(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022 년 12 월 15 일 (15.12.2022)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2022/260433 A1

(51) 국제특허분류:
C09K 3/14 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/008090

(22) 국제출원일: 2022 년 6 월 8 일 (08.06.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2021-0074283 2021 년 6 월 8 일 (08.06.2021) KR

(71) 출원인: 주식회사 동진쎄미켐 (**DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.**) [KR/KR]; 22824 인천광역시 서구 백범로 644, Incheon (KR).

(72) 발명자: 김희석 (**KIM, Hee Suk**); 18635 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 이구화 (**LEE, Goo Hwa**); 18635 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 유재홍 (**YOO, Jae Hong**); 18635 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 박종대 (**PARK, Jong Dai**); 18635 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 김재현 (**KIM, Jae Hyun**); 18635 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR).

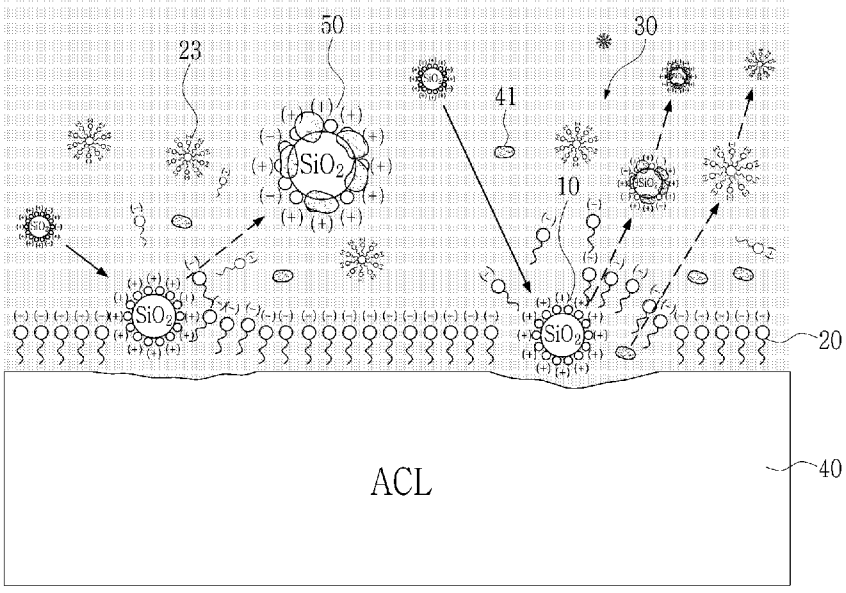
(74) 대리인: 특허법인 천지 (**IPCJ PATENT & LAW FIRM**); 06224 서울특별시 강남구 논현로76길 24, 2층(역삼동, 신한빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (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,

(54) **Title:** ORGANIC LAYER POLISHING COMPOSITION AND METHOD FOR POLISHING USING SAME

(54) **발명의 명칭:** 유기막 연마 조성물 및 이를 이용한 연마 방법



(57) **Abstract:** The present invention relates to an organic layer polishing composition and a method for polishing using same. The organic layer polishing composition includes a polishing promoter containing both a hydrophilic group and a hydrophobic group so that even for an organic layer that is strongly bound by covalent bonds, such as an amorphous carbon layer (ACL) or diamond-like-carbon (DLC), as well as a polymer, SOC, and SOH, the polishing rate is maintained high.

(57) **요약서:** 본 발명은 친수성기와 소수성기를 모두 포함하고 있는 연마촉진제를 포함하여 폴리머(Polymer), SOC, SOH 뿐만 아니라, 무정형 탄소막(ACL) 또는 DLC(Diamond-Like Carbon)와 같이 공유결합으로 강하게 결합되어 있는 유기막에 대하여도 연마 속도가 높게 유지되는 유기막 연마 조성물 및 이를 이용한 연마 방법에 관한 것이다.

WO 2022/260433 A1

[다음 쪽 계속]

MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 유기막 연마 조성물 및 이를 이용한 연마 방법

기술분야

[1] 본 발명은 유기막 연마 조성물 및 이를 이용한 연마 방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 반도체 장치가 발전함에 따라 디바이스의 크기는 점점 작아지고 요구되는 성능은 높아지면서, 선폭의 미세화 및 소자의 고집적도를 요구하는 연구가 급속히 진행되고 있다.

[3] 반도체 소자의 고집적화를 위해서는 회로를 위로 쌓아 올리는 다층의 적층 기술과 더욱 높은 두께의 하드마스크가 필요해지는데, 이는 기존처럼 두꺼운 두께의 PR(photoresist)을 사용하여 높은 구조물을 만들게 될 경우, 종횡비(aspect ratio)가 높아져 PR 패턴(pattern)의 붕괴가 일어나기 때문이다

[4] 상기 문제를 해결하고자 희생막으로서 SOC(Spin on Carbon) 또는 SOH(Spin on Hardmask)와 ACL(Amorphous Carbon Layer)을 이용한 하드마스크(Hardmask)를 사용하여 PR을 패터닝하고 있으나, 스핀 코팅을 이용하는 SOC 및 SOH는 CVD(Chemical Vapor Deposition) 증착 방식의 ACL에 비해 에치 내성이 좋지 못하고, 점점 더 두꺼운 하드마스크를 요구하는 디바이스에서는 적절하지 않다.

[5] 따라서, 고집적화 된 차세대 디바이스의 공정에서는 CVD 증착 방식의 ACL 하드마스크를 활용하는 요구가 늘어나고 있으나, CVD 방식은 화학증기를 사용함으로써, 이들이 뭉쳐서 발생하는 클러스터(Cluster) 또는 탄소입자(carbon particle)들이 ACL 표면에 형성되게 되고, 이러한 입자들은 결과적으로 수율과 생산성을 떨어뜨리는 원인이 된다.

[6] 상기 문제점을 해결하기 위해 ACL 표면을 연마하여 균일한 평탄도를 가지는 CMP(Chemical Mechanical Polishing) 기술이 요구되고 있지만, 아직 ACL을 효과적으로 연마할 수 있는 CMP 슬러리 조성물이 개발되지 못하고 있는 실정이다.

[7] 통상, ACL은 탄소-탄소의 결합이 매우 강해 화학적으로 비활성을 보이며, CVD 증착 온도가 높아질수록 높은 경도를 가지는 ACL의 연마는 더욱 어려워지는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명의 목적은 ACL과 같이 매우 단단한 카본계 막에서도 우수한 연마 품질과 함께 높은 연마 속도가 구현될 수 있는 유기막 연마 조성물을 제공하는 것이다.

[9] 본 발명의 다른 목적은 상기 유기막 연마 조성물을 이용하여 우수한 연마 품질과 함께 높은 연마 속도가 구현 가능한 연마 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[10] 상기 문제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 측면에 따른 유기막 연마 조성물은 연마입자, 연마촉진제 및 용매를 포함하며, 상기 연마촉진제는 친수성기와 탄소수 5 내지 30의 소수성기를 포함하고, 상기 연마입자의 표면 전하와 상기 연마촉진제의 친수성기의 전하가 상반되는 것을 특징으로 한다.

[11] 상기 연마입자는 실리카를 포함할 수 있으며, 표면이 개질될 수 있다. 이때 연마입자의 표면은 알루미늄을 포함할 수 있는데, 구체적으로 연마입자는 알루미늄 클러스터가 연마입자 표면에 코팅된 것일 수 있다.

[12] 상기 유기막 연마 조성물은 연마 입자를 1 내지 20 중량%로 포함할 수 있다.

[13] 상기 연마촉진제의 소수성기는 탄소수 7 내지 28의 카본백본(Carbon backbone)을 포함할 수 있으며, 유기막 연마 조성물에 대하여 5 내지 200 ppm으로 포함될 수 있다.

[14] 본 발명의 다른 일 측면에 따른 연마 방법은 상기 유기막 연마 조성물을 이용하여 연마하는 방법이다.

