



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월16일

(11) 등록번호 10-1494034

(24) 등록일자 2015년02월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 3/14 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7005679

(22) 출원일자(국제) 2008년07월08일

심사청구일자 2013년06월24일

(85) 번역문제출일자 2010년03월15일

(65) 공개번호 10-2010-0065328

(43) 공개일자 2010년06월16일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/069396

(87) 국제공개번호 WO 2009/023387

국제공개일자 2009년02월19일

(30) 우선권주장

11/839,329 2007년08월15일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US5958794 A

US6592676 B1

US6121143 A

전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

하디 엘 찰스

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

크란즈 헤더 케이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 김영

심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 반도체 제작에 적합한 표면 개질용 조성물 및 방법

**(57) 요 약**

본 발명은 반도체 제작에 적합한 웨이퍼의 표면을 개질 또는 개량하기 위한 조성물 및 방법에 관한 것이다. 조성물은 반도체 소자의 제작에 적합한 웨이퍼의 표면을 개질하는 데 유용한 작업 액체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 작업 액체는 유리 연마 입자가 실질적으로 없는 초기 성분의 수용액이며, 이 성분은 물, 계면활성제, 및 7을 초과하는 적어도 하나의  $pK_a$ 를 나타내는 pH 완충제를 포함한다. 소정 실시 형태에서, pH 완충제는 염기성 pH 조절제 및 산성 카복화제를 포함하고, 작업 액체는 약 7 내지 약 12의 pH를 나타낸다. 추가의 실시 형태에서, 본 발명은 웨이퍼의 표면을 개질하기에 적합한 계면활성제를 포함하는 고정된 연마 용품, 및 고정된 연마 용품을 제조하는 방법을 제공한다. 추가적인 실시 형태는 웨이퍼 표면을 개질하는 데 사용될 수 있는 방법을 설명한다.

(72) 발명자

**우드 토마스 이**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

**카이사키 데이비드 에이**

미국 55418 미네소타주 미니애폴리스 가필드 스트리트 엔이 3034

**가그리아디 존 제이**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

---

**클라크 존 씨**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

**사부 페트리샤 웬**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

**클라크 필립 지**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

유리 연마 입자(loose abrasive particle)가 없는 초기 성분 - 여기서, 성분은

a. 물;

b. 7을 초과하는 적어도 하나의  $pK_a$ 를 나타내며, 염기성 pH 조절제, 및 적어도 하나의 아미노산 또는 아미노산으로부터 형성된 다이펩티드를 포함하는 여러 자리(multidentate) 산성 착화제를 포함하는 pH 완충제; 및

c. 적어도 4의 친수-친유 균형(hydrophile-lipophile balance)을 나타내는 비이온성 계면활성제를 포함함 - 의 수용액이고 7 내지 12의 pH를 나타내는, 반도체 소자의 제작에 적합한 웨이퍼의 표면을 개질하는 데 유용한 작업 액체.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 염기성 pH 조절제는 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토금속 수산화물, 수산화암모늄, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 작업 액체.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 아미노산은 알라닌, 프롤린, 글리신, 히스티딘, 라이신, 아르기닌, 오르니틴, 시스테인, 티로신, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 작업 액체.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 비이온성 계면활성제는 선형 1차 알코올 에톡실레이트, 2차 알코올 에톡실레이트, 분지형 2차 알코올 에톡실레이트, 옥틸페놀 에톡실레이트, 아세틸렌 1차 알코올 에톡실레이트, 아세틸렌 1차 다이-알코올 에톡실레이트, 알칸 다이-알코올, 하이드록실-말단 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 랜덤 공중합체, 플루오로지방족 중합체 에스테르, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 작업 액체.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 염기성 pH 조절제는 10 내지 11의 pH를 제공하기에 충분한 양으로 존재하고, 산성 착화제는 L-프롤린을 작업 액체의 2 중량% 내지 4 중량%의 양으로 포함하며, 비이온성 계면활성제는 에톡실화된 알코올을 작업 액체의 0.05 중량% 내지 0.5 중량%의 양으로 포함하는 작업 액체.

