(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 3 월 16 일 (16.03.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/043701 A1

(51) 국제특허분류:
C09K 3/14 (2006.01) *H01L 21/306* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2015/013336

(22) 국제출원일: 2015 년 12 월 7 일 (07.12.2015)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2015-0127168 2015 년 9 월 8 일 (08.09.2015) KR

(71) 출원인: **삼성에스디아이 주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.)** [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: **정정환 (JEONG, Jeong Hwan)**; 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). **정영철 (JUNG, Young Chul)**; 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). **강동헌 (KANG, Dong Hun)**; 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). **김태완 (KIM, Tae Wan)**; 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). **노종일 (NOH, Jong Il)**; 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). **홍창기 (HONG, Chang Ki)**; 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **특허법인 아주 (AJU KIM CHANG & LEE)**; 06627 서울시 서초구 사임당로 174, 강남미래타워 12-13 층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

WO 2017/043701 A1

(54) **Title**: CMP SLURRY COMPOSITION FOR POLISHING COPPER, AND POLISHING METHOD USING SAME

(54) **발명의 명칭** : 구리 연마용 CMP 슬러리 조성물 및 이를 이용한 연마 방법

(57) **Abstract**: The present invention relates to a CMP slurry composition for polishing copper, comprising: polishing particles; and deionized water, wherein the polishing particles comprise inorganic particles and organic particles, which have positive zeta potential.

(57) **요약서**: 본 발명의 구리 연마용 CMP 슬러리 조성물은 연마입자 및 탈이온수를 포함하고, 상기 연마입자는 무기입자 및 유기입자를 포함하며, 상기 무기입자 및 유기입자는 양의 제타 전위를 갖는 것을 특징으로 한다.

명세서

발명의 명칭: 구리 연마용 CMP 슬러리 조성물 및 이를 이용한 연마 방법

기술분야

[1] 본 발명은 구리 연마용 CMP 슬러리 조성물 및 이를 이용한 연마 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 반도체 제조 시 구리 배선과 같은 금속 배선을 연마하는 데 사용되는 CMP 슬러리 조성물 및 연마 방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 반도체 소자를 제조할 때, 웨이퍼 표면이나 웨이퍼 상의 절연층 또는 금속층을 평탄화하기 위해 CMP 공정이 적용되고 있다. 예를 들면 반도체 소자를 제조할 때 TSV(Through Silicon Via) 공정에서 Cu 막질이 30,000Å 이상의 두께로 증착되는데, 이러한 Cu 막질을 연마하기 위해 CMP 슬러리 조성물이 적용되고 있다. 이러한 CMP 슬러리 조성물을 이용하여 구리 막질을 연마하는 공정의 경우 적절한 연마 평탄도(dishing)와 함께 우수한 연마속도를 달성하여야 한다. 그렇지 못할 경우에는 연마 공정 시간이 길어지거나 이로전(erosion) 또는 디싱(dishing) 등의 표면 결함(defect)이 나타날 수 있다.

[3] CMP 공정에서는 연마 플레이튼(platen) 상에 연마 패드(polishing pad)를 도입하고, 연마 플레이튼을 회전하며 연마 헤드가 웨이퍼를 잡아 회전시키며 정압(hydrostatic press)을 인가한다. 이를 통해, CMP 공정은 연마 패드와 연마 슬러리 조성물의 연마제에 의한 기계적 연마 작용과, 연마 슬러리 조성물의 산화제에 의한 화학적 연마 작용을 이용하여 웨이퍼 표층을 연마하고 평탄화한다. 일반적으로 CMP 공정에 사용되는 연마 슬러리 조성물은 금속 산화물 입자의 연마제와 이들 연마제가 현탁되는 탈이온수(DI water), 금속 막 표면에 부동태층(passive layer)을 형성시켜 금속 산화물을 제거하는 산화제, 패시베이션(passivation)으로 과다한 부식을 방지하는 부식 억제제 및 산화된 금속 산화물을 킬레이트화하는 착화제를 포함한다.

