



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월07일
 (11) 등록번호 10-1371939
 (24) 등록일자 2014년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 3/14 (2006.01) *C09G 1/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7024838
 (22) 출원일자(국제) 2007년03월06일
 심사청구일자 2012년03월06일
 (85) 번역문제출일자 2008년10월10일
 (65) 공개번호 10-2008-0106575
 (43) 공개일자 2008년12월08일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2007/005594
 (87) 국제공개번호 WO 2007/108926
 국제공개일자 2007년09월27일
 (30) 우선권주장
 11/374,238 2006년03월13일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2005328043 A*
 KR1020060013422 A*
 WO2003072671 A1*
 WO2004069947 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

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

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 **질화규소의 연마를 위한 조성물 및 방법**

(57) 요약

본 발명의 화학적-기계적 연마 조성물은, (a) 연마제, (b) 0.1 mM 내지 10 mM의 말론산, (c) 0.1 mM 내지 100 mM의 아미노카르복실산, (d) 0.1 mM 내지 100 mM의 황산염 이온 및 (e) 물을 포함하며, 1 내지 6의 pH를 갖는다. 본 발명의 기관 연마 방법은, 상기한 연마 조성물을 사용하는 것을 포함하며, 이는 특히 질화규소를 함유하는 기관을 연마하는 데 유용하다.

(72) 발명자

카터, 필립

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

디사드, 제프리

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

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 0.5 중량% 내지 10 중량%의 축중합 실리카,
 - (b) 0.1 mM 내지 10 mM의 말론산,
 - (c) 0.1 mM 내지 100 mM의 아미노카르복실산, 여기서, 아미노카르복실산은 글리신,
 - (d) 2.5 mM 내지 25 mM의 황산염 이온, 및
 - (e) 물
- 을 포함하며, 2 내지 4의 pH를 갖는 화학적-기계적 연마 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 글리신이 10 mM 내지 30 mM의 농도로 존재하는 연마 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

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

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

연마 패드 및 제1항의 연마 조성물을 포함하는 화학적-기계적 연마 시스템.

청구항 26

(i) 질화규소 및 산화규소를 포함하는 기관을 연마 패드 및 제1항 또는 제5항의 연마 조성물과 접촉시키는 단계,

(ii) 연마 패드를 기관에 대해 상대적으로 이동시키는 단계, 및

(iii) 기관의 적어도 일부를 마모시켜 기관을 연마하는 단계

를 포함하는, 기관의 화학적-기계적 연마 방법.

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

- 청구항 29
- 삭제
- 청구항 30
- 삭제
- 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
- 삭제
- 청구항 40
- 삭제
- 청구항 41
- 삭제
- 청구항 42
- 삭제
- 청구항 43
- 삭제
- 청구항 44
- 삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

명세서

기술분야

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

배경기술

[0002] 집적 회로는, 실리콘 웨이퍼와 같은 기판 내에 또는 기판 상에 형성된 수많은 능동 장치로 구성된다. 능동 장치는 화학적 및 물리적으로 기판 내에 연결되고, 다층 상호연결체의 사용을 통해 상호연결되어 기능성 회로를 형성한다. 전형적인 다층 상호연결체는 제1 금속층, 층간 유전체층 및 때로는 제2 및 후속 금속층(들)을 포함한다. 층간 유전체, 예컨대 도핑된 및 도핑되지 않은 이산화규소 (SiO₂) 및/또는 저-κ 유전체는 상이한 금속층들을 전기적으로 절연시키는 데 사용된다. 각각의 층이 형성됨에 따라, 전형적으로 층이 평탄화되어 새로 형성된 층의 상부에 후속 층이 형성될 수 있게 된다.

[0003] 텅스텐은 집적 회로 장치에서 상호연결체를 형성하는 전도성 물질로서 사용이 증가되고 있다. 이산화규소 기판 상에 평면형 텅스텐 회로 추적자를 제작하기 위한 한가지 방법은, 다마신(damascene) 공정으로서 언급된다. 이 공정에 따르면, 질화규소의 층이 침착된 이산화규소 유전체 표면을 포토레지스트(photoresist) 적용에 의해 패터닝하고, 포토레지스트를 일정 패턴으로 방사선에 노출시켜 트렌치(trench) 및/또는 비아(via)를 형성하고, 이어서 통상의 건조 에칭 공정을 이용하여 수직 및 수평 상호연결체에 대해 홀 및 트렌치를 형성한다. 질화규소는 에칭 동안 트렌치 및/또는 비아의 부분이 아닌 이산화규소 표면이 손상되지 않도록 보호하는 "하드 마스크(hard mask)"로서 기능한다. 패터닝된 표면을 접착-촉진층, 예컨대 티타늄 및/또는 확산 배리어층, 예컨대 질화티타늄으로 코팅한다. 이어서, 접착-촉진층 및/또는 확산 배리어층을 텅스텐층으로 오버코팅한다. 화학적-기계적 연마를 이용하여, 질화규소 표면의 상승된 부분을 노출시키는 평면형 표면이 얻어질 때까지, 텅스텐 상부층의 두께 뿐만 아니라 임의의 접착-촉진층 및/또는 확산 배리어층의 두께를 감소시킨다. 비아 및 트렌치는 회로 상호연결체를 형성하는 전기 전도성 텅스텐으로 충전되어 유지된다.

