



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월17일
 (11) 등록번호 10-1386305
 (24) 등록일자 2014년04월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 3/14 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7031910
 (22) 출원일자(국제) 2007년05월22일
 심사청구일자 2012년03월22일
 (85) 번역문제출일자 2008년12월30일
 (65) 공개번호 10-2009-0013835
 (43) 공개일자 2009년02월05일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2007/012149
 (87) 국제공개번호 WO 2007/142815
 국제공개일자 2007년12월13일
 (30) 우선권주장
 11/444,866 2006년05월31일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2004076574 A2*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션
 미국 60504 일리노이주 오로라 노스 코몬스 드라이브 870
 (72) 발명자
브루식, 블라스타
 미국 60504 일리노이주 오로라 노스 코몬스 드라이브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션 리갈 디파트먼트 내
조우, 렌지
 미국 60504 일리노이주 오로라 노스 코몬스 드라이브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션 리갈 디파트먼트 내
툼슨, 크리스토퍼
 미국 60506 일리노이주 오로라 노스 코몬스 드라이브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션 리갈 디파트먼트 내
 (74) 대리인
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 **금 CMP 조성물 및 방법**

(57) 요약

본 발명은 금 함유 기관 표면을 연마하기 위해 유용한 시아나이드 무함유 화학적-기계적 연마 (CMP) 조성물을 제공한다. CMP 조성물은 연마제, 금 산화제, 시아나이드 무함유 금 가용화제 및 이들을 위한 수성 담체를 포함한다. 또한, 본 발명은 상기한 연마 조성물을 사용한 금 함유 기관 표면의 화학적-기계적 연마 방법을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 연마제, (b) 금 산화제, (c) 포스폰산 킬레이트제, 이의 염 또는 이들의 배합물을 포함하는 시아나이드 무함유 금 가용화제, 및 (d) 이들을 위한 수성 담체를 포함하며, 이 때 상기 시아나이드 무함유 금 가용화제가 중량 기준으로 0.5% 내지 6% 범위의 농도로 존재하는 것인, 기관의 금 함유 표면을 연마하기 위한 시아나이드 무함유 화학적-기계적 연마 (CMP) 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 금 산화제가 중량 기준으로 0.5% 내지 6% 범위의 농도로 존재하는 CMP 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, pH가 염기성 pH이고, 금 산화제가 과황산염을 포함하는 것인 CMP 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, pH가 산성 pH이고, 금 산화제가 할로젠을 포함하는 것인 CMP 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, pH가 산성 pH이고, 금 산화제가 옥시할로젠 화합물과 할라이드 염의 반응성 혼합물을 포함하는 것인 CMP 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 옥시할로젠 화합물과 할라이드 염의 혼합물이 (a) 요오다이드 염과 혼합된 요오데이트 화합물, (b) 브로마이드 염과 혼합된 브로메이트 화합물, 및 (c) 클로라이드 염과 혼합된 클로레이트 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 CMP 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서, 금 산화제가 요오데이트 화합물과 요오다이드 염의 혼합물을 포함하며, 요오데이트 화합물이 조성물 중에 2 중량%의 초기 농도로 존재하고 요오다이드 염이 조성물 중에 2 중량%의 초기 농도로 존재하는 CMP 조성물.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서, 포스폰산 킬레이트제가 아미노트리스(메틸렌포스폰산), 1-히드록시에틸리덴-1,1-디포스폰산 또는 이들의 배합물을 포함하는 것인 CMP 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 연마제가 중량 기준으로 0.1% 내지 3% 범위의 농도로 존재하는 CMP 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 연마제가 알파-알루미나를 포함하는 것인 CMP 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 시아나이드 무함유 금 가용화제가 포스폰산 킬레이트제를 포함하고, 금 산화제가 과황산암모늄

을 포함하는 것이며, pH가 염기성 pH인 CMP 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, pH가 9인 CMP 조성물.

청구항 15

(a) 기판 표면 위의 금을 산화시키기에 충분한 시간 동안 기판의 금 함유 표면을 연마 패드, 및 제1항 내지 제5항 및 제12항 중 어느 한 항의 시아나이드 무함유 CMP 조성물과 접촉시키는 단계; 및

(b) 표면의 산화된 부분을 CMP 조성물로 마모시키기에 충분한 시간 동안 CMP 조성물의 일부를 패드와 기판 사이에서 표면과 접촉하게 유지하면서 패드와 표면을 상대적으로 이동시키는 단계

를 포함하는, 금 기판의 연마 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

제15항에 있어서, 연마제가 조성물 중에 중량 기준으로 0.5% 내지 3% 범위의 농도로 존재하는 방법.