[4] 근래에는 금속 산화물 연마제 대신 유기입자를 사용하는 시도가 있다. 그러나 기존 유기입자는 물리적 특성이 금속산화물 대비 낮아 연마율이 낮은 단점이 있다. 특히 기존 유기입자는 표면이 (-) charge를 나타내는데, Cu 막질의 경우도 연마 시 산화에 의해 CuO나 Cu_2O의 형태로 되고, 표면이 (-) charge를 가지고 있어 유기입자와 막질간의 반발력이 작용하여 연마량이 떨어질 수 밖에 없는 것이다.

[5] 따라서, 우수한 연마율을 가지면서 기존 유기입자보다는 높은 연마 특성을 갖는 CMP 슬러리 조성물의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 본 발명의 목적은 금속 배선, 특히 구리 배선을 연마할 때, 연마력을 향상시킬 수 있는 구리 연마용 CMP 슬러리 조성물 및 이를 이용한 연마 방법을 제공하기 위한 것이다.

[7] 본 발명의 다른 목적은 연마입자로서 무기입자와 유기입자를 동시에 사용하여 연마력뿐만 아니라 피연마 대상 표면의 결함(defect)을 저감시킬 수 있는 구리 연마용 CMP 슬러리 조성물 및 이를 이용한 연마 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제 해결 수단

[8] 본 발명의 하나의 관점은 연마입자; 및 탈이온수를 포함하고, 상기 연마입자는 무기입자 및 유기입자를 포함하며, 상기 무기입자 및 유기입자는 양의 제타 전위를 갖는 구리 연마용 CMP 슬러리 조성물에 관한 것이다.

[9] 상기 제타 전위는 약 +1mV 내지 약 +100mV일 수 있다.

[10] 상기 조성물의 pH는 약 5 내지 약 9일 수 있다.

[11] 상기 연마입자의 평균입경(D50)은 약 10nm 내지 약 500nm이며, 상기 유기입자의 평균입경(D50)(D2)은 상기 무기 입자의 평균입경(D50)(D1)보다 클 수 있다.

[12] 상기 무기입자의 평균입경(D50)에 대한 유기입자의 평균입경(D50)의 비(D2/D1)는 약 1 초과 내지 약 6 이하일 수 있다.

[13] 상기 무기입자는 실리카(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3), 지르코니아(Zirconia) 세리아(Ceria), 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[14] 상기 유기입자의 표면은 양이온성 개시제가 화학적으로 결합될 수 있다.

[15] 상기 양이온성 개시제는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 디하이드로클로라이드,
2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]디하이드로클로라이드,
2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]디술페이트 디하이드레이트,
2,2'-아조비스[*N*-(2-카르복시에틸)-2-메틸프로피온아미드],
2,2'-아조비스[2-(3,4,5,6-테트라하이드로피리미딘-2-일)프로판]디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스{2-[1-(2-히드록시에틸)-2-일]
프로판}디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[2-(히드록시부틸)]
프로피온아미드}, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-[2-(히드록시에틸)프로피온아미드], 및
2,2'-아조비스(N-부틸-2-메틸프로피온아미드)를 포함하는 AIBN 계 개시제 중 1종 이상 포함할 수 있다.

[16] 상기 조성물은 부식억제제, pH 조절제, 계면활성제, 산화제, 착화제, 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.

[17] 상기 연마입자 약 0.01 중량% 내지 약 20 중량%, 산화제 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%, 부식억제제 약 0.001 중량% 내지 약 10중량%, 착화제 약 0.01 중량% 내지 약 20 중량% 및 잔량의 탈이온수를 포함할 수 있다.

[18] 상기 연마입자는 무기입자와 유기입자를 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 0.5의 중량비로

포함할 수 있다.

[19] 본 발명의 다른 관점은 상기 조성물을 이용한 연마방법에 관한 것이다. 상기 방법은 상기 조성물을 이용하여 구리 배선을 연마하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[20] 본 발명의 구리 연마용 CMP 슬러리 조성물은 연마력 및 연마속도가 우수하고, 연마입자로서 무기입자와 유기입자를 동시에 사용하여 피연마대상의 표면 결함(defect)을 최소화할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[21] 본 발명의 CMP 슬러리 조성물은, 반도체 소자의 전도층으로 사용되는 금속배선, 예컨대, 구리 배선을 피연마 대상으로 한다. 상기 CMP 슬러리 조성물은 연마입자 및 탈이온수를 포함한다.

