



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 3/14 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년07월06일 10-0736325 2007년06월29일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2004-7012423	(65) 공개번호	10-2004-0093716
(22) 출원일자	2004년08월11일	(43) 공개일자	2004년11월08일
심사청구일자	2006년02월28일		
변역문 제출일자	2004년08월11일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2003/004144	(87) 국제공개번호	WO 2003/068882
국제출원일자	2003년02월11일	국제공개일자	2003년08월21일

(30) 우선권주장      10/074,757      2002년02월11일      미국(US)

(73) 특허권자      듀폰 에어 프로덕츠 나노머티어리얼즈 엘엘씨  
미국 아리조나 85282 템프 2507 웨스트 이어리 드라이브

(72) 발명자      스몰 로버트 제이  
미국 아리조나 85747 투손 5198 사우스 시바노 블루바드  
  
스콧브랜든에스  
미국 캘리포니아 94546 캐스트로 밸리 202 21100 게리 드라이브

(74) 대리인      김용인  
석혜선

(56) 선행기술조사문헌  
US 6177026      US 6022400  
US 6251150

심사관 : 오세주

전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 고체에 부착되고 CMP 제제를 강화시키는데 사용되는자유 라디칼 형성 활성화제

(57) 요약

본 발명은 활성화제에 의해 적어도 부분적으로 코팅된 표면을 가지는 적어도 하나의 연마제 입자를 포함하는 화학적-기계적 연마를 위한 조성물을 제공한다. 활성화제는 4족(b), 5족(b) 또는 6족(b)의 금속 이외의 금속을 포함한다. 조성물은 적어도 하나의 산화제를 더 포함한다. 조성물은 활성화제 표면에서 연마제 입자의 표면에 코팅된 활성화제와 산화제사이의 상호작용에 덕분에 효과적이 될 것으로 여겨진다. 본 발명은 기관 표면상에서 금속 필름과 같은 피가공물이나 층의 연마에서 상기 조성물을 적용하는 방법을 더 제공한다. 본 발명은 추가적으로 이 방법으로 제조된 기관을 제공한다.

특허청구의 범위

## 청구항 1.

적어도 하나의 활성화제와 접촉할 때 자유 라디칼을 생성하는 적어도 하나의 산화제를 포함하고 pH가 1 내지 11 사이인 유체; 및

표면을 가지고, 이 표면과 결합되고 철, 구리, 은 또는 이들의 조합을 포함하는 적어도 하나의 활성화제를 가지며, 상기 활성화제는 산화제의 일부와 반응하여 산소-함유 자유 라디칼을 형성하는 다수의 제 1 입자를 포함하는 반도체 또는 기억 소자 기판을 화학적-기계적 연마하기 위한 조성물.

## 청구항 2.

활성화제와 접촉할 때 자유 라디칼을 생성하는 적어도 하나의 산화제를 포함하고, 복수의 산화 상태를 가지는 용해된 금속 이온 500ppm 미만을 포함하며, pH가 1 내지 11 사이인 유체; 및

상기 유체와 접촉된 표면을 가지고, 상기 표면과 결합된 적어도 하나의 활성화제를 가지며, 상기 활성화제는 산화제와 반응하여 산소-함유 자유 라디칼을 생성하는 금속의 해리가능한 염인 다수의 제 1 입자들을 포함하는 반도체 또는 기억 소자 기판을 화학적-기계적 연마하기 위한 조성물.

## 청구항 3.

적어도 하나의 산화제를 포함하는 유체; 및

표면을 가지고, 이 표면과 결합되고 철, 구리, 망간, 코발트, 세륨 및 니켈 중 적어도 하나의 이온을 포함하여 조성물내에서 5 중량 ppm 내지 10,000 중량 ppm의 총량으로 존재하는 적어도 하나의 활성화제를 가지며, 상기 활성화제와 산화제는 반응하여 반응성 자유 라디칼을 생성하는 다수의 제 1 입자를 포함하는 반도체 또는 기억 소자 기판을 화학적-기계적 연마하기 위한 조성물.

## 청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 하나의 산화제가 0.01 내지 30 중량%의 양으로 조성물에 존재하는 과-화합물을 포함하고, 다수의 제 1 입자들이 금속 산화물 연마제를 포함하며, 표면과 결합된 활성화제가 조성물내에서 5 중량 ppm 내지 4,000 중량 ppm의 총량으로 존재하는 조성물.

## 청구항 5.

제4항에 있어서,

과-화합물이 과산화물 또는 과요오드화물을 포함하는 조성물.

## 청구항 6.

삭제

## 청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 산화제가 조성물에 0.01 내지 30 중량% 존재하는 하이드록실아민 화합물을 포함하는 조성물.

청구항 12.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

조성물이 복수의 산화 상태를 가지는 해리된 금속 500ppm 미만을 함유하는 조성물.

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다수의 제 1 입자들이 실리카를 포함하는 조성물.

**청구항 22.**

삭제

**청구항 23.**

삭제

**청구항 24.**

삭제

**청구항 25.**

삭제

**청구항 26.**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다수의 제 1 입자들이 게르마니아, 스피넬, 티타니아, 텅스텐의 산화물, 텅스텐의 질화물, 지르코니아, 바나듐의 산화물 또는 이들의 조합을 포함하는 조성물.

**청구항 27.**

삭제

**청구항 28.**

삭제

**청구항 29.**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물이 다수의 제 1 입자들과 다른 적어도 하나의 제 2의 입자를 포함하는 조성물.

**청구항 30.**

제29항에 있어서,

상기 다수의 제 1 입자들이 침전된 실리카를 포함하고 제 2 입자의 적어도 하나가 그것의 표면에 결합된 활성화제가 없는 폼 실리카를 포함하는 조성물.

**청구항 31.**

삭제

**청구항 32.**

삭제

**청구항 33.**

삭제

**청구항 34.**

삭제

**청구항 35.**

삭제

**청구항 36.**

삭제

**청구항 37.**

삭제

**청구항 38.**

삭제

**청구항 39.**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

pH가 3 내지 7인 조성물.

**청구항 40.**

삭제

**청구항 41.**

삭제

**청구항 42.**

삭제

**청구항 43.**

삭제

**청구항 44.**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다수의 제 1 입자가 금속 산화물을 포함하고, 표면과 결합된 활성화제가 해리될 수 있는 세륨염을 포함하는 조성물.

**청구항 45.**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다수의 제 1 입자가 금속 산화물을 포함하고, 표면과 결합된 활성화제가 해리될 수 있는 구리염을 포함하는 조성물.

**청구항 46.**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다수의 제 1 입자가 금속 산화물을 포함하고, 표면과 결합된 활성화제가 해리될 수 있는 철염을 포함하는 조성물.

**청구항 47.**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다수의 제 1 입자가 금속 산화물을 포함하고, 표면과 결합된 활성화제의 적어도 일부가 해리될 수 있는 망간염, 해리될 수 있는 코발트염, 해리될 수 있는 니켈염 또는 이들의 혼합물을 포함하는 조성물.

**청구항 48.**

삭제

**청구항 49.**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

활성화제가 상기 다수의 제 1 입자의 연결 외부 표면의 5 내지 80%에 결합되어 있는 조성물.

**청구항 50.**

삭제

**청구항 51.**

삭제

**청구항 52.**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

유체가 복수의 산화 상태를 가지는 용해 금속 이온 10 ppm 미만을 포함하고, 표면과 결합된 활성화제가 조성물 내에 5 중량 ppm 내지 4,000 중량 ppm의 총량으로 존재하는 조성물.

**청구항 53.**

삭제

**청구항 54.**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 다수의 제 1 입자가 실리카를 포함하고, 표면에 결합된 적어도 하나의 활성화제가 철을 포함하며, 활성화제 철의 조성물 내에서의 총량이 3 중량 ppm 내지 100 중량 ppm인 조성물.

#### 청구항 55.

삭제

#### 청구항 56.

삭제

#### 청구항 57.

삭제

#### 청구항 58.

삭제

#### 청구항 59.

삭제

#### 청구항 60.

삭제

#### 청구항 61.

삭제

#### 청구항 62.

삭제

#### 청구항 63.

요오드와 접촉할 때 자유 라디칼을 생성하는 과산화수소 및 원하는 자유 라디칼 활성을 나타내기에 충분한 양의 요오드를 포함하는 연마제 조성물을 제공하는 단계; 및

피가공물(feature)을 상기 조성물과 움직일 수 있게 접촉함으로써 피가공물을 화학적-기계적으로 연마하여 조성물로 연마한 후에 반도체 또는 기억 소자 기판을 추가의 제조 단계를 수행하게 할 수 있는 단계를 포함하는 표면에 적어도 하나의 피가공물(feature)을 가지고 금속을 포함하는 반도체 또는 기억 소자 기판 표면을 연마하는 방법.

#### 청구항 64.

기판 표면 및 기판표면을 향해 힘을 가하는 연마 패드 사이에 배치되는 제46항에 따른 조성물을 제공하는 단계;

기판 표면을 연마 패드와 움직일 수 있게 접촉함으로써 상기 조성물로 연마한 후에 반도체 또는 기억 소자 기판을 추가의 제조 단계를 수행하게 할 수 있는 단계;

를 포함하는 표면에 적어도 하나의 피가공물(feature)을 가지며 금속을 포함하는 반도체 또는 기억 소자 기판 표면을 연마하는 방법.

#### 청구항 65.

기판 표면을 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 조성물과 움직일 수 있게 접촉시키는 단계를 포함하고,

상기 연마 공정의 수행이 결함이나 불균일성을 야기하기 않기 위해 기판이 추가의 제조를 행하지 않고 완성된 사용가능한 생성물이 되게 하는 표면에 적어도 하나의 피가공물을 가지고 금속을 포함하는 기판 표면을 연마하는 방법.

#### 청구항 66.

제65항에 있어서,

조성물에 있는 입자의 적어도 일부분이 연마 후 사용된 CMP 슬러리로부터 회수되어 다른 기관 표면을 연마하는데에 재사용되는 방법.

#### 청구항 67.

기관 표면과 연마 패드 사이에 배치된 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 조성물을 제공하는 단계, 이때 연마 패드는 기관 표면을 향하여 힘을 발휘하고; 및

기관 표면을 연마 패드 및 연마 패드와 기관 표면 사이에 배치된 조성물과 움직일 수 있게 접촉하는 단계로 필수적으로 이루어지는 기관 표면을 연마하는 방법.

#### 청구항 68.

물; 적어도 하나의 과-화합물; 및 철 산화물 입자, 구리 산화물 입자 또는 이들의 혼합물을 포함하는 조성물을 제공하는 단계, 이때 조성물은 기관 표면과 연마 패드 사이에 배치되어지고 연마 패드는 기관 표면을 향하여 힘을 발휘하고; 및

기관 표면을 연마 패드 및 연마 패드와 기관 표면 사이에 배치된 조성물과 움직일 수 있게 접촉하는 단계로 필수적으로 이루어지는 기관 표면을 연마하는 방법.

#### 청구항 69.

제68항에 있어서,

상기 입자들은 페리하이드라이트, 침철석, 반-결정 철 산화물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 방법.

#### 청구항 70.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물이 1 중량% 미만의 양으로 존재하는 킬레이트를 더 포함하는 조성물.

#### 청구항 71.

삭제

#### 청구항 72.

삭제

#### 청구항 73.

삭제

#### 청구항 74.



삭제

명세서

## 기술분야

본 출원은 2002년 2월 11일자로 출원된 미국특허출원 제10/074,757호의 우선권을 주장하며, 상기 참조문헌의 전체 내용은 본 명세서에 명백한 참조로 합체된다.

본 발명은 일반적으로 화학적 기계적 연마(chemical mechanical polishing)(이하 CMP라 함) 공정에 유용한 시스템과 상기 시스템의 하나 이상의 부분들을 사용하여 기판을 연마하는 관련된 방법에 관한 것이다. 더 구체적으로, 일 실시예에서, 본 발명은 자유 라디칼 산화제를 포함하는 조성물과 상기 조성물과 접촉한 고체에 부착되는 자유 라디칼 생산 활성화제(free radical-producing activator)에 관한 것이다. 또 다른 실시예에서, 본 발명은 용액내에 있는 비금속 자유 라디칼 생산 활성화제(activator), 자유 라디칼 생산 산화제(oxidizing agent), 및 선택적으로 고체에 부착되는 자유 라디칼 생산 활성화제에 관한 것이다. 조성물은 기판상에 금속층과 같은 여러 층들을 연마하는데 유용하다.

## 배경기술

실리콘(silicon) 또는 갈륨 아스나이드(gallium arsneide) 웨이퍼와 같은 반도체 웨이퍼는 일반적으로 하나 이상의 집적회로가 형성되는 기판면을 갖는다. 기판면은 바람직하기로는 기판이 집적회로를 형성하기 위해 처리되기 전에 가능한 한 평평하거나, 평탄하다. 웨이퍼가 정의된 토포그래피(topography)로 나타내지는 동안, 여러 반도체 공정들이 평면상의 집적회로를 형성하는데 사용된다. 토포그래피는 연이어 평탄화되는데, 왜냐하면 불규칙한 표면, 또는 결함이 있는 면은 포토리소그라피와 같은 후속제조공정을 심각하게 방해하기 때문이다. 따라서, 웨이퍼면을 연마하여 가능한 한 평평하거나 균일하게 만들고 표면 결함을 제거하는 것이 필수적이다.

화학적 기계적 연마 또는 평탄화(planarization)(CMP) 공정은 잘 알려져있다.

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

CMP 공정은 통상적으로 웨이퍼 수율, 성능 및 신뢰도를 향상시키기 위해 여러 제조단계에서 웨이퍼 면을 연마하거나 "평탄화"하는데 사용된다. CMP에서, 일반적으로 웨이퍼는 진공이나, 정력학적(hydrostatic) 압력 또는 공기압과 같은 음의 압력을 사용하여 장착대(mount)상의 적소에 유지된다. 장착대는 일반적으로 연마패드(polishing pad) 위에 위치된다. CMP는 일반적으로 연마 조성물 또는 슬러리를 연마패드에 도포하는 단계, 웨이퍼면과 연마패드 사이에 상대운동, 일반적으로 회전운동 또는 궤도운동(orbital motion)을 제공하는 한편, 조성물 코팅 웨이퍼면 또는 슬러리 코팅 웨이퍼면과 연마패드 사이의 접촉압력을 설정하는 단계를 포함한다.

연마 조성물은 일반적으로 산성, 중성 또는 염기성 용액에 실리카(silica), 세리아(ceria) 및/또는 알루미늄 입자와 같은 연마제 재료(abrasive material)를 포함한다. 단지 예로써, 기판상에 있는 텅스텐 재료의 CMP에 유용한 연마 조성물로는 알

루미늄 산화물(oxide)이라고 하는 연마 알루미나(alumina), 과산화수소(hydrogen peroxide)와 같은 산화제, 및 포타슘 하이드록사이드(potassium hydroxide)나 암모늄 하이드록사이드(ammonium hydroxide) 중 하나를 포함할 수 있다. 이러한 연마 조성물을 사용하는 CMP 공정은 웨이퍼면상에 소정의 피가공물들(features)을 대부분 보존하면서 예측가능한 연마속도를 제공할 수 있다.

이러한 반도체 공정에 대해, 일반적인 CMP 공정은 우선적으로 금속아래의 산화물 위로 소정의 도체, 부도체 또는 모두를 에칭하기 위해 제어되는 식으로 금속을 연마하는 단계를 포함하며, 그 결과 금속은 산화물과 실질적으로 공면에 있게 되고 산화물의 홈 또는 스테드(stud) 통로에 유지된다. CMP후에, 실질적으로 공면은 다른 공정을 위해 준비된다. 공정 공차는 웨이퍼 결점이나 손상을 최소화하는 한편 소정의 재료 제거속도(removal rate)를 얻기위해 CMP기술의 향상을 요구하는 이러한 진보된 장치들에 대해 필수적으로 더 엄격하다. 한편, 경제력은 더 빠른 공정의 사용을 필요로 하고 있다. 한 가지 접근은 재료의 제거속도를 증가시키기 위해 웨이퍼 캐리어상에 하방압력을 증가시키는 것을 포함하였다. 이 접근은 일반적으로 선호되지 못하고 있는데, 왜냐하면 필수 하방압력이 너무 높고, 또한 웨이퍼 손상을 야기할 것 같기 때문이다.

삭제

삭제

다른 접근들로는 산화제, 킬레이터(chelators), 부식억제제(corrosion inhibitors), 용매, 및 슬러리에서의 다른 화학제의 여러가지 보호되는 조합의 사용, 예를 들어 지르코늄 연마제(zirconium abrasive) 또는 혼합 연마제를 포함하는 여러가지 연마제의 사용, 및/또는 사용시점 혼합기술(point-of-use mixing techniques)의 사용을 포함한다. 이들 접근들은 일반적으로 세공 및 공정제어면에서, CMP를 악화시키는데, 예를 들면, 더 많은 공정시간을 소비하고 또는 비용을 증가시키기 때문에, 대개 바람직하지 못하다.

또 다른 접근은 표적 재료의 화학적 제거를 증가시키기 위한 노력으로 CMP 슬러리에 사용된 산화제의 양을 증가시키는 것을 포함한다. 이 접근은 산화제의 증가된 양의 사용은 재료비용을 증가시키고 또한 많은 양의 산화제와 관련된 처리문제 및 환경문제에 해악으로 부가되고 또한 비용을 증가시키기 때문에 대부분 선호되지 못한다.

일반적으로 용액에 혼합된 산화제들은 상승 에칭속도(synergistic etching rate)를 제공할 수 있다. 제2철염(ferric salts), 세륨염(cerium salts), 과산화물(peroxide), 과황산염(persulfates) 또는 하이드록실아민(hydroxylamines)은 대부분 상용의 구매가능한 CMP 슬러리의 산화능력(oxidizing capacity)을 형성하는 반면에, 당업자들은 이들 산화제가 이 기(group)에 있는 다른 것들과 그리고 또한 다른 산화제들과 혼합될 수 있음을 오래전에 알았고, 결과적으로 발생한 조성물은 상승결과를 나타낼 수 있다.

예를 들어, 미국특허 제6,117,783호에 청구된 조성물은 하이드록실아민 화합물과 과산화수소를 갖는 CMP 슬러리를 포함하고 명세서에서는 이들 두개가 상승 효과를 가지는 것을 교시한다. 마찬가지로, 미국특허 제5,783,489호는 적어도 2개의 산화제, 약 2.0 에서 약 8.0에 이르는 pH를 갖는 유기산 및 연마제를 포함하는 수용성 CMP 슬러리 개시하고 있다.

이론에 역매임이 없이, 소정의 금속염 산화제는 비금속함유 산화제보다 더 큰 산화 "확률"을 갖는 것으로 생각되며, 이는 적어도 부분적으로 기관에 대한 산화제의 친화도(affinity)에 기초될 수 있다. 더 큰 친화도는 산화 가능성을 강화시키지만, 또한 더 큰 친화도를 갖는 분자는 다른 산화제들과 같이 기관을 산화시킨 후에 기관을 쉽게 떠나지 못한다는 점에서 문제가 발생된다. 금속함유 및 비금속함유 산화제들과의 상승작용(synergy)은 일반적으로 다른 비금속함유 산화제가 기관상에 또는 부근에 있는 소비된 산화제를 산화시킬 수 있다면 관찰될 수 있다. 과망간산염(permanganate), 과크롬산염(perchromate), 철염(iron salts), 알루미늄염, 세륨염(cerium salts) 등과 같은 금속함유 산화제는 통상적으로 CMP 슬러리에 사용되며, 금속함유 산화제 뿐만 아니라 금속함유 및 비금속함유 산화제의 상승 조합도 또한 공지되어 있다. 1989년 7월 31일자로 출원된 미국특허 제4,959,113호는 "염의 바람직한 음이온 성분은 원소 주기율표의 IIA, IIIA, IVA 및 IVB 족 뿐만 아니라 아연, 세륨, 주석 및 철이온 등으로부터 이온화된 원소이다. 그리고 염과 물 및 연마제의 조합을 포함하는 수용성 연마제(abrasive agent) 조성물은 하나의 염의 사용과 비교하면 금속표면의 향상된 연마를 제공한다. 따라서, 하나의 염의 사용에 비하여 2이상의 염 조합이 연마 조성물에 사용되면 상승효과 나타난다"라는 2이상의 염을 갖는 상승작용의 CMP 슬러리를 청구한다.

삭제

삭제

CMP에 사용되는 한 금속함유 산화제는 질산은(silver nitrate)이다. 질산염과 과산화수소는 미국특허 제5,354,490호에 나타나 있다. 상승작용이 개시되어 있다.

통상적으로 CMP에 사용된 또 다른 금속 함유 산화제는 질화제2철(ferric nitride)이다. 미국특허 제5,527,423호는 철염(iron salts)과 과황산염의 혼합물과 같은 산화 조성물을 포함하는 CMP 슬러리를 개시하고 있다.

#### 삭제

그러나, 질화제2철은 텅스텐 기관을 포함하여 많은 기관의 금속오염을 초래한다. 래구네스 등(Raghunath et al.)은 제2철 염을 함유하는 알루미나 슬러리는 텅스텐상에 텅스텐산염제1철(ferrous tungstate)의 불용성층의 형성에 도전적임을 Proceedings of the First International Symposium on Chemical Mechanical Planarization, 1997 에서, Mechanistic Aspects Of Chemical Mechanical Polishing Of Tungsten Using Ferric Ion Based Alumina Slurries라는 제목으로 발표하였다. 제2철 이온 용액에 과산화수소의 추가는 공지되어 있다. 배색 등(Basak et al.)은 제2철 이온의 존재를 드러내는 질화제2철을 함유한 용액에서 텅스텐의 전기화학적 행동은 산화막이 안정적이지만 과산화수소의 추가시에 적어도 하나의 차수 크기만큼 증가된 양전류인 영역에 텅스텐(W)의 개방회로 전위를 증가시킴을 동일한 Proceedings of the First International Symposium on Chemical Mechanical Planarization, 1997 에서의 Proceedings of Chemical Mechanical Planarization in IC Device Manufacturing이라는 제목으로 언급하였다.

#### 삭제

미국특허 제5,958,288호는 여러 산화상태를 가지고, 산화제와 금속기관표면 사이에 효율적으로 빠르게 전자를 켜 수 있는 화합물, 예를 들어, 은(Ag), 코발트(Co), 크롬(Cr), 구리(Cu), 철(Fe), 몰리브덴(Mo), 망간(Mn), 니오븀(Nb), 니켈(Ni), 오스뮴(Os), 팔라듐(Pd), 루테튬(Ru), 주석(Sn), 티타늄(Ti) 및 바나듐(V)의 금속염 화합물이고, 가장 바람직하게는 철, 구리 및/또는 은의 화합물의 약 0.001 에서 약 2.0 중량 퍼센트의 산화제 조성물을 포함하는 것을 제안한다. 이 특허는 촉매를 산화시키는데 필요한 전기화학적 전위보다 더 큰 전기화학적 전위를 가지도록 산화제를 정의한다.

세륨염은 또 다른 금속함유 산화제이다. 미국특허 제4,769,073호는 세륨 산화물(ceric oxide), 세륨염(ceruous salts), 및 선택적으로, 파이로실리케이트(pyrosilicates) 또는 실리카(silica)를 포함하는 유기 유리표면을 연마하기 위한 세륨계열의 연마 조성물 기술한다. 마찬가지로, 1996년 10월 21일자로 출원된 미국특허 제5,773,364호는 산화제가 질화제2철 또는 질산세륨을 포함하고 금속이온이 산화처리의 결과로서 생성되는 문제를 언급하는 CMP 슬러리를 기술하고 있다. 세륨 이온은 웨이퍼상에 반도체 장치의 신뢰도 및 기능도에 영향을 끼칠 수 있는 반도체 웨이퍼의 노출면을 오염시킬 수 있다.

환경 복원시스템에 사용되는 반응은 비교적 유익한 반응물들이 가장 저항적인 유기오염물에 달라붙을 수 있는 자유 라디칼을 생성하는 펜톤 반응(Fenton's reaction)이다.

펜톤 반응은 자유 라디칼을 생성하기 위해 과산화수소와 선택된 전이금속과의 상호작용이다. 펜톤 반응은 과산화수소에 의한 제1철 이온의 산화 부산물로 자유 라디칼의 생산이다.

#### 삭제

미국특허 제6,117,026호 및 제6,435,947호는 활성 촉매의 균일 조성물일 수 있는 이중의 고체금속 산화물 촉매, 또는 활성의 이중 고체 촉매가 분자 단위 또는 미립자 또는 단층으로서 바람직한 연마제의 표면과 화학적으로 또는 물리적으로 결합될 수 있음을 기술한다.

미국특허 제5,773,364호, 제4,959,113호 및 다른 특허들에서 언급한 바와 같이, 금속함유 산화제들로는 문제가 있다. 금속함유 산화제가 또 다른 금속함유 산화제와 혼합될 때, 특히 용액이 기관의 연마동안 소비될 때, 여러가지 산화상태에 있는 여러가지 금속의 전기화학적 전위에서의 차이로 인해 금속중 어느 하나의 도금 가능성이 있게된다.

많은 금속 화합물이 갖는 또 다른 문제는 상기 금속 화합물들이 다른 산화물과 반응하고 감화를 초래한다는 것이다. 금속함유 산화물이 비금속함유 산화물, 예를 들어, 용액에 있는 과산화수소와 혼합될 때, 상기 둘은 종종 바람직하지 못한 방식으로 반응하고, 혼합물의 산화능력이 시간에 따라 급격히 감소된다. 예를 들어, 질화제2철은 본질적으로 모든 유용한 pH에서 CMP 제제에 있는 과산화수소와 반응하고, 제제산화능력이 시간에 따라 떨어지게 하며, 이는 비균일성 문제가 있기 때문에 연마를 악화시키고, 또한 바람직하지 않은 생성물의 형성을 야기한다.

금속함유 산화제 염이 갖는 또 다른 문제는 이들이 심지어 표면에 증착되는 매우 작은 갯수의 금속원자도 원하지 않는 단락 또는 회로누출을 발생시킬 때 조차 기판상에 금속오염을 남겨둔다는 것이다.

삭제

또한, 금속 이온도금 유체도 또한 환경적으로 바람직하지 않으며 사용된 제품을 폐기하기 전에 처리비용이 필요할 수 있다.

따라서, 다중 산화제, 예를 들어, 또 다른 금속함유 산화제나 비금속함유 산화제와 혼합된 금속함유 산화제를 갖는 것에 대한 기지의 이점에도 불구하고, 업계에서는 CMP 슬러리에서 금속이온의 양을 줄이기 위한 경향이 있었다.

삭제

삭제

삭제

CMP 기술분야에서 또 다른 개발이 요구된다.

## 발명의 상세한 설명

본 발명은 하나 이상의 활성화제를 갖는 CMP 조성물에서 자유 라디칼의 형성을 촉진시킴으로써 선택된 산화제나 다른 자유 라디칼 생성 화합물이 CMP 활성화제용의 더 효과적인 화학적 식각액(etchants) 및/또는 산화제가 되게 하는 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 실리콘 또는 반도체 기판과 같이 기판상에 여러가지 금속 또는 금속 합금재료의 CMP에 효과적이다. 이론에 억매이지 않고, 연마제로 코팅된 활성화제와 산화제는 상기 산화제와 기판 표면으로부터의 제거를 위해 표적이 되는 재료 사이의 반응에서 효과적인 중간 생성물(intermediates)인 자유 라디칼을 생성하기 위해 표면 인터페이스에서 반응한다고 생각된다. 또한, 연마제로 코팅된 활성화제는 기판 표면상의 표적 재료 근처에 활성화제를 데려오는데 특히 효과적이며, 따라서 표적 재료의 지역에 실질적으로 제거 반응을 용이하게 하고 가속시킨다고 생각된다. 본 발명의 2개의 필수적인 성분은 자유 라디칼을 형성할 수 있는 적어도 하나의 화합물과 적어도 하나의 활성화제이다.

