



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월11일
(11) 등록번호 10-1325333
(24) 등록일자 2013년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 3/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7001539
(22) 출원일자(국제) 2007년07월12일
심사청구일자 2011년07월20일
(85) 번역문제출일자 2009년01월23일
(65) 공개번호 10-2009-0031589
(43) 공개일자 2009년03월26일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/015872
(87) 국제공개번호 WO 2008/013678
국제공개일자 2008년01월31일
(30) 우선권주장
11/491,612 2006년07월24일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20050076580 A1*
KR1020030043198 A*
JP2005101545 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션
미국 60504 일리노이주 오토라 노쓰 코몬스 드라이브 870
(72) 발명자
바카시, 로버트
미국 60504 일리노이주 오토라 노쓰 코몬스 드라이브 870
캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션 리갈 디파트먼트 내
베이어, 벤자민
미국 60504 일리노이주 오토라 노쓰 코몬스 드라이브 870
캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션 리갈 디파트먼트 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이귀동, 양영준

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 이정희

(54) 발명의 명칭 유전체 필름을 위한 속도 개선 CMP 조성물

(57) 요약

본 발명은 실리카, 산화제, 4급 암모늄 화합물 및 물을 주성분으로 포함하는 화학적-기계적 연마 조성물을 제공한다. 본 발명은 또한 상기 연마 조성물을 사용하여 기판을 화학적-기계적으로 연마하는 방법을 제공한다. 이 연마 조성물은 유전체 필름을 연마하는데 사용될 경우 연마 속도를 개선시킨다.

(72) 발명자

첸, 잔

미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션
리갈 디파트먼트 내

챔버레인, 제프리

미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션
리갈 디파트먼트 내

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 평균 입자 크기가 20 nm 내지 30 nm인 실리카,
 (b) 과산화수소 및 철(III) 화합물의 조합물인 산화제,
 (c) R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 가 각각 C_2 - C_6 알킬 및 C_7 - C_{12} 아릴알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 화학식 $R_1R_2R_3R_4N^+$ 의 양이온을 포함하는 4급 암모늄 화합물 및
 (d) 물
 을 포함하고, pH가 2 내지 4인 화학적-기계적 연마 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 실리카가 축합-중합 실리카인 연마 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 실리카가 0.1 중량% 내지 10 중량%의 양으로 존재하는 연마 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 실리카가 0.5 중량% 내지 8 중량%의 양으로 존재하는 연마 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 철(III) 화합물이 질산철인 연마 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 과산화수소가 0.1 중량% 내지 10 중량%의 양으로 존재하고, 질산철이 1 ppm 내지 100 ppm의 양으로 존재하는 연마 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 4급 암모늄 화합물이 100 ppm 내지 5000 ppm의 양으로 존재하는 연마 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 4급 암모늄 화합물이 테트라에틸암모늄, 테트라프로필암모늄, 테트라부틸암모늄 및 테트라펜틸암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온을 포함하는 연마 조성물.

청구항 10

- (i) 기판을 제1항 내지 제4항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 화학적-기계적 연마 조성물 및 연마 패드와 접촉시키고,
 (ii) 기판과 연마 패드 사이에 화학적-기계적 연마 조성물을 두어 기판에 대해서 연마 패드를 이동시키고,
 (iii) 기판의 적어도 일부를 마모시켜 기판을 연마하는 것
 을 포함하는, 기판의 화학적-기계적 연마 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 기판이 산화규소를 포함하는 것인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 기판이 텅스텐, 구리, 탄탈, 질화탄탈, 알루미늄, 티타늄, 질화티타늄 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 더 포함하는 것인 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 화학적-기계적 연마 조성물 및 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 집적 회로는 규소 웨이퍼와 같은 기판 내에 또는 기판 상에 형성된 수백만개의 능동 소자로 구성된다. 능동 소자는 기판에 화학적으로 및 물리적으로 연결되며, 다층 상호연결부(interconnect)의 사용을 통해서 상호연결되어 기능성 회로를 형성한다. 전형적인 다층 상호연결부는 제1 금속 층, 층간 유전체 층 및 제2 및 때때로 후속 금속 층(들)을 포함한다. 상이한 금속 층들을 전기적으로 단리시키기 위해서 층간 유전체, 예컨대 도핑된 이산화규소(SiO_2) 및 도핑되지 않은 이산화규소 및/또는 κ 가 낮은 유전체가 사용된다. 각 층이 형성될 때, 전형적으로 층은 새롭게 형성된 층의 상부 상에 후속 층들이 형성될 수 있도록 평탄화된다.

[0003] 집적 회로 장치에 상호연결부를 형성하기 위해서 텅스텐을 전도성 물질로서 사용하는 것이 증가되고 있다. 이산화규소 기판 상에 평탄한 텅스텐 회로 트레이스(circuit trace)를 제조하는 한 방식을 다마신(damascene) 공정이라 지칭한다. 이 방법의 한 실시양태에 따르면, 텅스텐 다마신 공정은 수직 접촉 홀(hole) 또는 비아로 패터닝된 완전히 평탄화된 유전체 표면을 사용하는 것으로 시작하여 층들 및/또는 회로 라인을 규정하는 트렌치(trench)들 간을 전기적으로 접속시킨다. 금속을 유전체 표면에 접착시키기 위해서 및 금속과 유전체 물질이 반응하는 것을 방지하기 위해서 접착 촉진 층, 전형적으로는 티타늄 또는 질화티타늄을 기판 표면에 적용한다. 이어서, 화학 증착 방법을 사용하여 텅스텐을 침착시켜 홀 및/또는 트렌치를 충전시킨다. 이산화규소 표면의 융기된 부분을 노출시키는 평탄한 표면이 얻어질 때까지, 화학적-기계적 연마 (CMP)를 사용하여 텅스텐 덧층

(over-layer)의 두께 뿐만 아니라 임의의 접촉 촉진 층 및/또는 확산 장벽 층의 두께를 감소시킨다. 비아 및 트렌치는 회로 상호연결부를 형성하는 전기 전도성 텅스텐으로 여전히 충전되어 있다.

