



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년06월22일

(11) 등록번호 10-1869528

(24) 등록일자 2018년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 3/14 (2006.01) *C09G 1/02* (2006.01)
H01L 21/304 (2006.01) *H01L 21/306* (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09K 3/1445 (2013.01)*C09G 1/02* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0034494

(22) 출원일자 2016년03월23일

심사청구일자 2016년04월22일

(65) 공개번호 10-2016-0113995

(43) 공개일자 2016년10월04일

(30) 우선권주장

62/136,706 2015년03월23일 미국(US)

15/070,590 2016년03월15일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

KR1020080058272 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자

버슘머트리얼즈 유에스, 엘엘씨

미국 아리조나 텁피 사우스 리버 파크웨이 8555
(우: 85284)

(72) 발명자

주, 홍준

미국 85248 애리조나 첸들러 웨스트 자이언 플레
이스 772

쉬, 시아오보

미국 85224 애리조나 첸들러 웨스트 톨레도 플레
이스 2431

슈바르츠, 조-안 테레사

미국 팬실베니아 채즈 포드 버로우스 런 로드 840

(74) 대리인

특허법인 남앤드남

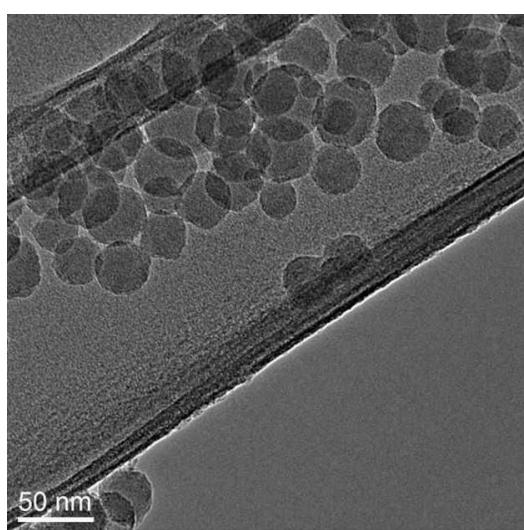
전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 금속 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 입자 및 이를 제조하는 방법 및 이의 용도

(57) 요 약

분자 형태로 존재하는 금속 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 입자가 기술되어 있다. 화학 결합을 통해 콜로이드성 입자 표면 상에 금속 화합물을 균일하게 화학적으로 고정시키는 용이하고 빠른 공정이 개발되었다. 금속 화합물은 유기 연결체를 통해 콜로이드성 입자의 표면에 화학적으로 고정된다. 균일하게 분포된 금속 화합물은 본 공정 후에 분자 형태로 존재한다. 금속 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 입자는 금속 화학적-기계적 평탄화 공정에서 고체 촉매로서 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류

C09K 3/1454 (2013.01)

H01L 21/304 (2013.01)

H01L 21/30625 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

콜로이드성 입자를 포함하는 용액을 제공하는 단계;

가용성 금속 화합물 전구체를 제공하는 단계;

아민, 카복실산, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 작용기를 함유하는 유기 연결제를 제공하는 단계;

콜로이드성 입자를 포함하는 용액, 유기 연결제 및 가용성 금속 화합물 전구체를 혼합하는 단계; 및

금속 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 입자를 형성시키는 단계를 포함하며,

가용성 금속 화합물 전구체가 카복실 작용기, 1-아미노-ω-(하이드록시아미노)알칸 킬레이트제, 또는 이들의 조합을 함유하며,

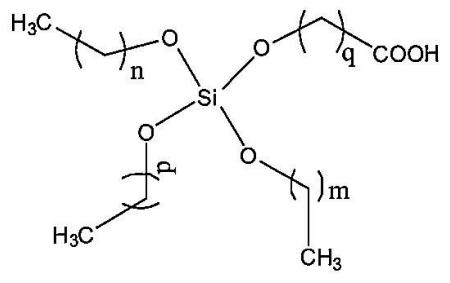
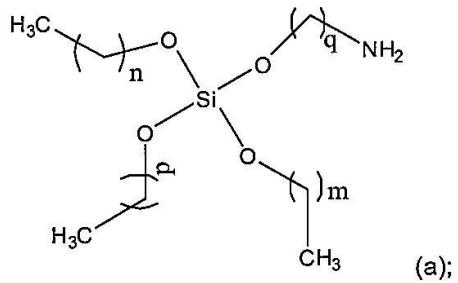
유기 연결제가 콜로이드성 입자 표면을 개질시키고 금속 화합물이 고정된 콜로이드성 입자를 형성시키기 위해 화학 결합을 통해 콜로이드성 입자 표면 상에 금속 화합물을 고정시키며, 금속 화합물이 분자 형태로 존재하는, 금속 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 입자를 제조하는 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 콜로이드성 입자를 포함하는 용액이 0.01 내지 30 중량%의 콜로이드성 입자를 함유하며, 콜로이드성 입자가 실리카 입자, 격자 도핑된 실리카 입자, 게르마니아 입자, 알루미나 입자, 격자 도핑된 알루미나 입자, 티타니아 입자, 지르코늄 옥사이드 입자, 세리아 입자, 유기 폴리머 입자, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 콜로이드성 입자의 크기가 5 내지 1,000 nm 범위인 방법.

청구항 8

제 6항 또는 제 7항에 있어서, 유기 연결제가 하기 화학식 (a) 및 (b) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 일반적 분자 구조를 갖는 방법:



상기 식에서, n , m , p , q 는 메틸렌 ($-\text{CH}_2-$) 기의 수이며, 각각은 독립적으로 1 내지 12의 수로부터 선택된다.

청구항 9

제 8항에 있어서, 유기 연결제가 (3-아미노프로필)트리에톡시실란(APTES), 옥타데실 디메틸 에톡시실란, (3-아미노프로필)-디에톡시-메틸실란, (3-아미노프로필)-디메틸-에톡시실란, (3-아미노프로필)-트리메톡시실란, 에틸(디메틸)에톡시실란, 3-(카보에톡시)프로필 디메틸 에톡시실란, 글리시독시프로필트리알콕시실란, 이소시아네이토프로필트리알콕시실란, 우레이도프로필트리알콕시실란, 머캅토프로필트리알콕시실란, 시아노에틸트리알콕시실란, 4,5-디하이드로-1-(3-트리알콕시실릴프로필)이미다졸, 3-(트리알콕시실릴)-메틸 에스테르 프로펜산, 트리알콕시[3-(옥시라닐알콕시)프로필]-실란, 2-메틸, 3-트리알콕시실릴)프로필 에스테르 2-프로펜산, [3-(트리알콕시실릴)프로필]우레아, N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민 트리아세트산, 트리메톡시실릴프로필디에틸렌트리아민 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 방법.

청구항 10

제 6항에 있어서, 가용성 금속 화합물이 Fe 화합물, Cu 화합물, Ag 화합물, Cr 화합물, Mn 화합물, Co 화합물, Ni 화합물, Ga 화합물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 6항에 있어서, 가용성 금속 화합물 전구체가 암모늄 철 시트레이트; 철 옥살레이트; 철 아세테이트; 철 타르트레이트; 니트릴로아세트산, 에틸렌디아민 테트라아세트산, 포스포닉산(phosphonic acid), 포스פון 산(phosphone acid), 글리콜산, 락트산, 말산, 타르타르산, α -하이드록시 카복실산, 사이데로포레스(siderophores) 디하이드록시페닐알라닌(DOPA), ω -N-하이드록시 아미노산, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 킬레이트체를 갖는 철 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 카복실산 작용기를 함유한 철 화합물 전구체인 방법.

청구항 13

제 6항 또는 제 7항에 있어서, 콜로이드성 입자를 포함하는 용액이 0.01 내지 30 중량%의 콜로이드성 입자를 함유하며, 콜로이드성 입자에 대한 가용성 금속 화합물 전구체의 중량% 비율이 0.001 내지 3의 범위인 방법.

청구항 14

제 6항에 있어서, 가용성 금속 화합물 전구체가 암모늄 철 시트레이트이며, 콜로이드성 입자가 콜로이드성 실리카 입자이며, 유기 연결제가 (3-아미노프로필)트리에톡시실란(APTES)이며, 금속 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 입자가, 철 화합물이 화학적으로 고정된 실리카 입자인 방법.

청구항 15

제 6항에 있어서, 혼합이 16°C 내지 100°C 범위의 온도 하에서 수행되는 방법.

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

삭제

청구항 26

삭제

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2015년 3월 23일에 출원된 미국가출원번호 제62/136706호의 잇점을 청구한다. 본 출원의 내용은 본 원에 참고로 포함된다.

배경 기술

[0002] 본 발명은 일반적으로 금속 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 입자, 이의 제조방법 및 용도에 관한 것이다.

[0003] 금속 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 입자는 보다 상세하게, 화학 결합을 통해 표면에 균일하게 고정된 금속 화합물을 갖는 콜로이드성 입자이다. 금속 화합물은 분자 형태로 존재한다. 금속 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 입자는 예를 들어, 소정 범위의 상이한 공정들에 대해 반응 속도를 증가시키기 위한 촉매로서 작용하기 위해 산업에서 널리 사용될 수 있고다. 예를 들어, 이러한 것은 반도체 웨이퍼의 화학적-기계적 평탄화(chemical-mechanical planarization; CMP)에서 고체 촉매로서 사용될 수 있다.