[0004] 텅스텐의 평탄화 또는 연마에 유용한 연마 조성물 및 방법은 전형적으로 질화규소의 평탄화 또는 연마에 대해서는 효과적이지 않기 때문에, 일반적으로 질화규소층은 플라즈마 건조 에칭을 이용하여, 또는 적합한 연마 조성물을 사용한 제2 연마 작업을 이용하여 제거한다. 또한, 텅스텐의 연마에 적합한 연마 조성물 및 질화규소 및 산화규소의 연마에 적합한 연마 조성물은 전형적으로 비상용성이기 때문에, 통상적으로 상이한 연마 장치를 사용한 제2 연마 단계가 수행되고, 이에 따라 전체 작업의 비용 및 복잡성이 추가된다. 또한, 질화규소 및 산화규소를 포함하는 기판의 연마에 현재 사용되고 있는 연마 조성물은 전형적으로 질화규소에 비해 산화규소에 대해 보다 빠른 제거 속도를 나타낸다. 따라서, 질화규소가 제거되어 하부의 산화규소가 노출됨에 따라, 산화규소가 과도연마되어 불량한 평면성을 갖는 기판 표면이 형성될 수 있다. 따라서, 산화규소에 비해 질화규소에 대해 향상된 선택도를 갖고, 기존의 텅스텐 연마 조성물과 상용성을 갖는 연마 조성물 및 방법에 대한 필요성이 당업계에 남아있다.

[0005] <발명의 요약>

[0006] 본 발명은, (a) 연마재, (b) 산화규소에 비해 질화규소의 제거 속도를 가속화시키는 성분(들) 및 (c) 물을 포함하며, 1 내지 6의 pH를 갖는 화학적-기계적 연마 조성물을 제공한다.

[0007] 본 발명의 화학적-기계적 연마 조성물의 제1 실시양태는, (a) 연마재, (b) 0.1 mM 내지 10 mM의 말론산, (c) 0.1 mM 내지 100 mM의 아미노카르복실산, (d) 0.1 mM 내지 100 mM의 황산염 이온 및 (e) 물을 포함하며, 이 연마 조성물은 1 내지 6의 pH를 갖는다.

[0008] 본 발명의 화학적-기계적 연마 조성물의 제2 실시양태는, (a) 연마재, (b) 아릴디카르복실산, 페닐아세트산 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 0.1 mM 내지 25 mM의 유기산 및 (c) 물을 포함하며, 이 연마 조성물

은 1 내지 6의 pH를 갖는다.

- [0009] 본 발명의 화학적-기계적 연마 조성물의 제3 실시양태는 (a) 연마재, (b) 0.001 mM 내지 100 mM의 주석산칼륨 및 (c) 물을 포함하며, 이 연마 조성물은 1 내지 6의 pH를 갖는다.
- [0010] 본 발명의 화학적-기계적 연마 조성물의 제4 실시양태는, (a) 연마재, (b) 0.001 중량% 내지 1 중량%의 요산 및 (c) 물을 포함하며, 이 연마 조성물은 1 내지 6의 pH를 갖는다.
- [0011] 본 발명은 또한, 본 발명의 화학적-기계적 연마 조성물을 사용한 기관의 화학적-기계적 연마 방법을 제공한다.
- [0012] 기관을 화학적으로-기계적으로 연마하는 본 발명의 방법의 제1 실시양태는, (i) 질화규소 및 산화규소를 포함하는 기관을 연마 패드, 및 (a) 연마재, (b) 0.1 mM 내지 10 mM의 말론산, (c) 0.1 mM 내지 100 mM의 아미노카르복실산, (d) 0.1 mM 내지 100 mM의 황산염 이온 및 (e) 물을 포함하며 1 내지 6의 pH를 갖는 연마 조성물과 접촉시키는 단계, (ii) 연마 패드를 기관에 대해 상대적으로 이동시키는 단계, 및 (iii) 기관의 적어도 일부를 마모시켜 기관을 연마하는 단계를 포함한다.
- [0013] 기관을 화학적으로-기계적으로 연마하는 본 발명의 방법의 제2 실시양태는, (i) 질화규소 및 산화규소를 포함하는 기관을 연마 패드, 및 (a) 연마재, (b) 아릴디카르복실산, 페닐아세트산 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 0.1 mM 내지 25 mM의 유기산 및 (c) 물을 포함하며 1 내지 6의 pH를 갖는 연마 조성물과 접촉시키는 단계, (ii) 연마 패드를 기관에 대해 상대적으로 이동시키는 단계, 및 (iii) 기관의 적어도 일부를 마모시켜 기관을 연마하는 단계를 포함한다.
- [0014] 기관을 화학적으로-기계적으로 연마하는 본 발명의 방법의 제3 실시양태는, (i) 질화규소 및 산화규소를 포함하는 기관을 연마 패드, 및 (a) 연마재, (b) 0.001 mM 내지 100 mM의 주석산칼륨 및 (c) 물을 포함하며 1 내지 6의 pH를 갖는 연마 조성물과 접촉시키는 단계, (ii) 연마 패드를 기관에 대해 상대적으로 이동시키는 단계, 및 (iii) 기관의 적어도 일부를 마모시켜 기관을 연마하는 단계를 포함한다.
- [0015] 기관을 화학적으로-기계적으로 연마하는 본 발명의 방법의 제4 실시양태는, (i) 질화규소 및 산화규소를 포함하는 기관을 연마 패드, 및 (a) 연마재, (b) 0.001 중량% 내지 1 중량%의 요산 및 (c) 물을 포함하며 1 내지 6의 pH를 갖는 연마 조성물과 접촉시키는 단계, (ii) 연마 패드를 기관에 대해 상대적으로 이동시키는 단계, 및 (iii) 기관의 적어도 일부를 마모시켜 기관을 연마하는 단계를 포함한다.

