



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년01월20일

(11) 등록번호 10-2491258

(24) 등록일자 2023년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23F 3/04 (2006.01) C09G 1/02 (2006.01)

C09K 3/14 (2006.01) C23F 3/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C23F 3/04 (2013.01)

C09G 1/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0086879

(22) 출원일자 2018년07월26일

심사청구일자 2021년02월03일

(65) 공개번호 10-2019-0017648

(43) 공개일자 2019년02월20일

(30) 우선권주장

62/543,416 2017년08월10일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100083492 A\*

KR1020120078104 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

롬 앤드 하스 일렉트로닉 머티리얼스 씨애플 홀딩스, 인코포레이티드

미국 19713 델라웨어주 뉴워크 벨레뷰 로드 451

(72) 발명자

지아 데 팡

대만 35053 마오리 춘안 신주 사이언스-베이스드 인터스트리얼 파크 춘안 사이트 케시 세컨드 로드 넘버 6

린-첸 호

대만 35053 마오리 춘안 신주 사이언스-베이스드 인터스트리얼 파크 춘안 사이트 케시 세컨드 로드 넘버 6

신 슈

대만 35053 마오리 춘안 신주 사이언스-베이스드 인터스트리얼 파크 춘안 사이트 케시 세컨드 로드 넘버 6

(74) 대리인

특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 서영우

(54) 발명의 명칭 텅스텐의 화학 기계적 연마 방법

**(57) 요약**

100  $\mu\text{m}$  이하의 텅스텐 피처의 디싱을 적어도 감소시키기 위해 텅스텐을 함유하는 기관의 화학 기계적 연마 방법. 상기 방법은 100  $\mu\text{m}$  이하의 텅스텐 피처를 함유하는 기관을 제공하는 단계; 초기 성분으로서, 물; 산화제; 아르기닌 또는 이의 염; 디카복실산, 철 이온의 공급원; 콜로이드 실리카 연삭제; 및, 선택적으로, pH 조정제; 및, 선택적으로, 계면활성제; 및, 선택적으로, 살생물제를 함유하는 연마 조성물을 제공하는 단계; 연마 표면을 갖는 화학 기계적 연마 패드를 제공하는 단계; 상기 연마 패드와 상기 기관 사이의 계면에서 동적 접촉을 생성하는 단계; 및 상기 연마 패드와 상기 기관 사이의 계면에 또는 그 근처에서 상기 연마 표면 상으로 상기 연마 조성물을 분배하는 단계를 포함하되; 상기 텅스텐의 일부는 기관으로부터 연마 제거되어 100  $\mu\text{m}$  이하의 텅스텐 피처의 디싱을 적어도 감소시킨다.

(52) CPC특허분류

*C09K 3/1463* (2013.01)

*C23F 3/06* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

텅스텐 및 유전체를 포함하는 기관을 제공하는 단계로서, 여기서 텅스텐 피쳐(tungsten feature)는 100  $\mu\text{m}$  이하의 치수를 갖는, 단계;

화학 기계적 연마 조성물을 제공하는 단계;

연마 표면을 갖는 화학 기계적 연마 패드를 제공하는 단계;

상기 화학 기계적 연마 패드와 상기 기관 사이의 계면을 동적으로 접촉시키는 단계; 및

상기 화학 기계적 연마 패드와 상기 기관 사이의 계면에서 또는 그 부근에서 상기 화학 기계적 연마 패드의 상기 연마 표면 상에 상기 화학 기계적 연마 조성물을 분배하여, 상기 텅스텐의 적어도 일부를 제거하고 상기 텅스텐 피쳐의 디싱(dishing)을 감소시키는 단계;를 포함하며,

상기 화학 기계적 연마 조성물이, 초기 성분으로서,

0.01 내지 10 wt%의, 과산화수소인 산화제;

10 내지 500 ppm인 양의 아르기닌 또는 이의 염;

0.01 내지 15 wt%의 콜로이드 실리카 연삭재;

1 내지 2,600 ppm의 디카복실산,

100 내지 1,100 ppm의, 철(III) 이온의 공급원;

선택적으로, pH 조정제;

선택적으로, 계면활성제;

선택적으로, 살생물제; 및

잔부로서 물;을 포함하는,

텅스텐의 화학 기계적 연마 방법.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 제공된 화학 기계적 연마 조성물은 200 mm 연마 기계 상에서 80 rpm의 압반 속도, 81 rpm의 캐리어 속도, 125 mL/min의 화학 기계적 연마 조성물 유량, 21.4 kPa의 명목 다운 포스에서 1500 Å/min 이상의 텅스텐 제거율을 가지며; 그리고 상기 화학 기계적 연마 패드는 폴리머 중공 코어 극미립자를 함유하는 폴리우레탄 연마층 및 폴리우레탄 함침된 부직포 서브패드를 포함하는, 방법.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 제공된 화학 기계적 연마 조성물이 상기 아르기닌 또는 이의 염을 30 내지 500 ppm의 양으로 포함하고;

상기 철(III) 이온의 공급원이 질산제이철이며;

상기 화학 기계적 연마 조성물이 1 내지 7의 pH를 갖는, 방법.

#### 청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 제공된 화학 기계적 연마 조성물은 200 mm 연마 기계 상에서 80 rpm의 압반 속도, 81 rpm의 캐리어 속도, 125 mL/min의 화학 기계적 연마 조성물 유량, 21.4 kPa의 명목 다운 포스에서 1500 Å/min 이상의 텅스텐 제거율을 가지며; 그리고, 상기 화학 기계적 연마 패드는 폴리머 중공 코어 극미립자를 함유하는 폴리우레탄 연마층 및 폴리우레탄 함침된 부직포 서브패드를 포함하는, 방법.

## 청구항 5

청구항 1에 있어서,  
 상기 제공된 화학 기계적 연마 조성물이, 초기 성분으로서,  
 0.1 내지 5wt%의, 과산화수소인 상기 산화제;  
 30 내지 250 ppm의 상기 아르기닌 또는 이의 염;  
 0.05 내지 10wt%의 상기 콜로이드 실리카 연삭제;  
 100 내지 1,400 ppm의 상기 디카복실산;  
 150 내지 1000 ppm의, 질산제이철인 상기 철(III) 이온의 공급원;  
 선택적으로, 상기 pH 조정제;  
 선택적으로, 음이온성 에테르 설페이트 계면활성제; 및  
 잔부로서 물;을 포함하고,  
 상기 화학 기계적 연마 조성물이 1.5 내지 4.5의 pH를 갖는, 방법.

## 청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 제공된 화학 기계적 연마 조성물은 200 mm 연마 기계 상에서 80 rpm의 압반 속도, 81 rpm의 캐리어 속도, 125 mL/min의 화학 기계적 연마 조성물 유량, 21.4 kPa의 명목 다운 포스에서 1500 Å/min 이상의 텅스텐 제거율을 가지며; 그리고 상기 화학 기계적 연마 패드는 폴리머 중공 코어 극미립자를 함유하는 폴리우레탄 연마층 및 폴리우레탄 함침된 부직포 서브패드를 포함하는, 방법.

## 청구항 7

청구항 1에 있어서,  
 상기 제공된 화학 기계적 연마 조성물이, 초기 성분으로서,  
 0.1 내지 3wt%의, 과산화수소인 상기 산화제;  
 30 내지 250 ppm의 상기 아르기닌 또는 이의 염;  
 0.1 내지 5wt%의 상기 콜로이드 실리카 연삭제;  
 120 내지 1,350 ppm의, 말론산인 상기 디카복실산;  
 150 내지 850 ppm의, 질산제이철인 상기 철(III) 이온의 공급원;  
 선택적으로, 상기 pH 조정제;  
 선택적으로, 음이온성 에테르 설페이트 계면활성제; 및  
 잔부로서 물;을 포함하고,  
 상기 화학 기계적 연마 조성물이 1.5 내지 3.5의 pH를 갖는, 방법.