[0004] 반도체 웨이퍼와 같은 집적 회로의 제작에서 사용되는 다수의 물질들이 존재한다. 이러한 물질은 일반적으로 3 가지 카테고리에 속한다 - 유전 물질, 접착 및/또는 배리어 층, 및 전도층. 산업에서 다양한 기판, 예를 들어, 유전체 물질, 예를 들어, TEOS, 플라즈마-강화 TEOS(PETEOS), 및 저-k 유전체 물질; 배리어/접착 층, 예를 들어, tan 구리, 탄탈, 티탄, 탄탈 니트라이드, 및 티탄 니트라이드; 및 전도층, 예를 들어, 알루미늄, 텅스텐 및 귀금속의 사용이 알려져 있다.

[0005] 집적 회로는 널리 알려진 멀티레벨 상호연결부(multilevel interconnection)의 사용을 통해 상호연결된다. 상호연결 구조는 대개 제1 금속화 층, 상호연결 층, 제2 금속화 층, 및 통상적으로 제3 및 후속 금속화 레벨을 갖는다. 레벨간 유전체 물질, 예를 들어, 실리콘 디옥사이드 및 때때로 저-k 물질이 실리콘 기판 또는 웰(well)에서 상이한 금속화 레벨을 절연시키기 위해 사용된다. 상이한 상호연결 레벨들 간의 전기적 연결은 금속화된 비아(via) 및 특히 텅스텐 비아의 사용을 통해 이루어진다. 미국특허 제4,789,648호에는 절연체 필름에 다수의 금속화된 층 및 금속화된 비아를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 유사한 방식으로, 금속 콘택트(metal contact)는 웰에 형성된 디바이스들 및 상호연결 레벨들 간의 전기적 연결을 형성시키기 위해 사용된다. 금속 비아 및 콘택트는 일반적으로 텅스텐으로 채워지고, 일반적으로 유전체 물질에 금속층, 예를 들어 텅스텐 물질 층을 접착시키기 위한 접착층, 예를 들어, 티탄 니트라이드(TiN) 및/또는 티탄을 사용한다.

[0006] W(텅스텐)은 화학적 증기 증착(Chemical Vapor Deposition; CVD)에 의해 비아를 채우는데 있어서의 이의 우수성

으로 인하여 IC 제작에서 충간 금속 라인들을 연결시키기 위한 콘택트, 비아 및 홀의 형성을 위해 널리 사용되는 물질이다.

[0007] 통상적인 공정에서, 비아 홀은 상호연결 라인에 또는 반도체 기판에 레벨간 유전체(interlevel dielectric; ILD)를 통해 에칭된다. 다음으로, 얇은 접착층, 예를 들어, 티탄 니트라이드 및/또는 티탄은 일반적으로 ILD 위에 형성되고, 에칭된 비아 홀로 지향된다. 이후에, 텡스텐 필름은 접착층 위에 그리고 비아에 블랭킷 층착된다. 이러한 층착은 비아 홀이 텡스텐으로 채워질 때까지 계속된다. 마지막으로, 과량의 텡스텐은 콘택트 및 비아를 형성시키기 위해 화학적 기계적 폴리싱(CMP)에 의해 제거된다.

[0008] 통상적인 CMP 공정에서, 기판(예를 들어, 웨이퍼)은 압반(platen)에 부착된 회전하는 폴리싱 패드와 접촉하게 배치된다. CMP 슬러리, 통상적으로 연마재 및 화학적 반응성 혼합물을 기판의 CMP 가공 동안 패드에 공급된다. CMP 공정 동안에, 패드(압반에 고정됨) 및 기판은, 웨이퍼 캐리어 시스템 또는 폴리싱 헤드가 기판에 대해 압력(하향력)을 가하는 동안 회전된다. 슬러리는 기판에 대해 평행한 패드의 회전 운동의 효과로 인해 평탄화되는 기판 필름을 화학적으로 그리고 기계적으로 상호작용시킴으로써 평탄화(폴리싱) 공정을 달성한다. 폴리싱은 기판 상의 요망되는 필름이 기판을 효과적으로 평탄화시킬 일반적인 대상으로 제거될 때까지 이러한 방식으로 계속된다. 통상적으로, 금속 CMP 슬러리는 산화, 수성 매질에 혼탁된, 연마재 물질, 예를 들어 실리카 또는 알루미나를 함유한다.

[0009] 유전체 베이스(dielectric base)의 제거율에 대한 금속(예를 들어, 텡스텐)의 제거율의 비율은 금속 및 유전체 물질을 포함하는 기판의 CMP 가공 동안 유전체의 제거에 대한 금속의 제거를 위한 "선택성"을 칭한다.

[0010] 유전체에 대한 금속 제거를 위한 높은 선택성을 갖는 CMP 슬러리가 사용될 때, 금속층들은 용이하게 과-폴리싱되어, 금속화된 구역에 오목한 곳(depression) 또는 "디싱(dishing)" 효과를 형성시킨다. 이러한 피쳐 왜곡(feature distortion)은 반도체 제작에서 리소그래피 및 다른 제한으로 인해 허용 가능하지 않다.

[0011] 반도체 제작에 대해 적합하지 않은 다른 피쳐 왜곡은 "침식"으로 불리워진다. 침식은 유전체의 영역과 금속 비아 또는 트렌치의 조밀한 어레이 간의 토포그래피 차이이다. CMP에서, 조밀한 어레이에서의 물질은 유전체의 주변 영역 보다 더욱 빠른 속도로 제거되거나 침식될 수 있다. 이는 유전체 및 조밀한 금속(예를 들어, 구리 또는 텡스텐) 어레이의 영역 간의 토포그래피 차이를 야기시킨다.

[0012] 산업 표준이 보다 작은 디바이스 피쳐(device feature)에 대한 경향을 갖기 때문에, IC 칩의 나노구조의 우수한 평탄화를 산출하는 텡스텐 CMP 슬러리에 대한 개발 필요성이 계속 존재한다. 상세하게, 28 nm 기술 노드(technology node)를 위해 그리고 그 이상의 적용을 위해, 슬러리 생성물은 금속과 유전체 간의 조정 가능한 제거율 및 조정 가능한 선택성을 나타내고, 충분한 제거율을 유지하면서 침식 및 디싱을 감소시켜야 한다.

[0013] 슬러리 화학은 CMP 공정에 의해 W 물질을 제거하는데 주요한 역할을 한다. W 슬러리는 요건들을 충족시키기 위한 적절한 화학물질을 갖는 적합한 연마재로 이루어져야 한다. 대개, 산화제는 W 슬러리에 첨가되는데, 왜냐하면, 이러한 것이 표면 상에 W 물질 보다 연질인 수동적 텡스텐 옥사이드 층을 형성시킴으로써 제거율을 증가시키는데 중요한 역할을 하며 이러한 표면이 연마재 입자에 의해 기계적으로 폴리싱되기 때문이다.

[0014] 콜로이드성 실리카는 CMP 공정을 위한 폴리싱 슬러리로서 중요한 역할을 한다. 상이한 물질 및 적용을 위한 CMP 공정에 대해 적합하도록 이러한 슬러리를 개질시키기 위한 여러 시도들이 진행되었다.

[0015] 최근의 연구에서는 CMP 공정 동안 폴리싱될 금속과 산화제 간의 화학적 반응을 향상시키기 위해 연마재에 촉매를 코팅하는 것이 수행되었다.

[0016] US 4,478,742호에는 철 염이 철 아세테이트로 전환되고 실리카 콜 코팅되는 조건 하에서 아세트산 염 형태의 강염기 음이온 교환 수지와 접촉하게 이온 유리 콜로이드성 실리카 및 무기 철 염의 혼합물을 진행시켜, 철 아세테이트 코팅된 실리카 콜을 형성시키는 단계를 포함하는, 철 아세테이트 코팅된 실리카 콜을 제조하는 방법이 기재되어 있다.

[0017] US 7,014,669호, US 7,029,508호 및 US 7,427,305호에는 촉매에 의해 적어도 일부 코팅된 표면을 갖는 적어도 하나의 연마재 입자를 포함하는 화학적 기계적 폴리싱을 위한 조성물이 교시되어 있다. 촉매는 4(b)족, 5(b)족, 또는 6(b)족의 금속 이외의 금속을 포함한다. 조성물은 적어도 하나의 산화제를 추가로 포함한다. 조성물은 촉매 표면에서 연마재 입자의 표면 상에 코팅된 촉매와 산화제 간의 상호작용에 의해 효과적인 것으로 사료된다. 이러한 발명은 또한, 기판 표면 상에서 피쳐(feature) 또는 층, 예를 들어, 금속 필름의 폴리싱에서 조성물을 사용하는 방법을 제공한다. 이러한 발명은 추가적으로, 이러한 방법으로 형성된 기판을 제공한다.