본 발명이 선정한 목적들로는 1)화학제와 연마제 없이 달성될 수 있는 연마속도보다 화학제와 연마제의 조합으로 인해 도체, 반도체, 배리어(barriers) 및/또는 다른 표면들에 대한 더 높은 연마속도가 달성되는 시스템, 2)종래 기술에서 달성되었던 농도보다 더 낮은 농도에서의 화학제와 연마제의 조합으로 인해 도체, 반도체, 배리어 및/또는 다른 표면들에 대한 허용가능한 연마속도가 달성되는 시스템, 3)CMP가 연마된 제품에서 상업적으로 허용가능한 균일도를 가지며 상업적으로 허용가능한 제거속도로 수행될 수 있는 시스템, 4)CMP가 연마된 제품에서 상업적으로 허용가능한 균일도를 가지고, 실질적으로 기판에 어떠한 금속이온 오염을 가지지 않는 상업적으로 허용가능한 제거속도로 수행될 수 있는 시스템, 5)CMP가 연마된 제품에서 상업적으로 허용가능한 균일도를 가지며 상업적으로 허용가능한 제거속도로 수행될 수 있고, 사용된 화학제는 환경 친화적이거나, 용이하게 재생될 수 있거나, 또는 둘 다인 시스템, 6) 산화제 및/또는 클리너의 효과를 증가시키는 시스템, 7) 다른 경우에는 소비 성분이라고 여겨지는 시스템의 선택된 성분을 재생 및 재사용하는 방법, 8)적어도 24 시간의 주기동안 사용가능한 저장기간(shelf life)을 나타내는 한 성분의 시스템, 9)이점적으로 추가 화합물들을 슬러리 유체에 주입함이 없이 여러가지 상업용 CMP 슬러리의 효과를 증가시키는 첨가제를 제공하는 것이다. 본 발명의 이들 목적은 전부가 아니며, 본 발명의 모든 목적들이 어느 한 시스템에 의해 달성되지 않을 것임을 알게된다.

본 발명의 CMP 시스템의 일 실시예는 적어도 하나의 자유 라디칼 형성 화합물을 갖는 유체와 그와 결합되는 적어도 하나의 활성화제를 포함하는 패드를 포함한다.

본 발명의 CMP 시스템의 또 다른 실시예는 적어도 하나의 자유 라디칼 형성 화합물을 갖는 유체와 그와 결합되는 적어도 하나의 활성화제를 포함하는 복수의 입자들을 포함한다.

본 발명의 또 다른 실시예는 적어도 하나의 자유 라디칼 형성 화합물을 갖는 유체와 그와 결합되는 적어도 하나의 활성화제를 갖는 재료를 포함하고, 상기 재료는 기관에 접촉한 패드 또는 입자에 포함되지 않을 수 있다. 이와 같은 재료는, 예를 들어, 연마 전에 즉시 유체흐름을 갖는 활성화제 함유 재료일 수 있고, 이 경우 활성화제는 광화학 성분(actinic component)을 포함할 수 있다.

본 발명의 또 다른 실시예는 가용성 활성화제를 포함하는 CMP 유체, 유익하게는 요오드와 같은 비금속 함유 활성화제, 및 적어도 하나의 자유 라디칼 형성 화합물을 갖는 유체를 포함한다.

각각의 상기 실시예에서, 자유 라디칼 형성 화합물은 유익하게는 산화제이다. 바람직한 자유 라디칼 형성 화합물은 모노과황산염(monopersulfate), 디과황산염(dipersulfate), 과초산(peracetic acid), 요소 과산화수소(urea hydrogen peroxide), 그 산, 그 염, 그 첨가생성물(adducts) 또는 그 혼합물을 포함한다.

본 발명의 또 다른 실시예는 산화제가 아닌 자유 라디칼을 생산하는 화합물을 포함하는 CMP 유체를 포함한다.

본 발명의 또 다른 실시예는 가용성 활성화제 및 산화제가 아닌 자유 라디칼을 생산하는 화합물을 포함하는 CMP 유체를 포함한다.

본 발명의 또 다른 실시예는 광활성화된(photoactivated) 고체 활성화제 및 산화제가 아닌 자유 라디칼을 생산하는 화합물을 포함하는 CMP 유체를 포함한다.

본 발명의 또 다른 실시예는 유체를 활성화제와 접촉시킴으로써 생산된 자유 라디칼을 포함하는 CMP 유체를 포함한다.

물론 상기 시스템 중 어느 또는 모든 시스템은 효율성 및 유용성 지표들로서 결부될 수 있다. 본 시스템, 즉, 패드, 입자 및/또는 적절한 유체는 자유 라디칼 생성 화합물(들)과는 다른 산화제; 다른 입자 및/또는 연마제; 자유 라디칼 소광제(Quencher); 안정제; 프로모터; 가용성 활성화제(바람직하게는 비금속 함유 활성화제); 킬레이터(chelators); 박막 형성제와 같은 방식제(anticorrosion agents); 계면활성화제(surfactants)와 같은 분산제(dispersability agents); 산 또는 염기와 같은 pH 조절제(adjustors); 점성도 제어제(viscosity control agents); 및 살생물제(biocides)를 포함하나 이에 제한되지 않는 다른 성분들을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 본 발명의 CMP 시스템에서 형성된 자유 라디칼은 상기 열거된 소정의 화합물과 상반될 수도 있다. 이런 경우, 자유 라디칼 형성 화합물, 활성화제 또는 상반되는 화합물들 중 적어도 하나는 사용시점에서 또는 부근에서 다른 다른 화합물들과 혼합되어야 한다.

본 발명은 또한 기관, 예를 들어, 반도체 기관, 메모리 디스크 기관, 또는 산화성 CMP가 바람직한 임의의 다른 표면의 CMP 방법을 포함한다. 본 방법은 기관과 유체를 접촉시키면서 기관을 연마 또는 연삭하는 단계를 포함하고, 상기 유체는 자유 라디칼, 특히 활성화제와 적어도 하나의 자유 라디칼 형성 화합물의 상호작용의 결과로서 발생하는, 슈퍼옥시젠(superoxygen) 라디칼 및/또는 하이드록실 라디칼과 같은 산소함유 자유 라디칼을 포함한다. 바람직한 실시예에서, 유체는 결합되는 활성화제(들)를 갖는 미립자들을 함유한 슬러리이다. 바람직한 실시예에서, 활성화제는 광활성적이지 않다.

본 발명의 또 다른 실시예는 사용후 슬러리(post use slurry)로부터 이와 결합되는 활성화제를 갖는 본 발명의 미립자 또는 연마제의 재활용, 재생, 및/또는 재사용이다. 본 발명의 또 다른 실시예는 여러 실시예에서 설명된 미립자 함유 CMP 슬러리로서, 상기 미립자 함유 CMP 슬러리는 이와 결합되는 활성화제를 갖는 재활용되거나 재생되는 미립자들을 포함한다.

본 발명의 제 1 주 실시예는 자유 라디칼을 생산하는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 유체, 및 표면과 상기 표면과 결합되는 적어도 하나의 활성화제를 갖는 복수의 입자들을 포함하는 반도체 또는 메모리 장치 기관을 화학적 기계적 연마하기 위한 조성물로서, 적어도 하나의 활성화제와 접촉될 때 상기 적어도 하나의 화합물은 자유 라디칼을 생산하고, 상기 유체의 pH는 약 1 내지 약 11이며, 상기 적어도 하나의 활성화제는 IV(B)족, V(B)족, 또는 VI(B)족의 금속과는 다른 금속을 포함하며, 상기 금속은 여러 산화상태를 가지고, 화학적 기계적 연마공정에 사용될 때 상기 조성물은 소정의 금속을 제거하지만 결점 또는 비균일성을 만들지 않으므로 상기 기관은 더 제작될 필요가 없이 완성된 동작가능한 반도체 또는 메모리 장치가 된다.

본 발명의 제 2 주 실시예는 자유 라디칼을 생산하는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 유체, 및 상기 유체와 접촉하는 표면과 상기 표면과 결합되는 적어도 하나의 활성화제를 갖는 복수의 입자들을 포함하는 반도체 또는 메모리 장치 기관을 화학적 기계적 연마하기 위한 조성물로서, 상기 유체는 여러 산화상태를 갖는 약 500ppm미만의 용해된 금속이온을 포함하고, 상기 유체의 pH는 약 1 내지 약 11이며, 적어도 하나의 활성화제와 접촉될 때 상기 적어도 하나의 화합물은 자유 라디

칼을 생산하고, 상기 표면과 결합되는 상기 활성화제는 금속의 분리가 가능한 염이며 양은 조성물의 5중량 ppm 내지 10000 중량 ppm 사이에 있고, 화학적 기계적 연마공정에 사용될 때 상기 조성물은 소정의 금속을 제거하지만 결점 또는 비균일성을 만들지 않으므로 상기 기판은 더 제작될 필요가 없이 완성된 동작가능한 반도체 또는 메모리 장치가 된다.

본 발명의 제 3 주 실시예는 자유 라디칼을 생산하는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 유체, 및 표면과 상기 표면과 결합되는 철, 구리, 망간, 코발트, 세륨, 및 니켈 중 적어도 하나의 이온을 포함하는 적어도 하나의 활성화제를 갖는 복수의 입자들을 포함하는 반도체 또는 메모리 장치 기판을 화학적 기계적 연마하기 위한 조성물로서, 상기 화합물은 활성화제에 의해 접촉될 때 반응성 산소함유 자유 라디칼을 생산하는 산화제이고, 상기 표면과 결합되는 활성화제(들)는 총량이 조성물에서 약 5중량 ppm 에서 30,000 중량 ppm 까지의 범위에 이르며, 화학적 기계적 연마공정에 사용될 때 상기 조성물은 소정의 금속을 제거하지만 결점 또는 비균일성을 만들지 않으므로 상기 기판은 더 제작될 필요가 없이 완성된 동작가능한 반도체 또는 메모리 장치가 된다.

처음 3개의 주 실시예 각각에서 적어도 하나의 화합물은 조성물에서 양이 약 0.01중량% 에서 30중량%까지 있는 과화합물(percompound)일 수 있다. 일 실시예에서 과화합물은 과산화물(peroxide), 하이드로하이드로젠(hydrohydrogen) 과산화물, 또는 그 유도체를 포함한다. 또 다른 실시예에서 과화합물은 과산화수소를 포함하고, 조성물에서 양이 약 0.01중량% 에서 10중량%까지이다. 또 다른 실시예에서 과화합물은 적어도 하나의 과황산염을 포함한다. 또 다른 실시예에서 과화합물은 과초산(peracetic acid)을 포함하고 조성물에서 양이 약 0.01중량% 에서 10중량%까지이다. 또 다른 실시예에서 과화합물은 퍼옥시디설페이트(peroxydisulfate), 퍼옥시디포스페이트(peroxydiphosphate), 또는 그 혼합물을 포함한다.

처음 3개의 주 실시예 각각에서 적어도 하나의 화합물은 과초산, 과산화물, 과황산염, 하이드록실아민, 또는 그 혼합물 중 적어도 2개를 포함할 수 있고, 조성물에서의 총량은 약 0.01중량% 에서 30중량%까지이며, 상기 활성화제는 세륨, 철, 구리, 또는 그 혼합물을 포함하고, 상기 유체는 여러 산화상태를 갖는 100ppm 미만의 용해된 금속을 함유한다.

처음 3개의 주 실시예 각각에서 적어도 하나의 화합물은 오존(ozone)을 포함한다. 처음 3개의 주 실시예 각각에서 적어도 하나의 화합물은 하이드록실아민, 하이드록실 유도체, 그 염, 또는 그 조합을 포함하고 조성물에서 양은 약 0.01중량% 에서 30중량%까지이다.

처음 3개의 주 실시예 각각에서 적어도 하나의 화합물은 금속염, 금속 착체, 및 그 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 산화제를 포함할 수 있다.

처음 3개의 주 실시예 각각에서 표면과 상기 표면과 결합되는 적어도 하나의 활성화제를 갖는 복수의 입자들은 금속산화물 연마제를 포함할 수 있다. 금속산화물은 또 다른 실시예에서는 알루미늄, 실리카, 세리아, 또는 그 혼합물을 포함하며, 상기 표면과 결합되는 활성화제(들)는 조성물에서 총량이 약 10중량 ppm 에서 1,000중량 ppm 범위에 이른다.

처음 3개의 주 실시예 각각에서 표면과 상기 표면과 결합되는 적어도 하나의 활성화제를 갖는 복수의 입자들은 평균입자크기가 약 0.001 에서 약 1 마이크론이고, 입자크기분포를 갖는 실질적으로 구형의 세라믹 입자들을 포함할 수 있으며, 그 결과 세라믹 입자의 적어도 약 95중량%는 중량평균 입자크기의 약 30% 내의 입자크기를 가지고, 상기 세라믹 입자는 징크 옥사이드(zinc oxide), 비스무스(bismuth) 옥사이드, 세륨(cerium) 옥사이드, 게르마늄(germanium) 옥사이드, 실리카, 알루미늄 옥사이드로 구성되는 적어도 하나의 금속 산화물과; 금속 설파이드, 금속 티타네이트(titanate), 금속 탄탈레이트(tantalate), 금속 지르코네이트(zirconate), 금속 실리케이트(silicate), 금속 게르마늄 옥사이드, 금속 니오베이트(niobate), 금속 보라이드(boride), 금속 니트라이드(nitride), 금속 셀레나이드(selenide), 및 그 혼합물 또는 그 조합물을 포함할 수 있다.

처음 3개의 주 실시예 각각에서 표면과 상기 표면과 결합되는 적어도 하나의 활성화제를 갖는 복수의 입자들은 알루미늄을 포함할 수 있고, 선택적으로, 상기 입자들은 약 5 내지 430m<sup>2</sup>/g의 BET 표면적을 가지며, 중량평균 입자크기는 약 0.4 마이크론 미만이고, 추가적으로 또는 대안으로, 입자들은 약 0.001 에서 약 0.2마이크론의 평균입자크기를 갖는다.

처음 3개의 주 실시예 각각에서 표면과 상기 표면과 결합되는 적어도 하나의 활성화제를 갖는 복수의 입자들은 실리카를 포함할 수 있고, 선택적으로, 상기 입자들은 약 5 내지 1000m<sup>2</sup>/g의 BET 표면적, 약 1마이크론 미만의 평균입자크기, 및 입자크기분포를 가지며, 그 결과 실리카 입자의 적어도 약 95중량%가 중량평균 입자크기의 약 30%내에 있는 입자크기를 가지고, 추가적으로 또는 대안으로, 입자들은 약 0.002 에서 약 0.6마이크론의 평균입자크기를 갖는다. 처음 3개의 주 실시예 각각에서 표면과 상기 표면과 결합되는 적어도 하나의 활성화제를 갖는 복수의 입자들은 훈증된 실리카 응집체(fumed silica aggregates)를 포함할 수 있다.

처음 3개의 주 실시예 각각에서 표면과 상기 표면과 결합되는 적어도 하나의 활성화제를 갖는 복수의 입자들은 세리아(ceria)를 포함할 수 있거나, 게르마니아(germania), 스피넬(spinel), 티타니아(titania), 텅스텐 산화물, 텅스텐 질화물, 지르코니아(zirconia), 바나듐(vanadium) 산화물, 또는 그 조합을 포함할 수 있다.

마지막으로, 처음 3개의 주 실시예 각각에서 표면과 상기 표면과 결합되는 적어도 하나의 활성화제를 갖는 복수의 입자들은 금속 산화물을 더 포함하는 합성입자가 어느 하나에 있는 폴리머 입자들을 포함할 수 있다.

처음 3개의 주 실시예의 조성물은 표면과 상기 표면과 결합되는 적어도 하나의 활성화제를 갖는 복수의 입자들과는 다른 적어도 하나의 제 2 입자를 더 포함할 수 있다. 이러한 제 2 입자는 제 1 입자와 동일하거나 다를 수 있고, 동일하면, 상기 제 2 입자는 표면과 결합되는 어떠한 활성화제도 가지지 않는다. 추가적으로 또는 대안으로, 처음 3개의 주 실시예 중 적어도 하나의 화합물은 제 1 산화제를 포함할 수 있고, 상기 조성물들은 선택적으로 제 2 산화제를 더 포함할 수 있다.

처음 3개의 주 실시예의 조성물은 상기 조성물을 안정시키기 위한 충분한 양의 적어도 하나의 안정제를 더 포함할 수 있다. 추가적으로 또는 대안으로, 처음 3개의 주 실시예의 조성물은 양이 10ppm 내지 5000ppm인 적어도 하나의 프로모터를 더 포함할 수 있다. 추가적으로 또는 대안으로, 처음 3개의 주 실시예의 조성물은 양이 적어도 하나의 킬레이터(chelator)를 더 포함할 수 있다. 추가적으로 또는 대안으로, 처음 3개의 주 실시예의 조성물은 적어도 하나의 가용성 활성화제, 예를 들어, 요오드를 더 포함할 수 있다. 추가적으로 또는 대안으로, 처음 3개의 주 실시예의 조성물은 적어도 하나의 방식제(anticorrosion agent), 적어도 하나의 분산제(dispersability agent), 또는 모두를 더 포함할 수 있다. 추가적으로 또는 대안으로, 처음 3개의 주 실시예의 조성물은 pH 조절제를 더 포함할 수 있고, 상기 유체의 pH는 약 2 내지 약 8, 예를 들어 약 3 내지 약 7이며, 일반적으로는 약 3.5 내지 약 4.5이다. 추가적으로 또는 대안으로, 처음 3개의 주 실시예의 조성물은 적어도 하나의 화합물과는 다른 적어도 하나의 연마강화제, 예를 들어, 글리콜(glycol), 글리쥘(glycine), 글리쥘 유도체, 또는 그 혼합물을 더 포함할 수 있다.

처음 3개의 주 실시예들의 표면과 상기 표면과 결합되는 적어도 하나의 활성화제를 갖는 복수의 입자들은 실리카, 알루미늄, 세리아, 또는 그 혼합물 또는 조합을 포함하는 금속 산화물 입자를 포함할 수 있고, 상기 금속 산화물 입자는 입자크기 분포를 가지므로, 그 결과 1 시그마 편차(one-sigma deviation)는 평균입자크기의 단지 약 20%이며, 활성화제는 구리 산화물, 철 산화물 또는 그 혼합물을 포함한다.

처음 3개의 주 실시예들의 표면과 상기 표면과 결합되는 적어도 하나의 활성화제를 갖는 복수의 입자들은 금속 산화물, 폴리머, 또는 모두를 포함할 수 있고, 상기 표면과 결합되는 활성화제는 용해성 세륨염, 용해성 구리염, 용해성 철염, 용해성 망간염, 용해성 코발트염, 용해성 니켈염, 및 그 혼합물을 포함한다.

처음 3개의 주 실시예들의 표면과 상기 표면과 결합되는 적어도 하나의 활성화제를 갖는 복수의 입자들은 철, 구리, 망간, 코발트, 세륨 및 니켈로부터 선택되는 금속으로 도포된 금속 산화물을 포함할 수 있다.

처음 3개의 주 실시예들의 표면과 상기 표면과 결합되는 적어도 하나의 활성화제를 갖는 복수의 입자들은 약 5에서 약 80%의 외부표면상에, 또는 추가적으로 또는 대안으로 표면 및 상기 표면과 결합되는 적어도 하나의 활성화제를 갖는 복수의 입자들의 약 25 내지 50% 외부표면상에 결합되는 활성화제를 포함할 수 있다.

처음 3개의 주 실시예들의 표면과 상기 표면과 결합되는 적어도 하나의 활성화제를 갖는 복수의 입자들은 약 0.01중량%에서 약 3중량%의 복수의 입자들에서 상기 복수의 입자들의 표면에 결합되는 활성화제를 포함할 수 있다.

이점적으로, 대부분의 모든 실시예에서 그리고 특히 처음 3개의 주 실시예의 조성물에서, 상기 조성물은 여러 산화상태를 갖는 약 10ppm 미만, 예를 들어 약 2ppm 미만의 용해된 금속이온을 포함할 수 있다.

처음 3개의 주 실시예들의 표면과 상기 표면과 결합되는 적어도 하나의 활성화제를 갖는 복수의 입자들은 실리카, 알루미늄, 세리아, 또는 그 혼합물을 포함할 수 있고, 상기 입자들의 표면에 결합되는 활성화제는 철을 포함할 수 있으며, 활성화제 철의 양은 복수 입자의 약 0.01 중량%에서 약 3중량%까지이다. 심지어 이 실시예에서, 이점적으로 유체는 약 10ppm 미만의 용해된 철을 포함한다.

처음 3개의 주 실시예들의 표면과 상기 표면과 결합되는 적어도 하나의 활성화제를 갖는 복수의 입자들은 실리카, 알루미늄, 세리아, 또는 그 혼합물을 포함할 수 있고, 상기 입자들의 표면에 결합되는 활성화제는 철을 포함할 수 있으며, 활성화제 철의 양은 복수 입자의 약 0.01 중량%에서 약 3중량%까지이다.



제 4 주 실시예에서, 본 발명은 자유 라디칼을 생산하는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 유체, 및 상기 유체에 소정의 자유 라디칼 작용을 위한 충분한 양의 활성화제를 포함하는 반도체 또는 메모리 디스크 기관의 화학적 기계적 연마를 위한 조성물을 포함하고, 상기 적어도 하나의 화합물과 접촉될 때 상기 활성화제는 자유 라디칼을 생산하며, 상기 활성화제는 프로모터가 아니며, 그 결과, 반도체 또는 메모리 디스크 기관이 손상되지 않아 기관이 또 다른 제작단계를 거칠 수 있게 된다. 활성화제는 자유 라디칼을 생산하는 화합물이 과산화수소와 같은 과화합물인 경우 요오드를 포함할 수 있다. 활성화제는 양이 약 10ppm 내지 약 1000ppm인 세륨을 포함할 수 있다. 활성화제는 금속 글리썬 착체를 포함할 수 있으며, 상기 금속은 세륨, 철, 망간, 코발트 또는 그 혼합물로 구성된다. 마지막으로, 활성화제는 자유 라디칼을 생산하는 적어도 하나의 화합물은 특히 광화학 방사선 파장에 노출될 때 자유 라디칼을 형성하기 쉬운 알콜 및/또는 케톤(ketone)을 포함한다.

제 5 주 실시예에서, 본 발명은 금속을 포함하는 적어도 하나의 피가공물(feature)을 갖는 기관 표면을 연마하는 방법을 포함하며, 상기 방법은 본 발명의 처음 3개의 주 실시예 중 어느 하나의 조성물을 제공하는 단계; 및 상기 조성물과 상기 피가공물을 접촉시킴으로써 상기 피가공물을 화학적 기계적으로 연마하는 단계를 포함하고, 상기 연마공정은 금속 피가공물을 연마하지만 어떠한 결함 또는 불균일도를 만들지 않으므로 기관은 더 제작될 필요가 없이 완성된 동작가능한 제품이 된다. 선택적으로, 유체와 접촉하는 표면과 상기 표면과 결합되는 적어도 하나의 활성화제를 갖는 복수의 연마입자는 조성물에서 양이 약 0.01중량%에서 약 20중량%까지의 연마제를 포함할 수 있고, 자유 라디칼을 생산하는 적어도 하나의 화합물은 조성물에서 양이 약 0.01중량% 내지 약 30중량% 사이에 있는 자유 라디칼을 생산하는 적어도 하나의 산화제를 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 기관은 반도체이고, 금속 피가공물은 알루미늄, 구리, 티타늄, 텅스텐, 탄탈륨, 임의의 그 합금, 임의의 그 금속 질화물, 임의의 그 금속 실리콘, 및 임의의 그 조합을 포함한다. 반도체에서, 피가공물이 탄탈륨, 탄탈륨 니트라이드, 티타늄, 티타늄 니트라이드, 티타늄 텅스텐, 텅스텐, 및 그 임의의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 재료에 인접해 있는 것은 드물며, 금속 피가공물 재료는 상기 피가공물에 인접한 재료와는 다르다. 이점적으로, 상기 방법은 약 0에서 약 12%의 웨이퍼내 불균일도를 갖는 화학적 기계적으로 연마된 기관면을 제공하는데 충분하며, 추가적으로 또는 대안으로, 화학적 기계적 연마동안 만들어진 임의의 마이크로 스크래치는 깊이가 약 20옹스트롬 미만이다.

기관은 대안으로는 메모리 장치일 수 있고, 상기 금속 피가공물은 알루미늄, 구리, 티타늄, 텅스텐, 탄탈륨, 니켈, 니켈-철, 또는 그 임의의 합금, 센더스트(sendust), CZT 및 그 임의의 조합을 포함한다. 또한, 이점적으로 상기 방법은 화학적 기계적 연마동안 만들어진 임의의 마이크로 스크래치는 깊이가 약 20옹스트롬 미만인 화학적 기계적으로 연마된 메모리 장치 기관면을 제공하는데 충분하다.

기관은 대안으로는 실리콘 기관, 갈륨 아사나이드(GaAs) 기관, 박막 트랜지스터-액정표시장치 유리기관, 또는 MEMS (Micro Electro Mechanical System) 구조일 수 있고, 상기 모델은 화학적 기계적 연마동안 만들어진 임의의 마이크로 스크래치는 깊이가 약 20옹스트롬 미만인 화학적 기계적으로 연마된 메모리 장치 기관면을 제공하는데 충분하다.

상기 조성물 및 방법의 핵심은 결합되는 활성화제를 갖는 입자들이다. 이점적으로, 입자들은 연마동안 파괴되지 않기 때문에, 이점적으로 본 발명의 조성물 중 어느 하나에서 입자들 중 적어도 일부가 연마후에 사용된 조성물로부터 재생되고 또 다른 기관면을 연마하는데 재생된다. 복수의 입자들은 여과, 원심분리, 또는 그 조합에 의해 재생될 수 있다.

마지막으로, 이점적으로, 연마는 상기 피가공물 또는 조성물을 연마패드와 이동가능하게 접촉시키는 단계를 포함하고, 상기 연마패드는 표면을 가지고 선택적으로 상기 연마패드면과 결합되는 활성화제를 포함하며, 상기 활성화제는 본 발명의 처음 3개의 실시예에 있는 활성화제 중 어느 하나이다.

여러가지 조성물 및 실시예들이 하기에 더 상세히 설명된다.

본 발명은 선택된 산화제 또는 다른 화합물이 더 효과적으로 되게하는 방법에 관한 것이다. 본 시스템은 기관을 연마하는데 적용되고, 본 발명은 기관을 연마하는 방법을 포함한다. 본 시스템은 자유 라디칼 생성 화합물, 주로 산화제를 함유하는 유체를 포함한다. 본 시스템은 금속함유 활성화제가 유익하게 고체와 결합되면, 그리고 비금속 함유 활성화제가 유익하게 고체와 결합되면, 유체에 포함될 수 있는 활성화제를 포함한다. 시스템, 즉, 패드, 입자 및/또는 적절한 유체는 자유 라디칼 생성 화합물(들)과는 다른 산화제; 다른 미립자 및/또는 연마제; 자유 라디칼 소광제(Quencher); 안정제 또는 프로모터; 가용성 활성화제(바람직하게는 비금속 함유 활성화제); 킬레이터(chelators); 박막 형성제와 같은 방식제(anticorrosion agents); 계면활성화제(surfactants)와 같은 분산제(dispersability agents); 산 또는 염기와 같은 pH 조절제(adjustors); 점성도 제어제; 및 살생물제(biocides)를 포함하나 이에 제한되지 않는 다른 성분들을 포함할 수 있다.

기관



본 발명은 기판의 CMP에 유용하다. 기판은 산화 CMP에 의해 향상될 수 있는 금속, 크리스탈, 반도체, 부도체, 세라믹, 유리, 또는 다른 재료일 수 있다. 본 발명은 매우 강한 산화제 또는 반응제(reactors)가 사용되는 곳에 사용될 수 있으며, 듀얼다마신(dual damascene) 기판, 실리사이드(silicides) 등의 CMP에 사용될 수 있다.

본 발명은 반도체 기판에 대하여 설명될 것이지만, 본 명세서에서 시스템은 다른 기판의 화학적 기계적 연마에 또한 유용하다. 기판은, 예를 들어, 하드 디스크, 플로피 디스크, 자기헤드와 같은 메모리 저장장치 및/또는 비디스크 형상의 포맷 메모리 장치일 수 있다. 높은 제거속도(removal rate), 낮은 결함의 표면 마감, 선택도(selectivity) 및 청결도(cleanability)를 포함하는 이들 메모리 저장장치의 연마 요건은 반도체 공정과 동일하지만, 예를 들어, 니켈, 니켈-철 합금, 샌더스트(Sandust), 및 CZT를 포함하여 반도체 공정에서는 통상적으로 포함되지 않는 메모리 장치 평탄화에 포함되는 일부 기판들도 있다. 장치상의 연마는 소정의 재료를 제거해야만 하지만 결함 또는 불균일도를 만들지 않으므로 기판은 더 제작될 필요가 없이 완성된 동작가능한 제품이 된다.