발명의 상세한 설명

- [0016] 본 발명은, (a) 연마재, (b) 산화규소에 비해 질화규소의 제거 속도를 가속화시키는 성분(들) 및 (c) 물을 포함하며, 1 내지 6의 pH를 갖는 화학적-기계적 연마 조성물을 제공한다. 산화규소에 비해 질화규소의 제거 속도를 가속화시키는 성분(들)은 본원에서 "질화물 가속화제"로서 언급된다.
- [0017] 연마 조성물은 연마재를 포함한다. 연마재는 임의의 적합한 연마재일 수 있으며, 이들 다수는 당업계에 공지되어 있다. 연마재는 바람직하게는 금속 산화물을 포함한다. 적합한 금속 산화물은 알루미늄, 세리아, 실리카, 지르코니아 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 금속 산화물을 포함한다. 바람직하게는, 금속 산화물은 실리카이다. 실리카는 임의의 적합한 형태의 실리카일 수 있다. 유용한 형태의 실리카로는, 흠드(fumed) 실리카, 침전 실리카 및 축중합 실리카가 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 가장 바람직하게는, 실리카는 축중합 실리카이다. 축중합 실리카 입자는 전형적으로, $Si(OH)_4$ 를 축합시켜 콜로이드 입자를 형성함으로써 제조된다. 전구체 $Si(OH)_4$ 는, 예를 들어 고순도 알콕시실란의 가수분해에 의해, 또는 수성 실리케이트 용액의 산성화에 의해 얻을 수 있다. 이러한 연마재 입자는 미국 특허 제5,230,833호에 따라 제조될 수 있거나, 또는 다양한 상업적으로 입수가 가능한 제품, 예컨대 푸소(Fuso) PL-1, PL-2 및 PL-3 제품, 및 날코(Nalco) 1050, 2327 및 2329 제품 뿐만 아니라 듀폰(DuPont), 바이엘(Bayer), 어플라이드 리서치(Applied Research), 닛산 케미칼(Nissan Chemical) 및 클라리언트(Clariant)로부터 입수가 가능한 다른 유사 제품 중 임의의 것으로서 구입할 수 있다.
- [0018] 당업계에 공지되어 있는 바와 같이, 연마재 입자는 구조의 최저 수준에서 1차 입자를 포함한다. 1차 입자는 입자들을 포함하는 원자간 공유 결합에 의해 형성되며, 이는 가장 가혹한 조건에 대해서는 안정하지 않다. 구조의 다음 수준에서, 1차 입자는 2차 입자로 연합되며, 이는 일반적으로 응집물(aggregate)로서 언급된다. 응집물 입자는 1차 입자를 포함하며, 공유 결합 및 정전기 상호작용에 의해 함께 접합되고, 전형적으로 예를 들어 기계적 에너지 도입, 예컨대 고전단 혼합에 의한 분해에 대해 저항성을 갖는다. 구조의 다음 수준에서, 응집물

은 보다 성기게 연합되어 응집체(agglomerate)를 형성한다. 전형적으로, 응집체는 기계적 에너지 도입에 의해 구성요소 응집물로 분해될 수 있다. 특정 조성 및 제조 방법에 따라, 1차 입자 및 2차 입자 (예를 들어, 응집물)는 구형 내지 타원형의 다양한 형상을 가질 수 있고, 일부 응집물은 연장된 사슬형 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 발열성 또는 흡수 실리카는 전형적으로 사슬형 구조를 갖는 응집물 형태로 존재한다. 침전 실리카, 예를 들어 규산나트륨의 중화에 의해 제조된 실리카는, 대략 구형의 1차 입자가 "포도 송이"와 유사한 응집물로 연합된 응집물 구조를 갖는다. 1차 연마제 입자 및 응집된 1차 입자 (예를 들어, 2차 입자) 둘 다, 일정 평균 입도를 갖는 것을 특징으로 한다. 이와 관련하여, 입도는 입자를 둘러싼 최소 구의 직경을 나타낸다.

[0019] 연마제는 전형적으로 5 nm 이상 (예를 들어, 10 nm 이상, 또는 15 nm 이상, 또는 20 nm 이상)의 1차 입도를 갖는다. 바람직하게는, 연마제는 150 nm 이하 (예를 들어, 100 nm 이하, 또는 75 nm 이하, 또는 50 nm 이하, 또는 심지어 30 nm 이하)의 1차 입도를 갖는다. 보다 바람직하게는, 연마제는 5 nm 내지 50 nm, 또는 10 nm 내지 40 nm, 또는 15 nm 내지 35 nm, 또는 20 nm 내지 30 nm의 1차 입도를 갖는다.

[0020] 연마제가 1차 입자의 응집물을 포함하는 경우, 연마제는 전형적으로 20 nm 이상 (예를 들어, 30 nm 이상, 또는 40 nm 이상, 또는 50 nm 이상)의 응집물 입도를 갖는다. 바람직하게는, 연마제는 250 nm 이하 (예를 들어, 200 nm 이하, 또는 150 nm 이하, 또는 100 nm 이하, 또는 심지어 75 nm 이하)의 응집물 입도를 갖는다. 보다 바람직하게는, 연마제는 20 nm 내지 125 nm, 또는 30 nm 내지 100 nm, 또는 40 nm 내지 90 nm, 또는 50 nm 내지 80 nm의 응집물 입도를 갖는다.

[0021] 연마제는 바람직하게는 연마 조성물 중에, 보다 구체적으로는 연마 조성물의 물 중에 현탁되어 있다. 연마제가 연마 조성물 중에 현탁되어 있는 경우, 연마제는 바람직하게는 콜로이드 안정성이다. 용어 "콜로이드"는 연마제 입자의 수 중 현탁액을 나타낸다. 콜로이드 안정성은 시간에 따른 그 현탁액의 유지성을 나타낸다. 본 발명의 문맥에서는, 연마제를 100 mL 눈금 실린더 내에 넣고 2시간 동안 교반하지 않고 방치하였을 때 눈금 실린더의 저부 50 mL에서의 입자 농도 ([B], g/mL로 나타냄)와 눈금 실린더의 상부 50 mL에서의 입자 농도 ([T], g/mL로 나타냄) 사이의 차를 연마제 조성물 중의 입자의 초기 농도 ([C], g/mL로 나타냄)로 나눈 값이 0.5 이하 (즉, $([B]-[T])/[C] \leq 0.5$)인 경우에, 그 연마제가 콜로이드 안정성인 것으로 간주된다. $([B]-[T])/[C]$ 의 값은, 바람직하게는 0.3 이하이고, 바람직하게는 0.1 이하이다.

