



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월23일
(11) 등록번호 10-1305840
(24) 등록일자 2013년09월02일

- (51) 국제특허분류(Int. C1.)
C09K 3/14 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7006627
- (22) 출원일자(국제) 2008년08월19일
심사청구일자 2011년08월23일
- (85) 번역문제출일자 2010년03월26일
- (65) 공개번호 10-2010-0065341
- (43) 공개일자 2010년06월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2008/009852
- (87) 국제공개번호 WO 2009/032065
국제공개일자 2009년03월12일
- (30) 우선권주장
11/895,896 2007년08월28일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문현
KR1020020026877 A*
KR1020060013398 A*
US06348076 B1*
US06776810 B1*
- *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션
미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라
이브 870
- (72) 발명자
화이트, 다니엘라
미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라
이브 870 리갈 디파트먼트 캐보트 마이크로일렉트
로닉스 코포레이션 내
- 켈레허, 제이슨
미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라
이브 870 리갈 디파트먼트 캐보트 마이크로일렉트
로닉스 코포레이션 내
- 파커, 존
미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라
이브 870 리갈 디파트먼트 캐보트 마이크로일렉트
로닉스 코포레이션 내
- (74) 대리인
이귀동, 양영준

전체 청구항 수 : 총 20 항

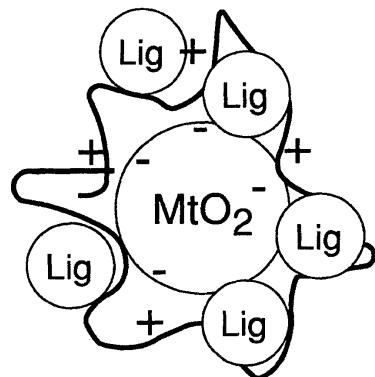
심사관 : 강형석

(54) 발명의 명칭 이온성 고분자전해질을 함유하는 구리 CMP 조성물 및 방법

(57) 요 약

본 발명의 CMP 조성물은 1 중량% 이하의 미립자 마모제, 중량 평균 분자량이 바람직하게는 10.000 g/mol 이상인 고분자전해질, 구리-착화제, 및 이들을 위한 수성 담체를 포함한다. 고분자전해질은 음이온성 중합체 (예를 들어, 아크릴레이트 중합체 또는 공중합체) 또는 양이온성 중합체 (예를 들어, 폴리[2-(메타크릴로일옥시)에틸] 트리메틸-암모늄 할로겐화물)일 수 있다. 음이온성 고분자전해질을 사용하는 경우, 구리-착화제는 바람직하게는 아미노 폴리카르복실레이트 화합물 (예를 들어, 이미노디아세트산 또는 이의 염)을 포함한다. 양이온성 고분자 전해질을 사용하는 경우, 구리-착화제는 바람직하게는 아미노산 (예를 들어, 글리신)을 포함한다. 바람직하게는, 미립자 마모제는 금속 산화물, 예컨대 이산화티탄 또는 이산화규소를 포함한다. 상기 조성물로 구리-함유 기판을 연마하는 방법을 또한 개시한다.

대 표 도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 이산화티탄 및 이산화규소로 이루어진 군으로부터 선택되는 0.1 내지 0.5 중량%의 미립자 마모제;
- (b) 음이온성 또는 양쪽성 중합체를 포함하며, 조성물 중에 50 내지 1000 ppm의 농도로 존재하는 고분자전해질;
- (c) 아미노 폴리카르복실레이트를 포함하는 구리-착화제; 및
- (d) 이들을 위한 수성 담체

를 포함하는, 구리-함유 기판을 연마하기 위한 화학-기계적 연마 (CMP) 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 고분자전해질의 중량 평균 분자량이 10,000 g/mol 이상인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, b) 고분자전해질이 아크릴산 중합체 또는 공중합체를 포함하는 조성물.

청구항 4

- (a) 이산화티탄 및 이산화규소로 이루어진 군으로부터 선택되는 평균 입자 크기가 100 nm 이하인 미립자 마모제 1 중량% 이하;
- (b) 음이온성 또는 양쪽성 고분자전해질 100 내지 1000 ppm;
- (c) 아미노 폴리카르복실레이트 구리-착화제 0.5 내지 1.5 중량%; 및
- (d) 이들을 위한 수성 담체

를 포함하는, 구리-함유 기판을 연마하기 위한 화학-기계적 연마 (CMP) 조성물.

청구항 5

- (a) 이산화티탄 및 이산화규소로 이루어진 군으로부터 선택되는 평균 입자 크기가 100 nm 이하인 미립자 마모제 0.1 내지 0.5 중량%;
- (b) 음이온성 또는 양쪽성 고분자전해질 100 내지 1000 ppm;
- (c) 아미노 폴리카르복실레이트 구리-착화제 0.5 내지 1.5 중량%; 및
- (d) 이들을 위한 수성 담체

를 포함하는, 구리-함유 기판을 연마하기 위한 화학-기계적 연마 (CMP) 조성물.

청구항 6

- (a) 이산화티탄 및 이산화규소로 이루어진 군으로부터 선택되는 평균 입자 크기가 100 nm 이하인 미립자 마모제 1 중량% 이하;
- (b) 양이온성 고분자전해질 10 내지 150 ppm;
- (c) 아미노산 구리-착화제 0.5 내지 1.5 중량%; 및
- (d) 이들을 위한 수성 담체

를 포함하는, 구리-함유 기판을 연마하기 위한 화학-기계적 연마 (CMP) 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 고분자전해질의 중량 평균 분자량이 15,000 g/mol 이상인 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서, 양이온성 고분자전해질이 폴리(2-[(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드)를 포함하는 조성물.

청구항 9

제6항에 있어서, 아미노산이 글리신을 포함하는 조성물.

청구항 10

제6항에 있어서, 미립자 마모제가 이산화티탄 및 이산화규소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 산화물을 포함하는 조성물.

청구항 11

산화제의 존재 하에, 제1항의 CMP 조성물로 기판의 표면을 마모시키는 것을 포함하는 구리-함유 기판의 연마 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, CMP 조성물이 음이온성 또는 양쪽성 중합체를 포함하는 고분자전해질 100 내지 1000 ppm, 및 아미노 폴리카르복실레이트 화합물을 포함하는 구리-착화제 0.5 내지 1.5 중량%를 포함하는 방법.

청구항 13

산화제의 존재 하에, 제6항의 CMP 조성물로 기판의 표면을 마모시키는 것을 포함하는 구리-함유 기판의 연마 방법.

청구항 14

제4항에 있어서, (b) 고분자전해질의 중량 평균 분자량이 50,000 g/mol 이상인 조성물.

청구항 15

제4항에 있어서, (b) 고분자전해질이 아크릴산 중합체 또는 공중합체를 포함하는 것인 조성물.

청구항 16

제4항에 있어서, (b) 고분자전해질이 아크릴산-아크릴아미드 공중합체를 포함하는 것인 조성물.

청구항 17

제4항에 있어서, (c) 아미노 폴리카르복실레이트가 아미노디아세트산 또는 이의 염을 포함하는 것인 조성물.

