



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월03일
(11) 등록번호 10-1281932
(24) 등록일자 2013년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09G 1/02 (2006.01) H01L 21/321 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7010337
(22) 출원일자(국제) 2006년09월21일
심사청구일자 2011년07월28일
(85) 번역문제출일자 2008년04월29일
(65) 공개번호 10-2008-0061386
(43) 공개일자 2008년07월02일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/036813
(87) 국제공개번호 WO 2007/041004
국제공개일자 2007년04월12일
(30) 우선권주장
11/241,137 2005년09월30일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
W02005019364 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
캐보트 마이크로일렉트로닉스 코퍼레이션
미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이브 870
(72) 발명자
왕, 유천
미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이브 870 캐보트마이크로일렉트로닉스 코퍼레이션 법무부서 내
아지오, 제이슨
미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이브 870 캐보트마이크로일렉트로닉스 코퍼레이션 법무부서 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이귀동, 양영준

전체 청구항 수 : 총 29 항

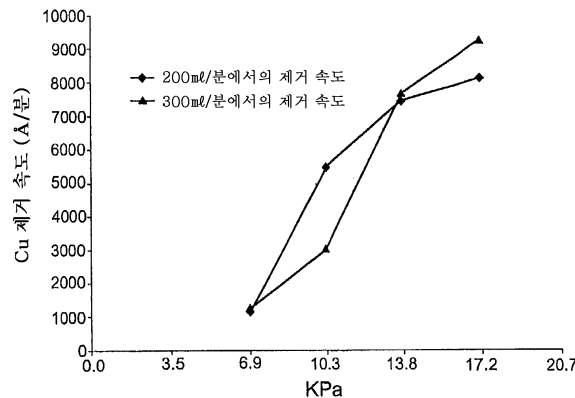
심사관 : 박종일

(54) 발명의 명칭 표면 평탄화를 위한 조성물 및 방법

(57) 요약

본 발명은 표면의 평탄화 또는 연마를 위한 조성물 및 방법을 제공한다. 한 조성물은 평균 직경이 200 nm 이하이고, 입자의 80%가 직경 500 nm 이하인 α -알루미나 입자 0.01 중량% 내지 20 중량%, 유기산, 부식 억제제, 및 물을 포함한다. 다른 조성물은 α -알루미나 입자, 유기산, 벤조트리아졸에 대한 트리아졸의 중량% 비율이 0.1 내지 4.8인, 트리아졸 및 벤조트리아졸의 이중(dual) 부식 억제제, 및 물을 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

루, 빈

미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이
브 870 캐보트마이크로일렉트로닉스 코포레이션 법
무부서 내

파커, 존

미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이
브 870 캐보트마이크로일렉트로닉스 코포레이션 법
무부서 내

추, 렌지

미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이
브 870 캐보트마이크로일렉트로닉스 코포레이션 법
무부서 내

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 평균 직경이 200 nm 이하이고, 입자의 90%가 직경 500 nm 이하인 α -알루미나 입자 0.01 중량% 내지 20 중량%,
 (b) 유기산,
 (c) 부식 억제제, 및
 (d) 물
 을 포함하고,
 4 내지 14의 pH를 가지는,
 표면에 구리-함유 필름을 가지는 기재의 연마를 위한 화학-기계적 연마 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 부식 억제제가 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 벤즈이미다졸, 벤조티아졸, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 연마 조성물.

청구항 3

(a) α -알루미나 입자 0.01 중량% 내지 20 중량%,
 (b) 유기산,
 (c) 벤조트리아졸에 대한 트리아졸의 중량% 비율이 0.1 내지 4.8인, 트리아졸 및 벤조트리아졸의 이중(dual) 부식 억제제, 및
 (d) 물
 을 포함하는, 표면에 구리-함유 필름을 가지는 기재의 연마를 위한 화학-기계적 연마 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, α -알루미나 입자의 평균 직경이 200 nm 이하이고, α -알루미나 입자의 80%가 직경 500 nm 이하인 연마 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제4항에 있어서, α -알루미나 입자의 평균 직경이 200 nm 이하이고, α -알루미나 입자의 90%가 직경 500 nm 이하인 연마 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, α -알루미나 입자의 평균 직경이 100 nm 이하이고, α -알루미나 입자의 95%가 직경 500 nm 이하인 연마 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, α -알루미나 입자의 평균 직경이 100 nm 이하이고, α -알루미나 입자의 90%가 직경 200 nm 이하인 연마 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제3항에 있어서, α -알루미나 입자가 0.1 중량% 내지 5 중량%의 양으로 존재하는 연마 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, α -알루미나 입자가 0.3 중량% 내지 1 중량%의 양으로 존재하는 연마 조성물.

청구항 10

제1항 또는 제3항에 있어서, pH가 3 내지 10인 연마 조성물.

청구항 11

제1항 또는 제3항에 있어서, 유기산이 말론산, 숙신산, 아디프산, 락트산, 말산, 시트르산, 글리신, 아스파르트산, 타르타르산, 글루콘산, 이미노디아세트산, 및 푸마르산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 연마 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 유기산이 타르타르산인 연마 조성물.