[0022] 임의의 적합한 양의 연마제가 연마 조성물 중에 존재할 수 있다. 전형적으로, 0.01 중량% 이상 (예를 들어, 0.05 중량% 이상, 또는 0.1 중량% 이상, 또는 1 중량% 이상)의 연마제가 연마 조성물 중에 존재할 수 있다. 연마 조성물 중의 연마제의 양은 바람직하게는 10 중량% 이하, 보다 바람직하게는 8 중량% 이하 (예를 들어, 6 중량% 이하)이다. 더욱 더 바람직하게는, 연마제는 연마 조성물의 0.5 중량% 내지 10 중량% (예를 들어, 1 중량% 내지 6 중량%)로 포함된다.

[0023] 연마 조성물은 물을 포함한다. 물을 사용하여 연마제 입자, 질화물 가속화제 및 임의의 다른 첨가제가 연마되거나 평탄화되는 적합한 기관의 표면에 도포되는 것을 용이하게 한다. 바람직하게는, 물은 탈이온수이다.

[0024] 연마 조성물은 6 이하 (예를 들어, 5 이하, 또는 4 이하)의 pH를 갖는다. 바람직하게는, 연마 조성물은 1 이상 (예를 들어, 2 이상)의 pH를 갖는다. 더욱 더 바람직하게는, 연마 조성물은 1 내지 5 (예를 들어, 2 내지 4)의 pH를 갖는다. 연마 조성물은 임의로는 pH 조절제, 예를 들어 수산화칼륨, 수산화암모늄, 수산화알킬암모늄 및/또는 질산을 포함한다. 연마 조성물은 임의로는 pH 완충 시스템을 포함한다. 많은 이러한 pH 완충 시스템은 당업계에 공지되어 있다. pH 완충제는 임의의 적합한 완충제, 예를 들어 포스페이트, 술페이트, 아세테이트, 보레이트, 암모늄염 등일 수 있다. 연마 조성물은, 적합한 양을 사용하여 적합한 범위 내의 연마 조성물의 pH를 달성하고/거나 유지하는 한, 임의의 적합한 양의 pH 조절제 및/또는 pH 완충제를 포함할 수 있다.

[0025] 제1 실시양태에서, 본 발명은 (a) 연마제, (b) 0.1 mM 내지 10 mM의 말론산, (c) 0.1 mM 내지 100 mM의 아미노카르복실산, (d) 0.1 mM 내지 100 mM 황산염 이온 및 (e) 물을 포함하며 1 내지 6의 pH를 갖는 화학적-기계적 연마 조성물을 제공한다.

[0026] 제1 실시양태의 연마 조성물은 말론산을 포함한다. 말론산은 유리 산 뿐만 아니라 이들의 1가- 및 2가 염을 포함한다. 말론산의 염을 연마 조성물에 사용하는 경우, 염은 임의의 양이온, 또는 양이온의 혼합물을 포함할 수 있다. 적합한 양이온의 예로는, 칼륨, 암모늄, 테트라알킬암모늄 등이 포함된다.

[0027] 연마 조성물은 임의의 적합한 농도의 말론산을 포함할 수 있다. 전형적으로, 연마 조성물 중의 말론산의 농도는 0.1 mM 이상 (예를 들어, 0.5 mM 이상)이다. 연마 조성물 중의 말론산의 농도는 바람직하게는 10 mM 이하 (예를 들어, 7.5 mM 이하, 또는 5 mM 이하)이다. 보다 바람직하게는, 연마 조성물 중의 말론산의 농도는 0.5

mM 내지 5 mM이다. 요망되는 말론산 농도는 임의의 적합한 수단에 의해, 예컨대 물 및 그에 용해되거나 현탁된 임의의 성분의 중량을 기준으로 0.001 중량% 내지 0.1 중량%의 말론산을 연마 조성물의 제조에 사용함으로써 달성할 수 있다.

[0028] 제1 실시양태의 연마 조성물은 아미노카르복실산을 포함한다. 아미노카르복실산은, 아미노카르복실산이 사용 농도에서 연마 조성물의 물 중에 실질적으로 용해되도록 하는 수 용해도를 아미노카르복실산이 갖는 한, 임의의 적합한 아미노카르복실산일 수 있다. 바람직하게는, 아미노카르복실산은 글리신, α-알라닌, β-알라닌, 세린, 히스티딘, 이들의 유도체 및 이들의 염으로 구성된 군으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, 아미노카르복실산은 글리신이다. 상기한 아미노카르복실산은 카르복실산기의 염 (예를 들어, 금속염, 암모늄염 등)의 형태로, 뿐만 아니라 산 형태로 (이 경우, 아미노카르복실산은 쯔비터이온임) 존재할 수 있음을 인지할 것이다. 또한, 아미노카르복실산은 아민기의 산 염 (예를 들어, 염산염 또는 황산염) 형태로 존재할 수 있는 염기성 아민 관능기를 포함한다.

[0029] 연마 조성물은 임의의 적합한 농도의 아미노카르복실산을 포함할 수 있다. 전형적으로, 연마 조성물 중의 아미노카르복실산의 농도는 0.1 mM 이상 (예를 들어, 0.5 mM 이상)이다. 연마 조성물 중의 아미노카르복실산의 농도는 바람직하게는 100 mM 이하 (예를 들어, 75 mM 이하, 또는 50 mM 이하)이다. 보다 바람직하게는, 연마 조성물 중의 아미노카르복실산의 농도는 0.5 mM 내지 50 mM (예를 들어, 1 mM 내지 40 mM, 또는 10 mM 내지 30 mM)이다. 요망되는 아미노카르복실산 농도는 임의의 적합한 수단에 의해, 예컨대 물 및 그에 용해되거나 현탁된 임의의 성분의 중량을 기준으로 0.001 중량% 내지 1 중량%의 아미노카르복실산을 연마 조성물의 제조에 사용함으로써 달성할 수 있다.

