 산화물 연마제는 약 120 $m^2/g$ 내지 약 200 $m^2/g$의 표면적을 갖는 실리카인 것이 바람직하다.

바람직하게는, 금속 산화물 연마제는 금속 산화물의 진한 수분산액으로서 연마 슬러리의 수성 매질로 혼입되며, 이 금속 산화물 연마제의 진한 수분산액은 전형적으로 고체가 약 3 % 내지 약 45 %, 및 바람직하게는 고체가 10 내지 20 % 사이의 범위이다. 금속 산화물의 수분산액은 적합한 매질, 예를 들면, 탈염수에 금속 산화물 연마제를 서서히 가하여 콜로이드 분산액을 형성하는 것과 같은 통상의 기술을 사용하여 제조할 수 있다. 입자들은 당업자들에게 알려진 통상의 기술로 세척되고, 건조되며 다른 반응 생성물의 잔류물로부터 분리될 수 있다. 분산액은 전형적으로 입자가 당업자에게 알려진 고전단 혼합 상태가 되게 함으로써 완성된다. 슬러리의 pH는 등전점으로부터 멀리 조절하여 콜로이드 안정성을 극대화할 수 있다.

다른 잘 알려진 연마 슬러리 첨가제는 단독으로 또는 본 발명의 화학적 기계적 연마 슬러리와의 배합물로 혼입될 수 있다. 포함되지 않는 목록은 무기산, 계면활성제, 및 분산제이다.

본 발명에 유용할 수 있는 임의의 첨가제는 금속 착물의 존재하에서 무기 또는 유기 과 화합물(organic per compound)을 안정화시키는 것이다. 예를 들면, 과산화수소는 안정화제를 사용하지 않으면 수많은 금속 이온의 존재하에서 안정하지 않다는 것은 잘 알려져 있다. 이런 이유에서, 본 발명의 CMP 조성물 및 슬러리는 안정화제를 포함할 수 있다. 안정화제가 없다면, 임의의 촉매 및 무기 또는 유기 과 화합물은 시간에 따라 신속하게 과 화합물을 분해하는 방식으로 반응할 수 있다. 본 발명의 조성물에 안정화제의 첨가는 촉매의 효능을 감소시킨다. 그러므로 조성물에 가하여지는 안정화제의 유형 및 양의 선택은 중요하며 CMP 성능에 중요한 영향을 준다.

본 발명에 유용할 수 있는 첨가제는 금속 착물의 존재하에서 산화제를 안정화하는 것이다. 과산화수소가 안정화제를 사용하지 않는 수많은 금속 이온의 존재하에서 안정하지 않다는 것은 잘 알려져 있다. 이 이유에서, 본 발명의 CMP 성분 및 슬러리는 안정화제를 포함할 수 있다. 안정화제가 없다면, 촉매 및 산화제는 시간에 따라 신속하게 산화제를 분해하는 방식으로 반응할 수 있다. 본 발명의 조성물에 안정화제의 첨가는 촉매의 효능을 감소시킨다. 그러므로 조성물에 가하여지는 안정화제의 유형 및 양의 선택은 중요하며 CMP 성능에 중요한 영향을 준다.

본 발명의 조성물 및 슬러리에 안정화제의 첨가는 촉매가 산화제와 반응하는 것을 억제하는 안정화제/촉매 착물을 생성하는 것으로 현재 이해된다. 본 발명에 있어서, 용어 "다중 산화 상태를 갖는 1 종 이상의 촉매 및 1 종 이상의 안정화제 혼합물의 생성물"는 성분의 조합이 최종 생성물에서 착물을 형성하든 아니든 조성물 및 슬러리에서 사용되는 두 성분의 혼합물을 의미한다.

유용한 안정화제는 인산, 유기산(예, 아디프산, 시트르산, 말론산, 오르토프탈산 및 EDTA), 인산염 화합물, 니트릴 및 금속에 결합하는 다른 리간드들을 포함하고, 과산화수소 분해 및 그의 혼합물에 대한 반응성을 감소시킨다. 산 안정화제는 켤레 형태(conjugated form)로 사용될 수 있는데, 예를 들면, 카르복실레이트는 카르복실산 대신에 사용될 수 있다. 본 출원에 있어서, 유용한 안정화제를 설명하는 데 사용되는 용어 "산"은 또한 산 안정화제의 켤레 염기를 의미한다. 예를 들면, 용어 "아디프산"은 아디프산 및 그의 켤레 염기를 의미한다. 안정화제는 단독으로 또는 조합으로 사용될 수 있고 과산화수소와 같은 산화제가 분해하는 속도를 크게 감소시킨다.

