

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C09K 13/00

(11) 공개번호 특2000-0068476
(43) 공개일자 2000년11월25일

(21) 출원번호	10-1999-7001866	(87) 국제공개번호	WO 1999/02623
(22) 출원일자	1999년03월05일	(87) 국제공개일자	1999년01월21일
번역문제출일자	1999년03월05일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/13991		
(86) 국제출원출원일자	1998년07월07일		
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투 갈 스웨덴 핀란드 사이프러스		

(30) 우선권주장	8/889,338 1997년07월08일 미국(US)
(71) 출원인	로델 홀딩스, 인크. 콘래드 캐딩
(72) 발명자	미국 19899 델라웨어주 월링톤 스위트 1300 노쓰 마케트 스트리트 1105 왕, 휴이, 밍 미국 19707 델라웨어주 호케션 포리스트 크리크 드라이브 29 우, 구앙웨이 미국 19711 델라웨어주 뉴어크 모닝도브 드라이브 357 죽, 리, 멜본 미국 19310 펜실바니아주 스틸빌 브라이언스 로드 20
(74) 대리인	주성민, 장수길

심사청구 : 없음

(54) 티타늄 함유 복합체 연마용 조성물 및 방법

요약

본 발명은 물, 연마 초미자, 산화제, 및 적어도 하나의 치환 관능기가 극성인 일-, 이- 또는 삼-치환 페놀을 포함하는 것인, 티타늄 함유 기재의 화학-기계적 연마에 유용한 수성 슬러리를 제공한다. 임의적으로 조성물은 실리카 제거 속도를 억제하는 화합물을 또한 포함할 수 있다. 슬러리는 또한 텅스텐, 알루미늄 또는 구리를 포함하는 기재상에 유용하다.

명세서

기술분야

본 발명은 특히 실리카, 금속, 티타늄 및(또는) 질화티타늄을 포함하는 기재를 화학-기계적 연마하는 동안 사용되는 슬러리로서 유용한 조성물에 관한 것이다.

배경기술

통상적인 연마 조성물 또는 슬러리는 일반적으로 연마 입자를 함유하는 용액을 포함한다. 부분 또는 기재는 슬러리에 베이딩(bathed)시키거나 린스하며 엘라스토머 패드를 기재에 대하여 가압하고, 패드 및 기재를 서로에 대해 이동시킨다. 이에 따라, 연마 입자는 하중하에 기재에 대하여 가압되고 패드의 수평 움직임은 연마 입자가 기재 표면을 따라 이동하여 기재 표면의 마멸 및 용량 제거를 유발한다.

다수의 경우에 표면 제거 속도는 인가된 압력의 정도, 패드 회전 속력 및 슬러리 입자의 화학적 활성에 의해서만 결정된다. 연마 입자의 화학적 활성의 개선은 다수의 특허, 예를 들면 USP 제4959113호(Roberts) 및 동 제5382272호(Cook 등) (모두 델라웨어주 뉴어크 소재의 Rodel, Inc.에 양도됨)의 기초였다.

연마 속도를 증가시키는 방법은 기재 및(또는) 기재 산화물에 대하여 그 자체가 부식성인 성분을 슬러리에 첨가하는 것이다. 연마 입자와 함께 사용되는 경우 실질적으로 보다 높은 연마 속도를 달성할 수 있다. 종종 화학-기계적 연마(CMP)라 부르는 이 방법은 반도체 및 반도체 소자, 특히 집적 회로를 연마시키기 위한 바람직한 기술이다. 종종 집적 회로 구조 중 상호 연결 바이어스와 같은 유전체/금속 복합체 구조의 연마에 있어서 금속 성분 및(또는) 금속 성분 산화물의 용해를 증가시키는 첨가제가 슬러리에 도입된다. 상기 기술 및 기타 관련된 기술의 목적은 바람직하게는 회로의 금속 부분을 제거하여 얻어진 표면이 절연 또는 유전 특성이 있는, 통상적으로 SiO₂를 포함하는 동일 평면이 되도록 하는 것이다. 이 공

정을 평탄화라 부른다.