[0004] 텅스텐 및 기타 금속의 CMP에 유용한 연마 조성물은 종종 pH가 산성이다. 이러한 연마 조성물은 전형적으로 금속보다 상당히 낮은 속도로 유전체 층을 평탄화한다. 위에 놓인 금속 층이 제거되고, 이로 인해서 기저부 유전체 표면이 노출됨에 따라, 홀 및/또는 트렌치에 존재하는 금속은 계속 제거되지만 유전체 표면은 보다 느리게 평탄화되어, 홀 및/또는 트렌치 내의 금속이 침식되고 후속적으로 평탄하지 않은 기판 표면이 유발된다. 따라서, 단일 연마 단계에서 금속 및 유전체 물질 모두를 유사한 속도로 연마하는데 효과적인 연마 조성물 및 방법이 당업계에서 여전히 요구된다.

[0005] <발명의 개요>

[0006] 본 발명은 (a) 평균 일차 입자 크기가 10 nm 내지 40 nm인 실리카, (b) 과산화수소, 우레아 과산화수소, 퍼카르보네이트 염, 벤조일 퍼옥시드, 퍼아세트산, 과산화나트륨, 디-tert-부틸 퍼옥시드, 모노퍼술페이트 염, 디퍼술페이트 염, 철(III) 화합물 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 산화제, (c) R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 가 각각 C_2 - C_6 알킬 및 C_7 - C_{12} 아릴알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 화학식 $R_1R_2R_3R_4N^+$ 의 양이온을 포함하는 4급 암모늄 화합물 및 (d) 물을 주성분으로 포함하며, pH가 1 내지 5인 화학적-기계적 연마 조성물을 제공한다.

[0007] 본 발명은 또한 (i) 기판을, (a) 평균 일차 입자 크기가 10 nm 내지 40 nm인 실리카, (b) 과산화수소, 우레아 과산화수소, 퍼카르보네이트 염, 벤조일 퍼옥시드, 퍼아세트산, 과산화나트륨, 디-tert-부틸 퍼옥시드, 모노퍼술페이트 염, 디퍼술페이트 염, 철(III) 화합물 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 산화제, (c) R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 가 각각 C_2 - C_6 알킬 및 C_7 - C_{12} 아릴알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 화학식 $R_1R_2R_3R_4N^+$ 의 양이온을 포함하는 4급 암모늄 화합물 및 (d) 물을 주성분으로 포함하며, pH가 1 내지 5인 화학적-기계적 연마 조성물 및 연마 패드와 접촉시키고, (ii) 기판과 연마 패드 사이에 화학적-기계적 연마 조성물을 두어 기판에 대해서 연마 패드를 이동시키고, (iii) 기판의 적어도 일부를 마모시켜 기판을 연마하는 것을 포함하는, 기판을 화학적-기계적으로 연마하는 방법을 제공한다.

발명의 상세한 설명

[0008] 본 발명은 (a) 평균 일차 입자 크기가 10 nm 내지 40 nm인 실리카, (b) 과산화수소, 우레아 과산화수소, 퍼카르보네이트 염, 벤조일 퍼옥시드, 퍼아세트산, 과산화나트륨, 디-tert-부틸 퍼옥시드, 모노퍼술페이트 염, 디퍼술페이트 염, 철(III) 화합물 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 산화제, (c) R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 가 각각 C_2 - C_6 알킬 및 C_7 - C_{12} 아릴알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 화학식 $R_1R_2R_3R_4N^+$ 의 양이온을 포함하는 4급 암모늄 화합물 및 (d) 물을 주성분으로 포함하며, pH가 1 내지 5인 화학적-기계적 연마 조성물을 제공한다.

[0009] 연마 조성물은 연마제로서 실리카를 함유한다. 실리카는 임의의 적합한 형태의 실리카일 수 있다. 실리카의 유용한 형태에는 폼드(fumed) 실리카, 침전 실리카 및 축합-중합 실리카가 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는, 실리카는 축합-중합 실리카이다. 축합-중합 실리카 입자는 전형적으로 $Si(OH)_4$ 를 축합하여 콜로이드성 입자를 형성함으로써 제조된다. 전구체 $Si(OH)_4$ 는 예를 들어 고순도 알콕시실란의 가수분해에 의해서 또는 실리케이트 수용액의 산성화에 의해서 얻을 수 있다. 이러한 연마제 입자는 미국 특허 제5,230,833호에 따라서 제조될 수 있거나 또는 푸소(Fuso) PL-1, PL-2 및 PL-3 제품 및 날코(Nalco) 1050, 2327 및 2329 제품 뿐만 아니라 듀폰(DuPont), 바이엘(Bayer), 어플라이드 리서치(Applied Research), 닛산 케미컬(Nissan Chemical) 및 클라리언트(Clariant)로부터 입수가 가능한 기타 유사한 제품 중 임의의 것으로서 얻을 수 있다.

[0010] 당업계에 널리 공지된 바와 같이, 연마제 입자는 가장 낮은 수준의 구조에서 일차 입자를 포함한다. 일차 입자는 일차 입자를 구성하는 원자 간의 공유 결합에 의해서 형성되며 거의 최고 가혹 조건에서 안정하다. 다음 수준의 구조로서, 일차 입자는 일반적으로 응집체라 지칭되는 이차 입자로 회합된다. 응집체 입자는 일차 입자를 포함하며 공유 결합 및 정전기 상호작용에 의해서 서로 결합되며, 전형적으로는 예를 들어 고전단 혼합과 같은 기계적 에너지 도입에 의한 절단에 대해 내성이 있다. 다음 수준의 구조로서, 응집체는 덩어리(agglomerate)로 보다 느슨하게 회합된다. 전형적으로, 덩어리는 기계적 에너지 도입을 통해서 구성 응집체로 분리될 수 있다.