바람직한 안정화제로는 인산, 프탈산, 시트르산, 아디프산, 옥살산, 말론산, 벤조니트릴 및 그의 혼합물이 있다. 바람직한 안정화제는 촉매당 약 1 당량 내지 3 중량% 이상 범위의 양으로, 바람직하게는 촉매당 약 1 당량 내지 촉매당 약 15 당량 범위의 양으로 본 발명의 조성물 및 슬러리에 첨가될 것이다. 본 명세서에서 사용된, 용어 "촉매당 당량"은 조성물에서 촉매 이온 당 안정화제 한 분자를 의미한다. 예를 들면, 촉매 당 2 당량은 각 촉매 이온에 대한 2 분자의 안정화제를 의미한다.

더 바람직한 안정화제는 촉매 당 약 1 당량 내지 촉매 당 약 15 당량의 말론산이고, 가장 바람직하게는 약 1 내지 약 5 당량의 말론산이다.

본 발명의 화학적 기계적 연마 조성물은 높은 텅스텐(W) 연마 속도 및 티탄(Ti)에 대해서도 양호한 연마 속도를 갖는 것으로 밝혀졌다. 더욱이, 화학적 기계적 연마 조성물은 유전성 절연층에 대하여 요구되는 낮은 연마 속도를 나타낸다.

본 발명의 조성물은 당업계의 숙련자에게 알려진 모든 기술을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들면, 텅스텐 에칭에 사용할 수 있는 화합물 및 텅스텐 에칭 억제 작용을 하는 화합물은 웨이퍼를 함유하는 텅스텐에 조성물을 도포하기 이전에 배합될 수 있거나 또는 텅스텐 웨이퍼 연마 이전 또는 그 동안에 연마 패드 또는 텅스텐 웨이퍼에 독립적으로 도포될 수 있다. 본 발명의 조성물은 일반적으로 어떤 순서로든 성분들을 함께 배합함으로써 제조될 수 있다.

예를 들면, 한 방법에서, 텅스텐 에칭에 사용할 수 있는 화합물 및 텅스텐 에칭 억제제는 이러한 성분들이 완전히 매질 중에 용해될 때까지 낮은 전단 상태하에서 탈염수 또는 증류수와 같은 수성 매질에 예정된 농도로 혼합된다. 열분해 실리카와 같은 금속 산화물 연마제의 진한 분산액을 매질에 임의로 첨가하고 최종 CMP 슬러리 중에서 연마제를 원하는 부하 농도로 희석한다. 또한, 임의의 촉매 및 1 종 이상의 안정화제와 같은 다른 첨가제는 본 발명의 금속 촉매 화합물을 수성 용액 중에 혼입할 수 있는 모든 방법에 의하여 슬러리에 첨가될 수 있다. 생성되는 슬러리는 전형적으로 여과되어 사용되기 전에 슬러리로부터 많은 오염물, 불순물 등을 제거한다.

다른 방법에서, 안정화제 및 촉매는 혼합되어 착물을 과산화수소와 같은 산화제와 배합하기 이전에 착물을 형성한다. 이는 안정화제 및 금속 산화물 연마제 분산액을 혼합함으로써 연마제/안정화제 분산액을 얻고 이어서 촉매와 연마제/안정화제 분산액을 혼합하여 금속 산화물 분산액 중의 촉매/안정화제 착물을 얻음으로써 성취할 수 있다. 이어서 산화제를 혼합물에 가한다. 금속 산화물 연마제가 알루미나일 경우, 안정화제 및 촉매는 혼합되어 착물이 알루미나 연마제와 혼합되기 이전에 착물을 형성해야 하는데, 그렇지 않으면 촉매는 효과가 없을 수 있다.

텅스텐 에칭의 몇몇 억제제는 과산화수소 및 텅스텐 에칭에 사용할 수 있는 다른 조성물의 존재 하에서 분해할 수 있다. 텅스텐 에칭 억제제 및 다른 화합물 성분 사이의 상용성 문제가 있다면, 억제제는 사용되기 전에 즉시 다른 성분과 배합되어야 한다.

본 발명의 조성물은 텅스텐 에칭에 사용할 수 있는 1 종 이상의 조성물 및 텅스텐 에칭 억제제를 포함하는 하나의 패키지 시스템으로서 공급될 수 있다. 연마제 및 임의의 첨가제와 같은 임의의 성분을 제1컨테이너, 제2컨테이너 또는 제3컨테이너중 하나에 위치시킬 수 있다. 더욱이 대응하는 컨테이너 중의 조성물이 수성 분산액 형태인 반면, 제1컨테이너 또는 제2컨테이너 중의 성분들은 건조물 형태일 수 있다. 예를 들면, 제2컨테이너가 건조물 형태의 텅스텐 에칭 억제제를 포함하는 반면, 제1컨테이너는 과산화수소와 같은 액체 형태의 유기 과 화합물을 포함할 수 있다. 별법으로, 제2컨테이너가 1 종 이상의 텅스텐 에칭 억제제 수용액을 포함할 수 있는 반면, 제1컨테이너는 건조 형태의 과 화합물 또는 플루오르화물 함유 화합물을 포함할 수 있다. 다른 두 컨테이너, 및 본 발명의 화학적 기계적 조성물 및 CMP 슬러리 성분을 가지는 세 개 이상의 컨테이너 조합은 당업계의 통상의 기술의 범위 안이다.