청구항 18

제1항에 있어서, (c) 구리-착화제가 아미노산을 포함하는 조성물.

청구항 19

제1항에 있어서, (c) 구리-착화제가 조성물 중에 0.5 내지 1.5 중량%의 농도로 존재하는 조성물.

청구항 20

제1항에 있어서, (a) 미립자 마모제의 평균 입자 크기가 100 nm 이하인 조성물.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

명세서**기술 분야**

[0001] 본 발명은 구리-함유 기판을 연마하기 위한 연마 조성물 및 방법에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 이온성 고분자전해질 및 구리-착화제를 함유하는 화학-기계적 연마 조성물 뿐만 아니라, 상기 조성물을 사용하는 연마 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 기판의 표면을 화학-기계적으로 연마 (CMP)하기 위한 많은 조성물 및 방법이 당업계에 공지되어 있다. 반도체 기판 (예를 들어, 접적 회로)의 금속-함유 표면을 연마하기 위한 연마 조성물 (연마 슬러리, CMP 슬러리 및 CMP 조성물로서 또한 알려짐)은 전형적으로 마모제, 다양한 첨가제 화합물 등을 함유하고, 빈번하게는 산화제와 조합하여 사용된다. 이러한 CMP 조성물은 종종 특정 기판 물질, 예컨대 금속 (예를 들어, 텅스텐 또는 구리), 절연체 (예를 들어, 이산화규소, 예컨대 플라즈마-증착 테트라에틸오르토실리케이트 (PETEOS)-유도 실리카) 및 반도체성 물질 (예를 들어, 규소 또는 갈륨 비화물)의 제거를 위해 고안된다.

[0003] 통상적인 CMP 기법에서, 기판 캐리어 (연마 헤드)는 CMP 장치에서 캐리어 어셈블리 (carrier assembly) 상에 놓이고 연마 패드와 접촉하도록 위치한다. 캐리어 어셈블리는 조절 가능한 압력 (하향 압력)을 제공하여 기판을 연마 패드에 대해 압박한다. 패드 및 캐리어는 이에 부착된 기판과 함께 서로 상대적으로 움직인다. 패드 및 기판의 상대적 움직임은 기판의 표면을 마모시켜 기판 표면으로부터 물질의 일부를 제거함으로써 기판을 연마한다. 기판 표면의 연마는 전형적으로 (예를 들어, CMP 조성물 중에 존재하는 산화제 및/또는 착화제에 의한) 연마 조성물의 화학적 활성 및 연마 조성물 중에 혼탁된 마모제의 기계적 활성에 의해 추가로 보조된다. 전형적인 마모제 물질에는 예를 들어, 이산화규소 (실리카), 산화세륨 (세리아), 산화알루미늄 (알루미나), 산화지르코늄 (지르코니아), 이산화티탄 (티타니아) 및 산화주석이 포함된다.

[0004] 마모제는 바람직하게는 콜로이드 분산액으로서 CMP 조성물 중에 혼탁되며, 이는 바람직하게는 콜로이드 안정성이다. 용어 "콜로이드"는 액체 담체 중 마모제 입자의 혼탁액을 지칭한다. 본원에 사용되는 경우, 용어 "콜로이드 안정성" 및 이들의 문법상 변형은 소정의 시간 동안 최소 침강으로 마모제 입자의 혼탁이 유지됨을 의미하는 것으로 해석되어야 한다. 본 발명의 문맥에서, 마모제 혼탁액은, 100 ml 눈금 실린더에 혼탁액을 넣고 2시간 동안 교반하지 않은 채로 두었을 때, 눈금 실린더의 하부 50 ml 중 입자의 농도 ([B], g/ml)와 눈금 실린더의 상부 50 ml 중에 혼탁된 입자의 농도 ([T], g/ml) 간의 차를 마모제 조성물 중에 혼탁된 입자의 초기 농도 ([C], g/ml)로 나눈 값이 0.5 이하 (즉, $([B]-[T])/[C] \leq 0.5$)인 경우, 콜로이드 안정성이라 여긴다. 바람직하게는 $([B]-[T])/[C]$ 의 값은 0.3 이하, 바람직하게는 0.1 이하이다.

[0005] 예를 들어, 네빌레 (Neville) 등의 미국 특허 제5,527,423호에는 금속 층의 표면을 수성 매질 중에 혼탁된 고순도 미세 금속 산화물 입자를 포함하는 연마 슬러리와 접촉시킴으로써 금속 층을 화학-기계적으로 연마하는 방법이 기재되어 있다. 별법으로, 마모제 물질은 연마 패드에 혼입될 수 있다. 쿡 (Cook) 등의 미국 특허 제5,489,233호에는 표면 텍스처 또는 패턴을 갖는 연마 패드의 용도가 개시되어 있고, 브룩스부르트 (Bruxvoort) 등의 미국 특허 제5,958,794호에는 고정된 마모제 연마 패드가 개시되어 있다.

[0006] 구리 CMP 적용에 있어서, 구리에 대해 화학적으로 반응성인, 상대적으로 고형분이 낮은 분산액 (즉, 1 중량%

이하의 총 혼탁 고체 (TSS) 수준으로 마모제 농도를 갖음)을 사용하는 것이 바람직하다. 화학적 반응성은 산화제, 착화제, 부식 억제제, pH, 이온 세기 등을 이용하여 조절할 수 있다. CMP 슬러리의 화학적 반응성 및 기계적 마모 특성이 균형을 이루게 하는 것은 복잡할 수 있다. 많은 상업적인 구리 CMP 슬러리는 고도로 화학적으로 반응성이어서, 유기 부식 억제제, 예컨대 벤조트리아졸 (BTA), 기타 유기 트리아졸 및 이미다졸에 의해 적어도 일부 조절되는 높은 구리 정적 쇠각 속도를 제공한다. 그러나, 많은 이러한 CMP 조성물은 연마 후 우수한 부식 조절을 제공하지는 않는다. 일반적인 상업적 구리 CMP 슬러리는 또한 빈번하게는 디싱-침식 (dishing-erosion), 상대적으로 높은 결합성 및 표면 형태 문제를 겪는다. 또한, 많은 통상적인 구리 CMP 슬러리는 과산화수소의 존재 하에 수산화구리의 바람직하지 않은 형성을 초래할 수 있는 고도로 수용성인 구리 착물을 생성하는 구리-착물화 리간드를 사용한다. 수산화구리의 형성은 기판의 표면 상에의 산화구리의 침착을 초래할 수 있으며, 이는 결국 슬러리의 연마 성능에 지장을 줄 수 있다 (이 과정의 예시를 위한 도 1 참조).