## 청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 제공된 화학 기계적 연마 조성물은 200 mm 연마 기계 상에서 80 rpm의 압반 속도, 81 rpm의 캐리어 속도, 125 mL/min의 화학 기계적 연마 조성물 유량, 21.4 kPa의 명목 다운 포스에서 1,500 Å/min 이상의 텅스텐 제거율을 가지고; 그리고, 상기 화학 기계적 연마 패드는 폴리머 중공 코어 극미립자 및 폴리우레탄 함침된 부직포 서브패드를 함유하는 폴리우레탄 연마층을 포함하는, 방법.

## 청구항 9

청구항 7에 있어서, 상기 콜로이드 실리카 연삭제가, 40 내지 50 nm의 평균 입자 크기를 갖는 작은 입자 및 70 내지 100 nm의 평균 입자 크기를 갖는 큰 입자를 조합하여 포함하는 혼합된 콜로이드 실리카 연삭제인, 방법.

## 청구항 10

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 텅스텐의 디싱을 적어도 억제하기 위한 텅스텐의 화학 기계적 연마의 분야에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 텅스텐의 디싱을 적어도 억제하기 위한 텅스텐의 화학 기계적 연마의 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 텅스텐을 함유하는 기판을 제공하는 단계로서, 상기 텅스텐 피쳐는 100  $\mu\text{m}$  이하의 치수를 갖는 단계; 초기 성분으로서 하기를 함유하는 연마 조성물을 제공하는 단계: 물; 산화제; 텅스텐 피쳐의 디싱을 적어도 억제하는데 충분한 아르기닌 또는 이의 염; 디카복실산, 철 이온의 공급원; 콜로이드 실리카 연삭재; 및, 선택적으로, pH 조정제; 및 선택적으로, 계면활성제; 및, 선택적으로, 살생물제; 연마 표면을 갖는 화학 기계적 연마 패드를 제공하는 단계; 상기 연마 패드와 상기 기판 사이의 계면에서 동적 접촉을 생성하는 단계; 및 상기 연마 패드와 상기 기판 사이의 계면에 또는 그 근처에서 상기 연마 표면 상으로 상기 연마 조성물을 분배하는 단계를 포함하되, 상기 텅스텐의 일부는 기판으로부터 연마되고, 적어도 텅스텐 피쳐의 디싱이 억제된다.

### 배경 기술

[0002] 집적회로 및 다른 전자 디바이스의 제작에서, 도체, 반도체 및 유전체 물질의 다중 층은 반도체 웨이퍼의 표면에 침착되거나 표면에서 제거된다. 도체, 반도체, 및 유전체 물질의 박층은 수많은 증착 기술에 의해 침착될 수 있다. 현대 공정에서 흔한 증착 기술은 스퍼터링으로서도 공지된 물리적 기상 증착(PVD), 화학적 기상 증착(CVD), 플라즈마-강화 화학적 기상 증착(PECVD), 및 전기화학적 도금(ECP)을 포함한다.

[0003] 물질의 층이 순차적으로 침착되고 제거됨에 따라, 웨이퍼의 최상위 표면은 비-평면이 된다. 차후의 반도체 공정 (예를 들면, 금속화)이 웨이퍼가 평탄 표면을 갖도록 요구하기 때문에, 웨이퍼는 평탄화될 필요가 있다. 평탄화는 요망되지 않는 표면 형상 및 표면 결함, 예컨대 거친 표면, 덩어리화된 물질, 결정 격자 손상, 스크래치, 및 오염된 층 또는 물질의 제거에 유용하다.

[0004] 화학적 기계적 평탄화, 또는 화학적 기계적 연마(CMP)는 기판, 예컨대 반도체 웨이퍼를 평탄화하는데 사용된 흔한 기술이다. 종래의 CMP에서, 웨이퍼는 캐리어 어셈블리에서 실장되고 CMP 장치에서 연마 패드와 접촉되어 배치된다. 캐리어 어셈블리는 웨이퍼에 통제가능 압력을 제공하여, 연마 패드에 대해 가압한다. 패드는 외부 추진력에 의해 웨이퍼에 대해 이동된다(예를 들면, 회전된다). 그와 동시에, 연마 조성물("슬러리") 또는 다른 연마 용액은 웨이퍼와 연마 패드 사이 제공된다. 따라서, 웨이퍼 표면은 연마되고 패드 표면 및 슬러리의 화학적 및 기계적 작용에 의해 평면이 된다.

[0005] 화학 기계적 연마는 집적회로 설계에서 텅스텐 상호연결 및 콘택트 플러그의 형성 동안에 텅스텐을 연마하는 바람직한 방법이 되었다. 텅스텐은 콘택트/비아 플러그를 위한 집적회로 설계에서 빈번하게 사용된다. 전형적으로, 콘택트 또는 비아홀은 기판 상의 유전체 층을 통해 형성되어 기본 구성요소, 예를 들어, 제1 수준 금속화 또는 상호연결의 영역을 노출시킨다. 텅스텐은 경질 금속이며 텅스텐 CMP는 상대적으로 공격성 설정에서 실행되어 텅스텐 CMP에 대한 특유의 도전을 받게 된다. 불행하게도, 그것의 공격성 때문에 텅스텐을 연마하기 위해 사용된 많은 CMP 슬러리는 불-균일한 또는 비평면 표면이 되도록 하는 과-연마 및 디싱의 문제를 야기한다. 용어 "디싱"은, CMP 동안 반도체 상의 금속 상호연결 전구체 및 다른 피쳐로부터 금속, 예컨대 텅스텐의 과도한 (원치않는) 제거를 지칭하고, 이로써 텅스텐에서 원치않는 공동을 야기한다. 디싱이 바람직하지 않은 것은, 비평면 표면의 발생 외에, 반도체의 전기적 성능에 부정적으로 영향을 주기 때문이다. 디싱의 심각성은 변할 수 있지만, 전형적으로는 하부 유전체 물질 예컨대 이산화규소 (TEOS)의 침식을 야기할 정도로 충분히 심각하다. 침식이 바람직하지 않은 것은, 유전체 층이 반도체의 최적의 전기적 성능을 보장하기 위해 이상적으로 무결점이어야 하고 공동이 없어야 하기 때문이다.

[0006] 그와 같은 디싱 및 침식으로 기인할 수 있는 지형 결함은 추가로, 기판 표면으로부터의 추가 물질, 예컨대 전도성 재료 또는 유전체 물질 아래에 배치된 배리어층 물질의 불-균일한 제거로 이어질 수 있고 반도체의 집적회로의 성능에 부정적으로 영향을 줄 수 있는 바람직한 품질 이하의 기판 표면을 제공할 수 있다. 또한, 반도체의 표면의 피쳐가 점점 더 소형화됨에 따라, 반도체의 표면을 성공적으로 연마하는 것이 점점 어려워지고 있다.