청구항 13

제1항 또는 제3항에 있어서, 브로메이트, 브로마이트, 클로레이트, 클로라이트, 과산화수소, 하이포클로라이트, 요오데이트, 모노퍼옥시 술페이트, 모노퍼옥시 술파이트, 모노퍼옥시포스페이트, 모노퍼옥시하이포포스페이트, 모노퍼옥시파이로포스페이트, 오르가노-할로-옥시 화합물, 퍼옥소데이트, 퍼망가네이트, 퍼옥시아세트산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 산화제를 더 포함하는 연마 조성물.

청구항 14

제3항에 있어서, 벤조트리아졸에 대한 트리아졸의 중량% 비율이 0.1 내지 4.4인 연마 조성물.

청구항 15

(i) 기재를, 연마 패드, 및

(a) 평균 직경이 200 nm 이하이고, 입자의 80%가 직경 500 nm 이하인 α -알루미나 입자 0.01 중량% 내지 20 중량%,

(b) 유기산,

(c) 부식 억제제,

(d) 산화제, 및

(e) 물

을 포함하는 화학-기계적 연마 조성물과 접촉시키는 단계,

(ii) 화학-기계적 연마 조성물을 사이에 두고 연마 패드를 기재에 대하여 상대적으로 이동시키는 단계; 및

(iii) 기재의 적어도 일부를 마모시켜 기재를 연마하는 단계

를 포함하는, 표면에 구리-함유 필름을 가지는 기재의 화학-기계적 연마 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 부식 억제제가 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 벤즈이미다졸, 벤조티아졸, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 17

(i) 기재를, 연마 패드 및

(a) α -알루미나 입자 0.01 중량% 내지 20 중량%,

(b) 유기산,

(c) 벤조트리아졸에 대한 트리아졸의 중량% 비율이 0.1 내지 4.8인, 트리아졸 및 벤조트리아졸의 이중 부식 억제제,

(d) 산화제, 및

(e) 물

을 포함하는 화학-기계적 연마 조성물과 접촉시키는 단계;

(ii) 화학-기계적 연마 조성물을 사이에 두고 연마 패드를 기재에 대하여 상대적으로 이동시키는 단계; 및

(iii) 기재의 적어도 일부를 마모시켜 기재를 연마하는 단계

를 포함하는, 표면에 구리-함유 필름을 가지는 기재의 화학-기계적 연마 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, α -알루미나 입자의 평균 직경이 200 nm 이하이고, α -알루미나 입자의 80%가 직경 500 nm 이하인 것인 방법.

청구항 19

제15항 또는 제17항에 있어서, α -알루미나 입자의 평균 직경이 200 nm 이하이고, α -알루미나 입자의 90%가 직경 500 nm 이하인 것인 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, α -알루미나 입자의 평균 직경이 100 nm 이하이고, α -알루미나 입자의 95%가 직경 500 nm 이하인 것인 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, α -알루미나 입자의 평균 직경이 100 nm 이하이고, α -알루미나 입자의 90%가 직경 200 nm 이하인 것인 방법.

청구항 22

제15항 또는 제17항에 있어서, 연마 패드를 하향 압력 3 kPa 내지 21 kPa로 기재에 대하여 상대적으로 이동시키는 방법.

청구항 23

제15항 또는 제17항에 있어서, α -알루미나 입자가 0.1 중량% 내지 5 중량%의 양으로 존재하는 것인 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, α -알루미나 입자가 0.3 중량% 내지 1 중량%의 양으로 존재하는 것인 방법.

청구항 25

제15항 또는 제17항에 있어서, 연마 조성물의 pH가 3 내지 10인 방법.

청구항 26

제15항 또는 제17항에 있어서, 유기산이 말론산, 숙신산, 아디프산, 락트산, 말산, 시트르산, 글리신, 아스파르트산, 타르타르산, 글루콘산, 이미노디아세트산, 및 푸마르산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 유기산이 타르타르산인 방법.

청구항 28

제15항 또는 제17항에 있어서, 산화제가 브로메이트, 브로마이트, 클로레이트, 클로라이트, 과산화수소, 하이포클로라이트, 요오데이트, 모노퍼옥시 술페이트, 모노퍼옥시 술파이트, 모노퍼옥시포스페이트, 모노퍼옥시하이포스페이트, 모노퍼옥시파이로포스페이트, 오르가노-할로-옥시 화합물, 퍼요오데이트, 퍼망가네이트, 퍼옥시아

세트산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 29

제17항에 있어서, 벤조트리아졸에 대한 트리아졸의 중량% 비율이 0.1 내지 4.4인 것인 방법.

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 화학-기계적 연마 조성물 및 이를 이용한 기재의 연마 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 기재의 표면을 평탄화 또는 연마하기 위한 조성물 및 방법은 당업계에 잘 알려져 있다. 연마 슬러리는 전형적으로, 수용액 중 연마제를 함유하고, 슬러리 조성물로 포화된 연마 패드를 표면에 접촉시킴으로써 표면에 도포된다.