본 명세서에서 기술된 시스템들은 이들의 CMP 뿐만 아니라 예를 들어 반도체용의 작은 스케일상의 연마 및 또한 실질적으로 임의의 금속장치를 포함하는 훨씬 더 큰 스케일상의 연마 모두를 포함한다. 본 명세서에서 시스템은 특히 근접한 공차가 요구되는 기판, 예를 들어, 망원경, 렌즈, 현미경 부품등을 포함하는 미세한 기계가공부품의 화학적 기계적 연마에 유용하다. 또한, 본 발명은, 특히, 강한 산화제 및 연마제가 재료 또는 잔여물을 제거하는 것이 필요하나 환경오염이 염려되는, 여러가지 매크로스코픽(macroscopic) 구조의 클리닝(cleaning), 예를 들어 구조물 금속 등의 클리닝에 유용하다.

CMP는 산화물 및/또는 금속층들과 같은 여러가지 표면 피가공물을 갖는 웨이퍼를 연마하기 위한 다양한 반도체 공정에 사용된다. 예로써, 종종 반도체 웨이퍼의 표면은 도체와 절연체 구조물 사이에 있을 수 있는 노출된 절연 구조물, 노출된 도체 구조물, 노출된 배리어 구조물을 가지며, 종종 기설정된 레벨에서 재료 제거를 정지시키도록 설계된 "억제장치(stop)" 구조물을 갖는다. 본 발명의 조성물 또는 슬러리는 실리콘 기판, 갈륨 아스나이드(GaAs) 기판, 박막 트랜지스터-액정표시장치("TFT-LCD") 유리기판, 또는 집적회로, 박막, 반도체, MEMS(Micro Electro Mechanical Systems) 구조, 메모리 저장장치 등과 결합되는 임의의 다른 기판과 같은 기판상에 적어도 하나의 구조물 또는 층을 연마하는데 사용될 수 있다. 예로써, 본 발명의 조성물은 알루미늄, 구리, 구리-알루미늄 합금, 탄탈륨, 티타늄, 텅스텐, 또는 탄탈륨 니트라이드, 티타늄 니트라이드, 또는 그 다른 조합과 같은 탄탈륨함유 합금, 티타늄함유 합금, 또는 텅스텐함유 합금으로 된 하나 이상의 층을 갖는 기판의 CMP에 사용될 수 있다.

도체 구조물은 일반적으로 금속, 및/또는 텅스텐-티타늄 및 알루미늄-구리와 같은 금속 합금, 및/또는 AlSi와 같은 금속 화합물 또는 TiN과 같은 금속 질화물로 된 하나 이상의 층이다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 달리 진술하지 않은 경우에, 기판에 대하여 언급할 때, 용어 "금속"은 단독으로 또는 조합으로 금속, 금속의 합금, 및 또한 금속 화합물을 포함한다. 일반적으로 사용되는 금속은 알루미늄, 구리, 티타늄, 탄탈륨, 텅스텐, 금, 은, 백금, 루테늄(ruthenium), 뿐만 아니라 그 합금 및/또는 그 질화물과 같은 금속 화합물을 포함한다.

배리어 구조는 도체 구조물과는 다른 조성물의 금속일 수 있으나, 다른 조합보다 더 유용한 소정의 조합을 당업자는 알고 있다.

일반적인 부도체 구조는 실리카, 알루미나, 유기 실리카, 폴리실리콘, 갈륨 아스나이드, 및 기술분야에 공지된 다른 유전체들과 같은 유전체들을 포함한다. 스피ن 글래스(spun glass), 폴리실리콘, 유기 글래스(organic glass) 및 다른 실시예들도 또한 포함된다.

억제장치 구조물은 일반적으로 상기 구조물 중 어느 하나이지만, 소정의 조합이 다른 조합보다 특정 화학에 더 유용함을 당업자는 알고 있다.

본 발명의 한가지 목적은 유체와 호환가능한 것으로 알려진 더 강한 산화제 중 어느 하나의 형성을 촉진시키는 것이기 때문에, 본 발명은 실질적으로 몇몇 "귀"금속을 포함한 모든 금속에 유용하다.

#### 산화제를 포함하는 유체

본 발명의 CMP 시스템은 재료의 화학적 에칭용의 산화제를 포함하는 유체를 필요로 한다. CMP 조성물의 산화제는 기판에 접촉하고, 상기 기판면상에 표적이 되는 재료의 화학적 제거를 보조하는 유체 조성물 내에 있다. 따라서, 산화제 성분은 조성물의 재료 제거속도를 강화시키거나 증가시킨다고 생각된다. 바람직하기로, 조성물에서 산화제의 양은, 비용과 같은

처리문제, 환경문제, 또는 유사하거나 관련된 문제를 최소화하기 위해 가능한 한 양을 낮게 하면서, 화학적 제거공정을 보조할 정도면 족하다. 표 1에 제공된 여러가지 산화제의 양은 모두 유효하고 적합하나, 가장 바람직한 산화제의 양은 조성물에 대해 약 0.01중량%에서 6중량%, 예를 들어, 산화제의 약 0.1 중량% 내지 약 3중량%이다.

이점적으로, 본 발명의 일실시예에서, 산화제는 적어도 하나의 활성화제에 노출될 때, 적어도 선택된 구조물상에 증가된 에칭속도를 제공하는 자유 라디칼을 생산하는 성분이다. 이하에 설명되는 자유 라디칼은 대부분의 금속을 산화시키고, 표면을 다른 산화제로부터 산화에 더 민감하게 한다. 그러나, 산화제는 이하에서 언급되는 "자유 라디칼을 생산하는 화합물"과 별개로 열거되는데, 왜냐하면 몇몇 산화제들은 활성화제에 노출될 때 자유 라디칼을 용이하게 형성하지 못하고, 몇몇 실시예에서는, 기관상에 발견될 수 있는 여러가지 금속의 조합시에 일치되는 에칭속도 또는 우선되는 에칭속도를 제공하는 하나 이상의 산화제를 갖는 것이 유리하기 때문이다.

기술분야에 공지된 바와 같이, 일부 산화제들은 다른 성분들보다 소정의 성분들에 더 우수하게 적합하다. 본 발명의 몇몇 실시예에서, 다른 금속과는 대조적으로 한 금속에 대한 CMP 시스템의 선택도는, 해당기술분야에 공지된 바와 같이 최대화된다. 그러나, 본 발명의 소정의 실시예에서, 산화제의 조합은 실질적으로 유사한 CMP 속도(단순한 에칭속도와 대조적으로)를 도체 및 배리어 조합에 제공하도록 선택되므로, 그 결과 많은 경우, 허용가능한 평탄도가 단일의 CMP 제제에 의해 달성된다.

산화제는 일실시예에서는 무기 또는 유기 과화합물이다. 과화합물은 일반적으로 과염소산과 같은 가장 큰 산화상태에 있는 원소를 함유하는 화합물, 또는 과초산(peracetic acid) 및 과크롬산(perchromic acid)과 같은 적어도 하나의 퍼옥시기(peroxy group)(--O--O--)을 함유하는 화합물로서 정의된다.

적어도 하나의 퍼옥시기를 함유하는 적절한 과화합물들로는 과초산 또는 그 염, 과탄산염(percarbonate), 및 벤조일(benzoyl) 과산화물, 요소 과산화수소, 및/또는 디-t-부틸(di-t-butyl) 과산화물과 같은 유기 과산화물을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

적어도 하나의 퍼옥시기를 함유하는 적절한 과화합물들로는 과산화물을 포함한다. 본 명세서에서 상술한 바와 같이, 용어 "과산화물"은 R-O-O-R'을 포함하고, 상기 R 및 R'은 각각 별개로 H, C<sub>1</sub>에서 C<sub>6</sub> 직선 또는 측쇄 알킬(alkyl), 알카놀(alkanol), 카르복실산(carboxylic acid), 케톤(ketone)(예를 들면) 또는 아민(amine)이며, 그리고 상기 각각은 별개로 자체적으로 OH 또는 C1-C5 알킬과 대치될 수 있는 하나 이상의 벤질기(benzyl group)(예를 들어, 벤조일(benzoyl) 과산화물), 및 그 염과 첨가생성물로 대치될 수 있다. 따라서, 이 용어는 과산화수소, 하이드로하이드로젠 과산화물, 과산화 포름산(peroxyformic acid), 과초산, 프로테인퍼옥소산(propaneperoxoic acid), 대치되거나 대치될 수 없는 부탄퍼옥소산(butaneperoxoic acid), 하이드로퍼옥시-아세트알데하이드(hydroperoxy-acetaldehyde)와 같은 공통적인 예를 포함한다. 또한 과산화물의 공통적인 착체, 예를 들어, 요소 과산화물(urea peroxide)도 이 용어에 포함된다.

적어도 하나의 퍼옥시기를 함유하는 적절한 과화합물로는 과황산염을 포함한다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "퍼셀레이트"는 모노과황산염, 디과황산염, 및 그 산 과 염 및 그 첨가 생성물을 포함한다. 예를 들어, 퍼옥시디설페이트(peroxydisulfates), 예를 들어, 포타슘 퍼옥시모노설페이트(potassium peroxymonosulfates)와 같은 염을 포함하나, 바람직하게는, 암모늄 퍼옥시모노설페이트와 같은 비금속 염을 포함하는 퍼옥시모노설퍼릭 에이스드(peroxymonosulfuric acid) 및 퍼옥시모노설페이트(peroxymonosulfates), 카로산(Caro's acid)이 포함된다.

적어도 하나의 퍼옥시기를 함유하는 적절한 과화합물은 상기 정의된 바와 같이 퍼옥시디포스페이트(peroxydiphosphates)를 포함하는 퍼포스페이트(perphosphates)를 포함한다.

또한, 오존도 단독으로 또는 하나 이상의 다른 적절한 산화제와 조합하는 적절한 산화제이다.

퍼옥시기를 포함하지 않는 적절한 과화합물은, 과요오드산 및/또는 임의의 과요오드염(이하 "과요오드산염(periodates)"라 함), 과염소산 및/또는 임의의 과염소염(이하 "과염소산염(perchlorates)"라 함), 과브롬산 및/또는 임의의 과브롬염(이하 "과브롬산염(perbromates)"), 그리고 과붕산 및/또는 임의의 과붕소염(이하 "과붕산염(perborates)")을 포함하나 이에 국한되지 않는다.

다른 산화제들도 또한 본 발명의 조성물의 적절한 성분들이다. 요오드산염(idodates)은 산화제로서 유용하고 양은 약 0.01%에서 약 30%의 범위에 이를 수 있다.

유기 및/또는 무기 하이드록실아민(hydroxylamine) 화합물 또는 염도 또한 유용한 산화제이고 양은 약 0.01% 에서 약 30%의 범위에 이를 수 있으나, 바람직하기로는 양이 0.5% 에서 약 15%의 범위이다. 그 염 및 그 첨가생성물을 포함하는 하이드록실아민 화합물은 저농도의 연마 강화제로서 사용될 수 있다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "하이드록실아민 화합물"은 일반적인 공식  $X, Y > N-O-Z$ 를 만족한다. 즉, X와 Y는 각각 질소에 결합되고 Z는 산소에 결합되며, 모이어티(moieties) X, Y 및 Z는 별개로 수소, 하이드록실기, 대체되는 C1-C6 직선, 측쇄 또는 사이클로 알킬(cyclo alkyl)기, 알케닐(alkenyl)기, 또는 알키닐(alkynyl)기, 대체되는 아실기(acyl group), 직선 또는 측선 알콕시기(alkoxy group), 아마이드기(amidyl group), 카복실기, 알콕시알킬기(alkoxyalkyl group), 알킬아미노기(alkylamino group), 알킬술포닐기(alkylsulfonyl group), 또는 술포산기, 또는 그 염 또는 그 유도체이며, 또는 X와 Y는 함께 연결된 질소함유의 헤테로사이클릭(heterocyclic) C4-C7 고리를 형성한다. 본 발명에 따른 하이드록실아민 화합물의 예로는 하이드록실아민, N-메틸-하이드록실아민, N,N-디메틸-하이드록실아민, N-에틸-하이드록실아민, N,N-디에틸-하이드록실아민, 메톡실아민(methoxylamine), 에톡실아민(ethoxylamine), N-메틸-메톡실아민 등을 포함하나 이에 국한되지 않는다. 상기 정의된 바와 같이, 하이드록실아민 화합물은 염, 예를 들어, 설페이트 염, 니트레이트 염, 포메이트(formate) 염 등으로 이용될 수 있음(그리고 본 발명에 따른 조성물에 포함될 수 있음)을 알아야 하며, 용어는 하이드록실아민 화합물과 그 유도체의 형태를 포함한다. 따라서, 용어는 하이드록실아민, 하이드록실아민의 설페이트 또는 니트레이트 염, 또는 그 조합을 포함한다.

이들 산화제들 어느 하나는 양이 약 0.01% 에서 약 30%, 예를 들어 약 0.01% 에서 약 10%의 범위에 이를 수 있으나, 바람직하기로는 양이 0.5% 에서 약 15%의 범위이다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 중량%는 유체 또는 슬러리의 중량%로서 주어진다. 이들 산화제들은 바람직하기로는 약 0.5% 에서 약 15%의 범위에 있다.

산화제는, 화합물이 기관을 산화시키기 위한 충분한 산화전위를 가진다면, 여러 산화상태를 갖는 금속의 염, 여러 산화상태를 갖는 금속의 착제 또는 배위화합물(coordination compound), 또는 그 염의 조합일 수 있다. 선택된 기관에 대해 유용한 산화제인 금속함유 산화제 염은 양이 약 0.001% 에서 약 12%, 예를 들어, 양이 약 0.1% 에서 약 4%의 범위에 있을 수 있다. 일 실시예는, 자유 라디칼을 생산하는 과함유 산화제 이외에, 약 0.001% 내지 약 0.5%, 예를 들어, 양이 약 0.005% 에서 약 0.05%의 가용성 세륨염을 갖는다. 또 다른 실시예는, 자유 라디칼을 생산하는 과함유 산화제 이외에, 하기에 논의되는 약 0.001% 내지 약 0.5%, 예를 들어, 양이 약 0.005% 에서 약 0.05%의 가용성 철 또는 다른 프로모터 염을 갖는다.

일반적으로, 금속함유 산화제는 거의 바람직하지 못하다. 예로는 과망간산염(permanganate), 과크롬산염(perchromate), 철염, 알루미늄염, 세륨염 등을 포함한다. 용액에서 과산화수소와 같은 또 다른 통상적인 산화제와 혼합될 때, 대부분의 금속함유 산화제, 예를 들어 질화제2철(ferric nitrate)은 과산화수소와 반응하며, 혼합물의 산화능력이 시간에 따라 급격히 감소됨에 따라 안전성 문제와 또한 반복성(repeatability)을 야기한다. 제한된 시스템과 펌프에서의 산소증강은 위험한 상황을 초래할 수 있기 때문에 이러한 사건은 매우 바람직하지 않다.

용액에 과도한 금속함유 산화제도 또한 자유 라디칼을 억제시킬 수 있다. 예를 들어, 하이드록실 라디칼과 2가의 철(ferrous iron)의 반응은  $\cdot OH + Fe^{2+} \rightarrow FeOH^{2+}$  이다.

금속함유 산화제가 갖는 또 다른 문제는 상기 산화제가 기관상의 금속오염을 남길 수 있다는 것이다. 이러한 금속오염은 다른 문제들과 함께 단락 및 원하지 않는 도전성질을 초래할 수 있다. 기관의 적어도 일부분에 또는 일부분 상에 도금되거나 흡수되는 경향을 갖는 이러한 소정의 금속들은 다른 금속들보다 더 많이 손상된다. 많은 금속 화합물들이 갖는 또 다른 문제는 상기 화합물들이 산화제와 반응하고 산화제의 감화를 야기한다는 것이다.

## 삭제

더 바람직하기로, 산화제는 과화합물 또는 과황산염, 과초산, 과산화물, 특히 요소 과산화수소 및/또는 과산화수소, 퍼옥시디포스페이트와 같은 반응성 퍼옥시 기능기(functional group)를 함유한 화합물 뿐만 아니라 그 전의 염의 산, 염 또는 첨가생성물, 및 그 전의 염의 조합이다.

일 실시예에서, 본 발명에 따른 슬러리에 사용하기 위한 가장 바람직한 산화제는 과산화수소, 암모늄 과황산염, 및/또는 포타슘 과황산염이다.

또 다른 실시예에서, 특히 바람직한 산화제는 과산화수소, 요소 과산화수소, 암모늄 과황산염과 같은 과황산염, 또는 그 혼합물이다. 요소 과산화수소는 34.5중량%의 과산화수소와 65.5중량%의 요소로 되며, 더 큰 중량의 "요소 과산화수소"는 과산화물 성분으로서 표현되는 소정의 산화제 로딩(loading)을 달성하기 위해 CMP 슬러리에 포함되어야만 한다.

#### 산화제계열의 자유 라디칼 생성 화합물

본 발명은 적어도 하나의 활성화제에 노출될 때 적어도 선택된 구조물의 기관상에서 증가된 에칭속도를 제공할 수 있는 자유 라디칼을 생산하는 자유 라디칼 생성 화합물을 필요로 한다. 자유 라디칼은 또 다른 분자 또는 원자상에 자유전자와 공유결합되는 자유전자를 포함하는 화학 성분(chemical component)이다. 자유 라디칼은 또한 일반적으로 하나 이상의 쌍을 이루지 못한 전자들을 갖는 분자 부분으로 설명된다. 자유 라디칼은 주로 순간적이며 또한 매우 반응적이다. 이들의 순간적인 존재에도 불구하고, 자유 라디칼은 많은 화학반응을 개시할 수 있다.

자유 라디칼 생성 화합물과 형성된 자유 라디칼은 CMP 동안 기관에 접촉하는 유체, 주로 용액속에 있다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 자유 라디칼 생성 화합물은, 적어도 하나의 활성화제에 노출될 때, 자유 라디칼을 생산할 수 있는 화합물을 의미한다. 자유 라디칼은 쉽게 측정될 수 없다. 자유 라디칼의 존재는 시스템이 기관의 구조물인 금속, 예를 들어 텅스텐 상에서 현저히 증가된 에칭속도를 제공할 수 있는 경우에 유추될 수 있다. 현저한 양에 의해, CMP 공정동안 에칭속도는, 다른 조건들은 동일하고, 활성화제가 없을 때와 비교하면 활성화제가 있고 기관을 함유하는 유체와 접촉고 있을 때 적어도 10%, 바람직하게는 적어도 약 20%, 더 바람직하게는 적어도 30%를 증가됨을 나타낸다.

본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "자유 라디칼"은 전이금속의 이온을 포함하지 않는다.

바람직한 실시예에서 자유 라디칼은 반응성 산소 라디칼이다. 산소를 포함하는 임의의 자유 라디칼은 반응성 산소 라디칼이라고 할 수 있다. 산소함유 자유 라디칼은 일반적으로 최외각 껍질에서 2개의 쌍을 이루지 못한 전자를 함유한 것으로 설명된다. 자유 라디칼은 쌍을 이루지 못한 전자들을 쌍으로 만들기 위해 주위 화합물 또는 분자로부터 전자를 빼앗으면, 새로운 자유 라디칼이 종종 그 위치에 형성된다. 그런 후 차례로 새롭게 형성된 자유 라디칼은 전자를 빼앗음으로 인해 기저상태에 복귀하려고 한다. 따라서, 자유 라디칼이 전파되는 용액은 자유 라디칼이 자체적으로 늘어날 수 있을 때 자유 라디칼 소광제(quencher) 또는 반응물(reactants)을 가지지 못하면, 연쇄반응이 계속되고 수천의 사건들이 길게 될 수 있다.

산소함유 하이드록실 라디칼은 공지된 가장 반응성이 뛰어난 화학종류들 중 하나이며, 반응성에 있어서는 원소 플루오르 다음이다. 이는 바람직한 자유 라디칼이다. 산소 싱글렛(singlet)은 또 다른 바람직한 자유 라디칼이다. 산소함유 하이드록실 라디칼과 산소 싱글렛은, 예를 들어, 과산화수소보다 훨씬 강한 반응물들이지만, 모두는 과산화수소로부터 형성될 수 있다. 염소와 비교하면, 여러가지 옥시던트(oxidants)의 상대적인 산화전위는 하기와 같다:

플루오르	2.23
하이드록실 라디칼	2.06(자유 라디칼)
산소원자(싱글렛)	1.78(자유 라디칼)
과산화수소	1.31
요오드	0.54

바람직한 실시예에서 본 시스템은 CMP 공정동안 기관에 접촉하는 유체를 가지며, 이 유체는 자유 라디칼 생성 화합물과 자유 라디칼을 포함한다. 더 바람직하기로, 자유 라디칼 생성 화합물은 산화제이고 자유 라디칼은 반응성 산소 자유 라디칼, 예를 들어 하이드록실 라디칼이다. 대안으로 또는 추가적으로, 본 발명의 시스템의 바람직한 실시예는 CMP 공정동안 기관에 접촉한 유체를 포함하고, 이 유체는 자유 라디칼 생성 화합물, 자유 라디칼, 및 산화제를 포함한다. 이러한 실시예에서, 자유 라디칼 생성 화합물은 유익하게 제 1 산화제이고, 자유 라디칼은 반응성 산소 라디칼, 예를 들어 하이드록실 라디칼이며, 유체는 제 2 산화제를 더 포함한다.

예를 들어, 과산화수소의 펜톤타입 변환에 의해 형성된 자유 라디칼, 특히 하이드록실 라디칼은 금속 기관의 에칭속도를 크게 가속화시키는 것으로 생각된다. 이론에 역매임이 없이, 하이드록실 라디칼은 높은 산화전위로 인해 매우 강력한 것으로 생각된다. 또한, 기관 구조에 대한 산화의 개시는, 예를 들어 유체속의 산화제(들)로 인해 산화에 더 민감해지게 한다고 생각된다.

하이드록실 라디칼 동족의 높은 산화전위가 다른 화합물의 산화전위와 함께아래에 나타나 있다.  $\text{Fe}^{+3}$ 과 하나의 전자를  $\text{Fe}^{+2}$ 로 산출하기 위한 변환은 0.77볼트의 표준환원전위를 갖는다. CMP 슬러리에서 발견되는 화합물들에 대한 대표적인 표준환원전위는 다음과 같다:

하이드록실 라디칼	약 2.8볼트
$\text{S}_2\text{O}_8^{-2} \rightarrow 2\text{SO}_4^{-2}$	2볼트(과황산염)
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.78볼트(과산화수소)
$\text{Ce}^{+4} \rightarrow \text{Ce}^{+3}$	1.44볼트(세륨염)
$\text{O}_3^{-3} + \text{물} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1.24볼트(오존)
$\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{+0}$	0.80볼트
$\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	0.77볼트
$\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}^-$	0.54볼트

따라서 하이드록실 자유 라디칼은 과산화수소 또는 질화제2철(ferric nitride)과 같은 산화제보다 훨씬 강한 산화제이다. 자유 라디칼은 필요시에 형성되고 안전문제를 일으키지 않는다. 유사한 산화전위를 갖는 유일한 성분인 플루오르는 안전 문제로 인해 CMP 슬러리에서는 사용되지 않는다.

일반적으로, 하이드록실 라디칼과 같은 자유 라디칼은 임의의 성분과 반응한다. 다수의 첨가제들이 유체에 있는 경우, 하이드록실 라디칼은 기관상에 유효하게 기능할 수 없는 다른 생성물 및/또는 다른 라디칼을 형성하기 위해 이들 첨가제들과 반응하게 된다. 몇몇 실시예에서, 첨가제의 양은 유체의 중량을 기초로 총 2% 미만, 예를 들어, 총 1%미만이며, 몇몇 실시예에서는 총 0.2%미만이다.

선택된 산화제, 예를 들어, 과산화물, 퍼옥시디포스페이트, 과황산염 및 전술한 조합은 소량의 자유 라디칼을 자연적으로 생성하는 것으로 알려져 있으나(용어 "자연적으로"는 거의 모든 용액에서 발견되는 소량의 활성화제의 결과일 수 있음), 자유 라디칼 생산량은 개시제에 의해 접촉하게 될 때 현저히 증가된다. 오존도 또한 자유 라디칼을 생산하나 자유 라디칼 생산량은 적절한 활성화제에 의해 접촉하게 될 때 현저하게 증가될 수 있다. 각각의 이들 화합물들은, 적어도 하나의 활성화제에 노출될 때, 기관의 적어도 선택된 구조물상에 증가된 에칭속도를 제공할 수 있는 자유 라디칼의 현저하게 증가된 농도를 생산한다. 모든 활성화제들이 모든 화합물과 반응하는 것은 아니다.

일 실시예에서 유체속의 바람직한 자유 라디칼 생성 화합물은 과산화물 화합물, 과황산염 화합물, 퍼옥시디포스페이트 화합물, 또는 그 혼합물을 포함한다. 또 다른 실시예에서 유체속의 바람직한 자유 라디칼 생성 화합물은 과산화물 화합물, 과황산염 화합물, 퍼옥시디포스페이트 화합물, 오존 또는 그 혼합물을 포함한다. 이들 바람직한 자유 라디칼 생성 화합물들도 또한 훌륭한 산화제이며 이들의 경우에 대해 하나의 성분이 산화제로서 그리고 자유 라디칼 생성물로서 반응할 수 있다.

일 실시예에서 바람직한 자유 라디칼 생성 화합물은 과황산염, 예를 들어 암모늄 과황산염이다. 이들 화합물들도 또한 훌륭한 산화제이다. 일 실시예에서 하나 이상이 전체 양에서 약 0.1% 에서 약 25%, 바람직하게는 약 0.5% 에서 약 12%의 범위에 있다.

자유 라디칼 생성 화합물은 하이드록실아민일 수 있다. 이들 화합물들도 또한 훌륭한 산화제이다. 일 실시예에서 하나 이상이 전체 양에서 약 0.1% 에서 약 25%, 바람직하게는 약 0.5% 에서 약 12%의 범위에 있다.

일 실시예에서 바람직한 자유 라디칼 생성 화합물은 퍼옥시디포스페이트, 예를 들어 암모늄 퍼옥시디포스페이트이다. 일 실시예에서 하나 이상이 전체 양에서 약 0.1% 에서 약 25%, 바람직하게는 약 0.5% 에서 약 12%의 범위에 있다.

가장 바람직한 자유 라디칼 생성 화합물은 과산화물 화합물이다. 일 실시예에서 가장 바람직한 자유 라디칼 생성 화합물은 과산화물 화합물, 예를 들어 과산화수소, 요소 과산화물, 하이드로하이드로젠 과산화물 또는 t-부틸(butyl) 과산화물(CAS#110-05-9) 또는 t-부틸 하이드로과산화물(hydroperoxide)(CAS# 75-91-2)와 같은 대체되는 과산화물 또는 그 혼합물이며, 가장 바람직하기로는 과산화수소이다. 또 다른 실시예에서, 하나 이상이 전체 양에서 약 0.1% 에서 약 20%,

바람직하게는 약 0.5% 에서 약 10%의 범위에 있다. 일실시예에서, 과산화수소는 유일한 자유 라디칼 생성 화합물이며 또한 유체에서 유일한 산화제이고, 과산화수소는 양이 약 1% 에서 약 10%, 예를 들어 약 3% 에서 약 7%, 대표적으로는 약 5%의 범위에 있다.

일실시예에서, 바람직한 자유 라디칼 생성 화합물은 오존이며, 상기 오존도 또한 훌륭한 산화제이다. 오존은 유체에서 생산될 수 있거나 유체로부터 떨어져 생산될 수 있으며 그런 후 유체에 용해된다.

일실시예에서 바람직한 자유 라디칼 생성 화합물은 퍼옥시디설페이트, 예를 들어 암모늄 퍼옥시디설페이트를 포함한다. 일실시예에서 하나 이상이 전체 양에서 약 0.015% 에서 약 30%, 예를 들어 약 0.1% 에서 약 25%, 바람직하게는 약 0.5% 에서 약 12%의 범위에 있다.

물론, 모든 산화제들이 어느 한 특별한 활성화제에 노출될 때 충분한 양의 자유 라디칼을 형성하지 않는다. 또한, 모든 산화제들도 임의의 활성화제에 노출될 때 충분한 양의 자유 라디칼을 형성하지 않는다.