### 청구항 6

a. 웨이퍼의 적어도 일부분 위에 배치된 질화규소를 포함하는 장벽 재료, 및 장벽 재료의 적어도 일부분 위에 배치된 산화규소를 포함하는 유전체 재료를 적어도 포함하는 웨이퍼를 제공하는 단계;

b. 제1항에 따른 작업 액체의 존재 하에 웨이퍼의 유전체 재료를 연마 용품에 고정된 복수의 3차원 연마 복합재 - 여기서, 3차원 연마 복합재는 결합제 중에 고정 및 분산된 복수의 연마 입자를 포함함 - 와 접촉시키는 단계; 및

c. 웨이퍼의 노출된 표면이 평坦하게 되고 노출된 유전체 재료의 적어도 하나의 영역 및 노출된 장벽 재료의 하나의 영역을 포함하게 될 때까지 유전체 재료가 복수의 연마 복합재와 접촉되게 하면서 웨이퍼를 상대적으로 이동시키는 단계를 포함하는, 반도체 소자의 제작에 적합한 웨이퍼의 표면을 개질하는 방법.

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

삭제

### 청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

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

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

**청구항 49**

삭제

**명세서****배경기술**

[0001] 본 발명은 일반적으로 반도체 제작에 적합한 웨이퍼의 노출된 표면을 개질하는 방법, 및 특히 연마 용품을 사용하여 반도체 제작에 적합한 구조화된 웨이퍼의 노출된 표면을 개질하는 방법에 관한 것이다.

[0002] 집적 회로 제조 동안, 반도체 제작에 사용되는 반도체 웨이퍼는 전형적으로 증착, 패턴화 및 에칭 단계를 비롯한 많은 처리(processing) 단계들을 겪게 된다. 이러한 반도체 웨이퍼 제조 단계들의 상세 사항은 톤쇼프(Tonshoff) 등의 문헌["Abrasive Machining of Silicon", published in the Annals of the International Institution for Production Engineering Research, (Volume 39/2/1990), pp. 621-635]에 보고되어 있다. 각 제조 단계에서, 후속의 제작 또는 제조 단계들을 위해 웨이퍼를 준비시키기 위하여 종종 웨이퍼의 노출된 표면을 개질(modify)하거나 또는 개량(refine)하는 것이 필요하거나 또는 바람직하다.

[0003] 예를 들어, 증착 단계 후, 웨이퍼 표면 상에 증착된 재료 또는 충은 일반적으로 추가의 증착 또는 후속 처리가 일어나기 전에 추가의 처리를 필요로 한다. 다른 예에서, 에칭 단계 후, 웨이퍼의 에칭된 표면 영역 상에 전도 또는 절연 재료 중 어느 하나 또는 이 둘 모두를 총 형태로 증착하는 것이 종종 필요하다. 이 공정의 특정 예가 금속 다마신 공정(metal Damascene process)에서 사용된다.

[0004] 다마신 공정에서, 패턴이 산화물 유전체 층 내로 에칭된다. 에칭 후, 선택적 점착/장벽 층은 전체 표면 위에 증착되고, 이어서 금속이 당해 점착/장벽 층의 위에 또는 그 상부에 증착된다. 이어서, 증착된 금속 층은 증착된 금속과, 상기 표면 상의 점착/장벽 층의 영역들을 제거함으로써 개질되거나, 개량되거나 마무리된다. 전형적으로, 웨이퍼의 노출된 외측 표면이 금속 및 산화물 유전체 재료 둘 모두를 포함하도록 충분한 표면 금속이 제거된다. 노출된 웨이퍼 표면의 평면도는 에칭된 패턴에 대응하는 금속 및 이 금속에 인접한 유전체 재료를 갖는 실질적으로 평坦한 표면을 나타낸다. 웨이퍼의 개질된 표면 상에 위치한 금속(들) 및 산화물 유전체 재료(들)는 상이한 물리적 특성, 예를 들어 상이한 경도 값을 근본적으로 갖는다. 다마신 공정에 의해 생성되는 웨