실시예

본 발명자들은 텅스텐 에칭에 사용할 수 있는 화합물 및 텅스텐 에칭 억제제를 포함하는 조성물은 유전(誘電)층에 대하여 허용가능한 낮은 연마 속도를 나타내는 반면, 고속으로 텅스텐 및 티탄 함유 다중 금속층을 연마하는데 사용할 수 있음을 발견하였다.

다음의 실시예들은 본 발명의 조성물을 사용하는 바람직한 방법 뿐만 아니라 본 발명의 바람직한 실시양태를 예증한다.

<실시예 1>

생성 슬러리의 텅스텐을 에칭시키기 위한 능력을 평가하기 위해 화학적 기계적 연마 슬러리를 제조하였다. 실리카 5.3 중량% 수용액, 질산철 형태의 철 53 ppm, $H_2O_2$ 3.75 중량% 및 말론산 0.05 중량%로 이루어진 표준 CMP 슬러리를 제조하였다. 실리카를 예비분산시킨 후 실시예 3에 기재된 다른 슬러리 성분과 합하였다.

작고 균일한 조각의 텅스텐 웨이퍼를 CMP 슬러리에 30분 동안 침지시키고 회수하고 건조시키고, 저항으로 두께를 측정하였다. 이어서 텅스텐 에칭 속도를 Å/분의 단위로 계산하였다. 표준 슬러리는 41 Å/분의 텅스텐 에칭 속도를 나타냈다.

텅스텐을 에칭시키는 CMP 슬러리의 능력을 평가한 후 텅스텐 에칭의 잠재적인 억제제로 간주되는 화합물 0.04 중량%를 표준 슬러리에 첨가하였다. 에칭 시험의 결과를 하기 표1에 나타냈다.

[표 1]

텅스텐 에칭 평가

| 슬러리 | 첨가제 | 속도 (Å/분) |
|---|---|---|
| 1 | 없음 | 41 |
| | | |
| 2 | 2,3,5-트리메틸피라진 | 35 |
| 3 | 2-에틸-3,5-디메틸피라진 | 33 |
| 4 | 퀴녹살린 | 31 |
| 5 | 2-아세틸 피롤 | 36 |
| 6 | 피리다진 | 31 |
| 7 | 히스티딘 | 6 |
| 8 | 피라졸 | 48 |
| 9 | 5-니트로인다졸 | 37 |
| 10 | 3,5-디메틸피라졸 | 38 |
| 11 | 피라진 | 31 |
| 12 | 벤즈이미다졸 | 36 |
| 13 | 벤조트리아졸 | 40 |
| 14 | 피리딘 | 45 |
| | | |
| 15 | 모노쿼트 이시에스 (이소스테아릴에틸이미디도늄) | 1 |
| 16 | 세틸트리메틸 암모늄 히드록시드 | 3 |
| 17 | 알카터지 (Alkatergee)<br>(2-헵타데세닐-4-에틸-2-옥사졸린-4-메탄올) | 9 |
| 18 | 알리쿼트 (alquat) 336<br>(트리카프릴메틸 암모늄 클로라이드) | 22 |
| 19 | 누오셉트 (nuosept) 101<br>(4,4-디메틸옥사졸리딘) | 37 |
| 20 | 테트라부틸암모늄 히드록시드 | 40 |
| 21 | 테트라메틸암모늄 히드록시드 | 40 |
| | | |
| 22 | 글루타티온 (환원 상태) | 3 |
| 23 | 시스테인 | 6 |
| 24 | 2-메르캅토 벤즈이미다졸 | 35 |
| 25 | 시스틴 | 5 |
| 26 | 티오펜 | 40 |
| 27 | 메르캅토 피리딘 n-옥시드 | 39 |
| 28 | 티아민 히드로클로라이드 | 11 |
| 29 | 테트라에틸 티우람 디술파이드 | 39 |
| 30 | 2,5-디메르캅토-1,3-티아디아졸 | 47 |