[0003] 종래의 연마 조성물은 전형적으로, 반도체 웨이퍼에서 발견되는 구리층의 평탄화 시에 완전히 만족스럽지는 않았다. 산업적 요구를 만족시키기 위하여, 높은 연마 효율 및 제거 속도를 가지며, 최소한의 표면 결함을 가지는 고품질의 광택(polish)을 남기는 연마 조성물을 사용하는 것이 중요하다. 그러나, 종래 기술의 구리용 연마 슬러리는 처리량 요구를 만족시킬 수 없는, 만족스럽지 못한 연마 속도를 가질 수 있다.

[0004] 구리층에 대한 연마 속도를 증가시키는 한 가지 접근법은 보다 거친 (aggressive) 연마제, 예컨대, 산화알루미늄 입자를 사용하는 것이다. α -알루미나, γ -알루미나 및 θ -알루미나를 포함하는 수 종의 산화알루미늄이 존재한다. 구리 연마를 위한 γ -알루미나 및 θ -알루미나의 사용은 당업계에 잘 알려져 있다. 예를 들어, 미국 특허 제6,521,574호 및 미국 특허 제6,436,811호를 참조할 수 있다. 그러나, 가장 거친 종류의 산화알루미늄 입자인 α -알루미나 입자는 전형적으로, 스크래치가 잘 일어나지 않는 보다 경질의 기재, 예컨대, 귀금속을 연마하는데 사용된다. 미국 특허 출원 공보 2002/0111027 A1을 참조할 수 있다.

[0005] α -알루미나를 이용하여 스크래치 및 부식을 최소화하는 동시에, 높은 제거 속도를 얻기 위하여 다양한 전략이 이용되었다. 예를 들어, 미국 특허 출원 공보 2003/0006396 A1에 예시된 바와 같이, 연마시 스크래치를 최소화하기 위해 α -알루미나 입자를 계면활성제로 코팅할 수 있다. 더욱 흔히, 연마 슬러리는 α -알루미나 입자 및 덜 연마성인 고체로 이루어진 고체 혼합물을 함유할 것이다. 예를 들어, 미국 특허 제5,693,239호, 미국 특허 제6,444,139호, 미국 특허 출원 공보 2004/0115944 A1, 미국 특허 출원 공보 2004/0157535 A1 및 미국 특허 출원 공보 2003/0181142 A1을 참조할 수 있다.

[0006] 구리-함유 기재를 연마하기 위한 다른 조성물 및 방법에 대한 요구가 여전히 존재한다. 본 발명은 그러한 조성물 및 방법을 제공한다.

[0007] <발명의 개요>

[0008] 본 발명은 (a) 평균 직경 200 nm 이하이고, 입자의 80%가 직경 500 nm 이하인 α -알루미나 입자 0.01 중량% 내지 20 중량%, (b) 유기산, (c) 부식 억제제, 및 (d) 물을 포함하는, 표면에 구리-함유 필름을 가지는 기재를 연마하기 위한 화학-기계적 연마 조성물을 제공한다. 본 발명은 또한, (i) 기재를, 연마 패드 및 (a) 평균 직경 200 nm 이하이고, 입자의 80%가 직경 500 nm 이하인 α -알루미나 입자 0.01 중량% 내지 20 중량%, (b) 유기산, (c) 부식 억제제, 및 (d) 물을 포함하는 화학-기계적 연마 조성물과 접촉시키는 단계; (ii) 화학-기계적 연마 조성물을 사이에 두고 연마 패드를 기재에 대하여 상대적으로 이동시키는 단계; 및 (iii) 기재의 적어도 일부를 마모시켜 기재를 연마하는 단계를 포함하는, 표면에 구리-함유 필름을 가지는 기재의 화학-기계적 연마 방법을

제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 (a) α -알루미나 입자 0.01 중량% 내지 20 중량%, (b) 유기산, (c) 벤조트리아졸에 대한 트리아졸의 중량% 비율이 0.1 내지 4.8인, 트리아졸 및 벤조트리아졸의 이중(dual) 부식 억제제, 및 (d) 물을 포함하는, 표면에 구리-함유 필름을 가지는 기재의 연마를 위한 화학-기계적 연마 조성물을 제공한다. 본 발명은 또한, (i) 기재를, 연마 패드 및 (a) α -알루미나 입자 0.01 중량% 내지 20 중량%, (b) 유기산, (c) 벤조트리아졸에 대한 트리아졸의 중량% 비율이 0.1 내지 4.8인, 트리아졸 및 벤조트리아졸의 이중 부식 억제제, 및 (d) 물을 포함하는 화학-기계적 연마 조성물과 접촉시키는 단계; (ii) 화학-기계적 연마 조성물을 사이에 두고 연마 패드를 기재에 대하여 상대적으로 이동시키는 단계; 및 (iii) 기재의 적어도 일부를 마모시켜 기재를 연마하는 단계를 포함하는, 표면에 구리-함유 필름을 가지는 기재의 화학-기계적 연마 방법을 제공한다.