발명의 효과

[15] 본 발명에 따른 유기막 연마 조성물을 이용하면, 폴리머(Polymer), SOC, SOH 뿐만 아니라, 무정형 탄소막(ACL) 또는 DLC(Diamond-Like Carbon)와 같이 공유결합으로 강하게 결합되어 있는 유기막에 대하여도 연마 막질의 결점 또는 스크레치 등이 미미하게 발생하면서도 높은 연마 속도가 구현될 수 있다.

[16] 또한 본 발명에 따른 유기막 연마 조성물을 이용하면, 연마막의 파편이 다시 연마막 표면에 쉽게 결합되지 않아, 연마막 파편을 용이하게 배출할 수 있고 공정 효율이 증대되는 효과가 있다.

[17] 또한 상기 유기막 연마 조성물을 이용하면, ACL 또는 DLC와 같이 공유결합으로 강하게 결합되어 있는 유기막을 낮은 압력 하에서도 우수한 품질의 연마 품질과 함께 높은 연마속도를 구현할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[18] 도 1은 연마입자(10)의 일 실시예로서 표면이 개질된 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.

[19] 도 2는 본 발명의 연마촉진제의 일 실시 형태를 개략적으로 나타낸 것이다.

[20] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기막 연마 조성물을 이용하여 유기막을 연마하는 메커니즘을 간략히 나타낸 것이다.

[21] 도 4는 무정형 탄소막(ACL)을 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 유기막 연마 조성물로 각각 연마한 후의 CMP 폐액을 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

[22] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에

입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[23] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예 및 제조예에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들은 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[24] 이하, 도면을 참조하여, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 제조예 및 실시예에 한정되지 않는다.

[25] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기막 연마 조성물은 연마입자, 연마촉진제 및 용매를 포함하며, 상기 연마촉진제는 친수성기와 탄소수 5 내지 30의 소수성기를 포함하고, 상기 연마입자의 표면 전하와 상기 연마촉진제의 친수성기의 전하가 상반되는 특징이 있다. 상기 연마입자의 표면 전하는 제타전위측정기(예: Anton paar 사의 litesizer 500)를 이용하여 특정 pH의 수용액에 연마입자가 분산된 분산액의 제타 포텐셜을 측정함으로써, 측정될 수 있다. 상기 연마촉진제의 친수성기의 전하는 유기막 연마 조성물(슬러리) 내의 연마촉진제와 동일한 함량의 연마촉진제를 수용액에 첨가한 측정용액을 연마 대상막의 표면에 로딩하여 연마촉진제가 연마 대상막에 흡착되도록 유도한 후, 상기 연마촉진제가 흡착된 연마 대상막(평판 시료)을 대상으로 하는 제타전위측정기(예: Anton paar사의 Surpass3)를 이용하여 측정될 수 있다.

[26] 연마입자는 화학-기계적 연마(Chemical Mechanical Polishing, CMP)를 수행하는 통상의 연마제(Abrasive)를 사용할 수 있으며, 연마입자는 표면의 전하를 띄고 있는 입자로서, 표면이 개질된 것일 수도 있으나, 표면이 개질되지 않은 것일 수도 있다. 연마입자의 종류는 특별히 제한되지 않으나, 일례로 알루미나, 세리아, 타이타니아, 지르코니아, 실리카 등을 포함할 수 있다. 그 중에서 표면이 열역학적으로 안정하여 강한 흡착 혹은 공유결합에 의한 표면 개질이 용이한 실리카가 포함되는 것이 선호될 수 있으며, 실리카의 종류로는 콜로이달 실리카, 흄드 실리카 등을 들 수 있다.

[27] 연마입자는 표면에 전하를 띄는 물질이며, 연마입자 표면은 후술하게 될 연마촉진제의 친수성기의 전하와 상반되는 전하를 띄고 있어 정전기적 인력에 의해 연마입자가 연마 대상에 보다 용이하게 접근할 수 있도록 한다.

[28] 연마입자가 정전기적 인력을 이용하여 연마 대상에 더욱 용이하게 접근할 수 있도록 하기 위하여, 연마입자는 표면이 개질될 수 있다. 구체적으로 표면 개질된 연마입자는 표면 개질되지 않은 상태보다 제타 포텐셜이 크게 향상될 수 있고, 이는 연마 성능 향상의 요인으로 작용할 수 있다.

[29] 도 1은 연마입자(10)의 일 실시예로서 표면이 개질된 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.

[30] 도 1을 참조하면, 표면이 개질된 연마입자(10)는 크게 중심부(11)와 상기 중심부(11)의 표면을 감싸는 표면부(12)로 구분될 수 있다. 이때 반드시 표면부(12)가 중심부(11)의 모든 표면을 감싸고 있을 필요는 없으며, 부분적으로 중심부(11)의 일부가 외부로 노출될 수 있다.

[31] 표면이 개질된 연마입자(10)의 중심부(11)는 화학-기계적 연마(Chemical Mechanical Polishing, CMP)를 수행하는 통상의 연마제(Abrasive)일 수 있으며, 예를 들어 실리카를 포함하는, 실리카 계열의 연마제일 수 있으며, 구체적인 예로, 콜로이달 실리카 또는 흄드 실리카를 사용할 수 있으나, 상기 예시에 제한되는 것은 아니다.

[32] 표면이 개질된 연마입자(10)의 표면부(12)는 표면 전하를 높이기 위하여 여러가지 금속 화합물을 포함한 개질제로 개질될 수 있으며, 표면이 강한 양전하를 띄도록 하기 위하여, 알루미늄 화합물을 포함한 개질제를 이용하여 연마입자 표면부(12)가 알루미늄을 포함하도록 할 수 있다.

[33] 연마입자 표면부(12)가 알루미늄을 포함하는 경우 양전하(+)를 띄게 되며, 이때 연마촉진제의 친수성기는 음전하(-)를 띄는 것이 유기막 연마에 효과적이다.

[34] 구체적으로 상기 연마입자 표면부(12)의 알루미늄은 알루미늄 클러스터 형태일 수 있으며, 보다 구체적으로 연마입자는 표면에 알루미늄 클러스터가 코팅된 형태일 수 있다. 상기 알루미늄을 표면에 포함하도록 표면개질된 연마입자는 입자표면에서 강한 양전하를 띌 수 있으며, 상기 알루미늄이 클러스터 형태로 연마 입자 표면에 코팅된 경우 더욱 강한 양전하가 발현될 수 있고, 상기 표면개질을 통해 더욱 높은 연마 속도, 결점이나 스크래치가 적은 양질의 연마 품질, 높은 연마 선택성을 가질 수 있다.

[35] 상기 개질제로서 알루미늄 화합물 이외에도, 염화알루미늄 (Aluminium Chloride), 황산알루미늄 (Aluminium Sulfate), 황산알루미늄암모늄 (Ammonium Aluminium Sulfate), 황산알루미늄칼륨 (Aluminium Potassium Sulfate), 질산알루미늄 (Aluminium Nitrate), 트리메틸알루미늄 (Trimethylaluminium), 인화알루미늄 (Aluminium phosphide) 등을 사용할 수 있으며, 상기 예시 중 적어도 하나 이상 선택하여 사용할 수 있으나, 본 발명이 상기 예시에 한정되는 것은 아니다.

[36] 상기 알루미늄 클러스터는 종류에 제한되지 않으나 알루미늄을 포함하는 양이온 복합체를 포함할 수 있다. 알루미늄 클러스터는 특히 $[Al(OH)]^{2+}$, $[Al(OH)_2]^{+}$, $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, 및 $[Al_2O_8Al_{28}(OH)_{56}(H_2O)_{26}]^{18+}$ 중에서 하나 이상의 양이온 복합체 구조가 포함될 수 있으며, 두 종류 이상의 알루미늄 클러스터 양이온 복합체를 포함할 경우, 연마 성능이 현저히 향상될 수 있다. 양이온 복합체의 카운터 음이온은 제한되지 않으며 예를 들어, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, P^- 등일 수 있다.