[0030] 제1 실시양태의 연마 조성물은 황산염 이온을 포함한다. 연마 조성물의 pH에 따라, 황산염 이온은 단일양성자화된 형태 (즉, 황산수소) 뿐만 아니라 그의 이양성자화된 형태 (즉, 황산)로 존재할 수도 있다. 따라서, 본 발명의 문맥에서, 용어 "황산염"은 화학종 SO_4^{2-} 뿐만 아니라 그의 단일- 및 이양성자화된 산 형태를 나타낸다.

[0031] 황산염 이온은 임의의 적합한 황산염 함유 화합물을 사용함으로써 제공될 수 있다. 예를 들어, 적절한 양의 황산을 연마 조성물에 첨가한 후, 연마 조성물의 pH를 동일하게 조정할 수 있다. 별법으로, 연마 조성물은 적절한 양의 염기성 화합물을 포함하여, 적절한 양의 황산을 첨가함에 따라 연마 조성물의 pH가 본원에서 언급된 바와 같이 될 수 있다. 황산염 이온은 화학식: M_2SO_4 (여기서, M은 임의의 적합한 1가 양이온, 예를 들어 1가 금속 이온 (예를 들어, Na, K, Li), 암모늄 양이온, 테트라알킬암모늄 양이온일 수 있음)를 갖는 1가 양이온의 염, 또는 연마 조성물의 아미노카르복실산의 산 부가염 형태로 제공될 수 있다. 황산염 이온은, 화학식: $MHSO_4$ (여기서, M은 본원에서 언급된 바와 같을 수 있음)를 갖는 1가 양이온의 1가 염 형태로 제공될 수 있다. 황산염 이온은, 화학식: MSO_4 (여기서, M은 임의의 적합한 2가 양이온임)를 갖는 2가 양이온의 염 형태로 제공될 수 있다, 단 그 염은 연마 조성물 중에 실질적으로 용해되도록 하는 수 용해도를 갖는다. 황산염 이온은 부분적으로 또는 완전히 아미노카르복실산의 황산염 또는 황산수소염으로서 제공될 수 있다. 황산염 이온은 양이온성 중합체의 황산염 형태로 제공될 수도 있다. 양이온성 중합체의 비제한적 예로는, 아민 함유 중합체 및 공중합체가 포함되며, 이들 다수는 당업계에 공지되어 있다.

[0032] 연마 조성물은 임의의 적합한 농도의 황산염 이온을 포함할 수 있다. 전형적으로, 연마 조성물 중의 황산염 이온의 농도는 0.1 mM 이상 (예를 들어, 0.5 mM 이상, 또는 1 mM 이상)이다. 바람직하게는, 연마 조성물 중의 황산염 이온의 농도는 100 mM 이하 (예를 들어, 75 mM 이하, 또는 50 mM 이하)이다. 보다 바람직하게는, 연마 조성물 중의 황산염 이온의 농도는 1 mM 내지 50 mM (예를 들어, 2.5 mM 내지 25 mM)이다.

[0033] 제2 실시양태에서, 본 발명은 (a) 연마제, (b) 아릴디카르복실산, 페닐아세트산 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 0.1 mM 내지 25 mM의 유기산 및 (c) 물을 포함하며, 1 내지 6의 pH를 갖는 화학적-기계적 연마 조성물을 제공한다.

[0034] 제2 실시양태의 연마 조성물은 아릴디카르복실산, 페닐아세트산 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 유기산을 포함한다. 아릴디카르복실산의 바람직한 예로는, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산 및 2,3-나프탈렌디카르복실산이 포함된다. 보다 바람직하게는, 아릴디카르복실산은 프탈산이다. 페닐아세트산의 바람직한 예로는, 페닐아세트산, 2-히드록시페닐아세트산, 3-히드록시페닐아세트산, 4-히드록시페닐아세트산 및 만델산이 포함된다. 보다 바람직하게는, 페닐아세트산은 만델산이다. 바람직한 실시양태에서, 연마 조성물은 프탈산 및 만델산의 혼합물을 포함한다. 임의의 특정 이론에 의해 국한되길 바라지는 않지만, 아릴디카르복실산 및 페닐

아세트산은 질화규소 표면과 상호작용하여 그 위의 전기적 이중층의 형성을 억제하거나 파괴시키는 것으로 여겨진다.