- [0018] 문헌[강용재 등(Young-Jae Kang et al) (J. Colloid & Inter. Sci. 2010, 349, 402-407)]에는 상업적으로 입수 가능한 Fe 이온을 함유한 흡드 실리카 슬러리이 갖는, 결합을 형성시키는 원인이 되는 안정성 문제를 극복하기 위해 콜로이드성 실리카 상에 Fe(금속)를 침전시키는 신규한 방법이 기재되어 있다. 보다 상세하게, 강용재 등은 문헌에서는 이온 교환 공정에 의한 Fe 침전과 함께 및 이의 없이, 원료 물질로서 소듐 실리케이트(Na_2SiO_3)를 사용하여 콜로이드성 실리카 입자를 합성하였다.
- [0019] 문헌[J. Colloid & Inter. Sci. 2005, 282, 11-19]에서는 철 옥사이드-코팅된 실리카의 합성 및 특징분석이 연구되었다. 침침석(goethite)-코팅된 실리카를 형성시키기 위한 최적의 조건을 결정하기 위해 3-레벨 분별 요인 연구(three-level fractional factorial study)가 사용되었다. 달성된 코팅의 양은 0.59 내지 21.36 mg Fe g⁻¹ 고체이었다. 흡착 또는 침전 중 어느 하나를 이용한 코팅에서의 가장 유의미한 인자는 실리카의 입자 크기이며, 여기서, 실리카 크기가 1.5 mm에서 0.2 mm로 감소됨에 따라, Fe는 평균 0.85에서 9.6 mg Fe g⁻¹ 고체로 증가하였다. 코팅 온도, 초기 철 농도, 및 접촉 시간을 포함하는 평가된 다른 인자들은 덜 중요하였다. 철 옥사이드 코팅은 거친 오목한 구역에서 균일하지 않은 집중된 것으로 관찰되었다. FTIR에서는 밴드 이동(band shift) 뿐만 아니라 Fe-O 및 Si-O 결합의 화학적 환경의 변화를 나타내는 새로운 밴드를 나타내었다. 마땅 연구와 함께 이러한 결과는, 옥사이드 코팅과 실리카 표면 간의 상호작용이 잠재적으로 화학적 힘과 관련이 있음을 시사한다. 나노 크기의 철 옥사이드 코팅이 표면적을 증가시키고, 작은 기공을 도입하고, 실리카의 표면 전하 분포를 변화시키기 때문에, 코팅된 시스템은 코팅되지 않은 실리카와 비교하여 Ni에 대해 보다 큰 친화력을 나타낸다.
- [0020] US 2013/0068995호에는 그 위에 금속 이온이 흡수된 실리카가 기재되어 있으며, 이의 제조 방법이 제공되어 있다. 그 위에 금속 이온이 흡수된 실리카는 그 위에 금속 이온이 흡수되고 퍼설페이트 염으로 개질된 실리카이다. 이러한 방법은 하기 단계를 포함한다. 용액이 제공되며, 용액은 실리카 및 그 안의 퍼설페이트 염을 포함한다. 용액은 퍼설페이트 염으로 개질된 실리카를 얻기 위해 가열되어 실리카를 퍼설페이트 염과 반응시킨다. 금속 이온 소스가 용액에 첨가되며, 금속 이온 소스는 금속 이온을 해리시키며, 퍼설페이트 염으로 개질된 실리카는 금속 이온을 흡수하여 그 위에 금속 이온이 흡수된 실리카를 수득한다.
- [0021] 특히, 반도체 산업이 더욱더 작은 피쳐 크기로 계속 이동한다는 사실을 고려하여, 낮은 디싱 및 플러그 리세스(plug recess) 효과를 제공하는 텅스텐 CMP 공정(들) 및 슬러리(들)가 크게 요구되고 있다.
- 발명의 내용**
- [0022] 본 발명은 화학 결합을 통해 콜로이드성 입자의 표면에 균일하게 고정된 금속 화합물을 갖는 콜로이드성 입자인, 금속 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 입자를 기술한다. 금속 화합물은 분자 형태로 존재한다. 입자와 금속 화합물 간의 화학 결합은 공유 결합, 이온 결합, 수소 결합일 수 있거나, 반 데스 밸스 힘을 통한 것일 수 있다. 더욱 바람직하게, 결합은 사실상 공유 결합이다. 입자에 결합된 이러한 금속 화합물은 또한, 활성제로서 언급될 수 있다. 금속 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 입자는 CMP 공정에서 신규한 고체 촉매로서 사용될 수 있다. 모든 금속 화합물은 CMP 공정에서 촉매 작용 반응을 위해 이용 가능핚데, 왜냐하면 금속 화합물이 분자 형태로 존재하기 때문이다.
- [0023] 일 양태에서, 본 발명은
- [0024] 콜로이드성 입자;
- [0025] 화학 결합을 통해 콜로이드성 입자의 표면 상에 균일하게 고정된 금속 화합물을 포함하며,
- [0026] 금속 화합물이 분자 형태로 존재하는, 금속 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 입자를 제공한다.
- [0027] 다른 양태에서, 본 발명은
- [0028] 콜로이드성 입자를 포함하는 용액을 제공하는 단계;
- [0029] 가용성 금속 화합물 전구체를 제공하는 단계;
- [0030] 아민, 카복실산, 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택된 작용기를 함유한 유기 연결제를 제공하는 단계;
- [0031] 콜로이드성 입자를 포함한 용액, 유기 연결제, 및 가용성 금속 화합물 전구체를 혼합하는 단계; 및

- [0032] 금속 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 입자를 형성시키는 단계를 포함하며,
- [0033] 유기 연결제가 콜로이드성 입자 표면을 개질시키고, 금속 화합물이 고정된 콜로이드성 입자를 형성시키기 위해 화학 결합을 통해 콜로이드성 입자 표면 상에 균일하게 금속 화합물을 고정시키며;
- [0034] 금속 화합물이 분자 형태로 존재하는, 금속 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 입자를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0035] 또 다른 양태에서, 본 발명은
- [0036] 0.01 내지 1.00 중량%의, 금속 화합물이 화학 결합을 통해 콜로이드성 입자의 표면 상에 균일하게 고정되고 분자 형태로 존재하는, 금속 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 입자;
- [0037] 0 내지 10 중량%의 연마재;
- [0038] 0.05 내지 10 중량%의 산화제; 및
- [0039] 액체 담체를 포함하는 폴리싱 조성물로서,
- [0040] 조성물의 pH가 약 2.0 내지 약 12인 폴리싱 조성물을 제공한다.
- [0041] 또 다른 양태에서, 본 발명은
- [0042] a) 반도체 기판을 제공하는 단계;
- [0043] b) 폴리싱 패드를 제공하는 단계;
- [0044] c) 1) 0.01 내지 1.00 중량%의, 금속 화합물이 화학 결합을 통해 콜로이드성 입자의 표면 상에 균일하게 고정되고 분자 형태로 존재하는, 금속 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 입자,
- 2) 0 내지 10 중량%의 연마재;
- 3) 0.05 내지 10 중량%의 산화제; 및
- 4) 액체 담체를 포함하는 폴리싱 조성물을 제공하는 단계로서, 조성물의 pH가 약 2.0 내지 약 12인 단계;
- [0045] d) 금속을 함유한 적어도 하나의 표면을 폴리싱 패드 및 폴리싱 조성물과 접촉시키는 단계; 및
- [0046] e) 금속을 함유한 적어도 하나의 표면을 폴리싱하는 단계를 포함하는, 금속을 함유한 적어도 하나의 표면을 갖는 반도체 기판을 화학적 기계적 폴리싱하는 방법으로서,
- [0047] 금속이 텅스텐(W), 구리(Cu), 코발트(Co), 루테늄(Ru), 탄탈(Ta), 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;
- [0048] 금속을 함유한 적어도 하나의 표면의 적어도 일부가 폴리싱 패드 및 폴리싱 조성물 둘 모두와 접촉시키는, 방법을 제공한다.
- [0049] 또 다른 양태에서, 본 발명은
- [0050] 폴리싱 패드; 및
- [0051] a) 0.01 내지 1.00 중량%의, 금속 화합물이 화학 결합을 통해 콜로이드성 입자의 표면 상에 균일하게 고정되고 분자 형태로 존재하는, 금속 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 입자;
- [0052] b) 0 내지 10 중량%의 연마재;
- [0053] c) 0.05 내지 10 중량%의 산화제; 및
- [0054] d) 액체 담체를 포함하는, 금속을 함유한 적어도 하나의 표면을 포함하는 반도체 기판의 화학적 기계적 평탄화를 위한 시스템으로서,
- [0055] 조성물의 pH가 약 2.0 내지 약 12이며;
- [0056] 시스템의 사용 시에, 금속을 함유한 적어도 하나의 표면이 폴리싱 패드 및 폴리싱 조성물과 접촉하는 시스템을 제공한다.
- [0057] 콜로이드성 입자는 실리카 입자, 격자 도핑된 실리카 입자, 게르마니아 입자, 알루미나 입자, 격자 도핑된 알루

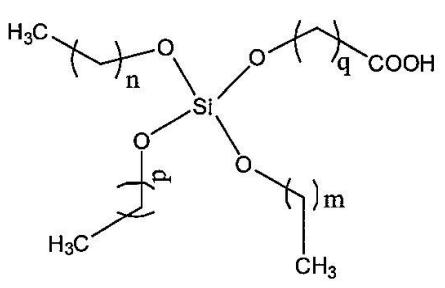
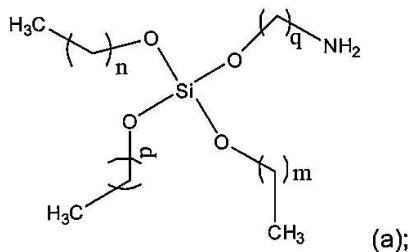
미나 입자, 티타니아 입자, 지르코늄 옥사이드 입자, 세리아 입자, 유기 폴리머 입자, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지 않으며, 콜로이드성 입자의 크기는 5 내지 1,000 nm, 바람직하게 10 내지 500 nm, 더욱 바람직하게 15 내지 250 nm의 범위이다.