[0007] 연마 텅스텐과 관련된 또 다른 문제는 부식이다. 텅스텐의 부식은 CMP의 공통적인 부작용이다. CMP 공정

동안에, 상기 기관의 표면 상에 남아 있는 금속 연마 슬러리는 CMP의 효과를 넘어서 기관을 계속해서 부식시킨다. 때때로 부식이 필요할 때도 있지만, 대부분의 반도체 공정에서, 부식은 감소 또는 억제되어야 한다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 따라서, 텅스텐의 디싱을 적어도 억제하는 텅스텐을 위한 CMP 연마 방법 및 조성물 이 필요하다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 텅스텐의 화학 기계적 연마 방법을 제공하고, 상기 방법은, 텅스텐 및 유전체를 포함하는 기관을 제공하는 단계로서, 텅스텐 피처는 100  $\mu\text{m}$  이하의 치수를 갖는 단계; 초기 성분으로서 하기를 포함하는 화학 기계적 연마 조성물을 제공하는 단계: 물; 산화제; 10 내지 500 ppm의 양의 아르기닌 또는 이의 염; 콜로이드 실리카 연삭제; 디카복실산 또는 이의 염; 철 (III) 이온의 공급원; 및, 선택적으로, pH 조정제; 및, 선택적으로, 계면활성제; 및 선택적으로, 살생물제; 연마 표면을 갖는 화학 기계적 연마 패드를 제공하는 단계; 상기 화학 기계적 연마 패드와 상기 기관 사이의 계면을 동적으로 접촉시키는 단계; 및 상기 화학 기계적 연마 조성물을 상기 화학 기계적 연마 패드와 상기 기관 사이의 계면에서 또는 그 부근에서 상기 화학 기계적 연마 패드의 연마 표면 상에 분배하는 단계를 포함하되; 상기 텅스텐의 일부는 기관으로부터 연마되고 100  $\mu\text{m}$  이하의 치수를 갖는 텅스텐의 피처의 적어도 디싱은 감소된다.

[0010] 본 발명은 텅스텐을 연마하는 화학 기계적 방법을 제공하고, 상기 방법은, 텅스텐 및 유전체를 포함하는 기관을 제공하는 단계로서, 여기서 텅스텐 피처는 100  $\mu\text{m}$  이하의 치수를 갖는 단계; 초기 성분으로서, 물; 산화제; 30 내지 500 ppm의 양의 아르기닌 또는 이의 염; 음성 제타 전위를 갖는 콜로이드 실리카 연삭제; 디카복실산 또는 이의 염; 철 (III) 이온의 공급원; 및, 선택적으로, pH 조정제; 및, 선택적으로, 계면활성제; 및 선택적으로, 살생물제를 포함하는 화학 기계적 연마 조성물을 제공하는 단계; 연마 표면을 갖는 화학 기계적 연마 패드를 제공하는 단계; 상기 화학 기계적 연마 패드와 상기 기관 사이의 계면을 동적으로 접촉시키는 단계; 및 상기 화학 기계적 연마 조성물을 상기 화학 기계적 연마 패드와 상기 기관 사이의 계면에서 또는 그 부근에서 상기 화학 기계적 연마 패드의 연마 표면 상에 분배하는 단계를 포함하되; 상기 텅스텐의 일부는 기관으로부터 연마되고 100  $\mu\text{m}$  이하의 치수를 갖는 텅스텐의 피처의 적어도 디싱은 감소되고; 상기 제공된 화학 기계적 연마 조성물은 200 mm 연마 기계 상에서 80 rpm의 압반 속도, 81 rpm의 캐리어 속도, 125 mL/min의 화학 기계적 연마 조성물 유량, 21.4 kPa의 명목 다운 포스로  $\geq 1000 \text{ \AA}/\text{min}$ 의 텅스텐 제거율을 가지며; 그리고, 상기 화학 기계적 연마 패드는 폴리머 중공 코어 극미립자를 함유하는 폴리우레탄 연마층 및 폴리우레탄 함침된 부직포 서브패드를 포함한다.

[0011] 본 발명은 텅스텐을 연마하는 화학 기계적 방법을 제공하고, 상기 방법은, 텅스텐 및 유전체를 포함하는 기관을 제공하는 단계로서, 텅스텐 피처는 100  $\mu\text{m}$  이하의 치수를 갖는 단계; 초기 성분으로서, 물; 산화제; 30 내지 500 ppm의 양의 아르기닌 또는 이의 염; 음성 제타 전위를 갖는 콜로이드 실리카 연삭제; 말론산 또는 이의 염; 철 (III) 이온의 공급원; 및, 선택적으로, pH 조정제; 및, 선택적으로, 계면활성제; 선택적으로, 살생물제를 포함하는 화학 기계적 연마 조성물을 제공하는 단계; 연마 표면을 갖는 화학 기계적 연마 패드를 제공하는 단계; 상기 화학 기계적 연마 패드와 상기 기관 사이의 계면을 동적으로 접촉시키는 단계 및 100  $\mu\text{m}$  이하의 치수를 갖는 텅스텐의 피처의 적어도 디싱은 감소되고; 및 상기 화학 기계적 연마 조성물을 상기 화학 기계적 연마 패드와 상기 기관 사이의 계면에서 또는 그 부근에서 상기 화학 기계적 연마 패드의 연마 표면 상에 분배하는 단계를 포함하되; 상기 텅스텐의 일부는 기관으로부터 연마되고; 상기 제공된 화학 기계적 연마 조성물은 200 mm 연마 기계 상에서 80 rpm의 압반 속도, 81 rpm의 캐리어 속도, 125 mL/min의 화학 기계적 연마 조성물 유량, 21.4 kPa의 명목 다운 포스로  $\geq 1000 \text{ \AA}/\text{min}$ 의 텅스텐 제거율을 가지며; 상기 화학 기계적 연마 패드는 폴리머 중공 코어 극미립자를 함유하는 폴리우레탄 연마층 및 폴리우레탄 함침된 부직포 서브패드를 포함한다.

[0012] 본 발명은 텅스텐의 화학 기계적 연마 방법을 제공하고, 상기 방법은 텅스텐 및 유전체를 포함하는 기관을 제공하는 단계로서, 텅스텐 피처는 100  $\mu\text{m}$  이하의 치수를 갖는 단계; 초기 성분으로서 물; 0.01 내지 15 wt%의 산 화제로서, 과산화수소인 산화제; 30 ppm 내지 500 ppm의 아르기닌 또는 이의 염; 0.01 내지 10 wt%의 음성 제타 전위를 갖는 콜로이드 실리카 연삭제; 100 내지 1,400 ppm 말론산 또는 이의 염; 100 내지 1,100 ppm의 철 (III) 이온의 공급원으로서, 제이철 니트레이트인 상기 철 (III) 이온의 공급원; 및, 선택적으로, pH 조정제; 선택적으로 계면활성제; 선택적으로 살생물제를 포함하는 화학 기계적 연마 조성물을 제공하는 단계; 상기 화학

기계적 연마 조성물은 1 내지 7의 pH를 갖는다; 연마 표면을 갖는 화학 기계적 연마 패드를 제공하는 단계; 상기 화학 기계적 연마 패드와 상기 기관 사이의 계면을 동적으로 접촉시키는 단계; 및 상기 화학 기계적 연마 조성물을 상기 화학 기계적 연마 패드와 상기 기관 사이의 계면에서 또는 그 부근에서 상기 화학 기계적 연마 패드의 연마 표면 상에 분배하는 단계를 포함하되; 상기 텅스텐의 일부는 기관으로부터 연마되고 텅스텐의 피처의 적어도 디싱은 감소된다.

[0013] 본 발명은 텅스텐의 화학 기계적 연마 방법을 제공하고, 상기 방법은 텅스텐 및 유전체를 포함하는 기관을 제공하는 단계로서, 텅스텐 피처는 100  $\mu\text{m}$  이하의 치수를 갖는 단계; 초기 성분으로서, 물; 1 내지 3 wt%의 산화제로서, 과산화수소인 산화제; 30 내지 500 ppm의 아르기닌 또는 이의 염, 0.2 내지 5 wt%의 콜로이드 실리카 연삭제 having 음성 표면 전하; 120 내지 1,350 ppm의 말론산; 150 내지 700 ppm의 철 (III) 이온의 공급원으로서, 제이철 니트레이트인 상기 철 (III) 이온의 공급원; 및, 선택적으로, pH 조정제; 및, 선택적으로 음이온성 에테르 설페이트 계면활성제; 및, 선택적으로, 살생물제를 포함하는 화학 기계적 연마 조성물을 제공하는 단계; 상기 화학 기계적 연마 조성물은 의 pH를 갖는다 2 내지 3; 연마 표면을 갖는 화학 기계적 연마 패드를 제공하는 단계; 상기 화학 기계적 연마 패드와 상기 기관 사이의 계면을 동적으로 접촉시키는 단계; 및 상기 화학 기계적 연마 조성물을 상기 화학 기계적 연마 패드와 상기 기관 사이의 계면에서 또는 그 부근에서 상기 화학 기계적 연마 패드의 연마 표면 상에 분배하는 단계를 포함하되; 상기 텅스텐의 일부는 기관으로부터 연마되고 텅스텐의 피처의 적어도 디싱은 감소된다.