특정 조성 및 제조 방법에 따라서, 일차 입자 및 이차 입자 (예를 들어, 응집체)는 구형 내지 타원형의 형상일 수 있으며, 일부 응집체는 연장된 사슬유사 형태일 수 있다. 예를 들어, 소성(pyrogenic) 또는 폼드 실리카는 전형적으로는 사슬유사 구조인 응집체 형태로 존재한다. 침전 실리카, 예를 들어, 규산나트륨의 중화에 의해서 제조된 실리카는 대략 구형인 일차 입자가 "포도 송이"를 닮은 응집체로 회합된 응집체 구조를 갖는다. 일차 연마제 입자 및 응집된 일차 입자 (예를 들어, 이차 입자) 모두는 일정 평균 입자 크기를 갖는 것으로서 특징 규정될 수 있다. 이것과 관련하여, 입자 크기는 입자를 에워싸는 최소 영역의 직경을 나타낸다. 단분산 실리카 입자는 단분산 실리카 입자가 실질적으로 응집되지 않는 특정 조건 하에서 제조될 수 있다는 것을 주목해야 한다.

[0011] 연마제는 전형적으로 평균 일차 입자 크기가 10 nm 이상 (예를 들어, 15 nm 이상, 또는 20 nm 이상)이다. 바람직하게는, 연마제는 평균 일차 입자 크기가 40 nm 이하 (예를 들어, 35 nm 이하, 또는 30 nm 이하)이다. 보다 바람직하게는, 연마제는 평균 일차 입자 크기가 10 nm 내지 40 nm, 또는 15 nm 내지 35 nm이다.

[0012] 연마제가 일차 입자의 응집체를 포함할 경우, 연마제는 전형적으로 평균 응집체 입자 크기가 20 nm 이상 (예를 들어, 30 nm 이상, 또는 40 nm 이상, 또는 50 nm 이상)이다. 바람직하게는, 연마제는 평균 응집체 입자 크기가 150 nm 이하 (예를 들어, 100 nm 이하, 또는 90 nm 이하, 또는 80 nm 이하)이다. 보다 바람직하게는, 연마제는 평균 응집체 입자 크기가 20 nm 내지 150 nm, 또는 30 nm 내지 100 nm, 또는 40 nm 내지 90 nm, 또는 50 nm 내지 80 nm이다.

[0013] 연마제는 바람직하게는 연마 조성물 중에, 보다 구체적으로는 연마 조성물의 물 중에 현탁된다. 연마제가 연마 조성물 중에 현탁될 경우, 연마제는 바람직하게는 콜로이드적으로 안정하다. 용어 콜로이드란 물 중의 연마제 입자의 현탁액을 지칭한다. 콜로이드성 안정성이란 계속해서 이러한 현탁액을 유지하는 것을 지칭한다. 본 발명에서, 연마제는, 100 ml 눈금 실린더에 연마제를 넣고 2시간 동안 교반하지 않고 방치할 경우 눈금 실린더 하부 50 ml 중의 입자 농도 ($[B]$ (g/ml))와 눈금 실린더 상부 50 ml 중의 입자 농도 ($[T]$ (g/ml))의 차를 연마제 조성물 중의 입자의 초기 농도 ($[C]$ (g/ml))로 나눈 값이 0.5 이하 (즉, $\{[B] - [T]\}/[C] \leq 0.5$)일 때 콜로이드적으로 안정하다고 간주된다. ($[B]-[T]$)/ $[C]$ 값은 바람직하게는 0.3 이하, 보다 바람직하게는 0.1 이하이다.

[0014] 임의의 적합한 양의 실리카가 연마 조성물 중에 존재할 수 있다. 전형적으로는, 0.1 중량% 이상 (예를 들어, 0.5 중량% 이상, 또는 1 중량% 이상, 또는 2 중량% 이상)의 실리카가 연마 조성물 중에 존재할 수 있다. 연마 조성물 중의 실리카의 양은 바람직하게는 10 중량%를 초과하지 않을 것이며, 보다 바람직하게는 8 중량%를 초과하지 않을 것이다. 보다 더 바람직하게는, 실리카는 연마 조성물의 0.5 중량% 내지 10 중량% (예를 들어, 1 중량% 내지 8 중량%)일 것이다.

[0015] 연마 조성물은 구리 상에서 작용하는, 즉 구리를 산화시키는 산화제를 함유한다. 산화제는 과산화수소, 우레아 과산화수소, 퍼카르보네이트 염, 벤조일 퍼옥시드, 퍼아세트산, 과산화나트륨, 디-tert-부틸 퍼옥시드, 모노퍼술페이트 염, 디퍼술페이트 염, 니트레이트 염, 철(III) 화합물 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 철(III) 화합물을 제외한 상기 산화제는 과산화 유형(per-type) 산화제라 지칭된다. 연마 조성물은 니트레이트 염을 함유할 경우, 일반적으로 연마 조성물은 또한 특정 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 다른 산화제를 함유할 것이다. 바람직하게는, 산화제는 과산화수소, 철(III) 화합물 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, 산화제는 과산화수소 및 철(III) 화합물의 조합물이며, 가장 바람직하게는 과산화수소 및 질산철의 조합물이다.

[0016] 연마 조성물은 임의의 적합한 양의 산화제를 함유할 수 있다. 연마 조성물은 전형적으로 0.1 중량% 이상 (예를 들어, 0.5 중량% 이상, 또는 1 중량% 이상, 또는 1.5 중량% 이상)의 산화제를 함유한다. 바람직하게는, 연마 조성물은 10 중량% 이하 (예를 들어, 9 중량% 이하, 또는 8 중량% 이하, 또는 7 중량% 이하)의 산화제를 함유한다.