본 발명의 몇몇 실시예에서, 기판에 접촉한 유체 조성물은 활성화제에 의해 접촉될 때 자유 라디칼 생성 화합물인 하나 이상의 산화제와, 활성화제에 의해 접촉될 때 충분한 양의 자유 라디칼을 만들지 못하는 하나 이상의 산화제를 포함한다. 이는 한 방법이 용액의 산화능력이 적어도 부분적으로 별개의 하나 이상의 자유 라디칼 생성 화합물의 양을 가지게 한다. 따라서, 공정은 통상의 배리어 재료에 대해 고민감도에 적절하게 급격한 벌크 금속 제거용의 제법 선택을 통해 사용자의 요구에 대해 최적일 수 있다. 그리고/또는 CMP 연마는 1:1:1 또는 더 경고한 억제장치(stop), 예를 들어, TEOS로 소정의 선택도를 산출하기 위해 마찬가지로 재료의 선택과 공정 조건을 통해 최적화될 수 있는 배리어를 통해 확장될 수 있다. 이 실시예에서, 사용자의 선호에 따라, 전체 CMP 공정도 또한 하나의 슬러리 및 연마도구의 간단한 프로그래밍으로 달성될 수 있다.

일반적으로, 유체 속의 산화제 기초 자유 라디칼 생성 화합물의 양은 약 0.01% 내지 약 25%, 보다 일반적으로는 0.1% 내지 15%이다. 유체 속의 자유 라디칼 생성 화합물의 양은 다른 산화제들이 있거나 또는 산화가 광택제의 최소 부분에서 일어난 경우 더 낮은 범위 근처일 수 있다. 활성화제의 양이 많은 경우, 예를 들어, 활성화제가 50ppm 내지 약 3000ppm의 양으로 슬러리 내에 있거나 패드의 적어도 약 2%를 덮는 양으로 존재하는 경우, 자유 라디칼 생성 화합물의 양은 반응 속도를 제어하기 위해 주로 약 10% 이하로 제한된다.

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

활성화제

활성화제는 유체 속에 존재하는 적어도 하나의 자유 라디칼-생성 화합물에 의해 자유 라디칼의 형성을 촉진하는 물질이다. 만일 활성화제가 금속 이온 또는 금속-함유 화합물인 경우, 유체와 접촉하는 고체의 표면과 결합된 박층 내에 있다. 만일 활성화제가 비금속 함유 물질인 경우, 유체 속에 용해될 수 있다. 활성화제가 원하는 반응을 촉진시키기에 충분한 양으로 존재하는 것이 바람직하다.

일반적으로, 산화티타늄과 같은 광-활성화제(및 활성화제로 사용된 빛)는 바람직하지 않다. 패드 및 기판 사이의 원하는 농도로 빛을 얻는 방법이 없다. 따라서, 활성화제는 반드시 미리 활성화 되어야 하고 빛/또는 자유 라디칼은 유체가 패드 및 기판 사이를 통과하기 전에 형성되어야 한다.

일부 형태에서, 광-활성 활성화제의 사용이 가능하다. 예를 들어, 오래 지속되는 자유 라디칼은, 즉 용액 속에서 10분의 1 초 또는 그 이상의 평균 수명을 가지며, 광활성화제는 유체가 패드와 기판 사이를 통과하기 전에 반드시 접촉하는 활성화제를 포함하는 매트릭스일 수 있다. 예를 들어, 활성화제의 층은 유체 출구의 상류에 바로 위치할 수 있어서, 형성된 자유

라디칼은 패드와 기관을 통과하기 전에 완전히 열화 되지 않는다. 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제 6,362,104호의 광활성 물질은 이 용량으로 사용될 수 있다. 이들은  $\text{TiO}_2$  및  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  뿐만 아니라 덜 바람직한 Ta, W, V 및 Nb의 산화물을 포함한다.

활성화제는 비-금속-함유 화합물일 수 있다. 요오드는 자유 라디칼을 형성하는데 과산화수소와 유용하다. 요오드는 원하는 자유 라디칼 활성을 만들어 내기에 충분한 양으로 존재할 수 있다. 일부 실시예에서, 요오드는 약 1ppm 내지 약 5000ppm, 바람직하게는 약 10ppm 내지 약 1000ppm의 양으로 존재하는 것이 바람직할 수 있다. 비-금속 활성화제들은 주로 금속 함유 활성화제들과 결합하여 상승작용을 나타낸다.

활성화제는 금속 함유 화합물, 특히 과산화수소에서 펜톤 반응(Fenton's Reaction)을 활성화하는 것으로 공지된 금속으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 금속일 수 있다. 유리하게도, 대부분 금속-함유 활성화제들은 하기한대로 고체와 결합된다. 물론, 본 발명의 시스템은 금속-함유 활성화제 및 비-금속-함유 활성화제를 선택적으로 포함할 수 있고, 비-금속-함유 활성화제들은 유체 속의 용액에 있고 금속-함유 활성화제들의 적어도 일부는 금속과 결합된다.

다른 실시예에서, 활성화제는 활성화제로서 펜톤 반응에서 유용한 것으로 공지된 임의의 금속-함유 화합물이고, 산화제는 과산화물, 특히 과산화수소이다. 구리, 망간, 코발트 및 세륨 뿐만 아니라 더 통상적인 철 및 구리와 같은 전이 금속은 이 반응에서 촉매작용을 일으킬 수 있다. 그러나, 여러 산화 상태를 갖는 이런 금속들, 특히 철과 구리는 과산화수소 또는 과산화염과 용액 내에 있는 경우 특히 문제가 되는 것으로 알려져 있다. 또한, 용액 속의 코발트, 망간 및 세륨은 환경문제를 가지고 있다. 모두 기관을 오염시킨다. 마지막으로, 용액 내에 있다면, 상기 원소는 활성화제가 아닌 프로모터로서 작용하는 것으로 생각된다. 그러나, 만일 이런 원소들 또는 분자들이 유체와 접촉하는 고체와 결합된다면, 활성화제로서 작용한다는 것을 발견하였다.

한 중요한 실시예에서, 활성화제는 주기율표의 4(b)족, 5(b)족, 또는 6(b)족의 금속 이외의 금속을 갖는 금속-함유 화합물을 포함한다. 한 실시예에서, 1(b)족 또는 8족은 바람직한 금속-함유 활성화제이다. 그러나, 이런 물질들에 의한 기관 오염의 활성, 비용 및 가능성은 크게 변한다. 본 명세서에 참조로 전문이 포함된 화학 및 물리의 핸드북, 64판 원소의 주기율표, 내부 첫 페이지를 참조하라.

다른 중요한 실시예에서, 활성화제는 금속의 해리 가능한 염을 포함한다. 본 명세서에서 사용된 "금속의 해리 가능한 염"은 상대이온이 용액 속에 유출되는 동안 화합물의 금속 부분이 금속 이온을 형성할 수 있고 표면과 결합한 상태로 있다는 것을 의미하는 것으로 이해해야 한다.

다른 중요한 실시예에서, 활성화제는 자유 라디칼을 생성하는 화합물과 반응할 수 있고 고체와 결합되는 임의의 전이 금속-함유 화합물을 포함한다. 즉, 본 발명의 활성화제는 유체에 용해되지 않는다. 활성화제는 입자와 결합될 수 있다. 이 입자는 연마될 수 있거나 활성화제를 위한 담체일 수 있다. 활성화제는 패드와 결합될 수 있다. 활성화제는 자유 라디칼을 형성하는 화합물을 함유하는 유체가 기관과 접촉하기 바로 전에 활성화제와 접촉하도록 하기 위해 매트릭스 내에 있을 수 있다.

바람직하게는, 활성화제는 광화학 복사 없이 효과적으로 작용할 수 있고, 산화제 자체는 활성화제가 다시 활성을 가지도록 할 수 있다. 매우 바람직한 실시예에서, 비록 첫 번째 단계에서 더 약한 자유 라디칼이 생성되었지만, 이 단계는 2차 자유 라디칼을 형성하게 될 것이다. 예를 들어, 이론에 한정되지 않고, 과산화수소에 의한 Fe(II)의 산화인 전통적인 펜톤 반응과 반대로, 과산화수소와 이 시스템의 표면 결합 Fe 활성화제의 반응은 초과산화물과 수산화 라디칼을 형성한다. 따라서, 이 시스템에서 과산화수소는 산화제와 환원제이다.

만일 활성화제가 빛에 의해 자체적으로 만들어진다면, 활성화제의 "효과"는 빛에 노출되지 않는다면 감소될 것이다. 패드와 기관 사이에 빛을 공급하는 것은 매우 어렵고 따라서 농도 기울기가 발생할 것이다.

일반적으로, 바람직한 활성화제들은 철, 구리, 세륨, 니켈, 망간 및/또는 코발트이다. 이들은 임의로 조합해서 사용될 수 있다. 보다 바람직한 활성화제들은 철 또는 세륨 염이다.

고체 결정이 되는 것과 반대로 활성화제가 표면과 결합되는 것이 바람직하다. 활성화제는 활성인 활성화제의 균일 조성물일 수 있다. 균일 활성화제는 바람직하게는 높은 표면적을 가진 작은 입자들이다. 이런 형태의 활성화제는 약 1 마이크로 이하, 바람직하게는 0.4 마이크로 이하, 더 바람직하게는 0.1 마이크로 이하 평균 입자 지름을 가져야 하며, 표면적은 약  $10\text{m}^2/\text{g}$ 보다 크다. 동일한 바람직한 입자 특성들은 광택 조성물 속의 활성화제의 콜로이드 안정성을 최적화 할 것이다.

활성화제-타입 물질의 고체 결정은 자유 라디칼을 생성하는 화합물과 반응하기 위해 활성화제 성분의 산화 상태를 변화시키는 원자의 결합에서 충분한 결합력/유연성을 갖지 못한다. 결정의 상호작용은 결정을 용해시킬 수 있고, 금속이 결정에서 떨어져 용액에 들어간다. 이런 이유로, 비록 금속 손실이 현저하지 않다면, 고체 활성화제 입자들이 고려될 수 있지만, 고체 활성화제 물질은 일반적으로 바람직하지 않다.

입자 또는 패드와 결합된 금속-함유 활성화제 화합물은 옥사이드, 나이트라이드, 헬라이드, 퍼클로레이트, 또는 금속의 아세테이트와 같은 다양한 형태일 수 있다. 일반적으로 자유 라디칼을 형성하는 화합물에 대한 접근을 방해함으로써 활성화제를 안정화하지 않는다면 상대 이온은 중요성이 떨어진다. 한 실시예에서, 입자 및/또는 광택 패드와 결합된 활성화제는 구리 아세트산염("CuAc") 또는 철 아세트산염("FeAc") 또는 세륨 아세트산염("CeAc")과 같은 금속-함유 아세트산염이다. 금속-함유 활성화제 화합물은 고체와 결합된 이온의 공급원일 수 있고 산화제를 함유하는 유체에 용해되지 않을 수 있다.

활성화제 산화물은 주로 사용되지만 바람직하지는 않다. 예를 들어, 적절한 금속 산화물은 철 산화물, 구리 산화물 및 코발트 산화물을 포함한다. 예를 들어, 세륨 산화물 및 알루미늄 산화물은 비록 연마제 위에 코팅될지라도 활성화제로 작용할 수 없다. 또한, 본 발명의 활성화제는 효과적인 광화학 에너지를 필요로 하는 티타늄 산화물이 아니다.

본 발명의 활성화제는 매우 소량의 철 및 구리 산화물을 포함할 수 있다. 철 산화물의 많은 형태는 활성화제가 아니고 유익한 자유 라디칼을 형성하지 않는 과산화수소와 같은 바람직한 산화제의 분해에 촉매작용을 미친다. 철이 매우 바람직한 활성화제인 반면, 자유 라디칼을 형성하지 않고 과산화수소 및 과황산염 암모늄의 분해를 촉매적으로 일으킬 수 있는 산화물/할로젠화물을 형성하는 상태가 있어서, 산소 레벨이 증가됨에 따라 위험한 상태를 초래한다. 예를 들어, 철 산화물 및 수산화물의 형태인 어떤 결정은 자유 라디칼을 형성하는 화합물, 예를 들어, 과산화수소를 활성화시키지 않는다.

그러나, 여러 철 및 구리 산화물은 초과산화 음이온과 수산화 라디칼을 형성하나, 과산화수소에 의해 철이 결합된 표면의 산화에 의해 속도가 제한될 수 있다. 3개의 철 산화물: 페리하이드라이드, 침철석 및 반-결정 철 산화물은 과산화수소를 활성화하는데 다소 활성적이나 금속 산화물 입자의 표면 상의 층으로서 분산된 활성화제는 더 높은 운동에너지를 가진다.

활성화제는 바람직하게는 분자 종으로서의 입자의 표면과 화학적 또는 물리적으로 결합된다. 예를 들어, 도핑된 세리아-감마 산화알루미늄 지지 니켈(Ceria-gamma Alumina Supported Nickel)은 자유 라디칼을 형성하는 일부 화합물에 대한 활성화제로서 유용하다. 침철석의 활성과 비교된 산화알루미늄 지지 구리 산화물의 활성화제 활성은 침철석보다 약 10배나 높았다. 통상적인 펜톤반응을 위해, 비균일 활성화제에서 발견된 동일한 실험 조건에서 균일 Fe 활성화제의 행동과 비교할 때 철 함유 제올라이트는 더 높은 반응성과 용액의 pH에 대한 감소된 의존성을 가진다. 그러나, 어떤 조건하에서, 이들은 물과 산소에 대한 과산화수소 분해의 부 반응이 더 빠른 속도로 일어날 수 있다.

연마제는 활성화제가 금속 산화물에 지지된 활성화제의 혼합물을 함유하는 고체 입자를 형성하기 위해 다른 산화물과 균일하게 혼합된 공동 형성 연마제일 수 있다. 또한, 활성화제는 분자 종, 소립자 또는 단층으로서의 입자의 표면과 화학적 또는 물리적으로 결합된다.

연마제, 입자 또는 패드와 같이 고체와 결합된 전이 금속-활성화제는 이런 전이 금속이 기관과 접촉하는 유체 속의 용액 내에 있다면 가질 원치 않는 부작용 없이 자유 라디칼의 형성을 개시할 수 있다는 것을 발견하였다. 우리는 놀랍게도 특히, 고체의 표면과 결합된 전이 금속-함유 활성화제가 활성화제로서 효과적이며, 자유 라디칼의 형성을 향상시키나, 이런 전이 금속-함유 활성화제는 "용액 내" 있지 않고 따라서 기관을 현저하게 산화시키거나 오염시키지 않는다는 것을 발견하였다. 또한, 놀랍게도 고체의 표면과 결합된 금속-함유 활성화제는 반도체 제작 장치에서 일반적인 저장 시간인 적어도 수 시간, 종종 하루 또는 그 이상의 시간 동안 미리 혼합될 때 과산화수소 또는 산화물의 현저한 퇴화를 일으키지 않는다는 것을 발견하였다.

활성화제는 고분자 입자 또는 광택 패드와 결합할 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시예에서, 광택 패드는 그 표면과 결합된 철, 구리, 또는 세륨 염의 적어도 하나 및/또는 그 표면과 결합된 철 및 구리 산화물의 적어도 하나를 가진다. 사용하는 동안 패드가 소모됨에 따라, 자유 라디칼을 생성하는 유체 함유 화합물과 접촉하게 될 패드 매트릭스 내에 활성화제를 갖는 것이 유리하다. 일반적으로, 유체와 접촉하고 자유 라디칼 형성을 촉진하는 패드의 표면과 결합된 활성화제 원자의 단층은 자유 라디칼이 기관과 결합할 때 최대 활성을 나타낼 것이다. 그러나, 고분자 패드가 소모되기 때문에, 고분자 패드 내에 0.1 내지 20%의 활성화제를 갖는 것이 가능하다.

그러나, 대부분의 본 발명의 실시예에서, 전이금속-함유 활성화제는 연마제 입자와 결합된다.



슬러리 내의 활성화제의 양은 적을 수 있다. 물론, 슬러리 내에 입자와 결합된 활성화제는 약 0.0005중량% 내지 약 10중량%의 활성화제의 활성인 양으로 존재할 수 있다. 그러나, 고 농도는 비경제적이다. 전이금속을 함유하는 활성화제, 즉, 슬러리 내에 함유된 고체 입자 상에 코팅된 전이 금속 활성화제를 갖는 슬러리에서, 우수한 자유 라디칼 활성은 슬러리 내의 활성화제의 양이 약 5 내지 10000ppm 총 활성화제인 경우에 나타난다. 만일 활성화제가 입자 상에 위치하여 유체에 대한 접근이 방해되지 않는다면, 슬러리는 5 내지 약 4000ppm, 예를 들어, 약 10 내지 1000ppm을 가질 수 있다. 검사된 바람직한 저-활성화제-함량 슬러리에서, 약 5 내지 약 200ppm 사이의 활성화제 농도, 예를 들어, 슬러리의 중량%로 표현된 활성화제의 약 20 내지 약 100ppm 사이, 즉 약 30ppm는 활성화제가 없는 제제와 비교하여 증가된 에칭 속도를 나타낸다.

활성화제로 고려될 수 있는 화합물 또는 염은 이들이 활성화제로서 작용하지 않는다면 포함되지 않는다. 따라서, 본 명세서에서 사용된 대로, 전이금속은 고체와 결합할 때만 활성화제이다. 예를 들어, 입자 구조를 빠져나갈 수 있는 자유 라디칼을 발생할 수 없는 경우 입자 매트릭스 내의 활성화제는 활성화제란 용어에 포함되지 않는다. 산화 상태의 변화가 바람직하지 못한 경우, 매트릭스 내에 포함되지 않기 때문에, 자유 라디칼의 형성을 활성화할 수 없는 활성화제 원소 또는 화합물은 활성화제로서 포함되지 않는다. 기관을 도금하거나 오염시킬 수 있는 화합물은 오염체로 생각된다. 마지막으로, 킬레이트화되거나 되지 않건 자유 라디칼을 생성하는 화합물과의 반응에 사용될 수 없는 활성화제는 활성화제로서 포함되지 않는다.

본 발명의 한 중요한 실시예에서, 활성화제의 적어도 일부는 연마제 입자들의 적어도 일부와 결합된다. 가장 일반적인 의미에서, "결합된"이란 용어는 활성화제 화합물이 연마제 입자의 표면에 고정되는 것을 의미하며, 이를 통해 활성화제는 자유 라디칼-생성 화합물을 함유하는 액체와 접촉하게 되고, 접촉을 통해 자유 라디칼 형성이 현저하게 증가된다(이미 기술한 CMP 제거 속도의 현저한 증가에 의해 결정됨).

일반적으로, 활성화제를 연마 장치와 결합하게 한다는 것은 활성화제가 연마제 상에 코팅되고, 흡수되거나 또는 연마제 상에 흡수되거나 연마제와 부착되거나 결합되는 것을 의미한다. 활성화제 코팅은 순수 형태일 수 있고 또는 활성화제는 다른 화합물, 미네랄, 금속 등과 미리 혼합되어 연마제의 적어도 일부에 코팅된 활성제 조성물을 형성하게 된다.

바람직한 실시예에서, 매우 적은, 바람직하게는 어느 활성화제도 연마제의 결합을 파괴하지 바람직하게는 절 또는 가용 화합물로서 용액에 첨가되거나 기관에 도금된다. 따라서, 결합된 활성화제를 가진 연마제는 안정화될 수 있다. 예를 들어, 결합된 활성화제를 가진 연마제는 하소될 수 있다. 결합된 활성화제를 가진 연마제는 안정제, 계면활성화제, 실란을 포함하는 다른 성분 또는 다른 성분들로 연속적으로 덮히거나 처리될 수 있다. 결합된 활성화제를 가진 연마제는 다른 화합물로 덮히거나 처리될 수 있고, 하소될 수 있다.

철 활성화제를 가진 시스템, 즉, 슬러리 내에 함유된 고체 입자 상에 코팅된 철을 갖는 슬러리는 활성화제 철의 양이 약 2 내지 500ppm 총 활성화제 철, 바람직하게는 3 내지 100ppm 총 활성화제 철이고, 약 4 내지 20ppm 총 활성화제 철의 낮은 철 실시예인 경우, 우수한 자유 라디칼 활성을 나타낸다. 입자 구조를 피할 수 있는 자유 라디칼을 발생시킬 수 없는 경우 유체와 접촉하지 않고, 입자 매트릭스 내의 철을 포함하는 철은 활성화제 철이란 용어에 포함되지 않는다. 예를 들어, 산화 상태의 변화가 바람직하지 않은 경우 활성화제 철에 포함되기 때문에, 자유 라디칼의 형성을 활성화할 수 없는 철 매트릭스 내에 포함되지 않는다. 마지막으로, 킬레이트화되거나 되지 않건, 자유 라디칼을 생성하는 화합물과의 반응에 사용할 수 없는 철은 활성화제 철에 포함되지 않는다. 예시적 슬러리는 약 50ppm 내지 약 300ppm 총 활성화제 철을 가지고, 대부분은 연마제에 흡수, 흡착 또는 코팅된다.

낮은-금속-함유-활성화제 실시예에서, 슬러리 속에 80ppm 이하의 총 금속-함유 활성화제가 사용될 수 있다. 이 활성화제는 단독으로 작용할 수 있고 또는 패드 상의 활성화제 및/또는 액체 속의 비-금속-함유 활성화제로 보충될 수 있다. 바람직한 저-금속-함유-활성화제 실시예에서, 슬러리 속의 40ppm 이하의 총 금속-함유 활성화제는 예를 들어, 약 5ppm 내지 약 30ppm, 또는 약 5ppm 내지 약 20ppm으로 사용될 수 있다. 물론, 기관과 접촉하고 자유 라디칼 및 선택적으로 다른 산화제를 생성하는 화합물을 갖는 유체의 금속 함량에 대한 제한은 여전히 중요하다. 슬러리가 입자와 결합된 활성화제의 500ppm 이상을 함유할 때라도, 기관과 접촉하는 유체 속에 용해된 이들 금속의 20ppm이하, 바람직하게는 8ppm이하, 예를 들면, 4ppm이하를 갖는 것이 매우 유익하다.

연마제와 결합된 활성화제는 활성화제가 슬러리 속에 용해되지 않는다는 것을 의미한다. 용액 속의 금속은 항상제로서 작용하고 따라서 기관을 오염시킬 것이다. 또한, 만일 화학 반응이 활성화제가 도금(즉, 금속 상태로 환원됨) 되도록 일어난다면, 활성화제는 연마제의 표면으로부터 제거되지 않을 것이고 따라서, 기관을 도금하지 않을 것이다. 또한, 우리는 놀랍

게도 연마제와 결합된 활성화제는 용액 속의 금속에 의한 수소 분해가 나타나는 경우, 더 높은 pH 값에서, 과산화수소와 같은 임의의 산화제를 연속적으로 분해하는데 더 적은 경향을 가진다는 것을 발견하였다. 이론에 한정되지 않으며, 연마제와 결합된 활성화제는 단지 우연히 기관과 접촉하는 것으로 생각된다.

구리는 공지된 펜톤 시약이며 고체와 결합된 구리는 우수한 활성화제가 된다. 구리는 제일철에서 제이철로 산화 상태가 변할 수 있기 때문에, 구리가 연마제 상의 활성 부위와 결합될 수 있는 두 개의 결합 부위가 있을 수 있다. 구리는 염, 예를 들어, 구리 산화물 형태의 제일구리 염, 제이구리 염의 형태 및 금속성 금속의 염의 형태로 연마제와 결합될 수 있다. 일반적으로, 금속성 금속은 산화제의 존재 하에서 제일구리 또는 제이구리 형태로 변형될 수 있다.

은은 여러 시스템에 유용한 활성화제이고, 실리카, 세리아, 알루미나 및 다른 공지된 연마제 상에 코팅될 수 있으나, 만일 은이 산화 상태가 변하면, 일정한 상태에서는 고체 물질로부터 분리될 수 있다. 또한, 회수/재생 시스템이 적절하지 않으면 은의 비용은 엄청나다. 마지막으로, 은 이온은 사용된 슬러리의 제거를 복잡하게 만든다.

하나 이상의 연마제 상에 코팅된 금은 많은 시스템에 유용한 활성화제일 수 있는 반면, 활성화제-코팅 입자의 엄격한 회수 및 재생이 되지 않는다면, 대부분의 상업용 작업을 하기엔 재료 비용이 너무 클 것이다.

## 삭제

연마제와 결합된 철이 특히 유용하고 가장 바람직한 활성화제이다. 실리카와 결합된 철은 가장 바람직한 시스템이다. 여러 OH기를 가진 실리카는 철과 다중 결합할 수 있고, 철이 여러 이중 결합 및/또는 이온 결합에 의해 실리카와 견고하게 결합되게 한다. 그러나, 실리카 상의 철의 여러 결합은 흡수, 흡착 또는 코팅되어 실리카 표면으로부터 분리되는 경향을 가진 철이 없이 산화 상태 사이의 쉬운 변화가 일어나게 한다. 놀랍게도, 실리카와 결합한 철은 높은 pH 값, 예를 들어, 5 내지 7 및 일부 예에서 8에서 사용될 수 있다. 상기 pH 값에서 가용성 철은 기관을 오염시키고 과산화수소의 산소와 물로의 분해를 촉매화하는 바람직하지 않은 침전물을 형성하여, 위험한 폭발성 가스를 축적시킨다.

철은 제일철 염, 제이철 염의 형태, 산화철의 형태 및 금속성 금속의 형태인 연마제와 결합될 수 있다. 일반적으로 금속성 금속은 산화제의 존재 하에서 제일철 또는 제이철의 형태로 변형될 것이다. 철의 다른 장점은 환경 친화적이라는 것과 상당한 처리 문제를 일으키지 않는다는 것이다.

알루미나와 결합된 철은 또한 유용한 연마제/활성화제이고, 세리아와 결합된 철도 유용한 연마제/활성화제이다. 고분자 입자 또는 고분자 성분을 가진 입자와 결합된 철 또한 유용하다.

고체 상에 흡수, 흡착 또는 코팅된 세륨 염 또한 매우 유용한 연마제/활성화제이다. 철과 같이, 이들 이온들은 연마제 및/또는 입자 상의 활성 부위에 의해 강하게 고정될 수 있고 일단 흡수, 흡착 또는 코팅되면, 입자와 분리되지 않는다. 세륨 염은 요오드와 유익하게 사용될 수 있다.

다른 실시예에서, 코발트, 구리, 철, 세륨 또는 이의 혼합물을 포함하는 금속-함유 활성화제 화합물은 적절한 활성화제들이다.

니켈, 은 또는 이의 임의의 조합은 자유 라디칼을 생성하는 일부 화합물에 대해 적절한 활성화제이다.

다른 실시예에서, 약 -0.52 내지 약 -0.25eV의 표준 산화전위를 갖는 금속-함유 화합물은 적절한 활성화제이다. 이 범위의 산화 전위를 갖는 금속 활성화제의 예들은 구리(-0.52eV), 철(-0.44eV), 코발트(-0.28eV) 및 니켈(-0.25eV)을 포함한다. 다른 실시예에서, 자유 라디칼의 형성은 활성화제/유체 시스템에 걸쳐 외부적으로 부여된 전위차에 의해 촉진되어 활성화제는 이 범위 내의 산화 전위를 갖는다.

산화제의 존재 하에서 자유 라디칼을 생성하는 활성화제를 포함하는 산화환원 시스템의 설명은 전문이 참고로 본 명세서에 포함된 윌링 씨, Free Radical in Solution(1957), 페이지 564-579 및 베이컨 알, The Initiation of Polymerisation Processes by Redox Catalysts, Quart. Revs., 9권(1955), 페이지 287-310에 기술된다. 이런 촉매들은 추천 활성화제이고, 조성물에서 사용된 연마제와 결합될 수 있다.

광화학 복사, 예를 들어, UV 복사가 필요하지 않고 활성화제로서 효과적인 화합물이 바람직한 활성화제이다. 광화학 복사로 활성화될 때 산화티타늄이 임의의 상태 하에서 자유 라디칼을 형성하는 것으로 알려졌다. 이것은 CMP 광택 상태 하에서는 유용하지 않다.

그러나, 자유 라디칼의 생성은 포함될 수 있는 광화학 복사 없이 허용가능 할 때 증가될 수 있다. 예를 들어, 자유 라디칼의 형성은 일정한 철-기초 또는 구리-기초 활성화제에 대한 광화학 복사에 의해 증가될 수 있다.

바람직한 8족 금속은 철이다. 바람직한 1(b)족 금속은 구리이다. 다른 바람직한 금속 활성화제는 3(b)족 활성화제인 세륨이다. 그러나, 철, 구리 및 세륨 이온은 기관 표면의 금속성 오염을 일으킬 수 있다고 알려져 있다. 또한, 과산화수소 혼합물에 질산철로 첨가된 철 이온은 과산화수소와 철 이온의 원치 않는 열화를 일으키는 것으로 발견되었다. 다른 금속성 이온들도 유사한 문제들을 가지고 있다.