[37] 상기 개질제의 함량은, 연마입자가 유기막 연마 조성물 전체 중량의 0.1 내지 20 중량%인 경우, 유기막 연마 조성물 전체 중량에 대하여 0.02 내지 5 중량% 로

사용될 수 있으며, 구체적으로 연마입자가 유기막 연마 조성물 전체 중량의 0.5 내지 10 중량%인 경우, 개질제의 함량은 유기막 연마 조성물 전체 중량에 대하여 0.03 내지 4 중량%로 사용될 수 있으나, 상기 예시에 특별히 한정되지 않는다. 하지만 상기 중량 범위 내에서 연마 조성물의 연마 균일도가 특히 우수하면서도 연마량이 더욱 향상될 수 있다.

[38] 표면이 개질된 연마입자(10)는 예를 들어, 상기 알루미늄 클러스터가 연마입자 중심부(11) 물질 표면의 일부 또는 전부에 코팅되어 형성될 수 있다. 코팅의 형태는 제한되지 않으며, 연마입자 중심부(11) 물질과 알루미늄 클러스터와의 공유 결합(연마 입자 중심부(11) 물질의 하이드록시기와 알루미늄 클러스터의 하이드록시기의 축합 결합 등), 이온 결합, 물리적 결합 등으로 이루어질 수 있다.

[39] 알루미늄 클러스터를 연마입자 중심부(11)에 코팅하여 표면이 개질된 연마입자(10)를 형성하는 방법의 일 예로서, 알루미늄 화합물 및 실리카 입자를 물에 넣어 수분산액을 제조하는 단계 및 상기 수분산액을 교반하여 알루미늄 클러스터가 코팅된 연마입자(10)로 표면 개질 반응시키는 단계를 포함할 수 있다. 물은 탈이온수일 수 있다. 알루미늄 화합물을 탈이온수에 첨가하여 용액을 제조하고 상기 용액에 실리카 입자를 첨가하여 실리카 입자가 분산된 수분산액을 제조할 수 있다. 여기서 수분산액이란 연마입자가 물에 균일하게 분산된 형태뿐만 아니라 불균일하게 분산된 형태도 포함한다. 여기서, 상기 개질 반응의 pH는 3.0 내지 6일 수 있으며, 구체적으로 pH는 3.0 내지 5.7, 보다 구체적으로는 4.0 내지 5.5일 수 있다. 개질 반응의 pH 값에 따라 얻어지는 알루미늄 클러스터의 종류가 달라지고, 표면 개질된 연마입자의 구조가 달라질 수 있다.

[40] 연마입자 개질 반응의 pH를 조절하기 위한 pH 조절제는 제한되지 않으며, 2종 이상의 pH 조절제를 함께 사용할 수도 있다. 상기 pH 조절제의 종류로는 질산, 염산, 황산, 아세트산, 포름산, 시트르산 등의 산성 조절제와, 수산화 칼륨, 수산화 나트륨, 수산화 테트라메틸암모늄, 수산화 테트라부틸암모늄 등의 염기성 조절제를 예로 들 수 있다. 상기 pH 조절제는 개질 반응시의 pH 제어를 위해 사용될 수 있으며, 최종 연마 조성물의 pH를 연마 공정에 맞게 조정하기 위해서도 사용될 수 있다.

[41] 연마입자의 함량은 특별히 한정되는 것은 아니나, 구체적으로, 상기 연마입자는, 유기막 연마 조성물 전체에 대하여 0.1 내지 20 중량%, 구체적으로 1 내지 20 중량%, 보다 구체적으로 3 내지 15 중량%, 보다 더 구체적으로 5 내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 연마 조성물 전체 중량에 대하여 연마입자의 함량이 0.1 중량% 이상인 경우 연마 프로파일(균일도)이 크게 향상될 수 있으며, 1 중량% 이상에서 특히 우수한 프로파일이 구현될 수 있고, 20 중량% 이하인 경우 연마 막질의 결점 및 스크레치가 미미하여 연마품질과 연마량이 우수할 수 있다.

[42] 상기 연마촉진제는 전하를 갖는 친수성기와 탄소수 5 내지 30의 소수성기를 포함한다.

[43] 도 2는 본 발명의 연마촉진제의 일 실시 형태를 개략적으로 나타낸 것이다. 하지만, 상기 연마 촉진제가 도 2에서 개시하고 있는 형태에 한정되는 것은 아니다.

[44] 도 2를 참조하면 연마촉진제(20)는 친수성기(21)와 소수성기(22)로 구분될 수 있으며, 연마촉진제의 정전기적 인력을 더욱 효과적으로 하기 위하여 소수성기(22)가 탄소원자를 5 내지 30개, 구체적으로 7 내지 28개, 보다 구체적으로 7 내지 16개, 더욱 구체적으로 8 내지 13개 포함할 수 있다. 이때 소수성기의 구조는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 탄소 사슬 형태일 수 있다. 그리고, 상기 사슬은 가지를 형성한 형태일 수 있다. 소수성기(22)의 탄소수가 5 미만인 경우 소수성기의 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)이 떨어져, 연마촉진제가 연마 대상인 유기막 표면에 안정적으로 위치하기 어렵기 때문에 연마촉진제(20)에 의한 연마 속도 향상을 기대하기 어려워지는 문제가 발생할 수 있다. 반대로, 소수성기의 탄소수가 30 초과인 경우, 연마촉진제에서 자유롭게 움직일 수 있는 소수성기(22)의 비중이 너무 커지면서 연마 조성물 내에서 연마촉진제(20)의 용해도 및 분산도가 저하되고, 연마촉진제 유기막 표면에 위치하더라도 입체 장애(Steric hindrance)로 인해 연마 속도가 개선되지 못하는 문제가 발생할 수 있다.

[45] 연마촉진제(20)의 소수성기(22)는 예를 들어 사슬구조로서, 탄소수 7 내지 28의 카본백본(Carbone backbone)을 포함할 수 있으며, 상기 탄소수 범위의 카본백본은 조성물 내에서 연마촉진제의 용해도가 특히 높을 수 있으며, 이로 인하여 유기막 연마 조성물의 안정성이 높아져 우수한 연마 속도를 제공할 수 있다. 연마촉진제(20)의 소수성기(22)는 구체적으로 탄소수 7 내지 16의 카본백본(Carbone backbone), 보다 구체적으로 탄소수 8 내지 14의 카본백본(Carbone backbone), 보다 더 구체적으로 탄소수 8 내지 12의 카본백본(Carbone backbone)을 가질 수 있으며, 상기 구체적인 탄소수를 가진 카본백본을 가진 연마촉진제는 연마 조성물 내에서 소수성 상호작용이 특히 우수하여 연마 속도를 더욱 향상시킬 수 있다.

[46] 연마촉진제는 구체적으로 올리고머형 연마촉진제일 수 있다. 올리고머형 연마촉진제(20)는 일 실시예로서 도 2와 같이 도시할 수 있으며, 친수성기의 머리(head)부와 소수성기의 꼬리(tail)부로 이루어질 수 있다. 올리고머형 연마촉진제(20)의 경우, 유기막 연마 조성물이 높은 연마 속도를 가질 뿐 아니라, 연마촉진제가 유기막 파편(CMP, 41) 배출을 보다 원활하게 하는 효과를 가질 수 있다. 도 3을 참조하면, 유기막 파편(ACL debris)은 연마촉진제의 소수성기가 유기막 파편 표면과 소수성 상호작용을 통한 결합을 형성하여, 친수성기를 파편 표면에 노출하게 되므로, 조성물 내에서 더욱 분산이 용이하게 되고, 이를 통해 유기막 파편은 더욱 원활하게 배출될 수 있다.