[0017] 연마 조성물이 과산화 유형 산화제 및 철(III) 화합물의 조합물을 함유할 경우, 전형적으로 연마 조성물은 1 ppm 이상 (예를 들어, 5 ppm 이상, 또는 10 ppm 이상, 또는 20 ppm 이상)의 철(III) 화합물을 함유할 것이다. 바람직하게는, 100 ppm 이하 (예를 들어, 90 ppm 이하, 또는 80 ppm 이하)의 철(III) 화합물이 연마 조성물 중에 존재한다. 이러한 경우에서, 연마 조성물은 바람직하게는 일반적으로 산화제로서 언급되는 과산화 유형의 산화제를 소정의 양으로 함유한다. 임의의 특정 이론에 얽매이지 않음, 연마 조성물이 금속을 포함하는 기관을 연마하는데 사용될 경우, 철(III) 화합물은 금속으로부터 전자를 수용함으로써 금속을 산화시키는 기능을 하고 이로 인해서 철(II) 화합물로 환원된다고 생각된다. 과산화 유형 화합물은 철(III) 화합물에 대한 재산화제(re-oxidizer)로서의 역할 뿐만 아니라 금속을 직접 산화시킬 가능성이 있지만, 과산화 유형 화합물은 철

(II) 화합물을 철(III) 화합물로 재산화시키는 기능을 한다.

- [0018] 연마 조성물은 테트라알킬암모늄 양이온의 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 기가 직쇄형, 분지형 또는 환형 C_2 - C_6 알킬 또는 C_7 - C_{12} 아릴알킬 잔기로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식 $R_1R_2R_3R_4N^+$ 의 양이온을 포함하는 4급 암모늄 화합물을 함유한다. 4급 암모늄 화합물은 임의의 적합한 음이온을 포함한다. 적합한 음이온의 예로는 히드록시드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 니트레이트, 술페이트, 히드로겐술페이트, 포스페이트, 히드로겐포스페이트, 디히드로겐포스페이트 및 술포네이트 (예를 들어, p-톨루엔술포네이트)가 포함된다. 일부 실시양태에서, 연마 조성물은 상기한 4급 암모늄 화합물 중 2종 이상을 포함할 수 있다.
- [0019] 적합한 테트라알킬암모늄 양이온의 예로는 테트라에틸암모늄, 테트라프로필암모늄, 테트라부틸암모늄, 테트라펜틸암모늄, 테트라헥실암모늄 및 벤질트리메틸암모늄 등이 포함된다. 바람직하게는, 테트라알킬암모늄 양이온은 테트라에틸암모늄, 테트라프로필암모늄 또는 테트라부틸암모늄이다. 적합한 테트라알킬암모늄 화합물의 구체적인 예로는 테트라에틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 니트레이트, 테트라프로필암모늄 히드록시드, 테트라프로필암모늄 니트레이트, 테트라부틸암모늄 히드록시드 및 테트라부틸암모늄 니트레이트가 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 연마 조성물 중의 테트라알킬암모늄 화합물의 특정 성질은 연마 조성물을 제조하는데 사용되는 테트라알킬암모늄 화합물과 회합된 특정 음이온 및 연마 조성물의 pH에 좌우될 것이라는 것이 인식될 것이다. 예를 들어, 테트라알킬암모늄 히드록시드를 사용하여 연마 조성물을 제조하고, 사용 지점 (예를 들어, 연마 조성물로 연마될 기관의 표면 상)에서의 연마 조성물의 pH가 산성 (즉, 연마 조성물의 pH는 7 미만)일 경우, 히드록시드와, 특정 산 또는 연마 조성물의 pH를 조정하는데 사용되는 산의 신속한 산-염기 반응으로 인해서, 히드록시드의 평형 농도는 테트라알킬암모늄 히드록시드에 의해 공급되는 히드록시드의 초기 농도에 비해 감소될 것이다. 따라서, 산성 pH에서, 연마 조성물 중에 존재하는 실제 테트라알킬암모늄 화합물은 연마 조성물의 pH를 조정하는데 사용되는 산의 짝염기(conjugate base)를 포함할 것이다. 예를 들어, 질산을 사용하여 pH 3으로 조정된 물 중에 테트라알킬암모늄 히드록시드를 포함하는 연마 조성물은 상기 특정 pH에서 테트라알킬암모늄 니트레이트를 포함할 것이다.
- [0021] 연마 조성물은 임의의 적합한 양의 4급 화합물을 함유할 수 있다. 전형적으로, 10 ppm 이상 (예를 들어, 100 ppm 이상)의 4급 화합물이 연마 조성물 중에 존재할 것이다. 보다 전형적으로, 250 ppm 이상 (예를 들어, 500 ppm 이상)의 4급 화합물이 연마 조성물 중에 존재할 것이다. 4급 화합물의 양은 전형적으로 5000 ppm을 초과하지 않을 것이다 (예를 들어, 2500 ppm을 초과하지 않을 것이다). 바람직하게는, 4급 화합물의 양은 250 ppm 내지 2500 ppm (예를 들어, 500 ppm 내지 2250 ppm, 또는 750 ppm 내지 2000 ppm)이다.
- [0022] 연마 조성물은 바람직하게는 pH가 9 이하 (예를 들어, 8 이하, 또는 6 이하, 또는 4 이하)이다. 바람직하게는, 연마 조성물은 pH가 1 이상 (예를 들어, 2 이상)이다. 보다 더 바람직하게는, 연마 조성물은 pH가 2 내지 5 (예를 들어, 2 내지 4)이다. 연마 조성물은 임의로는 pH 조절제, 예를 들어 질산 또는 수산화칼륨을 함유한다. 연마 조성물은 임의로는 pH 완충제, 예를 들어 칼륨 히드로젠 프탈레이트를 함유한다. 다수의 pH 완충제가 당업계에 널리 공지되어 있다.
- [0023] 연마 조성물이 철(III) 화합물 및 과산화 유형 산화제의 조합물을 함유할 경우, 연마 조성물은 임의로는 안정화제를 포함한다. 과산화수소 및 다른 과산화 유형 산화제는 안정화제의 사용 없이는 철(III) 화합물을 비롯한 많은 금속 이온의 존재 하에서 안정하지 않다. 안정화제가 없으면, 금속 이온 및 과산화 유형 산화제는 시간이 흐름에 따라 과산화 유형 산화제를 분해하는 방식으로 반응할 수 있다.
- [0024] 소정의 기관을 화학적-기계적으로 연마하는데 사용되는 경우 안정화제의 존재가 연마 조성물에 의해서 나타나는 제거 속도에 실질적으로 영향을 미치지 않는다는 점에서, 적합한 안정화제는 화학적-기계적 연마 조성물의 화학에 실질적으로 영향을 미치지 않으면서 과산화 유형 산화제의 안정성을 개선시킨다. 유용한 안정화제에는 인산, 유기산 (예를 들어, 말론산, 시트르산, 아디프산, 옥살산, 프탈산 및 에틸렌디아민테트라아세트산), 니트릴, 및 금속 이온에 결합할 수 있고 과산화 화합물에 대한 이들의 반응성을 감소시킬 수 있는 기타 리간드가 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기한 산은 염 (예를 들어, 금속 염 또는 암모늄 염 등), 산 또는 이들의 부분 염의 형태로 존재할 수 있음이 인식될 것이다. 예를 들어, 말로네이트에는 말론산 뿐만 아니라 이들의 모노염 또는 디염이 포함된다. 바람직한 안정화제는 말론산, 시트르산, 아디프산, 옥살산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특히 바람직한 안정화제는 말론산이다.
- [0025] 안정화제는 임의의 적합한 양으로 연마 조성물 중에 존재할 수 있다. 바람직하게는, 안정화제의 양은 조성물