[0007] 통상적인 CMP 슬러리와 비교하여 감소된 수준의 디싱-침식 및 결합성, 높은 구리 제거 속도 뿐만 아니라, 월등한 부식 보호 및 표면 억제를 제공하는 상대적으로 고형분이 낮은 CMP 슬러리를 사용하는 신규한 구리 CMP 조성물 및 방법의 개발에 대한 지속적인 요구가 있다. 산화제의 존재 하에 CMP 동안 기판 표면 상에의 산화구리의 침착을 최소화하는 구리 CMP 조성물에 대한 요구가 또한 있다. 본 발명은 이러한 개선된 CMP 조성물 및 방법을 제공한다. 본 발명의 이들 이점 및 기타 이점 뿐만 아니라, 본 발명의 추가적인 특징은 본원에 제공되는 본 발명의 설명으로부터 통상의 당업자에게 명확할 것이다.

발명의 내용

발명의 개요

[0009] 본 발명은 상대적으로 고형분이 낮은 (즉, TSS가 낮은) 마모제 슬러리를 사용하여 구리-함유 기판 (예를 들어, 반도체 웨이퍼)를 연마하는데 적합한 화학-기계적 연마 (CMP) 조성물 및 방법을 제공한다. 본 발명의 CMP 조성물은 1 중량% 이하 (예를 들어, 0.01 내지 1 중량%)의 미립자 마모제, 중량 평균 분자량이 바람직하게는 10,000 g/mol 이상인 고분자전해질, 구리-착화제를 포함하며, 이를 모두는 수성 담체 중에 용해되거나 혼탁된다. 고분자전해질은 음이온성 중합체, 양이온성 중합체 또는 양쪽성 중합체일 수 있다. 음이온성 또는 양쪽성 고분자전해질을 사용하는 경우, 구리-착화제는 바람직하게는 아미노 폴리카르복실산 화합물 (예를 들어, 이미노디아세트산 또는 이의 염)을 포함한다. 양이온성 고분자전해질을 사용하는 경우, 구리-착화제는 바람직하게는 아미노산 (예를 들어, 글리신)을 포함한다. 바람직하게는, 미립자 마모제는 금속 산화물, 예컨대 이산화티탄 또는 이산화규소를 포함한다.

[0010] 본 발명은 또한, 임의로는 산화제, 예컨대 과산화수소의 존재 하에, 본 발명의 CMP 조성물로 기판의 표면을 마모시키는 것을 포함하는 구리-함유 기판을 연마하기 위한 CMP 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 과산화수소의 존재 하에 가용성 구리 착물로부터의 산화구리의 형성을 도식적으로 나타낸다.

도 2는 표면 상에 고분자전해질 및 구리-착화제 (글리신)가 흡착된 마모제 입자를 도식적으로 나타낸다.

도 3은 고분자전해질 및 구리-착화제의 존재 및 부재 하에 콜로이드 실리카를 포함하는 CMP 조성물에 대한 제타 포텐셜 (zeta potential) 및 입자 크기의 막대 그래프를 나타낸다.

도 4는 고분자전해질 및 구리-착화제의 존재 및 부재 하에 이산화티탄을 포함하는 CMP 조성물에 대한 제타 포텐셜 및 입자 크기의 막대 그래프를 나타낸다.

도 5는 본 발명의 조성물 중 고분자전해질 및 착화제에 의해 발생하는 잠재적 상호작용 및 부동태화 막 효과 (passivating film effect)를 나타낸다.

도 6은 Cu(+2)에 대한 환원제로서 작용하여 표면 부동태화 착물을 형성할 수 있는 이미노디아세트산에 의한 가능한 메카니즘을 예시한다.

도 7은 콜로이드 실리카, 폴리(매드쿼트) (poly(Madquat)) 및 글리신을 포함하는 본 발명의 조성물에 대한 구리 제거 속도 (Cu RR, Å/분 단위)의 막대 그래프를 나타낸다.

도 8은 이산화티탄, 폴리(매드쿼트) 및 글리신을 포함하는 본 발명의 조성물에 대한 구리 제거 속도 (Cu RR, Å/분 단위)의 막대 그래프를 나타낸다.

도 9는 1 중량%의 이미노디아세트산, 다양한 양의 폴리(아크릴산-코-아크릴아미드) ("PAA-PAcAm") 및 0.1 중량%의 콜로이드 실리카를 포함하는 조성물로 수득된, 과산화수소 수준 및 고분자전해질 수준에 따른 구리 제거 속도 (RR)의 면 그래프 (surface plot)를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 본 발명의 CMP 조성물은 1 중량% 이하의 미립자 마모제, 고분자전해질, 구리-착화제 및 수성 담체를 포함한다. 상기 조성물은 상대적으로 높은 구리 제거 속도, 상대적으로 낮은 결함성 및 우수한 부식 보호 및 표면 부동태화를 제공한다.
- [0013] 본 발명의 CMP 조성물 및 방법에 유용한 미립자 마모제에는 반도체 물질의 CMP에 사용하기에 적합한 임의의 마모제 물질이 포함된다. 적합한 마모제 물질의 비제한적인 예에는 실리카 (예를 들어, 흠크 실리카 및/또는 콜로이드 실리카), 알루미나, 티타니아, 세리아, 지르코니아 또는 2종 이상의 상기 마모제의 조합이 포함되며, 이는 CMP 업계에 잘 알려져 있다. 바람직한 마모제에는 이산화규소, 특히 콜로이드 실리카 뿐만 아니라, 이산화티탄이 포함된다. 마모제 물질은 CMP 슬러리 중에 1 중량% 이하 (즉, 10,000 ppm 이하)의 농도로 존재한다. 바람직하게는, 마모제 물질은 CMP 조성물 중 0.01 내지 1 중량%의 범위, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량%의 범위의 농도로 존재한다. 마모제 물질은 바람직하게는 당업계에 잘 알려진 레이저 광산란 기법에 의해 측정된 평균 입자 크기가 100 nm 이하이다.
- [0014] CMP 조성물의 고분자전해질 성분에는 임의의 적합한, 상대적으로 고분자량인 이온성 중합체 (예를 들어, 음이온성 중합체, 양이온성 중합체 및/또는 양쪽성 중합체)가 포함될 수 있다. 바람직한 음이온성 중합체는 폴리카르복실레이트 물질, 예컨대 아크릴산 중합체 또는 공중합체이다. 바람직한 양쪽성 중합체에는 아미노 또는 4차 암모늄-치환된 단량체와 음이온성 단량체 (예를 들어, 아크릴레이트)의 공중합체 뿐만 아니라, 쯔비터이온성 (zwwitterionic) 단량체 단위를 포함하는 단일중합체 또는 공중합체 (예를 들어, 베타인 중합체), 및 카르복실산-카르복스아미드 중합체가 포함된다. 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 사용되는 경우, 용어 "폴리카르복실레이트", "아크릴레이트", "폴리(카르복실산)", "아크릴산", 및 고분자전해질, 단량체 또는 구리-착화제와 관련된 임의의 문법적으로 유사한 용어는 기능적으로 서로 교환될 수 있는 물질의 산 형태, 염 형태, 또는 산 및 염의 조합 형태 (즉, 부분적으로 중성화된 형태)를 지칭하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0015] 고분자전해질은 마모제 입자의 표면에 부착될 수 있는 막 형성 물질이다. 고분자전해질은 일반적으로 (예를 들어, 제타 포텐셜에 의해 결정된 바와 같은) 마모제 입자 상의 순전하를 보완하도록 선택될 것이다. 마모제 입자가 음으로 하전된 CMP 조성물은 일반적으로 양이온성 고분자전해질을 사용할 것이나, 음이온성 고분자전해질은 일반적으로 순양전하를 갖는 마모제와 함께 사용될 것이다. 대안으로, 매질의 pH에서 전하가 보완되는 한, 매질의 pH에 따라 순양전하 또는 순음전하를 가질 수 있는 양쪽성 고분자전해질이 양으로 하전되거나 음으로 하전된 입자와 함께 사용될 수 있다.
- [0016] 바람직하게는, 고분자전해질은 본 발명의 조성물 중에 50 내지 1000 ppm, 더욱 바람직하게는 100 내지 250 ppm 범위의 농도로 존재한다. 고분자전해질은 바람직하게는 중량 평균 분자량 (M_w)이 10,000 g/mol 이상, 더욱 바람직하게는 10,000 내지 500,000 g/mol의 범위이다. 몇몇 바람직한 실시양태에서, 양이온성 고분자전해질은 M_w 가 15,000 g/mol 이상이다. 다른 바람직한 실시양태에서, 음이온성 또는 양쪽성 고분자전해질은 M_w 가 50,000 g/mol 이상이다.
- [0017] 유용한 음이온성 고분자전해질의 비제한적인 예에는 아크릴레이트 중합체, 예컨대 폴리아크릴레이트, 및 아크릴레이트 공중합체, 예컨대 폴리(아크릴산-코-아크릴산 에스테르) 공중합체, 및/또는 이들의 염이 포함된다. 바람직한 염은 알칼리 금속염, 예컨대 나트륨 또는 칼륨 염이다.
- [0018] 유용한 양이온성 고분자전해질의 비제한적인 예에는 비제한적으로 4차 암모늄-치환된 중합체, 예컨대 2-[$(\text{메타크릴로일옥시})\text{에틸}]$ 트리메틸암모늄 할로겐화물 (예를 들어, 염화물) 단량체 (일반적으로 "매드쿼트" 단량체로서 알려짐)의 중합체, 아미노-치환된 단량체 및/또는 비이온성 단량체와의 조합으로 4차 암모늄-치환된 단량체 (예를 들어, 매드쿼트)로부터 유도된 공중합체 뿐만 아니라, 폴리아민, 예컨대 폴리(비닐 아민) 및 폴리(알릴 아민), 또는 비이온성 단량체와 아미노-치환된 단량체의 공중합체, 및/또는 이들의 염이 포함된다. 바람직한 염에는 무기산 부가염, 예컨대 할로겐화물 (예를 들어, 염화물 또는 브롬화물 염), 술페이트, 비술페이트, 니트레이트 등 뿐만 아니라, 유기산 부가염, 예컨대 아세테이트 등이 있다. 바람직한 양이온성 고분자전해질은 M_w 가 15,000 g/mol 이상인 폴리(매드쿼트)이다.
- [0019] 유용한 양쪽성 고분자전해질의 비제한적인 예에는 폴리(아미노카르복실산), 예컨대 폴리(아미노산),