- [0035] 제2 실시양태의 연마 조성물은 임의의 적합한 농도의 아틸디카르복실산 및/또는 페닐아세트산을 포함할 수 있다. 전형적으로, 연마 조성물은 0.1 mM 이상 (예를 들어, 0.5 mM 이상, 또는 1 mM 이상, 또는 2 mM 이상, 또는 5 mM 이상)의 아틸디카르복실산 및/또는 페닐아세트산을 포함한다. 바람직하게는, 연마 조성물은 25 mM 이하 (예를 들어, 20 mM 이하, 또는 15 mM 이하)의 아틸디카르복실산 및/또는 페닐아세트산을 포함한다. 보다 바람직하게는, 연마 조성물은 1 mM 내지 25 mM (예를 들어, 2 mM 내지 20 mM, 또는 5 mM 내지 15 mM)의 아틸디카르복실산 및/또는 페닐아세트산을 포함한다.
- [0036] 제3 실시양태에서, 본 발명은 (a) 연마재, (b) 0.001 mM 내지 100 mM의 주석산칼륨 및 (c) 물을 포함하며, 1 내지 6의 pH를 갖는 화학적-기계적 연마 조성물을 제공한다.
- [0037] 제3 실시양태의 연마 조성물은 주석산칼륨을 포함한다. 주석산칼륨은 화학식 K_2SnO_3 을 갖고, 삼수화물로서 상업적으로 입수가 가능하다.
- [0038] 제3 실시양태의 연마 조성물은 임의의 적합한 농도의 주석산칼륨을 포함할 수 있다. 전형적으로, 연마 조성물은 0.001 mM 이상 (예를 들어, 0.01 mM 이상, 또는 0.1 mM 이상)의 주석산칼륨을 포함한다. 바람직하게는, 연마 조성물은 100 mM 이하 (예를 들어, 50 mM 이하, 또는 25 mM 이하, 또는 10 mM 이하)의 주석산칼륨을 포함한다. 보다 바람직하게는, 연마 조성물은 0.01 mM 내지 50 mM의 주석산칼륨 (예를 들어, 0.1 mM 내지 10 mM)을 포함한다.
- [0039] 제4 실시양태에서, 본 발명은 (a) 연마재, (b) 0.001 중량% 내지 1 중량%의 요산 및 (c) 물을 포함하며, 1 내지 6의 pH를 갖는 화학적-기계적 연마 조성물을 제공한다.
- [0040] 제4 실시양태의 연마 조성물은 임의의 적합한 양의 요산을 포함할 수 있다. 전형적으로, 연마 조성물은 0.001 중량% 이상 (예를 들어, 0.05 중량% 이상)의 요산을 포함한다. 바람직하게는, 연마 조성물은 1 중량% 이하 (예를 들어, 0.5 중량% 이하)의 요산을 포함한다. 보다 바람직하게는, 연마 조성물은 0.01 중량% 내지 0.5 중량%의 요산을 포함한다.
- [0041] 본 발명의 연마 조성물은 임의의 적합한 기술에 의해 제조할 수 있고, 이들 다수는 당업자에게 공지되어 있다. 연마 조성물은 배치식 또는 연속식 방법으로 제조할 수 있다. 일반적으로, 연마 조성물은 이들의 성분을 임의의 순서로 조합함으로써 제조할 수 있다. 본원에 사용된 용어 "성분"은 개별 성분 (예를 들어, 연마재, 질화물 가속화제 등) 뿐만 아니라 성분 (예를 들어, 연마재, 질화물 가속화제, 완충제 등)의 임의의 조합을 포함한다.
- [0042] 예를 들어, 일 실시양태에서는, 연마재를 물 중에 분산시킬 수 있다. 이어서, 아미노카르복실산 및 말론산을 첨가하고, 성분들을 연마 조성물 중에 혼입시킬 수 있는 임의의 방법에 의해 혼합할 수 있다. 황산염 이온은 공정 중 임의의 시점에 첨가할 수 있다. 황산염 이온은 황산 또는 그의 수용액 형태로 연마재, 말론산 및 아미노카르복실산의 혼합물에 첨가할 수 있다. 별법으로, 황산염 이온은 아미노카르복실산의 황산염 또는 황산수소염의 형태로 제공될 수 있다. 유사하게, 다른 질화물 가속화제를 연마 조성물의 제조에 사용할 수 있다. 연마 조성물은, pH 조정 성분과 같은 하나 이상의 성분을 사용 직전에 (예를 들어, 사용 전 7일 이내에, 또는 사용 전 1시간 이내에, 또는 사용 전 1분 이내에) 연마 조성물에 첨가하여, 사용 전에 제조할 수 있다. 연마 조성물은 연마 작업 동안 기관의 표면에서 성분들을 혼합함으로써 제조할 수도 있다.
- [0043] 연마 조성물은 농축물로서 제공될 수도 있으며, 이는 사용 전에 적절한 양의 물로 희석되도록 의도된다. 이러한 실시양태에서, 연마 조성물 농축물은, 예를 들어 연마재, 말론산, 아미노카르복실산, 황산염 이온 및 물을, 농축물을 적절한 양의 물로 희석함에 따라 연마 조성물의 각 성분이 각 성분에 대해 상기에 언급된 적절한 범위 내의 양으로 연마 조성물 중에 존재하도록 하는 양으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 연마재, 말론산, 아미노카르복실산 및 황산염 이온은, 농축물을 일정 등부피의 물 (예를 들어, 각각 2 등부피의 물, 3 등부피의 물 또는 4 등부피의 물)로 희석하는 경우 각 성분이 각 성분에 대해 상기한 범위 내의 양으로 연마 조성물 중에 존재하도록, 각 성분에 대해 상기에 언급된 농도의 2배 (예를 들어, 각각 3배, 4배 또는 5배) 더 많은 양으로 농축물 중에 각각 존재할 수 있다. 또한, 당업자에게 이해되는 바와 같이, 농축물은 최종 연마 조성물 중에 존재하는 물을 적절한 비율로 함유하여 말론산, 아미노카르복실산, 황산염 이온, 및 다른 적합한 첨가제가 농축물 중에 적어도 부분적으로 또는 완전히 용해되는 것을 보장할 수 있다. 유사하게, 다른 질화물 가속화제를 농축물에 사용할 수 있다.