[22] 또한, 본 발명의 CMP 슬러리 조성물은 부식억제제, pH 조절제, 계면활성제, 산화제, 착화제, 분산제, 개질제 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.

[23] 이하 각 성분에 대해 상세히 설명한다.

[24] **(A) 연마입자**

[25] 본 발명의 CMP 슬러리 조성물은 연마입자(A)를 포함하며, 상기 연마입자는 동일한 전하(charge)를 갖는 무기입자(a1)와 유기입자(a2)를 포함한다. 구체적으로, 상기 무기입자 및 유기입자는 양의 제타 전위를 갖는다.

[26] 본 발명의 일 구체예로서 상기 무기입자(a1) 및 유기입자(a2) 각각의 제타 전위(zeta potential)는 약 +1mV 내지 약 +100mV, 구체적으로는 약 +10mV 내지 약 +35mV, 예를 들면, 약 +10mV, +11mV, +12mV, +13mV, +14mV, +15mV, +16mV, +17mV, +18mV, +19mV, +20mV, +21mV, +22mV, +23mV, +24mV, +25mV, +26mV, +27mV, +28mV, +29mV, +30mV, +31mV, +32mV, +33mV, +34mV, +35mV일 수 있다. 상기 범위에서 연마입자의 충분한 분산성을 확보할 수 있으며, 이로 인하여 높은 구리막 연마율을 달성할 수 있다. 상기 제타 전위는 0.001M NaCl 염 용액에 각 시료를 0.01wt% 넣고 Dynamic electrophoretic light scattering method (ELS-8000, Otsuka Electronics)을 사용하여 측정한 값이다.

[27] 상기 무기입자(a1)는 표면이 양(+)의 제타 전위를 갖는 금속 산화물을 적용할 수 있다. 예를 들면, 무기입자(a1)로는 표면이 양의 제타 전위를 갖는 실리카(SiO_2), 표면이 양의 제타 전위를 갖는 알루미나(Al_2O_3), 표면이 양의 제타 전위를 갖는 지르코니아(Zirconia), 표면이 양의 제타 전위를 갖는 세리아(Ceria), 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

[28] 상기의 용어 「금속 산화물」에서, 「금속」은 알칼리금속(alkali metal), 알칼리토금속(alkaline earth metal), 전이금속(transition metal), 전이후 금속(post-transition metal), 준금속(metalloid) 등을 포함한다.

[29] 상기 유기입자(a2)는 양이온성 개시제의 존재 하에 모노머를 중합하여 제조될

수 있다. 상기 양이온성 개시제는 모노머 100 중량부에 대하여 약 0.001 중량부 내지 약 15 중량부로 사용될 수 있다. 상기 범위에서 유기입자 표면을 충분히 둘러쌀 수 있다.

[30] 상기 모노머로는, 비닐기 함유 모노머가 사용될 수 있다. 예를 들면, 방향족 비닐계 모노머, 시안화 비닐계 모노머, 아크릴계 모노머, 올레핀계 모노머 등이 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 적용될 수 있다. 이중 구체적으로는 방향족 비닐계 모노머, 특히 스티렌계 모노머를 사용할 수 있다.

[31] 중합 방법은 특별한 제한은 없으나, 구체적으로는 현탁 중합이 적용될 수 있다. 기존의 유기입자는 물리적 특성이 금속 산화물 대비 낮아 연마율이 낮을 수 밖에 없었다. 그러나 본 발명에서는 유기입자에 연마 막질과는 다른 표면 charge를 부여하여 서로 간의 인력이 작용하도록 하였다. 이 인력으로 인하여 연마 시 압력을 받은 유기입자가 연마 표면과 마찰하게 되고, 탄성으로 인해 금속 산화물 입자와는 달리 점접촉이 아닌 면접촉이 가능해지며, 기존 유기입자 대비 높은 연마 특성을 나타낼 수 있는 것이다.

[32] 상기 방법으로 중합된 유기입자는 폴리스티렌, 폴리(메타)아크릴레이트, 폴리비닐클로라이드, 폴리아세탈, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드 또는 이들의 공중합체를 들 수 있다. 상기 폴리(메타)아크릴레이트는 예를 들면 폴리메틸(메타)아크릴레이트일 수 있다.