이퍼를 개질하는 데 사용되는 연마 용품은 어느 하나의 재료의 표면의 긁힘 없이 재료들을 동시에 개질하도록 주의 깊게 설계되어야 한다. 또한, 연마 용품은 금속의 노출된 영역 및 유전체 재료의 노출된 영역을 갖는 웨이퍼 상의 노출된 실질적으로 평탄한 외측 표면을 생성할 수 있어야 한다.

[0005] 산화물 유전체 재료가 웨이퍼 외측 표면 상에 노출될 때까지 증착 금속 층을 개질하는 그러한 공정은 웨이퍼 표면 상에 위치하는 금속 특징부들의 미크론 미만(submicron)의 치수 때문에 오류의 여지가 거의 없다. 증착된 금속의 제거율은 제조 비용의 최소화를 위하여 빨라야 한다는 것은 명백하다. 또한, 에칭되지 않은 영역으로부터의 금속의 제거는 완전하여야 한다. 더욱이, 에칭된 영역 내에 남아있는 금속은 별개의 영역 및 구역에 한정되어야 한다. 또한, 남아있는 금속은 적절한 전도성을 보장하기 위하여 영역 또는 구역 내에서 연속적이어야 한다. 요컨대, 금속 개질 공정은 미크론 미만의 규모로 균일하고, 제어되며, 재현가능하여야 한다.

[0006] 더욱이, 반도체 소자의 요소들을 분리하기 위한 방법으로서, 질화규소 층이 규소 기판 상에 형성되고 얇은 트렌치가 에칭 또는 포토리소그래프를 통해 형성되며 유전층이 침착되어 트렌치를 채우는 얇은 트렌치 분리(STI) 공정이 많은 주목을 끌었다. 이러한 방식으로 형성된 트렌치(trench) 또는 라인(line)의 깊이의 변동으로 인해, 전형적으로 과량의 유전체 재료를 기판 상부에 침착시켜 모든 트렌치가 완전히 채워지는 것을 보장할 필요가 있다.

[0007] 이어서, 과량의 유전체 재료 (예컨대, 산화물)를 화학-기계적 평탄화 공정에 의해 제거하여 질화규소 층을 노출시킨다. 고도로 평탄한 표면을 달성하기 위하여, 질화물 층의 높이와 남아있는 트렌치 산화물의 높이는 실질적으로 동일하여야 한다. 일반적으로, 과거의 관행에서는 질화규소 연마보다는 산화물 연마를 선택하는 것이 강조되었다. 따라서, 질화규소 층의 노출시 전체 연마율(polishing rate)이 감소되었기 때문에, 화학-기계적 평탄화 공정 동안 질화규소 층은 정지 층(stopping layer)의 역할을 하였다.

[0008] 기판의 표면을 평탄화 또는 연마하는 조성물 및 방법이 본 기술 분야에 잘 알려져 있다. 웨이퍼의 노출된 표면들을 개질하거나 개량하는 한 가지 통상적인 방법에서는 웨이퍼 표면을 연마액(liquid) 중에 분산된 복수의 유리(loose) 연마 입자를 포함하는 슬러리로 처리하는 방법이 이용된다. 전형적으로, 이 슬러리는 연마 패드에 적용되며, 이어서 웨이퍼 표면은 웨이퍼 표면 상의 물질을 제거하거나 떼어 내기 위하여 상기 패드에 대하여 연삭되거나 이동된다. 일반적으로, 상기 슬러리는 웨이퍼 표면과 화학적으로 반응하는 제제(agent)도 포함한다. 이러한 유형의 공정은 대개 화학-기계적 평탄화(chemical-mechanical planarization, CMP) 공정으로 지칭된다.