중에 존재하는 철(III) 화합물의 양을 기준으로 한다. 바람직하게는, 안정화제의 양은 철(III) 화합물의 양과 비교할 경우 1 몰 당량 이상 (예를 들어, 2 몰 당량 이상)일 것이다. 안정화제의 양은 전형적으로 철(III) 화합물의 양과 비교할 경우 5 몰 당량 미만일 것이다.

[0026] 연마 조성물은 임의로는 저장 동안 연마 조성물에서 박테리아가 성장하는 것을 방지하도록 살생물제를 함유한다. 적합한 살생물제의 비제한적인 예에는 미국 펜실베이니아주 필라델피아에 소재한 롬 앤 하스(Rohm and Haas)로부터의 카톤(Kathon)® 살생물제가 포함된다.

[0027] 바람직하게는, 연마 조성물은 부식 억제제를 함유하지 않는다. 본 발명에서, 부식 억제제는 본 발명의 연마 조성물에 첨가되는 경우 연마 조성물을 사용하여 연마되는 금속의 제거 속도 및/또는 정적 에칭 속도를 감소시키는 기능을 하는 성분이다. 부식 억제제의 예에는 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제 및 중합체 및 헤테로시클릭 유기 화합물이 포함된다. 음이온성 계면활성제에는 술포네이트, 술페이트, 카르복실레이트, 포스페이트 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 관능기를 갖는 계면활성제가 포함된다. 비이온성 계면활성제에는 규소계 화합물, 불소계 화합물, 에스테르, 에틸렌 옥시드 유도체, 알콜, 에톡실레이트, 에테르, 글리코시드 및 이들의 유도체가 포함된다. 양쪽성 계면활성제에는 폴리카르복실레이트, 폴리아크릴아미드, 셀룰로오스, 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈 및 이들의 유도체가 포함된다. 부식 억제제로 기능하는 헤테로시클릭 유기 화합물의 예에는 아졸, 예컨대 이미다졸 및 이의 유도체, 및 트리아졸, 예컨대 벤조트리아졸 및 톨릴트리아졸 등이 포함된다.

[0028] 화학적-기계적 연마 조성물은 임의의 적합한 기술에 의해서 제조될 수 있으며, 이 방법들 중 다수는 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 연마 조성물을 기관에 적용하기 전에, 실리카, 산화제(들) 및 4급 암모늄 화합물(들)을 물 중에서 배합할 수 있거나, 또는 기관 연마 전에 또는 기관 연마 동안 이들을, 예를 들어 수성 분산액 또는 수용액의 형태로 연마 패드 또는 기관에 개별적으로 적용할 수 있다. 일반적으로, 연마 조성물의 성분은 구성성분들을 임의의 순서로 배합함으로써 제조할 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "성분"은 개별 구성성분들(예를 들어, 실리카, 산화제(들) 및 4급 암모늄 화합물(들) 등) 뿐만 아니라 구성성분들의 임의의 조합물을 포함한다.

[0029] 예를 들어, 산화제(들) 및 4급 암모늄 화합물(들)을 소정의 농도로 물 중에서 배합하고 성분들이 완전히 용해될 때까지 혼합할 수 있다. 이어서, 실리카의 농축 분산액을 첨가하고 혼합물을 희석하여 목적하는 최종 연마 조성물 중의 실리카의 목적하는 농도를 제공할 수 있다. 임의로는, 연마 조성물의 제조 동안 임의의 시기에, 예를 들어 산화제(들) 및 4급 암모늄 화합물(들)의 첨가 전에 또는 후에 및 실리카의 첨가 전에 또는 후에 안정화제, 살생물제 및/또는 pH 조절제를 연마 조성물에 첨가하고, 구성성분을 연마 조성물에 혼합시킬 수 있는 임의의 방법에 의해서 혼합할 수 있다. 필요할 경우, 혼합물을 여과하여, 사용 전에 덩어리진 실리카 또는 기타 오염물과 같은 거대 미립자 오염물을 제거할 수 있다.