<실시예 2>

텅스텐을 에칭시키는 다양한 생성 슬러리의 능력을 평가하기 위해 텅스텐 에칭의 다양한 억제제를 포함하는 화학적 기계적 연마 슬러리를 제조하였다. 실리카 5.0 중량% 수용액으로 이루어진 표준 CMP 슬러리를 제조하였다. 실리카를 예비분산시킨 후 실시예 3에 기재된 다른 슬러리 성분과 합하였다. 예비분산시킨 실리카를 질산철 형태의 철 50 ppm, $H_2O_2$ 4 중량%, 및 철 촉매 원자 당 말론산 3 당량과 합하였다. 질산을 사용하여 생성 슬러리의 pH를 2.3으로 조절하였다. 텅스텐 웨이퍼의 작고 균일한 조각을 CMP 슬러리에 30분 동안 침지시키고 회수하고 건조시키고, 저항으로 두께를 측정하였다. 이어서 텅스텐 에칭 속도를 Å/분의 단위로 계산하였다. 표준 슬러리는 45 Å/분의 텅스텐 에칭 속도를 나타냈다. 다양한 양의 텅스텐 에칭 억제제를 표준 슬러리에 첨가한 후, 표준 슬러리 텅스텐 에칭 속도를 평가하기 위해 사용한 것과 동일한 방법으로 텅스텐을 에칭시키는 CMP 슬러리의 능력을 평가하였다. 에칭 시험의 결과를 하기 표2에 나타냈다.

[표 2]

| 샘플 | 배합 | 부식 속도 (Å/분) |
|---|---|---|
| 31 | 없음 | 45 |
| 32 | 0.05% 페닐알라닌 | 29 |
| 33 | 0.05% 라이신 | 8 |
| 34 | 0.05% 티로신 | 26 |
| 35 | 0.05% 글루타민 | 11 |

| | | |
|---|---|---|
| 36 | 0.05% 글루탐산 | 16 |
| 37 | 0.05% 글리신 | 14 |
| 38 | 0.015% 시스틴 | 8 |

제2의 기초 화학적 기계적 연마 슬러리를 제조하였다. 슬러리는 열분해법으로 생성된 5.0 중량%의 실리카로 이루어졌다. 실리카를 예비분산시킨 후 실시예 3에 기재된 다른 슬러리 성분과 합하였다. 예비분산시킨 실리카를 질산철 형태의 철 50 ppm, 말론산 0.05 중량%, 과산화수소 4.0 중량%, 카톤 (Kathon) 866 MW 살균제 (Rohm & Haas 제품) 0.001 중량% 및 탈이온수와 합하였다. 질산을 사용하여 기초 슬러리의 pH를 2.3으로 조절하였다. 슬러리를 하기 표3에 나타낸 다양한 종류 및 양의 아미노산과 합하였다. 슬러리 에칭 속도를 상기와 같이 측정하였다.

[표 3]

| 샘플 | 배합 | 부식 속도 (Å/분) |
|---|---|---|
| 39 | 없음 | 46 |
| 40 | 0.04% 시스테인 | 7 |
| 41 | 0.05% 시스틴 | 5 |
| 42 | 0.05% 세린 | 21 |
| 43 | 0.05% 3,3-디티오프로피온산 | 40 |
| 44 | 0.06% 2,5-디페닐-1,6,6a-트리티아펜탄 | 36 |

이 결과는 질소 함유 관능기와 합해진 티올 또는 디술파이드를 포함하는 화합물을 함유하는 슬러리가 텅스텐 에칭을 감소시키는데 효과적이라는 것을 나타낸다.

<실시예 3>

텅스텐 웨이퍼 CMP 상에 미치는 그 성능을 평가하기 위해 연마 슬러리를 제조하였다. 측정된 성능 파라메터에는 텅스텐 연마 속도가 포함되었다. 열분해 실리카 5.0 중량%를 포함하는 표준 연마제 슬러리를 제조하였다. 진한 분산액을 제조하기 위해 고전단력하에서 표면적이 150$m^2$/g인 실리카를 예비분산시킴으로써 슬러리를 제조하였다. 이어서 분산액을 5 미크론 백 필터에 이어 1 미크론 백 필터, 1 미크론 카트리지 필터, 마지막으로 0.2 미크론 카트리지 필터로 연속적으로 여과시킨 후 실리카를 더 희석시키고 남은 성분들을 첨가하였다. 남은 슬러리 성분에는 텅스텐 부식 억제제로서 첨가된 피리다진 0.05 중량%와 질산철 비수화물 형태의 철 촉매 0.036 중량%, 과산화수소 6.0 중량%, 말론산 0.05 중량% 및 탈이온수가 있었다. 질산을 사용하여 최종 슬러리의 pH를 2.3으로 조절하였다.

SUBA500/SUBAIV 패드 스택 (Rodel, Inc. 제품)을 사용하여 약 8000 Å 두께의 텅스텐을 가지는 텅스텐형 웨이퍼를 화학적 기계적으로 연마시키기 위해 CMP 슬러리를 도포하였다. 하향력 5 psi, 슬로리 유량 150 ㎖/분, 테이블 속도 60 rpm 및 축 속도 65 rpm으로 이펙 (IPEC) 472 기구를 사용하여 연마를 수행하였다.