놀랍게도, 금속 화합물, 연마제와 결합된 특히 철 화합물은 철 이온이 기관과 크게 접촉하지 못하고 기관으로부터 전자를 가져감으로써 기관의 직접 산화를 일으키지 않고, 전자를 산화제로부터 기관으로 이동시킴으로써 기관의 산화를 일으키지 않음에도 불구하고, CMP 슬러리의 에칭 속도에 큰 효과를 미치는 것으로 발견되었다. 오히려, 철 화합물은 자유 라디칼을 형성하고, 보다 바람직하게는 반응성 산화 라디칼을 형성한다.

본 발명의 한 중요한 실시예의 조성물은 고체의 표면과 결합된 적어도 하나의 활성화제와 유체 속에 있는 자유 라디칼 형성 화합물, 즉 산화제 사이의 상호작용에 의해 특히 바람직한 것으로 생각된다. 즉, 반응이 연마제에 코팅된 활성화제, 고체 활성화제/액체 경계 계면에서 과산화물 또는 과산화수소와 같은 액체 속에 있는 산화제 사이에서 발생하는 것으로 생각된다. 이 반응은 자유 라디칼이 연마제 상의 활성 코팅이 기관 표면과 접촉할 때 사용할 수 있는 표적 기관과 접촉할 때 기관 상의 표적 물질과 상호작용 하는 자유 라디칼 또는 수산화 자유 라디칼과 같은 활성 반응 중간체를 생성하는 것으로 생각된다.

활성화제는 금속-글리신 착물을 포함할 수 있고, 금속은 반드시 세륨, 망간, 코발트 또는 이의 혼합물로 구성된다.

활성화제의 혼합물은 증가된 활성을 나타낼 수 있다. 세륨염은 철 또는 구리와 미리 혼합될 때 특히 유용하다. 망간염은 철 또는 구리와 미리 혼합될 때 특히 유용하다. 희토류 금속은 철 또는 구리와 미리 혼합될 때 유용할 수 있다. 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제 5,097,071호는 펜톤 반응의 개시에 유용한 알루미늄 도핑 구리에 대한 제조 방법을 교시하고 있고, 구리는 망간과 0.1-5중량%의 Cu를 갖는 하나 이상의 희토류 금속의 화합물로 채워지고, 망간과 0.05 내지 8중량%의 희토류 금속 또는 금속들의 화합물의 총 함량은 금속으로 계산하였다. 다음은 희토류 금속(주기율표의 3 하위 족)으로 볼 수 있다: 스칸듐, 이트륨, 란타 및 란타늄. 이트륨, 란타, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴 및 디스프로슘이 바람직하고, 세륨 및 란타는 특히 바람직하고 세륨은 매우 바람직하다.

일부 실시예에서, 활성화제를 포함하는 입자의 표면과 결합된 Ag, Cr, Mo, Mn, Nb, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Sc, Sm, Ta, Ti, V, 또는 W가 유용하다. 이것은 활성화제의 작용을 촉진시키거나 자신들이 활성화제가 되는 자유 라디칼을 형성하는 일부 화합물을 촉진시킬 수 있다.

#### 유체 첨가제

유체 조성물은 자유 라디칼을 생성하는 하나 이상의 화합물을 함유하고 하나 이상의 활성화제를 함유하거나 접촉한다. 이 조성물은 전통적인 연마제(즉, 활성화제 코팅이 없는 연마제); 활성화제 함유 입자로서 같은 특성(물질, 크기 등)을 갖거나 갖지않는 다른 연마제 또는 입자; 하나 이상의 전형적인 산화제(즉, 자유 라디칼이 생성체가 아닌 산화제); 증가제; 계면활성화제; 안정제 및 부동화제; 분산제; 킬레이터; 막-형성 항부식제; 광택 증가제; 및/또는 pH 조절제와 같은 다양한 다른 첨가제를 함유할 수 있다.

일부 실시예에서, 연마제 또는 표면과 결합된 활성화제를 갖는 다른 입자들은 저장되거나 처리될 수 있고 또는 활성화제가 슬러리의 일부를 불안정하게 만들 때, 활성화제의 표면은 부동화 될 수 있다. 부동화제(passivating agent)는 결합된 활성화제에 대해 상대적으로 불용성인 것이 유리하고(활성화제가 입자에서 떨어지지 않음), 활성화제-코팅 입자에 대한 친화도를 가진다. 선택된 pH 값에서, 옥살레이트, 갈레이트, 시트레이트 등과 같은 선택된 카복실산염은 활성화제-함유 입자를 코팅할 수 있다. 이들 부동화제는 주로 자유 라디칼을 제거할 수 있어서, 안정성을 더 증가시킨다. 다른 부동화제는 숙시네이트, 벤조에이트, 포르메이트, 쿠페론 및 8-하이드록시퀴놀린을 포함한다. 그러나, 활성화제가 노출되어 작용할 수 있도록 광택 전에 pH 및/또는 이온 상태를 변화시키는 것이 바람직하다.

활성화제를 갖는 입자들은 콜로이드 안정성을 향상시키는 카복실산 및 폴리카복실산을 포함하는 다양한 물질로 처리될 수 있다.

## 프로모터

상기한대로, 비록 기관과 접촉하는 유체 속에 용해된 여러 산화 상태를 갖는 금속이 산화제로서 작용할 수 있지만, 본 발명의 가장 바람직한 실시예에는 여러 산화 상태를 갖는 금속을 실질적으로 갖지 않는다.

일부 실시예에서, 용액 속에 용해된 소량의 Al, Ag, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Mn, Nb, Nd, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Sc, Sm, Ta, Ti, V 또는 W의 화합물은 유용하다. 이들은 미국 특허 제 5,958,288호에 기술된 대로 산화제의 작용을 촉진시킨다. 용액 속의 금속 이온은 기관, 특히 금속 기관에 대한 높은 친화도를 가진 산화제로서 작용하는 것으로 알려져 있다. 만일 이들이 유체 속의 다른 산화제들에 의해 산화될 수 있다면, 둘 사이에 일부 시너지 작용이 있을 것이다. 그러나, 대부분의 경우, 프로모터는 자유 라디칼이 작용을 촉진시키지 못하는 것으로 알려져 있다. 미국 특허 제 5,863,838호에 기술된 화합물들과 같은 촉매 또는 기관에 노출됨으로써 프로모터를 형성하는 화합물들이 유용하다.

본 발명의 일부 실시예에서, 기관과 접촉하는 액체 조성물은 본 명세서에서 프로모터라 불리는 소량의 금속 이온 산화제를 가진다. 구리, 알루미늄, 세륨 및 철의 가용성 화합물 또는 염은 산화제 또는 CMP 용액에서 프로모터로 사용된다. 만일 사용된다면, 바람직한 금속-함유 산화제 프로모터는 가용성 세륨염 또는 알루미늄염이다.

프로모터는 약 4ppm의 낮은 농도에서도 효과를 나타낸다. 프로모터와 기관 사이의 친화력이 기관의 금속성 오염의 가능성을 초래할 수 있기 때문에, 유체는 용해된 금속-함유 프로모터, 특히 구리, 세륨 및 철의 5000ppm 이하, 바람직하게는 2000ppm 이하, 더욱 바람직하게는 500ppm(0.05%)이하를 함유하는 것이 유리하다. 본 발명의 바람직한 실시예에서, 기관과 접촉하는 유체 조성물은 총 용해된 금속-함유 프로모터, 특히 구리 및 철의 50ppm 이하, 20ppm 이하 및 보다 바람직하게는 10ppm 이하를 가진다.

본 발명의 바람직한 저-(용해)-금속-함유 실시예에서, 기관과 접촉하는 유체 조성물은 여러 산화 상태를 갖는 용해된 금속의 50ppm 이하, 바람직하게는 20ppm 이하, 보다 바람직하게는 10ppm 이하를 가진다.

본 발명의 바람직한 (용해되지 않은)-금속-함유 실시예에서, 기관과 접촉하는 유체 조성물은 여러 산화 상태를 갖는 용해된 금속의 5ppm 이하, 예를 들어, 2ppm 이하를 가진다. 잘 수행된 한 실시예는 여러 산화 상태를 갖는 용해된 금속의 1ppm 이하를 가지나, 이것은 이의 표면에 결합된 활성화제를 갖는 연마제와 접촉되어 있다. 본 발명의 가장 바람직한 실시예에서, 기관과 접촉하는 유체 조성물은 총 용해된 구리, 알루미늄, 세륨 및 철의 5ppm 이하, 예를 들어, 2ppm 이하를 가진다.

만일 구리 또는 철이 용해된 형태로 존재한다면, 킬레이트 형태인 것이 바람직하며, 이들 금속을 유체 및 기관으로부터 분리하여 산화제 또는 프로모터로서 유용하지 않게 만든다. 특히 철의 경우, 바람직한 실시예에서, 기관과 접촉하는 액체는 유체, 즉 슬러리의 액체 부분 속에 용해된 철염 또는 화합물의 8ppm 이하, 바람직하게는 4ppm 이하, 더욱 바람직하게는 2ppm 이하, 가장 바람직하게는 1ppm 이하를 가진다.

또한, 금속 강산화성 물질에 대해 기술한 동일한 이유 때문에, 다른 성분들의 금속염은 일반적으로 바람직하지 않다. 이들은 나트륨염(과옥소산 소다), 칼륨염(과황산염 칼륨), 리튬염 등을 포함한다. 일반적으로, 칼륨염은 소듐 이온보다 훨씬 덜 오염을 일으킨다. CMP 슬러리의 유체 부분 속에 용해된 총 금속의 2000ppm 이하를 갖는 것이 바람직하고, 500ppm 이하, 예를 들어, 50ppm 이하를 갖는 것이 더욱 바람직하고 금속-제거 실시예에서는 CMP 슬러리의 유체 부분에 용해된 총 금속의 10ppm 이하가 바람직하다. 총 금속으로, 1(a), 2(a), 3(b), 4(b), 5(b), 6(b), 7(b), 8, 1(b) 및 2(b) 족의 금속을 의미한다.

## 킬레이터

만일 (용해되지 않은)-금속-함유 실시예가 바람직하면, 유체는 킬레이터를 가질 수 있다. 킬레이터는 유체 속에 용해되어 존재하는 여러 산화 상태를 갖는 금속을 반드시 포획하고 분리할 수 있다. 만일 용해된 금속이 킬레이트 형태라면, 이들을 기관으로부터 반드시 분리하여, 프로모터로서의 이들의 효율에 감소시키지만 금속 이온의 오염을 막는다. 이것은 산화제의 슬러리의 가사시간(pot life)을 증가시키나, 낮은 농도에서 킬레이터는 자유 라디칼의 효율을 실제적으로 감소시키지 않을 것이다.

따라서, 오직 소량의 킬레이터를 사용해야 한다. 일반적으로 킬레이터는 자유 라디칼 소광제(quencher)로 작용할 수 있는 유기산 모이어티를 포함한다. 이것은 시스템 성능에 악영향을 미칠 수 있다.

일반적으로, 3% 이하, 바람직하게는 1% 이하, 예를 들어, 킬레이터의 0.5중량% 이하가 바람직하다.

## 안정제

조성물은 하나 이상의 다양한 임의의 첨가제들을 포함한다. 적절한 임의의 첨가제들은 안정제들을 포함한다. 일반적으로 이런 임의의 첨가제들은 침강, 응집(입자의 퇴적, 응고 또는 결합 등을 포함) 및 분해에 대한 조성물의 안정성을 촉진시키거나 향상시키는데 사용된다. 안정제들은 활성화제 물질을 분리시키고, 자유 라디칼을 안정시키거나 자유 라디칼을 형성하는 화합물을 안정화시킴으로써, 자유 라디칼을 생성하는 화합물을 포함하는 산화제(들)의 가사시간을 연장시키는데 사용될 수 있다.

일부 물질들은 과산화수소를 안정화시키는데 유용하다. 금속 오염에 대한 한 가지 예외는 주석과 같은 선택된 안정화 금속의 존재이다. 본 발명의 일부 실시예에서, 주석은 소량, 통상적으로 약 25ppm 이하, 예를 들어, 약 3 내지 약 20ppm으로 존재할 수 있다. 유사하게, 아연은 안정제로 주로 사용된다. 본 발명의 일부 실시예에서, 아연은 소량, 통상적으로 약 20ppm 이하, 예를 들어, 약 1 내지 약 20ppm으로 존재할 수 있다. 다른 바람직한 실시예에서, 기관과 접촉하는 유체 조성물은 500ppm 이하, 예를 들어, 주석과 아연을 제외한 여러 산화 상태를 갖는 용해된 금속의 100ppm 이하를 가진다. 본 발명의 가장 상업적으로 바람직한 실시예에서, 기관과 접촉하는 유체 조성물은 여러 산화 상태를 갖는 용해된 금속의 9ppm 이하, 예를 들어, 주석과 아연을 제외한 여러 산화 상태를 갖는 용해된 금속의 2ppm 이하를 가진다. 본 발명의 바람직한 실시예에서, 여러 산화 상태를 갖는 용해된 금속의 50ppm 이하, 예를 들어, 주석과 아연을 제외한 여러 산화 상태를 갖는 용해된 금속의 10ppm 이하를 가진다.

용액 속의 금속은 바람직하지 않기 때문에, 퍼셀페이트와 같이 염의 형태로 존재하는 비-금속-함유 산화제는 암모늄 퍼셀페이트와 같은 산의 형태 및/또는 암모늄염의 형태이다.

다른 안정제들은 자유 라디칼 소광제를 포함한다. 상기한대로, 이들은 생성된 자유 라디칼의 유용성을 감소시킬 것이다. 따라서, 만일 존재한다면, 소량으로 존재하는 것이 바람직하다. 대부분의 항산화제, 즉, 비타민 B, 비타민 C, 시트르산 등은 자유 라디칼 소광제이다. 대부분의 유기산은 자유 라디칼 소광제이나, 효과적이고 다른 유익한 안정화 특성들을 갖는 3개는 인산, 결합제인 옥살산 및 비-라디칼-포집 격리제인 갈산이다(non-radical-scavenging sequestering agent gallic acid).

또한, 탄산염 및 인산염은 활성화제에 결합되어 유체의 접근을 막을 것이다. 탄산염은 슬러리를 안정화하는데 사용될 때 특히 유용하나, 소량의 산은 빠르게 안정화 이온을 제거한다. 흡수된 활성화제에 유용한 안정화제는 실리카 입자 상에 막을 형성하는 막 형성제일 수 있다.

적절한 안정화제는 아디프산, 프탈산, 시트르산, 말론산, 오르쏘프탈산과 같은 유기산; 및 인산; 치환되거나 치환되지 않은 인산, 즉, 인 화합물; 활성화제 물질과 결합하는 산화제를 열화시키는 반응을 감소시키는 것들과 같은 다른 리간드 및 상기의 물질의 임의의 조합을 포함한다. 본 명세서에 사용된대로, 안정화제는 산 안정화제 및 이의 짝염기를 의미한다. 즉, 다양한 산 안정화제들은 이들의 짝 형태로 사용될 수 있다. 예를 들어, 아디프산 안정화제는 아디프산 및/또는 이의 짝염기를 포함하고, 카복실산 안정화제는 카복실산 및/또는 이의 짝염기를, 카복실레이트를 포함하고, 상기한 산 안정화제들도 마찬가지이다. 단독 또는 하나 이상의 다른 안정제들과 조합된 적절한 안정제는 CMP 슬러리에 미리 혼합될 때 과산화수소와 같은 산화제가 분해되는 속도를 감소시킨다.

반면에, 조성물 내의 안정제가 존재하면 활성화제의 효율을 떨어뜨릴 수 있다. 양은 CMP 시스템의 유효성에 최저의 악영향을 미치며 필요한 안정성과 일치시키도록 조절되어야 한다. 일반적으로, 이들 임의의 첨가제의 어떤 것도 실질적으로 조성물을 안정화시키는데 충분한 양으로 존재해야 한다. 필요한 양은 선택된 특정 첨가제 및 연마제 성분의 표면의 성질과 같은 CMP 조성물의 특정한 구성에 따라 변할 수 있다. 만일 너무 적은 첨가제가 사용된다면, 첨가제는 조성물의 안정성에 약간의 효과를 미치거나 효과를 미치지 않을 것이다. 반면에, 만일 너무 많은 첨가제가 사용된다면, 첨가제는 조성물에 바람직하지 않은 기포 및/또는 응집체의 형성에 영향을 미칠 것이다. 일반적으로, 이들 임의의 첨가제들의 적절한 양은 조성물과 비례하여 약 0.001 내지 2 중량% 및 바람직하게는 0.001 내지 1중량%이다 이들 임의의 첨가제들은 조성물에 직접 첨가되거나 조성물의 연마제 성분의 표면에 도포될 수 있다.

## pH 조절제

조성물의 pH는 약 pH 1 내지 약 pH 11, 바람직하게는, 약 pH 2 내지 약 pH 8인 것이 바람직하다. 이 pH 레벨, 특히 바람직한 레벨은 CMP 처리의 제어를 수월하게 하는 것으로 생각된다. pH 2 같이 너무 낮은 pH를 갖는 조성물은 조성물의 처리와 광택 자체의 품질의 면에서 문제를 안고 있을 수 있다. pH 11과 같이 너무 높은 pH를 갖는 조성물은 금속 층의 성질에 따라 구리 또는 텅스텐과 같은 금속 층, 기판 표면에 부식 또는 다른 공격에 악영향을 미칠 수 있다. 이것은 악영향 없이 상대적으로 높은 pH의 CMP 조성물을 견딜 수 있는 알루미늄 또는 외래 금속과 같은 금속 층의 광택에서는 문제가 되지 않는다.

조성물의 pH는 적절한 산, 염기, 아민 또는 이의 임의의 조합과 같은 적절한 pH 조절제를 사용하여 조절될 수 있다. 바람직하게는, 조성물에 사용되는 pH 조절제는 금속 이온을 포함하지 않아서, 원치 않는 금속 성분들이 조성물에 유입되지 않는다. 적절한 pH 조절제는 아민, 수산화 암모늄, 질산, 인산, 황산, 유기산 및/또는 이의 염 및 이들의 조합을 포함한다. 조성물의 pH 레벨은 약 pH 1.5 만큼 낮아야 하고, 제제는 이 낮은 pH에서 작업하기가 어렵게 된다. 일반적으로, 유체 pH는 약 pH 2 내지 약 pH 11, 바람직한 상위 레벨은 약 8로 유지된다. 더욱 바람직한 범위는 약 pH 3 내지 약 pH 7.5, 예를 들어, pH 3.5 내지 pH 4.5이다.

### 계면활성화제

조성물을 위한 많은 적절한 계면활성화제 첨가제가 있지만, 바람직한 계면활성화제 첨가제는 도데실 설페이트염, 소듐 라우릴 설페이트염, 도데실 설페이트 암모늄염, 및 이의 조합을 포함한다. 상업적으로 이용할 수 있는 적절한 계면활성화제는 유니온 카바이드에 의해 제조된 TRITON DF 16<sup>TM</sup> 및 에어 프로덕트 앤 케미컬에 의해 제조된 SUIRFYNOL<sup>TM</sup>을 포함한다.

1000 이하 내지 30,000 이상의 분자량을 갖는 다양한 음이온성 및 양이온성 계면활성화제는 분산제로서 고려된다. 나트륨, 칼륨, 또는 바람직하게는 스테아레이트, 라우릴 설페이트, 알킬 폴리포스페이트, 도데실 벤젠 설포네이트, 다이소프로필나프탈렌 설포네이트, 다이옥틸설포석시네이트의 암모니아염, 에톡실화 및 황화된 라우릴 알콜 및 에톡실화 및 황화된 알킬 페놀이 포함된다.

다양한 양이온성 계면활성화제는 폴리에틸렌아민, 에톡실화된 지방 아민 및 스테아릴벤질다이메틸암모늄 클로라이드 또는 나이트레이트를 포함한다. 본 발명에서 고려되는 다른 분산제들은 폴리에틸렌 글리콜, 레시틴, 폴리바이닐 파이롤리딘, 폴리옥시에틸렌, 아이소옥틸페닐 이써, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐이써, 알킬아릴 설포네이트의 아민 염, 폴리아크릴레이트 및 관련 염, 폴리메타크릴레이트를 포함한다.

만일 처음 CMP 슬러리에 계면활성화제가 첨가된다면, 음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 양쪽성 계면활성화제 또는 둘 이상의 계면활성화제의 조합이 사용될 수 있다. 게다가, 계면활성화제의 첨가는 웨이퍼의 웨이퍼 면내의 연마 균일성 (Within-Wafer-Non-Uniformity, WIWNU)를 감소하는데 유용할 것이고, 이를 통해, 웨이퍼의 표면을 향상시키고 웨이퍼 결함을 감소시킨다.

일반적으로, 처음 CMP 슬러리에 사용될 수 있는 계면활성화제와 같은 첨가제의 양은 슬러리의 효과적인 안정화를 얻기 위해 충분해야 하며 통상적으로 선택된 특정 계면활성화제 및 금속 산화물 연마제의 표면의 성질에 따라 변하게 될 것이다. 예를 들어, 만일 선택된 계면활성화제가 충분하게 사용되지 않는다면, 처음 CMP 슬러리 안정화에 적은 효과를 미치거나 효과를 미치지 않을 것이다. 반면에, CMP 슬러리에 너무 많은 계면활성화제가 있으면 슬러리에 원치 않는 기포 및/또는 응집을 일으킬 수 있다. 그 결과, 계면활성화제와 같은 안정제들은 약 0.0015 내지 약 0.2중량%, 바람직하게는 약 0.001 내지 약 0.1중량%의 양으로 본 발명의 슬러리 내에 존재해야 한다. 또한, 첨가제는 슬러리에 직접 첨가될 수 있거나 공지된 기술들을 사용하여 금속 산화물 연마제의 표면 위에 처리될 수 있다. 각각의 경우, 첨가제의 양은 처음 광택 슬러리의 원하는 농도를 얻도록 조절된다.

### 광택-증가 첨가제

임의적으로, 임의의 첨가제 또는 광택 증가제는 기판 표면 상에 장막 층의 형태로 존재하는 탄탈륨 및 티타늄과 같은 기판 표면 상에 표적 물질의 광택 속도를 증가 또는 향상시키기 위해 조성물에 첨가될 수 있다. 광택 증가제의 예는 표적 물질이 탄탈륨일 때 특히 효과적인 하이드록실아민이다. 플루오르화계 물질과 같은 하이드록실아민 이외의 광택 증가제는 조성물에 비례하여 약 0.001 내지 약 2중량%, 또는 바람직하게는 약 0.001 내지 약 1중량%의 양으로 존재한다.

다른 광택 향상제는 모노, 다이 및 트라이 에틸렌 글리콜을 포함하는 글리콜, 글리신 또는 질소에 치환된 하나 내지 세 개의 C1 내지 C4 알킬 그룹을 갖는 글리신과 같은 이의 유도체, 슬러리의 약 0.05중량% 내지 약 5중량%, 바람직하게는 약 0.1중량% 사이의 양으로 OH 반쪽 또는 모두 또는 이의 혼합물을 포함한다.

다른 광택 향상제는 약 0.01% 내지 약 30%, 예를 들어, 약 0.01% 내지 3%의 양으로 존재할 수 있는 친핵성 아민 및 알카놀아민을 포함한다.

#### 막-형성 항부식 화합물

일부 산화 반응은 특히 구리와 같이 영향받기 쉬운 금속에서 너무 빠르게 일어날 수 있다고 알려져 있다. 이런 이유로, 슬러리에 하나 이상의 막 형성제를 갖는 것이 때로는 유익하다. 막 형성제는 하나 이상의 금속에 흡착하는 성질을 가져서, 부분적으로 산화제 및/또는 자유 라디칼의 작용으로부터 금속을 보호한다.

CMP 조성물은 임의의 막 형성제를 포함할 수 있다. 막 형성제는 금속 산화물의 부동화 층의 형성과 금속 층의 표면 상의 층을 금지하는 용해를 촉진할 수 있는 임의의 화합물 또는 화합물들의 혼합물일 수 있다. 기판 표면 층의 부동화는 기판 표면의 습식 에칭을 막는데 중요하다. 유용한 막 형성제는 이미다졸, 벤조트리아아졸, 벤지이미다졸 및 벤조티아졸과 같은 질소 함유 고리 화합물 및 수산기, 아미노, 이미노, 카복시, 머캡토, 나이트로를 가진 이들의 유도체 및 알킬 치환 그룹뿐만 아니라 우레아, 티오우레아 등이다. 바람직한 막 형성제는 벤조트리아아졸("BTA"), 티아졸 및 티오카바마 아마이드(thiocarbam amide)를 포함한다.

임의의 막 형성제는 약 0.01중량% 내지 약 1.0중량%의 양으로 본 발명의 처음 CMP 슬러리에 존재할 수 있다. 막 형성제가 약 0.01 내지 0.2중량%의 양으로 처음 CMP 슬러리에 존재하는 것이 바람직하다.

#### 연마제 입자

본 발명의 CMP 슬러리는 본 명세서에서 연마제로 불리는 하나 이상의 입자를 포함할 수 있다. 연마제 입자는 금속 산화물 입자, 수지 입자, 또는 플라스틱 입자일 수 있고 금속 산화물 입자가 바람직하다.

바람직하게는, 연마제들이 제제 내에 현탁될 수 있는 입자 크기, 강도, 표면적, 안정성, 선택성 및 능력의 바람직한 조합을 제공하도록 처리된다. 일부 활용을 위해 사암 또는 모래가 연마제로 사용될 수 있는 반면, 반도체, 기억 소자 등을 위해서는 훨씬 더 작은 입자들이 필요하다. 반도체에 대해서는, 약 1 내지 약 4000 나노미터 사이의 평균 크기를 가진 입자가 유용하다. 금속 산화물 또는 비금속 산화물의 BET 표면적은 약 5 내지 약 1000m<sup>2</sup>/g 사이일 수 있다. 일반적으로, 입자들은 유사한 표면적을 가져서, 입자의 적어도 90중량%가 입자의 평균 표면적의 약 20% 이내, 바람직하게는 약 10%를 갖는 것이 바람직하다.

본 명세서를 이용하여 연마제 상의 유용한 활성화제의 양을 최대화하거나 금속 함량, 입자 크기, 표면적을 포함하는 연마제 특성 및 콜로이드 형태로 현탁된 활성화제를 포함하는 입자를 유지하는 계면활성화제, 안정제 및 다른 화합물을 변화시키는 것은 당업자의 능력 내에 있다.

입자 크기 분포는 중요하다. 일반적으로, 우수한 광택은 주어진 타입의 균일한 크기의 입자들의 용액으로 성취될 수 있다. 또한, 대형 입자, 즉, 평균 입자 크기의 약 2 또는 3 배 이상인 입자들은 일반적으로 기판의 대부분의 긁힘과 손상의 원인이 된다. 바람직한 실시예에서, 입자 크기 분포는 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제 5,626,715호에 나타날 수 있다. 예를 들어, 광택을 위해 사용되는 알파 알루미늄 옥사이드 입자 또는 실리카 입자 또는 세리아 입자인 연마제 입자들은 1 내지 100nm의 입자 크기를 가지며 분포(1 시그마 편차)는 입자 크기의 20% 이내, 바람직하게는 10% 이내로 제어된다.

한 실시예에서, 슬러리 내의 모든 타입의 연마제 입자에 대해 전체 크기 분포는 약 4 마이크로 이하이고 평균 전체 지름은 약 0.2 마이크로 내지 약 1 마이크로 사이인 경우, 입자의 70중량% 이상, 바람직하게는 80중량% 이상이 평균 크기의 20% 이내의 크기를 갖고, 입자의 10중량% 이하, 바람직하게는 5중량% 이하가 평균 크기에 대해 100% 이상의 크기를 갖는 한정된 입자 크기 분포를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 입자의 0.5중량%, 바람직하게는 0.1중량%은 평균 크기에 대해 200% 이상의 크기를 갖지 않는다.

다른 실시예에서, 슬러리 내의 모든 타입의 연마제 입자에 대해 전체 크기 분포는 약 0.5 마이크론 이하이고 평균 전체 지름은 약 0.005 마이크론 내지 약 0.2 마이크론 사이인 경우, 입자의 50중량% 이상, 바람직하게는 80중량% 이상이 평균 크기의 20% 이내의 크기를 갖고, 입자의 20중량% 이하, 바람직하게는 10중량% 이하가 평균 크기에 대해 100% 이상의 크기를 갖는 한정된 입자 크기 분포를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 입자의 5중량%, 바람직하게는 1중량%은 평균 크기에 대해 200% 이상의 크기를 갖지 않는다.

다른 실시예에서, 입자들은 졸-겔 처리, 열수 처리, 플라즈마 처리, 훈증 처리, 침전 처리 및 이의 임의의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택되는 처리에 의해 생성된 금속 산화물을 포함할 수 있다.