- [0044] 본 발명은 추가로, (i) 기판을 연마 패드 및 본원에 기재된 연마 조성물과 접촉시키는 단계, (ii) 연마 조성물을 연마 패드와 기판 사이에 두고, 연마 패드를 기판에 대해 상대적으로 이동시키는 단계, 및 (iii) 기판의 적어도 일부를 마모시켜 기판을 연마하는 단계를 포함하는, 기판의 화학적-기계적 연마 방법을 제공한다.
- [0045] 본 발명의 방법은 임의의 적합한 기판을 연마하는 데 사용할 수 있고, 이는 특히 질화규소 및 이산화규소를 포함하는 기판을 연마하는 데 유용하다. 적합한 기판은 반도체 산업에서 사용되는 웨이퍼를 포함한다. 연마 조성물은 특히, 소위 다마신 공정이 수행되는 텅스텐, 질화규소 및 산화규소를 포함하는 기판을 평탄화하거나 연마하기에 잘 적합화된다. 다마신 공정은 전형적으로, 산화규소의 층이 침착되고, 이어서 질화규소의 층이 침착된 규소 기판을 제공하는 것을 포함한다. 포토리소그래피(photolithography)에 의해 기판의 최상층에 트렌치 및/또는 비아 패턴을 형성시키고, 이어서 패턴화된 영역을 에칭하여 기판 표면에 트렌치 및/또는 비아를 제공한다. 기판을 텅스텐으로 오버코팅하여 트렌치 및/또는 비아를 충전시키고, 과량의 텅스텐을 텅스텐 연마에 적합한 연마 조성물을 사용하여 화학적-기계적 평탄화에 의해 제거함으로써, 트렌치 및/또는 비아의 텅스텐이 기판 표면 상에 존재하는 질화규소와 실질적으로 동등한 높이를 갖도록 한다. 바람직하게는, 질화규소를 제거하여 산화규소를 노출시키기 위한 평탄화 또는 연마를 본 발명의 연마 조성물을 사용하여 수행하고, 바람직하게는 이에 따라 질화규소가 실질적으로 제거되고, 기판 표면 상의 이산화규소의 과도한 부식 없이 이산화규소가 적절하게 평탄화된다. 유리하게는, 본 발명의 연마 조성물은 텅스텐의 연마 또는 평탄화에 적합한 연마 조성물과 상용성이어서, 본 발명의 연마 조성물을 사용한 질화규소의 연마를, 텅스텐의 연마 또는 평탄화 후에 동일한 연마 장치에서, 또한 동일한 연마 패드를 사용하여 수행할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 연마 방법은 화학적-기계적 연마 (CMP) 장치와 함께 사용하기에 특히 적합하다. 전형적으로, 상기 장치는, 사용시 운동하여 궤도, 직선 또는 원 운동으로부터 형성된 일정 속도를 갖는 플래튼, 플래튼과 접촉되어 운동시 플래튼과 함께 이동되는 연마 패드, 및 연마 패드의 표면과 접촉되고 그에 대해 상대적으로 운동함으로써 연마되는 기판을 유지하는 캐리어를 포함한다. 기판의 연마는, 기판을 연마 패드 및 본 발명의 연마 조성물과 접촉하여 배치하고, 이어서 연마 패드를 기판에 대해 상대적으로 이동시켜 기판의 적어도 일부를 마모시켜 기판을 연마함으로써 수행된다.
- [0047] 기판은 임의의 적합한 연마 패드 (예를 들어, 연마 표면)를 사용하여 화학적-기계적 연마 조성물에 의해 평탄화되거나 연마될 수 있다. 적합한 연마 패드로는, 예를 들어 제직 및 부직 연마 패드가 포함된다. 또한, 적합한 연마 패드는 다양한 밀도, 경도, 두께, 압축률, 압축시 반동 능력 및 압축 모듈러스를 갖는 임의의 적합한 중합체를 포함할 수 있다. 적합한 중합체로는, 예를 들어 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 나일론, 플루오로카본, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리에테르, 폴리에틸렌, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 이들의 코포밍된(coformed) 생성물, 및 이들의 혼합물이 포함된다.
- [0048] 바람직하게는, CMP 장치는 동일계 연마 중점 검출 시스템을 추가로 포함하며, 많은 이들 시스템이 당업계에 공지되어 있다. 기판의 표면으로부터 반사된 빛 또는 다른 방사선을 분석함으로써 연마 공정을 검사하고 모니터링하는 기술은 당업계에 공지되어 있다. 바람직하게는, 연마되는 기판에 대한 연마 공정의 진행의 검사 또는 모니터링에 의해, 연마 중점의 측정, 즉 특정 기판에 대해 연마 공정이 종결되는 시점의 측정이 가능해진다. 이러한 방법은, 예를 들어 미국 특허 제5,196,353호, 동 제5,433,651호, 동 제5,609,511호, 동 제5,643,046호, 동 제5,658,183호, 동 제5,730,642호, 동 제5,838,447호, 동 제5,872,633호, 동 제5,893,796호, 동 제5,949,927호 및 동 제5,964,643호에 기재되어 있다.
- [0049] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 설명하나, 이는 물론 어떠한 방식으로든 본 발명의 범위를 제한하도록 의도되지 않아야 한다.
- [0050] 하기 실시예에서, 연마 실험은 일반적으로, 50.8 cm (20 인치) 직경의 연마 도구를, 22.5 kPa (3.3 psi)의 연마 패드에 대한 기판의 하향 압력, 22.5 kPa (3.3 psi)의 서브캐리어 압력, 22.5 kPa (3.3 psi)의 배면 압력, 20 kPa (2.9 psi)의 링 압력, 100 rpm의 플래튼 속도, 55 rpm의 캐리어 속도, 150 mL/분의 연마 조성물 유속으로 사용하고, 또한 동심원으로 홈이 패인 CMP 패드의 현장의 상태조절을 이용하는 것을 포함하였다.

실시예

[0051] **실시예 1**

[0052] 본 실시예는, 본 발명의 연마 조성물에서 나타난 질화규소 및 이산화규소 층들에 대한 제거 속도에 대한 황산염 이온의 효과를 나타내는 것이다.