[0061] 금속 화합물은 1(b)족 또는 8족의 금속의 화합물을 포함할 수 있다. 금속 화합물은 Fe, Ru, Rh, Ir, Pt, Ag, Au, Cu, 및 Pd의 화합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 일반적으로, 바람직한 활성제는 철, 구리, 세륨, 니켈, 망간, 및/또는 코발트이다. 이러한 것은 임의의 조합으로 사용될 수 있다. 더욱 바람직한 활성제는 철 또는 세륨 염이다.

[0062] 가용성 금속 화합물 전구체는 카복실 작용기를 함유한 금속 화합물 전구체, 1-아미노- ω -(하이드록시아미노)알칸 칼레이트제, 또는 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0063] 카복실 작용기를 함유한 가용성 금속 화합물 전구체는 암모늄 철 시트레이트, 철 옥살레이트, 철 아세테이트, 철 타르트레이트, 및 니트릴로 아세트산, 에틸렌디아민 테트라아세트산, 포스폰산, 포스폰 산, 글리콜산, 락트산, 말산, 타르타르산, 또는 다른 α -하이드록시 카복실산-기반 제제 또는 사이드로포어 디하이드록시페닐알라닌(DOPA)으로 이루어진 군으로부터 선택된 다양한 칼레이트제를 갖는 철 착물; ω -N-하이드록시 아미노산, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0064] 유기 연결제는 하기 화학식 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 일반 분자 구조를 갖는 제제를 포함하지만 이로 제한되지 않는다:



[0065]

상기 식에서, n, m, p, q는 실리콘 원자에 연결된 산소 원자와 메틸 기 사이의 $(-\text{CH}_2-)$ 기의 수를 지칭하는 것으로서, 1 내지 12의 범위이다.

[0068] 유기 연결제의 특정 예는 (3-아미노프로필)트리에톡시실란(APTES), 옥타데실 디메틸 에톡시실란, (3-아미노프로필)-디에톡시-메틸실란, (3-아미노프로필)-디메틸-에톡시실란, (3-아미노프로필)-트리메톡시실란, 에틸(디메틸)에톡시실란, 3-(카보에톡시)프로필 디메틸 에톡시실란, 글리시독시프로필트리알콕시실란, 이소시아네이토프로필트리알콕시실란, 우레이도프로필트리알콕시실란, 머캅토프로필트리알콕시실란, 시아노에틸트리알콕시실란, 4,5-디하이드로-1-(3-트리알콕시실릴프로필)이미다졸, 3-(트리알콕시실릴)-메틸 에스테르 프로펜산, 트리알콕시[3-(옥시라닐알콕시)프로필]-실란, 2-메틸, 3-트리알콕시실릴프로필 에스테르 2-프로펜산, [3-(트리알콕시실릴)프로필]우레아, N-[(3-트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민 트리아세트산, 트리메톡시실릴프로필디에틸렌트리아민 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0069] 연마재 입자는 실리카, 알루미나, 티타니아, 세리아, 지르코니아, 다이오몬드 입자, 실리콘 니트라이드 입자, 모노-모달, 바이-모달, 멀티-모달 콜로이드성 입자, 유기 폴리머-기반 연마재, 표면-코팅되거나 개질된 입자, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 연마재 입자의 크기는 동적 광 산란, 전자 현미경, 디스크 원심분리 기술과 같은 임의의 적합한 기술에 의해 측정하는 경우에, 바람직하게 0.001 내지 1000 μm , 또는 바람직하게 0.01 내지 10 μm , 또는 가장 바람직하게 0.03 내지 0.1 μm 이다.

- [0070] 산화제는 과산화수소 및 다른 퍼-옥시 화합물, 과요오드산, 칼륨 요오데이트, 칼륨 페망가네이트, 암모늄 페설 페이트, 암모늄 몰리브테이트, 페릭 니트레이트, 질산, 칼륨 니트레이트, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0071] 다른 중요한 구체예에서, 활성제는 자유 라디칼을 형성시키는 화합물과 반응할 수 있다. 활성제는, 자유 라디칼을 형성시키는 화합물을 함유한 유체가 기관과 접촉하기 직전에 활성제와 접촉하도록 매트릭스에 유지될 수 있다.
- [0072] 바람직하게, 활성제는 화학 방사선 없이 효과적으로 기능할 수 있다. 특정 구체예에서, 화학 방사선은 반응 속도를 향상시키기 위해 사용될 수 있다.
- [0073] 임의적으로, 폴리싱 조성물은 하기 중 하나 이상을 추가로 포함한다:
- [0074] 부식 억제제;
- [0075] pH 조절제;
- [0076] 계면활성제; 및
- [0077] 살생물제.

도면의 간단한 설명

- [0078] 본 설명의 물질 부분을 형성하는 첨부된 도면은 하기와 같다:
- 도 1은 표면 상에 화학적으로 고정된 철 화합물을 갖는 제조된 실리카 입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 도시한 것이다.
- 도 2는 표면 상에 화학적으로 고정된 철 화합물을 갖는 제조된 실리카 입자의 에너지 분산형 스펙트럼(EDS)을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0079] 금속 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 입자; 콜로이드성 입자 표면 상에 금속 화합물을 화학적으로 고정시키는 용이하고 빠른 방법; 금속 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 입자를 사용한 CMP 슬러리는 본 발명에 기술된다.
- [0080] 금속 화합물은 유기 연결제를 통해 콜로이드성 입자의 표면에 화학적으로 연결된다. 금속 화합물은 본 방법 이후에 분자 형태로 존재한다. 본원의 본 발명의 방법은 콜로이드성 입자의 표면 상에 금속 화합물의 균일한 고정을 형성시킨다.
- [0081] 금속 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 입자가 CMP 슬러리에서 사용될 때, 모든 금속 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 입자는 CMP 공정에서 촉매 작용 반응을 위해 이용 가능할 것이다.
- [0082] 콜로이드성 입자는 실리카 입자, 격자 도핑된 실리카 입자, 게르마니아 입자, 알루미나 입자, 격자 도핑된 알루미나 입자, 티타니아 입자, 지르코늄 옥사이드 입자, 세리아 입자, 유기 폴리머 입자, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0083] 유기 폴리머 입자는 아크릴산, 올리고머 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 및 비닐 아세트산과 같은 모노머로부터 유도된 것과 같은 카복실산 폴리머를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 이러한 폴리머의 분자량은 20,000 내지 10,000,000일 수 있다.
- [0084] 콜로이드성 입자는 다양한 크기를 가질 수 있다. 콜로이드성 입자의 크기는 CMP 적용을 위해 5 내지 1,000 nm, 바람직하게 10 내지 500 nm, 가장 바람직하게 15 내지 250 nm의 범위이다. 콜로이드성 입자는 다양한 부류의 형상, 예를 들어, 구형, 코쿤(cocoon), 큐빅, 직사각형, 집합체(aggregate), 등을 가질 수 있다.
- [0085] 콜로이드성 입자 용액은 0.01 내지 30 중량%의 콜로이드성 입자를 함유한다. 나머지는 용매, 예를 들어, 중류수, 및 탈이온(DI)수이다.
- [0086] 금속 화합물은 구리, 망간, 코발트, 및 세륨과 같은 전이금속, 뿐만 아니라, 다른 전통적인 철 및 구리의 화합물을 포함할 수 있다. 하나의 중요한 구체예에서, 금속-함유 화합물은 원소주기율표의 4(b)족, 5(b)족 또는

6(b)족의 금속과는 다른 금속을 갖는다. 일 구체예에서, 1(b)족 또는 8족의 금속의 화합물은 바람직한 금속-함유 화합물이다.

[0087] 금속 화합물은 Fe, Ru, Rh, Ir, Pt, Ag, Au, Cu, 및 Pd의 화합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 일반적으로, 바람직한 활성제는 철, 구리, 세륨, 니켈, 망간, 및/또는 코발트이다. 이러한 것은 임의의 조합으로 사용될 수 있다. 더욱 바람직한 활성제는 철 또는 세륨 염이다.

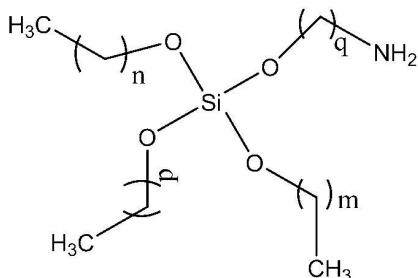
[0088] 금속 화합물 전구체는 수용성이다. 수용성 금속 화합물 전구체는 카복실 작용기를 함유한 가용성 금속 화합물 전구체, 1-아미노- ω -(하이드록시아미노)알кан 퀄레이트제, 또는 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0089] 카복실 작용기를 함유한 가용성 금속 화합물 전구체는 암모늄 철 시트레이트, 철 옥살레이트, 철 아세테이트, 철 타르트레이트, 및 니트릴로 아세트산, 에틸렌디아민 테트라아세트산, 포스폰산, 포스폰 산, 글리콜산, 락트산, 말산, 타르타르산, 또는 다른 α -하이드록시 카복실산-기반 제제, 사이드로포어 디하이드록시페닐알라닌 (DOPA)으로 이루어진 군으로부터 선택된 다양한 퀄레이트제를 갖는 철 착물; ω -N-하이드록시 아미노산, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0090] 유기 연결제는 콜로이드성 입자 표면을 화학적으로 개질시키고, 또한, 고정화된 금속 화합물을 얻기 위해 입자 표면 상에 수용성 금속 화합물의 고정을 추가로 가능하게 하도록 개질된 입자의 표면 상에 적합한 작용기를 유지시킨다. 금속 화합물은 콜로이드성 입자의 표면에 화학적으로 연결된다. 금속 화합물은 공정 후에 분자 형태로 존재한다. 이에 따라, 고정화된 금속 화합물은 콜로이드성 입자의 표면 상에 균질하게 분포된다. 모든 이러한 고정화된 금속 화합물은 고체 상태 촉매로서 작용한다.