[47] 서로 상반된 전하를 갖는 연마촉진제의 친수성기(21)와 연마입자(10)의 전하는 정전기적 인력이 작용하고 이를 이용하여 연마효율을 향상시킬 수 있다. 예를

들어, 연마촉진제가 도 2와 같이 올리고머형 연마촉진제의 형태인 경우, 친수성기(21)는 연마촉진제의 머리(head)부가 될 수 있다. 연마촉진제의 친수성기(21)는 연마입자와의 전하 관계를 제외하고는, 특별히 종류에 한정되지 않으나, 예를 들어, 설페이트(Sulfate), 설포네이트(Sulfonate), 포스페이트(Phospate), 카복실레이트(Carboxylate) 또는 이들의 유도체 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[48] 정전기적 인력을 이용하여 연마효율을 향상시키기 위해서 연마입자(10)의 표면은 양전하이고, 연마촉진제 친수성기(21)는 음전하일 수 있으며, 또는, 연마입자(10) 표면이 음전하이고, 연마촉진제 친수성기(21)가 양전하일 수 있다. 상기 친수성기가 양전하를 갖는 연마촉진제는 예를 들어, 펜틸암모늄 브로마이드(Pentylammonium bromide), 펜틸트리에틸암모늄(Pentyltriethylammonium), 트리에틸헥실암모늄 브로마이드(Triethylhexylammonium bromide), 트리메틸옥틸암모늄 브로마이드(Trimethyloctylammonium bromide), 데실트리메틸암모늄 브로마이드(Decyltrimethylammonium bromide) 및 트리메틸-테트라데실암모늄클로라이드(Trimethyl-tetradecylammonium chloride)로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다. 상기 친수성기가 음전하를 갖는 연마촉진제는 예를 들어, 소듐 1-헵테인설포네이트 모노하이드레이트(Sodium 1-heptanesulfonate monohydrate), 소듐 n-헵틸 설페이트(Sodium n-heptyl sulfate), 소듐 옥틸 설페이트(Sodium octyl sulfate), 디포타슘 옥틸 포스페이트(dipotassium octyl phosphate), 코발트(II) 옥틸 포스페이트(cobalt(II) octyl phosphate), 포타슘 옥틸 하이드로젠 포스페이트(potassium octyl hydrogen phosphate), 소듐 6-설포나토 옥시 언디케인(Sodium 6-sulfonato oxy undecane), 소듐 헥사데실 설페이트(Sodium hexadecyl sulfate), 황산노나데실 나트륨염(Sulfuric acid nonadecyl=sodium salt), 소듐 에이코실 설페이트(Sodium eicosyl sulfate), 소듐 이코실 하이드로젠 설페이트(Sodium icosyl hydrogen sulfate), 소듐 도코실 설페이트(Sodium docosyl sulfate), 소듐 트리코실 설페이트(Sodium tricosyl sulfate), 소듐 헥사코실 설페이트(Sodium hexacosyl sulfate), 소듐 옥타코실 설페이트(Sodium octacosyl sulfate), 소듐 트리아콘틸 설페이트(Sodium triacontyl sulfate) 및 소듐 테트라트리아콘틸 설페이트(Sodium tetratriacontyl sulfate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

[49] 연마촉진제 소수성기(22)가 유기막 방향으로 배향되는 경우, 연마촉진제 친수성기(21)는 유기막의 바깥 방향으로 배향되며, 연마촉진제 친수성기(21)는 외부로 노출되는 형태일 수 있다. 따라서 연마촉진제 친수성기(21)와 연마입자(10) 표면의 전하가 상반된 경우 정전기적 인력을 이용하여 연마입자가 유기막 표면으로 보다 용이하게 접근할 수 있어 조성물을 이용한 연마효율이 향상될 수 있다.

[50] 이때, 연마촉진제(20)의 함량은 유기막 연마 조성물에 대하여 5 내지 200 ppm인 것이 선호되며, 예를 들어 30 내지 160 ppm, 30 내지 120 ppm, 50 내지 100 ppm, 50 내지 90 ppm일 수 있다. 연마촉진제(20)의 함량이 5 ppm 이상인 경우 연마효율 저하를 방지할 수 있으며, 연마촉진제(20)의 함량이 200 ppm 이하인 경우 연마입자의 불안정성을 방지할 수 있고, 이로 인해 연마율이 저하되거나, 표면 스크레치가 발생하는 문제를 방지할 수 있다.

[51] 연마효율을 향상시키기 위해서는 연마입자(10) 단독의 제타포텐셜보다 연마입자 표면과 연마촉진제를 포함하는 유기막 표면의 제타포텐셜 차이의 절댓값이 중요한 요소이다. 이때 연마 촉진제를 포함하는 유기막 표면이란, 연마촉진제가 유기막 표면에 위치한 상태에서 상기 연마촉진제의 친수성기에 의해 더 강한 전하를 띄도록 유도된 유기막 표면을 의미하며, 유기막 표면의 제타포텐셜은 연마 촉진제에 의해 더 강한 음전하를 띄도록 유도될 수 있다.

[52] 연마입자 또는 유기막의 제타포텐셜은 일반적으로 pH의 변화에 민감하게 변화한다. 통상, 산성 pH 영역으로 갈수록 제타포텐셜은 양전하(+)가 강해지다가 평형에 이르며, 염기성 pH 영역으로 갈수록 음전하(-)가 강해지다가 평형에 이르게 된다. 제타포텐셜이 0 mV가 되는 pH 지점인 등전점(IEP)을 벗어난 pH 영역에서, 연마입자와 유기막의 제타포텐셜이 반대이며 그 크기의 차이가 클수록 연마 속도는 증가될 수 있다.

[53] 따라서 연마 조성물의 pH에 의해 연마입자의 제타포텐셜과 연마 촉진제를 포함하는 유기막 표면의 제타포텐셜이 조절될 수 있다. 예를 들어, 유기막 연마 조성물의 pH가 3 내지 7인 경우 연마 조성물의 연마효율이 우수할 수 있다. 보다 높은 연마효율 구현을 위하여, 연마 조성물의 pH는 구체적으로 3 내지 5.5, 보다 구체적으로 3.5 내지 4.5인 유기막 연마 조성물을 사용하는 경우 연마효율이 특히 높게 나타날 수 있다. 연마 조성물의 pH가 7 이하인 경우 연마제의 분산성 저하로 인한 조성물의 안정성 저하 문제를 방지할 수 있으므로, pH를 7 이하로 하여 연마조성물의 안정성을 우수하게 유지할 수 있다. pH가 3 이상인 경우 연마 촉진제를 포함하는 유기막 표면은 음전하를 띄게 되고 연마입자는 양전하를 띄게 되어, 이로 인해 정전기적 인력을 이용한 연마효율이 높아질 수 있다. 따라서 제타포텐셜을 이용하여 연마 효율을 안정적으로 향상시키기 위해서는 연마 조성물의 pH가 3 이상인 것이 선호될 수 있다.

[54] 연마 조성물의 상기 pH 범위를 만족시키기 위하여 산성 혹은 염기성 pH 조절제 중 적어도 하나 이상을 사용할 수 있다. 산성 조절제는 예를 들어 질산, 염산, 황산, 아세트산, 인산, 포름산, 시트르산 중 하나 이상일 수 있으나, 상기 예시에 한정되지 않는다. 그리고 염기성 조절제는 예를 들어 수산화 칼륨, 수산화 나트륨, 수산화 테트라메틸암모늄, 수산화 테트라부틸암모늄 중 하나 이상일 수 있으나, 상기 예시에 한정되는 것은 아니다.