연마제 상의 날카로운 면이 더 빠른 광택을 내는 반면에, 기관 생성물의 성능의 열화를 초래하는 물질의 굽힘이 적다면 많은 경우 속도는 무시될 수 있다. 0.1 마이크론과 같이 적은 입자도 활용을 위해 허용할 수 없는 굽힘을 일으킨다. 일부 실시예에서, 연마제는 실질적으로 원형 입자이다. 실질적으로 원형이라는 말은 어느 방향에서의 반지름이 그 입자의 평균 반지름의 약 30%, 바람직하게는 약 20% 이내, 더욱 바람직하게는 약 10% 이내인 것을 의미한다.

세라믹 입자 또한 유용한 입자이고 본 발명을 위한 연마제 물질이다. 적절한 세라믹 입자들은 상업적으로 이용 가능하다. 세라믹 입자 크기는 1 마이크론 이상부터 약 0.01 마이크론이고, 바람직한 크기는 약 0.01 마이크론 내지 약 0.2 마이크론이다. 0.01 마이크론보다 더 적은 크기는 적절한 비용으로 생산될 수 있다면 우수한 결과를 나타내는 것으로 예상된다. 정의된 세라믹 분말이란 용어는 징크 옥사이드, 비스무트 옥사이드, 세륨 옥사이드, 게르마늄 옥사이드, 실리카 또는 알루미늄 옥사이드, 또는 이의 혼합물; 금속성 설파이드, 금속성 티타네이트, 금속성 보라이드, 금속성 나이트라이드, 금속성 카바이드, 금속성 텔루라이드, 금속성 아센나이드, 금속성 실리사이드, 금속성 셀레나이드, 및 금속성 텔라이드; 및 금속성 티타네이트, 금속성 탄탈레이트, 금속성 지르코네이트, 금속성 실리케이트, 금속성 게르마네이트, 및 금속성 니오베이트를 포함하는 것으로 정의된다. 금속성 산화물의 금속 성분은 IIA 내지 IIB 족에서 발견되는 원소의 주기율표의 금속들을 포함하고, 란탄과 악티늄 계열도 또한 포함한다. 한 실시예에서, 세라믹 분말은 하나 이상의 도펀트를 함유하는 금속 산화물을 포함하는 것으로 정의된다. 첨가될 도펀트의 양이 전체 고체의 통상 소량의 중량%이기 때문에, 일반적으로 도펀트의 첨가는 슬립 또는 서스펜션의 물리적 성질에 영향을 미치지 않는다. 따라서 당업자들은 여러 "도펀트"가 사용될 수 있다는 것을 알 것이다. "도펀트"라는 용어는 세라믹 분말의 전기적 특성 및/또는 결합 특성을 조절하는데 사용되는 첨가제를 포함하는 것으로 정의된다. 본 발명에서, 도펀트는 알루미늄, 안티몬, 비스무트, 붕소, 칼슘, 카드뮴, 크롬, 구리, 코발트, 하프늄, 철, 란탄, 납, 망간, 몰리부덴, 네오디뮴, 니켈, 니오븀, 프라세오디뮴, 사마륨, 스칸듐, 실리콘, 은, 탄탈륨, 티타늄, 주석, 텅스텐, 바나듐, 이터븀, 아연 및 지르코늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 통상적인 금속 산화물인 하나 이상의 금속 화합물을 포함하는 것으로 정의될 수 있다. 도펀트는 입자의 콜로이드 안정성을 변화시키는 입자의 제타 전위를 변화시킬 수 있고 및/또는 활성 활성화제가 되도록 처리되고 및/또는 활성화제를 입자 상의 선택된 부위에 고정하는데 유용할 수 있다. 유용한 한 세라믹 입자는 약 0.1 마이크론의 평균 입자 크기를 갖는 BT-10(TM, 코발트 코퍼레이션)으로 원형 형태로 상업적으로 이용할 수 있는 바륨 티타네이트이다. 주로, 더 가벼운 물질이 바람직하다. 다른 유용한 세라믹 구는 원형 알루미늄 옥사이드 입자이다. 이들 입자들은 실질적으로 모든 표면적이 바깥 표면적인 덧붙여진 형태를 가져서 기공이 적다. 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제 6,214,756호 및 6,514,894호의 세라믹 입자는 본 발명의 CMP 시스템에 적절한 연마제 분말을 형성한다. 바람직한 세라믹 분말 입자는 매우 제어된 입자 크기, 예를 들어, 입자의 약 80% 이상이 평균 입자 크기의 15% 내, 입자의 99% 이상이 평균 입자 크기의 약 30% 내인 잘 제어된 입자 크기를 가진 실질적으로 원형이다. 또한, 상기 특허들은 제타 전위-관련 고유 내부-입자 인력을 약화시키는 입자 상의 코팅을 형성함으로써 세라믹 입자의 안정한 서스펜션을 형성하는 코팅을 교시한다.

일반적으로, 활성화제는 입자의 표면 지역과 결합된다. 가장 바람직한 실시예에서, 활성화제는 외부 표면적 및 본 명세서에서 "바깥 표면적"으로 불리는 구멍 내의 지역과 결합된다. 이것을 정량하는 한 방법은 바깥 표면 및 바깥 표면에 최대한 근접한 입자 내의 표면적의 10%에서의 구멍 부피이다. 이 표면에 선택된 활성화제를 더 쉽게 위치시키는 것 이외에, 활성화제와 자유 라디칼을 생성하는 화합물의 상호작용에 의해 발생된 자유 라디칼은 연마제로부터 쉽게 분리될 수 있고 기관과 접촉할 수 있다. 따라서, 일부 실시예에서, 활성화제는 이 바깥 표면적의 일부 또는 전부를 덮는다. 활성화제는 연마제의 바깥 표면적의 약 0.01% 내지 약 100%와 결합될 수 있고 이를 덮을 수 있다. 일부 실시예에서, 활성화제는 바깥 표면적의 약 0.01% 내지 약 5% 사이를 덮는다.

매우 높은 표면적의 알루미늄 입자는 유체, 자유 라디칼 생성 화합물 등과 덜 접근하는 표면적을 가진다. 또한, 일부 내부 구멍에서 생성된 자유 라디칼은 자유 라디칼이 입자 구멍 구조를 빠져나가기 전에 사라질 수 있다. 활성화제가 이 "안쪽" 표면적과 유익하게 결합될 수 있는 반면, 이 활성화제는 바깥 표면에 결합된 활성화제보다 중량면에서 덜 효과적인 것이다. 활성화제는 연마제의 표면적의 약 0.01% 내지 약 100%와 결합될 수 있고 이를 덮을 수 있다.



일부 실시예에서, 연마제는 약 1 내지 약 100 나노미터, 즉 약 10 나노미터의 입자를 포함한다. 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제 5,128,081호는 1 내지 100 나노미터의 입자 크기를 가지고 매우 좁은 입자 크기 분포를 가진 본 발명에 사용하기에 적절한 나노결정 알파 알루미늄을 포함하는 금속 산화물 입자의 입자 제조 방법을 기술한다. 상기 특허는 약 18nm의 평균 입자 크기를 갖는 알루미늄 옥사이드의 열역학적으로 안정한 알파 상에 대한 나노결정 알루미늄 분말(매우 얇은 산화물 코팅)의 변형을 초래하는 처리로 나노결정 알루미늄 옥사이드의 제조를 개시한다. 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제 4,910,155호에 언급된 연마제는 적절하며, 0.06 마이크론 알루미늄 입자, 0.02 마이크론의 평균 지름의 실리카 입자 및 0.006 마이크론 평균 크기의 입자 크기를 포함한다.

본 발명의 시스템의 한 장점은 매우 작은 1 내지 10 나노미터 입자가 사용될 수 있다는 것과 분 당 약 1000 Å 내지 약 6000 Å의 매우 높은 물질 제거 속도를 얻을 수 있다는 것이다. 또한, 적은 입자를 사용하여 급힘이 상당히 감소된다. 물론, 높은 제거 속도는 보다 강력한 화학 반응으로 성취될 수 있다. 예를 들어, 일부 검사는 서브-마이크론 크기의 입자로 분 당 15000 Å의 과량인 제거 속도를 나타내었다. 그러나, 이 제거 속도는 현재의 반도체 처리 장치로 제어하기에 너무 높은 것으로 생각된다.

일반적으로 연마제는 연마제 입자의 형태, 통상적으로는 한 물질 또는 다른 물질의 조합의 많은 연마제 입자들의 형태로 존재한다. 일반적으로, 비록 개개의 입자 크기는 변할 수 있지만, 적절한 연마제 입자는 약간 원형이고 약 30 내지 약 170 나노미터의 유효 지름을 가진다. 결합되거나 응집된 입자 형태의 연마제는 개별 연마제 입자를 형성하도록 처리하는 것이 바람직하다. 슬러리는 한 타입의 이상의 연마제를 가질 수 있고 다른 타입의 연마제들이 다른 크기를 갖는 것이 바람직한 것이다.

적절한 금속 산화물 연마제는 금속 산화물 또는 비금속성 산화물 또는 금속 산화물 또는 비금속성 산화물의 화학적 혼합물일 수 있다. 적절한 금속 산화물 연마제는 알루미늄, 세리아, 게르마늄, 실리카, 첨정석, 티타니아, 텅스텐 옥사이드 또는 텅스텐 나이트라이드, 지르코니아, 또는 하나 이상의 다른 물질 또는 원소와 침지된 상기 물질의 임의의 것 및 이의 임의의 조합을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

침전 금속 산화물 및 비금속 산화물은 금속염과 산의 반응에 의한 공지된 처리 또는 다른 침전제에 의해 얻을 수 있다. 발열 금속 산화물 및/또는 비금속 산화물 입자는 산소/수소 불꽃에 적절하고 증발 가능한 시작 물질의 가수분해에 의해 얻어진다. 알루미늄 옥사이드, 티타늄 옥사이드, 지르코늄 옥사이드, 실리콘 다이옥사이드, 세륨 옥사이드, 게르마늄 옥사이드 및 바나듐 옥사이드의 발열 산화물 및 이의 화학적 및 물리적 혼합물이 적절하다.

연마제는 혼합 산화물일 수 있다. 우리는 어떤 활성화제는 일정한 상태 하에서 알루미늄보다 실리카에 의해 더 밀접하게 결합되는 것을 발견하였다. 혼합 옥사이드의 제조를 위한 방법은 EP-A-1048617에 기술된다. 발열 과정에서,  $\text{SiCl}_4/\text{AlCl}_3$  혼합물은 산소/수소 불꽃에 함께 놓여지고 실리콘 다이옥사이드와 알루미늄 옥사이드 물질의 혼합 산화물은 가수분해 단계에서 얻어지고, 두 분자 종인  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 이루어진 혼합 산화물 입자를 형성한다. 이런 혼합 산화물 입자는 일정한 상태에서 단일 금속 산화물 입자보다 결합된 활성화제에 더 큰 친화력(또는 점착력)을 갖게 될 것이다.

실리카에 코팅된 알루미늄을 포함하는 연마제가 유용할 수 있다.

한 바람직한 실시예에서, 금속 산화물 연마제는 침전 또는 혼중 연마제, 바람직하게는 혼중 연마제이다. 예를 들어, 혼중 금속 산화물 연마제는 혼중 실리카 또는 혼중 알루미늄 또는 혼중 실리카/알루미늄일 수 있다.

한 실시예에서, 활성화제는 연마제 입자의 매트릭스 속에 포함될 수 있다. 만일 연마제 입자가 졸로부터 침전되면, 하나 이상의 활성화제는 졸에 첨가되고, 충분한 양의 활성화제가 연마제의 표면에 있고 활성 상태이거나 이 상태를 만들 수 있다면 활성화제 화합물(또는 원소)이 연마제 입자 속에 포함될 수 있다. 만일 연마제가 발열 또는 혼중 처리에 의해 제조될 수 있다면, 화합물은 혼중된 물질에 첨가될 수 있고 이를 통해 물질을 형성된 입자 속에 포함시킨다. DE-A-196 50 500호에 기술된 도핑된 혼중 산화물은 연마제 매트릭스에 활성화제를 포함시킬 수 있다. 전체 입자에 분포된 도핑 성분은 특정한 입자의 구조와 물질의 제거 속도와 선택성과 같은 광택 성질을 변화시킨다. 염이 형성 입자의 표면에 융합될 수 있는 경우, 형성 입자는 활성화제의 염과 미리 혼합될 수 있다.

일반적으로 연마제는 비록 당업계에는 세리아, 실리카 및 알루미늄이 금속들의 임의의 조합과 함께 일정한 상태에서 각각 바람직하게 사용되는 것으로 공지되어 있지만, 여러 금속 및 금속의 조합에 대해 사용될 수 있다.

한 연마제는 알루미늄일 수 있다. 알루미늄은 비결정 또는 결정 형태를 포함하는 다양한 형태로 존재할 수 있다. 결정 형태는 알파, 감마, 델타, 시타 및 카파 타입 뿐만 아니라 그 제조 방법을 따라 명명된 발열 암모늄 옥사이드 및 상기한 알루미늄 옥사이드의 혼합물을 포함한다. 알루미늄은 여러 상의 혼합물 및/또는 하나 이상의 보조제로 도핑될 수 있다.

알루미늄은 순수할 수도 있고 그렇지 않을 수도 있다. 예를 들어, 자신이 알루미늄일 수 있거나 없는 금속 산화물 입자들은 하나 이상의 활성화제를 함유하는 알루미늄으로 코팅될 수 있고, 알루미늄-활성화제 코팅은 연마제의 외부에 접착(예를 들어, 흡착 또는 흡수)되거나 연마제의 외부에 용합되고 또는 연마제의 구멍 내에 포획된 입자 형태이고 또는 입자 형태이며 연마제 또는 이의 조합에 용합된다.

일부 실시예에서, 활성화제는 연마제 속에 도핑된다. 예를 들어, 연마제를 제제화하는 것이 가능하고, 원하는 양의 활성화제가 연마제 매트릭스에 포함되고, 이렇게 제조된 연마제는 자유 라디칼-생성 화합물을 함유하는 유체와 접촉하는 필요한 양의 활성화제를 갖고 유체에 노출된 활성화제는 자유 라디칼 형성에 원하는 증가를 일으킬 수 있다. 일반적으로, 다른 실시예에서, 알루미늄이 표면에 코팅, 흡수 또는 흡착된 선택된 활성화제를 더 밀접하게 고정시키는 알루미늄의 매트릭스 속의 원소 또는 화합물을 포함하는 부위를 가지는 것이 바람직할 것이다. 연마제, 예를 들어, 만일 표면에 노출되면 활성화제로서 작용하거나 연마제의 표면에 활성화제의 접착을 촉진시키는 화합물의 적어도 0.01%, 바람직하게는 적어도 1%에 도핑된 알루미늄이 바람직하다.

어떤 알루미늄도 유용한 반면, 그램 당 약 3 내지 약 800 제곱미터 사이의 표면적, 예를 들어 약 100 내지 600 제곱미터 사이의 표면적으로 가진 알루미늄이 반도체 기판에 특히 유용할 수 있다. 미국 특허 제 5,527,423호의 알루미늄 및 실리카 연마제는 본 명세서에 참고로 포함된다. 물론, 여기에 고정된 활성화제를 포함하는 알루미늄 입자는 특허에서 고순도로 정의되지는 않을 것이나, 기술된 알루미늄 및 실리카 입자는 여기에 결합된 활성화제를 갖는 우수한 연마제 기판을 형성한다.

티타늄 및 텅스텐의 경우, 0.400 마이크론 이하의 초기 입자 크기를 갖고 그램 당 5 내지 430 제곱미터의 표면적, 예를 들어, 약 10 내지 250 제곱미터 또는 약 30 내지 170 제곱미터의 표면적을 갖는 알루미늄 입자가 바람직할 것이다. 일반적으로, 입자들이 유사한 표면적을 가져서, 입자의 적어도 90중량%가 입자의 평균 표면적의 약 20% 내의 표면적을 갖는 것이 바람직하다.

실리카는 바람직한 연마제이다. 여러 OH기에 노출되도록 처리된 실리카는 여러 결합에 의해 활성화제, 즉 철과 결합하거나 고정할 수 있다. 따라서, 활성화제는 실리카에 증착될 때 강력하고, 강하게 결합되어 철이 자유 라디칼을 생성하는 화합물과의 반복된 상호작용을 통해 실리카의 표면으로부터 떨어지지 않는다. 실리카의 BET 표면적은 통상적으로 약 5 내지 약 100m<sup>2</sup>/g이고, 상위 제한은 증가될 수 있지만, 나노미터 크기의 입자가 사용된다. 실리카는 침전 실리카, 혼중 실리카, 발열 실리카, 하나 이상의 보조제로 도핑된 실리카의 임의의 것 또는 다른 실리카계 화합물일 수 있다. 다른 실시예에서, 실리카는 졸-겔 처리, 열수 처리, 플라즈마 처리, 혼중 처리, 침전 처리 및 이의 임의의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택되는 처리에 의해 생성된 금속 산화물을 포함할 수 있다. 한 실시예에서, 실리카의 입자크기는 약 2 내지 약 200 나노미터, 예를 들어, 약 8 내지 약 40 나노미터가 바람직하다. 물론, 이들은 평균 입자 크기 지름이고, 견고한 입자 크기 분포는, 즉, 99중량% 이상이 평균 입자 크기의 약 30%, 바람직하게는 약 15% 내인 것이 바람직하다.

일반적으로, 상기한 연마제는 단독 또는 서로 조합해서 사용될 수 있으나, CMP 방법을 원치 않게 복잡하게 할 수 있는 임의의 조합은 피하는 것이 바람직하다. 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제 5,264,010호는 세리아, 혼중 실리카 및 침전 실리카의 연마제 조합을 기술한다. 본 발명에서, 이런 조합이 사용될 수 있고 활성화제는 슬러리 속의 하나 이상의 연마제 타입과 결합될 수 있다. 산화철, 수산화철, 질화철 연마제의 어떤 형태는 피하는 것이 바람직한데, 기판을 오염시킬 수 있거나 산화제 및/또는 자유 라디칼을 생성(원하는 라디칼의 생성 없이)하는 화합물의 촉매적 열화를 일으킬 수 있는 것들이다. 구리는 철과 동일한 효과를 가질 수 있다.

#### 고분자 입자

입자는 폴리머, 수지, 아이오노머 또는 이들의 조합으로 일부 또는 전부일 수 있다. 입자는 고체 고분자 타입 입자일 수 있다. 고분자 입자는 변형될 수 있거나 상대적으로 딱딱할 수 있고, 각각은 당업자에게 공지된 바람직한 특성들을 가진다. 상기한대로, 플라스틱 또는 수지 연마제는 본 발명의 조성물의 적절한 성분이다. 예를 들어, 적절한 플라스틱 연마제 입자는 폴리아크릴산, 폴리메틸아크릴산, 폴리비닐 알콜, 또는 이들의 조합으로 구성될 수 있다. 적절한 수지 연마제 입자는 폴리아크릴산, 폴리메틸아크릴산, 폴리멜라민 또는 이들의 조합 또는 플라스틱 이온 교환 수지와 같은 이온 교환 수지의 입자로 구성될 수 있다.

폴리머 또는 수지 연마제는 본 발명의 조성물의 적절한 성분이다. 예를 들어, 적절한 플라스틱 연마제 입자는 폴리아크릴산, 폴리메틸아크릴산, 폴리바이닐알콜, 또는 이들의 조합으로 구성될 수 있다. 적절한 수지 연마제 입자는 폴리아크릴산, 폴리메틸아크릴산, 폴리멜라민 또는 이들의 조합 또는 플라스틱 이온 교환 수지와 같은 이온 교환 수지의 입자로 구성될 수 있다. 한 실시예는 연마제 금속산화물 입자에 침지된 수지 또는 플라스틱을 포함하는 코팅된 입자를 포함한다. 더 작은 금속 산화물 입자를 가진 200 내지 400 나노미터, 약 2 내지 약 50 나노미터의 수지 또는 폴리머 입자가 그 위에 또는 표면에 박힐 수 있다. 상기의 박힌 입자들은 활성화제를 운반할 수 있다. 또한, 수지 또는 폴리머 입자는 실질적으로 금속 산화물 입자를 덮을 수 있다.

본 명세서에 참고로 포함된 미국 출원 US 2002/1093451호는 금속과 반응하는 작용기를 가진 폴리머 입자를 기술한다. 일부 실시예에서, 활성화제가 기관과 상호작용할 수 있지만, 활성화제의 주요 효과는 기관과 상호작용하지 않고 자유 라디칼을 형성하기 위해 자유 라디칼을 생성하는 화합물과 상호작용하는 것이다. 일부 실시예에서, 입자는 가교 구조를 가질 수 있다. 폴리머는 분자 내에 두 개 이상의 공중합성 이중 결합을 갖는 화합물, 예를 들어 다이바이닐벤젠으로 대표되는 다이바이닐 화합물, 또는 에틸렌글리콜 다이아크릴레이트, 에틸렌글리콜 다이메타아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인 트라이아크릴레이트 및 트라이메틸올프로페인 트라이메타아크릴레이트로 대표되는 다가 아크릴레이트 화합물일 수 있다. 이런 가교 모노머들은 단독으로 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

선택된 수지 또는 플라스틱 입자들은 어떤 시스템에서는 연마제로 고려되지 않을 수 있고, 그럼에도 불구하고, 이들 입자는 활성화제의 효과적인 담체일 수 있다. 그러나, 만일 폴리머 입자가 그 위에 결합된 전이-금속-함유 활성화제를 가진다면, 이들 활성화제가 유체에 접근해야 하고 및 이들 활성화제는 자유 라디칼을 생성하는 화합물을 활성화시킬 수 있고 원하는 자유 라디칼을 형성할 수 있는 형태이어야 한다. 폴리머 입자는 사용되는 동안 소모될 수 있기 때문에, 자유 라디칼을 생성하는 화합물을 함유하는 유체와 결국 접촉하게 될 입자 매트릭스 내에 활성화제를 갖는 것이 바람직하다. 일반적으로, 유체와 접촉하고 자유 라디칼 형성을 증가시키는 입자들의 표면과 결합된 활성화제 원자의 단일층은, 자유 라디칼이 기관과 결합될 수 있는 경우, 최대 활성을 제공할 것이다. 그러나, 폴리머 입자가 소모될 수 있기 때문에, 폴리머 입자 매트릭스 내에 0.1 내지 20%의 활성화제를 갖는 것이 바람직할 것이다.

본 발명의 한 실시예에서, 금속 산화물 입자는 적어도 일부 구멍 내에 폴리머, 수지, 아이오노머 또는 이의 조합을 가진다. 예를 들어, 폴리머, 수지, 아이오노머 또는 이의 조합은 실질적으로, 즉 약 70% 이상, 금속 산화물, 즉 알루미늄, 실리카, 이의 조합 등의 구멍 부피를 채울 수 있다. 다른 실시예에서, 폴리머, 수지, 아이오노머 또는 이의 조합은 금속 산화물, 즉 알루미늄, 실리카, 이의 조합 등의 구멍 부피의 단지 바깥 10 내지 40%를 채울 수 있다. 또한, 폴리머, 수지, 아이오노머 또는 이의 조합은 실질적으로, 즉 약 70% 이상, 입자의 표면을 덮을 수 있다. 폴리머 물질은 매트릭스 금속 산화물이 실질적으로 완전히 덮히거나 둘러싸일 수 있어서, 코팅된 기관 또는 기관의 일부는 폴리머 물질로 코팅될 수 있다. 본 발명의 다른 실시예에서, 폴리머, 수지, 아이오노머 또는 이의 조합으로 제조된 이바는 폴리머 입자 크기의 약 25% 이하, 바람직하게는 약 10% 이하의 금속 산화물 입자의 표면에 포함될 수 있다. 이런 경우들에 있어서, 활성화제는 폴리머의 노출된(유체에) 표면, 하나 이상의 결합된 금속 산화물 입자 또는 이의 조합의 노출된(유체에) 표면에 놓일 수 있다.

철을 폴리머, 수지, 아이오노모, 이의 조합 등에 코팅하는 방법은 미국 특허 제 5,352,517호에 기술된다. 철을 폴리머, 수지, 아이오노모, 이의 조합 등은 열가소성 물질 또는 열경화성 물질일 수 있다. 본 발명에 유용한 열가소성 플라스틱은 폴리에틸렌; 폴리바이닐 폴리머; 폴리스티렌, 에폭시, 페놀-포름알데하이드 폴리머, 폴리에스터, 폴리바이닐 에스터, 폴리우레탄, 멜라민-포름알데하이드 폴리머, 우레아-포름알데하이드 폴리머, 폴리아크릴레이트, 이온성 폴리머 및 이의 혼합물이다. 마찬가지로 미국 특허 제 4,642,161호는 수지에 결합된 구리의 표면 상에 구리층을 형성하기 위해 구리와 수지를 함께 결합시키는 방법을 교시한다. 약간의 변형을 가한 동일한 방법이 광택 패드에 활성화제를 포함시키는데 사용될 수 있다.

#### 결합 활성화제를 가진 입자

매우 다양한 연마제 및 입자들이 논의되어 왔다. 본 명세서에서 구체적으로 언급하지 않으면, 연마제는 모든 입자를 포함하는 것을 의미하고, 입자는 모든 연마제를 포함하는 것을 의미한다. 그러나, 활성화제가 표면 상에 결합된 경우, 연마제 기관이 자유 라디칼, 즉, 초과산화 라디칼, 수산화 라디칼 등을 형성하는 적어도 일부 산화성 화합물과 활성이지 않기 때문에, 이 목록은 절대적인 것이 아니다.

활성화제, 특히 금속-함유 활성화제는 입자의 표면과 바람직하게 결합된다. 활성화제(들) 상의 입자는 금속 산화물 입자, 금속 질화물 입자, 세라믹 입자, 폴리머 입자, 상기한 임의의 다양한 조합 및 다른 입자들과 결합될 수 있고, 입자는 유체와 접촉하고 유체가 유리 산소 발생기를 함유한다. 물론, 자유 라디칼이 매우 큰 불특정 산화 전위를 갖기 때문에, 산소-함유 자유 라디칼이 가장 바람직하다.

일반적으로, 가장 바람직한 실시예에서, 활성화제는 입자의 표면과 결합된다. 본 발명의 한 실시예에 따라, 연마제는 적어도 일부가 활성화제로 코팅된다. 활성화제는 CMP 처리 동안 기판 표면에서 조성물의 산화제와 표적 물질, 특히 금속 물질 사이의 화학 반응 속도를 향상 또는 증가시킨다. 이론에 한정되지 않고, 활성화제는 연마제의 반응 부위에서 활성 퍼옥시 라디칼과 같은 활성화 산화 종의 형성에 도움을 주는 것으로 생각된다.

바람직하게는, 활성화제는 조성물에서 실질적으로 불용성이어서 대부분 CMP 처리 동안 연마제 입자의 표면과 결합된 채로 있게 된다. 물론, 나노기술과 폴리머 입자의 도래로, "가용" 활성화제와 입자의 표면과 결합된 활성화제의 차이는 모호해질 것이다. 1 나노미터 이하의 크기를 가진 입자들은 처리과정에서 볼 수 있지만, 일부는 서브-나노미터 입자를 "용해"된 것으로 볼 수 있다. 한 가지 차이는 입자와 결합된 애플리케이터(applicator)는 유체와 물리적으로 분리될 수 있다는 것이다. 다른 차이는 활성화제가 활성화제의 적어도 일부 또는 표면의 일부를 방해하는 분자의 그룹과 결합되어 금속 오염은 문제가 되지 않는다는 것이다. 세 번째 차이는 활성화제가 단일 분자의 부분이 아니라는 것이다. 물론, 전부는 아니지만, 이런 상태의 임의의 하나는 입자와 결합되는 기준을 충족하기에 충분하다.

활성화제를 입자와 결합시키는 장점은 다음을 포함한다: 1) 기판의 금속 이온 오염을 막을 수 있다; 2) 활성화제 이온이 다른 산화제에서 기판으로 전자를 이동시키는 프로모터로 작용하지 않는다; 3) 자유 라디칼은 제자리에 형성되고 사용 지점과 매우 근접하다; 4) 활성화제-함유 입자는 쉽게 회수되어 재 사용할 수 있다; 5) 유체는 문제를 일으키는 금속 이온 오염체를 갖지 않는다; 6) 슬러리의 가사시간이 길고 산화제의 현저한 손실(10%) 없이 몇 일 동안 지속된다; 7) 활성화제는 입자의 제타 전위를 변화시켜, 콜로이드 성질을 변화시킨다; 8) 슬러리와 접촉하는 활성화제의 양이 잘 제어될 수 있다. 여러 조건들을 충족하고 활성을 가진 활성화제/입자 조합의 임의의 것은 "용해되었다"라고 하기보다는 입자의 표면과 "결합되었다"라고 부를 수 있다.