[0014] 본 발명의 전술한 방법은 텅스텐을 연마하고 동시에 적어도 텅스텐의 디싱을 억제하여 실질적으로 평면 텅스텐 표면을 제공하기 위해 10 내지 500 ppm의 양의 아르기닌 또는 이의 염; 산화제; 콜로이드 실리카 연삭제; 디카복실산 또는 이의 염; 철 (III) 이온의 공급원; 물; 및, 선택적으로, pH 조정제; 및, 선택적으로, 계면활성제; 및, 선택적으로 살생물제를 포함하는 화학 기계적 연마 조성물을 사용한다. 디싱 억제 외에, 본 발명의 화학 기계적 연마 조성물은 텅스텐 부식을 억제할 수 있다. 본 발명의 화학 기계적 연마 조성물은 또한 양호한 텅스텐 대 이산화규소 선택도를 갖는다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 명세서 내내 사용된 바와 같이, 맥락이 달리 지시하지 않는 한, 하기 약어는 하기 의미를 갖는다:  $^{\circ}\text{C}$  = 섭씨 온도; g = 그램; L = 리터; mL = 밀리리터; m =  $\mu\text{m}$  = 마이크로미터; kPa = 킬로파스칼; Å = 앙스트롬; mV = 밀리볼트; DI = 탈이온화된; ppm = ppm = mg/L; mm = 밀리미터; cm = 센티미터; min = 분; rpm = 회전/분; lbs = 파운드; kg = 킬로그램; W = 텅스텐; PO = 프로필렌 옥사이드; EO = 에틸렌 옥사이드; ICP-OES = 유도적으로 커플링된 혈장 광학 방출 분광법; DLS = 동적 광 산란; wt% = 중량 퍼센트; 및 RR = 제거율.

[0016] 용어 "화학적 기계적 연마" 또는 "CMP"는 기관가 화학력 및 기계력 단독으로 연마되고 전기 바이어스가 기관에 적용되는 전기화학적-기계적 연마(ECMP)와 구별되는 공정을 지칭한다. 용어 "아르기닌"은  $\alpha$ -아미노산 아르기닌을 의미하고, L-아르기닌 (가장 흔한 천연 형태)을 포함한다. 용어 "TEOS"는 테트라에틸 오르토실리케이트 ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )의 분해로부터 형성된 이산화규소를 의미한다. 용어 "평면"은 길이 및 폭의 2개의 치수를 갖는 실질적으로 평평한 표면 또는 평평한 형상을 의미한다. 용어 "치수"는 선폭을 지칭한다. 용어 단수형("a" 및 "an")은 단수 및 복수 둘 모두를 지칭한다. 모든 백분율은, 달리 지적되지 않는 한 중량 기준이다. 모든 수치 범위는, 상기 수치 범위가 최대 100% 첨가하게 만드는 것이 논리적인 경우를 제외하고, 포괄적이고 임의의 순서로 조합가능하다.

[0017] 본 발명의 기관을 연마하는 방법은 하기를 함유하는 화학 기계적 연마 조성물을 사용한다: 산화제; 10 ppm 내지 500 ppm의 양의 아르기닌 또는 이의 염; 콜로이드 실리카 연삭제; 디카복실산 또는 이의 염; 철 (III) 이온의 공급원; 물; 및, 선택적으로, pH 조정제; 및, 선택적으로, 계면활성제; 및 선택적으로 억제 텅스텐의 디싱을 적어도 억제하면서 텅스텐을 제거하기 위한 살생물제.

[0018] 바람직하게는, 본 발명의 기관을 연마하는 방법은, 기관을 제공하는 단계로서, 상기 기관은 텅스텐 및 유전체를 포함하고, 상기 텅스텐 피처는 100  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는, 100  $\mu\text{m}$  내지 0.25  $\mu\text{m}$ , 더 바람직하게는, 50  $\mu\text{m}$  내지 0.25  $\mu\text{m}$ , 더욱더 바람직하게는, 10  $\mu\text{m}$  내지 0.25  $\mu\text{m}$  및 더욱 더 바람직하게는, 9  $\mu\text{m}$  내지 0.25  $\mu\text{m}$ , 또는 대안으로, 더욱 더 바람직하게는, 7  $\mu\text{m}$  내지 0.25  $\mu\text{m}$ 의 치수를 갖는 단계; 초기 성분으로서: 물; 바람직하게는, 적어도 0.01wt% 내지 10wt%의 양, 더 바람직하게는, 0.1wt% 내지 5wt%, 가장 바람직하게는, 1wt% 내지 3wt%의 양의 산화제; 10 ppm 내지 500 ppm, 바람직하게는, 30 ppm 내지 500 ppm의 양의 아르기닌 또는 이의 염 또는 이들의 혼합물; 바람직하게는, 0.01wt% 내지 15wt%, 더 바람직하게는, 0.05wt% 내지 10wt%, 더욱더 바람직



하계는, 0.1wt% 내지 7.5wt%, 더욱 더 바람직하게는, 0.2wt% 내지 5wt%의 양의 콜로이드 실리카 연삭재; 바람직하게는, 100 ppm 내지 1400 ppm, 더 바람직하게는, 120 ppm 내지 1350 ppm의 양의 디카복실산, 이의 염 또는 이들의 혼합물; 철 (III) 이온의 공급원(바람직하게는, 상기 철 (III) 이온의 공급원은 제이철 니트레이트임); 및, 선택적으로, pH 조정제; 및, 선택적으로, 계면활성제; 및, 선택적으로, 살생물제를 포함하는 (바람직하게는, 그것으로 구성된) 화학 기계적 연마 조성물을 제공하는 단계로서, 상기 화학 기계적 연마 조성물은 1 내지 7; 바람직하게는, 1.5 내지 4.5; 더 바람직하게는, 1.5 내지 3.5; 더욱 더 바람직하게는, 2 내지 3의 pH를 갖는 단계; 연마 표면을 갖는 화학 기계적 연마 패드를 제공하는 단계; 상기 화학 기계적 연마 패드와 상기 기관 사이의 계면을 동적으로 접촉시키는 단계; 및 상기 화학 기계적 연마 조성물을 상기 화학 기계적 연마 패드와 상기 기관 사이의 계면에서 또는 그 부근에서 상기 화학 기계적 연마 패드의 연마 표면 상에 분배하는 단계를 포함하되; 적어도 상기 텅스텐의 일부는 기관으로부터 연마되고 텅스텐의 피처의 적어도 디싱은 감소되고, 그리고, 바람직하게는, 텅스텐의 디싱 피처는 감소되고 텅스텐 부식은 억제된다.