[33] 상기와 같이 중합된 유기입자는 표면에 양이온성 개시제가 화학적으로 결합된 구조를 가질 수 있다.

[34] 상기 양이온성 개시제는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 디하이드로클로라이드,
2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]디하이드로클로라이드,
2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]디술페이트 디하이드레이트,
2,2'-아조비스[*N*-(2-카르복시에틸)-2-메틸프로피온아미드],
2,2'-아조비스[2-(3,4,5,6-테트라하이드로피리미딘-2-일)프로판]디하이드로클로라이드,
2,2'-아조비스{2-[1-(2-히드록시에틸)-2-일]프로판}디하이드로클로라이드,
2,2'-아조비스{2-메틸-N-[2-(히드록시부틸)]프로피온아미드},
2,2'-아조비스[2-메틸-N-[2-(히드록시에틸)프로피온아미드],
2,2'-아조비스(N-부틸-2-메틸프로피온아미드) 등의 AIBN 계 양이온성 개시제가 사용될 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 적용될 수 있다. 이처럼 양이온성 개시제를 적용하여 유기입자 표면을 양 전하(plus charge)로 바꾸게 되고, 이로 인해 Cu 막질과 입자간의 인력이 작용하여 기존보다 연마력을 향상시킬 수 있는 것이다.

[35] 구체예로서, 상기 연마입자의 제타 전위는 약 +1mV 내지 약 +100mV, 구체적으로는 약 +10mV 내지 약 +35mV, 예를 들면, 약 +10mV, +11mV, +12mV,

+13mV, +14mV, +15mV, +16mV, +17mV, +18mV, +19mV, +20mV, +21mV, +22mV, +23mV, +24mV, +25mV, +26mV, +27mV, +28mV, +29mV, +30mV, +31mV, +32mV, +33mV, +34mV, +35mV일 수 있다. 상기 범위에서 높은 구리막 연마율을 달성할 수 있다. 상기 제타 전위는 0.001M NaCl 염 용액에 각 시료를 0.01wt% 넣고 Dynamic electrophoretic light scattering method (ELS-8000, Otsuka Electronics)을 사용하여 측정한 값이다.

[36] 상기 유기입자의 중량평균분자량은 약 100,000 내지 약 400,000일 수 있다. 상기 범위에서 높은 구리막 연마율을 달성할 수 있다.

[37] 또한, 상기 유기입자의 탄성 모듈러스는 약 2000Mpa 내지 약 4000Mpa일 수 있다. 상기 범위에서 면 접촉이 가능하여 우수한 연마력을 갖을 수 있다.

[38] 상기 연마입자인 무기입자 또는 유기입자의 평균입경(D50)은 약 10nm 내지 약 500nm이며, 상기 유기입자의 평균입경(D50)(D2)은 상기 무기입자의 평균입경(D50)(D1)보다 클 수 있다. 일 구체예로서, 상기 무기입자의 평균입경에 대한 유기입자의 평균 입경의 비(D2/D1)는 약 1 초과 내지 약 6 이하일 수 있으며, 구체적으로는 약 1 초과 내지 약 3.5 이하, 예를 들면, 약 1 초과 내지 약 3.3 이하, 약 1 초과 내지 약 2.0 이하, 약 1 초과 내지 약 1.6 이하 또는 약 1 초과 내지 약 1.5 이하일 수 있다. 상기 범위에서, 연마 대상 막질의 표면 결함(defect)을 더욱 줄일 수 있는 장점이 있다.

[39] 상기 연마입자는 무기입자와 유기입자를 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 0.5의 중량비로 포함할 수 있다. 이와 같이, 유기입자와 무기입자를 함께 적용할 경우 무기입자만을 사용할 때보다 연마 대상 막질의 표면 결함(defect)을 줄일 수 있는 장점이 있다.

[40] 본 발명의 연마입자는 전체 CMP 슬러리 조성물 중 약 0.01 중량% 내지 약 20 중량%로 사용될 수 있다. 상기 범위에서 분산 안정성 및 연마 속도 조절이 용이하다. 구체적으로, 연마입자는 전체 CMP 슬러리 조성물 중 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 더욱 구체적으로, 약 0.15 중량% 내지 약 5 중량%로 사용될 수 있다. 상기 범위에서 분산 안정성 및 연마 속도 조절이 더욱 용이하다.