이런 실시예에서 활성화제는 입자의 표면과 결합된다. "결합되었다"의 의미는 만일 입자라면 활성화제가 표면에 흡수, 흡착, 코팅 또는 임의의 방법으로 결합되는 것을 의미한다. 덜 바람직한 실시예에서, 활성화제는 입자 또는 연마제 속에 또는 입자 또는 연마제의 부분 속에 일부 또는 전부 도핑될 수 있다. 도핑된 부분은 활성화제에 노출되도록 처리하여 활성을 가지도록 할 수 있다. 그러나, 일반적으로 결정 또는 반-결정 매트릭스 구조의 일부인 금속 산화물은 이런 (반)결정 구조의 표면에 배치되는 것과 반대로, 쉽게 산화 상태를 변화시킬 수 없고 자유 라디칼을 생성한 화합물과 쉽게 접촉할 수 없고, 이 둘은 활성화제가 자유 라디칼을 생성하는 화합물을 활성화하는 것이 필요하다.

가장 바람직한 실시예에서, 활성화제는 바깥 표면 및 입자의 바깥에 직접 열린 구멍 내의 지역과 결합되어, 표면적은 바깥 또는 바깥면 표면 지역이라고 불린다. 이 표면에 선택된 활성화제를 쉽게 위치시킬 수 있는 것 이외에, 활성화제와 자유 라디칼을 생성하는 화합물의 상호작용에 의해 발생하는 자유 라디칼은 연마제의 바깥 표면으로부터 쉽게 이동하여 기판과 바로 접촉할 수 있다. 그러므로 본 발명의 가장 바람직한 실시예에서, 활성화제는 바깥 표면적의 일부 또는 전부와 결합된다.

"표면 지역"이라는 용어는 많은 의미가 있다. 입자 크기 D와 파이를 곱한 것과 동일한 "바깥면 표면 지역"이다. 이런 입자들의 구멍이 매우 클 수 있기 때문에 이것은 많은 세라믹 입자의 표면 지역이다.

#### 삭제

그러나, 매우 큰 표면적 알루미늄 및 실리카 입자는 유체, 자유 라디칼 생성 화합물 등에 덜 접근되는 표면적을 가질 수 있다. 또한, 구멍의 내부에 생성된 자유 라디칼은 자유 라디칼이 입자 구멍 구조를 빠져나가기 전에 소멸될 수 있다. 일반적으로, 입자를 기술할 때, 표면적은 BET 또는 가스 흡수와 같은 여러 기술들로 측정된다. 이것은 0.1 마이크론을 가진 입자 크기를 가진  $200\text{m}^2/\text{g}$ 의 "전체 표면적"을 제공한다. 활성화제는 실질적으로 이 전체 표면 지역의 전부 또는 단지 매우 적은 부분을 덮을 수 있다.

활성화제는 전체 표면 지역과 유리하게 결합될 수 있지만, 입자의 중심 근처의 활성화제는 바깥 표면과 결합된 활성화제보다 중량면에서 덜 효과적일 수 있다. 따라서, 파이에 D를 곱하고 "연결된 표면적"으로서 잔여 표면적의 약 10% 내지 약 30%, 즉, 약 15%를 더한 것으로 표면적을 정의한다. 더 큰 입자, 즉, 0.8 마이크론 이상의 경우, 이 퍼센트는 더 작아지고,

매우 작은 입자, 즉, 0.2 마이크론 이하의 경우, 이 퍼센트는 더 커진다. 이것은 입자의 값이고 바깥 표면 "근처"의 구멍 구조의 표면적을 의미하고, 근처라는 용어는 입의적으로 선택한 것이다. 큰 표면적을 가진 큰 입자, 즉, 약  $100\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 가진 1 마이크론 입자의 경우, 바깥 표면적은 "연결된 표면적"과 비교하여 매우 적을 수 있다. 내부-표면에 위치한 활성화제의 한 장점은 활성화제 입자가 재 사용된다면, 연마제는 비록 연마제 입자의 바깥 표면이 어느 정도 마모된 경우에도 여전히 활성을 갖는다는 것이다.

입자 상의 활성화제의 양은 매우 적을 수 있는데, 전체 표면적, 연결 표면적 또는 바깥 표면적의 0.01% 이하 내지 90% 이상을 덮게 된다. 자유 라디칼을 생성하는 반응이 주로 발열반응이기 때문에, 빨리 진행될 수 있어 수평 평탄화에 필수적인 필요한 제어가 사라질 수 있기 때문에 일반적으로, 100% 이하의 덮개는 유리할 수 있다. 한 실시예에서 활성화제는 결합되고 연마제 또는 입자 또는 광택 패드의 이용 가능한 표면적의 약 0.0001% 내지 약 100%를 덮는다.

중량을 기준으로 한 입자 상의 활성화제의 양은 매우 적을 수 있다. 1 내지 수 백 원자 두께인 층이 효과적일 수 있고, 더 얇은 층은 활성화제를 용액에 잘 빼앗기지 않는 경향을 가진다. 입자 상의 활성화제의 양은 입자의 약 0.0001중량% 내지 약 60중량%일 수 있다. 더 큰 입자에서, 활성화제의 양은 낮은 값을 갖지만, 매우 작은 입자에서 활성화제는 상당한 양의 활성화제를 형성할 수 있다. 일반적으로, 약 0.4 마이크론의 크기를 가진 실리카의 경우, 입자 상의 활성화제의 양은 약 0.01% 내지 약 2%, 예를 들어, 약 0.1% 내지 약 1%일 것이다.

활성화제의 결정이 사용되는 경우, 결정 내의 활성화제의 양은 물론 100%에 접근한다.

입자를 떠나 용해되는 금속 활성화제는 기관에 도금될 수 있거나 기관과 결합될 수 있어 전자를 산화제로부터 기관으로 이동시키는 프로모터로서 작용하기 때문에 입자에 대한 활성화제의 점착력은 중요하다. 따라서, 용해된 금속-함유 활성화제는 주로 오염체이다. 또한, 종종 산화제를 열화시킨다. 슬러리는 고체와 결합되고 용해된 것을 포함하는 전체 활성화제 종과 비교하여 고체(패드, 물질 또는 입자)와 결합된 활성화제의 50% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 보다 바람직하게는 99% 이상을 가져야 한다. 예를 들어, 제조된 슬러리는 슬러리의 중량을 기초로하여 계산할 때 약 200ppm 전체 철을 가지며, 1ppm 이하는 용해되었고 나머지는 연마제에 흡수되었다.

다양한 방법들이 슬러리에 용해된 활성화제의 양을 감소시키는데 사용될 수 있다. OH기를 얻기 위해 금속 산화물, 주로 실리카를 시약으로 전 처리하는 것이 유익하다. 활성화제-함유 입자를 다양한 분산제, 부동화제 등으로 후 처리하면 활성화제의 용출을 감소시킬 수 있다.

활성화제 층은 단일층에 가까운 매우 얇게 제조될 수 있어서, 각 활성화제 원자는 실리카에서 얻은 여러 OH기에 의해 결합된다. 부가적으로 또는 선택적으로, 그 안에 결합된 활성화제를 함유하는 입자는 입자를 활성화제의 일부가 덜 견고하게 결합된 부분으로부터 제어하기 위해 여러 산, 산화제, 선택적으로 염기 및 킬레이터에 침지되거나 세척될 수 있어, 원하는 활성을 위해 가능한 한 많은 양의 활성화제가 존재하게 있다.

활성화제 활성은 입자 특성의 작용(만일 활성화제가 자유 라디칼을 형성하는 화합물에 이용되고 쉽게 산화 상태를 변화시킬 수 있는 경우), 입자 상의 활성화제의 양 및 자유 라디칼을 생성하는 화합물에 비례하여 서택된 활성화제(들)의 활성, 자유 라디칼을 생성하는 화합물의 농도, 슬러리 속의 활성화제-함유 입자의 양의 작용이다.

전이금속염 및 표면제, 예를 들어, 연마제를 슬러리 속에 함께 첨가하는 것은 표면에 결합된 활성화제를 만들지 못할 것이라는 것을 주목해야 한다. 이온 반발력 및 다른 힘들이 슬러리가 표면에 잘 흡수되는 것을 방해한다.

슬러리 속의 입자의 일부 또는 전부는 그 위에 결합된 활성화제를 가질 수 있다. 동일한 연마제가 사용될 수 있고, 연마제의 일부는 그 위에 결합된 활성화제를 가지며 연마제의 일부는 활성화제가 없다. 선택적으로, 하나 이상의 연마제의 혼합물이 사용될 수 있고, 한 타입의 연마제는 활성화제를 가지며 다른 타입은 활성화제를 갖지 않는다. 일부 실시예에서, 활성화제는 연마제보다 더 작은 입자들을 상에 있을 수 있다. 예를 들어, 실리카는 이의 표면과 결합된 활성화제의 담체가 되는 바람직한 연마제인데, 이는 실리카는 활성화 원자를 붙잡는 동시에 활성제가 산화 상태를 변화시키는 경우, 특히 펜톤 타입의 처리에 의해 자유 라디칼 형성이 진행되게 하기 때문이다. 그러나, 일부 금속은 다른 연마제, 예를 들어, 알루미늄 또는 세리아와 더 좋은 광택을 나타낼 수 있다. 활성화제-함유 실리카가 슬러리에 비-활성화제 알루미늄 또는 세리아와 미리 혼합되면 슬러리를 제조할 수 있다. 당업자가 본 발명을 이용하여 고안해낼 수 있는 무한정한 조합이 있다.

한 실시예에서, 그 위에 활성화제가 결합된 바깥 지역의 적어도 약 25%를 갖는 연마제 금속 산화물 입자가 슬러리의 활성화제-함유 연마제의 0.1중량% 내지 1중량%의 양으로 사용된다. 활성화제를 함유하지 않는 연마제가 나머지, 즉 슬러리

속에 순수 연마제 중량의 약 5중량%를 차지한다. 한가지 문제는 그 위에 결합된 활성화제를 갖는 순수 연마제 대 연마제의 다른 제타 전위가 정제된 슬러리 속의 입자의 불균일한 정착을 일으킬 수 있고 상대적으로 짧은 기간의 중단 후에 조성물에 농도 기울기를 일으킨다는 것이다. 물론 입자는 용액 속에 존재하기 위해 공지된 대로 처리될 수 있다.

그러나, 만일 상기한 경우에 연마제 입자의 5.1% 내지 6%가 그 위에 활성화제를 갖는다면, 활성화제의 양은 상기의 경우의 입자 상의 25% 코팅제보다 더 적다. 즉, 각 입자의 표면의 5%를 덮을 수 있고, 모든 입자들은 용액에서 유사하게 행동할 것이고 광택에서 단기간의 중단과 관련된 문제를 덜 갖게 될 것이다. 동시에, 슬러리 속의 활성화제 활성 레벨은 유지될 수 있다.

입자의 전부 또는 일부는 폴리머일 수 있다.

#### 입자와 결합된 첨가제

아이오노모, 폴리카복실산, 지방산 아민 등과 같은 폴리머는 예를 들어, 알루미늄 및/또는 실리카와 같은 금속 산화물 연마제 상에 처리될 수 있다.

한 실시예에서, 이의 표면에 결합된 활성화제를 함유하는 연마제는 폴리머 물질에 의해 덮힐 수 있거나 표면에 결합된 성분에 의해 실질적으로 덮힐 수 있다. 이런 물질은 제거할 수 있거나 광택제에 효과가 없도록 제조되어야 하고, 이를 통해 활성화제는 유체와 접촉할 수 있다. 플라스틱/폴리머/아이오노머의 양은 입자의 구멍의 약 5 내지 약 20%를 채울 수 있도록 적을 수 있다.

1% 코팅 이상에서 활성화제를 가진 연마제가 바람직할 것이다.

또한, 연마제 입자에 첨가된 다른 금속 및 화합물이 유용할 수 있다. 단지 부분적으로 활성화제는, 나머지가 안정한 금속이거나 실질적으로 안정한 금속(즉, 활성화제가 아닌 금속, 예를 들어, 주석 화합물)인 경우, 코팅에 유용할 수 있으나 활성화제 활성 부위에 공간을 만든다.

연마제의 표면에 결합된 실란은 연마제의 표면, 즉 실리카를 변경하기에 유용하다.

#### 슬러리

본 발명의 하나의 양태에서, CMP 시스템은 자유 라디칼을 형성하는 화합물을 가지는 슬러리 및 슬러리 내에 현탁된 입자들과 결합된 활성화제, 즉 부착된 활성화제가 유체에 의해 접촉될 수 있는 연마제 표면에 부착된 적절한 활성화제를 갖는 연마제를 포함한다.

일반적으로, 본 명세서 전체에 걸쳐 소위 조성물이라고 불리는 슬러리의 성분에 대한 언급은 적어도 하나의 성분 예를 들어, 그러한 하나의 성분 또는 다수의 그런 성분을 가리키는 것이다. 또한 조성물의 성분의 양은 조성물에 대한 중량%(wt%)로서 나타낸다. 부가적으로, 성분의 양은 대강의 양, 예를 들어 언급된 정확한 수치 보다 많거나 적은, 또는 같은으로 나타낸다. 대강의 양에 관한 이 관례는 조성물에 대해 언급된 pH 값 또는 조성물을 적용하는 CMP 공정에 대해 언급된 공정의 수치 변수와 같은 조성물과 관련된 본 명세서에서 언급된 수치에 적용된다. 달리 명시하거나 명백하게 의도되지 않는 한 이 관례는 본 명세서 전체를 통해 적용된다.

일반적으로 조성물은 적어도 하나의 산화제 및 적어도 부분적으로 활성화제(후술됨)에 의해 코팅된 적어도 하나의 연마제를 포함한다. 통상적으로 연마제 성분은 활성화제로 코팅된 연마제 부분(때때로 본 명세서에서 "코팅된 연마제"로 언급됨)과 활성화제로 코팅되지 않은 연마제 부분(때때로 본 명세서에서 "보통 연마제"로 언급됨)을 포함한다. 비록 활성화제로 코팅된 연마제 부분만이 존재할 필요가 있지만, 예를 들어, 연마제는 코팅된 연마제 대 보통 연마제의 비율이 약 1 내지 약 9이다. 조성물의 각 성분들, 이들의 전형적인 양, 바람직한 양 및 보다 바람직한 양은 표 1에 조성물에 대한 대강의 중량%(wt%)로 나타내어진다.

표 1: 화학적 기계적 연마 조성물

성분	전형적인 양	바람직한 양	보다 바람직한 양
산화제	0.01-30 wt%	0.01-10 wt%	0.01-6 wt%
보통 연마제	0.01-30 wt%	0.01-20 wt%	0.01-10 wt%

코팅된 연마제	0.01-50 wt%	0.01-20 wt%	0.01-10 wt%
---------	-------------	-------------	-------------

산화제 성분에 더하여 또한 조성물은 적어도 활성화제로 부분적으로 코팅된 연마제를 포함한다. 연마제는 기관 표면상의 표적 물질의 기계적 제거에 효과적이다. 조성물에 대한 약 0.01 내지 약 20 중량%의 바람직한 범위와 같은 활성화제 코팅된 연마제의 적절한 양이 위 표 1에 나타나있다. 또한 보통 연마제의 적절한 양 역시 표 1에 나타나있다. 일반적으로 약 1.5 내지 약 9 사이, 보다 바람직하게는 pH 2 내지 8사이의 pH에서 활성화제를 사용하는 것이 바람직하다. 자유 라디칼의 펜톤 반응 형태의 형성은 역사적으로 약 3 내지 6 사이의 pH에 한정되어져 왔고 이는 본 발명의 자유 라디칼 결합을 생성하는 대부분의 활성화제/화합물에 대한 바람직한 pH 범위이다. 그러나 표면, 특히 금속 산화물(수산화물)표면에 활성화제의 결합은 펜톤 반응에 대한 pH 범위가 놀랍게 확장되어진 염기성 pH 범위(7 및 그 위)로 되게 하였다. 사용하는 물질에 의존하는 너무 높은 pH는 자유 라디칼을 생성하는 대부분의 활성화제/화합물의 효과를 떨어뜨릴 것이다. 이러한 이유로 온화한 버퍼가 슬러리에 이점적으로 삽입될 수 있다. 유기산 및 이의 염, 무기산 및 염 또는 이들의 혼합물 또는 결합물을 포함하는 버퍼가 사용될 것이다. 몇 가지 유기산은 자유 라디칼 소광제이고 이는 활성화제 활성을 결정하는데 고려되어야만 한다.

사용자는 연마가 일어나는 조건들에 주의해야만 한다. 자유 라디칼 형성은 종종 온도 의존적이고 최적의 결과는 종종 약 40 내지 약 60℃에서 발견된다.

모든 연마제 입자 또는 다른 입자들이 활성화제로 코팅될 필요는 없다. 활성화제가 적을수록 더 낫다. 슬러리에서 활성화제의 양(활성화제는 슬러리에서 금속 이온의 중량으로 표시)은 약 5 내지 5000 ppm 총 활성화제, 바람직하게는 약 10 내지 약 1000 ppm 총 활성화제, 보다 바람직하게는 약 20 내지 약 200 ppm 총 활성화제일 수 있다. 약 5ppm 내지 약 40ppm사이의 적은 활성화제 양, 예를 들면 약 10 내지 약 30ppm이 효과적인 것이 발견되었다.

과산화수소를 갖는 철 활성화제에 대해 활성화제 철의 양은 슬러리에서 0.008중량%보다 작은 것이 바람직하다. 과황산암모늄을 갖는 철 활성화제에 대해 활성화제 철의 양은 슬러리에서 0.08%보다 작은 것이 바람직하다.

#### 연마 패드

활성화제는 예를 들면 연마 패드와 결합될 수 있다. 미국 특허 6,435,947은 활성화제인 고체 불균일 촉매를 가지는 패드를 기재하고 이 연마 패드는 기관으로부터 금속 층을 제거하는데 유용하다. 이 특허는 활성화제-유사 물질이 Ti, Ta, W, V, Nb, Zr 및 이들의 혼합물의 산화물일 수 있다는 것을 교시한다. 그러나 촉매로는  $TiO_2$  및/또는  $TiO_3$ 를 교시할 뿐이다. 용어 "불균질 고체 촉매"는 액상과는 전혀 다르고 화학적 기계적 조성물 액상에 의미있게 용해되지 않는 고체 촉매로서 정의된다. 상기 미국특허는 이 촉매가 광화학 복사(actinic radiation)에 필요하다는 것과 연마 패드가 자외선 영역에서 빛에 노출된다는 것을 교시한다.

#### 삭제

#### 삭제

본 발명의 활성화제 함유 연마 패드는 연마 패드 기관 및 적어도 하나의 활성화제를 포함하고 여기서 활성화제는 연마 패드의 표면에 결합되어 있다. 활성화제는 실질적으로 용해되지 않고 패드의 표면에 코팅되거나 흡수되고 및/또는 패드의 표면에 흡수되어진다. 바람직한 패드계 활성화제는 흡수되거나 흡착되거나 코팅되거나 그렇지 않으면 광화학 에너지의 부가 없이 활성화제로서 작용할 수 있는 전이 금속에 결합된다(예를 들어 산화티타늄에 의해 요구되어지는 것처럼).

활성화제는 물질을 중합성 기관내 또는 기관상에 삽입하기 위하여 당해 기술분야에 알려진 방법에 의해 연마 패드 기관내에 삽입될 것이다. 활성화제를 연마 패드 기관내에 삽입하기 위한 방법들은 캡슐화, 함침, 중합체/활성화제 복합체 생성, 작은 분자로서 활성화제를 연마 패드 기관 중합체 매트릭스에 삽입하는 방법 또는 이 방법들의 조합을 포함한다. 다른 양태에서, 활성화제는 패드내에 함유된 연마제 입자와 결합한다.

#### 삭제

#### 삭제

삭제

삭제

본 발명의 부가적인 특징, 면모 및 이점은 하기의 바람직한 양태들 및 다양한 방법 및 실시예의 기재로부터 분명하게 될 것이다.

방법

본 발명의 조성물 및 시스템은 기관의 화학적 기계적 연마(CMP)에서 유용하게 적용된다.

전형적인 화학적 기계적 연마 공정에서, 기관은 회전 연마 패드와 직접 접촉하여 놓여진다. 운반체가 기관의 뒷면에 대해 압력을 가한다. 연마 공정동안, 패드 및 테이블이 아래로 힘을 기관 뒤에 대해 유지하면서 회전한다. 일반적으로 "슬러리"로 칭해지는 연마의 화학적 반응 용액이 연마 동안 패드 상에 퇴적된다. 본 발명의 선택된 조성물을 사용하면 연마제 없이 연마가 또한 가능하다. 슬러리는 연마될 필름과 화학적으로 반응함으로써 연마 공정을 개시한다. 연마 공정은 슬러리가 웨이퍼/패드 경계면에 제공되기 때문에 기관에 대한 패드의 회전 운동에 의해 촉진된다. 연마는 절연체 상의 원하는 필름이 제거될 때까지 이 방법으로 계속된다.

기본 성분들에서 적어도 하나의 금속 층을 포함하는 기관을 연마하기 위한 방법은,

- (a) 자유 라디칼을 제조하는 화합물을 함유하는 본 발명의 CMP 유체를 혼합하는 단계;
- (b) 상기 유체를 활성화제와 접촉시켜 유체내에 자유 라디칼을 형성하는 단계;
- (c) 상기 자유 라디칼 함유 유체를 기관과 접촉하는 단계; 및
- (d) 자유 라디칼 함유 유체를 기관과 접촉하여 기관을 기계적으로 연마하여 기관으로부터 적어도 금속 층부분을 제거하는 단계를 포함한다.

슬러리 조성물은 CMP 단계에서 중요한 인자이다. 산화제, 연마제 및 다른 유용한 첨가제의 선택에 따라 연마 슬러리가 표면 결함, 결함, 부식 및 침식을 최소화하면서 원하는 연마 비율로 금속 층을 효과적으로 연마하도록 마무리될 수 있다. 또한, 연마 슬러리는 티타늄, 티타늄 질화물 등과 같은 최근 집적 회로 기술에서 사용되는 다른 박막 물질에 조절된 연마 선택성을 제공하는데 사용된다.

본 발명의 조성물은 예를 들어 CMP 공정에서 CMP 슬러리에서 발견된 보통의 농도를 사용하여 분당 15,000Å 이하의 매우 바람직한 비율을 제공한다. 일반적으로 약 4000 내지 약 8000Å/m의 비율이 좋은 조절을 위해 바람직하다. 조성물 또는 CMP 공정을 예를 들어 약 3000Å 두께의 구리 필름의 매우 얇은 필름의 CMP와 같이 어떤 적용을 위해 적절한 수준으로 비율을 낮추도록 조정하는 것이 바람직하다. 구리에 대해서는 바람직한 슬러리는 약 pH 6.7인 pH 6 내지 7에서는 하이드록시아민 3% 내지 5%인 1% 내지 7%를 가진다.

조성물은 상대적으로 낮은 운반체 압력을 가지는 CMP 공정 뿐만 아니라 종래의 CMP 공정에서 사용될 때 효과적이다. 조성물을 사용하는 연마된 기관은 웨이퍼 불균일 백분율내에서 상대적으로 낮게까지 반영되기에 우수하고 균일한 값을 나타낸다. 예를 들면, 본 명세서에 제공된 하나의 실시예에서 연마된 기관의 웨이퍼내 불균일성은 약 4.57 퍼센트이었다.

활성화제를 너무 많이 사용하면 CMP 공정의 조절을 어렵게 하기 때문에 사용되는 활성화제 코팅된 연마제의 양에 대해 주의해야만 한다. 활성화제 농도가 중요한 경우 활성화제 코팅이 없는 보통의 연마제의 양을 증가시켜 조성물에서 활성화제를 희석시키고 CMP 공정의 조절을 용이하게 할 것이다.

본 발명의 하나의 양태에서, 결합된 활성화제를 가지는 입자들은 연마후에 사용된 CMP 슬러리로부터 회수되어 재사용된다. 활성화제는 공정에서 고갈되지 않는다. 사용된 유체의 소량을 함유하거나 하지 않는 활성화제를 가지는 입자들을 분리하는 간단한 방법은 예를 들어 여과, 원심분리 등에 의해 슬러리로부터 회수될 수 있다. 염과 같은 다양한 첨가제들이 슬러리를 불안정화하여 분리를 증가시키기 위해 첨가될 수 있으나 그런 물질들은 연이어 재사용전에 예를 들어 묶은 광천수로 세정되어야만 한다.



그런 시스템은 예를 들어 그라인딩에 의해 잃은 것을 다시 채우기 위해 첨가된 활성화제 코팅된 입자의 추가적인 양을 가진다. 재순환된 활성화제 코팅된 입자의 작은 분획이 CMP 슬러리 상수에서 활성화제 코팅된 입자의 양을 유지하기 위해 놓여질 것이다.

활성화제 코팅된 입자가 활성화제가 코팅되지 않은 연마제보다 슬러리에서 다른 제타 포텐셜을 가지면 분리가 슬러리를 부분적으로 불안정화하여 결합된 활성화제를 가지는 입자를 회수함으로써 행해질 것이다.

다른 양태에서, 수행을 위해 광화학 에너지가 활성화제에 필요하다면, 또는 광화학 에너지가 활성화제 그 자체라면 자유 라디칼 함유 유체를 패드와 기판 사이에 유체를 놓기 전에 즉시 활성화제에 노출시키는 것이 유리하다. 활성화제가 사용되면 광화학 복사가 쉽게 원하는 양으로 적용될 수 있는 메쉬의 형태에 있게 될 것이다. 활성화제가 광화학 복사라면 이 복사가 또한 유체가 시스템에 들어가서 기판 및 패드 사이를 통과하기 전에 즉시 유입 유체에 유익하게 적용될 것이다. 반응을 광활성적으로 증진시키는 챔버 및 수은등과 같은 광화학 복사원이 공지되어 있다.

다른 양태에서, 슬러리의 온도는 약 30°C 및 60°C 사이의 평균온도로 조절되나 온도의 변화는 약 3°C 보다 적다. 자유 라디칼 형성은 매우 온도 의존적이고 부식율은 예를 들어 온도 변화에 의해 변하게 될 수 있다.

몇몇 양태에서 온도는 초기 연마에서 증가된 자유 라디칼을 제공하고 연마의 다음 단계에서 더 작은 자유 라디칼을 제공하는 프로파일이 되따르면서 CMP 공정 동안에 변화될 수 있다. 유사하게, 자유 라디칼의 형성 양은 용액의 pH를 변경시킴으로써 변화될 수 있다. 다른 조합이 이 기재의 이점을 가지면서 당해 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 고안되어질 것이다.

부가적으로, 예를 들어 미국 특허 6,030,425에 기재된 바와 같이 자기 및 전기장 포텐셜이 유용할 것이나 CMP 장치를 복잡하게 만들기 때문에 바람직하지 않다.

전술한 바와 같이, 조성물의 연마제 물질은 적어도 부분적으로 활성화제로 코팅되어 있다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, "코팅" 및 이의 다양한 언어적 또는 문법적 형태들 또는 서로 비슷한 것들은 일반적으로 적어도 연마제의 일부분에 활성화제 물질의 적어도 부분적인 층을 형성하고, 적어도 연마제의 일부분에 활성화제 물질을 흡수하거나 흡착하고, 활성화제 물질과 적어도 연마제의 일부분 사이에 접착을 형성하는 등의 어떤 적절한 수단 또는 방법에 의해 연마제와 활성화제 사이의 물리적 연결을 형성하는 것을 칭한다.

예로서, 아세트산 철펠로 코팅된 실리카 졸을 제조하는 방법은 파인(Payne)의 미국특허 4,478,742에 나타나있고 이 전체적인 내용은 본 명세서에 참조로서 삽입된다. 유사하게, 실리카 코어상에 금속을 놓는 방법을 개시하는 미국 특허 3,007,878, 3,139,406 및 3,252,917는 본 명세서에 참조로서 삽입된다. 활성화제는 약 0.001 내지 약 100%, 예를 들어 연마제 입자 표면의 약 5 내지 약 100%, 입자 표면의 약 50 내지 약 80% 또는 바람직하게 입자 표면의 약 25 내지 약 50% 코팅될 것이다.