[0053] 8종의 상이한 연마 조성물을 사용하여 유사한 질화규소 및 이산화규소의 층을 별도로 화학적으로-기계적으로 연마시켰다 (조성물 1A 내지 1H). 연마 조성물 각각은 물 중의 5 중량%의 축중합 실리카 (푸소 케미칼 컴파니 (Fuso Chemical Company)의 PL-2 제품, 1차 입도가 25 nm임), 2.5 mM의 말론산 및 20 mM의 글리신을 포함하였으며, 이는 pH가 3.3이었다. 조성물 1A (대조군)는 추가의 성분을 함유하지 않았다. 조성물 1B (비교예)는 추가로 10 mM의 질산칼륨을 함유하였다. 조성물 1C (비교예)는 추가로 10 mM의 질산암모늄을 함유하였다. 조성물 1D (비교예)는 추가로 10 mM의 질산칼슘을 함유하였다. 조성물 1E (비교예)는 추가로 10 mM의 브롬화칼륨을 함유하였다. 조성물 1F (비교예)는 추가로 10 mM의 인산이수소칼륨을 함유하였다. 조성물 1G (본 발명)는 추가로 10 mM의 황산칼륨을 함유하였다. 조성물 1H (본 발명)는 추가로 10 mM의 황산암모늄을 함유하였다. 연마 조성물을 사용한 후, 질화규소 제거 속도 ("질화물 RR") 및 이산화규소 제거 속도 ("산화물 RR")를 측정하고, 수학적 "선택도 = 질화물 RR/산화물 RR"로 정의되는 선택도를 계산하였다. 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

[0054]

질화규소 및 이산화규소 제거 속도에 대한 상이한 염의 효과			
연마 조성물	질화물 RR (Å/분)	산화물 RR (Å/분)	선택도
1A (대조군)	403	1434	0.281
1B (비교예)	322	990	0.325
1C (비교예)	338	1019	0.332
1D (비교예)	352	946	0.372
1E (비교예)	314	1086	0.289
1F (비교예)	545	1141	0.478
1G (본 발명)	677	1176	0.576
1H (본 발명)	742	1108	0.670

[0055] 표 1에 기재된 결과로부터 명백한 바와 같이, 물 중의 pH가 3.3인, 축중합 실리카, 말론산 및 글리신을 포함하는 연마 조성물에 10 mM의 황산칼륨 (조성물 1G) 또는 10 mM의 황산암모늄 (조성물 1H)이 존재함으로써, 질화규소 제거 속도가 대조군 연마 조성물에서 나타난 제거 속도의 대략 1.68 및 1.84배가 되고, 산화규소 제거 속도가 대조군 연마 조성물에서 나타난 제거 속도의 0.82 및 0.77배가 각각 되었다. 조성물 1F를 제외하고는, 모든 다른 첨가제는 대조군 연마 조성물에서 나타난 것에 비해 질화규소 제거 속도를 감소시켰다. 또한, 본 발명의 조성물 1G 및 1H는, 10 mM의 인산이수소칼륨을 함유하는 조성물 1F에 비해 대략 24% 및 36% 더 큰 질화규소 제거 속도 및 대략 21% 및 40% 증가된 질화규소/산화규소 선택도를 나타내었다. 이들 결과는, 본 발명의 연마 조성물에 의해 나타난 향상된 질화규소 제거 속도 및 향상된 질화규소/산화규소 선택도를 입증한다.

[0056] 실시예 2

[0057] 본 실시예는, 질화규소 및 산화규소를 포함하는 기관의 연마에 대한, 축중합 실리카를 포함하는 연마 조성물 중의 본 발명의 질화물 가속화제의 존재 효과를 나타내는 것이다.

[0058] 6종의 상이한 연마 조성물을 사용하여 유사한 질화규소 및 이산화규소의 층을 별도로 화학적으로-기계적으로 연마시켰다 (조성물 2A 내지 2F). 연마 조성물 각각은 물 중의 5 중량%의 축중합 실리카 (푸소 케미칼 컴파니의 PL-2 제품, 1차 입도가 25 nm임)를 포함하였으며, 이는 pH가 3 내지 4였다. 조성물 2A (대조군)는 추가의 성분을 함유하지 않았다. 조성물 2B (본 발명)는 추가로 10 mM의 만델산을 함유하였다. 조성물 2C (본 발명)는 추가로 10 mM의 프탈산을 함유하였다. 조성물 2D (본 발명)는 추가로 5 mM의 만델산 및 5 mM의 프탈산을 함유하였다. 조성물 2E (본 발명)는 추가로 10 mM의 요산을 함유하였다. 조성물 2F (본 발명)는 추가로 0.33 mM의 주석산칼륨을 함유하였다. 연마 조성물을 사용한 후, 질화규소 제거 속도 ("질화물 RR") 및 이산화규소 제거 속도 ("산화물 RR")를 측정하고, 수학적 "선택도 = 질화물 RR/산화물 RR"로 정의되는 선택도를 계산하였다. 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

표 2

[0059]

질화규소 및 이산화규소 제거 속도에 대한 질화물 가속화제의 효과			
연마 조성물	질화물 RR (Å/분)	산화물 RR (Å/분)	선택도
2A (대조군)	403	1434	0.281
2B (본 발명)	616	945	0.652

2C (본 발명)	923	1069	0.864
2D (본 발명)	994	733	1.36
2E (본 발명)	663	187	3.55
2F (본 발명)	888	568	1.56

[0060]

표 2에 기재된 결과로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 연마 조성물 각각은, 대조군 연마 조성물에 의해 나타난 질화규소 제거 속도에 비해 대략 1.5 내지 2.5배 더 큰 질화규소 제거 속도를 나타내었다. 본 발명의 연마 조성물 각각은 추가로, 대조군 연마 조성물에 의해 나타난 산화규소 제거 속도의 대략 0.13 내지 0.75배의 산화규소 제거 속도를 나타내었다. 또한, 본 발명의 연마 조성물 각각은, 대조군 연마 조성물에 의해 나타난 질화규소/산화규소 선택도의 대략 2.3 내지 12.6배의 질화규소/산화규소 선택도를 나타내었다. 이들 결과는, 본 발명의 연마 조성물에 의해 나타난 향상된 질화규소 제거 속도 및 향상된 질화규소/산화규소 선택도를 입증한다.