- [0019] 바람직하게는, 제공된 기관은 텅스텐 및 유전체 예컨대 TEOS를 포함하는 반도체 기관이다.
- [0020] 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물에서, 초기 성분으로서, 함유된 물은 부수적인 불순물을 제한하기 위해 탈이온수 및 증류수 중 적어도 하나이다.
- [0021] 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서, 산화제를 함유하고, 여기에서 산화제는 과산화수소( $H_2O_2$ ), 모노퍼설페이트, 아이오데이트, 마그네슘 퍼프탈레이트, 퍼아세트산 및 다른 과-산, 퍼설페이트, 브로메이트, 퍼브로메이트, 퍼설페이트, 퍼아세트산, 퍼아이오데이트, 니트레이트, 철 염, 세륨 염, Mn(III), Mn(IV) 및 Mn(VI) 염, 은 염, 구리 염, 크로뮴 염, 코발트 염, 할로젠, 차아염소산염 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, 산화제는 과산화수소, 퍼클로레이트, 퍼브로메이트; 퍼아이오데이트, 퍼설페이트 및 퍼아세트산으로 구성된 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, 산화제는 과산화수소이다.
- [0022] 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서, 0.01 내지 10 wt%, 더욱 바람직하게는, 0.1 내지 5 wt%; 가장 바람직하게는, 1 내지 3 wt%의 산화제를 함유한다.
- [0023] 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서, 철 (III) 이온의 공급원을 함유한다. 더욱 바람직하게는, 본 발명의 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서, 철(III) 이온의 공급원을 함유하고, 여기에서 철(III) 이온의 공급원은 철(III) 염으로 구성된 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, 본 발명의 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서, 철(III) 이온의 공급원을 함유하고, 여기에서 철(III) 이온의 공급원은 질산제2철, ( $Fe(NO_3)_3$ )이다.
- [0024] 바람직하게는, 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 제공된 화학 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서, 1 내지 250 ppm, 바람직하게는, 5 내지 200 ppm, 더 바람직하게는, 7.5 내지 150 ppm, 가장 바람직하게는, 10 내지 100 ppm의 철 (III) 이온을 화학 기계적 연마 조성물에 도입하기에 충분한 철 (III) 이온의 공급원을 함유한다.
- [0025] 바람직하게는, 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 제공된 화학 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서, 철 (III) 이온의 공급원을 함유한다. 더 바람직하게는, 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 제공된 화학 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서, 100 내지 1,100 ppm, 바람직하게는, 125 내지 1000 ppm, 더 바람직하게는, 150 내지 850 ppm, 및, 가장 바람직하게는, 175 내지 700 ppm의 철 (III) 이온의 공급원을 함유한다. 가장 바람직하게는, 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 제공된 화학 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서, 100 내지 1,100 ppm, 바람직하게는, 150 내지 1000 ppm, 더 바람직하게는, 150 내지 850 ppm, 가장 바람직하게는, 175 내지 700 ppm의 철 (III) 이온의 공급원을 함유하고, 상기 철 (III) 이온의 공급원은 제이철 니트레이트 ( $Fe(NO_3)_3$ )이다.
- [0026] 바람직하게는, 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 제공된 화학 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서, 아르기닌 (L-아르기닌), 아르기닌 염, 또는 이들의 혼합물을 함유한다. 아르기닌 염은 e, 비제한적으로, L-아르기닌 HCl, 아르기닌 말레이트 및 N-메틸-L-아르기닌 아세테이트 염을 포함한다. 바람직하게는, 아르기닌 염은 L-아르기닌 HCl 및 N-메틸-L-아르기닌 아세테이트로부터 선택되고, 가장 바람직하게는, 아르기닌 염은 L-아르기닌 HCl이다. 바람직하게는, 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 그것의 염 및 이들의 혼합물 대신에 아르기닌



(L-아르기닌)이 본 발명의 화학 기계적 연마 조성물 내에 포함된다. 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 제공된 화학 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서, 10 ppm 내지 500 ppm, 바람직하게는, 30 ppm 내지 500 ppm, 더 바람직하게는, 50 ppm 내지 500 ppm, 더욱더 바람직하게는, 30 ppm 내지 350 ppm; 더욱 더욱더 바람직하게는, 30 ppm 내지 250 ppm, 가장 바람직하게는, 30 ppm 내지 150 ppm (예를 들어 30-50 ppm, 50-100 ppm 또는 50-150 ppm)의, 아르기닌 (L-아르기닌) 및 이의 염 중 하나 이상을 함유한다.

[0027] 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은 음성 제타 전위를 갖는 콜로이달 실리카 연마제를 함유한다. 더욱 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은 영구적 음성 제타 전위를 갖는 콜로이달 실리카 연마제를 함유하고, 여기에서 화학적 기계적 연마 조성물은 1 내지 7, 바람직하게는, 1.5 내지 4.5; 더욱 바람직하게는, 1.5 내지 3.5; 더욱더 바람직하게는, 2 내지 3; 가장 바람직하게는 2 내지 2.5의 pH를 갖는다. 더욱더 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은 영구적 음성 제타 전위를 갖는 콜로이달 실리카 연마제를 함유하고, 여기에서 화학적 기계적 연마 조성물은 -0.1 mV 내지 -20 mV의 제타 전위로 표시된 바와 같이 1 내지 7, 바람직하게는, 1.5 내지 4.5; 더욱 바람직하게는, 1.5 내지 3.5; 더욱더 바람직하게는, 2 내지 3, 가장 바람직하게는, 2 내지 2.5의 pH를 갖는다.

[0028] 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서, 콜로이달 실리카 연마제를 함유하고, 여기에서 콜로이달 실리카 연마제는 동적 광 산란 기술에 의해 측정된 바와 같이  $\leq 100$  nm, 바람직하게는, 5 내지 100 nm; 더욱 바람직하게는, 10 내지 90 nm; 가장 바람직하게는, 20 내지 80 nm의 평균 입자 크기를 갖는다.

[0029] 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은 0.01 내지 15 wt%, 바람직하게는 0.05 내지 10 wt%, 더욱 바람직하게는, 0.1 내지 7.5 wt%, 더욱더 바람직하게는, 0.2 내지 5 wt%, 가장 바람직하게는, 0.2 내지 2 wt%의 콜로이달 실리카 연마제를 함유한다. 바람직하게는 콜로이달 실리카 연마제는 음성 제타 전위를 갖는다.

[0030] 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 제공된 화학 기계적 연마 조성물은 혼합된 콜로이드 실리카 연삭제를 함유할 수 있고, 상기 혼합된 콜로이드 실리카 연삭제는 40-50 nm, 바람직하게는, 42-45 nm, 더 바람직하게는, 44-45 nm의 평균 (평균) 입자 크기 (DLS로 측정시) 를 함유하는 작은 입자 콜로이드 실리카 연마제를, 0.01 내지 7.5 wt%, 바람직하게는, 0.05 내지 5 wt%, 더 바람직하게는, 0.5 내지 2 wt%, 더욱 더 바람직하게는, 0.5 내지 1.5 wt%, 가장 바람직하게는, 0.5 내지 1wt%의 양으로 포함하고, 그리고 70-100 nm, 바람직하게는, 75-80 nm, 더 바람직하게는, 75-76 nm의 평균 (평균) 입자 크기를 포함하는 큰 입자 연마제를, 0.01 내지 7.5 wt%, 더욱 더 바람직하게는, 0.05 내지 5 wt%, 추가로 더 바람직하게는, 0.5 내지 2 wt%, 또 추가의 더 바람직하게는, 0.5 내지 1.5 wt%, 가장 바람직하게는 0.5 내지 1wt%의 양으로 포함한다. 바람직하게는 콜로이드 실리카 연마제는 음성 제타 전위를 갖는다.

[0031] 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서, 디카복실산을 함유하고, 여기에서 디카복실산은 비제한적으로 말론산, 옥살산, 석신산, 아디프산, 말레산, 말산, 글루타르산, 타르타르산, 이의 염 또는 이의 혼합물을 포함한다. 더욱 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서, 디카복실산을 함유하고, 여기에서 디카복실산은 말론산, 옥살산, 석신산, 타르타르산, 이의 염 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 더욱더 바람직하게는 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서, 디카복실산을 함유하고, 여기에서 디카복실산은 말론산, 옥살산, 석신산, 이의 염 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서, 디카복실산 말론산 또는 이의 염을 함유한다.