[41]

[42] **(B) 탈이온수**

[43] 연마입자는 탈이온수에 현탁되어 슬러리로 제조되며, pH 조절을 통하여 슬러리 pH를 약 5 내지 약 9로, 예를 들면, 약 5, 약 6, 약 6, 약 7, 약 8, 약 9로 유지할 수 있다. 상기 범위에서 구리막의 부식(corrosion) 방지효과가 우수하다.

[44]

[45] **(C) 산화제**

[46] 산화제는 피연마층인 금속층, 예컨대 구리층 표면을 산화시켜 화학적 연마를 유도하는 역할을 한다.

[47] 본 발명에서는 상기 산화제로 무기 또는 유기 과화합물(per-compounds), 브롬산 및 그 염, 질산 및 그 염, 염소산 및 그 염, 크롬산 및 그 염, 요오드산 및 그 염, 철

및 그 염, 구리 및 그 염, 희토류 금속 산화물, 전이 금속 산화물, 적혈염, 중크롬산 칼륨 등이 사용될 수 있다. 이중 구체적으로는 과산화수소를 사용할 수 있다. 산화제의 함량은 적절한 연마 속도를 얻고, 연마 시의 부식이나 피팅(pitting) 현상을 감소시키는 측면에서, 전체 슬러리 조성물에 대하여 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%로 첨가될 수 있으며, 구체적으로는 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%로 첨가될 수 있다.

[48]

[49] **(D) 부식 억제제**

[50] 부식억제제는 산화제의 화학적 반응을 지연시켜 물리적 연마가 일어나지 않는 낮은 단차 영역에서의 부식을 억제하는 동시에 연마가 일어나는 높은 단차 영역에서는 연마입자의 물리적 작용에 의해 제거됨으로써 연마가 가능하게 하는 연마 조절제의 역할을 한다. 부식억제제로는 질소를 함유하는 화합물을 사용할 수 있으며, 예컨대, 암모니아, 알킬아민류, 아미노산류, 이민류, 또는 아졸류 등이 사용될 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 함께 사용될 수 있다. 부식억제제는 환형 질소 화합물(cyclic nitrogen compound) 및 그 유도체를 포함하는 화합물이 보다 유효하며, 벤조퀴논(Benzoquinone), 벤질 부틸 프탈레이트(Benzyl butyl phthalate) 및 벤질 디옥소란(Benzyl-dioxolane) 등을 포함하는 화합물을 사용할 수 있다. 구체 예에서는, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 또는 2,2'-[[5-메틸-1H-벤조트리아졸-1-일]메틸]이미노]비스-에탄올(2,2'-[[(5-methyl-1H-benzotriazole-1-yl)-methyl]imino]bis-ethanol)의 이성질체 혼합물(isomeric mixture)이 구체적으로 적용될 수 있다. 부식억제제는 부식 억제 효과, 연마 속도, 슬러리 조성물의 분산 안정성, 피연마물의 표면 특성 측면에서 전체 CMP 슬러리 조성물에 대하여 약 0.001 중량% 내지 약 10 중량%로 사용될 수 있으며, 보다 구체적으로 약 0.001 중량% 내지 약 5 중량%, 보다 더 구체적으로는 약 0.001 중량% 내지 3 중량%로 사용될수 있다.

[51]

[52] **(E) 착화제**

[53] 착화제는 산화제에 의해 산화된 구리 산화물을 킬레이션하는 역할을 한다. 즉, 구리 산화물과의 킬레이트 반응으로 산화된 구리 산화물이 피연마층인 구리층에 재흡착되는 것을 억제하여, 구리에 대한 연마 속도를 증가시키고 표면 결함(defect)을 감소시키는 것이다.