[0091] 유기 연결제는 아민 및/또는 카복실산 작용기를 함유한 유기 실란 화합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0092] 아민을 함유한 적합한 유기 실란 화합물들 중 하나는 하기에 도시된 일반 분자 구조를 갖는다:



[0093] 이러한 메틸렌 기 수는 하기의 가능한 조합을 가질 수 있다:

[0094] 1. 모든 수가 동일한, $n=m=p=q$ 인 경우;

[0095] 2. 세 개의 숫자가 동일하지만, 하나의 숫자가 다른 세 개의 숫자와 다른 경우, 예를 들어, $n=m=p \neq q$; $n=m=q \neq p$; $n=p=q \neq m$; and $m=p=q \neq n$ 경우,

[0096] 3. 또는 더욱 임의적으로, 동일한 두 개의 메틸렌 ($-CH_2-$) 유닛이 존재하며, 다른 두 개의 메틸렌 유닛 수는 동일하다.

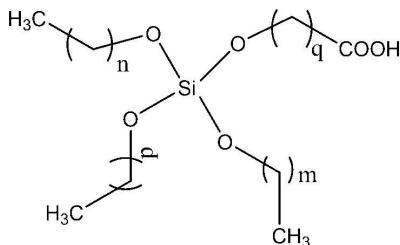
[0097] 4. 또는 더욱 임의적으로, 모두 이러한 네 개의 메틸렌 기 유닛은 모두 서로 상이한 수, 예를 들어 $n \neq m \neq p \neq q$ 를 가질 수 있다.

[0100] 또한, 유기 실란 화합물 상에 더욱 넓은 범위 선택을 가능하게 하는, 화학적 커플링 반응을 통해 콜로이드성 입자 표면 상에 연결될 수 있는 다른 메틸렌 기 연결 유닛 길이 조합이 존재한다.

[0101] 예는 (3-아미노프로필)트리에톡시실란(APTES), 옥타데실 디메틸 에톡시실란, (3-아미노프로필)-디에톡시-메틸실란, (3-아미노프로필)-디메틸-에톡시실란, (3-아미노프로필)-트리메톡시실란, 에틸(디메틸)에톡시실란, 3-(카보

에톡시)프로필 디메틸 에톡시실란을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0102] 카복실산을 함유한 다른 타입의 유기 실란은 하기와 도시된 바와 같은 일반적인 분자 구조를 갖는다:



[0103]

[0104] 이전에 명시된 바와 같이, n, m, p, q 수는 실리콘 원자에 연결된 산소 원자와 메틸 기 사이, 및 산소 원자와 카복실산 기 사이의 메틸렌 기($-\text{CH}_2-$)의 수를 나타낸다. 이러한 n, m, p, q 수는 독립적으로 1 내지 12의 범위이다.

[0105]

이러한 메틸렌 기 수의 조합은 상기 기술되어 있다.

[0106]

예는 글리시독시프로필트리알콕시실란, 이소시아네이토프로필트리알콕시실란, 우레이도프로필트리알콕시실란, 머캅토프로필트리알콕시실란, 시아노에틸트리알콕시실란, 4,5-디하이드로-1-(3-트리알콕시실릴프로필)이미다졸, 3-(트리알콕시실릴)-메틸 에스테르 프로펜산, 트리알콕시[3-(옥시라닐알콕시)프로필]-실란, 2-메틸, 3-트리알콕시실릴프로필 에스테르 2-프로펜산, [3-(트리알콕시실릴)프로필]우레아, N-[(3-트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민 트리아세트산, 트리메톡시실릴프로필디에틸렌트리아민 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0107]

아민 및 카복실산 작용기 들 모두가 화학적 커플링 반응을 통해 콜로이드성 입자 표면 상에 연결될 수 있다. 화학적 개질된 콜로이드성 입자 표면 상의 아민 및 카복실산 작용기는 이후에 균질한 금속착물 염을 직접적으로 고정시키고 이러한 것을 고체 상태 촉매로서 사용될 수 있는 고정화된 금속 화합물로 전환시키기 위해 사용될 수 있다.

[0108]

콜로이드성 입자에 대한 금속 화합물 전구체의 중량% 비율은 0.001 내지 3의 범위이며, 금속 화합물 전구체에 대한 유기 연결제의 몰 비율은 0.001 내지 10이다.

[0109]

일 구체예에서, 다양한 크기의 콜로이드성 실리카 입자 및 철 화합물은 철 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 실리카 입자의 제조를 위해 사용된다. 콜로이드성 입자 표면 상에 금속 화합물 전구체로부터 금속 화합물을 화학적으로 고정시키는 공정은 유기 연결제를 통해 발전된다.

[0110]

예를 들어, 콜로이드성 실리카 입자 표면 상에 암모늄 철 시트레이트(철 화합물 전구체)로부터 철 화합물을 화학적으로 고정시키는 것은 3-아미노프로필)트리에톡시실란 (APTES)(유기 연결제)를 통해 발전된다.

[0111]

이러한 생산 공정에서, APTES는 O(콜로이드성 실리카 입자의 표면 상의 산소)와 Si(APTES에서의 실란)의 커플링 반응을 통해 콜로이드성 실리카 입자에 연결하고, 이에 따라 콜로이드성 실리카 입자를 개질시키며, APTES는 고정화된 철 화합물을 수득하기 위해 콜로이드성 실리카 입자의 표면 상에 수용성 철 화합물을 화학적으로 고정시키는 반응을 추가로 가능하게 하도록 개질된 실리카 입자의 표면 상에 요전히 적합한 아민 작용기를 유지한다.

[0112]

철 화합물은 공정 후에 분자 형태로 유지된다. 이에 따라, 공정은 콜로이드성 실리카 입자의 표면 상에 균일하고 화학적으로 고정된 철 화합물을 수득하게 한다. 모든 철이 CMP 공정에서 촉매 작용 반응을 위해 이용 가능할 것이라는 것이 주지된다.

[0113]

생산 공정에서, 콜로이드성(예를 들어, 실리카) 입자, 유기 연결제(예를 들어, (3-아미노프로필)트리에톡시실란) (APTES) 및 철 화합물(예를 들어, 암모늄 철 시트레이트)은 16°C 내지 100°C 범위의 온도 하에서 함께 혼합될 수 있다.

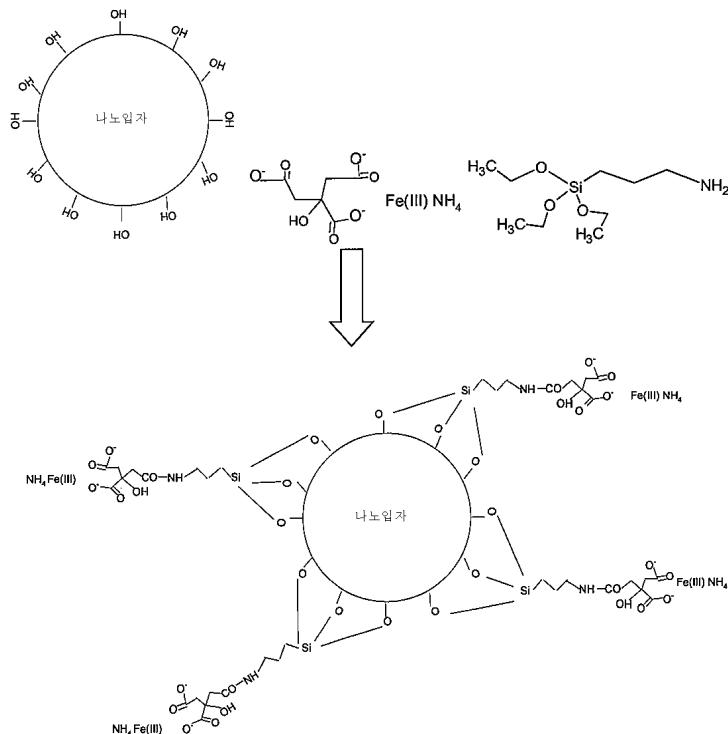
[0114]

혼합 순서는 입의 순서/조합으로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 철 화합물(예를 들어, 암모늄 철 시트레이트)은 먼저 유기 연결제(예를 들어, (3-아미노프로필)트리에톡시실란) (APTES)와 혼합될 수 있다. 그리고 이후에, 콜로이드성(예를 들어, 실리카) 입자가 혼합물에 첨가될 수 있다. 또는, 유기 연결제(예를 들어, (3-아미노프로필)트리에톡시실란) (APTES)은 먼저 콜로이드성(예를 들어, 실리카) 입자와 혼합될 수 있다. 그리고,

이후에, 철 화합물(예를 들어, 암모늄 철 시트레이트)이 혼합물에 첨가될 수 있다.