[0030] 사용 직전 (예를 들어, 사용 전 1분 이내 또는 사용 전 5분 이내 또는 사용 전 1시간 이내 또는 사용 전 24시간 이내 또는 사용 전 7일 이내)에 연마 조성물에 1종 이상의 성분, 예컨대 산화제(들)을 첨가하여 사용 전에 연마 조성물을 제조할 수 있다. 예를 들어, 연마 조성물이 과산화 유형 산화제 및 철(III) 화합물을 함유할 경우, 과산화 유형 산화제는 철(III) 화합물의 존재 하에서 분해될 수 있다. 이러한 경우, 과산화 유형 산화제 또는 철(III) 화합물을 사용 직전 (예를 들어, 사용 전 1분 이내 또는 사용 전 5분 이내 또는 사용 전 1시간 이내 또는 사용 전 24시간 이내 또는 사용 전 7일 이내)에 연마 조성물에 첨가할 수 있다.

[0031] 화학적-기계적 연마 조성물은 실리카, 산화제(들), 4급 암모늄 화합물(들) 및 물을 함유하는 하나의 패키지 시스템으로서 적용될 수 있다. 임의로는, 1종 이상의 산화제(들)이 제2 또는 제3 용기에 존재할 수 있다. 또한, 제1 또는 제2 용기 내의 성분은 건조 형태로 존재할 수 있는 반면, 상응하는 용기 내의 성분은 수성 분산액의 형태일 수 있다. 산화제(들)이 고상물이면, 이것은 건조 형태로 또는 수성 혼합물로서 연마 조성물의 다른 성분들과 별개로 공급할 수 있다. 연마 조성물의 성분의 다른 2개의 용기 또는 3개 이상 용기의 조합은 통상의 당업자의 지식 범위 내이다.

[0032] 연마 조성물은 또한 사용 전에 적절한 양의 물로 희석될 의도의 농축액으로서 제공될 수 있다. 이러한 실시양태에서, 연마 조성물 농축액은, 농축액을 적절한 양의 물로 희석할 시 연마 조성물의 각 성분이 각 성분에게 대해서 상기에 기재된 적절한 범위 내의 양으로 연마 조성물 중에 존재할 수 있도록 하는 양으로, 실리카, 산화제(들), 4급 암모늄 화합물(들) 및 물을 함유할 수 있다. 예를 들어, 실리카, 산화제(들) 및 4급 암모늄 화합물(들)은, 농축액을 소정의 배수 부피의 물 (예를 들어, 각각 2 배수 부피의 물, 3 배수 부피의 물, 또는 4 배수 부피의 물)로 희석할 경우 각 성분이 각 성분에게 대해서 상기에 언급된 범위의 내의 양으로 연마 조성물 중에 존

재하도록, 각 성분에 대해 상기에 언급된 농도보다 2배 (예를 들어, 3배, 4배 또는 5배)인 양으로 농축액 중에 존재할 수 있다. 또한, 통상의 당업자가 이해하고 있는 바와 같이, 농축액은 산화제(들), 4급 암모늄 화합물(들) 및 기타 임의적인 성분 (예를 들어, 안정화제 및/또는 살생물제)가 농축액 중에 적어도 부분적으로 또는 완전히 용해되도록 하기 위해서 최종 연마 조성물 중에 존재하는 적절한 분획의 물을 함유할 수 있다. 또다른 실시양태에서, 연마 조성물 농축액은 적절한 양의 물 중의 산화제(들)의 용액으로 농축액을 희석할 시, 연마 조성물의 각 성분이 각 성분에 대해서 상기에 언급된 적절한 범위 내의 양으로 연마 조성물 중에 존재하도록 하는 양으로 실리카, 4급 암모늄 화합물(들) 및 물을 함유할 수 있다.

[0033] 연마계의 성분은 사용 훨씬 전에 또는 사용 직전에 배합될 수 있고, 연마 조성물의 성분은 사용 지점에서 또는 사용 지점 근처에서 배합될 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "사용 지점"은 연마 조성물이 기관 표면과 접촉하는 지점을 지칭한다. 연마 조성물의 성분이 사용 지점 혼합을 사용하여 배합될 경우, 연마 조성물의 성분은 2개 이상의 저장 장치에 개별적으로 저장된다.

[0034] 저장 장치에 함유된 연마 조성물의 성분을 사용 지점에서 또는 사용 지점 근처에서 혼합하기 위해서, 저장 장치에는 전형적으로 각 저장 장치로부터 연마 조성물의 사용 지점 (예를 들어, 플레튼(platen) 또는 기관 표면)으로 안내하는 하나 이상의 유동 라인이 제공되어 있다. 용어 "유동 라인"은 개별 저장 용기로부터 저장 용기에 저장된 성분의 사용 지점으로의 유동 통로를 의미한다. 하나 이상의 유동 라인은 각각 사용 지점으로 바로 안내하거나, 또는 하나 초과와 유동 라인이 사용되는 경우 유동 라인 중 2개 이상은 사용 지점으로 안내하는 단일 유동 라인으로 임의의 지점에서 합쳐질 수 있다. 또한, 임의의 하나 이상의 유동 라인 (예를 들어, 개별 유동 라인 또는 합쳐진 유동 라인)은 성분(들)의 사용 지점에 도달하기 전에 먼저 하나 이상의 다른 장치 (예를 들어, 펌핑 장치, 측정 장치, 혼합 장치 등)로 안내할 수 있다. 연마 조성물의 성분이 기관의 표면으로 전달되는 유동 속도 (즉, 연마 조성물의 특정 성분의 전달 양)는 연마 조성물의 연마 특성, 예를 들어 연마 속도가 변경되도록 연마 공정 전에 및/또는 연마 공정 동안 변경될 수 있다.