폴리펩티드, 및 상대적으로 저분자량인 단백질; 카르복실산 단량체 (예를 들어, 아크릴산)와 비닐 또는 알릴 아민 단량체의 공중합체; 및 카르복실산 단량체 및 아미드 단량체의 공중합체, 예컨대 폴리(아크릴산-코-아크릴아미드); 및/또는 이들의 염이 포함된다. 바람직한 양쪽성 고분자전해질은 바람직하게는 아크릴산 대 아크릴아미드 단량체의 몰비가 60:40이고, M_w 가 50,000 g/mol 이상, 더욱 바람직하게는 200,000 g/mol 이상인 폴리(아크릴산-코-아크릴아미드) (PAA-PAM) 및 이들의 염이다. 또다른 바람직한 양쪽성 고분자전해질은 아민 및 카르복실산 관능기를 갖는 중합체이며, 이는 상품명 디스퍼비크 (DISPERBYK)® 191 (BYK 애디티브스 앤 인스트루먼츠 (BYK Additives & Instruments); 독일 베젤 소재) 하에 시판되고, 전하는 바에 따르면 이는 산가가 30 mg KOH/g (ASTM D974)이고 아민가가 20 mg KOH/g (ASTM D2073-92)이다.

- [0020] 구리-착화제는 당업계에 잘 알려져 있으며, 이에는 아미노 폴리카르복실레이트 (즉, 하나 이상의 아미노 치환기 및 둘 이상의 카르복실산기를 갖는 화합물), 아미노산 (즉, 하나의 아미노 치환기 및 하나의 카르복실산기를 갖는 화합물), 히드록실 폴리카르복실레이트 (즉, 하나 이상의 히드록실 치환기 및 둘 이상의 카르복실산기를 갖는 화합물), 이들의 염 등이 포함된다. 본 발명의 조성물에 유용한 구리-착화제의 비제한적인 예에는 아미노산, 예컨대 글리신, 기타 α -아미노산, β -아미노산 등; 아미노 폴리카르복실레이트, 예컨대 이미노디아세트산 (IDA), 에틸렌디아민디숙신산 (EDDS), 이미노디숙신산 (IDS), 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA), 니트릴로트리아세트산 (NTA), 및/또는 이들의 염 등; 히드록실 폴리카르복실산, 예컨대 시트르산, 타르타르산, 및/또는 이들의 염 등 뿐만 아니라, 기타 금속 칼레이트제, 예컨대 포스포노카르복실산, 아미노포스폰산, 및/또는 이들의 염 등이 포함된다. 바람직하게는, 구리-착화제는 조성물 중에 0.5 내지 1.5 중량% 범위의 농도로 존재한다.
- [0021] 수성 담체는 바람직하게는 물 (예를 들어, 탈이온수)이고, 임의로 1종 이상의 수흔화성 유기 용매, 예컨대 알콜을 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 CMP 조성물은 바람직하게는 pH가 5 내지 10의 범위이다. CMP 조성물은 임의로 1종 이상의 pH 완충물질, 예를 들어 암모늄 아세테이트, 디나트륨 시트레이트 등을 포함할 수 있다. 많은 이러한 pH 완충 물질이 당업계에 잘 알려져 있다.
- [0023] 본 발명의 CMP 조성물은 또한 임의로 1종 이상의 첨가제, 예컨대 비이온성 계면활성제, 유동학적 제어제 (예를 들어, 점도 증진제 또는 응고제), 살생물제, 부식 억제제, 산화제, 습윤제 등을 포함할 수 있으며, 이를 중 다수는 CMP 업계에 잘 알려져 있다.
- [0024] 한 바람직한 실시양태에서, CMP 조성물은 미립자 마모제 1 중량% 이하, 중량 평균 분자량이 바람직하게는 50,000 g/mol 이상인 음이온성 또는 양쪽성 고분자전해질 100 내지 1000 ppm (바람직하게는 100 내지 250 ppm), 아미노 폴리카르복실레이트 구리-착화제 0.5 내지 1.5 중량%, 및 이들을 위한 수성 담체를 포함한다. 이 실시양태에 사용하기 위한 바람직한 양쪽성 고분자전해질은 아크릴산 대 아크릴아미드 단량체의 몰비가 60:40이고, M_w 가 50,000 g/mol 이상, 더욱 바람직하게는 200,000 g/mol 이상인 폴리(아크릴산-코-아크릴아미드) (PAA-PAM) 및/또는 이들의 염이다. 또다른 바람직한 양쪽성 고분자전해질은 상기 언급된 디스퍼비크® 191 (BYK 애디티브스 & 인스트루먼츠; 독일 베젤 소재)이다.
- [0025] 또다른 바람직한 실시양태에서, CMP 조성물은 미립자 마모제 1 중량% 이하, (중량 평균 분자량이 바람직하게는 15,000 g/mol 이상인) 양이온성 고분자전해질 10 내지 150 ppm (바람직하게는 50 내지 150 ppm), 아미노산 구리-착화제 0.5 내지 1.5 중량% (바람직하게는 0.5 내지 1 중량%) 및 이들을 위한 수성 담체를 포함한다. 이 실시양태에 사용하기 위한 바람직한 양이온성 고분자전해질은 M_w 가 15,000 g/mol 이상인 폴리(매드쿼트)이다.
- [0026] 본 발명의 CMP 조성물은 다수가 당업자에게 공지되어 있는 임의의 적합한 기법으로 제조할 수 있다. CMP 조성물은 회분식 공정 또는 연속식 공정으로 제조할 수 있다. 일반적으로, CMP 조성물은 이들의 성분을 임의의 순서로 조합함으로써 제조할 수 있다. 본원에 사용되는 용어 "성분"에는 개별 구성성분 (예를 들어, 마모제, 고분자전해질, 착화제, 산, 염기, 수성 담체 등) 뿐만 아니라, 구성성분의 임의의 조합이 포함된다. 예를 들어, 마모제를 물 중에 분산시키고, 고분자전해질 및 구리-착화제를 첨가하고, CMP 조성물에 이들 성분을 혼입시킬 수 있는 임의의 방법으로 혼합할 수 있다. 전형적으로, 산화제를 연마의 개시 직전에 첨가할 수 있다. pH는 임의의 적합한 시점에 조정할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 CMP 조성물은 또한 사용전 적절한 양의 물 또는 기타 수성 담체로 회석시키는 것을 의도하는 농축물로서 제공될 수 있다. 이러한 실시양태에서, CMP 조성물 농축물은, 적절한 양의 추가의 수성 담체로 농축물을 회석하였을 때, 연마 조성물의 각각의 성분이 사용하기에 적절한 범위 내의 양으로 CMP 조성물 중에 존재하게