[0009] 그러나, CMP 슬러리에서의 한 가지 문제점은 원하는 웨이퍼 표면의 형상(topography)을 달성하기 위하여 이 공정이 주의 깊게 모니터링되어야 한다는 것이다. 두 번째 문제점은 유리된 연마재 슬러리와 관련된 메스(mess)이다. 다른 문제점은, 상기 슬러리가 웨이퍼의 표면으로부터 제거되고 후속 웨이퍼 처리에서 제거되어야 하는 다수의 입자를 생성한다는 것이다. 이를 슬러리의 취급 및 처분은 반도체 웨이퍼 제작자에 있어서 추가의 처리 비용을 발생시킨다.

[0010] CMP 슬러리 방법에 대한 대안은 반도체 표면을 개질하거나 개량하기 위하여 연마 용품을 사용한다. 이러한 대안적인 CMP 공정은 1997년 3월 27일 공개된 국제특허 공개 WO 97/11484호에 보고되어 있다. 보고된 연마 용품은 결합제 중에 분산된 연마 입자를 포함하는 텍스처화된 연마 표면을 갖는다. 사용 중에, 연마 용품은 웨이퍼 상의 재료의 단일 층을 개질하고 실질적으로 평탄하고 균일한 웨이퍼 표면을 제공하도록 움직이면서 종종 유체 또는 액체의 존재 하에 반도체 웨이퍼 표면과 접촉시킨다. 연마 용품의 사용에 의해 CMP 슬러리와 관련된 상당수의 문제점이 극복된다.

[0011] 본 발명의 실시 형태는 웨이퍼의 표면 상에 전형적으로 상이한 경도 값을 갖는 적어도 2개의 상이한 재료를 노출시키기 위하여, 연마 용품을 사용하여 반도체 웨이퍼의 표면을 개질함으로써 제공되는 이점을 활용한다.

### 발명의 내용

[0012] 본 발명은 반도체 제작에 적합한 웨이퍼의 표면을 개질 또는 개량하는 방법에 관한 것이다. 예를 들어, 한 가지 예시적인 방법을 사용하여 패턴 또는 디자인을 형성하도록 에칭된 표면을 갖는 제1 재료, 및 제1 재료의 표면 위에 배치된 제2 재료를 갖는 웨이퍼를 개질할 수 있다. 본 방법의 제1 단계는 웨이퍼의 제2 재료를 연마 용품에 고정된 복수의 3차원 연마 복합재에 접촉시키는 단계 - 여기서, 3차원 연마 복합재는 결합제 중에 고정 및 분산된 복수의 연마 입자를 포함함 - 를 포함한다. 제2 단계는 웨이퍼의 노출된 표면이 실질적으로 평탄하고 노출된 제1 재료의 적어도 하나의 영역 및 노출된 제2 재료의 하나의 영역을 포함하게 될 때까지 제2 재료가 복수의 연마 복합재와 접촉되게 하면서 웨이퍼를 상대적으로 이동시키는 것이다. 제2 재료는 전형적으로 금속이지만, 제2 재료는 접착/장벽 층 또는 금속과 접착/장벽 층의 조합과 같은 중간 물질일 수 있다. 제1 재료는

전형적으로 유전체 재료이다. 적합한 중간 물질 또는 접착/장벽 층은 금속, 산화물, 질화물 및 규화물을 포함한다. 일부 특히 적합한 중간 물질 또는 접착/장벽 층은 탄탈륨, 티타늄, 질화탄탈륨, 질화티타늄, 및 질화규소를 포함한다.