발명의 상세한 설명

[0011] 본 발명은 (a) α -알루미나 입자, (b) 유기산, (c) 부식 억제제, 및 (d) 물을 포함하는, 표면에 구리-함유 필름을 가지는 기재를 연마하기 위한 화학-기계적 연마 조성물을 제공한다. 연마 조성물은 바람직하게, 표면에 구리-함유 필름을 가지는 기재의 연마시 스크래치 및 부식을 감소시키고, 증진된 제거 속도를 허용한다.

[0012] 연마 조성물은 α -알루미나 입자를 포함하는 연마재를 포함한다. α -알루미나 입자는 임의의 적절한 양으로 연마 조성물 중에 존재할 수 있다. 전형적으로, α -알루미나는 연마 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.3 중량% 이상, 가장 바람직하게는 0.5 중량% 이상의 양으로 연마 조성물 중에 존재한다. 전형적으로, α -알루미나는 연마 조성물의 총 중량을 기준으로 20 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 1 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.7 중량% 이하의 양으로 연마 조성물 중에 존재한다.

[0013] 조성물의 α -알루미나 입자의 평균 직경 (전형적으로, 입자를 포괄하는 최소 구체의 평균 입자 직경)은 200 nm 이하이고, α -알루미나 입자의 80%는 직경 500 nm 이하이다. 바람직하게는, α -알루미나 입자의 평균 직경은 200 nm 이하이고, α -알루미나 입자의 90%는 직경 500 nm 이하이다. 더욱 바람직하게는, α -알루미나 입자의 평균 직경은 100 nm 이하이고, α -알루미나 입자의 95%는 직경 500 nm 이하이다. 가장 바람직하게는, α -알루미나 입자의 평균 직경은 100 nm 이하이고, α -알루미나 입자의 90%는 직경 200 nm 이하이다. 입자 직경의 측면에서 α -알루미나 입자의 특성을 기술하기 위해 본 명세서에 사용된 백분율 값은 달리 명시하지 않는 한 "중량에 의한" 백분율이 아니라, "수에 의한" 백분율이다.

[0014] 입자 직경의 측면에서 α -알루미나 입자의 특성을 기술하기 위해 본 명세서에 사용된 백분율 값은 달리 명시하지 않는 한 "중량에 의한" 백분율이 아니라, "수에 의한" 백분율이다. 입자 직경은 예를 들어, 침강 장 흐름 분획법, 동적 및 정적 광산란법 및 디스크 원심분리법을 포함하는 임의의 적절한 기법에 의해 측정할 수 있다.

[0015] 연마 조성물은 유기산을 더 포함할 수 있다. 바람직한 유기산은 말론산, 숙신산, 아디프산, 락트산, 말레산, 말산, 시트르산, 글리신, 아스파르트산, 타르타르산, 글루콘산, 이미노디아세트산, 및 푸마르산, 또는 임의의 카르복실산 또는 아미노 카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 유기산은 타르타르산이다.

[0016] 연마 조성물은 임의의 적절한 양의 유기산을 포함할 수 있고, 전형적으로 0.01 중량% 이상의 그러한 산을 포함한다. 바람직하게는, 연마 조성물은 0.05 중량% 이상의 유기산, 더욱 바람직하게는 0.08 중량% 이상의 유기산을 포함한다. 전형적으로, 연마 조성물은 5 중량% 이하의 유기산을 포함한다. 바람직하게는, 연마 조성물은 3 중량% 이하의 유기산, 더욱 바람직하게는 1 중량% 이하의 유기산을 포함한다.

[0017] 상술한 카르복실산은 염 (예를 들어, 금속 염, 암모늄 염 등), 산 또는 그의 부분 염의 형태로 존재할 수 있음을 이해할 것이다. 예를 들어, 타르타르산 염은 타르타르산, 및 그의 모노- 및 디-염을 포함한다. 또한, 염기성 관능기를 포함하는 카르복실산은 염기성 관능기의 산 염의 형태로 존재할 수 있다. 예를 들어, 글리신은 글리신 및 그의 산 염을 포함한다. 또한, 어떤 화합물은 산 및 킬레이트제 양자 모두로서 작용할 수 있다 (예를 들어, 특정 아미노산 등).

[0018] 부식 억제제 (즉, 필름-형성제)는 임의의 적절한 부식 억제제일 수 있다. 전형적으로, 부식 억제제는 헤테로원자-함유 관능기를 포함하는 유기 화합물이다. 예를 들어, 부식 억제제는 활성 관능기로서 하나 이상의 5 또는 6원 헤테로시클릭 고리를 가지며, 여기서, 헤테로시클릭 고리는 하나 이상의 질소 원자를 포함하는 것인, 헤테로시클릭 유기 화합물이다. 바람직하게는, 부식 억제제는 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 벤

즈이미다졸, 벤조티아졸, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, 조성물은 트리아졸 및 벤조트리아졸의 이중 부식 억제제를 포함한다. 전형적으로, 벤조트리아졸에 대한 트리아졸의 중량% 비율은 0.1 내지 4.8, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 4.4이다.