되는 양으로 수성 담체 중에 분산되거나 용해된 다양한 성분을 포함할 수 있다.

[0028] 이론에 얹매이고자 함 없이, 마모제 입자는 이온성 상호작용 및 비이온성 상호작용에 의해 고분자전해질과 상호 작용하고, 이로 인해 중합체가 마모제 입자의 표면에 부착되거나 또는 흡착되는 것으로 믿어진다. 입자의 제타 포텐셜을 모니터하고 고분자전해질이 마모제에 첨가됨에 따른 제타 포텐셜의 변화를 기록함으로써 이러한 흡착의 증거를 얻을 수 있다. 착화제는 중합체-코팅된 흡착제의 표면에 가역적으로 결합될 수 있다. 예를 들어, 음으로 하전된 마모제 (예를 들어, pH 6에서의 콜로이드 실리카)는 폴리(매드쿼트) 및 글리신의 수성 혼합물에 첨가된다. 생성된 입자/흡착된 중합체/글리신 착물은 도 2에 도식적으로 나타나 있다. 도 3의 막대 그래프는 M_w 가 15,000 g/mol인 폴리(매드쿼트) 100 ppm 및 글리신 0.5 중량%의 존재 및 부재 하에 pH 5에서 0.1 중량%의 콜로이드 실리카 입자 (평균 입자 크기 60 nm)에 대한 제타 포텐셜 및 입자 크기를 나타낸다. 중합체의 첨가시 걸보기 입자 크기 (apparent particle size)의 증가는 중합체-흡착된 입자들 간의 상호작용으로 인한 것으로 여겨진다. 도 4는 콜로이드 실리카 대신 0.1 중량%의 이산화티탄을 사용한 유사한 실험의 결과를 나타낸다. 유사한 걸보기 입자 크기 경향이 관찰된다.

[0029] 음이온성 또는 양쪽성 고분자전해질 및 아미노 폴리카르복실레이트 구리-착화제를 함유하는 본 발명의 CMP 조성물은 또한 연마된 기판의 구리 표면을 부동태화할 수 있다. 양쪽성 고분자전해질의 존재 하에 표면 부동태화시 아미노 폴리카르복실레이트 (아미노디아세트산, IDA) 구리-착화제에 대한 아미노산 (글리신)의 상대적인 효과를 평가하기 위해, pH 6에서 1 중량%의 과산화수소와 함께 폴리(아크릴레이트-코-아크릴아미드) (PAA-PAM; 200,000 g/mol의 M_w , 60:40의 아크릴레이트 대 아크릴아미드 몰비) 고분자전해질을 포함하는 조성물에 대해 구리 정적 식각 속도 (SER)를 측정한다. SER은 구리 웨이퍼를 200 g의 CMP 슬러리 중에 10 내지 30분 동안 침지시킴으로써 측정한다. 침지시키지 않은 웨이퍼 두께로부터 침지 후의 웨이퍼 두께를 빼고, 그 차 (\AA 단위)를 침지 시간 (분 단위)으로 나누어 SER ($\text{\AA}/\text{분}$ 단위)를 얻는다. 다양한 수준의 IDA를 함유하는 조성물을 동일한 농도의 글리신을 함유하는 조성물과 비교한다. 각각의 경우, 글리신 조성물로 얻어진 정적 식각 속도는 고분자전해질 및 착화제의 상응하는 수준에서 IDA 조성물로 얻어진 정적 식각 속도보다 상당히 높다 (표 1 참조). 이를 결과는 PAA-PAM 공중합체가 아미노산 (글리신)에 비해 아미노 폴리카르복실레이트 (IDA)의 존재 하에 상당히 보다 우수한 부동태화 막을 제공하는 것을 가리킨다. 이를 결과는 또한 전기화학적으로 증명된다.