[0013]

웨이퍼의 표면을 개질하는 다른 예시적인 방법에서, 제1 유전체 장벽 재료는 패턴화된 웨이퍼 표면 위에 배치될 수 있으며, 제2 유전체 재료는 제1 유전체 장벽 재료의 표면 위에 배치될 수 있다. 본 방법의 제1 단계는 웨이퍼의 제2 유전체 재료를 연마 용품에 고정된 복수의 3차원 연마 복합재에 접촉시키는 단계 - 여기서, 3차원 연마 복합재는 결합재 중에 고정 및 분산된 복수의 연마 입자를 포함함 - 를 포함한다. 제2 단계는 웨이퍼의 노출된 표면이 실질적으로 평탄하고 노출된 제1 유전체 장벽 재료의 적어도 하나의 영역 및 노출된 제2 유전체 재료의 하나의 영역을 포함하게 될 때까지 제2 유전체 재료가 복수의 연마 복합재와 접촉되게 하면서 웨이퍼를 상대적으로 이동시키는 것이다. 제2 유전체 재료는 전형적으로 산화규소, 예를 들어, 이산화규소이다. 제1 유전체 장벽 재료는 전형적으로 질화규소이다.

[0014]

본 명세서에서 사용될 때, 웨이퍼는 전형적으로 패턴 또는 디자인을 형성하도록 예칭된 표면을 갖는 제1 재료, 및 제1 재료의 표면 위에 배치된 제2 재료를 포함한다. 제1 재료와 관련된 디자인은 패턴화된 영역, 홈진 영역, 및 비아(via) 뿐만 아니라 완전한 반도체 소자를 구성하는 다른 구조를 포함한다. 다마센 공정과 같은 공정에 의해 제조되고 본 발명의 연마 용품에 의해 개질된 웨이퍼 표면은 바람직하게는 스크래치 또는 반도체 소자의 기능을 방해하는 다른 결함이 없다. 바람직한 실시 형태에서, 웨이퍼 표면은 실질적으로 평탄하며 Rt 값으로 측정되는 바와 같은 스크래치 또는 다른 결함이 없는 표면을 갖는다. 본 발명의 소정 실시 형태에 의해 제공되는 바람직한 Rt 값은 전형적으로 약 3,000 옹스트롬 미만, 바람직하게는 약 1,000 옹스트롬 미만, 및 가장 바람직하게는 약 500 옹스트롬 미만이다. 웨이퍼는 웨이퍼의 베이스 층 상에 층들을 형성하는 제3 재료, 제4 재료, 제5 재료 또는 그 이상의 재료들을 포함할 수 있다. 각각의 층은 오직 제1 재료 및 제2 재료만을 포함하는 웨이퍼의 경우 상기에 예시된 바와 같이 개질될 수 있다.

[0015]

다마센 공정 중에 웨이퍼를 개질하는 방법은, 예를 들어, 웨이퍼의 베이스 상에 존재하는 적어도 제1 재료 및 제2 재료를 갖는 웨이퍼로부터 시작할 수 있다. 적어도 하나의 재료는 디자인을 형성하도록 예칭된 표면을 가질 수 있다. 외측 재료가 표면에 예칭된 디자인을 채우도록 제1 및 제2 재료 위에 배치된다. 웨이퍼는 연마 용품에 고정된 복수의 3차원 연마 복합재와 접촉되게 위치된다. 웨이퍼의 외측 재료는 연마 용품에 고정된 복수의 3차원 연마 복합재와 접촉되며, 연마 복합재는 결합재 중에 고정 및 분산된 복수의 연마 입자를 포함한다. 웨이퍼의 노출된 표면이 실질적으로 평탄하게 되고 노출된 제1 재료의 적어도 하나의 영역 및 노출된 제2 재료의 하나의 영역을 포함하게 될 때까지 외측 재료가 복수의 연마 복합재와 접촉되게 하면서 웨이퍼를 연마 용품에 대해 이동시킨다.