[0033] 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서, 1 내지 2,600 ppm, 바람직하게는, 100 내지 1,400 ppm, 더욱 바람직하게는, 120 내지 1,350 ppm, 더욱더 바람직하게는, 130 내지 1,100 ppm의 디카복실산을 함유하고, 여기에서 디카복실산은 비제한적으로 말론산, 옥살산, 석신산, 아디프산, 말레산, 말산, 글루타르산, 타르타르산, 이의 염 또는 이의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 제공된 화학 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서, 1 내지 2,600 ppm의 말론산, 이의 염 또는 이들의 혼합물을 함유한다. 더 바람직하게는, 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 제공된 화학 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서 100 내지 1,400 ppm, 더욱더 바람직하게는, 120 내지 1,350 ppm, 더욱 더 바람직하게는, 130 내지 1,350 ppm의, 디카복실산 말론산 또는 이의 염을 함유한다.

- [0034] 바람직하게는, 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 제공된 화학 기계적 연마 조성물은 1 내지 7의 pH를 갖는다. 더 바람직하게는, 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 제공된 화학 기계적 연마 조성물은 1.5 내지 4.5의 pH를 갖는다. 더욱 더 바람직하게는, 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 제공된 화학 기계적 연마 조성물은 1.5 내지 3.5의 pH를 갖는다. 더욱 더 바람직하게는, 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 제공된 화학 기계적 연마 조성물은 2 내지 3의 pH; 및, 가장 바람직하게는, 2 내지 2.5의 pH를 갖는다.
- [0035] 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은 선택적으로 pH 조정제를 함유한다. 바람직하게는, pH 조정제는 무기 및 유기 pH 조정제로 구성된 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, pH 조정제는 무기 산 및 무기 염기로 구성된 군으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, pH 조정제는 질산 및 수산화칼륨으로 구성된 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, pH 조정제는 수산화칼륨이다.
- [0036] 선택적으로, 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 제공된 화학 기계적 연마 조성물은 계면활성제를 함유한다. 바람직하게는, 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 계면활성제는 PO 또는 EO 또는 PO/EO 함유 계면활성제이다. 더 바람직하게는, 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 계면활성제는 음이온성 작용기를 함유하는 PO 또는 EO 또는 PO/EO 계면활성제이다. 더욱더 바람직하게는, 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 계면활성제는 식 (I)으로 표시된 음이온성 에테르 설페이트이다:
- [0037]  $C_nH_{2n+1}O-PO_x-EO_y-SO_3^-$
- [0038] 식 중,  $n$ 은 12, 15, 18, 20, 22, 25, 28, 30, 35, 38, 40, 42 또는 44일 수 있고;  $x$ 는 0, 2, 5, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 30, 40 또는 50 일 수 있고; 그리고  $y$ 는 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 80, 90 또는 100 일 수 있고, 단,  $x$  및  $y$ 는 동일한 사례에서 0일 수는 없고, 그리고 반대 이온은 바람직하게는 알칼리 금속 이온 예컨대 나트륨 양이온 또는 칼륨 양이온; 또는 암모늄 양이온일 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 음이온성 에테르 설페이트는 나트륨 라우릴 에테르 설페이트(SLES)이다.
- [0039] 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 제공된 화학 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서, 50 ppm 내지 1000 ppm, 바람직하게는, 100 ppm 내지 900 ppm, 더 바람직하게는, 120 ppm 내지 600 ppm, 더욱 더 바람직하게는, 140 ppm 내지 250 ppm의, 음이온성 에테르 설페이트를 함유할 수 있다. 더 바람직하게는, 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 제공된 화학 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서, 50 내지 1000 ppm, 더 바람직하게는, 100 ppm 내지 900 ppm, 더욱더 바람직하게는 120 ppm 내지 600 ppm, 더욱 더 바람직하게는, 140 ppm 내지 250 ppm의, 음이온성 에테르 설페이트 계면활성제의 알칼리 금속 염을 함유한다. 더욱 더 바람직하게는, 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 제공된 화학 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서 50 ppm 내지 1000 ppm, 바람직하게는, 100 ppm 내지 900 ppm, 더 바람직하게는, 120 ppm 내지 600 ppm, 더욱 더 바람직하게는, 140 ppm 내지 250 ppm의, 나트륨 라우릴 에테르 설페이트를 함유한다.
- [0040] 선택적으로, 연마 조성물은 살생물제, 예컨대 KORDEX제 MLX (9.5 - 9.9% 메틸-4-이소티아졸린-3-온, 89.1 - 89.5% 물 및  $\leq 1.0\%$  관련된 반응 생성물) 또는 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온 및 5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-3-온의 활성 성분을 함유하는 KATHON제 ICP III를 함유할 수 있고, 상기 각각은 The Dow Chemical Company (KATHON제 및 KORDEX제는 The Dow Chemical Company의 상표명임)에 의해 제조된다. 그와 같은 살생물제는 당해 분야의 숙련가에게 공지된 바와 같이 종래의 양으로 본 발명의 화학 기계적 연마 조성물 내에 포함될 수 있다.
- [0041] 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은 당해 기술에서 공지된 임의의 적합한 연마 패드에 의한 것일 수 있다. 당해 분야의 숙련가는 본 발명의 방법에서 사용하기 위해 적절한 화학적 기계적 연마 패드를 선택하는 것을 안다. 더욱 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은 재직 및 부직 연마 패드로부터 선택된다. 더욱더 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은 폴리우레탄 연마층을 포함한다. 가장 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은 폴리머 증공 코어 극미립자를 함유하는 폴리우레탄 연마층 및 폴리우레탄 함침된 부직 서브패드를 포함한다. 바람직하게는, 제공된 화학적 기계적 연마 패드는 연마 표면에서 적어도 하나의 홈을 갖는다.
- [0042] 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은 화학적 기계적 연마 패드와 기관 사이 계면에서 또는 근처에서 제공된 화학적 기계적 연마 패드의 연마 표면에 분배된다.
- [0043] 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 동적 접촉은 제공된 화학적 기계적 연마 패드와 기관 사이 계

면에서 연마된 기관의 표면에 정상인 0.69 내지 34.5 kPa의 다운 포스로 창출된다.

[0044] 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은 텅스텐 제거율  $\geq 1,000 \text{ \AA/min}$ ; 바람직하게는,  $\geq 1,500 \text{ \AA/min}$ ; 더욱 바람직하게는,  $\geq 1,700 \text{ \AA/min}$ 을 갖는다. 더욱 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 제공된 화학적 기계적 연마 조성물은  $\geq 1,000 \text{ \AA/min}$ ; 바람직하게는,  $\geq 1,500 \text{ \AA/min}$ ; 더욱 바람직하게는,  $\geq 1,700 \text{ \AA/min}$ 의 텅스텐 제거율; 및  $\geq 2$ 의 W/TEOS 선택도를 갖는다. 더욱 더 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 텅스텐은 기관로부터  $\geq 1,000 \text{ \AA/min}$ ; 바람직하게는,  $\geq 1,500 \text{ \AA/min}$ ; 더욱 바람직하게는,  $\geq 1,700 \text{ \AA/min}$ 의 제거율; 및 2.5 내지 15의 W/TEOS 선택도에서 제거된다. 가장 바람직하게는, 본 발명의 기관의 연마 방법에서, 텅스텐은 기관로부터  $\geq 1,500 \text{ \AA/min}$ ; 바람직하게는,  $\geq 1,700 \text{ \AA/min}$ 의 제거율; 및 7 내지 8의 W/TEOS 선택도에서 그리고 80 회전/분의 압반 속도, 81 회전/분의 캐리어 속도, 125 mL/min의 화학적 기계적 연마 조성물 유량, 200 mm 연마 기계에서 21.4 kPa의 명목 다운 포스로 제거되고; 화학적 기계적 연마 패드는 폴리머 중공 코어 극미립자를 함유하는 폴리우레탄 연마층 및 폴리우레탄 함침된 부직 서브패드를 포함한다.