[0035] 연마 조성물의 성분들은 사용 지점에 독립적으로 전달될 수 있거나 (예를 들어, 성분들이 기관 표면에 전달되고, 이 성분들이 연마 공정 동안 혼합되거나) 또는 성분들은 사용 지점에 전달되기 직전에 배합될 수 있다. 성분들이 사용 지점에 도달하기 10초 미만 전에, 바람직하게는 사용 지점에 도달하기 5초 미만 전에, 보다 바람직하게는 사용 지점에 도달하기 1초 미만 전에, 또는 심지어는 사용 지점에 전달되는 동시에 배합되는 경우, 성분들은 "사용 지점에 도달하기 직전에" 배합된다 (예를 들어, 성분들은 분배기에서 배합된다). 성분들이 사용 지점의 5 m 이내, 예컨대 사용 지점의 1 m 이내 또는 심지어는 사용 지점의 10 cm 이내 (예를 들어, 사용 지점의 1 cm 이내)에서 배합되는 경우, 성분들은 또한 "사용 지점에 전달되기 직전에" 배합된다.

[0036] 연마 조성물의 성분들 중 2종 이상이 사용 지점에 도달하기 전에 배합되는 경우, 이 성분들은 혼합 장치의 사용 없이 유동 라인에서 배합되고 사용 지점으로 전달될 수 있다. 대안적으로, 2종 이상의 성분들의 배합을 용이하게 하기 위해서 1개 이상의 유동 라인이 혼합 장치로 안내할 수 있다. 임의의 적합한 혼합 장치를 사용할 수 있다. 예를 들어, 혼합 장치는 2종 이상의 성분들이 흐르는 노즐 또는 제트 (예를 들어 고압 노즐 또는 제트)일 수 있다. 대안적으로는, 혼합 장치는 연마 조성물 중 2종 이상의 성분들이 혼합기로 도입되는 하나 이상의 도입부, 및 혼합된 성분들이 혼합기를 빠져나가 직접 또는 반응기의 다른 부재를 통해서 (예를 들어, 하나 이상의 유동 라인을 통해서) 사용 지점으로 전달되는 하나 이상의 배출부를 포함하는 용기형 혼합 장치일 수 있다. 또한, 혼합 장치는 각각이 적어도 하나의 도입부 및 적어도 하나의 배출부를 갖는 하나 이상의 챔버를 포함할 수 있으며, 2종 이상의 성분들이 각 챔버에서 배합된다. 용기형 혼합 장치가 사용되면, 혼합 장치는 바람직하게는 성분의 배합을 보다 용이하게 하기 위한 혼합 기계장치를 포함한다. 혼합 기계장치는 일반적으로 당업계에 공지되어 있고, 이 기계장치에는 교반기, 블렌더, 아지테이터(agitator), 패들드 배플(paddled baffle), 가스 살포기 시스템, 진동기 등이 포함된다.

[0037] 본 발명은 또한 (i) 기관을 연마 패드 및 본원에 기재된 연마 조성물과 접촉시키고, (ii) 기관과 연마 패드 사이에 연마 조성물을 두어 기관에 대해서 연마 패드를 이동시키고, (iii) 기관의 적어도 일부를 마모시켜 기관을 연마하는 것을 포함하는, 기관을 화학적-기계적으로 연마하는 방법을 제공한다.

[0038] 본 발명의 방법은 임의의 적합한 기관을 연마하는데 사용될 수 있으며, 금속 산화물, 다공성 금속 산화물 및 유리 (예를 들어, 보로포스포실리케이트 유리)와 같은 절연 층을 포함하는 기관을 연마하는데 특히 유용하다. 적합한 금속 산화물에는 산화규소가 포함된다. 절연 층이 산화규소를 포함하는 경우, 산화규소는 임의의 적합한 전구체로부터 유래될 수 있다. 바람직하게는, 산화규소는 실란 전구체, 보다 바람직하게는 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS)와 같은 산화된 실란 전구체로부터 유래된다. 산화규소는 임의의 적합한 방법을 사용하여, 예

를 들어 테트라에틸오르토실리케이트의 플라즈마 증착(plasma-enhanced deposition) (PETEOS)에 의해서 제조될 수 있다.

[0039] 본 발명의 방법은 유전체 층을 포함하는 임의의 적합한 기판을 연마하는데 사용될 수 있다. 이와 관련하여, 본 발명의 방법은 중간 유전체 (ILD)의 연마에 유용하다. 본 발명의 방법은 절연 층을 포함하고, 텅스텐, 구리, 탄탈, 질화탄탈, 알루미늄, 티타늄, 질화티타늄 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 추가로 포함하는 기판을 연마하는데 특히 유용하며, 산화규소 및 텅스텐을 포함하는 기판을 연마하는데 특히 유용하다. 적합한 기판에는 반도체 산업에서 사용되는 웨이퍼가 포함된다. 연마 조성물은 소위 다마신 공정을 받는 텅스텐 및 산화규소를 포함하는 기판을 평탄화하거나 연마하기에 특히 적합하다. 다마신 공정은, 이산화규소 층 및 이어서 접착제 층 (예를 들어, 티타늄 또는 질화티타늄)이 침착된 규소 기판을 제공하는 것을 포함한다. 포토 리쓰그래피에 의해서 기판의 상부 층 상에 트렌치 및/또는 비아의 패턴을 규정하고, 이어서 패턴화된 영역을 에칭하여 기판 표면에 트렌치 및/또는 비아를 제공한다. 기판을 텅스텐으로 오버코팅하여 트렌치 및/또는 비아를 충전하고, 트렌치 및/또는 비아 내의 텅스텐이 기판 표면 상의 산화규소와 실질적으로 동일한 수준이도록, 연마 조성물을 사용하여 화학적-기계적 연마함으로써 과량의 텅스텐을 제거한다. 바람직하게는, 본 발명의 연마 조성물을 사용하여, 텅스텐을 제거하고 산화규소를 노출시키기 위한 기판의 연마를 수행하고, 바람직하게는 텅스텐이 실질적으로 제거되고, 기판 표면 상의 텅스텐을 과도하게 침식시키지 않으면서 이산화규소가 적절하게 평탄화되도록 연마를 수행한다. 이롭게는, 연마 조성물이 산화제를 낮은 수준으로 포함하거나 또는 심지어는 실질적으로 산화제를 포함하지 않을 경우, 과량의 텅스텐의 제거 후에 연마 조성물을 사용하여 기판을 버핑(buffing)하거나, 연마 조성물을 사용하여 유전체 층 (예를 들어, 중간 유전체를 포함하는 기판)을 화학적-기계적으로 연마할 수 있다.