[0115]

생산 공정의 출발 물질 및 최종 물질의 화학적 구조는 하기에 도시된 반응식 1에서 예시될 수 있다.



[0116]

[0117] 반응식 1. 출발 물질 및 최종 물질의 화학적 구조

[0118] 공정의 생성물 또는 최종 물질은 철 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 실리카 입자이다.

[0119]

일부 구체예에서, 입자 표면에 화학적으로 고정된 금속 화합물은 수상 산화, 펜톤 반응 촉매 작용, 반도체 광촉매작용, 불균일 촉매 초음파분해, 다양한 수소화 공정, 텔질소화 공정, 수소첨가 탈방향족화(hydrodearomatization), 수소첨가 탈황화(hydrodesulfurization) 및 유기 합성 반응을 포함하지만, 이로 제한되지 않는 다양한 적용에서 불균일 촉매로서 사용될 수 있다. 이러한 적용들 중 일부는 문헌[Kari Pirkaanniemi and Mika Sillanpaa (Chemosphere 48 (2002) 1047-1060) 및 Ingmar Bauer and Hans-Joachim Knolker (Chemical Reviews 115 (2015) 3170-3387)]에 기재되어 있다.

[0120]

다른 구체예에서, 고체 촉매로서 금속 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 입자를 사용하여, 텅스텐(W), 구리(Cu), 코발트(Co), 루테늄(Ru), 탄탈(Ta), 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지 않는 금속을 함유한 반도체 기판을 폴리싱하기 위한 CMP 폴리싱 슬러리(또는 조성물)가 제조될 수 있다.

[0121]

콜로이드성 입자(예를 들어, 실리카 입자) 표면에 분자 형태의 금속 화합물(예를 들어, 철 촉매)을 화학적으로 고정시키거나 부착시키는 것은 CMP 슬러리에서 이러한 것을 촉매로 사용하기 위한 가장 효율적인 방식이다. 먼저, 모든 금속 원자(촉매 반응을 위한 활성 사이트)는 용액 중에 대해 용이하게 접근 가능하다. 둘째로, 폴리싱 동안, 화학적 반응은 촉매의 존재 하에 산화제, 금속 기판 사이에 일어난다. 금속 기판에 촉매가 가까울수록, 촉매는 더욱 효율적이다. 예를 들어, 금속이 입자 형태로 존재하는 경우에, 단지 입자의 표면 상의 금속 원자가 촉매 사이트로서 거동할 수 있다. 금속 분자가 콜로이드성 입자의 표면 상에 부착되지 않는 경우에, 금속 활성 사이트들 중 일부 또는 대부분은 반응 동안 금속 기판의 표면으로부터 멀리 떨어지고, 화학적 반응에 기여하지 않는다(형성된 하이드록실 라디칼은 특정 수명을 가지고 금속 기판에 도달하고 금속 기판과 반응하지 않는 한 재결합할 것이다). 이에 따라, 실리카 입자 표면 상에 금속 화합물을 부착시킴으로써, 훨씬 낮은 농도의 금속이 슬러리에 첨가될 수 있으며, 여전히 높은 금속 RR을 달성하며, 이는 폴리싱 후에 보다 낮은 금속 오염으로 잠재적으로 이해될 것이다.

[0122]

콜로이드성 입자 표면 상에 금속 화합물을 고정시키는 것은 또한, 가용성 금속 화합물을 사용할 때 일반적인 문제, 즉 pH 범위에 따른 안정성을 제거한다. 금속 화합물은 일반적으로, pH에 대해 민감하고, 특정 pH 범위를 벗어나는 경우에 안정성을 떨어뜨릴 것이다. 입자 표면 상에 가용성 금속 화합물을 고정시키는 것은 이러한 문

제점을 화학적으로 극복하고, 훨씬 넓은 pH 범위에서 양호한 안정성을 제공한다.

- [0123] 본 발명에서 CMP 폴리싱 슬러리 또는 조성물은 콜로이드성 입자 상에 화학적으로 고정된 금속 화합물, 나노 크기의 연마재, 산화제, 부식 억제제를 포함하고, 잔부는 실질적으로 액체 담체이다.
- [0124] 본 발명에 기술된 콜로이드성 입자 상에 화학적으로 고정된 금속 화합물은 CMP 공정에서 고체 상태 형태의 촉매로서 사용될 수 있다.
- [0125] CMP 슬러리는 콜로이드성 입자 상에 화학적으로 고정된 금속 화합물을 0.01 중량% 내지 10 중량%의 범위, 바람직하게 0.1 중량% 내지 0.5 중량% 범위로 함유한다.
- [0126] CMP 폴리싱 슬러리를 위해 사용되는 나노 크기의 연마재 입자는 실리카, 알루미나, 티타니아, 세리아, 지르코니아, 나노 크기의 다이아몬드 입자, 나노 크기의 실리콘 니트라이드 입자, 모노-모달, 바이-모달, 멀티-모달 콜로이드성 연마재 입자, 유기 폴리머-기반 연질 연마재, 표면-코팅되거나 개질된 연마재, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 실리카는 좁은 또는 넓은 입자 크기 분포, 다양한 크기 및 다양한 형상을 갖는 콜로이드성 실리카일 수 있으며, 연마재의 다양한 형상은 구형 형상, 코쿤 형상(cocoon shape), 접합체 형상 및 다른 형상을 포함하며, 콜로이드성 실리카 입자는 콜로이드성 실리카의 격자 내에 다른 금속 옥사이드에 의해 도핑되며, 예를 들어, 알루미나 도핑된 실리카 입자이다. 알루미나는 콜로이드성 알루미늄 옥사이드일 수 있으며, 이는 알파-, 베타-, 및 감마-타입의 알루미늄 옥사이드를 포함한다. 티타니아는 콜로이드성 및 광활성 티탄 디옥사이드일 수 있다. 세리아는 세륨 옥사이드, 또는 콜로이드성 세륨 옥사이드일 수 있다. 지르코니아는 지르코늄 옥사이드일 수 있다.
- [0127] CMP 폴리싱 슬러리는 0.01 중량% 내지 30 중량%의 연마재; 바람직하게, 0.5 중량% 내지 5 중량%의 연마재를 함유한다.
- [0128] 기술된 텅스텐 CMP 슬러리를 위해 사용되는 산화제는 과산화수소 및 다른 퍼-옥시 화합물, 과요오드산, 칼륨 요오데이트, 칼륨 퍼망가네이트, 암모늄 페설레이트, 암모늄 몰리브레이트, 페릭 니트레이트, 질산, 칼륨 니트레이트, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 바람직한 산화제는 과산화수소이다.
- [0129] 본 발명의 CMP 슬러리는 0.1 중량% 내지 10 중량%의 산화제, 바람직하게 1 중량% 내지 4 중량%의 산화제, 및 가장 바람직하게 2 중량% 내지 3 중량%의 산화제를 함유한다.
- [0130] 부식 억제제는 칼륨 시아네이트, 폴리에틸렌이민, 및 다른 유기 폴리머 또는 올리고머 1차 및 2차 아민을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0131] CMP 슬러리는 0.0001 중량% 내지 2 중량%의 범위, 바람직하게 0.0001 중량% 내지 0.25 중량%의 범위, 더욱 바람직하게 0.0003 중량% 내지 0.01 중량%의 범위의 부식 억제제를 함유한다.
- [0132] 액체 성분의 주요 부분을 제공하는 액체 담체는 물, 또는 물과 혼화 가능한 다른 액체와 물의 혼합물일 수 있다. 유리하게, 용매는, 물, 예를 들어, DI수이다.
- [0133] 화학적 기계적 폴리싱(CMP) 슬러리는 하기 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다:
- [0134] 부식 억제제
- [0135] pH 조절제;
- [0136] 계면활성제 ; 및
- [0137] 살생물제.
- [0138] 부식 억제제는 칼륨 시아네이트, 폴리에틸렌이민, 다른 유기 폴리머 또는 올리고머 1차 및 2차 아민, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0139] 본 발명의 CMP 슬러리는 0.0001 중량% 내지 2 중량%; 바람직하게 0.0001 중량% 내지 0.25중량%의 부식 억제제를 함유한다.
- [0140] CMP 슬러리를 위해 사용되는 pH 조절제는 산, 예를 들어, 질산, 무기산 또는 유기산, 및 이들의 조합; 염기, 예를 들어, 소듐 하이드록사이드, 칼륨 하이드록사이드, 암모늄 하이드록사이드, 무기 염기 또는 유기 염기를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 바람직한 pH 조절제는 질산 및 칼륨 하이드록사이드이다.
- [0141] 본 발명의 CMP 슬러리는 0.01 중량% 내지 0.5 중량%의 pH 조절제; 바람직하게 0.05 중량% 내지 0.15 중량%의 pH

조절제를 함유한다.

[0142] 기술된 텅스텐 CMP 슬러리를 위해 사용되는 계면활성제는 하기를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0143] (a) 비이온성 표면 습윤제

[0144] 이러한 제제는 통상적으로, 동일한 분자에 다양한 소수성 및 친수성 모이어티를 갖는 산소- 또는 질소-함유 화합물이며, 분자량은 수백 내지 1 백만의 범위이다. 이러한 물질의 점도는 또한 매우 넓은 분포를 지닌다.