피리다진 텅스텐 부식 억제제가 없는 경우, CMP 슬러리는 0.5 ㎛ 플러그 상에 약 350 Å상의 텅스텐 플러그 리세싱 (plug recessing)을 나타냈다. 피리다진 텅스텐 부식 억제제 0.05 중량%를 첨가하면 속도, 균일도 및 부식 등의 다른 연마 성능 특성에는 전혀 손실이 없으면서 약 230 Å까지 텅스텐 플로그 리세싱을 감소시켰다.

<실시예 4>

다음 실시예를 위해 기초 슬러리를 제조하였다. 기초 슬러리에는 열분해 실리카 5 중량%, 질산철 형태의 철 50 ppm, 과산화수소 2.0 중량%, 말론산 0.05 중량%, 수중의 카톤 0.001 중량%가 포함되었다. 실리카를 예비분산시킨 후 실시예 3에 기재된 다른 슬러리 성분과 합하였다. 표 4에서와 동일한 첨가제를 첨가한 후 필요에 따라 질산 또는 수산화칼륨을 사용하여 pH를 지시된 pH로 조절하였다. 각 슬러리의 에칭 속도를 실시예 2에 기재된 방법에 따라 측정하였다.

[표 4]

| 슬러리 | 첨가제 | pH | W 속도 Å/분 |
|---|---|---|---|
| | | | |
| 45 | 없음 | 2.3 | 29 |
| 46 | 0.2% 옥살산 | 2.3 | 98 |
| 47 | 0.02% 옥살산 + 0.05% 글리신 | 2.3 | 45 |
| 48 | 0.05% 도데실아민 | 2.3 | 0 |
| 49 | 0.03% 실퀘스트 A-1106 | 2.3 | 1 |
| | | | |
| 50 | 없음 | 5.0 | 64 |
| 51 | 0.05% 글리신 | 5.0 | 47 |
| | | | |
| 52 | 없음 | 7.0 | 124 |
| 53 | 0.05% 글리신 | 7.0 | 101 |
| 54 | 0.03% 실퀘스트 A-1106 | 7.0 | 85 |

표 4로부터의 결과는 슬러리 46에 유기산 및 옥살산의 첨가시 부식 속도가 증가함을 나타낸다. 그러나 질소 관능기를 포함하는 화합물인 글리신을 옥살산 함유 슬러리에 첨가시킬 경우, 텅스텐 부식 속도가 감소하였다. 또한 도데실아민, 글리신 및 A-1106 등의 1종 이상의 아미노 알킬 관능기를 포함하는 화합물의 첨가는 아미노 알킬 관능기를 함유하지 않는 슬러리와 비교해서, 텅스텐 부식 속도를 두드러지게 감소시켰다. 마지막으로, 표 4의 결과는 질소 함유 관능기를 포함하는 화합물이 7.0 이상의 pH까지 텅스텐 부식을 억제시킬 수 있음을 나타낸다.

## 발명의 효과

본 발명에 따라 텅스텐을 에칭할 수 있는 화합물과 1종 이상의 텅스텐 에칭 억제제를 포함하는 화학적 기계적 연마 조성물을 사용함으로써, 반도체 제조와 관련하여 하나의 층 또는 막이 텅스텐으로 이루어진 금속층 및 박막의 연마시, 에칭 및(또는) 부식은 최소화하면서 텅스텐층을 에칭할 수 있다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

텅스텐을 에칭할 수 있는 화합물, 및

알킬암모늄 이온을 형성하는 3개 이상의 탄소원자를 갖는 화합물, 3개 이상의 탄소원자를 갖는 아미노알킬, 황 함유 아미노산이 아닌 아미노산 및 이들의 혼합물로부터 선택된, 질소 함유 관능기를 포함하는 화합물인 1종 이상의 텅스텐 에칭 억제제로 이루어지는 화학적 기계적 연마 조성물.

### 청구항 2.

제1항에 있어서, 텅스텐 에칭 억제제가 하나의 화합물에 질소 함유 헤테로사이클, 술파이드, 티올, 알킬 암모늄 이온, 또는 이들 관능기들의 조합으로부터 선택된 하나 이상의 관능기를 포함하는 화합물인 조성물.

### 청구항 3.

제1항에 있어서, 질소 함유 관능기를 포함하는 화합물이 2,3,5-트리메틸피라진, 2-에틸-3,5-디메틸피라진, 퀴녹살린, 아세틸 피롤, 피리다진, 히스티딘, 피라진, 벤즈이미다졸 및 그의 혼합물로부터 선택된 것인 조성물.

## 청구항 4.

제1항에 있어서, 텅스텐 에칭 억제제가 (환원된)글루타티온, 시스테인, 2-메르캅토 벤즈이미다졸, 시스틴, 티오펜, 메르캅토 피리딘 N-옥시드, 티아민 히드로클로라이드, 테트라에틸 티우람 디술파이드, 2,5-디메르캅토-1,3-티아디아졸 및 그들의 혼합물로부터 선택된 것인 조성물.