[0016]

본 발명의 일 실시 형태에서, 웨이퍼의 개질 방법은 적어도 하나의 유전체 재료 위에 배치된 전도성 재료로 이루어진 층부터 시작될 수 있다. 유전체 재료는 디자인을 형성하도록 예칭된 표면을 갖는다. 그러한 웨이퍼는 웨이퍼의 노출된 주표면(전도성 재료)을 연마 용품에 대하여 접촉시키고 상대적으로 이동시킴으로써 개질시킬 수 있다. 연마 용품은 전형적으로 결합재 중에 고정 및 분산된 복수의 연마 입자를 포함하는 복수의 텍스쳐화된 3차원 연마 복합재의 노출된 주표면을 포함한다. 접촉 및 이동은, 웨이퍼의 노출된 표면이 실질적으로 평탄하고 노출된 전도성 재료의 적어도 하나의 영역 및 노출된 유전체 재료의 적어도 하나의 영역을 포함하며, 전도성 재료의 노출된 표면 및 유전체 재료의 노출된 표면이 단일 평면에 놓이게 될 때까지 연마 용품의 복수의 연마 복합재와 전도성 재료 사이에서 유지된다. 유전체 재료는 하나 이상의 중간 물질, 예를 들어 접착/장벽 층에 의해 덮일 수도 있다. 전형적으로, 노출된 유전체 재료 표면에는 전도성 재료의 제거 후 본질적으로 중간 물질이 없다. 대안적으로, 전도성 재료의 제거는 전도성 재료 및 중간 물질의 표면만을 노출시킬 수도 있다. 이어서, 계속된 개질에 의해 웨이퍼의 표면 상에 유전체 재료 및 전도성 재료가 노출될 수 있다.

[0017]

본 방법은 특히 본 출원에서 전형적으로 제2 재료라고 불리는 전도성 표면을 개질하도록 구성된다. 전도성 표면들은 저항값이 약 0.1 ohm-cm 미만인 다양한 전도성 재료로부터 만들어질 수 있다. 바람직한 전도성 재료는 금속, 예를 들어 텅스텐, 구리, 알루미늄, 알루미늄 구리 합금, 금, 은, 또는 이들 금속의 다양한 합금을 포함한다. 바람직한 유전체 재료는 일반적으로 유전 상수가 약 5 미만이다.

[0018]

본 발명의 다른 예시적인 실시 형태에서, CMP 방법은 반도체 웨이퍼와 같은 기판의 표면을 개질하여 그의 선택적인 두께 부분을 제거하도록 제공된다. 특정한 일 예시적인 실시 형태에서, 본 방법은:

[0019]

a. 패턴을 형성하도록 예칭된 표면을 갖는 제1 재료, 제1 재료의 표면의 적어도 일부분 위에 배치되는 제2 재료, 및 제2 재료의 표면의 적어도 일부분 위에 배치되는 제3 재료를 적어도 포함하는 웨이퍼를 제공하는

단계;

[0020] b. 유리 연마 입자가 실질적으로 없으며 물, 7을 초과하는 적어도 하나의  $pK_a$ 를 나타내는 pH 완충제, 및 계면활성제를 포함하며 약 7 내지 약 12의 pH를 나타내는 수성 작업 액체 - 여기서, pH 완충제는 염기성 pH 조절제 및 산성 착화제를 포함함 - 의 존재 하에, 연마 용품에 고정되고 결합제 중에 고정 및 분산된 복수의 연마 입자를 포함하는 복수의 3차원 연마 복합재와 웨이퍼의 제3 재료를 접촉시키는 단계; 및

[0021] c. 웨이퍼의 노출된 표면이 실질적으로 평坦하게 되고 노출된 제3 재료의 적어도 하나의 영역 및 노출된 제2 재료의 하나의 영역을 포함하게 될 때까지 제3 재료가 복수의 연마 복합재와 접촉되게 하면서 웨이퍼를 상대적으로 이동시키는 단계를 포함한다.