[55] 연마입자(10)의 제타 포텐셜(Zeta Potential)은 상기 표면 개질과 pH조절을 통하여 10 내지 80 mV, 구체적으로 10 내지 60 mV, 보다 구체적으로 30 내지 60

mV인 것이 연마효율을 향상시키는데 최적의 범위일 수 있다. 예를 들어 상기 연마입자의 제타 포텐셜 10 내지 80 mV일 때, 연마촉진제를 포함하는 유기막 표면의 제타포텐셜은 -60 내지 0 mV이고, 연마입자와 상기 유기막 표면의 제타포텐셜 차이의 절댓값은 10 내지 120 mV일 때, 우수한 연마효율이 구현될 수 있다. 보다 효과적인 연마효율을 위하여 연마입자의 제타포텐셜이 20 내지 60 mV이고, 연마촉진제를 포함하는 유기막 표면의 제타포텐셜은 -60 내지 -10 mV이며, 연마입자와 유기막 표면의 제타포텐셜 차이의 절댓값이 30 내지 120 mV로 조절할 수 있다. 특히 연마입자의 제타포텐셜이 30 내지 60 mV이고, 연마촉진제를 포함하는 유기막 표면의 제타포텐셜은 -60 내지 -30 mV이며, 연마입자와 유기막 표면의 제타포텐셜 차이의 절댓값이 60 내지 120 mV인 경우 더욱 우수한 연마 효율을 구현할 수 있다.

[56] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기막 연마 조성물은 성능 향상을 위하여 다양한 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[57] 구체적으로, 미생물 오염 방지를 위해 바이오사이드(Biocide)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 이소티아졸리논(Isothiazolinone) 또는 그 유도체, 메틸이소티아졸리논(Methyl isothiazolinone: MIT, MI), 클로로메틸이소티아졸리논(Chloromethyl isothiazolinone: CMIT, CMI, MCI), 벤즈이소티아졸린논(Benzisothiazolinone: BIT), 옥틸이소티아졸리논(Octylisothiazolinone: OIT, OI), 디클로로옥틸이소티아졸리논(Dichlorooctylisothiazolinone: DCOIT, DCOI), 부틸벤즈이소티아졸리논(Butylbenzisothiazolinone: BBIT) 또는 폴리헥사메틸렌 구아니딘(PHMG)일 수 있다. 바이오사이드의 함량은 제한되지 않으며, 유기막 연마 조성물 전체 중량에 대하여 0.0001 내지 0.05 중량%, 구체적으로 0.005 내지 0.03 중량%일 수 있다.

[58] 이외에도, 분산안정제, 연마 프로파일 개선제 등이 포함될 수 있다.

[59] 분산안정제는 예를 들어 아세트산나트륨(Sodium Acetate)과 아세트산(Acetic Acid)의 조합, 황산나트륨(Sodium Sulfate)과 황산(Sulfuric Acid)의 조합, 시트릭산(Citric Acid), 글리신(Glycine), 이미다졸(Imidazole) 및 인산칼륨(Potassium Phosphate) 중 하나 이상일 수 있다. 특히, 아세트산나트륨(Sodium Acetate)과 아세트산(Acetic Acid)의 조합 또는 황산나트륨(Sodium Sulfate)과 황산(Sulfuric Acid)의 조합이 짝산, 짝염기의 존재로 인해 pH 안정성이 우수하여 분산성 유지에 유리하다. 분산안정제의 사용 함량은 500 내지 8000 ppm, 구체적으로 600 내지 5000 ppm 사용될 수 있다.

[60] 연마 프로파일 개선제는, 연마 대상 막질의 연마 후의 평탄도를 향상시키기 위해 포함될 수 있으며, 일례로 Picolinic Acid, Picoline, Dipicolinic Acid, Pyridine, Pipecolic acid, Quinolinic Acid 등을 들 수 있고, 사용 함량은 100 내지 1000 ppm 범위로 사용될 수 있다.

[61] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기막 연마 조성물의 용매(30)는 상기 조성물을

용해할 수 있는 용매이면 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 증류수일 수 있다.

[62] 본 발명의 일 실시예에 따른 연마 조성물의 연마 대상은 제한되지 않으며, 에폭시(Epoxy), 아크릴레이트(Acrylate), 폴리이미드(Polyimide), 폴리벤족사졸(Polybenzoxazole) 등의 폴리머막(Polymer Layer), SOC(Spin on Carbon), SOH(Spin on Hardmask), 무정형 탄소막(Amorphous Carbon Layer, ACL) 등의 탄소 포함 막질, 구리, 알루미늄, 텅스텐 등의 금속 배선 및 이들이 동시에 존재하는 복합막을 예로 들 수 있다. 상기 복합막의 경우 동시에 연마를 수행할 수도 있다. 특히, 화학기상증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)으로 형성된 무정형 탄소막 또는 DLC(Diamond-Like Carbon)과 같이 매우 단단한 카본계 막에 대하여 높은 연마 속도를 구현할 수 있다.

[63] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 연마 방법은 상기 유기막 연마 조성물을 이용하여 연마하는 방법으로, 구체적인 예로, 상기 본 발명의 일 실시예에 따른 연마 조성물을 연마 패드에 균일하게 도포하는 단계; 및 연마 대상막이 형성된 기판을 상기 연마 조성물이 균일하게 도포된 연마패드와 접촉시켜 마찰에 의해 연마 대상막의 적어도 일부분을 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 연마 대상막은 유기막이며, 연마제로서 본 발명에 따른 유기막 연마 조성물을 사용하는 점을 제외하고는 일반적으로 사용되는 연마 방법을 이용할 수 있으며, 상기 예시에 한정되는 것은 아니다.

[64] 본 발명의 일 실시예에 따른 연마 방법은 상기 유기막 연마 조성물을 이용하면서, 에폭시(Epoxy), 아크릴레이트(Acrylate), 폴리이미드(Polyimide), 폴리벤족사졸(Polybenzoxazole) 등의 폴리머막(Polymer Layer), SOC(Spin on Carbon), SOH(Spin on Hardmask) 또는 무정형 탄소막(Amorphous Carbon Layer, ACL) 등의 탄소 포함 막질을 연마하는 연마 방법일 수 있다.

[65] 연마 속도는 압력과 연마장비의 회전 RPM에 비례하여 상승한다. ACL의 경우 매우 단단한 탄소 공유 결합으로 인해, 종래 3 psi 정도의 높은 압력을 이용하여야 연마가 되며, 이보다 낮은 압력에서는 연마가 잘 되지 않는 문제점이 있다. 하지만, 본 발명에 따른 연마 조성물은 3 psi 이하의 압력, 구체적으로 0.5 내지 1 psi의 매우 낮은 압력으로도 높은 연마속도 구현이 가능하며, 3 psi 이상의 압력에서는 매우 빠른 연마 속도를 보일 수 있다.

[66] 도 3은 유기막을 ACL으로 하고, 연마촉진제의 친수성기가 음전하를 띄며, 연마촉진제가 도 2와 같이 올리고머형이고, 연마입자 표면은 양전하인, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기막 연마 조성물을 이용하여 유기막을 연마하는 메커니즘을 간략히 나타낸 것이다. 도 3을 참조하면, ACL을 연마대상 유기막(40)으로 하여 연마입자(10)가 정전기적 인력의 도움을 받아 유기막(40)으로 접근하여, 유기막(40)을 연마하고, 연마를 통해 발생한 유기막 파편(41)과 연마입자(10)가 결합하여 유기막 파편과 결합된 연마입자(50)가 형성된 것을 나타내 것이다. 이때 연마촉진제(20)의 소수성기(22)는 유기막(40) 면 방향으로 배향되어 있을 수 있다.

[67] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[68] **[제조예 1: 표면 개질된 연마입자의 제조]**

[69] 하기 표 1에 제시된 연마입자의 중량과 개질제의 함량을 탈이온수(D/W)에 첨가한 후, 개질 반응의 pH 제어를 위해 pH 조절제를 첨가하였다. 이후 상온, 상압 조건에서 6 ~ 24 시간 동안 기계적 교반기로 교반하여 알루미늄 클러스터로 코팅되어 표면 개질된 연마입자를 제조하였다.