[0019] 액체 담체는 연마재 (액체 담체에 존재하며 현탁된 경우) 및 거기에 용해 또는 현탁된 임의의 성분들의, 연마될 (예를 들어, 평탄화될) 적절한 기재의 표면의 도포를 용이하게 하기 위해 사용된다. 액체 담체는 전형적으로 수성 담체이고, 물 단독일 수 있거나, 물 및 적절한 수혼화성 용매를 포함할 수 있거나, 유제일 수 있다. 적절한 수혼화성 용매는 알콜, 에컨대, 메탄올, 에탄올 등을 포함한다. 바람직하게, 수성 담체는 물, 더욱 바람직하게는 탈염수로 이루어진다.

[0020] 연마 조성물은 임의의 적절한 pH를 가질 수 있다. 예를 들어, 연마 조성물은 2 내지 14의 pH를 가질 수 있다. 전형적으로, 연마 조성물은 3 이상, 더욱 바람직하게는 4 이상의 pH를 가진다. 연마 조성물의 pH는 전형적으로 10 이하, 더욱 바람직하게는 9 이하이다.

[0021] 연마 조성물의 pH는 임의의 적절한 수단에 의해 달성 및/또는 유지될 수 있다. 보다 구체적으로, 연마 조성물은 pH 조절제, pH 완충제 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다. pH 조절제는 임의의 적절한 pH-조절 화합물일 수 있다. 예를 들어, pH 조절제는 질산, 수산화칼륨 또는 이들의 조합일 수 있다. pH 완충제는 임의의 적절한 완충제, 예를 들어, 인산염, 황산염, 아세트산염, 붕산염, 암모늄 염 등일 수 있다. 연마 조성물은 적절한 양을 사용하여 제시된 범위 내의 연마 조성물의 pH가 달성 및/또는 유지된다면, 임의의 적절한 양의 pH 조절제 및/또는 pH 완충제를 포함할 수 있다.

[0022] 연마 조성물은 산화제를 더 포함할 수 있다. 산화제는 연마 조성물을 이용하여 기재를 연마함으로써 제거될 기재의 일부, 바람직하게는 구리를 산화시킨다. 적절한 산화제는 무기 및 유기 퍼-화합물(per-compound), 브로메이트, 브로마이트, 니트레이트, 클로레이트, 클로라이트, 하이포클로라이트, 크로메이트, 요오데이트, 철 및 구리 염 (예를 들어, 니트레이트, 술페이트, 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA) 및 시트레이트), 희귀 토금속 및 전이 금속 산화물 (예를 들어, 사산화오스뮴), 페리시안화칼륨, 중크롬산칼륨, 요오드산 등을 포함한다. 퍼-화합물 (Hawley's Condensed Chemical Dictionary에 정의된 바에 따름)은 하나 이상의 퍼옥시 기 (---O---O---)를 포함하는 화합물 또는 최고 산화 상태에 있는 원소를 포함하는 화합물이다. 하나 이상의 퍼옥시 기를 포함하는 화합물의 예는 과산화수소 및 그의 부가물, 에컨대, 우레아 과산화수소 및 과탄산염, 유기 과산화물, 에컨대, 벤조일 퍼옥시드, 퍼아세트산 및 디-tert-부틸 퍼옥시드, 모노퍼술페이트 (SO_5^{2-}), 디퍼술페이트 ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) 및 과산화나트륨을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 최고 산화 상태에 있는 원소를 포함하는 화합물의 예는 과요오드산, 과요오드산 염, 과브롬산, 과브롬산 염, 과염소산, 과염소산 염, 과붕소산, 과붕소산 염 및 과망간산 염을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 산화제는 바람직하게, 브로메이트, 브로마이트, 클로레이트, 클로라이트, 과산화수소, 하이포클로라이트, 요오데이트, 모노퍼옥시 술페이트, 모노퍼옥시 술페이트, 모노퍼옥시포스페이트, 모노퍼옥시하이포포스페이트, 모노퍼옥시파이로포스페이트, 오르가노-할로-옥시 화합물, 퍼요오데이트, 퍼망가네이트, 퍼옥시아세트산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게, 산화제는 과산화수소이다. 산화제가 연마 조성물 중에 존재할 경우, 산화제는 바람직하게, 조성물의 10 중량% 이하 (예를 들어, 8 중량% 이하, 또는 6 중량% 이하)를 구성한다.

[0023] 연마 조성물은 임의의 적절한 기법으로 제조될 수 있고, 이러한 많은 기법이 당업자에게 알려져 있다. 연마 조성물은 배치 또는 연속 공정으로 제조될 수 있다. 일반적으로, 연마 조성물은 임의의 순서로 그의 성분들을 혼합하여 제조될 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "성분"은 개별적인 성분들 (예를 들어, 산, 염기 등) 및 성분들의 임의의 조합 (예를 들어, 산, 염기, 억제제 등)을 포함한다.