청구항 24

삭제

청구항 25

(a) 기판 표면 위의 금을 산화시키기에 충분한 시간 동안 기판의 금 함유 표면을 연마 패드 및 시아나이드 무함유 CMP 조성물과 접촉시키며, 여기서 CMP 조성물은 연마제, 옥시할로겐 화합물, 할라이드 염 및 수성 담체를 포함하는 것인 단계, 및

(b) 표면의 산화된 부분을 CMP 조성물로 마모시키기에 충분한 시간 동안 CMP 조성물의 일부를 패드와 기판의 사이에서 표면과 접촉하게 유지하면서 패드와 표면을 상대적으로 이동시키는 단계를 포함하며,

옥시할로겐 화합물 및 할라이드 염은 서로 분리된 상태에서, 기판 표면과 접촉시키기 바로 전에 혼합되거나 기판 표면 위에서 혼합되는 것인, 금 기판의 연마 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 화학적-기계적 연마 조성물, 및 이러한 조성물을 사용한 금 함유 기판 표면의 연마 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 기판 표면의 화학적-기계적 연마 (CMP)를 위한 조성물 및 방법은 당업계에 잘 알려져 있다. 연마 조성물 (연마 슬러리로도 또한 공지되어 있음)은 전형적으로 수성 담체 중에 연마제 물질을 함유한다. 기판 표면은, 기판 표면을 연마 패드와 접촉시키고 CMP 슬러리를 패드와 표면 사이에서 유지하면서 표면에 대해 연마 패드를 이동시킴으로써 마모되어, 연마된다. 전형적인 연마제 물질은 이산화규소 (실리카), 산화세륨 (세리아), 산화알루미늄 (알루미나), 산화지르코늄 (지르코니아) 및 산화주석을 포함한다. 예를 들면, 미국 특허 제5,527,423호에는 표면을 수성 매질 중 고순도 미세 금속 산화물 입자를 포함하는 연마 슬러리와 접촉시킴으로써 금속 층을 화학적-기계적으로 연마하는 방법이 기재되어 있다. 별법으로, 연마제 물질은 연마 패드에 도입될 수 있다. 미국 특허 제5,489,233호에는 표면 텍스처 또는 패턴이 있는 연마 패드의 사용이 개시되어 있으며, 미국 특허 제 5,958,794호에는 고정 연마제 연마 패드가 개시되어 있다.

[0003] 종래의 연마 시스템 및 연마 방법은 전형적으로 반도체 웨이퍼의 평탄화에서 완전하게 충족되지 않았다. 구체적으로, 연마 조성물 및 연마 패드는 연마 속도가 바람직한 연마 속도보다 낮을 수 있으며, 반도체 표면의 화학적-기계적 연마에서의 연마 조성물 및 연마 패드의 사용은 표면 품질을 열악하게 할 수 있다.

[0004] 반도체 웨이퍼를 위한 효과적인 연마 시스템의 제조에서의 난점은 반도체 웨이퍼의 복잡성에 기인한다. 소정의 CMP 조성물의 성능은 일반적으로 연마되는 표면의 조성 (예를 들면, 금속의 종류 및 반도체의 종류 등)에 따라 다양할 것이다. 반도체 웨이퍼는 전형적으로 복수의 소자가 형성되어 있는 기판으로 이루어진다. 집적 회로는, 기판의 영역들 및 기판 위의 층들을 패턴화함으로써 화학적으로 그리고 물리적으로 기판에 연결된다. 작동가능한 반도체 웨이퍼를 제조하고 웨이퍼의 수득률, 성능 및 신뢰성을 최대화하기 위해, 기초 구조 또는 형상(topography)에 역영향을 미치지 않고 웨이퍼의 표면을 선택적으로 연마하는 것이 바람직하다. 사실상, 반도체 제조에서의 다양한 문제점은 공정 단계가 적절하게 평탄화된 웨이퍼 표면에서 수행되지 않는 경우에 발생할 수 있다. 반도체 웨이퍼의 성능은 표면의 평탄성과 직접적으로 관련되어 있기 때문에, 연마 효율, 균일성 및 제거 속도를 높이고 최소의 표면 결함으로 고품질 연마물을 생성하는 연마 조성물 및 방법을 사용하는 것이 중요하다.

[0005] 티탄, 질화티탄, 알루미늄-구리, 알루미늄-규소 구리, 텅스텐, 백금, 백금-텅스텐, 백금-주석, 루테튬, 금 및 이들의 배합물을 비롯한, 다양한 금속 및 금속 합금은 상호연결 단(interconnection level)과 장치 사이에 전기적 연결부를 형성하는데 사용된다. 금은 화학적 내성이어서 화학적-기계적 연마를 통해 효율적으로 제거하기 난해하다는 점에서 특정한 어려움이 존재한다.

[0006] 금 표면의 에칭 및 가공을 위한 CMP 조성물은 일반적으로 시아나이드와 같은 고도로 독성인 착화제(complexing agent), 황화수소를 생성하는 티오술페이트와 같은 독성 물질을 생성하는 화합물, 또는 CMP 중점 광학 검출기에 간섭할 수 있는 진한 유색인 I₂/KI와 같은 산화제를 포함한다.

[0007] 이에 따라, 고도로 독성이거나 고도로 유색인 산화제를 사용하지 않고 금 함유 기판의 연마 및 평탄화 동안 평탄화 효율, 균일성 및 제거 속도가 바람직한 CMP 조성물 및 연마 방법이 계속 요구되고 있다.

[0008] 본 발명은 이러한 조성물 및 방법을 제공한다. 본 발명의 상기 및 다른 이점, 및 또한 본 발명의 추가 특징은 본원에 제공되는 발명의 설명으로 명백해질 것이다.