[0145] (b) 음이온성 표면 습윤제

[0146] 이러한 화합물은 분자 프레임의 주요 부분 상에 음의 전체 전하를 지니며, 이러한 화합물은 적합한 소수성 테일을 갖는 하기 염, 예를 들어 알킬 카복실레이트, 알킬 설페이트, 알킬 포스페이트, 알킬 비카복실레이트, 알킬 비설페이트, 알킬 비포스페이트, 예를 들어, 알콕시 카복실레이트, 알콕시 설페이트, 알콕시 포스페이트, 알콕시 비카복실레이트, 알콕시 비설페이트, 알콕시 비포스페이트, 예를 들어, 치환된 아릴 카복실레이트, 치환된 아릴 설페이트, 치환된 아릴 포스페이트, 치환된 아릴 비카복실레이트, 치환된 아릴 비설페이트, 치환된 아릴 비포스페이트, 등을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 이러한 타입의 표면 습윤제에 대한 반대 이온은 하기 이온, 예를 들어, 칼륨, 암모늄, 및 다른 양성 이온을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 이러한 음이온성 표면 습윤제의 분자량은 수백 내지 수십만의 범위이다.

[0147] (c) 양이온성 표면 습윤제

[0148] 이러한 양이온성 표면 습윤제는 분자 프레임의 주요 프레임 부분 상에 양전하를 지닌다. 양이온성 계면활성제는 벤즈알코늄 클로라이드, 벤즈에토늄 클로라이드, 브로니독스, 세트리모늄 브로마이드, 세트리모늄 클로라이드, 디스테아릴디메틸암모늄 클로라이드, 라우릴 메틸 글루세트-10 하이드록시프로필 디암모늄 클로라이드, 올라플루르, 테트라알킬 암모늄 클로라이드, 테트라알킬암모늄 하이드록사이드, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0149] (d) 양쪽성 표면 습윤제

[0150] 이러한 화합물은 상대적 반대 이온과 함께, 주요 분자 사슬 상에 양전하 및 음전하 둘 모두를 지닌다. 이러한 이극성 표면 습윤제의 예는 아미노-카복실산, 아미노-인산 및 아미노-셀론산의 염을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0151] 텅스텐 CMP 슬러리에서 사용되는 계면활성제는 0.0001% 내지 0.50%의 범위; 바람직하게 0.0005% 내지 0.10%의 범위이다.

[0152] 기술된 텅스텐 CMP 슬러리에 대해 사용되는 살생물제는 상업적으로 입수 가능한 살생물제 제품, 예를 들어, Kathon, Kathon II, 등을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0153] 텅스텐 CMP 슬러리에서 사용되는 살생물제는 0.0001% 내지 0.1%의 범위; 바람직하게 0.0005% 내지 0.010%의 범위이다.

[0154] CMP 슬러리에 대하여, 제거율(RR)($\text{\AA}/\text{분}$) 및 웨이퍼 내 비-균일성%(WIWNU%)은 슬러리의 성능을 측정하기 위해 사용된다. 증가된 RR 및 감소된 WIWNU%는 슬러리의 보다 양호한 성능의 징후이다.

[0155] 제거율(RR)은 통상적으로, 보다 많은 수의 포인트에 대해 계산하는 경우에, 제공된 시간에 제거된 물질의 평균 양이다:

$$RR = \frac{\sum (\text{폴리시전 두께} - \text{폴리시후 두께})/\text{포인트의 수}}{\text{폴리싱 시간}}$$

[0156] [0157] 또한, 유전체 필름을 폴리싱 시에 제거율은 텅스텐 필름 제거율이 증가되는 동안 영향을 미치지 않는다. 이에 따라, 폴리싱 텅스텐/유전체(W/D) 필름의 선택성은 폴리싱 W/D 필름의 선택성이 높아짐에 따라 텅스텐 CMP 폴리싱 슬러리를 제공하기 위해 증가될 수 있다.

[0158] 본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 입증된다.

[0159] 실시예

- [0160] 본원에 기술된 관련된 방법은 텅스텐을 포함하는 기판의 화학적 기계적 평탄화를 위한 상술된 슬러리의 사용을 수반한다.
- [0161] 생산 공정에서, 철 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 실리카 입자를 합성하였다.
- [0162] CMP 공정에서, 본원에 기술된 폴리싱 슬러리 및 관련된 방법은 텅스텐(W), 구리(Cu), 코발트(Co), 루테늄(Ru), 탄탈(Ta), 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 함유한 표면을 갖는 대부분의 기판을 포함하는, 매우 다양한 기판의 CMP를 위해 효과적이다.
- [0163] 실시예에서, 텅스텐을 함유한 기판(예를 들어, W 표면을 갖는 웨이퍼)을 CMP 연마기(publisher)의 회전 가능한 압반에 고정되게 부착된 폴리싱 패드 상에 면이 아래로 배치하였다. 이러한 방식에서, 폴리싱되고 평탄화될 기판을 폴리싱 패드와 직접 접촉하게 배치하였다. 웨이퍼 캐리어 시스템 또는 폴리싱 헤드를 사용하여 기판을 적소에 유지시키고, 압반 및 기판을 회전시키면서 CMP 공정 동안 기판의 뒷면(backside)에 대해 하향 압력을 적용하였다. 폴리싱 슬러리(조성물)를 기판을 평탄화하도록 물질의 제거를 달성하기 위해 CMP 가공 동안 패드 상에(대개 연속적으로) 적용하였다.
- [0164] 일반 실험 절차
- [0165] 하기에 제시된 실시예에서, CMP 실험을 하기에 제공된 절차 및 실험 조건을 이용하여 수행하였다.
- [0166] 본 실시예에서 사용되는 CMP 툴(tool)은 Applied Materials(3050 Boweres Avenue, Santa Clara, California, 95054)에 의해 제작된 Mirra[®]이다. Dow Chemicals에 의해 공급된 IC-1010 패드를 블랭킷 웨이퍼 폴리싱 연구를 위해 압반 상에 사용하였다. 패드를 25 더미(dummy) 옥사이드(TEOS 전구체로부터 플라즈마 강화 CVD에 의해 증착됨, PETEOS) 웨이퍼를 폴리싱함으로써 개입하였다(broken-in).
- [0167] 툴 설정 및 패드 개입(break-in)을 정량화하기 위하여, 두 개의 PETEOS 모니터를 베이스라인 조건에서 Air Products Chemicals Inc.의 평탄화 플랫폼(Planarization Platform)에 의해 공급된 Syton[®] OX-K 콜로이드성 실리카로 폴리싱하였다. 폴리싱 실험을 8K 옹스트롱 두께의 블랭킷 W 웨이퍼, 및 TEOS 웨이퍼를 사용하여 수행하였다. 이러한 블랭킷 웨이퍼를 Silicon Valley Microelectronics(1150 Campbell Ave, CA, 95126)로부터 구매하였다.
- [0168] 파라미터
- [0169] Å: 옹스트롱(들) - 길이의 단위
- [0170] W: 텅스텐
- [0171] BP: 역압, psi 단위
- [0172] CMP: 화학적 기계적 평탄화 = 화학적 기계적 폴리싱
- [0173] CS: 캐리어 속도
- [0174] DF: 다운 포스(Down force): CMP 동안 인가된 압력, 단위 psi
- [0175] min: 분(들)
- [0176] ml: 밀리리터(들)
- [0177] mV: 밀리볼트(들)
- [0178] psi: 제곱 인치 당 파운드
- [0179] PS: 폴리싱 툴의 압반 회전 속도, rpm(분당 회전수(들))
- [0180] SF: 폴리싱 조성물 흐름, ml/min
- [0181] 중량%: (나열된 성분의) 중량 백분율
- [0182] TEOS: 테트라에틸오르쏘실리케이트
- [0183] NU% (또는 WIWNU%): 웨이퍼 내 비-균일성%
- [0184] NU% = (|폴리싱전 W 필름 두께 - 폴리싱후 W 필름 두께|/전체 W 필름 두께의 평균) X 100%