## 청구항 5.

제1항에 있어서, 텅스텐 에칭 억제제가 이소스테아릴에틸이미디도늄 (Monoquat Isies), 세틸트리메틸 암모늄 히드록시드, 2-헵타데세닐-4-에틸-2-옥사졸린-4-메탄올 (Alkaterge E), 트리카프릴메틸 암모늄 클로라이드 (Aliquat 336), 4,4-디메틸옥사졸리딘 (Nuospet 101), 테트라부틸암모늄 히드록시드, 도데실아민, 테트라메틸암모늄 히드록시드 및 그들의 혼합물로부터 선택된 알킬 암모늄 이온 관능기를 포함하는 화합물인 조성물.

## 청구항 6.

제1항에 있어서, 질소 함유 관능기를 포함하는 화합물이 약 9 미만의 pH에서 알킬암모늄 이온을 형성하는 화합물인 조성물.

## 청구항 7.

제1항에 있어서, 텅스텐 에칭 억제제가 천연 아미노산, 합성 아미노산 및 그의 혼합물로부터 선택된 것인 조성물.

## 청구항 8.

제1항에 있어서, 텅스텐 에칭 억제제가 글리신인 조성물.

## 청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 수용액 형태인 조성물.

## 청구항 10.

제1항에 있어서, 텅스텐 에칭 억제제가 pH 약 5.0 미만의 수용액 중에서 알킬암모늄 이온을 형성하는 1종 이상의 화합물인 조성물.

## 청구항 11.

제1항에 있어서, 아미노프로필실라놀, 아미노프로필실록산 및 그의 혼합물을 포함하는 조성물.

## 청구항 12.

제1항에 있어서, 텅스텐을 에칭할 수 있는 화합물의 pH가 약 4.0을 초과하는 조성물.

## 청구항 13.

제1항 내지 제8항, 제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 텅스텐을 에칭할 수 있는 화합물이 1종 이상의 산화제 또는 플루오라이드를 함유하는 화합물인 조성물.

## 청구항 14.

제13항에 있어서, 산화제가 1종 이상의 과-화합물인 조성물.

## 청구항 15.

제14항에 있어서, 과-화합물이 과산화수소인 조성물.

## 청구항 16.

제15항에 있어서, 약 0.1 내지 약 50 중량%의 과산화수소를 포함하는 조성물.

## 청구항 17.

제1항 내지 제8항, 제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 금속 촉매를 더 함유하는 조성물.

## 청구항 18.

제17항에 있어서, 금속 촉매가 다중 산화 상태를 가지는 무기철 화합물 및 유기철 화합물로 구성되는 군으로부터 선택된 철 촉매인 조성물.

## 청구항 19.

제18항에 있어서, 철 촉매가 질산철인 조성물.

## 청구항 20.

제19항에 있어서, 약 0.001 내지 약 2.0 중량%의 질산철 촉매를 포함하는 조성물.

## 청구항 21.

제1항에 있어서, 텅스텐을 에칭할 수 있는 화합물이 과산화수소이고, 약 0.001 내지 약 0.2 중량%의 철 촉매를 더 포함하는 조성물.

## 청구항 22.

제1항 내지 제8항, 제10항 내지 제12항 및 제21항 중 어느 한 항에 따른 화학적 기계적 조성물, 및

알루미나, 산화세륨, 게르마니아, 실리카, 티타니아, 지르코니아 및 그의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속 산화물 연마제

를 포함하는 화학적 기계적 연마 슬러리.

## 청구항 23.

제22항에 있어서, 금속 산화물 연마제가 금속 산화물의 수분산액인 슬러리.

## 청구항 24.

제22항에 있어서, 금속 산화물 연마제가 약 1.0 미크론 미만의 크기 분포 및 약 0.4 미크론 미만의 평균 응집 직경을 가지는 금속 산화물 응집체로 구성되는 것인 슬러리.

## 청구항 25.

제22항에 있어서, 금속 산화물 연마제가 0.400 미크론 미만의 일차 입자 직경 및 약 10 $m^2/g$ 내지 약 250 $m^2/g$ 범위의 표면적을 가지는 별도의 개별적인 금속 산화물 구로 구성되는 슬러리.

## 청구항 26.

제22항에 있어서, 금속 산화물 연마제가 약 5 $m^2/g$ 내지 약 430 $m^2/g$ 범위의 표면적을 가지는 슬러리.

## 청구항 27.

제22항에 있어서, 금속 산화물 연마제가 침강된 연마제 또는 열분해법으로 생성된(fumed) 연마제인 슬러리.

## 청구항 28.

제22항에 있어서, 금속 산화물 연마제가 실리카인 슬러리.

## 청구항 29.

제28항에 있어서, 실리카가 열분해법으로 생성된 실리카인 슬러리.

## 청구항 30.

제1항 내지 제8항, 제10항 내지 제12항 및 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 안정화제를 더 포함하는 조성물.