[0009] <발명의 개요>

[0010] 본 발명은 시아나이드 함유 시약을 사용하지 않고 금을 효율적으로 제거하는, 개선된 시아나이드 무함유 CMP 연마 조성물을 제공한다. 본 발명의 화학적-기계적 연마 (CMP) 조성물은 연마제, 금 산화제, 시아나이드 무함유 금 가용화제 및 수성 담체를 포함한다. 유리하게는, 본 발명의 CMP 조성물은 무색이거나 색이 비교적 옅고, 시아나이드를 함유하지 않는다.

[0011] 금 산화제는 바람직하게는 과황산염, 옥시할로젠 화합물과 할라이드 염의 반응성 혼합물, 또는 이들의 배합물이

다. 특히 바람직한 과황산염은 과황산암모늄이다. 특히 바람직한 옥시할로젠 화합물과 할라이드 염의 반응성 혼합물은 요오데이트 화합물과 요오다이드 염의 혼합물이다.

[0012] 일부 바람직한 실시양태에서, 가용화제는 포스폰산 킬레이트제 (예를 들면, 아미노트리스(메틸렌포스폰산) 또는 히드록시에틸리덴-1,1-디포스폰산)를 포함한다.

[0013] 금 산화제가 옥시할로젠 화합물과 할라이드 염의 반응성 혼합물인 실시양태에서, 혼합물은 CMP 동안 형성되는 시아나이드 무함유 금 가용화제 종으로서 또한 작용한다. 목적하는 경우, 이러한 CMP 조성물은 옥시할로젠 화합물과 할라이드 염의 혼합물 이외의 별도의 가용화제, 예컨대 포스폰산 킬레이트제를 포함할 수 있으나, 추가의 가용화제는 필요하지 않다. 바람직하게는, 옥시할로젠 화합물과 할라이드 염은 CMP 조성물을 연마하고자 하는 기관과 접촉시키기 바로 전에 CMP 조성물의 다른 성분들과 배합되거나, 기관 표면 바로 위에서 CMP 조성물의 다른 성분들과 혼합된다. 이러한 조건 하에서는, 유리 할로겐이 빠르게 형성되고 기관의 금과 즉시 반응할 수 있어서, 유리 할로겐의 축적이 회피되고, 옥시할로젠 화합물과 할라이드 염이 사용 전에 비교적 긴 시간 동안 혼합되는 경우 발생할 수 있는 잠재적인 저장 문제점이 회피된다.

[0014] 본 발명의 화학적-기계적 연마 (CMP) 방법은 기관 표면 위의 금이 산화되기에 충분한 시간 동안 금 함유 기관 표면을 본 발명의 시아나이드 무함유 CMP 조성물 및 연마 패드와 접촉시키는 것을 포함한다. CMP 조성물은 연마제, 금 산화제, 시아나이드 무함유 금 가용화제 및 수성 담체를 포함한다. 연마는, 표면의 일부를 CMP 조성물로 마모시키기에 충분한 시간 동안 CMP 조성물의 일부를 패드와 기관 사이에서 표면과 접촉하게 유지하면서 패드와 기관을 상대적으로 이동시킴으로써 수행된다. 예를 들면, 패드는 기관이 탑재된 회전 플래튼(platen)과 접촉하면서 회전할 수 있다. CMP 조성물은 CMP 조성물의 일부가 패드와 기관 사이에서 기관 표면과 접촉하는 방식으로 기관 표면 위로 공급된다.

[0015] 금을 포함하는 표면을 연마하는데 이용되는 경우, 본 발명의 조성물 및 방법은 유해한 시아나이드 함유 시약을 이용하지 않고 기관 표면으로부터 금을 효율적으로 제거한다.

발명의 상세한 설명

[0016] 본 발명은 금 함유 기관 표면을 연마하는데 유용한 시아나이드 무함유 화학적-기계적 연마 조성물을 제공한다. 본 발명의 CMP 조성물은 연마제 (예를 들면, 알루미늄), 금 산화제, 시아나이드 무함유 금 가용화제 (즉, 산화된 금 중, 예를 들면, Au(+3) 및 Au(+1) 중)을 가용화시킬 수 있는 물질), 및 이들을 위한 수성 담체를 포함한다. 시아나이드 무함유 금 가용화제 및 금 산화제는 동일한 물질 또는 상이한 물질을 포함할 수 있다. 유리하게는, 본 발명의 CMP 조성물은 시아나이드를 함유하지 않아서, 통상적인 금 CMP 조성물과 관련된 폐액 배출 및 독성 문제가 회피된다.

[0017] 임의의 적합한 연마제가 본 발명의 CMP 조성물 및 방법에서 이용될 수 있다. 바람직하게는, 연마제는 알파-알루미나를 포함한다. 일부 바람직한 실시양태에서, 연마제는 표면 처리된 알파-알루미나를 포함한다. 표면 처리된 알파-알루미나는 CMP 업계에 잘 알려져 있으며, 예를 들면 개그 등(Garg et al.)의 미국 특허 제6,258,137 호에 기재되어 있다.

[0018] 연마제 입자는 바람직하게는 광 산란에 의해 결정되는 평균 입자 크기 (전형적으로, 가장 작은 구체 포함 입자의 평균 입자 직경)가 10 nm 이상, 바람직하게는 10 내지 1000 nm의 범위이다. 더욱 바람직하게는, 연마제 입자의 평균 입자 크기는 50 내지 500 nm의 범위이다.