종종 티타늄/질화티타늄 막은 텅스텐 및 알루미늄의 산화규소 절연층에 대한 접착성을 개선하는데 사용된다. 루텐 (Rutten) 등에 의한 문헌 ["Pattern Density Effects in Tungsten CMP", 1995/6/27-29, VMIC Conference, ISMIL 104/95/0491]에는 텅스텐, 티타늄 및 질화티타늄이 사용되는 구조물을 평탄화시킬 경우 발생하는 문제점이 기재되어 있다. 이상적으로는, 티타늄/질화티타늄 층은 텅스텐 제거 속도에 필적할 만한 속도로 제거하여야 하지만, 티타늄은 매우 비부식성인 물질이다. 이는 쉽게 산화하지 않으므로 제거하기 어렵다.

본 발명의 목적은 실리카, 금속 및 티타늄을 포함하는 몇몇 형태의 복합체에 특히 유효한 슬러리 조성물을 알아내는 것이다.

〈발명의 요약〉

본 발명은 물, 연마 초미자 (submicron abrasive particles), 산화제, 및 적어도 하나의 치환 관능기가 극성인 일-, 이-, 또는 삼-치환 페놀인 화합물을 포함하는, 티타늄 함유 기재의 화학-기계적 연마에 유용한 수성 슬러리를 제공한다. 이러한 관능기의 예로는 히드록실, 니트로, 아민, 카르복실, 술폰 및 포스포기가 있다.

본 발명은 물, 연마 초미자, 산화제, 및 적어도 하나의 치환 관능기가 극성인 일-, 이-, 또는 삼-치환 페놀인 화합물을 포함하는 슬러리를 연마하는 것을 포함하는, 티타늄 함유 기재의 화학-기계적 연마 방법을 제공한다. 이러한 관능기의 예로는 히드록실, 니트로, 아민, 카르복실, 술폰 및 포스포기가 있다.

〈바람직한 실시태양의 설명〉

본 발명자들은 금속 및 티타늄을 포함하는 복합체의 화학-기계적 연마에 사용되는 연마 슬러리에 하나 이상의 치환 관능기가 극성인 일-, 이-, 또는 삼-치환 페놀 화합물을 첨가하여 복합체에서 티타늄 및 기타 금속을 빠른 속도로 제거할 수 있다는 것을 알게 되었다. 이러한 복합체에서 통상적으로 발견되는 기타 금속으로는 텅스텐, 알루미늄 또는 구리가 있다. 본 발명은 임의의 금속 함유 복합체에 적용될 수 있다.

본 발명의 조성물 중 연마 초미자는 알루미늄, 실리카, 세리아 및 지르코니아와 같은 화학-기계적 연마에 사용되는 임의의 산화물을 포함할 수 있다. 연마 입자는 CMP용 슬러리에 약 0.01 중량% 내지 약 15 중량%로 사용될 수 있다. 일반적으로 농도 약 1 중량% 내지 약 10 중량%로 사용된다. 알루미늄이 바람직한 연마 입자이다. 가장 바람직한 것은 약 5 중량% 내지 약 7 중량%의 알루미늄이다.

본 발명의 조성물 중 산화제로는 질산염, 요오드산염, 염소산염, 과염소산염, 아염소산염, 황산염, 과황산염, 과산화물, 오존 포화수 및 산소 포화수와 같은 임의의 통상적인 산화제일 수 있다. 산화제는 CMP용 슬러리에 농도 약 0.01 중량% 내지 약 7 중량%로 사용될 수 있다. 일반적으로 이는 농도 약 1 중량% 내지 약 7 중량%로 사용된다. 요오드산염이 바람직한 산화제이다. 요오드산칼륨 약 2 중량% 내지 약 4 중량%가 가장 바람직하다.