- [0185] W RR 3.0 psi: CMP 툴의 3.0 psi 다운 압력에서 측정된 텅스텐 제거율
- [0186] TEOS RR 3.0 psi: CMP 툴의 3.0 psi 다운 압력에서 측정된 TEOS 제거율
- [0187] W:TEOS 선택성: 동일한 다운 포스(3.0 psi)에서의 (W의 제거율)/(TEOS의 제거율)
- [0188] 철 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 실리카 입자
- [0189] 1000 ppm APTES를 3 중량% 실리카 용액을 함유한 500 g 용액에 첨가하였다. 실리카 입자의 직경은 ~30 nm이다. HNO_3 을 첨가함으로써 용액의 pH를 4 미만으로 조정하였다. 용액을 80°C에서 2시간 동안 가열하였다.
- [0190] 600 ppm 암모늄 철 시트레이트(~100 ppm Fe)를 가열된 용액에 첨가하였다. 얻어진 용액을 다른 2시간 동안 가열하였다.
- [0191] 대안적으로, APTES 및 암모늄 철 시트레이트를 먼저 용액에서 혼합하였다. 용액을 80°C에서 2시간 동안 가열하였다. 이후에, 실리카 용액을 용액에 첨가하고, 다른 2시간 동안 계속 가열하였다. 최종 용액 중의 모든 화학적 구성물질은 제1 공정과 동일하게 유지하였다: 3 중량% 실리카, 1000 ppm APTES 및 600 ppm 암모늄 철 시트레이트.
- [0192] 철 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 실리카 입자를 수득하였다.
- [0193] 도 1은 제조된 철 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 실리카 입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 도시한 것이다. 철 화합물은 화학 결합을 통해 콜로이드성 실리카 입자 상에 고정되어 있다.
- [0194] 도 2는 제조된 철 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 실리카 입자의 에너지 분산형 스팩트럼(EDS)을 도시한 것이다.
- [0195] 첫번째 관찰에서, TEM 이미지에서 단지 실리카 입자가 나타난 것으로 보인다. 철은 TEM 이미지에서 보여지지 않을 수 있다. 그러나, EDS에서 낮은 Fe 피크 신호는 철의 존재를 확인한 것이다. 반응식 1에 논의되고 예시된 바와 같이, 철 화합물은 입자 대신에 분자 형태로 실리카 입자의 표면에 화학적으로 고정된다. 이에 따라, TEM 결과는 논의된 화학적 구조와 아주 일치한다. 철 화합물은 이의 분자 형태로 인해 TEM 이미지에서 보여지지 않을 수 있다. 구리 피크가 TEM 그리드로부터 유래한 것이 주지된다.
- [0196] 가용성 철 시험
- [0197] 가용성 철 시험을 용액 중에 임의의 가용성 철로 존재하는 지의 확인하기 위해 수행하였다. 절차를 하기위에 기술된 바와 같이 수행하였다.
- [0198] 용액을 13,500 RPM에서 1시간 동안 원심분리하였다. 상청액을 취하였다. 상청액의 전체 소화(H_2O_2 및 황산의 혼합물에 의함)를 유도 결합형 플라즈마 원자방출 분광법(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy-(ICP-AES))에 의해 수행하여 철 수준을 측정하였다. 철 수준은 1 ppm 미만으로 결정되었다. 이에 따라, 결과는, 100%에 가까운 철이 입자에 부착되었음을 확인하였다.
- [0199] 대조 실험
- [0200] 합성 또는 생산 공정에서 각 성분의 기능을 확인하기 위하여, 세 가지 대조 실험을 수행하였다. 결과는 하기 표 1에 요약하였다.
- [0201] 실험 1 내지 실험 3으로부터의 결과에서는 반응식 1에서 논의되고 예시된 바와 같이, APTES가 화학적 연결체로서 제공되는 것으로 나타내고 있다. APTES는 실리카 옥사이드 입자(즉, 콜로이드성 실리카 입자) 표면과 빠르게 반응하고 Si-O-Si 결합을 형성하였다. 이러한 방식으로, 실리카 옥사이드 입자 표면은 APTES-아민 기로부터의 작용기를 지니며, 이는 고정화된 균질하게 분포된 철 화합물을 수득하기 위해 철 전구체-암모늄 철 시트레이트 및 화학적으로 고정된 수용성 철 화합물로부터 카복실산 기와 용이하게 반응한다.

[0202]

표 1. 상이한 출발 조건을 갖는 실험

실험	입자	철 전구체	연결제	결과
1	실리카	암모늄 철 시트레이트	APTES	철 화합물은 실리카에 부착함
2	실리카	암모늄 철 설페이트	APTES	대부분의 철 화합물은 용액에 중에 잔류함
3	실리카	암모늄 철 시트레이트	N/A	대부분의 철 화합물은 용액에 중에 잔류함
4	N/A	암모늄 철 시트레이트	APTES	용액은 동일한 황색으로 존재하며 입자가 형성되지 않음

[0203]

[0204]

실험 1 및 실험 2로부터의 결과에서는, 철 전구체 (암모늄 철 설페이트)가 카복실산 기(예를 들어, 설페이트 기)를 갖지 않는 경우에 철 화합물의 부착이 발생하지 않을 것이라는 것을 나타낸다. 이에 따라, 철 전구체 함유 카복실산 기는 콜로이드성 실리카 입자의 표면 상에서 아민과 철 전구체를 커플링시키고 이에 따라 표면에 철 화합물을 화학적으로 고정시는데 필수적이다.

[0205]

화학적 기계적 폴리싱

[0206]

W 기판의 화학적 기계적 폴리싱을 수행하였다. 철 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 실리카 입자를 고체 촉매로서 사용하였다. 세 개의 상이한 CMP 슬러리를 형성하고, W를 함유한 기판을 폴리싱하기 위해 사용하였다.

[0207]

고체 촉매가 없는 표준 CMP 슬러리는

[0208]

0.2 중량%의, 160 nm의 입자 크기를 갖는 콜로이드성 실리카;

[0209]

3 중량%의 과산화수소;

[0210]

0.27 중량%의, 고체 촉매를 위한 베이스 입자로서 사용되는 콜로이드성 실리카; 및

[0211]

잔부의 DI 물을 포함하며,

[0212]

슬러리의 pH는 7.0 내지 8.0의 범위이다.

[0213]

본 발명의 공정에 의해 제조된 고체 촉매를 갖는 CMP 슬러리는

[0214]

0.27 중량%의 고체 촉매-철 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 실리카 입자;

[0215]

0.2 중량%의 160 nm의 입자 크기를 갖는 콜로이드성 실리카;

[0216]

3 중량%의 과산화수소; 및

[0217]

잔부의 DI 수를 포함하며,

[0218]

콜로이드성 실리카 입자는 50 nm의 직경을 가지며, 슬러리의 pH는 7.0 내지 8.0의 범위이다.

[0219]

철 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 실리카 입자(고체 상태 촉매)를 갖는 CMP 슬러리 및 이를 가지지 않는 CMP 슬러리의 성능을 측정하고, 표 2에 나타낸 바와 같이 비교하였다.

[0220]

표 2. 폴리싱 성능의 비교

샘플	W RR (Å/min)
CMP 슬러리(본 발명의 공정에 의해 제조된 고체 촉매를 함유)	6508
표준 CMP 슬러리(고체 촉매를 함유하지 않음)	2770

[0221]

표 2의 결과에서는, 본 발명에 기술된 공정에 의해 제조된 신규한 고체 촉매를 함유한 CMP 슬러리가 고체 촉매를 갖지 않은 표준 CMP 슬러리와 비교하여 훨씬 높은 W RR(2.35배)를 제공하는 것으로 나타났다.

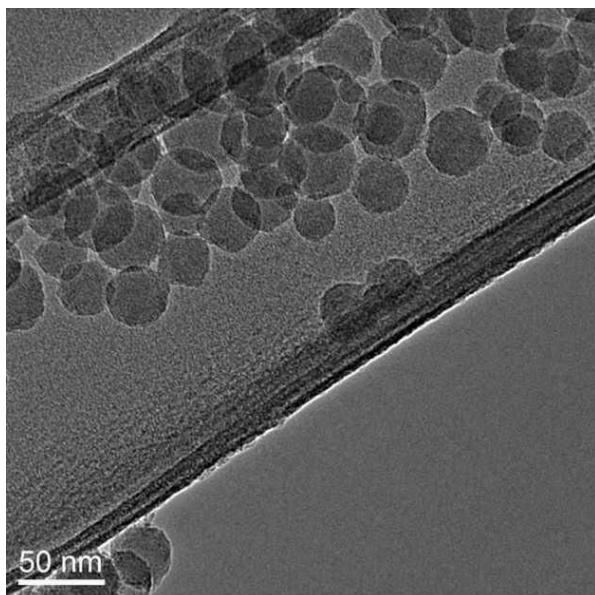
[0222]

신규한 고체 촉매를 함유한 CMP 슬러리는 220 Å/분에서 TEOS RR를 갖는다. 이에 따라, CMP 슬러리는 또한, W vs TEOS의 제거에 대한 높은 선택성을 제공하였다.

- [0224] 가장 중요하게, 신규한 고체 촉매를 함유한 CMP 슬러리는 훨씬 낮은 Fe 수준(~11 ppm)을 제공하였고, 이에 따라, CMP 후에 웨이퍼 상에 훨씬 적은 금속 오염을 제공하였다.
- [0225] 결과에서는, 철 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 실리카 입자가 고체 상태 촉매로서 베이스 콜로이드성 입자 상에 균일한 코팅 및 보다 높은 철 화합물 로딩을 갖는다는 것을 나타내었다. 모든 철 원자는, 이러한 것 이 콜로이드성 입자 표면에 화학적으로 고정될 때 촉매작용 중심일 수 있다.
- [0226] CMP 슬러리 중에 철 화합물이 화학적으로 고정된 콜로이드성 실리카 입자를 사용하여, 보다 양호한 성능, 즉 높은 금속 RR(Å/분)을 야기시키면서, 금속 대 유전체 물질의 제거에 대해 높은 선택성을 유지하고 CMP 후에 웨이퍼 상에 보다 적은 금속 오염을 유지시킨다.
- [0227] 실시예를 포함하는, 상기 나열된 본 발명의 구체예들은 본 발명으로 이루어질 수 있는 다수의 구체예들의 예시이다. 본 공정의 다수의 다른 구성이 사용될 수 있으며, 본 공정에서 사용되는 물질들이 상세하게 논의되는 것 이외의 다수의 물질로부터 선택될 수 있다는 것이 고려된다.

도면

도면1



도면2