[0019] 연마제는 연마 조성물 중에 임의의 적합한 양으로 존재할 수 있다. 연마 조성물 중에 존재하는 연마제의 양은 전형적으로 0.001 중량% 이상이다. 연마 조성물 중에 존재하는 연마제의 양은 바람직하게는 5 중량% 이하이다. 더욱 바람직하게는, 연마 조성물 중에 존재하는 연마제의 양은 0.1 내지 3 중량%이다.

[0020] 연마제는 바람직하게는 연마 조성물, 더욱 특히 연마 조성물의 수성 담체 부분에 현탁된다. 연마제가 수성 담체에 현탁된 경우, 연마제는 바람직하게는 콜로이드적으로 안정하다 (즉, 입자는 연장된 시간 동안 여전히 담체에 현탁된 상태로 있음). 본 발명에서, 연마제는 연마제를 100 mL 눈금 실린더에 넣고 2시간 동안 교반 없이 두었을 때 연마제 조성물 중 입자의 전체 농도 (g/mL 단위의 [C])로 나눈 눈금 실린더 바닥 50 mL의 입자의 농도 (g/mL 단위의 [B])와 눈금 실린더 상부 50 mL의 입자의 농도 (g/mL 단위의 [T])의 차이가 0.5 이하 (즉, $([B] - [T]) / [C]$ 가 0.5 이하)인 경우에 콜로이드적으로 안정한 것으로 고려된다. $([B] - [T]) / [C]$ 의 값은 바람직하게는 0.3 이하, 더욱 바람직하게는 0.1 이하이다.

[0021] 과황산염을 금 산화제로서 이용하는 본 발명의 CMP 조성물의 pH는 바람직하게는 염기성 pH이다 (예를 들면, pH

가 8 내지 10의 범위이다). 더욱 바람직하게는, 과황산염을 산화제로서 포함하는 CMP 조성물의 pH는 9 내지 9.5의 범위이다. 옥시할로겐 화합물과 할라이드 염의 반응성 혼합물 또는 할로젠을 함유하는 CMP 조성물의 pH는 바람직하게는 산성 pH이다 (즉, pH가 7 이하, 바람직하게는 3 내지 7의 범위, 가장 바람직하게는 5임). CMP 조성물은 임의로는 1종 이상의 pH 조정제, 예를 들면 수산화칼륨, 수산화암모늄, 수산화알킬암모늄 및/또는 질산을 포함한다. 연마 조성물은 임의로는 암모늄 아세테이트 또는 시트르산이나트륨과 같은 pH 완충제를 포함할 수 있다. 이러한 많은 pH 완충제가 당업계에 잘 알려져 있다.

[0022] 적합한 금 산화제는 할로젠을 생성하는 과황산염, 할로젠, 옥시할로겐 화합물과 할라이드 염의 반응성 혼합물 및 이들 중 2종 이상의 배합물을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 바람직하게는, 금 산화제는 조성물 중에 0.5 내지 6 중량% 범위의 양으로 존재한다.

[0023] 일부 바람직한 실시양태에서, 금 산화제는 모노과황산염 (즉, SO_5^{2-}) 또는 이과황산염 (즉, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)과 같은 과황산염이다. 바람직한 과황산염은 과황산암모늄, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 이다. 바람직하게는, 과황산염은 CMP 조성물 중에 0.5 내지 6 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 4 중량% 범위의 농도로 존재한다. 과망간산칼륨이 또한 사용될 수 있으나, 별도의 표면 세척 단계가 금 산화 공정 동안 형성되는 이산화망간을 제거하기 위해 필요할 수 있다.

[0024] 다른 바람직한 실시양태에서, 금 산화제는 옥시할로겐 화합물과 할라이드 염을 포함하는 반응성 혼합물이다. 이러한 반응성 혼합물은 전형적으로 집적 회로 칩 등과 같은 금 함유 기관의 화학적 기계적 연마에 이용되는 조건 하에서 금을 산화시킬 수 있는 할로젠, 예를 들면 I_2 , Br_2 및/또는 Cl_2 를 동일계에서 생성한다. 적합한 옥시할로겐 화합물의 예에는 요오드산칼륨 (KIO_3) 또는 요오드산수소칼륨 (HIO_3 산과 KIO_3 의 1:1 혼합물)과 같은 요오데이트 화합물, 브로메이트 (BrO_3^-) 화합물 및 클로레이트 (ClO_3^-) 화합물 등이 포함된다. 바람직하게는, 혼합물 중 할로젠 염은 옥시할로겐 성분을 보충하도록 (즉, 동일한 할로겐 원자를 포함하도록) 선택된다. 예를 들면, 요오다이드는 바람직하게는 요오데이트 화합물과의 배합물로 이용되고, 브로마이드는 바람직하게는 브로메이트 화합물과의 배합물로 이용되고, 클로라이드는 바람직하게는 클로레이트 화합물과의 배합물로 이용된다. 바람직하게는, 옥시할로겐 화합물은 CMP 조성물 중에 0.5 내지 6 중량% 범위 (예를 들면, 2 중량%)의 농도로 존재한다. 할라이드는 바람직하게는 CMP 조성물 중에 1 내지 2 중량% 범위의 농도로 존재한다.