[70] [표1]

	연마입자 중심부	알루미늄 화합물(개질제)	pH 조절제	pH
연마입자 1	콜로이달 실리카	염화알루미늄	HNO_3	3
연마입자 2	콜로이달 실리카	질산알루미늄	HNO_3	3

[71]

[72] **[제조예 2: 유기막 연마 조성물 제조]**

[73] 하기 표 2에 나타낸 연마입자의 종류 및 연마촉진제 함량에 따라 상온, 상압 조건에서 혼합하고, 기계적 교반기를 사용한 교반 환경 하에 pH 조절제를 첨가하여 비교예 1 및 2와 실시예 1 내지 15의 유기막 연마 조성물을 제조하였다. 이때 연마입자로 상기 제조예 1의 표면 개질된 연마입자, 알루미나, 지르코니아 및 세리아 중 어느 하나를 사용하였으며, 연마촉진제로 소수성기의 탄소수가 8인 음이온 연마촉진제를 사용하였다.

[74] [표2]

	연마입자 종류	연마촉진제 함량 (ppm)	연마입자 TS (중량%)
비교예 1	연마입자 1	0	5
비교예 2	연마입자 2	0	3
실시예 1	연마입자 2	3	5
실시예 2	연마입자 1	5	5
실시예 3	연마입자 2	10	5
실시예 4	연마입자 1	30	5
실시예 5	연마입자 1	50	5
실시예 6	연마입자 2	50	5
실시예 7	연마입자 2	90	5
실시예 8	연마입자 2	100	5
실시예 9	연마입자 2	120	5
실시예 10	연마입자 1	160	5
실시예 11	연마입자 1	200	5
실시예 12	연마입자 2	240	5
실시예 13	알루미나	100	5
실시예 14	지르코니아	100	5
실시예 15	세리아	100	5

[75]

[76] **[실험예 1: 연마촉진제 함량에 따른 ACL 연마 속도 비교]**

[77] 실험 Wafer는 무정형 탄소막(ACL) 12인치 Blanket을 사용하였으며, 연마 장비(Polisher)는 AP-300 (CTS사)를 사용하였고, 연마 패드(Pad)는 IC-1010 (Rohm & Haas사)를 사용하였으며, M-2000 (JA Woollam 사) 및 CMT-SR5000 (AIT 사)를 이용하여 연마 속도를 측정하여 하기 표 3에 나타내었다. 표 2와 표 3을 참조하면, 연마촉진제가 포함된 실시예의 경우 연마속도가 크게 향상되는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 8과 실시예 13 내지 15를 비교하면 표면이 개질된 연마입자를 사용함으로써, 연마속도가 현저하게 향상됨을 확인할 수 있다.

[78] [표3]

	CMP 압력(psi)	연마속도(Å/min)
비교예 1	0.5	685
비교예 2	0.5	542
실시예 1	0.5	817
실시예 2	0.5	883
실시예 3	0.5	1070
실시예 4	0.5	1423
실시예 5	0.5	1598
실시예 6	0.5	1531
실시예 7	0.5	1473
실시예 8	0.5	1454
실시예 9	0.5	1432
실시예 10	0.5	1402
실시예 11	0.5	1358
실시예 12	0.5	841
실시예 13	0.5	999
실시예 14	0.5	812
실시예 15	0.5	784

[79]

[80] **[실험예 2: 연마촉진제 함량에 따른 연마 후 CMP 폐액 색상 비교]**

[81] 도 4는 무정형 탄소막(ACL)을 상기 제조예 2에서 제조된 비교예 1(a), 실시예 3(b), 실시예 4(c), 실시예 6(d), 실시예 7(e) 및 실시예 8(f)의 유기막 연마 조성물로 각각 연마한 후의 CMP 폐액 색상을 비교한 것이다.

[82] 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 유기막 연마 조성물(b, c, d, e, f)를 사용한 CMP 폐액 색상은 매우 탁한데 반하여, 연마촉진제를 사용하지 않은 경우(a)의 CMP 폐액 색상은 상대적으로 매우 맑은 것을 확인할 수 있으며, 이를 통하여 본 발명의 유기막 연마 조성물의 ACL 연마 효과가 우수한 것을 알 수 있다.

[83] 표 3을 참조하면, ACL의 연마속도는 연마촉진제의 농도가 증가함에 따라 상승하다가, 일정 농도 이상에서는 유사한 연마속도로 유지되는 것을 볼 수 있으나, 도 4를 참조하면, CMP 폐액의 색상은 연마촉진제의 농도 증가에 계속적으로 진해지는 것을 확인할 수 있다.

[84] CMP에 의해 연마된 ACL 파편은 소수성의 표면 특성을 가지고 있음으로 인해,

친수성의 슬러리 용액 내에서 잘 분산되지 못하여 CMP 폐액으로 배출되기 어렵다. 그러나, 연마촉진제가 첨가되면 CMP 후의 ACL 파편은 연마촉진제에 의해 친수성 표면으로 바뀌게 되어 CMP 폐액으로 배출되는 효과가 증가될 수 있다. 이러한 ACL 파편 배출 효과는 연마촉진제의 농도가 증가함에 따라 더욱 효과적일 수 있으나, 연마촉진제의 농도 영향에 따른 슬러리 용액의 안정성을 고려하여 바람직한 농도가 선택될 수 있다.

[85]

[86] **[실험예 3: 연마촉진제 소수성기의 탄소수에 따른 ACL 연마 속도 비교]**

[87] 상기 제조예 2의 제조방법과 같은 방법으로 유기막 연마 조성물을 제조하되, 연마촉진제를 음이온 연마촉진제로 하고, 연마촉진제 소수성기의 탄소수가 연마촉진제의 카본백본(Carbon backbone)과 같게 하여 연마촉진제의 탄소수에 따른 ACL 연마속도를 측정하여 하기 표 4에 나타냈다. 표 4를 참조하면, 연마촉진제의 탄소수가 5 내지 30 범위 내에 있는 실시예 8 및 실시예 16 내지 21의 경우가 상기 탄소수 범위를 벗어나는 비교예 3 및 비교예 4보다 연마속도가 높은 것을 알 수 있다.

[88] [표4]

	연마입자 종류	연마촉진제 함량(ppm)	연마촉진제 탄소수	연마입자 TS (중량%)	CMP 압력 (psi)	연마속도 (Å/min)
실시예 16	연마입자 2	100	7	5	0.5	1157
실시예 8	연마입자 2	100	8	5	0.5	1454
실시예 17	연마입자 2	100	12	5	0.5	1403
실시예 18	연마입자 1	100	13	5	0.5	1322
실시예 19	연마입자 2	100	16	5	0.5	907
실시예 20	연마입자 1	100	20	5	0.5	818
실시예 21	연마입자 1	100	28	5	0.5	753
비교예 3	연마입자 2	100	2	5	0.5	693
비교예 4	연마입자 2	100	34	5	0.5	321

[89]

[90] **[실험예 4: 연마입자와 연마촉진제의 전하에 따른 ACL 연마속도 비교]**

[91] 상기 제조예 2의 제조방법과 같은 방법으로 유기막 연마 조성물을 제조하되, 연마입자의 전하와 연마 촉진제의 친수성기의 전하가 상반되는 경우(실시예 17)와 전하가 상반되지 않는 경우(비교예 5, 6)의 ACL 연마속도를 비교하여 하기 표 5에 나타내었다. 표 5를 참조하면, 연마입자와 연마촉진제 친수성기의 전하가 같은 극성을 띄는 경우(비교예 5, 6) ACL 연마속도가 현저하게 낮으나, 전하가 서로 다른 극성을 띄는 경우(실시예 17) ACL 연마속도가 크게 향상되는 것을 알 수 있다.