표 1

조성물	SER ($\text{\AA}/\text{분}$)
100 ppm PAA-PAM, 1,000 ppm 글리신	60
100 ppm PAA-PAM, 1,000 ppm IDA	22
1,000 ppm PAA-PAM, 1,000 ppm 글리신	422
1,000 ppm PAA-PAM, 1,000 ppm IDA	26
100 ppm PAA-PAM, 10,000 ppm 글리신	450
100 ppm PAA-PAM, 10,000 ppm IDA	232
1,000 ppm PAA-PAM, 10,000 ppm 글리신	374
1,000 ppm PAA-PAM, 10,000 ppm IDA	14.3
550 ppm PAA-PAM, 5,500 ppm 글리신	200
550 ppm PAA-PAM, 5,500 ppm IDA	118.8

[0030]

[0031] 도 5는 폴리(아크릴레이트-코-아크릴아미드) (PAA-PAM, 200,000 g/mol의 M_w , 60:40의 아크릴레이트 대 아크릴아미드 몰비) 고분자전해질과 함께 이미노디아세트산 (IDA)에 의해 발생하는 잠재적 중합체-착화제 상호작용 및 부동태화 막 효과를, 동일한 고분자전해질과 글리신의 조합과 비교하여 예시한다. PAA-PAM과 IDA의 조합이 우수한 억제, 우수한 표면 부동태화, 및 상대적으로 낮은 정적 식각 속도를 제공하는 반면, PAA-PAM과 글리신의 조합은 상대적으로 높은 정적 식각 속도, 보다 높은 부식 수준을 제공하고, 표면 부동태화 또는 막 형성을 제공하지 않는다. 기계론적으로, IDA는 Cu(+2)에 대한 환원제로서 작용하여 표면 부동태화 착물을 형성할 수 있다 (도 6 참조). 글리신은 고분자전해질 및 마모제 입자와 중성 착물을 형성하지만, IDA는 기판 표면과 정전기적으로 상호작용하고 연마 공정 동안 용이하게 제거되는 얇은 부동태화 층을 형성할 수 있는 음이온성 착물을 형성하는 것이 가능하다.

[0032] 본 발명의 CMP 조성물은 임의의 적합한 기판을 연마하는데 사용될 수 있으며, 특히 금속성 구리를 포함하는 기판의 연마에 유용하다.

[0033] 또 다른 양태에서, 본 발명은 본 발명의 CMP 조성물로 기판의 표면을 마모시킴으로써 구리-함유 기판을 연마하는 방법을 제공한다. 바람직하게는, CMP 조성물은 산화제, 예컨대 과산화수소의 존재 하에 기판을 연마하는데 사

용된다. 기타 유용한 산화제에는 비제한적으로 무기 및 유기 과산화-화합물, 브로메이트, 니트레이트, 클로레이트, 크로메이트, 요오데이트, 칼륨 폐리시아나이드, 칼륨 디크로메이트, 요오드산 등이 포함된다. 하나 이상의 페옥시기를 함유하는 화합물의 비제한적인 예에는 과산화수소, 우레아 과산화수소, 페카르보네이트, 벤조일 페옥시드, 페아세트산, 디-t-부틸 페옥시드, 모노페슬레이트 (SO_5^{2-}) 및 디페슬레이트 ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)가 포함된다. 자신의 최대 산화 상태를 갖는 원소를 함유하는 기타 산화제의 비제한적인 예에는 페요오드산, 페요오데이트 염, 페브롬산, 페브로메이트 염, 페염소산, 페클로레이트 염, 페붕산, 페보레이트 염 및 페망가네이트가 포함된다. 바람직하게는, 산화제는 산화제 및 CMP 조성물의 합한 중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량% 범위의 농도로 사용된다.

[0034] 본 발명의 CMP 방법은 특히 화학-기계적 연마 장치와 함께 사용하기에 적합하다. 전형적으로, CMP 장치는 사용할 때 움직이고 케도형, 선형 및/또는 원형의 움직임으로부터 발생하는 속도를 갖는 평판을 포함한다. 연마 패드는 평판 상에 놓이고 평판과 함께 움직인다. 캐리어 어셈블리는 연마하고자 하는 기판을 패드와 접촉하게 하여 보유하여, 기판의 표면을 마모시키는 것을 돋기 위해 선택된 압력 (하향 압력)으로 기판을 패드에 대해 압박하면서, 연마 패드의 표면에 대해 움직인다. CMP 슬러리는 연마 공정을 돋기 위해 연마 패드 상에 펌핑된다. 기판의 연마는, 기판의 표면의 적어도 일부를 마모시켜 표면을 연마하는, 움직이는 연마 패드 및 연마 패드 상에 존재하는 본 발명의 CMP 조성물의 조합된 마모 작용에 의해 달성된다.

[0035] 본 발명의 방법은 임의의 적합한 연마 패드 (예를 들어, 연마 표면)를 사용할 수 있다. 적합한 연마 패드의 비제한적인 예에는 제직 및 부직 연마 패드가 포함되며, 이는 바람직한 경우에 고정된 마모제를 포함한다. 또한, 적합한 연마 패드는 소정의 기판을 연마하는데 적합한 경도, 두께, 압축률, 압축시 반발성 및/또는 압축 계수를 갖는 임의의 적합한 중합체를 포함할 수 있다. 적합한 중합체의 비제한적인 예에는 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 나일론, 중합체성 플루오로카본, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트 에스테르, 폴리에테르, 폴리에틸렌, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 이들의 공형성 생성물 및 이들의 조합물이 포함된다.

[0036] 바람직하게는, CMP 장치는 동일계 (in situ) 연마 종결점 탐지 시스템을 더 포함하며, 이들 중 다수가 당업계에 알려져 있다. 작업편 (workpiece)의 표면으로부터 반사되는 빛 또는 기타 복사선을 분석함으로써 연마 공정을 점검하고 모니터하기 위한 기법이 당업계에 알려져 있다. 이러한 방법은, 예를 들어 산두 (Sandhu) 등의 미국 특허 제5,196,353호, 러스티그 (Lustig) 등의 미국 특허 제5,433,651호, 탕 (Tang)의 미국 특허 제5,949,927호 및 비랭 (Birang) 등의 미국 특허 제5,964,643호에 기재되어 있다. 바람직하게는, 연마되고 있는 작업편에 대해 연마 공정의 과정을 점검하고 모니터함으로써 연마 종결점을 결정할 수 있다. 즉, 특정 작업편에 대해 연마 공정을 언제 종결해야 할지를 결정할 수 있다.

[0037] 하기 비제한적인 실시예는 본 발명의 다양한 양태를 추가로 예시한다.

[0038] 실시예 1 : 양이온성 고분자전해질 및 아미노산 구리-착화제를 포함하는 CMP 조성물의 평가.

[0039] 본 발명의 CMP 조성물을 1 중량%의 과산화수소의 존재 하에 4-인치 직경 구리 블랭킷 웨이퍼를 연마하는데 사용하였다. 2개의 조성물은 0.05 또는 0.5 중량%의 글리신과 함께, 콜로이드 실리카 (평균 입자 크기 60 nm) 0.1 중량%, 중량 평균 분자량이 15,000 g/mol인 폴리(매드쿼트) 100 ppm을 포함하였다. 2개의 다른 조성물은 0.05 또는 1 중량%의 글리신과 함께, 이산화티탄 0.1 중량% 및 폴리(매드쿼트) 100 ppm을 포함하였다. 마모제만을 함유하는 조성물, 마모제 + 고분자전해질 (글리신 없음)을 함유하는 조성물, 및 마모제 + 글리신 (고분자전해질 없음)을 함유하는 조성물과 비교하였다. 각각의 조성물의 pH는 5이었다. 가동 조건: D100 연마 패드, 80 회전수/분 (rpm)의 평판 속도, 75 rpm의 캐리어 속도, 3 파운드/인치² (psi)의 하향 압력 및 200 mL/분의 슬러리 유속 하에, 로지텍 모델 II CDP 연마기 (Logitech Model II CDP polisher) (로지텍 리미티드 (Logitech Ltd.), 영국 글래스고 소재) 상에서 웨이퍼를 연마하였다.