[0025] 본 발명의 조성물 및 방법에서 유용한 시아나이드 무함유 금 가용화제는 산화된 금 중, 예를 들면 금(+3)을 가용화시킬 수 있는 임의의 화학적 화합물 또는 화합물들의 배합물을 포함한다. 적합한 시아나이드 무함유 금 가용화제의 비제한적인 예에는 포스포산 킬레이트제, 옥시할로겐 화합물과 할라이드 염의 혼합물, 아세트오니트릴, 술파산암모늄, 아황산암모늄, 디에틸렌트리아민펜타아세트산 및 이의 염, 및 이들 중 2종 이상의 배합물 등이 포함된다.

[0026] 적합한 포스포산 킬레이트제의 비제한적인 예에는 아미노트리스(메틸렌포스포산), 히드록시에틸리덴-1,1-디포스포산, 헥사메틸렌디아민테트라(메틸렌포스포산), 디에틸렌트리아민펜타(메틸렌포스포산), 이들의 염 및 이들 중 2종 이상의 배합물이 포함되나, 이에 제한되지 않는다.

[0027] 시아나이드 무함유 금 가용화제는 바람직하게는 본 발명의 CMP 조성물 중에 0.5 내지 6 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 4 중량% 범위의 양으로 존재한다.

[0028] 옥시할로겐 화합물 (예를 들면, 요오데이트)과 할라이드 염 (예를 들면, 요오다이드)의 반응성 혼합물이 금 산화제로서 이용되는 경우, 할라이드 염은 산화된 금 중을 위한 가용화제로서 또한 작용할 수 있다. 이에 따라, 옥시할로겐 화합물과 할라이드 염의 반응성 혼합물이 이용되는 실시양태에서, 추가의 가용화제는 목적하는 경우 생략될 수 있다.

[0029] 본 발명의 CMP 조성물 중 수성 담체는 물 (예를 들면, 탈이온수), 또는 저급 알킬 알코올 (예를 들면, 메탄올 또는 에탄올) 및 폴리올 (예를 들면, 에틸렌 글리콜 또는 글리세린) 등과 같은 1종 이상의 수용성 용매와 물의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는, 수성 담체는 탈이온수이다.

[0030] 연마 조성물은 임의로는 1종 이상의 다른 첨가제를 더 포함한다. 이러한 첨가제는 임의의 적합한 계면활성제 및/또는 증점제 및 응집제(coagulant)를 비롯한 유동 제어제 (예를 들면, 우레탄 중합체와 같은 중합체 유동 제어제), 하나 이상의 아크릴 부단위체를 포함하는 아크릴레이트 (예를 들면, 비닐 아크릴레이트 및 스티렌 아크릴레이트), 이의 중합체, 공중합체 및 올리고머, 및 이의 염을 포함한다. 적합한 계면활성제는, 예를 들면 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 음이온성 고분자전해질, 비이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제,

불화 계면활성제 및 이들의 혼합물 등을 포함한다.