본 발명의 조성물은 임의적으로 SiO_2 를 위한 착물화제 또는 킬레이팅제와 같이 작용하는 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 이는 미국 특허 제5391258호 및 동 제5476606호에 자세히 기재되어 있다. 이 화합물들은 실리카에 대한 착물화에 영향을 끼칠 수 있는 구조에 존재하는 2개 이상의 산기를 가져야 한다. 산류는 해리 양성자를 갖는 관능기로서 정의된다. 이의 예로는 카르복실, 히드록실, 술폰 및 포스포기가 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 카르복실 및 히드록실기는 가장 광범위하게 유효한 종으로 존재하기 때문에 바람직하다. 예를 들면 말산과 말레이트, 타르타르산과 타르타레이트, 및 글루콘산과 글루코네이트를 포함하는 직쇄 모노- 및 디카르복실산 및 염과 같이, 알파 자리에 히드록실기가 있는 2 이상의 카르복실기를 포함하는 구조가 특히 유효하다. 또한 시트르산과 시트레이트와 같이, 카르복실기에 대하여 알파 자리에 2차 또는 3차 히드록실기가 있는 트리- 및 폴리카르복실산 및 염이 유효하다. 또한, 오르토 디- 및 폴리히드록시벤조산과 산염, 프탈산과 산염, 피로카테콜, 피로갈롤, 갈산과 갈레이트 및 탄닌산과 탄닌이트와 같이 벤젠 고리 함유 화합물이 유효하다. 이와 같은 착물화제는 CMP용 슬러리에 약 0.1 중량% 내지 약 7 중량%로 사용될 수 있다. 바람직하게는 약 2 중량% 내지 약 4 중량%로 사용된다.

또한, 복합체 중 티타늄 및 기타 금속을 빠른 속도로 제거하는 일-, 이- 또는 삼-치환 페놀 화합물은 미국 특허 제5,391,258호 및 동 제5,476,606호에 기재된 바와 같이 실리카 제거 속도를 억제하는 화합물일 수 있다. 이러한 화합물의 예로는 살리실산 및 5-술폰 살리실산과 같은 치환 살리실산이 있다.

본 발명의 조성물의 pH는 조성물에 산 또는 염기를 첨가함으로써 조절될 수 있다. 일반적으로 티타늄 및 기타 금속의 CMP를 위해 사용되는 조성물의 pH는 약 1 내지 약 7이다. 2개 이상의 해리 산기를 갖는 것인, 실리카 제거 속도를 억제하는 화합물이 사용되는 경우, 연마 조성물의 pH를 조절하여 제1 해리 산의 pK_a 가 연마 조성물의 pH보다 실질적으로 크지 않도록 유지할 수 있다.

〈실시예 1〉

8000 옹스트롬 텅스텐/400 옹스트롬 Ti_3N_4 /250 옹스트롬 Ti 표면이 있는 8 인치 웨이퍼를 하기 조건하에, 즉 IC 1000-P/수바 TM IV 패드 (델라웨어주 뉴어크 소재의 Rodel, Inc. 제품)를 사용하여 압력 7 psi, 캐리어 50 rpm, 테이블 40 rpm, 후방 압력 3 psi하에 웨스트텍 (Westech) 372U 연마기 상에서 연마하였다. 대조구 슬러리 1번은 요오드산칼륨 약 3 %, 프탈산수소암모늄 약 3 %, 초미세 알루미늄 약 5 %, 및 나머지의 탈이온수를 포함하였다. 슬러리 1번 pH는 약 4였다. 슬러리 2번은 요오드산칼륨 약 2 %, 살리실산 약 1 % 및 초미세 알루미늄 약 5 %를 포함하였다. 슬러리 2번 및 하기 슬러리 3번, 4번 및 5번 pH는 약 3.5였다. pH 조절은 필요한 경우 산 (질산) 또는 염기 (수산화암모늄)의 첨가에 의해 수행하였다. 슬러리 3번은 물 중 과산화수소 30 % 용액으로서 첨가된 약 3 % 과산화수소를 첨가하여 슬러리 2번과 동일하게 하였다. 하기 표 1에 모든 3개의 층, 텅스텐층, 및 티타늄 함유 2개 층에 대해 얻어진 클리어 시간을 나타내었다.