[0046] 바람직하게는, 본 발명의 기관을 연마하는 방법에서, 상기 제공된 화학 기계적 연마 조성물은 큰 평균 입자 크기와 함께 작은 평균 입자 크기의 혼합된 콜로이드성 연마제를 포함하고, 본 발명의 기관을 연마하는 방법은  $\geq 1,900 \text{ \AA/min}$ ; 바람직하게는,  $\geq 2,000 \text{ \AA/min}$ ; 더 바람직하게는,  $\geq 2,040 \text{ \AA/min}$ 의 텅스텐 제거율; 및  $\geq 11$ 의 W/TEOS 선택도를 갖는다.

[0047] 다음과 같은 실시예는 본 발명의 하나 이상의 구현예의 텅스텐에 대한 본 발명의 화학 기계적 연마 조성물의 디싱 억제 성능, 텅스텐에 대한 본 발명의 화학 기계적 연마 조성물의 부식 억제 성능 및 W/TEOS 선택도를 설명하는 것으로 의도되지만, 그것의 범위를 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0048] 실시예 1

[0049] 슬러리 제형

[0050] 본 실시예의 화학적 기계적 연마 조성물은 표 1에 열거된 양으로 성분을 나머지 탈이온수와 배합시키고 조성물의 pH를 45wt% 수산화칼륨으로 표 1에 열거된 최종 pH로 조정함으로써 제조되었다.

표 1

연마 슬러리 #	연삭재 <sup>1</sup> (wt%)	아르기닌 <sup>2</sup> (ppm)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (ppm)	말론산 (ppm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (wt%)	pH
대조군	2	-----	362	1320	2	2.5
PS-1	2	30	362	1320	2	2.5
PS-2	2	150	362	1320	2	2.5

<sup>1</sup>KLEBOSOL™ 1598-B25 (-) 제타 전위 연삭재 슬러리 (AZ AZ Electronics Materials 제조, The Dow Chemical Company로부터 입수가능); 및

<sup>2</sup>L-아르기닌으로서 Sigma-Aldrich로부터 입수가능.

[0051]

[0052] 실시예 2

[0053] 화학 기계적 연마 - 아르기닌 CMP 슬러리의 디싱 성능

[0054] 연마 실험은 Applied Materials 200 mm MIRRA® 연마 기계에 설치된 200 mm 블랭킷 웨이퍼에서 수행되었다. 연마 제거율 실험은 200 mm 블랭킷 15kÅ-두께 TEOS 시트 웨이퍼 (Novellus) 및 W, Ti, 및 주석 블랭킷 웨이퍼 (WaferNet Inc., Silicon Valley Microelectronics 또는 SKW Associates, Inc.로부터 입수가능) 상에서 수행되었다. 모든 연마 실험은 달리 구체화되지 않는 한 21.4 kPa(3.1 psi)의 전형적인 다운 압력, 125 mL/min의 화학적 기계적 연마 조성물 유량, 80 rpm의 테이블 회전 속도 및 81 rpm의 캐리어 회전 속도로(Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.로부터 상업적으로 입수가능한) SP2310 서브패드와 쌍으로 된 IC1010제 폴리우레탄 연마 패드를 이용하여 수행되었다.(Kinik Company로부터 상업적으로 입수가능한) Kinik PDA33A-3 다이아몬드 패드 컨디셔너는 연마 패드를 드레싱하는데 사용되었다. 연마 패드는 80 rpm(압반)/36 rpm(컨디셔너)에서 15 분 동안 9.0 lbs(4.1 kg) 및 15 분 동안 7.0 lbs(3.2 kg)의 다운 포스를 이용하여 컨디셔너로 분리되었다. 연마 패드는 24 초 동안 7 lbs(3.2 kg)의 다운 포스를 이용하는 연마에 앞서 타워치에서 추가로 컨디셔닝되었다. W 디싱 속도는 KLA-Tencor RS100C 계측 도구를 사용하여 결정되었다. 웨이퍼는 표 2 에서 나타낸 바와 같은 가변 표적 선포 피치를 가지고 있다.

표 2

연마 슬러리 #	100 $\mu\text{m}$ Dishing (Å)	50 $\mu\text{m}$ Dishing (Å)	10 $\mu\text{m}$ Dishing (Å)	9 $\mu\text{m}$ Dishing (Å)	7 $\mu\text{m}$ Dishing (Å)	0.25 $\mu\text{m}$ Dishing (Å)
대조군	1600	1500	772	298	491	182
PS-1	1093	1037	636	300	427	152
PS-2	1173	1045	519	86	219	86

연마 결과에 의해 나타난 바와 같이, 본 발명의 2개의 슬러리는 아르기닌을 제외한 대조군 슬러리와는 대조적으로 W 피쳐의 디싱을 전반적으로 감소시켰다.

실시예 3

**W, TEOS 제거율 및 W, TEOS 최대 연마 온도**

W에 대한 연마 실험 및 TEOS 제거율은 동일한 장치 및 파라미터를 사용하여 실시예 2에서 기판된 바와 같이 실질적으로 수행되었다. TEOS 제거율은 KLA-Tencor FX200 계측 도구를 사용하는 연마 전 및 후에 필름 두께를 측정하여 결정되었다. W 제거율은 KLA-Tencor RS100C 계측 도구를 사용하여 결정되었다. 웨이퍼는 WaferNet Inc., 또는 Silicon Valley Microelectronics로부터 입수되었다. 결과는 표 3에 있다.

표 3

연마 슬러리 #	W RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)	W/TEOS 선택성	W 온도 (°C)	TEOS 온도 (°C)
대조군	1887	193	9.8	36	33
PS-1	1729	211	8.2	39	34
PS-2	1572	210	7.5	40	33

본 발명의 아르기닌 화학 기계적 연마 조성물은 1500 Å/min 초과인 양호한 W RR, 200 Å/min 초과인 TEOS RR 및 7 내지 9의 양호한 W/TEOS 선택도를 나타내었다.

실시예 4

**슬러리 제형**

본 실시예의 화학 기계적 연마 조성물은 표 4-6에서 열거된 양의 성분 (나머지는 DI수임)을 배합하고 45wt% 수산화칼륨으로 조성물의 pH를 표 4-6에서 열거된 최종 pH로 조정함으로써 제조되었다.

표 4

연마 슬러리 #	연삭재 <sup>1</sup> (wt%)	아르기닌 <sup>2</sup> (ppm)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (ppm)	말론산 (ppm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (wt%)	pH
대조군	2	-----	362	1320	2	2.5
PS-3	2	50	362	1320	2	2.5
PS-4	2	500	362	1320	2	2.5

<sup>1</sup>KLEBOSOL™ 1598-B25 (-) 제타 전위 연삭재 슬러리 (AZ AZ Electronics Materials 제조, The Dow Chemical Company로부터 입수가능); 및

<sup>2</sup>L-아르기닌으로서 Sigma-Aldrich로부터 입수가능.