- [0031] 연마 조성물은 임의로는 살생제(biocide)를 더 포함할 수 있다. 살생제는 임의의 적합한 살생제, 예를 들면 이소티아졸리논 살생제일 수 있다. 연마 조성물에서 사용되는 살생제의 양은 전형적으로 1 ppm 내지 500 ppm, 바람직하게는 10 ppm 내지 200 ppm이다.
- [0032] 연마 조성물은 임의의 적합한 기술에 의해 제조될 수 있으며, 이의 다수가 당업자에게 공지되어 있다. 연마 조성물은 회분식 또는 연속식 공정으로 제조될 수 있다. 일반적으로, 연마 조성물은 이의 성분들을 임의의 순서로 배합함으로써 제조될 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "성분"은 개별 구성성분들 (예를 들면, 산 및 염기 등), 및 또한 구성성분들 (예를 들면, 산, 염기 및 계면활성제 등)의 임의의 배합물을 포함한다.
- [0033] 예를 들면, 연마제는 탈이온수와 같은 수성 용매에 분산될 수 있다. 이어서, 금 산화제 및 가용화제, 및 또한 임의의 다른 임의적인 성분이 첨가될 수 있고, 연마 조성물에 성분들을 혼입할 수 있는 임의의 방법에 의해 혼합될 수 있다. CMP 조성물은 사용하기 바로 전 (예를 들면, 사용하기 전 1분 이내, 사용하기 전 1시간 이내, 또는 사용하기 전 7일 이내)에 CMP 조성물에 첨가되는 가용화제 또는 금 산화제와 같은 1종 이상의 성분을 사용하여 사용하기 전에 제조될 수 있다. pH는 임의의 적합한 시간에 조절될 수 있다. 또한, CMP 조성물은 연마 작업 동안 기판 표면 위에서 성분들을 혼합함으로써 제조될 수 있다.
- [0034] 또한, CMP 조성물은 사용하기 전에 적절한 양의 물로 희석되는 농축액으로서 제공될 수 있다. 이러한 일 실시양태에서, 연마 조성물 농축액은, 농축액을 적절한 양의 수성 용매로 희석할 때 연마 조성물 각각의 성분이 연마 조성물 중에 적합한 효과적인 양으로 존재하도록 하는 양으로 연마제, 금 산화제, 가용화제 및 수성 담체를 포함할 수 있다.
- [0035] 또한, 본 발명은 금 함유 기판 표면의 화학적-기계적 연마 방법을 제공한다. 본 발명의 방법에서는 본 발명의 CMP 조성물 (즉, 연마제, 금 산화제, 시아나이드 무함유 금 가용화제 및 수성 담체를 포함하는 CMP 조성물)이 이용된다. 이러한 방법은 (a) 기판 표면 위의 금을 산화시키기에 충분한 시간 동안 금 함유 기판 표면을 본 발명의 시아나이드 무함유 CMP 조성물 및 연마 패드와 접촉시키는 단계; 및 (b) 표면의 산화된 부분을 CMP 조성물로 마모시키기에 충분한 시간 동안 CMP 조성물의 일부를 패드와 기판 사이에서 표면과 접촉하게 유지하면서 패드 및 표면을 상대적으로 이동시키는 단계를 포함한다.
- [0036] 본 발명의 방법은 임의의 적합한 기판을 연마하는데 사용될 수 있으며, 금을 포함하는 기판 표면을 연마하는데 특히 유용하다.
- [0037] 본 발명의 CMP 조성물 중 금 산화제가 옥시할로젠 화합물과 할라이드 염의 반응성 혼합물인 경우, 사용하기 바로 전까지 이들 두 물질을 분리시키는 것이 바람직하다. 이에 따라, CMP 조성물이 옥시할로젠 화합물 (예를 들면, 요오드산칼륨 및 요오드산수소칼륨 등) 및 할라이드 염을 포함하는 경우, 옥시할로젠 화합물 및 할라이드 염을 서로 분리시킨 상태로 두고, 단지 기판 표면과 접촉시키기 바로 전에 혼합하거나 기판 자체의 표면 위에서 혼합하는 것이 바람직하다. CMP 조성물의 연마제 성분은 별도의 제형물들 중 하나 또는 둘 다에 포함될 수 있다. 두 조성물들을 혼합할 때, 유리 할로젠이 형성되어, 기판에 존재하는 금과 반응한다.
- [0038] 본 발명의 CMP 방법은 연마 패드 및 플래튼이 서로에 대해 상대적으로 이동하는 CMP 장치와 함께 사용하기에 특히 적합하다. 전형적으로, CMP 장치는 사용시에 이동하며 웨도형, 선형 또는 원형 이동으로 인해 소정의 속도를 갖는 플래튼; 플래튼과 접촉하며 이동시에 플래튼과 함께 이동하는 연마 패드; 및 플래튼에 부착되며 연마하고자 하는 기판을 연마 패드와 접촉될 수 있도록 보유하는 캐리어(carrier)를 포함한다. CMP 조성물은, 적어도 일부의 CMP 조성물이 기판과 패드 사이에 배치되며, 연마하고자 하는 표면에 공급된다. 플래튼은, 이에 부착된 기판과 함께, 기판과 패드 사이에서 CMP 조성물이 기판 표면의 적어도 일부를 마모시키기에 충분한 시간 동안 연마 패드의 표면에 대해 상대적으로 이동한다.
- [0039] 기판은 임의의 적합한 연마 패드 (예를 들면, 연마 표면)를 사용하여 화학적-기계적 연마 조성물로 평탄화 또는 연마될 수 있다. 적합한 연마 패드는, 예를 들면 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 들면 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 나일론, 불화탄소, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리에테르, 폴리에틸렌, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 이들의 공생성물, 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0040] 바람직하게는, CMP 장치는 동일계 연마 중점 검출 시스템을 더 포함하며, 이의 다수가 당업계에 공지되어 있다. 가공물(workpiece)의 표면으로부터 반사되는 빛 또는 다른 복사선을 분석하여 연마 공정을 점검 및 모니터링하

는 기술은 당업계에 공지되어 있다. 이러한 방법은, 예를 들면 미국 특허 제5,196,353호, 미국 특허 제 5,433,651호, 미국 특허 제5,609,511호, 미국 특허 제5,643,046호, 미국 특허 제5,658,183호, 미국 특허 제 5,730,642호, 미국 특허 제5,838,447호, 미국 특허 제5,872,633호, 미국 특허 제5,893,796호, 미국 특허 제 5,949,927호 및 미국 특허 제5,964,643호에 기재되어 있다. 바람직하게는, 연마되는 가공물에 대해 연마 공정의 진행을 점점 또는 모니터링하는 것은 연마 중점, 즉 특정 가공물에 대해 연마 공정이 종결되는 시점을 결정 하는 것을 가능하게 한다.

[0041] 하기 실시예는 본 발명을 더 예시하며, 어떠한 방식으로든 본 발명의 범위를 한정하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

[0042] **실시예 1**

[0043] 본 실시예는 전기화학적 기술을 이용한 금의 산화 및 가용화에 대한 다양한 양의 포스포산 킬레이트제의 효과를 나타낸다.