[92] [표5]

	실시예 17	비교예 5	비교예 6
연마입자 종류	연마입자 2	연마입자 2	실리카 입자
연마입자 표면 전하	+	+	-
연마촉진제 함량(ppm)	100	100	100
연마촉진제 친수성기 전하	-	+[1)]	-[2)]
연마촉진제 탄소수	12	12	12
연마입자 TS(중량%)	5	5	5
CMP 압력(psi)	0.5	0.5	0.5
연마속도(Å/min)	1403	117	19

[93] 1) 연마 촉진제 종류: Dodecyl trimethyl ammonium chloride

[94] 2) 연마 촉진제 종류: 실시예 17과 동일

[95]

[96] **[실험예 5: 연마압력에 따른 ACL 연마속도 측정]**

[97] 하기 표 6은 CMP 압력과 ACL 연마속도를 비교 측정하여 나타낸 표이다. 표 6을 참조하면, 실시예 8은 0.5 psi의 낮은 압력에서도 1454 Å/min의 우수한 연마속도를 보이며, CMP 압력을 제외한 다른 요소가 실시예 8과 동일하고, CMP 압력이 3 psi인 실시예 22는 5089 Å/min의 매우 빠른 연마 속도를 나타냈다.

[98] [표6]

	연마입자 종류	연마촉진제 함량(ppm)	연마촉진제 탄소수	연마입자 TS (중량%)	CMP 압력 (psi)	연마속도 (Å/min)
실시예 8	연마입자 2	100	8	5	0.5	1454
실시예 22	연마입자 2	100	8	5	3	5089

[99]

[100] **[실험예 6: 연마입자 함량에 따른 ACL 연마속도 비교]**

[101] 하기 표 7은 연마입자 함량에 따른 ACL 연마속도를 비교 측정하여 나타낸 표이다. 표 7을 참조하면, ACL 연마에 대하여 연마입자 함량(연마입자 TS)의 차이가 있더라도, 모두 우수한 연마속도를 나타냈다.

[102] [표7]

	연마입자 종류	연마촉진제 함량(ppm)	연마촉진제 탄소수	연마입자 TS (중량%)	CMP 압력 (psi)	연마속도 (Å/min)
실시예 23	연마입자 2	100	8	1	0.5	893
실시예 24	연마입자 1	100	8	3	0.5	1274
실시예 25	연마입자 2	100	12	3	0.5	832
실시예 8	연마입자 2	100	8	5	0.5	1454
실시예 17	연마입자 2	100	12	5	0.5	1403
실시예 26	연마입자 2	100	8	7	0.5	1484
실시예 27	연마입자 1	100	8	10	0.5	1404
실시예 28	연마입자 2	100	8	15	0.5	1153
실시예 29	연마입자 1	100	8	20	0.5	943
실시예 30	연마입자 2	100	8	22	0.5	832

[103] 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

청구범위

[청구항 1] 연마입자;
연마촉진제; 및
용매;를 포함하며,
상기 연마촉진제는 친수성기와 탄소수 5 내지 30의 소수성기를 포함하고,
상기 연마입자의 표면 전하와 상기 연마촉진제의 친수성기의 전하가 상반되는 유기막 연마 조성물.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 연마입자는 실리카를 포함하는 유기막 연마 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 연마입자는 표면이 개질된 연마입자인 유기막 연마 조성물.

[청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 연마입자는 표면에 알루미늄을 포함하는 것인 유기막 연마 조성물.

[청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 연마입자는 알루미늄 클러스터가 표면에 코팅된 것인 유기막 연마 조성물.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 연마입자를 1 내지 20 중량%로 포함하는 유기막 연마 조성물.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 연마촉진제의 소수성기는 탄소수 7 내지 28의 카본백본(Carbon backbone)을 포함하는 유기막 연마 조성물.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 연마입자의 표면은 양전하이고,
상기 연마촉진제의 친수성기는 음전하인 유기막 연마 조성물.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 연마입자의 표면은 음전하이고,
상기 연마촉진제의 친수성기는 양전하인 유기막 연마 조성물.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 연마촉진제의 함량은 5 내지 200 ppm인 유기막 연마 조성물.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
pH가 3 내지 7인 유기막 연마 조성물.

[청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 연마입자의 제타포텐셜(Zeta Potential)은 10 내지 80 mV인 유기막 연마 조성물.

[청구항 13] 제1항에 있어서,
바이오사이드(Biocide)를 더 포함하는 유기막 연마 조성물.

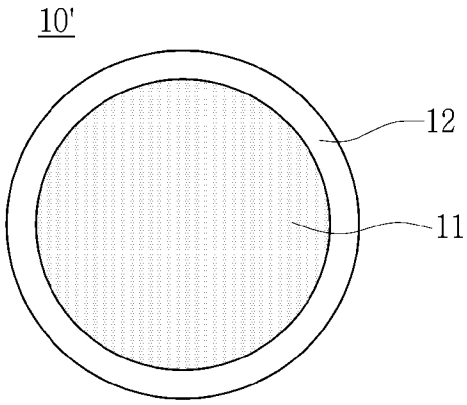
[청구항 14] 제1항에 있어서,

상기 유기막 연마 조성물은 폴리머막(Polymer Layer) 연마용인 유기막 연마 조성물.

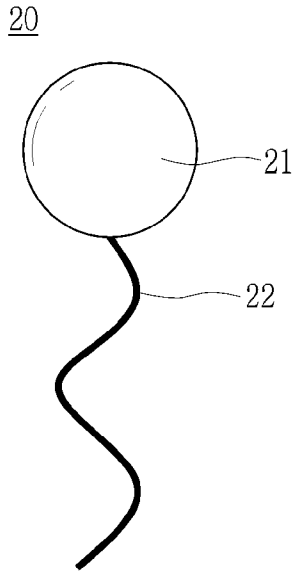
[청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 유기막 연마 조성물은 무정형 탄소막(Amorphous Carbon Layer) 연마용인 유기막 연마 조성물.

[청구항 16] 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항의 유기막 연마 조성물을 이용한 연마 방법.

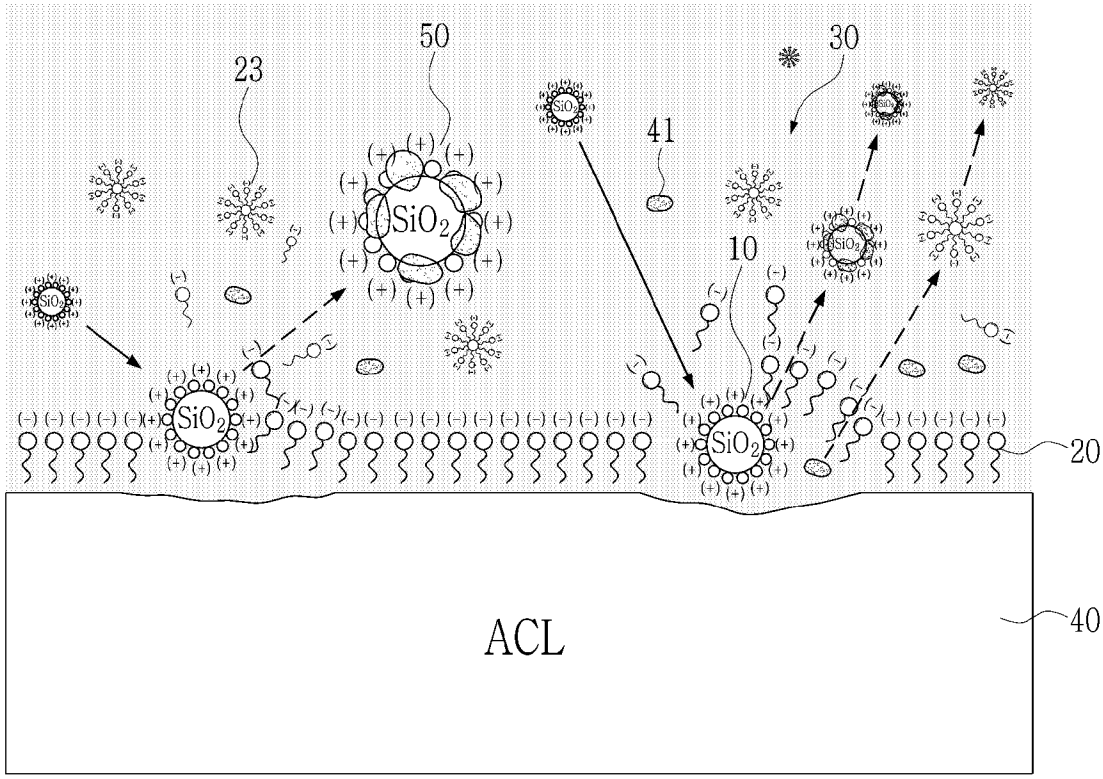
[도1]