## 청구항 31.

제22항에 있어서, 1종 이상의 안정화제를 더 포함하는 슬러리.

## 청구항 32.

제30항에 있어서, 안정화제가 인산, 프탈산, 시트르산, 아디프산, 옥살산, 말론산, 벤조니트릴 및 그의 혼합물로부터 선택된 1종 이상의 것인 화학적 기계적 연마 조성물.

## 청구항 33.

제32항에 있어서, 안정화제가 촉매 당 약 1 당량 내지 약 15 당량의 말론산인 화학적 기계적 연마 조성물.

## 청구항 34.

약 1.0 내지 약 15.0 중량%의 실리카,

약 0.001 내지 약 22 중량%의 질산철,

약 1.0 내지 약 10.0 중량%의 1종 이상의 안정화제, 및

알킬암모늄 이온을 형성하는 3개 이상의 탄소원자를 갖는 화합물, 3개 이상의 탄소원자를 갖는 아미노알킬, 황 함유 아미노산이 아닌 아미노산 및 이들의 혼합물로부터 선택된, 질소 함유 관능기를 포함하는 화합물인 약 0.001 내지 약 1.0 중량%의 1종 이상의 텅스텐 에칭 억제제

로 이루어지는 화학적 기계적 연마 슬러리.

## 청구항 35.

약 1.0 내지 약 15.0 중량%의 실리카,

약 0.001 내지 약 0.2 중량%의 질산철,

약 1.0 내지 약 10.0 중량%의 과산화수소,

1종 이상의 안정화제, 및

알킬암모늄 이온을 형성하는 3개 이상의 탄소원자를 갖는 화합물, 3개 이상의 탄소원자를 갖는 아미노알킬, 황 함유 아미노산이 아닌 아미노산 및 이들의 혼합물로부터 선택된, 질소 함유 관능기를 포함하는 화합물인 약 0.001 내지 약 1.0 중량%의 1종 이상의 텅스텐 에칭 억제제

로 이루어지는 화학적 기계적 연마 슬러리.

## 청구항 36.

제34항 또는 제35항에 있어서, 텅스텐 에칭 억제제가 피리다진인 슬러리.

## 청구항 37.

제34항 또는 제35항에 있어서, 안정화제가 촉매 당 약 1.0 내지 약 15 당량의 말론산인 슬러리.

## 청구항 38.

약 0.5 내지 약 15.0 중량%의 실리카,

약 0.001 내지 약 0.2 중량%의 질산철 촉매,

약 0.5 내지 약 10.0 중량%의 과산화수소,

1종 이상의 안정화제, 및

글리신, 아미노프로필실라놀, 아미노프로필실록산 및 그의 혼합물로부터 선택된 약 0.001 내지 약 1.0 중량%의 텅스텐 에칭 억제제로 이루어지고, 약 9 미만의 pH를 가지는 화학적 기계적 연마 슬러리.

## 청구항 39.

제38항에 있어서, 텅스텐 에칭 억제제가 글리신인 슬러리.

## 청구항 40.

제38항 또는 제39항에 있어서, 텅스텐 에칭 억제제가 글리신, 아미노프로필실라놀 및 아미노프로필실록산의 혼합물인 슬러리.

## 청구항 41.

제38항 또는 제39항에 있어서, 안정화제가 촉매 당 약 1 내지 약 5 당량의 말론산인 슬러리.

## 청구항 42.

(a) 텅스텐을 에칭할 수 있는 1종 이상의 화합물, 및 알킬암모늄 이온을 형성하는 3개 이상의 탄소원자를 갖는 화합물, 3개 이상의 탄소원자를 갖는 아미노알킬, 황 함유 아미노산이 아닌 아미노산 및 이들의 혼합물로부터 선택된, 질소 함유 관능기를 포함하는 화합물인 1종 이상의 텅스텐 에칭 억제제, 및 탈이온수를 혼합하여 화학적 기계적 연마 조성물을 생성하는 단계,

(b) 화학적 기계적 연마 조성물을 기판에 도포하는 단계, 및

(c) 패드를 기판과 접촉시키고 기판에 대해 패드를 이동함으로써 기판으로부터 적어도 일부분의 텅스텐층을 제거하는 단계로 이루어지는 하나 이상의 텅스텐층을 포함하는 기판의 연마 방법.

## 청구항 43.

(a) 텅스텐을 에칭할 수 있는 1종 이상의 화합물, 및 아미노 알킬, pH 약 9.0 미만의 용액에서 알킬암모늄 이온을 형성하는 화합물 또는 그의 혼합물인 1종 이상의 텅스텐 에칭 억제제, 및 탈이온수를 혼합하여 pH 9.0 미만인 화학적 기계적 연마 조성물을 생성하는 단계,

(b) 화학적 기계적 연마 조성물을 기판에 도포하는 단계 및

(c) 패드를 기판과 접촉시키고 기판에 대해 패드를 이동함으로써 기판으로부터 적어도 일부분의 텅스텐층을 제거하는 단계로 이루어지는 1종 이상의 텅스텐층을 포함하는 기판 연마 방법.