[0040] 상기 실리카 조성물에 대해 관찰된 구리 제거 속도 (Cu RR, Å/분 단위)를 도 7에 그래프로 나타내었으며, 상기 이산화티탄 조성물에 대한 구리 제거 속도를 도 8에 나타내었다. 도 7 및 도 8의 데이터는 마모제 단독의 조성물, 마모제 + 고분자전해질의 조성물, 및 마모제 + 글리신의 조성물과 비교하여, 글리신과 함께 양이온성 고분자전해질을 함유하는 조성물이 놀랍게도 상당히 개선된 구리 제거 속도를 나타냄을 가리킨다.

[0041] 실시예 2: 양쪽성 고분자전해질 및 아미노 폴리카르복실레이트 구리-착화제를 포함하는 CMP 조성물의 평가.

[0042] 본 발명의 CMP 조성물을 4-인치 직경 구리 블랭킷 웨이퍼를 연마하는데 사용하였다. 조성물은 1 중량%의 IDA

와 함께, 콜로이드 실리카 마모제 (평균 입자 크기 60 nm) 0.1 중량%, 중량 평균 분자량이 200,000 g/mol이고 PAA 대 PAM의 몰비가 60:40인 PAA-PAM 공중합체 100 내지 1000 ppm을 포함하였다. 0.8 내지 1.6 중량% 범위의 다양한 농도의 과산화수소의 존재 하에, 5 내지 7의 pH에서, 가동 조건: D100 연마 패드, 80 rpm의 평판 속도, 75 rpm의 캐리어 속도, 3 psi의 하향 압력 및 200 mL/분의 슬러리 유속 하에, 로지텍 모델 II CDP 연마기 (로지텍 리미티드, 영국 글래스고 소재) 상에서 웨이퍼를 연마하였다.

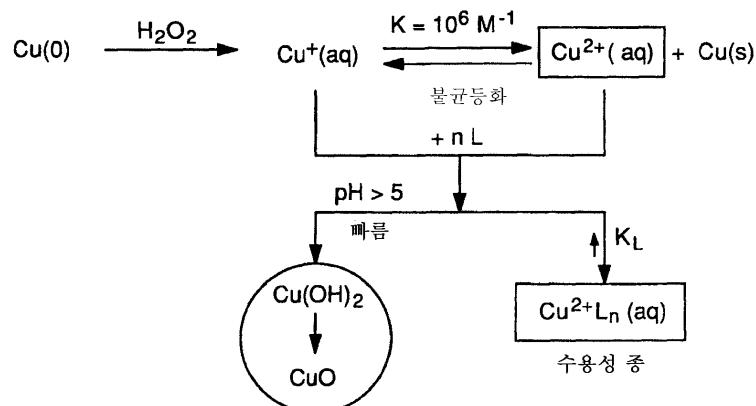
[0043] 관찰된 구리 제거 속도 (Cu RR , Å/분 단위)를 도 9에 그래프로 나타내었다. 도 9의 데이터는 IDA와 함께 PAA-PAM 공중합체를 함유하는 조성물이 500 ppm 미만의 PAA-PAM 존재량 및 0.8%의 과산화수소 (pH 5)에서 가장 높은 구리 제거 속도 (4000 Å/분)를 제공하나, 매우 우수한 속도 (2500 내지 3000 Å/분)가 1000 ppm의 PAA-PAM 및 1.6 중량%의 과산화수소에서 또한 얻어졌음을 가리킨다.

[0044] 실시예 3: 본 발명의 CMP 조성물과 사용하기 위한 산화제로서의 과산화수소 및 페요오드산의 평가.

[0045] 본 발명의 CMP 조성물을 4-인치 직경 구리 블랭킷 웨이퍼를 연마하기 위해 사용하였다. 상기 조성물은 1 중량%의 IDA와 함께, 콜로이드 실리카 마모제 (평균 입자 크기 60 nm) 0.1 중량%, 디스퍼비크® 191 1000 ppm 및 실리콘 글리콜 공중합체성 비이온성 계면활성제 (SILWET® L7604, OSI 스페셜티스 (OSI Specialties), 미국 코네티컷주 댄버리 소재; 전하는 바에 따르면 HLB가 5 내지 8 범위임) 0.1 중량%를 포함하였다. 0.8 중량%의 과산화수소 또는 0.1 중량%의 페요오드산의 존재 하에, pH 7에서, 가동 조건: D100 연마 패드, 80 rpm의 평판 속도, 75 rpm의 캐리어 속도, 1 또는 3 psi의 하향 압력 및 150 mL/분의 슬러리 유속 하에, 로지텍 모델 II CDP 연마기 (로지텍 리미티드, 영국 글래스고 소재) 상에서 웨이퍼를 연마하였다. 각각의 경우에, 1 psi의 하향 압력에서의 구리 제거 속도는 1200 Å/분이었고 3 psi에서의 제거 속도는 3200 Å/분이었다. 조성물에 대한 정적 식각 속도는 각 산화제에 대해 18 Å/분이었다.

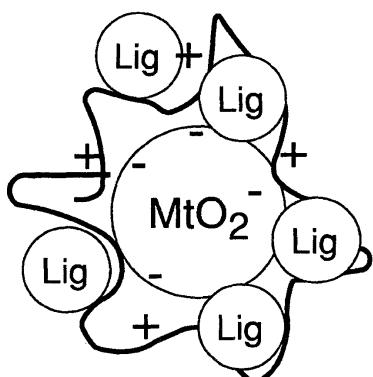
도면

도면1

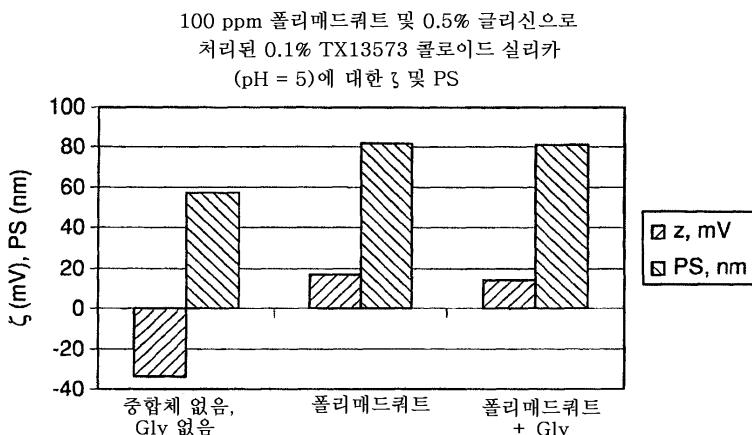


불용성 침전물, 최소화하려함!