[0024] 예를 들어, 연마재는 적절한 액체 담체 중에 분산될 수 있다. 그런 다음, 부식 억제제 및 유기산이 첨가되고, 성분들을 연마 조성물에 혼입시킬 수 있는 임의의 방법으로 혼합될 수 있다. 산화제가 요망되는 경우, 산화제는 연마 조성물의 제조 도중 아무때나 첨가될 수 있다. 연마 조성물은 사용 직전 (예를 들어, 사용 전 1분 이내, 또는 사용 전 1시간/일 이내, 또는 사용 전 7일 이내) 연마 조성물에 첨가된 하나 이상의 성분, 에컨대, 임의적인 산화제를 이용하여 사용 전 제조될 수 있다. 또한, 연마 조성물은 연마 공정 도중 기재의 표면에서 성분들을 혼합함으로써 제조될 수도 있다.

[0025] 연마 조성물은 α-알루미나, 부식 억제제, 유기산 및 액체 담체를 포함하는 하나의 패키지 시스템으로서 공급될 수 있다. 별법으로, α-알루미나는 제1 용기에 액체 담체 중 분산액으로서 공급되고, 부식 억제제 및 유기산은 제2 용기에 건조 형태 또는 액체 담체 중 용액 또는 분산액으로서 공급될 수 있다. 임의적인 성분, 에컨대, 산

화제는 제1 및/또는 제2 용기, 또는 제3 용기에 위치할 수 있다. 또한, 제1 또는 제2 용기의 성분들은 건조 형태일 수 있는 반면, 상응하는 용기의 성분들은 수분산액 형태일 수 있다. 또한, 제1 또는 제2 용기 중의 성분들은 상이한 pH 값을 가지거나, 별법으로 실질적으로 유사하거나, 또는 심지어 동일한 pH 값을 가지는 것이 적절하다. 임의적인 성분, 예컨대, 산화제가 고체인 경우, 건조 형태 또는 액체 담체 중 혼합물로서 공급될 수 있다. 산화제는 바람직하게, 연마 조성물의 다른 성분들과 별도로 공급되어, 사용 직전 (예를 들어, 사용하기 전 1주 이내, 사용하기 전 1일 이내, 사용하기 전 1시간 이내, 사용하기 전 10분 이내, 또는 사용하기 전 1분 이내) 연마 조성물의 다른 성분들과, 예를 들어, 최종 사용자에게 의해 혼합된다. 연마 조성물의 성분들의 다른 2-용기 또는 3 이상-용기 조합은 당업자의 통상적 지식에 속한다.

[0026] 본 발명의 연마 조성물은 또한, 사용하기 전 적합한 양의 액체 담체로 희석될 것이 의도되는 농축물로서 제공될 수도 있다. 이러한 실시태양에서, 연마 조성물 농축물은, 적합한 양의 물로 농축물을 희석하면 연마 조성물의 각 성분이, 각 성분에게 상술된 적합한 범위 내의 양으로 연마 조성물에 존재하게 되는 양으로, 알루미늄, 유기산, 부식 억제제, 및 액체 담체를 포함할 수 있다. 예를 들어, α-알루미나, 부식 억제제, 및 유기산은 각각, 각 성분에게 상술한 농도보다 2배 (예를 들어, 3배, 4배 또는 5배) 많은 양으로 농축물 중에 존재함으로써, 농축물을 동일한 부피의 액체 담체 (예를 들어, 각각 2배 부피의 액체 담체, 3배 부피의 액체 담체, 또는 4배 부피의 액체 담체)로 희석하면, 각 성분이 각 성분에게 상술된 범위 내의 양으로 연마 조성물에 존재하게 될 수 있다. 또한, 당업자가 이해할 수 있는 바와 같이, 농축물은 유기산, 부식 억제제 및 다른 적절한 첨가제가 적어도 부분적으로 또는 완전히 농축물에 용해되는 것을 보장하기 위해, 최종 연마 조성물 중에 존재하는 적절한 분획의 액체 담체를 함유할 수 있다.

[0027] 연마 조성물은 사용 한참 전 또는 심지어 직전에 제조될 수 있는 반면, 연마 조성물은 사용지점(point-of-use) 또는 그 부근에서 연마 조성물의 성분들을 혼합함으로써 제조될 수도 있다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "사용지점"이란 연마 조성물이 기재 표면에 도포되는 지점 (예를 들어, 연마 패드 또는 기재 표면 자체)을 가리킨다. 연마 조성물이 사용지점 혼합을 이용하여 제조되는 경우, 연마 조성물의 성분들은 2개 이상의 보관 장치 내에 별도로 보관된다.