[0044] 금의 산화 및 가용화에 대한 포스포산 킬레이트제의 효과를 평가하는데 이용되는 전기화학적 장치는 금속 부식의 평가에서 일반적으로 사용되는 전기화학적 장치와 유사하였다. 상기 장치는 3개의 전극 전지, 프린스턴 어플라이드 리서치(Princeton Applied Research) 273A 포텐시오스타트(potentiostat) (부식을 전기화학적으로 평가하기 위한 소프트웨어와 함께) 및 파인(Pine) 회전체를 포함하였다. 전극 전지는 금 전극 (즉, 작업 전극), 백금 상대(counter) 전극 및 기준 전극으로서의 수은 표면 전극 (MSE)을 포함하고, 이의 바닥에 연마 패드가 포함되어 있었다. 시험에서 사용되는 하향력(down-force)을 선택 및 모니터링하기 위해, 전지를 저울 위에 두었다. 표면 마모 동안에 그리고 그 후에, 연마 패드에 대해 (선택된 하향력으로) 가압되는 회전 전극 및 또한 패드 위의 전극을 사용하여 금속 용해와 관련된 전기화학적 데이터를 취득하였다. 연마 동안에 취득되는 데이터는 연마 동안 관찰되는 전기화학적 금속 용해도와 유사하였으며, 마모 후에 취득되는 결과는 반도체 웨이퍼 패턴의 골(valley)에서 일어나는 반응과 유사하였다 (마모가 역할을 수행하지 않았음). 금 용해 속도는 변전위 (potentiodynamic) 전위 곡선으로 평가하였다. 마모시킨 경우 및 마모시키지 않은 경우, pH가 9이며 과황산암모늄 2% 및 1-히드록시에틸리텐-1,1-디포스포산 (디퀘스트(DEQUEST)(등록상표) 2010) 0.5, 1, 2 및 4%를 함유하는 수용액에 대한 전위는, 개방 회로 전위보다 250 mV 낮은 값 내지 그 전위를 매우 초과하는 어떠한 값으로 다양하였다. 용이하게는, 마모시킨 경우 및 마모시키지 않은 경우의 데이터의 차이가 CMP 조성물이 금속 부동화(passivation) 및 재부동화될 수 있는 정도를 나타내었다.

[0045] 각각의 용액에 대한 금 용해 속도는 전위를 변화시키고 금에서의 모든 반응에 의해 생성되는 전류를 기록함으로써 취득되는 변전위 곡선으로 평가하였다. 마모시킨 경우의 데이터는 연마제를 첨가하지 않은 용액에서 대략 2 psi의 하향력으로 취득하였다 (요구되는 표면 마모를 제공하는 연마 패드를 사용함). 결과는 포스포산 킬레이트제의 첨가가 산화물 필름의 부동화 특성을 크게 감소시킬 수 있음을 나타내었다. 산출 금 용해 속도는 마모 동안에 210 Å/min로 결정되었으며, 마모 후에 35 Å/min로 종결되었다. 각각의 포스포네이트 수준에서의 MSE에 대해 0.2 V의 전위에서 취득되는 용해 속도를 하기 표 1에 기록하였다. 결과는 포스포네이트의 부재하에 과황산암모늄 2%에 대한 용해 속도는 2 psi 이하의 하향력에 대해 200 Å/min로 제한되며, 포스포네이트 농도의 증가는 시험 농도에서 금 용해 속도를 증가시킴을 나타내었다.

표 1

일정 과황산암모늄 농도 2%에서의 금 용해 속도에 대한 다양한 포스포네이트 농도의 영향

포스포네이트 농도 (중량%)	금 용해 속도 (Å/min) *
0 %	210
0.5 %	212
1 %	375
2 %	630
4 %	1230

* 금 용해 속도 (Å/min)는 개방 회로 전위보다 0.1 V 높은 전위에서 측정하였다.

[0046]

[0047] **실시예 2**

[0048] 본 실시예는 전기화학적 기술을 이용한 금의 산화 및 가용화에 대한 다양한 농도의 과황산암모늄의 효과를 나타

낸다.

[0049] 금 기관의 용해 속도는 pH가 9이며 물 중에 1-히드록시에틸리덴-1,1-디포스폰산 (디퀘스트(등록상표) 2010) 2 중량% 및 다양한 농도의 과황산암모늄을 함유하는 용액에서 전기화학적으로 모니터링하였다. 2 psi의 하향력으로 적용되는 연마 패드를 각각의 평가에서 표면을 마모하는데 사용하였다. 과황산암모늄 농도는 1 중량% 내지 4 중량% (즉, 1 중량%, 2 중량%, 및 4 중량%)로 다양하였다. 각각의 용액에 대한 금 용해 속도는 개방 회로 전위에 음극 및 양극 전류를 외삽하여 변전위 분극 곡선으로 평가하였다. 각각의 포스포네이트 농도에 대한 산출 용해 속도를 하기 표 2에 기록하였다.

표 2

일정 포스폰산 킬레이트제 농도 2%에서의 금 용해 속도에 대한 다양한 퍼슬페이트 농도의 효과

과황산암모늄 농도 (중량%)	금 용해 속도 (Å/min)
1 %	38
2 %	116
4 %	273

[0050]

실시예 3

[0052] 본 실시예는 전기화학적 기술에 의해 평가된 금 용해 속도에 대한 다양한 pH 수준의 효과를 나타낸다.