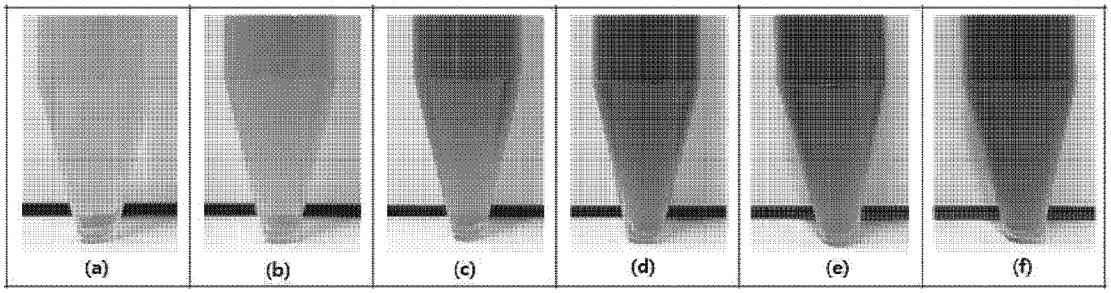
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2022/008090

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(2006.01); B24B 37/00(2006.01); C09G 1/02(2006.01); C09G 1/04(2006.01); H01L 21/304(2006.01)

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: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 연마 (polish), 친수성 (hydrophilic), 소수성 (hydrophobic), 극성 (polarity), 개질 (modification)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 7201784 B2 (MILLER, A. E. et al.) 10 April 2007 (2007-04-10) See abstract; claim 1; and figure 5.	1-16
A	KR 10-2006-0071875 A (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS CMP HOLDINGS, INC.) 27 June 2006 (2006-06-27) See abstract; claim 1; and paragraphs [0014] and [0017].	1-16
A	JP 2009-533863 A (LG CHEM, LTD.) 17 September 2009 (2009-09-17) See entire document.	1-16
A	KR 10-2014-0013236 A (KCTECH CO., LTD.) 05 February 2014 (2014-02-05) See entire document.	1-16
A	KR 10-2019-0039635 A (FUJIFILM PLANAR SOLUTIONS, LLC) 15 April 2019 (2019-04-15) See entire document.	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
30 September 2022	**30 September 2022**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2022/008090

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	7201784	B2	10 April 2007	US	2004-266183	A1	30 December 2004
KR	10-2006-0071875	A	27 June 2006	CN	1793274	A	28 June 2006
				CN	1793274	C	02 April 2008
				DE	102005058271	A1	13 July 2006
				FR	2879618	A1	23 June 2006
				FR	2879618	B1	25 June 2010
				JP	2006-196887	A	27 July 2006
				KR	10-1107638	B1	25 January 2012
				TW	200626690	A	01 August 2006
				TW	I374172	B	11 October 2012
				US	2006-0131275	A1	22 June 2006
				US	7790618	B2	07 September 2010
JP	2009-533863	A	17 September 2009	CN	101415525	A	22 April 2009
				CN	101415525	B	21 December 2011
				EP	2007550	A1	31 December 2008
				EP	2007550	B1	05 March 2014
				JP	5322921	B2	23 October 2013
				KR	10-0832993	B1	27 May 2008
				KR	10-2007-0102222	A	18 October 2007
				TW	200740973	A	01 November 2007
				TW	I349030	B	21 September 2011
				US	2007-0243710	A1	18 October 2007
				US	8062395	B2	22 November 2011
				WO	2007-119965	A1	25 October 2007
KR	10-2014-0013236	A	05 February 2014	KR	10-1388103	B1	23 April 2014
KR	10-2019-0039635	A	15 April 2019	CN	109609035	A	12 April 2019
				EP	3476909	A2	01 May 2019
				EP	3476909	A3	21 August 2019
				JP	2019-071413	A	09 May 2019
				JP	7074635	B2	24 May 2022
				SG	10201805871	A	30 May 2019
				TW	201915120	A	16 April 2019
				US	10428241	B2	01 October 2019
				US	10808145	B2	20 October 2020
				US	11034861	B2	15 June 2021
				US	2019-0106596	A1	11 April 2019
				US	2019-0359857	A1	28 November 2019
				US	2019-0359858	A1	28 November 2019
				US	2021-0348029	A1	11 November 2021
				WO	2019-070470	A1	11 April 2019

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2022/008090

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09K 3/14(2006.01)i; **H01L 21/304**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09K 3/14(2006.01); B24B 37/00(2006.01); C09G 1/02(2006.01); C09G 1/04(2006.01); H01L 21/304(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 연마 (polish), 친수성 (hydrophilic), 소수성 (hydrophobic), 극성 (polarity), 개질 (modification)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 7201784 B2 (MILLER, A. E. 등) 2007.04.10 요약; 청구항 1; 도면 5	1-16
A	KR 10-2006-0071875 A (롬 엔드 하스 일렉트로닉 머티리얼스 씨엠피 홀딩스 인코포레이티드) 2006.06.27 요약; 청구항 1; 단락 [0014], [0017]	1-16
A	JP 2009-533863 A (LG CHEM, LTD.) 2009.09.17 전체 문헌	1-16
A	KR 10-2014-0013236 A (주식회사 케이씨텍) 2014.02.05 전체 문헌	1-16
A	KR 10-2019-0039635 A (후지필름 플레이너 솔루션스, 엘엘씨) 2019.04.15 전체 문헌	1-16

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2022년09월30일(30.09.2022)	**2022년09월30일(30.09.2022)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**허주형**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2022/008090

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 7201784 B2	2007/04/10	US 2004-266183 A1	2004/12/30
KR 10-2006-0071875 A	2006/06/27	CN 1793274 A	2006/06/28
		CN 1793274 C	2008/04/02
		DE 102005058271 A1	2006/07/13
		FR 2879618 A1	2006/06/23
		FR 2879618 B1	2010/06/25
		JP 2006-196887 A	2006/07/27
		KR 10-1107638 B1	2012/01/25
		TW 200626690 A	2006/08/01
		TW I374172 B	2012/10/11
		US 2006-0131275 A1	2006/06/22
		US 7790618 B2	2010/09/07
JP 2009-533863 A	2009/09/17	CN 101415525 A	2009/04/22
		CN 101415525 B	2011/12/21
		EP 2007550 A1	2008/12/31
		EP 2007550 B1	2014/03/05
		JP 5322921 B2	2013/10/23
		KR 10-0832993 B1	2008/05/27
		KR 10-2007-0102222 A	2007/10/18
		TW 200740973 A	2007/11/01
		TW I349030 B	2011/09/21
		US 2007-0243710 A1	2007/10/18
		US 8062395 B2	2011/11/22
		WO 2007-119965 A1	2007/10/25
KR 10-2014-0013236 A	2014/02/05	KR 10-1388103 B1	2014/04/23
KR 10-2019-0039635 A	2019/04/15	CN 109609035 A	2019/04/12
		EP 3476909 A2	2019/05/01
		EP 3476909 A3	2019/08/21
		JP 2019-071413 A	2019/05/09
		JP 7074635 B2	2022/05/24
		SG 10201805871 A	2019/05/30
		TW 201915120 A	2019/04/16
		US 10428241 B2	2019/10/01
		US 10808145 B2	2020/10/20
		US 11034861 B2	2021/06/15
		US 2019-0106596 A1	2019/04/11
		US 2019-0359857 A1	2019/11/28
		US 2019-0359858 A1	2019/11/28
		US 2021-0348029 A1	2021/11/11
		WO 2019-070470 A1	2019/04/11