[0028] 보관 장치 내에 들어 있는 성분들을 혼합하여 사용지점 또는 그 부근에서 연마 조성물을 제조하기 위해서는, 보관 장치에는 전형적으로 각 보관 장치로부터 연마 조성물의 사용지점 (예를 들어, 반(platen), 연마 패드 또는 기재 표면)으로 이어지는 하나 이상의 흐름선(flow line)이 제공된다. 용어 "흐름선"이란 개별 보관 용기로부터 거기에 보관된 성분의 사용지점에서의 흐름의 경로이다. 하나 이상의 흐름선은 각각 사용지점으로 직접 이어질 수 있거나, 또는 하나 초과와 흐름선이 사용되는 경우, 2개 이상의 흐름선은 임의의 지점에서, 사용지점으로 이어지는 단일의 흐름선으로 합해질 수 있다. 또한, 하나 이상의 흐름선 (예를 들어, 개별 흐름선 또는 합해진 흐름선) 중 어떤 것은 성분(들)의 사용지점에 도달하기 전, 하나 이상의 다른 장치 (예를 들어, 펌프 장치, 측정 장치, 혼합 장치 등)로 먼저 이어질 수 있다.

[0029] 연마 조성물의 성분들은 독립적으로 사용지점에 전달될 수 있거나(예를 들어, 성분들이 연마 공정 도중 성분들이 혼합되는 기재 표면에 전달됨), 성분들은 사용지점에 전달되기 직전에 혼합될 수 있다. 성분들이 사용지점에 도달하기 전 10초 이내, 바람직하게는 사용지점에 도달하기 전 5초 이내, 더욱 바람직하게는 사용지점에 도달하기 전 1초 이내, 또는 심지어 사용지점에 성분들이 전달됨과 동시에 (예를 들어, 성분들이 디스펜서에서 혼합됨) 혼합되면, 성분들이 "사용지점에 전달되기 직전"에 혼합되는 것이다. 또한, 성분들이 사용지점 5 m 이내, 예컨대, 사용지점 1 m 이내 또는 심지어 사용지점 10 cm 이내 (예를 들어, 사용 지점 1 cm 이내)에서 혼합되면, 성분들이 "사용지점에 전달되기 직전"에 혼합되는 것이다.

[0030] 연마 조성물의 2 이상의 성분들이 사용지점에 도달하기 전에 혼합되는 경우, 성분들은 혼합 장치를 사용하지 않고 흐름선에서 혼합되어 사용지점에 전달될 수 있다. 별법으로, 2 이상의 성분들의 조합을 용이하게 하기 위하여 하나 이상의 흐름선이 혼합 장치 내로 이어질 수 있다. 임의의 적절한 혼합 장치를 사용할 수 있다. 예를 들어, 혼합 장치는 2종 이상의 성분들이 통과하여 흐를 수 있는 노즐 또는 제트 (예를 들어, 고압 노즐 또는 제트)일 수 있다. 별법으로, 혼합 장치는 연마 슬러리의 2 이상의 성분을 혼합기로 도입시키는 하나 이상의 주입구, 및 혼합된 성분들이 혼합기를 빠져나가 직접 또는 장치의 다른 요소를 통해 (예를 들어, 하나 이상의 흐름선을 통해) 사용지점으로 전달되도록 하는 하나 이상의 배출구를 포함하는 용기형 혼합 장치일 수 있다. 또한, 혼합 장치는 하나 초과와 챔버를 포함할 수 있으며, 여기서, 각 챔버는 하나 이상의 주입구 및 하나 이상의 배출구를 가지며, 2 이상의 성분들은 각 챔버에서 조합된다. 용기형 혼합 장치를 사용하는 경우, 혼합 장치는 바람직하게, 성분들의 조합을 더 용이하게 하기 위하여 혼합 기구를 포함한다. 혼합 기구는 일반적으로 당업계에 알려져 있으며, 교반기(stirrer), 혼합기, 교반기(agitator), 패들이 달린 배플 (paddled baffle), 가스 살포

시스템, 진동기 등을 포함한다.

[0031] 본 발명은 추가로, (i) 기재와, 연마 패드 및 본 명세서에 기재된 연마 조성물을 접촉시키는 단계, (ii) 화학-기계적 연마 조성물을 사이에 두고 연마 패드를 기재에 대해 상대적으로 이동시키는 단계, 및 (iii) 기재의 적어도 일부를 마모시켜 기재를 연마하는 단계를 포함하는, 기재의 화학-기계적 연마 방법을 제공한다.

[0032] 기재는 임의의 적절한 기재일 수 있다. 본 발명의 방법은 특히, 구리를 포함하는 하나 이상의 금속층을 포함하는 기재의 연마 (예를 들어, 평탄화)에 유용하다. 기재는 바람직하게는 마이크로전자공학적 (예를 들어, 반도체) 기재이다.