표 5

연마 슬러리 #	연삭재 <sup>1</sup> (wt%)	아르기닌 HCl <sup>3</sup> (ppm)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (ppm)	말론산 (ppm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (wt%)	pH
대조군	2	-----	362	1320	2	2.5
PS-5	2	50	362	1320	2	2.5
PS-6	2	500	362	1320	2	2.5

<sup>1</sup>KLEBOSOL™ 1598-B25 (-) 제타 전위 연삭재 슬러리 (AZ AZ Electronics Materials 제조, The Dow Chemical Company로부터 입수가능); 및

<sup>3</sup>L-아르기닌 하이드로클로라이드로서 Sigma-Aldrich로부터 입수가능.

표 6

연마 슬러리 #	연삭재 <sup>1</sup> (wt%)	N-메틸- 아르기닌 아세테이트 <sup>4</sup> (ppm)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (ppm)	말론산 (ppm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (wt%)	pH
대조군	2	-----	362	1320	2	2.5
PS-7	2	50	362	1320	2	2.5
PS-8	2	500	362	1320	2	2.5

<sup>1</sup>KLEBOSOL™ 1598-B25 (-) 제타 전위 연삭재 슬러리 (AZ AZ Electronics Materials 제조, The Dow Chemical Company로부터 입수가능); 및

<sup>4</sup>N-메틸-L-아르기닌 아세테이트로서 Sigma-Aldrich로부터 입수가능.

[0065]

[0066]

실시예 5

[0067]

아르기닌 CMP 슬러리의 부식 속도 억제 성능

[0068]

부식 시험은 W 블랭킷 웨이퍼 (1 cm x 4 cm)를 15 g 슬러리 샘플에 함침시킴으로써 수행되었다. W 웨이퍼는 10 분 후 시험된 슬러리로부터 제거되었다. 용액은 후속적으로 20분 동안 9,000 rpm 원심분리되어 슬러리 입자를 제거했다. 상청액은 ICP-OES에 의해 분석되어 텅스텐의 양을 중량으로 측정했다. 부식 속도 (Å/min)는 4 cm<sup>2</sup>의 에칭 웨이퍼 표면적을 가정하면 W 질량으로부터 환산되었다. 부식 시험의 결과는 표 7에 있다.

표 7

슬러리 #	W 부식 속도 (Å/min)
대조군	33
PS-3	10
PS-4	2.7
PS-5	10
PS-6	3.2
PS-7	14
PS-8	9

[0069]

[0070]

부식 속도 시험의 결과는, L-아르기닌, L-아르기닌 하이드로클로라이드 및 N-메틸-L-아르기닌 아세테이트를 함유하는 화학 기계적 연마 슬러리가 아르기닌 및 이의 염을 제외한 대조군과는 대조적으로 웨이퍼에 대한 W의 부식을 상당히 감소시켰음을 나타내었다.

[0071]

실시예 6



[0072] 혼합된 및 미혼합된 연마제를 갖는 슬러리 제형

[0073] 본 실시예의 화학 기계적 연마 조성물은 아래의 표에서 열거된 양의 성분 (나머지는 DI수임)을 배합하고 45wt% 수산화칼륨, 질산, 또는 이들의 혼합물로 조성물의 pH를 최종 pH = 2.5로 조정함으로써 제조되었다.

표 8

연마 슬러리 #	작은 직경 연삭재 <sup>1</sup> (wt%)	큰 직경 연삭재 <sup>2</sup> (wt%)	아르기닌 <sup>3</sup> (ppm)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (ppm)	말론산 (ppm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (wt%)
대조군 1	2	-----	30	362	1320	2
대조군 2	-----	2	30	362	1320	2

<sup>1</sup>KLEBOSOL™ 1598-B25 (-) 제타 전위 연삭재 슬러리 (AZ Electronics 제조) 평균 입자 크기 = 45 nm

<sup>2</sup>KLEBOSOL™ 1498-B50 (-) 제타 전위 연삭재 슬러리 (AZ Electronics 제조) 평균 입자 크기 = 76 nm

Materials (The Dow Chemical Company로부터 입수가능); 및

<sup>3</sup>L-아르기닌으로서 Sigma-Aldrich로부터 입수가능.

표 9

연마 슬러리 #	작은 직경 연삭재 <sup>1</sup> (wt%)	큰 직경 연삭재 <sup>2</sup> (wt%)	아르기닌 <sup>3</sup> (ppm)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (ppm)	말론산 (ppm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (wt%)	평균 입자 크기 (nm)
PS-9	1.5	0.5	50	362	1320	2	61
PS-10	1.0	1.0	50	362	1320	2	68
PS-11	0.5	1.5	50	362	1320	2	73

<sup>1</sup>KLEBOSOL™ 1598-B25 (-) 제타 전위 연삭재 슬러리 (AZ Electronics 제조) 평균 입자 크기 = 45 nm

<sup>2</sup>KLEBOSOL™ 1498-B50 (-) 제타 전위 연삭재 슬러리 (AZ Electronics 제조) 평균 입자 크기 = 76 nm

Materials (The Dow Chemical Company로부터 입수가능); 및

<sup>3</sup>L-아르기닌으로서 Sigma-Aldrich로부터 입수가능.

[0074]

[0075]

실시예 7

[0076]

혼합된 대 미혼합된 연마제의 W/TEOS 선택도

[0077]

연마 실험은 Applied Materials 200 mm Mirra® 연마 기계 상에 설치된 200 mm 블랭킷 웨이퍼 상에서 수행되었다. 연마 제거율 실험은 200 mm 블랭킷 15kÅ-두께 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS) 시트 웨이퍼 (Novellus) 및 텅스텐 (W) 블랭킷 웨이퍼 (모두는 Wafernet으로부터 입수가능) 상에서 수행되었다. 모든 연마 실험은, 달리 구체화되지 않는 한, 21.4 kPa (3.1 psi)의 전형적인 다운 압력, 125 mL/min의 화학 기계적 연마 조성물 유량, 80 rpm의 테이블 회전 속도 및 81 rpm의 캐리어 회전 속도로 SP2310 서브패드 (Rohm 및 Haas Electronic Materials CMP Inc.로부터 상업적으로 입수가능)와 쌍으로 된 IC1010제 폴리우레탄 연마 패드를 사용하여 수행되었다. Kinik PDA33A-3 다이아몬드 패드 컨디셔너 (Kinik로부터 상업적으로 입수가능)은 사용되어 연마 패드를 드레싱했다. 연마 패드는 15분 동안 9.0 lbs (4.1 kg)의 다운 포스 및 15분 동안 80 rpm (압반)/36 rpm (컨디셔너)에서 15분 동안 7.0 lbs (3.2 kg)를 사용하여 컨디셔너로 파손되었다. 연마 패드는 연마 24초 동안 7 lbs (3.2 kg)의 다운 포스를 사용하기 연마하기 전에 현장외에서 추가로 컨디셔닝되었다. TEOS 제거율은 KLA-Tencor FX200 계측 도구를 사용하여 연마 전 및 후에 필름 두께를 측정하여 측정되었다. 텅스텐 (W) 제거율은 KLA-Tencor RS100C 계측 도구를 사용하여 결정되었다.



표 10

연마 슬러리 #	W RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)	W/TEOS 선택성	W 온도 (°C)	TEOS 온도 (°C)
대조군 1	1729	211	8.2	42	38
대조군 2	2347	261	9.0	45	40
PS-9	2044	172	11.9	44	36
PS-10	2019	172	11.8	44	37
PS-11	1954	176	11.1	44	37

[0078]

[0079]

혼합된 연마제 (평균 입자 크기 = 61 nm, 68 nm 및 73 nm, 각각)를 갖는 본 발명의 아르기닌 화학 기계적 연마 조성물은, 작은 평균 입자 크기 연삭제 (45 nm) 또는 큰 평균 입자 크기 연삭제 (76 nm)를 포함한 아르기닌 화학 기계적 연마 조성물와는 대조적으로 1900 Å/min 초과와 양호한 W RR, 및 11 초과와 개선된 W/TEOS 선택도를 나타내었다.