[54] 본 발명에서는 상기 착화제로 유기산 및 그 염, 아미노산 및 그 염, 디알콜, 트리알콜, 폴리알콜 등의 알콜류, 아민 함유 화합물 등을 사용할 수 있으며 이들은 단독 또는 2종 이상 함께 사용할 수 있다. 예를 들면, 아세트산 암모늄(Ammonium acetate), 옥살산 암모늄(Ammonium oxalate), 포름산 암모늄(Ammonium formate), 타르타르산 암모늄(Ammonium tartrate), 젖산 암모늄(Ammonium lactate), 글리신, 알라닌, 세린, 아스파라긴산, 글루탐산,

프롤린, 옥시프롤린, 아르기닌, 시스틴, 히스티딘, 티로신, 류신, 라이신, 메티오닌, 발린, 이소류신, 트리오닌, 트립토판, 페닐알라닌, 암모늄 사수화물(Ammonium tetrahydrate), 아미노벤조트리아졸(Amimobenzotriazole), 아미노부티르산(Aminobutyric acid), 아미노에틸아미노에탄올(Aminoethylaminoethanol), 아미노피리딘(Aminopyridine); 카르보닐 화합물 및 그 염, 카르복시산 화합물 및 그 염, 에컨대, 하나 이상의 수산화기를 함유하는 카르복시산 화합물 및 그 염, 디카르복시산 및 그 염, 트리카르복시산 및 그 염, 폴리카르복시산 및 그 염, 하나 이상의 술폰산기 및 (아)인산기를 함유하는 카르복시산 화합물 및 그 염 등이 적용될 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.

[55] 상기 착화제는 연마 속도, 슬러리의 분산 안정성, 피연마물의 표면 특성, 웨이퍼 외각 프로파일(profile) 개선 및 광역 평탄화 측면에서 전체 CMP 슬러리 조성물에 대하여 구체적으로, 약 0.01 중량% 내지 약 20 중량%, 더욱 구체적으로, 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%로 사용될 수 있다.

[56] 상기한 성분들 외에도 계면활성제, 개질제, pH 조절제, 분산제 등이 더 첨가될 수 있다.

[57] 본 발명의 CMP 슬러리 조성물은 pH가 약 5 내지 약 9, 구체적으로는 약 6 내지 약 8일 수 있다. 상기 범위에서 구리막의 부식(corrosion) 방지효과가 우수하다.

[58]

[59] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[60] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[61]

[62] **실시예**

[63] **실시예 1**

[64] 탈이온수에 평균입경(D50)이 60nm이고 표면처리에 의해 제타전위가 +20mV인 실리카 무기입자(a1)(SDI 자체 표면처리 제조) 0.1중량%, 평균입경(D50)이 200nm이고 제타전위가 +30mV인 스티렌-아크릴계 유기입자(a2)(SDI 제조) 0.05중량%, 부식억제제(1,2,4-Triazole) 0.05 중량%, 산화제(H_2O_2) 1 중량% 및 첨가제로 착화제(serine) 0.6 중량%를 혼합하였다. 이후 pH조절제인 수산화칼륨을 사용하여 전체 슬러리 조성물의 pH를 7.0으로 조절하여 CMP 연마 조성물을 제조하였다. 이후 하기 방법으로 연마 평가를 진행하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[65] <연마 조건>

[66] - 연마속도 측정 웨이퍼: 300mm Cu Blanket wafer

[67] - 연마 설비: Reflexion LK 300 mm (AMAT社)

[68] - 연마 패드: IC1010 k-groove (Rodel社)

[69] - Polishing time: 30s

[70] - Pressure: 2.6psi

[71] - Platen rpm: 93rpm

[72] - Head rpm: 87rpm

[73] - Flow rate: 250ml/min

[74]

[75] **실시예 2 및 비교예 1~3**

[76] CMP 슬러리 조성물의 조성 및 연마입자의 구성이 하기 표 1과 같은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 조성물을 제조한 후 연마 평가를 진행하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[77]

[78] 물성평가방법

[79] - Cu 연마속도 (A/min): 상기 기재된 연마조건에서 CMT-SR5000((주)에이아이티)으로 Cu 연마속도를 측정하였다.

[80] - 결함(defect) 개수: LS6800(HITACHI)을 사용하여 디텍터(detector)센서 0-750V의 조건 하에서 연마 후 스크래치(scratch) 또는 잔류물(residue) 등의 표면 결함(defect)의 개수를 측정하였다.