[0033] 본 발명의 연마 방법은 특히, 화학-기계적 연마 (CMP) 장치와 함께 사용되기에 적합하다. 전형적으로, 장치는 사용시 움직이고 웨도, 선형 또는 원형 운동으로부터 발생하는 속도를 가지는 반(platen), 반과 접촉하고 움직일 때 반과 함께 이동하는 연마 패드, 및 연마 패드의 표면과 접촉하고 상대적으로 이동함으로써 연마될 기재를 고정하는 캐리어를 포함한다. 기재의 연마는 기재를 연마 패드 및 본 발명의 연마 조성물과 접촉하게 위치시킨 뒤, 연마 패드를 기재에 대해 상대적으로 이동시켜 기재의 적어도 일부를 마모시켜 기재를 연마함으로써 일어난다. 전형적으로, 하향 압력은 3 kPa 이상, 바람직하게는 6 kPa 이상이다. 전형적으로, 하향 압력은 21 kPa 이하, 바람직하게는 14 kPa 이하, 더욱 바람직하게는 11 kPa 이하이다.

[0034] 기재는 임의의 적절한 연마 패드 (예를 들어, 연마 표면)를 이용하여 화학-기계적 연마 조성물로 평탄화 또는 연마될 수 있다. 적절한 연마 패드는 예를 들어, 직물 및 부직 연마 패드를 포함한다. 또한, 적절한 연마 패드는 다양한 밀도, 경도, 두께, 압축성(compressibility), 압축시 반동(rebound)하는 능력 및 압축물의 임의의 적합한 중합체를 포함할 수 있다. 적절한 중합체는 예를 들어, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 나일론, 플루오로카본, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리에테르, 폴리에틸렌, 폴리이미드, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 이들이 함께 형성한 생성물, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0035] 하기 실시예들은 본 발명의 추가로 예시하지만, 어떠한 방식으로든 그의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

실시예

실시예 1

[0037] 본 실시예는 기재에 대한 다양한 하향 압력에서 본 발명의 조성물의 제거 속도 및 평탄화 효율을 예증한다. Cu-플레이팅된 300 mm 웨이퍼를 포함하는 유사한 기재를, 물 중 0.7 중량%의 α -알루미나, 0.8 중량%의 타르타르산, 및 벤조트리아졸 및 트리아졸의 이중 억제제를 포함하는 연마 조성물로 연마하였다. α -알루미나 입자의 평균 직경은 100 nm였다. 연마 실험은 일반적으로, 연마 패드가 장착된 상업적으로 입수가능한 연마 장치의 사용을 포함하고, 하향 압력을 제외한 연마 파라미터 및 연마 조성물 유속은 모든 연마 실험에 대해 동일하게 하였다. 연마 후, 구리 제거 속도를 Å/분으로 측정하였다. 낮은 수는 느린 연마 속도, 예를 들어, 기재 표면으로부터의 구리 제거량이 적은 것을 반영한다. 결과를 하기 표 1에 요약하였다.

표 1

구리 제거에 대한 하향 압력의 효과

연마 조성물 유속(ml/분)	하향 압력 (kPa)	구리 제거 속도 (Å/분)
200	6.9	1100
200	10.3	5600
200	13.8	7500
200	17.2	8000
300	6.9	1100
300	10.3	3000
300	13.8	7600
300	17.2	9200

[0038] 표 1의 데이터를 도 1의 그래프에 플롯팅하였고, 이는 다양한 하향 압력에서 연마 조성물을 이용함으로써 얻어진 구리 제거 속도를 도시한 것이다. 가파른 경사는 높은 평탄화 효율을 의미한다. 평탄화 효율은 초기 단계 높이와 최종 단계 높이의 차를 초기 단계 높이로 나눈 것이다. 평탄화 효율은 2000 Å의 구리 제거 후 80 내지

90%였다. 웨이퍼는 5000 Å의 구리 제거 후 완전히 평탄화되었다.

실시예 2

본 실시예는 디싱(dishing), 및 구리-함유 층의 연마 제거 속도에 대한 α-알루미나의 효과를 예증한다.

2종의 연마 조성물을 사용하여 구리-함유층을 포함하는 기재를 연마하였다. 조성물 1A는 α-알루미나를 함유하고 (본 발명에 따름), 조성물 1B는 발연 알루미나를 함유하였다 (비교예). 각 연마 조성물에 대하여, Å/분으로 나타낸 구리층에 대한 연마 제거 속도 (RR) 및 Å로 나타낸 30초의 과다연마후 디싱량을 측정하였다. 하향 압력 10.3 kPa로 연마를 실시하였다. 결과를 하기 표 2에 요약하였다.

표 2

연마 제거 속도 및 디싱에 대한 α-알루미나의 효과

연마 조성물	구리 제거 속도 (Å/분)	디싱 (Å)
1A (본 발명)	3000	450
1B (비교)	1800	650

이러한 결과는 본 발명에 따른 연마 조성물의 사용을 통해, 높은 제거 속도를 유지하면서 구리-함유 기재의 디싱을 실질적으로 감소시킬 수 있다는 것을 예증한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 연마 패드에 대항하는 기재 상의 하향 압력(down force pressure)의 함수로서, 본 발명의 조성물을 이용하여 연마한 기재로부터의 구리 제거 속도의 그래프이다.

도면

도면1