하나의 양태에서, 활성화제는 실질적으로 외부 표면의 모두 또는 연결 표면의 모두에 놓여지고 그런 다음 예를 들어 가열된 산, 산화제 및/또는 킬레이터에서 세정함으로써 활성화제가 제거되어 원하는 코팅 예를 들어 코팅된 표면적이 약 1% 내지 약 25%인 코팅을 얻는다. 남아있는 활성화제는 표면에 매우 강하게 결합되어 용액으로 침출로 인한 활성화제 손실을 감소시킬 것이다.

본 발명의 CMP 조성물 또는 슬러리는 통상적인 기술에 의해 제조될 것이다. 전형적으로 물, 첨가제, 연마제 성분들이 혼합된 다음 활성화제 코팅된 연마제가 첨가되고 그런 다음 산화제가 첨가되고 pH가 조정된다.

선택적으로, 본 발명의 하나의 양상에 따르면, 활성화제 코팅된 연마제는 산화제를 함유하는 상업적으로 얻을 수 있는 CMP 조성물과 같은 존재하는 CMP 조성물에 첨가될 것이다. 예를 들어, 활성화제 코팅된 연마제는 미리 제제된 과산화물 조성물에 첨가되어 본 발명의 CMP 조성물을 제공한다.

몇몇 CMP 공정에서, 특히 전진(advanced) 연마 공정의 몇몇은 조성물이 사용시점에서 조성물을 다시 혼합하기 바로 전에 각 조성물 성분의 양을 즉시 조정함으로써 제조된다. 대부분의 CMP 공정에 대해, 제조된 조성물은 사용 시점에 재 혼합되고 그리고 연마 패드에 부어진다. 전형적으로 조성물은 그것이 움직이거나 회전되기 때문에 패드상에 부어진다. CMP 공정을 진행함에 따라 원하거나 필요에 따라 부가적인 슬러리가 첨가되거나 과량의 슬러리가 제거된다.

## 실시예

본 발명에 따른 조성물의 실시예가 아래에 제공된다.

사용된 연마제는 미라졸(Mirasol) 3070<sup>TM</sup>(이하 미라졸이라 함)이었고, 이는 연마제 실리카 입자의 상업적으로 얻을 수 있는 수용액이다. 조지아 카르테르스빌의 프레시전 콜로이드 엘엘씨(Precision Colloids, LLC)로부터 구입한 미라졸은 약 30%의 실리카 입자( $\text{SiO}_2$ )를 함유하고 이는 약 70나노미터의 유효 지름을 가진다. 활성화제로 코팅된 미라졸 3070은 예를 들어 실리카 입자의 표면의 적어도 일부, 즉 각 실리카 입자의 표면적 약 70% 상에 코팅되고/흡수된 아세트산 철 활성화제를 갖는 상기의 미라졸을 함유한다. 활성화제로서, 즉 양이온성 철을 가지는 미라졸은 이후 미라졸/철-Ac로 나타내고 또한 구리를 가지는 미라졸은 이후 미라졸/구리-Ac로 칭해진다. 일반적으로 자유 라디칼을 형성하는 화합물은 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 과황산염 및/또는 과아세트산을 포함한다. 다른 언급이 없는 한 물은 슬러리의 균형을 맞춘다.

첫 번째 실시예는 두개의 CMP 조성물, 실시예 A 및 실시예 B에 관한 것이고 둘다 pH 2에 있고 특히 표면상에 텅스텐 층 또는 피가공물(feature)을 가지는 실리콘 웨이퍼와 같은 웨이퍼의 CMP에 특히 적합하다. 조성물의 대략적인 pH 뿐만 아니라 두 조성물의 성분 및 이의 대강의 양이 표 2에 나타나있다.

표 2: 실시예 A 및 실시예 B의 CMP

	$\text{H}_2\text{O}_2$	과아세트산	미라졸	미라졸 w/Fe-Ac
실시예 A	3wt%	0wt%	5wt%	0.5wt%
실시예 B	0wt%	5wt%	5wt%	0.5wt%

실시예 A에서 과산화수소는 산화제로서 제공되었고, 미라졸 3070 및 실리카 입자의 적어도 표면 일부분에 흡수된 양이온성 철 활성화제를 갖는 미라졸 3070은 연마제 및 활성화제 코팅된 연마제로서 각각 제공되었으며, 탈이온수가 조성물의 잔여분을 보상하였다. 실시예 B는 과산화수소 대신 과아세트산( $\text{CH}_3\text{COOOH}$ )이 산화제로서 제공되었다는 점에서 조성물 A와 다르다. 실시예 A 및 실시예 B에 대해, 미라졸 3070 성분은 조성물의 pH를 결정하는데 우세하게 책임이 있다고 믿어졌다.

실시예 A 및 실시예 B 각각은 두께 약 8000Å의 텅스텐 필름을 갖는 적어도 부분적으로 층을 형성한 실리콘 기판상에서 수행되는 통상의 CMP 공정을 사용하였다. 둘 다의 공정 변수들은 스캐어 인치당 약 6과운드의 운반체 압력(psi), 분당 약 90 회전수의 운반체 속도(rpm), 약 90rpm의 플레튼 스피드(platen speed) 및 분당 약 175밀리리터의 사용된 CMP 조성물의 유속(ml/분)을 포함한다. 공정들은 사용된 CMP 조성물에서만 다르다. 약 분당 Å에서 물질(텅스텐) 제거 속도(Å/분) 및 약 웨이퍼내 불균일성 퍼센트(within-wafer nonuniformity, % WIWNU)에 관한 각 CMP 공정의 결과는 표 3에 나타난다.

표 3: 실시예 A 또는 실시예 B를 사용하는 텅스텐상에서의 CMP 결과

	제거 속도 (Å/분)	불균일성(% WIWNU)
실시예 A	5040	10.9
실시예 B	5077	7.42

앞에서 언급한 바와 같이, CMP 공정에서, 특히 현대 또는 전진 CMP 공정에서, 운반체 압력을 크게 만들지 않는 수용될 수 있거나 최적으로 사용하면서 물질 제거 속도를 증가시켜 수용될 수 있거나 최적으로 얻는 것이 바람직하다. 텅스텐 층 웨이퍼의 CMP 공정에서, 우수한 운반체 압력은 약 6psi처럼 약 9 psi이하이고, 약 6 psi의 압력에서의 우수한 성과는 약 5000Å/분보다 더 큰 제거 속도이다. 게다가, 약 3 내지 12 % WIWNU의 균일성 값을 갖는 연마된 웨이퍼를 얻으면 우수한 결과로 고려된다. 공정 변수, 성과 및 결과의 앞의 예들이 종종 바람직할지라도 다른 적절한 성과 및 결과가 본 명세서에 예상된다.

실시예 A 및 실시예 B를 가지고 수행된 CMP 공정에서, 약 5040 및 5077 Å/분의 바람직한 텅스텐 제거 속도가 얻어졌다. 부가적으로, 연마된 웨이퍼의 표면은 실질적으로 각각 10.9 및 7.42 % WIWNU를 가지면서 균일하다. 실시예 B는 더 큰 제거 속도 및 더 우수한 균일성 값(더 낮은 % WIWNU)을 나타내기에 일반적으로 실시예 A보다 바람직하다. 큰 제거 속도

를 제공하는 조성물에 대한 일반적인 선호가 있지만 우수한 균일성 값(예를 들어, 낮은 % WIWNU), 산화제의 효율적 사용 및 좋은 저장 및 조작 특성들과 같은 다른 인자들 또한 본 발명의 조성물의 평가에서 중요하게 고려되어야 한다는 것을 명심해야 한다.

본 발명의 두 번째 실시예는 실시예 C 및 실시예 D의 두 CMP 조성물에 관한 것이고 표면에 구리 층 또는 피가공물을 가진 실리콘 웨이퍼의 CMP에서 사용되었다. 이 실시예에서, 구리 층은 약 15,000Å의 두께를 가졌다. 하나의 산화제는 하이드록실아민(HDA®, EKC Technology, Inc.)이었다. 조성물의 대략적인 pH 뿐만 아니라 두 조성물의 성분들 및 이의 대강의 양은 표 4에 나타낸다.

표 4: 실시예 C 및 실시예 D의 CMP

	HDA®	과아세트산	미라졸	미라졸 w/Fe-Ac	pH
실시예 C	0wt%	1.5wt%	5wt%	0.5wt%	2
실시예 D	4wt%	0wt%	5wt%	0.5wt%	6.7

두 조성물은 또한 pH 약 2를 가지는 조성물 C와 pH 약 6.7을 가지는 조성물 D로서 pH에 관하여서 다르다.

실시예 C 및 실시예 D 각각은 적어도 부분적으로 구리로 층을 형성한 실리콘 기판상에서 수행되는 통상의 CMP 공정을 사용하였다. 실시예 C가 사용될 때 공정 변수들은 약 4psi의 운반체 압력, 약 40 rpm의 운반체 속도, 약 40rpm의 플레튼 스피드 및 약 100ml/분의 실시예 C의 유속을 포함한다. 실시예 D가 사용될 때 공정 변수들은 약 4psi의 운반체 압력, 약 75 rpm의 운반체 속도, 약 75rpm의 플레튼 스피드 및 약 175ml/분의 실시예 D의 유속을 포함한다. 각 CMP 공정의 변수들은 표 5에 나타내었고, 물질(구리) 제거 속도 및 약 웨이퍼내 불균일성 퍼센트(% WIWNU)에 관한 각 CMP 공정의 결과는 표 6에 나타낸다.

표 5: 실시예 C 또는 실시예 D를 사용하는 CMP 공정

	운반체압력(psi)	운반체속도(rpm)	플레튼스피드(rpm)	유속(ml/분)
실시예 C	4	40	40	100
실시예 D	4	75	75	175

표 6: 실시예 C 또는 실시예 D를 사용하는 구리상에서의 CMP 결과

	제거 속도 (Å /분)	불균일성(% WIWNU)
실시예 C	~15,000	측정불가
실시예 D	7800	8.87

앞에서 언급한 바와 같이, CMP 공정에서, 특히 현대 또는 전진 CMP 공정에서, 운반체 압력을 크게 만들지 않는 수용될 수 있거나 최적으로 사용하면서 물질 제거 속도를 증가시켜 수용될 수 있거나 최적으로 얻는 것이 바람직하다. 구리 층 웨이퍼의 CMP 공정에서, 우수한 운반체 압력은 약 4psi처럼 약 9 psi이하이고, 약 4 psi의 압력에서의 우수한 성과는 약 7500Å/분보다 더 큰 제거 속도이다. 공정 변수, 성과 및 결과의 앞의 예들이 종종 바람직할지라도 다른 적절한 성과 및 결과가 본 명세서에 예상된다.

실시예 C로 수행된 CMP 공정에서, 구리의 모두가 제거되는 것과 같이 특이하게도 큰 구리 제거 속도가 얻어졌다. 이 결과는 균일성 값의 측정을 방해하였다. 실시예 D로 수행된 CMP 공정에서, 바람직한 구리 제거율이 얻어졌다. 부가적으로, 실시예 D를 사용하여 연마된 웨이퍼의 표면은 실질적으로 균일하였다. 그리하여 실시예 D는 본 발명의 바람직한 조성물이다.

1.5% 과아세트산만을 갖는 실시예 C는 비록 기판상에 구리의 매우 얇은 층을 연마하는 것과 같은 제거 속도에 관하여 너무 적게 공격적일지라도 본 발명의 유용한 조성물이다. 따라서 몇몇 적용에서, 실시예 C를 사용하는 CMP 공정은 조성물을 희석하는 것, 활성화제 코팅된 연마제 및/또는 조성물의 산화제를 희석하는 것, 조성물 유속을 변경하는 것 등에 의해 변경될 것이다. 이는 산화제 농도를 1% 이하로 하는 것이 유용하다는 것을 제안한다. 한편, 너무 낮은 농도는 특히 슬러리가 안정하지 않다면, 부방해(minor interruption)로 인한 불균일성의 문제를 야기할 수 있다. 일반적으로 자유 라디칼을 형성하는 화합물, 여기서는 과아세트산을 0.5% 이상의 농도에서 유지하는 것이 바람직하다.

세 번째 실시예에는 본 발명의 두 CMP 조성물, 위 첫 번째 실시예로부터의 실시예 B 및 실시예 E에 관한 것이고, 이들 각각은 표면에 텅스텐 층을 가지는 실리콘 웨이퍼의 CMP에서 사용되고, 상기 층은 약 8000Å의 두께를 가진다. 실시예 B는 유사한 비교예 1과 비교되고, 실시예 E는 유사한 비교예 2와 비교되었다. 비교예 1 및 2 모두 활성화제 코팅된 연마제를 함유하지 않았다. 모든 네 가지 조성물의 pH는 약 2이다. 네 가지 조성물의 성분 및 이들의 대강의 양을 표 7에 나타낸다.

실시예 E 및 비교예 2는 제거율을 높이기 위한 목적으로 에틸렌 글리콜을 함유하였다.

표 7: 실시예 B 및 E와 비교예 1 및 2의 CMP

	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	과아세트산	미라졸	미라졸/Fe-Ac	에틸렌글리콜
실시예 B	0wt%	5wt%	5wt%	0.5wt%	0wt%
비교예 1	0wt%	5wt%	5wt%	0wt%	0wt%
실시예 E	3wt%	0wt%	5wt%	0.5wt%	0.25wt%
비교예 2	3wt%	0wt%	5wt%	0wt%	0.25wt%

네 가지 조성물 각각은 첫 번째 실시예에서 기재되고 표 3에 나타낸 바와 같이 동일한 공정 변수를 가지는 통상적인 CMP 공정에서 사용되었다. 비교예 1 및 2 각각은 시험 A 및 시험 B에서 두 번 시험되어졌다. 대강의 물질(텅스텐) 제거 속도 (Å/분) 및 대강의 % WIWNU에 대한 각 CMP 공정의 결과는 표 8에 나타낸다.

표 8: 실시예 B 또는 E, 비교예 1 또는 2를 사용하는 CMP 결과들

	제거속도 (Å/분)	불균일성(% WIWNU)
실시예 B	5077	7.42
비교예 1, 시험 A	2215	6.96
비교예 1, 시험 B	2466	6.94
실시예 E	4476	4.57
비교예 2, 시험 A	1556	3.42
비교예 2, 시험 B	1582	3.34

텅스텐 제거 속도에 대하여, 실시예 B가 비교예 1보다 200%(약 229% 이하) 정도 더 뛰어났고 실시예 E가 비교예 2보다 280%(약 288% 이하) 정도 더 뛰어났다. 실시예 B 및 실시예 E의 CMP 수행은 표면 균일성에서 보통의 감소가 고려될 때 조차 감동적이다. 이 결과들은 활성화제 코팅된 연마제가 본 발명의 조성물에서 강력하지는 않지만 효과적인 성분이라는 것을 증명한다.

활성화제 코팅된 연마제에 대한 불균일성에서의 부증가는 일부 크게 코팅된 연마제(약 활성화제로 코팅된 외부 표면 70%) 및 활성화제 없는 연마제의 보다 많은 양의 혼합물을 사용하는 것으로 인한 것이다. 활성화제를 갖는(여기서 활성화제는 표면적의 적은 % 및 우선적으로는 실질적으로 예를 들어 스페이스 슬럼프 둘 다에 모두 존재) 균일한 연마제는 불균일성을 감소시킬 것이라고 여겨진다.

실시예 F는 구리 활성화제를 갖는 미라졸 0.1%, 과아세트산 5% 및 미라졸 5%를 가지는 조성물을 사용하였다. 이 조성물은 활성화제가 없는 유사한 조성물보다 더 우수한 CMP 부식율을 나타내었다.

실시예 G는 Mn-아세테이트 활성화제를 갖는 미라졸 0.2%, 과아세트산 5% 및 미라졸 5%를 가지는 조성물을 사용하였다. 이 조성물은 활성화제가 없는 유사한 조성물보다 더 우수한 CMP 부식율을 나타내었다.

실시예 H는 Mn-아세테이트 활성화제를 갖는 미라졸 0.5%, 과산화수소 3% 및 미라졸 5%를 가지는 조성물을 사용하였다. 이 조성물은 텅스텐(246Å/분), TEOS(778Å/분) 및 티타늄(>2200Å/분)에 대한 활성화제가 없는 유사한 조성물보다 더 우수한 CMP 부식율을 나타내었다. 망간은 철이나 구리보다 덜 효과적인 활성화제이지만 유용할 수 있다.

실시에 I는 Fe-아세테이트 활성화제를 갖는 미라졸 0.1%, 과아세트산 3% 및 미라졸 5%를 가지는 조성물을 사용하였다. 이 조성물은 다른 공정 조건에서 2200 내지 4700Å/분의 구리에 대한 활성화제가 없는 유사한 조성물보다 더 우수한 CMP 부식율을 나타내었으나 이 시험에서 관찰된 가장 우수한 불균일성은 13.7%이었다. 망간은 철이나 구리보다 덜 효과적인 활성화제이지만 유용할 수 있다.

실시에 J는 Mn-아세테이트 활성화제를 갖는 미라졸 0.5%, 과산화수소 5% 및 미라졸 5%를 가지는 조성물을 사용하였다. 이 조성물은 구리에 대하여 270 내지 380Å/분의 부식율을 갖는 활성화제가 없는 유사한 조성물에 비해 약 2380Å/분의 더 우수한 CMP 부식율을 나타내었다. 또한, 활성화제가 없이 연마된 웨이퍼의 것은 8.8 내지 11.9%의 불균일성을 나타내는 본 발명의 슬러리를 갖는 연마된 웨이퍼보다 약 3배의 불균일성을 나타내었다.

실시에 K는 pH 2에서 과아세트산 5%, 미라졸 2.5% 및 Fe-아세테이트를 갖는 미라졸 5%를 가지는 슬러리에 혼합된 산화제를 사용하였다. 텅스텐에 대한 부식율은 4300Å/분이었고 % 불균일성은 매우 낮아 2.7% 내지 5.6%이었다.

#### 슬러리 안정성

다음 실시예는 슬러리 안정성을 나타낸다. 이 효과적인 활성화제 코팅된 연마제 성분은 실질적으로가 아니라면 상태적으로 안정할 때 상업 설정에서 최적적으로 작용한다. 슬러리 안정성은 CMP 공정의 조절을 용이하게 하기 때문에 조성물에서 바람직한 특성이다. 그리하여, 본 발명에 사용된 활성화제 코팅된 연마제의 상대적인 안정성을 결정하기 위하여 다른 두 조성물에서 산화제의 존재하에 유사한 화학 조성물의 가용성 프로모터의 것과 비교하면서 시험을 행하였다.

표면, 예를 들어 연마제에 부착된 활성화제는 가용성 프로모터에 있는 유사한 성분들과 다르게 기능한다. 또한 연마제를 함유하는 용액에 금속 염을 단순히 첨가하는 것은 연마제에 활성화제를 부착하지 않는다.

이 슬러리 안정성 시험에서, 활성화제 코팅된 연마제는 미라졸/Fe-Ac이었고, 산화제는 하이드록실아민(HDA)의 형태이었으며 약 7의 pH를 가졌다. 첫 번째 "자유 프로모터" 조성물은 실리카 입자형태의 보통의 연마제, 질산철 형태의 가용성 프로모터 및 HDA 형태의 산화제로 이루어져있고 약 7의 pH를 가졌다. 두 번째 "자유 프로모터" 조성물은 연마제 성분만 제외하고는 첫 번째 "자유 프로모터" 조성물의 모든 성분들로 이루어져 있다.

세 번째 시험 조성물이 아래에서와 같이 제조되었다. 활성화제 코팅된 연마제 조제물이 활성화제 코팅된 연마제의 적절한 양을 물 50밀리리터에 첨가함으로써 얻어졌다. 반면에 첫 번째 "자유 프로모터"의 조제물은 실리카 입자들을 물 50밀리리터에 첨가한 다음 적절한 양의 질산철을 상기 물-연마제 혼합물에 첨가하여 슬러리에 동일한 철 함량을 가지도록 함으로써 얻어졌다. 첫 번째 "자유 프로모터" 조제물에 있는 연마제의 양은 "코팅된 활성화제" 조제물에서 사용된 활성화제 코팅된 연마제의 양과 유사하다. 물 50ml에 용해된 질산철만을 함유하는 두 번째 "자유 프로모터"(즉, 연마제 없음)가 또한 제조되었다.

50% HDA의 동일하게 지적된 양을 이 조제물들 각각에 첨가하여 세 개의 시험 조성물을 얻었다. 6 이상의 pH에서, HDA는 우수한 환원제이고, 이의 안정성은 용액에 있는 미량 금속에 특히 민감하다. HDA는 코발트, 구리 및 철 이온과 같은 가용성 전이 금속 이온 프로모터들과 쉽게 반응하여 HDA의 농도에 의존하면서 적어도 하나의 산화 수준에 의해 금속 이온의 산화와 질소 가스, 암모니아, 물 및 가능하게는 열의 형성을 초래한다. 반응성의 높은 수준 또는 매우 빠른 반응 속도는 반응의 불안정성의 표시이다.

HDA 성분을 첨가하여 "활성화제 코팅된 연마제" 조성물을 얻었을 때, 색깔의 변화가 거의 없고 가스의 방출도 거의 없으며 침전도 거의 생기지 않았다. 실리카 연마제를 함유하는 첫 번째 "자유 프로모터" 조성물이 형성되었을 때 즉각적인 색깔의 변화(밝은 오렌지에서 갈색으로), 실질적인 가스 방출 및 침전이 관찰되었다. 연마제를 함유하지 않는 두 번째 "자유 프로모터" 조성물이 형성되었을 때는 첫 번째 "자유 프로모터" 조성물과 비교하였을 때 훨씬 더 즉각적인 색깔의 변화(밝은 오렌지에서 매우 어두운 갈색) 및 유사한 가스 방출이 관찰되었다.

"활성화제 코팅된 연마제" 조성물은 시험된 두 상대적으로 불안정한 "자유 프로모터"보다 분명히 더 안정하였다. 슬러리는 사용할 수 있게, 즉 24시간 후에 텅스텐 및 TEOS에서 CMP 속도는 신선하게 제조된 제제물에 대한 CMP 속도의 적어도 약 절반을 가지게 유지되었다.

본 발명의 조성물은 질산철과 같은 자유의 가용성 프로모터 단독으로보다는 오히려 활성화 코팅된 연마제를 포함하는 "코팅된 활성화제" 다양성을 모두 가지고 있다. 앞에서 증명한 바와 같이, 이 상대적으로 안정하고 활성화제 코팅된 연마제는 본 발명의 조성물의 특히 효과적인 성분이다.

본 발명의 조성물은 전통적 CMP 공정, 보다 특별하게는 운반체 압력을 감소시키도록 요구되는 CMP 공정에서 유리하게 사용된다. 일반적으로 약 0.5 내지 약 2 psi의 운반체 압력이 비록 이 압력 범위가 고려 중에 특정 CMP 공정에 의존적이지만 낮은 운반체 압력으로 고려된다. 낮은 운반체 압력은 종종 이들이 웨이퍼 표면상에서 스크래칭, 박리, 또는 물질 층, 특히 금속 층의 파괴와 같이 웨이퍼 손상의 위험을 감소시키기 때문에 종종 바람직하다. 본 발명의 조성물이 낮은 운반체 압력 공정에서 사용되면 바람직한 물질의 제거 속도가 운반체 압력이 낮더라도 얻어질 수 있다. CMP 공정에서 조성물의 적절한 사용은 웨이퍼 손상의 위험을 감소시키고 웨이퍼 수율 및 수명을 개선시킨다.

부가적으로 본 발명의 조성물은 낮은 유전 상수를 가지는 다공성 필름과 같은 상대적으로 부서지기 쉬운 필름으로 적층된 웨이퍼의 CMP 공정에서 유리하게 사용될 것이다. 전형적인 CMP 공정에서 사용되는 압력에서, 이 필름들은 특히 박리, 분쇄 또는 다른 손상에 특히 상하기 쉽다. 이 웨이퍼를 사용하는 전진 CMP 공정에서 운반체 압력은 약 2psi인 것이 바람직하고 운반체 속도 및 플레이트 스피드는 전형적인 CMP 공정에서 사용되는 것과 같거나 종종 더 크다. 약 1.5 또는 약 1.7에서 약 2.3까지의 상대적으로 낮은 유전 상수의 약 0.1미크론 두께의 다공성 물질을 갖는 적층된 웨이퍼에 대해 약 5000Å/분보다 더 큰 제거 속도가 바람직하다. 본 명세서에서 증명된 것과 같이, 이 제거 속도는 본 발명의 조성물이 CMP 공정에서 사용될 때 운반체의 압력이 상대적으로 낮을 때에도 얻어질 수 있다. 본 발명의 조성물은 위에서 기재된 낮은 운반체 압력처럼 운반체 압력이 훨씬 더 낮은 CMP 공정에서 사용하는데에 적합하다고 여겨진다.

본 명세서에서 증명된 바와 같이, 본 발명의 조성물은 CMP 공정에 사용되어 바람직한 물질 제거 속도 및 웨이퍼내 불균일성 값을 얻을 것이다. 단순히 예로서 조성물이 구리, 티타늄, 텅스텐 이들의 합금 또는 이들의 조합의 필름과 같은 피가공물, 층 또는 필름을 가지는 기판 표면의 CMP에 사용된다. 또 다른 예로서, 조성물이 탄탈륨, 탄탈륨 질화물, 티타늄, 티타늄 질화물, 티타늄 텅스텐, 텅스텐 및 이들의 조합의 필름과 같은 피가공물, 층 또는 필름을 접촉하거나 밑에 깔아서 기판 표면의 CMP에 사용된다.

따라서, 본 발명은 금속 또는 금속 합금 피가공물의 금속을 포함하는 적어도 하나의 피가공물을 가지는 기판 표면을 연마하는 방법을 포함한다. 연마하는 기판은 본 명세서에 기재된 기판과 같은 어떤 적절한 기판일 수 있다. 본 발명의 방법에 따르면 본 발명의 조성물이 제공되어지고 기판 표면상의 피가공물이 연마된다. 연마는 통상적이거나 공지된 CMP 공정, 적절한 후-개발(later-developed) CMP 공정, 또는 본 명세서에 기재된 CMP 공정과 같은 화학적 기계적 연마이다. 연마 공정 변수는 본 명세서에 기재된 변수와 같은 적절한 변수이다. 예를 들어 기판 표면에 적용된 운반체 압력 또는 그위의 피가공물이 약 1 내지 약 6 psi이다.

일반적으로 기판 표면의 연마는 표적된 피가공물 또는 층이 실질적으로 산화물 물질과 같은 주변 물질과 기판 상에서 동일 평면이 될 때까지 계속된다. 예를 들어, 금속-피가공물 기판의 연마는 과량의 금속이 충분히 제거되어 실질적으로 기판 표면을 가로지르는 균등한 프로파일을 제공한다. 예로서, 적절한 표면 균일성(공지된 웨이퍼 프로파일링 기술을 사용하여 전형적으로 측정)이 웨이퍼내 불균일성 값을 약 12%보다 낮게, 바람직하게는 약 4% 내지 약 6%로 나타낸다. 더 낮은 값들이 일반적으로 더 우수한 공정 조절을 나타내는 것이다. 적절한 WIWNU 값이 CMP 공정의 특징 및 연마하는 기판에 따라 다양하다.

발명된 방법은 금속 또는 금속 합금과 같은 표적된 물질을 약 100 내지 약 10,000 또는 약 15,000 Å/분의 속도로 기판 표면으로부터 제거하는데에 사용된다. 본 발명의 방법은 약 0에서 40%, 바람직하게는 0에서 약 12% 또는 보다 바람직하게는 약 10%의 웨이퍼내 불균일성을 가지는 기판 표면과 같이 우수한 균일성을 갖는 연마된 기판 표면을 제공하는데에 사용된다. 또한, 본 발명의 방법은 연마와 관련된 표면상의 어떤 미세스크래치가 약 20Å보다 적은 연마된 기판 표면을 제공하는데에 사용된다. 본 발명은 또한 본 명세서에 기재된 기판을 포함하면서, 본 발명의 방법에 의해 제조된 기판, 바람직한 균일성 값 및 표면 특징과 같은 본 명세서에 기재된 품질을 가지는 기판을 포함한다.

비록 발명이 어떠한 특정 의견이나 이론에 묶이도록 이해될지라도 본 발명의 여러 양상 및 특징이 의견이나 이론과 관련하여 설명되거나 기재되었다. 또한 비록 본 발명의 여러 양상이나 특징들이 바람직한 양태 및 특정 실시예와 관련하여 기재되었을지라도 본 발명은 청구항의 전체 범위내에서 보호되도록 이해될 것이다.

## 산업상 이용 가능성

본 명세서의 내용 중에 포함됨