[표 1]

슬러리	클리어 시간 (초)		
	총	텅스텐	Ti/Ti ₃ N ₄
1번	210	124	86
2번	190	123	67
3번	135	90	45
1번	187	105	82

<실시예 2>

본 실시예에서는 실시예 1에 기재된 것과 동일한 웨이퍼, 연마 조건 및 대조구 슬러리 1번을 사용하였다. 슬러리 4번 및 5번에 있어서는 살리실산 유도체인 5-술포 살리실산을 살리실산 대신에 사용하였다. 클리어 시간을 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

슬러리	클리어 시간 (초)		
	총	텅스텐	Ti/Ti ₃ N ₄
1번	210	124	86
4번	180	120	60
5번	118	82	36
1번	187	105	82

<실시예 3>

본 실시예에서는 1000 옹스트롬 알루미늄/500 옹스트롬 TiN/350 옹스트롬 Ti 표면이 있는 8 인치 웨이퍼를 실시예 1 및 2와 같이 연마하였다. 사용된 슬러리 (1번 및 4번)는 실시예 2에 기재된 바와 동일하였다. 클리어 시간을 하기 표 3에 나타내었다.

[표 3]

슬러리	클리어 시간 (초)		
	총	알루미늄	Ti/Ti ₃ N ₄
1번	250	170	80
4번	170	115	55

상기 실시예에 의해 살리실산 및 이의 유도체와 같이 하나 이상의 치환 관능기가 극성인 일-, 이- 또는 삼-치환 페놀이 티타늄 및 질화티타늄 제거 속도를 개선하고, 텅스텐, 알루미늄 또는 구리와 같은 또다른 금속을 함유하는 복합체를 연마하는데 유효할 수 있다는 것이 명백해졌다.

상기 논의는 본 발명을 어떠한 방식으로 제한하려는 것은 아니다. 본 발명의 범위에 대한 모든 제한은 하기 제공되는 바와 같이 청구항에 기재된다.

(57) 청구의 범위**청구항 1**

물, 연마 초미자, 산화제, 및 적어도 하나의 치환 관능기가 극성인 일-, 이- 또는 삼-치환 페놀을 포함하는, 티타늄 함유 기재의 화학-기계적 연마에 유용한 수성 슬러리인 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 연마 초미자가 알루미나인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 산화제가 요오드산칼륨을 포함하는 것인 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 산화제가 과산화수소를 추가로 포함하는 것인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 실리카 제거 속도를 억제하는 화합물(들)을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 6

제2항에 있어서, 실리카 제거 속도를 억제하는 화합물(들)을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 7

제3항에 있어서, 실리카 제거 속도를 억제하는 화합물(들)을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 8

제4항에 있어서, 실리카 제거 속도를 억제하는 화합물(들)을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 일-, 이- 또는 삼-치환 페놀이 살리실산 또는 치환 살리실산인 조성물.

청구항 10

기재를 연마 패드에 대하여 가압하고, 기재 및 패드를 서로에 대해 이동시키고, 연마 조성물을 연마 조작 동안에 상기 패드에 도포하는 것을 포함하는 티타늄 함유 기재의 연마 방법으로서, 상기 연마 조성물은 물, 연마 초미자, 산화제 및 적어도 하나의 치환 관능기가 극성인 일-, 이- 또는 삼-치환 페놀을 포함하는 것인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 연마 초미자가 알루미나인 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 산화제가 요오드산칼륨을 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 산화제가 과산화수소를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 14

제10항에 있어서, 조성물이 실리카 제거 속도를 억제하는 화합물을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 15

제10항에 있어서, 기재가 또한 텅스텐을 포함하는 것인 방법.

청구항 16

제10항에 있어서, 기재가 또한 알루미늄을 포함하는 것인 방법.

청구항 17

제10항에 있어서, 기재가 또한 구리를 포함하는 것인 방법.