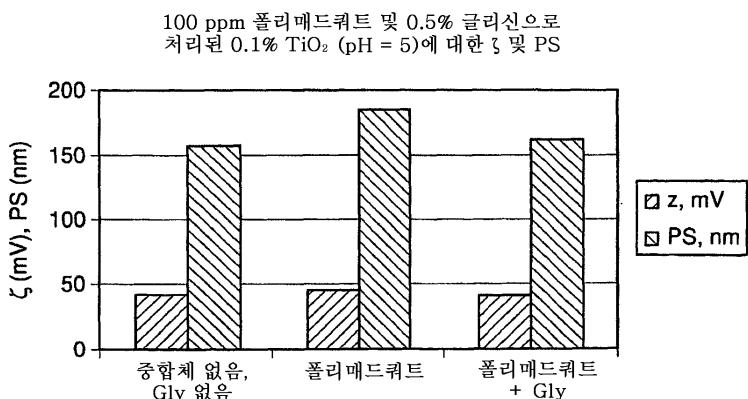
도면2



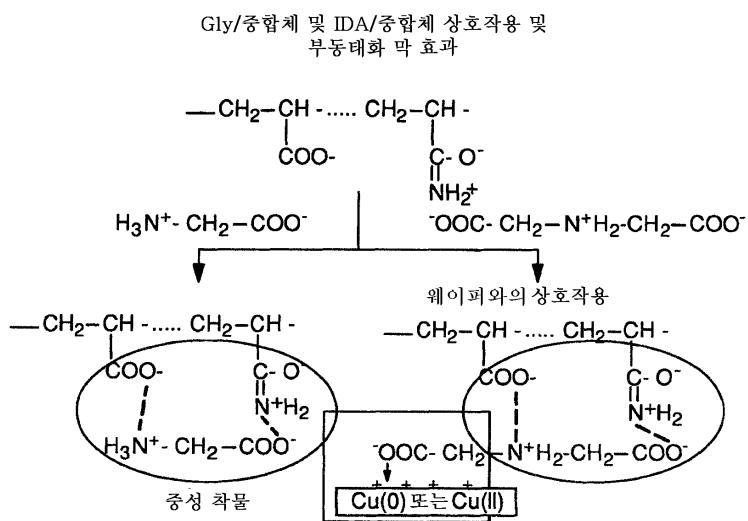
도면3



도면4

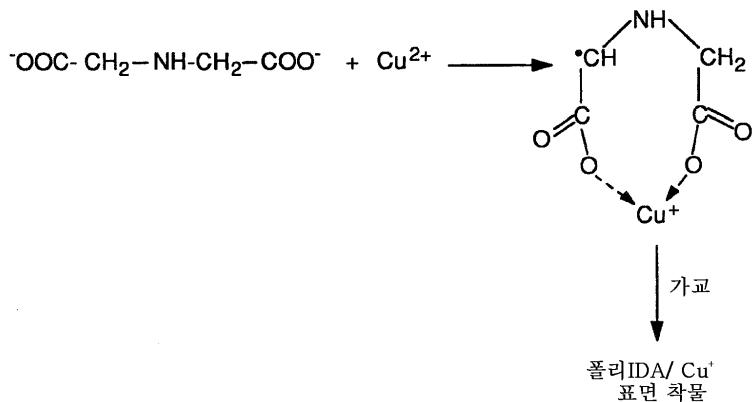


도면5



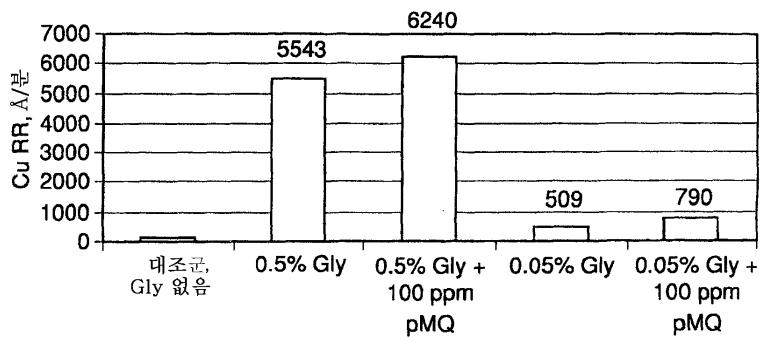
도면6

Cu^{2+} 에 대한 환원제로서의 IDA가 표면
부동태화 촉물을 형성함



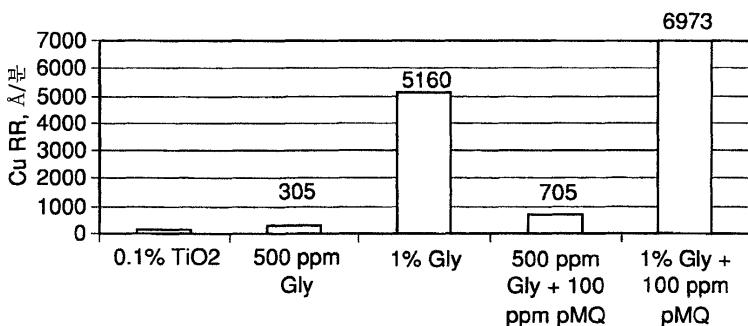
도면7

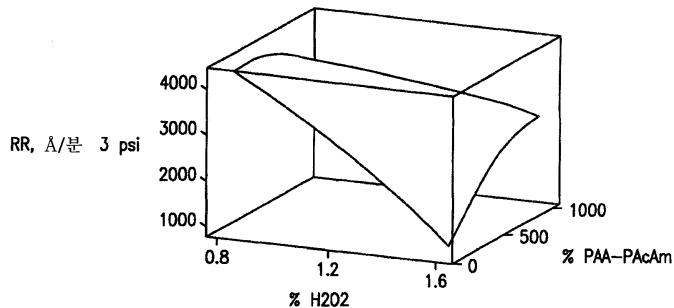
Gly 및 폴리매드쿼트로 처리된 0.1% TX13573
(pH = 5, 1% H_2O_2)에 대한 Cu RR ($\text{\AA}/\text{분}$)



도면8

폴리매드쿼트의 존재/부재 하에 500 ppm Gly 및 1% Gly
으로 처리된 0.1% TiO_2 (pH = 5, 1% H_2O_2)에 대한 Cu RR ($\text{\AA}/\text{분}$)



도면9

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 14

【변경전】

a) 고분자전해질

【변경후】

(b) 고분자전해질

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 15

【변경전】

b) 고분자전해질

【변경후】

(b) 고분자전해질

【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 16

【변경전】

c) 고분자전해질

【변경후】

(b) 고분자전해질

【직권보정 4】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 20

【변경전】

h) 미립자 마모제

【변경후】

(a) 미립자 마모제

【직권보정 5】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 18

【변경 전】

e) 구리-착화제

【변경 후】

(c) 구리-착화제

【직권보정 6】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 19

【변경 전】

g) 구리-착화제

【변경 후】

(c) 구리-착화제

【직권보정 7】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 17

【변경 전】

d) 아미노 폴리카르

【변경 후】

(c) 아미노 폴리카르