[0053] 금 기관의 용해 속도는 물 중에 1-히드록시에틸리덴-1,1-디포스폰산 (디퀘스트(등록상표) 2010) 2 중량% 및 과황산암모늄 4 중량%를 함유하는 pH가 다양한 용액에서 전기화학적으로 모니터링하였다. 2 psi의 하향력으로 적용되는 연마 패드를 각각의 평가에서 표면을 마모시키는데 사용하였다. pH는 2 내지 9로 다양하였다 (즉, 2, 5, 8, 및 9). 각각의 용액에 대한 금 용해 속도는 개방 회로 전위에 음극 및 양극 전류를 외삽하여 변전위 분극 곡선으로 평가하였다. 각각의 pH 값에서 관찰되는 용해 속도를 하기 표 3에 기록하였다. 디퀘스트(등록상표) 2010 대신에 아미노트리스(메틸렌포스폰산) (디퀘스트(등록상표) 2000)을 사용하는 것은 거의 동일한 결과를 제공하였다.

표 3

일정 포스폰산 킬레이트제 농도 2% 및 과황산암모늄 농도 4%에서의 금 용해 속도에 대한 다양한 pH의 효과

pH	금 용해 속도 (Å/min)
2	1.5
5	2.1
8	25
9	252

[0054]

실시예 4

[0056] 본 실시예는 소규모 CMP 연마 장치에서의 금의 제거에 대한 과황산암모늄, 알루미늄 및 포스폰산 킬레이트제를 포함하는 본 발명의 CMP 조성물의 효능을 나타낸다.

[0057] pH가 9이며 물 중에 다양한 수준의 포스폰산 킬레이트제, 과황산암모늄 및 알파-알루미나를 함유하는 CMP 조성물에 대한 금 함유 기관의 제거 속도는 소규모 연마장치에서 모니터링하였다. 2 psi의 하향력으로 적용되는 경질 연마 패드, 50 rpm의 플래튼 회전 속도, 53 rpm의 캐리어 회전 속도, 및 200 mL/min의 슬러리 공급 속도를 각각의 기관의 금 표면을 연마하는데 사용하였다. 기관은 340 Å의 티탄 박층, 이어서 1600 Å의 금 박층이 침착된 Si 웨이퍼였다. 1-히드록시에틸리덴-1,1-디포스폰산 (디퀘스트(등록상표) 2010)의 농도는 0.5 내지 2.5 중량%로 다양하고, 표면 처리된 알파-알루미나의 양은 1 내지 2 중량%로 다양하고, 과황산암모늄은 2 내지 4 중량%로 다양하였다. 각각의 조성물에 대해 금 제거 속도 (Å/min)를 결정하였다. 관찰 금 제거 속도 및 조성물을 하기 표 4에 기록하였다. 데이터는 금 제거 속도가 포스폰산 킬레이트제의 백분율, 그리고 또한 산화제 및 연마제의 수준의 증가에 따라 증가함을 명백하게 나타내었다. 또한, 제거 속도는 적용 하향력의 증가 및 플래튼 속도의 증가에 따라 증가하였다.

표 4

CMP 조성물 및 이로 수득되는 금 제거 속도

중량% 알루미나	중량% (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	중량% 포스포네이트	금 제거 속도 (Å/min)
1.5	3	2	952
1	2	1.5	686
1	2	2.5	962
2	2	2.5	1037
2	4	2.5	1253
2	2	1.5	706
1	4	1.5	878
2	4	1.5	859
1	4	2.5	1154
1.5	3	2	950

[0058]

[0059]

실시예 5

[0060]

본 실시예는 금의 산화 및 가용화에 대한 알루미나 및 요오데이트 화합물과 요오다이드의 반응성 혼합물을 포함하는 본 발명의 CMP 조성물의 효능을 나타낸다.

[0061]

금 함유 기관의 금 제거 속도는 pH가 5 내지 7이며 물 중에 표면 처리된 (즉, 중합체로 표면 처리된) 알루미나 2 중량% 및 요오드산수소칼륨 2 중량%와 요오드화칼륨 2 중량%를 함유하는 반응성 혼합물을 함유하는 본 발명의 CMP 조성물을 사용하여 소규모 연마장치에서 모니터링하였다. CMP 조성물은 각각의 액부가 최종 조성물의 농도의 2배인 2 액부 (즉, 요오드산수소칼륨과 알루미나를 함유하는 한 액부, 및 요오드화칼륨과 알루미나를 함유하는 다른 액부)로 플래튼에 적용하고, 플래튼에서 대략 1:1 비율로 혼합하여, 상기한 최종 조성물을 수득하였다. 2 psi의 하향력으로 적용되는 경질 연마 패드, 50 rpm의 플래튼 회전 속도, 53 rpm의 캐리어 회전 속도, 및 200 mL/min의 슬러리 공급 속도를 금 기관 표면을 마모시키는데 사용하였다. 금 기관은 100 Å의 탄탈 층, 100 Å의 백금 층, 및 그 위에 침착된 4000 Å의 금 층이 있는 Si 웨이퍼였다. 관찰된 금 제거 속도는 1800 Å/min였다.