[81] [표1]

		실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
연마입자	무기입자(a1)	0.1	0.1	0.1	-	0.1
	무기입자(a1)의 제타전위	+20mV	+20mV	+20mV	-	-35mV
	유기입자(a2)	0.05	0.05	-	0.05	0.05
	유기입자(a2)의 제타전위	+30mV	+27mV	-	+30mV	-10mV
연마입자의 Zeta Potential(mV)		27	24	20	30	-10
부식억제제		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
첨가제		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
산화제		1	1	1	1	1
탈이온수		98.2	98.2	98.25	98.3	98.2
연마입자 평균입경비(무기입자(D1):유기입자(D2))		1:3.3	1:1.6	-	-	1:3.3
연마입자 중량비(무기입자:유기입자)		1:0.5	1:0.5	1:0	1:0.5	1:0.5
슬러리 pH		7	7	7	7	10
Cu 연마량(Å/min)		7300	7500	8000	1600	5000
결함(defect)(개수)		350	1000	1500	1300	2000

[82]

[83] 본 발명의 슬러리 조성물인 실시예 1 및 2의 경우, 구리 연마효과가 우수하고 피연마대상 표면의 결함의 개수가 저감된 것을 확인할 수 있었다.

[84] 반면, 무기입자 또는 유기입자를 단독으로 사용한 비교예 1 및 2는 결함의 개수가 증가하였고, 연마 입자가 음의 제타 전위를 갖는 비교예 3은 연마 속도와 결함 특성이 모두 저하되었음을 알 수 있다.

[85]

[86] 이상에서는 본 발명의 일 실시예를 중심으로 설명하였지만, 당업자의 수준에서 다양한 변경이나 변형을 가할 수 있다. 이러한 변경과 변형이 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 한 본 발명에 속한다고 할 수 있다. 따라서, 본 발명의 권리범위는 이하에 기재되는 청구범위에 의해 판단되어야 할 것이다.

[87]

청구범위

[청구항 1] 연마입자; 및 탈이온수를 포함하고,
상기 연마입자는 무기입자 및 유기입자를 포함하며,
상기 무기입자 및 유기입자는 양의 제타 전위를 갖는 구리 연마용 CMP 슬러리 조성물.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제타 전위는 약 +1mV 내지 약 +100mV인 구리 연마용 CMP 슬러리 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 조성물의 pH는 약 5 내지 약 9인 것을 특징으로 하는 구리 연마용 CMP 슬러리 조성물.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 연마입자의 평균입경(D50)은 약 10nm 내지 약 500nm이며, 상기 유기입자의 평균입경(D50)(D2)은 상기 무기 입자의 평균입경(D50)(D1)보다 큰 것을 특징으로 하는 구리 연마용 CMP 슬러리 조성물.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 무기입자에 대한 유기입자의 평균입경(D50)의 비(D2/D1)는 약 1 초과 내지 약 6 이하인 것을 특징으로 하는 구리 연마용 CMP 슬러리 조성물.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 무기입자는 실리카(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3), 지르코니아(Zirconia), 세리아(Ceria), 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 구리 연마용 CMP 슬러리 조성물.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 유기입자는 폴리스티렌, 폴리(메타)아크릴레이트, 폴리비닐클로라이드, 폴리아세탈, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드 또는 이들의 공중합체인 것을 특징으로 하는 구리 연마용 CMP 슬러리 조성물.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 유기입자의 표면은 양이온성 개시제가 화학적으로 결합된 것을 특징으로 하는 CMP 슬러리 조성물.

[청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 양이온성 개시제는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 디하이드로클로라이드,
2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]디하이드로클로라이드,
2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]디술페이트 디하이드레이트,

2,2'-아조비스[*N*-(2-카르복시에틸)-2-메틸프로피온아미드],
2,2'-아조비스[2-(3,4,5,6-테트라하이드로피리미딘-2-일)프로판]디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스{2-[1-(2-히드록시에틸)-2-일]프로판}디하이드로클로라이드,
2,2'-아조비스{2-메틸-N-[2-(히드록시부틸)] 프로피온아미드},
2,2'-아조비스[2-메틸-N-[2-(히드록시에틸)프로피온아미드], 및
2,2'-아조비스(N-부틸-2-메틸프로피온아미드)를 포함하는 AIBN 계 개시제 중 1종 이상을 포함하는 CMP 슬러리 조성물.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 조성물은 부식억제제, pH 조절제, 계면활성제, 산화제, 착화제, 분산제, 개질제 또는 이들의 조합을 더 포함하는 CMP 슬러리 조성물.