[0040] 본 발명의 연마 방법은 화학적-기계적 연마(CMP) 장치와 함께 사용하기에 특히 적합하다. 전형적으로, 이 장치는, 사용될 때 운동을 하고 궤도형, 선형 또는 원형 운동으로부터 야기되는 속도를 갖는 플레튼, 플레튼과 접촉하고 운동할 때 플레튼에 대해 이동하는 연마 패드, 및 연마 패드 표면에 대해 접촉 및 이동함으로써 연마되는 기판을 보유하는 캐리어를 포함한다. 기판의 연마는, 기판의 적어도 일부를 마모시켜 기판이 연마되도록, 연마 패드 및 본 발명의 연마 조성물과 접촉하도록 기판을 놓고 이어서 연마 패드를 기판에 대해 이동시킴으로써 진행된다.

[0041] 기판은 임의의 적합한 연마 패드 (예를 들어, 연마 표면)를 사용하여 본 발명의 연마 조성물로 연마될 수 있다. 적합한 연마 패드는, 예를 들어 제직 및 부직 연마 패드를 포함한다. 또한, 적합한 연마 패드는 밀도, 경도, 두께, 압축성, 압축시의 회복 능력 및 압축 모듈러스가 다양한 임의의 적합한 중합체를 포함할 수 있다. 적합한 중합체는, 예를 들어 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 나일론, 불화탄소, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리에테르, 폴리에틸렌, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 이들의 공생성물, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0042] 바람직하게는, CMP 장치는 동일계 연마 종점 검출 시스템을 추가로 포함하며, 이의 다수가 당업계에 공지되어 있다. 가공물(workpiece)의 표면으로부터 반사되는 빛 또는 다른 복사선을 분석하여 연마 공정을 점검 및 모니터링하는 기술은 당업계에 공지되어 있다. 이러한 방법은 예를 들어 미국 특허 제5,196,353호, 동 제5,433,651호, 동 제5,609,511호, 동 제5,643,046호, 동 제5,658,183호, 동 제5,730,642호, 동 제5,838,447호, 동 제5,872,633호, 동 제5,893,796호, 동 제5,949,927호 및 동 제5,964,643호에 기재되어 있다. 바람직하게는, 연마되는 가공물에 대해 연마 공정의 진행을 점검 또는 모니터링하는 것은 연마 종점, 즉 특정 가공물에 대해 연마 공정이 종결되는 시점을 결정하는 것을 가능하게 한다.

[0043] 하기 실시예는 본 발명을 더 예시하며, 어떠한 방식으로든 본 발명의 범위를 한정하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

실시예

[0044] 본 실시예에서, 연마 실험은 일반적으로 연마 패드에 대한 기판의 하향력(downforce) 압력 17.5 kPa (2.5 psi), 서브캐리어(subcarrier) 압력 22.5 kPa (3.3 psi), 후면 압력 17.5 kPa (2.5 psi), 고리 압력(ring pressure) 22.5 kPa (3.3 psi), 플레튼 속도 100 rpm, 캐리어 속도 55 rpm, 연마 조성물 유동 속도 150 mL/분 및 동심원의 홈이 있는(concentric grooved) CMP 패드의 외부 상태조절(ex-situ conditioning)을 사용하는 상업적으로 입수가능한 연마 장치를 사용하였다.

[0045] 본 실시예는 본 발명의 연마 조성물을 사용할 경우 관찰되는 이산화규소의 제거 속도에 대한 축합-중합 실리카

의 평균 일차 입자 크기의 효과를 나타내었다.

[0046] 유사한 이산화규소 층을 3종의 상이한 연마 조성물 (조성물 A 내지 C)을 사용하여 개별적으로 연마하였다. 연마 조성물 각각은 pH 3.3에서 8 중량%의 축합-중합 실리카, 1000 ppm의 테트라부틸암모늄 히드록시드, 65 ppm의 말론산, 0.0506 중량%의 질산철, 26 ppm의 카톤® 살생물제 및 2 중량%의 과산화수소를 포함하였다. 사용된 축합-중합 실리카는 푸소 케미컬 컴퍼니(Fuso Chemical Co., 일본 오사카 소재)의 PL-2, PL-5 및 PL-7 제품이었다. 조성물 A (본 발명)는 평균 일차 입자 직경이 25 nm인 실리카 (푸소 PL-2)를 8 중량% 더 포함하였다. 조성물 B (비교)는 평균 일차 입자 직경이 50 nm인 실리카 (푸소 PL-5)를 8 중량% 더 포함하였다. 조성물 C (비교)는 평균 일차 입자 직경이 70 nm인 실리카 (푸소 PL-7)를 8 중량% 더 포함하였다.

[0047] 연마 조성물을 사용한 후, 이산화규소 ("산화물") 제거 속도를 측정하였다. 이 결과는 하기 표에 기재되어 있다.

[0048]

이산화규소 제거 속도에 대한 실리카 일차 입자 크기의 효과		
연마 조성물	실리카 평균 일차 입자 크기 (nm)	이산화규소 속도 (Å/분)
A	25	2525
B	50	1129
C	70	774

[0049] 상기 표에 기재된 결과는, 평균 일차 입자 크기가 25 nm인 축합-중합 실리카를 사용하는 것이 평균 일차 입자 크기가 50 nm 또는 70 nm인 축합-중합 실리카와 비교하여 이산화규소 층의 연마에서 유의하게 개선된 제거 속도를 제공한다는 것을 예증하였다.