## 청구항 44.

제42항 또는 제43항에 있어서, 기판이 티탄 및(또는) 질화티탄 금속층을 더 포함하고, 적어도 일부분의 질화 티탄층이 단계 (c)에서 제거되는 방법.

## 청구항 45.

제42항 또는 제43항에 있어서, 텅스텐을 에칭할 수 있는 화합물이 과산화수소인 방법.

## 청구항 46.

제42항 또는 제43항에 있어서, 화학적 기계적 연마 조성물이 무기철 화합물 및 유기철 화합물로부터 선택된 촉매를 포함하는 방법.

## 청구항 47.

제46항에 있어서, 촉매가 약 0.001 내지 약 2.0 중량%의 질산철인 방법.

## 청구항 48.

제42항 또는 제43항에 있어서, 화학적 기계적 연마 조성물이 알루미나, 산화세륨, 게르마니아, 실리카, 티타니아, 지르코니아 및 그의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속 산화물 연마제를 더 포함하여 화학적 기계적 연마 슬러리를 생성하는 방법.

## 청구항 49.

제48항에 있어서, 금속 산화물 연마제가 금속 산화물의 수분산액인 방법.

## 청구항 50.

제48항에 있어서, 금속 산화물 연마제가 침강된 알루미나, 열분해법으로 생성된 알루미나, 침강 실리카, 열분해법으로 생성된 실리카 및 그의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 것인 방법.

## 청구항 51.

제48항에 있어서, 금속 산화물 연마제가 약 0.5 내지 약 15.0 중량%의 실리카인 방법.

## 청구항 52.

제42항 또는 제43항에 있어서, 텅스텐 억제제가 천연 아미노산, 합성 아미노산 및 그의 혼합물로부터 선택된 것인 방법.

## 청구항 53.

제42항 또는 제43항에 있어서, 텅스텐 에칭 억제제가 글리신인 방법.

## 청구항 54.

제42항 또는 제43항에 있어서, 텅스텐 에칭 억제제가 약 5.0 미만의 pH를 가지는 수용액 중에서 알킬암모늄 이온을 형성하는 1종 이상의 화합물인 방법.

## 청구항 55.

제42항 또는 제43항에 있어서, 억제제가 글리신, 아미노프로필실라놀, 아미노프로필실록산 및 그의 혼합물로부터 선택된 것인 방법.

## 청구항 56.

(a) 약 0.5 내지 약 15.0 중량%의 실리카, 약 0.001 내지 약 0.2 중량%의 질산철 촉매, 약 0.5 내지 약 10.0 중량%의 과산화수소, 1종 이상의 안정화제, 약 0.001 내지 약 1.0 중량%의 글리신 및 탈이온수를 혼합하여 약 2.0 내지 약 5.0의 pH를 가지는 화학적 기계적 연마 슬러리를 생성하는 단계,

(b) 화학적 기계적 연마 슬러리를 기판에 도포하는 단계, 및

(c) 패드를 기판과 접촉시키고 기판에 대해 패드를 이동함으로써 적어도 일부분의 텅스텐층을 제거하는 단계로 이루어지는, 하나 이상의 텅스텐층을 포함하는 기판의 연마 방법.

## 청구항 57.

제56항에 있어서, 화학적 기계적 연마 슬러리가 아미노프로필실라놀, 아미노프로필실록산 및 그의 혼합물을 포함하는 것인 방법.

## 청구항 58.

(a) 약 0.5 내지 약 15.0 중량%의 실리카, 약 0.001 내지 약 0.2 중량%의 질산철 촉매, 약 1.0 내지 약 10.0 중량%의 과산화수소, 촉매 당 약 1 당량 내지 약 15 당량의 말론산, 약 0.01 내지 약 0.5 중량%인 1종 이상의 텅스텐 에칭의 억제제, 및 탈이온수를 혼합하여 화학적 기계적 연마 슬러리를 생성하는 단계,

(b) 화학적 기계적 연마 슬러리를 기판에 도포하는 단계, 및

(c) 패드를 기판과 접촉시키고 기판에 대해 패드를 이동함으로써 적어도 일부분의 텅스텐층을 제거하는 단계로 이루어지는, 하나 이상의 텅스텐층을 포함하는 기판의 연마 방법.

## 청구항 59.

제31항에 있어서, 안정화제가 인산, 프탈산, 시트르산, 아디프산, 옥살산, 말론산, 벤조니트릴 및 그의 혼합물로부터 선택된 1종 이상의 것인 화학적 기계적 연마 슬러리.

## 청구항 60.

제59항에 있어서, 안정화제가 촉매 당 약 1 당량 내지 약 15 당량의 말론산인 화학적 기계적 연마 슬러리.