[청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 조성물은,
상기 연마입자 약 0.01 중량% 내지 약 20 중량%, 산화제 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%, 부식억제제 약 0.001 중량% 내지 약 10 중량%, 착화제 약 0.01 중량% 내지 약 20 중량%, 및 잔량의 탈이온수를 포함하는 구리 연마용 CMP 슬러리 조성물.

[청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 연마입자는 무기입자와 유기입자를 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 0.5의 중량비로 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 연마용 CMP 슬러리 조성물.

[청구항 13] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 조성물을 이용하여 구리 배선을 연마하는 단계를 포함하는 연마 방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2015/013336

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 3/14(2006.01)i, H01L 21/306(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 3/14; H01L 21/304; C09K 13/06; B24B 37/00; H01L 21/306

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polishing particle, deionized water, zeta potential, organic particle, inorganic particle, cationic initiator

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-164239 A (JSR CORP.) 19 June 2001 See abstract; paragraphs [0009]-[0020] and [0026]-[0038]; and claims 1-5.	1-13
A	KR 10-2013-0077699 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 09 July 2013 See abstract; paragraphs [0030]-[0044]; claims 1-10; and table 1.	1-13
A	KR 10-2014-0079003 A (K.C. TECH. CO., LTD.) 26 June 2014 See abstract; paragraphs [0032]-[0051]; and claims 1-14.	1-13
A	KR 10-2010-0128049 A (TECHNO. SEMICHEM. CO., LTD.) 07 December 2010 See abstract; paragraphs [0019]-[0028]; and claims 1-9.	1-13
A	JP 11-033896 A (NIPPON STEEL CORP. et al.) 09 February 1999 See paragraphs [0012]-[0021]; and claims 1-9.	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 MAY 2016 (31.05.2016)	**31 MAY 2016 (31.05.2016)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2015/013336

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2001-164239 A	19/06/2001	NONE	
KR 10-2013-0077699 A	09/07/2013	KR 10-1411019 B1 WO 2013-100451 A1	24/06/2014 04/07/2013
KR 10-2014-0079003 A	26/06/2014	KR 10-1465603 B1	27/11/2014
KR 10-2010-0128049 A	07/12/2010	KR 10-1101207 B1	04/01/2012
JP 11-033896 A	09/02/1999	KR 10-0303194 B1 US 06022400 A	29/09/2001 08/02/2000

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2015/013336

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09K 3/14(2006.01)i, H01L 21/306(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C09K 3/14; H01L 21/304; C09K 13/06; B24B 37/00; H01L 21/306

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 연마입자, 탈이온수, 제타 전위, 유기입자, 무기입자, 양이온성 개시제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2001-164239 A (JSR CORP.) 2001.06.19 요약; 단락 [0009]-[0020] 및 [0026]-[0038]; 및 청구항 1-5 참조.	1-13
A	KR 10-2013-0077699 A (제일모직주식회사) 2013.07.09 요약; 단락 [0030]-[0044]; 청구항 1-10; 및 표 1 참조.	1-13
A	KR 10-2014-0079003 A (주식회사 케이씨텍) 2014.06.26 요약; 단락 [0032]-[0051]; 및 청구항 1-14 참조.	1-13
A	KR 10-2010-0128049 A (테크노세미켐 주식회사) 2010.12.07 요약; 단락 [0019]-[0028]; 및 청구항 1-9 참조.	1-13
A	JP 11-033896 A (NIPPON STEEL CORP. 등) 1999.02.09 단락 [0012]-[0021]; 및 청구항 1-9 참조.	1-13

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2016년 05월 31일 (31.05.2016)	2016년 05월 31일 (31.05.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
김동석
전화번호 +82-42-481-5405

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/013336

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2001-164239 A	2001/06/19	없음	
KR 10-2013-0077699 A	2013/07/09	KR 10-1411019 B1 WO 2013-100451 A1	2014/06/24 2013/07/04
KR 10-2014-0079003 A	2014/06/26	KR 10-1465603 B1	2014/11/27
KR 10-2010-0128049 A	2010/12/07	KR 10-1101207 B1	2012/01/04
JP 11-033896 A	1999/02/09	KR 10-0303194 B1 US 06022400 A	2001/09/29 2000/02/08