[0022] CMP STI 방법의 예시적인 추가 실시 형태에서, 본 방법은:

[0023] a) 웨이퍼의 적어도 일부분 위에 배치된 장벽 재료, 및 장벽 재료의 표면의 적어도 일부분 위에 배치된 유전체 재료를 적어도 포함하는 웨이퍼를 제공하는 단계;

[0024] b) 유리 연마 입자가 실질적으로 없으며 물, 7을 초과하는 적어도 하나의  $pK_a$ 를 나타내는 pH 완충제, 및 계면활성제를 포함하며 약 7 내지 약 12의 pH를 나타내는 수성 작업 액체 - 여기서, pH 완충제는 염기성 pH 조절제 및 산성 착화제를 포함함 - 의 존재 하에, 연마 용품에 고정되고 결합제 중에 고정 및 분산된 복수의 연마 입자를 포함하는 복수의 3차원 연마 복합재와 웨이퍼의 유전체 재료를 접촉시키는 단계; 및

[0025] c) 웨이퍼의 노출된 표면이 실질적으로 평탄하게 되고 노출된 유전체 재료의 적어도 하나의 영역 및 노출된 장벽 재료의 하나의 영역을 포함하게 될 때까지 유전체 재료가 복수의 연마 복합재와 접촉되게 하면서 웨이퍼를 상대적으로 이동시키는 단계를 포함한다.

[0026] 특정한 일 예시적인 실시 형태에서, 유전체 재료는 산화규소를 포함하고, 장벽 재료는 질화규소를 포함한다.

[0027] 소정의 예시적인 방법에서, 웨이퍼와 연마 용품 사이의 이동은 약 0.69 내지 약 172 킬로파스칼 (kPa) (0.1 내지 25 파운드/제곱인치 (psi)) 범위의 압력 하에, 바람직하게는 약 1.38 내지 약 103.42 kPa (약 0.2 내지 15 psi) 범위의 압력 하에 일어난다. 본 발명의 다른 실시 형태에서, 웨이퍼 및 연마 용품은 서로에 대하여 회전 및/또는 이동된다. 예를 들어, 연마 용품 또는 웨이퍼 중 어느 하나, 또는 연마 용품과 웨이퍼 둘 모두는 웨이퍼 및 연마 용품의 상대적인 중심을 따라서 선형으로 이동될 뿐만 아니라 다른 하나에 대하여 회전된다. 또한, 웨이퍼 및 연마 용품은 속도가 경로를 따라 변화하면서 타원 형태로 또는 8자 유형의 패턴으로 이동될 수 있다. 웨이퍼와 연마 용품 사이의 회전 운동 및 회전 속도는 1 rpm 내지 10,000 rpm일 수 있다. 연마 용품을 위한 바람직한 회전 속도는 연마 용품이 10 rpm 내지 1,000 rpm, 더욱 바람직하게는 10 rpm 내지 250 rpm 및 더욱 바람직하게는 10 rpm 내지 60 rpm의 속도에서 회전할 때이다. 웨이퍼에 대한 바람직한 회전 속도는 웨이퍼가 2 rpm 내지 1,000 rpm, 더욱 바람직하게는 5 rpm 내지 500 rpm, 및 훨씬 더욱 바람직하게는 10 rpm 내지 100 rpm의 속도에서 회전할 때이다.

[0028] 본 발명의 추가적인 실시 형태에서, 웨이퍼의 전도성 표면은 작업 액체의 존재 하에 연마 용품에 의해 개질된다. 한 가지 유용한 작업 액체는 여러가지 상이한 첨가제들을 포함하는 수성 용액이다. 적합한 첨가제에는 pH 조절제 (예컨대, 산 또는 염기) 뿐만 아니라 착화제, 산화제 또는 부동태화제(passivating agent), 계면활성제, 습윤제, 완충제, 방청제, 윤활제, 비누, 또는 이를 첨가제의 조합이 포함된다. 첨가제는 웨이퍼 표면 상에서 제2 재료, 예를 들어 금속 또는 금속 합금 전도체와 반응성인 제제, 예를 들어 산화제, 환원제, 부동태화제, 또는 착화제를 또한 포함할 수 있다. 산화제의 예에는 과산화수소, 질산, 폐리시안화 칼륨, 질산제2철, 또는 이를 제제의 조합이 포함된다. 착화제의 예에는 수산화암모늄 및 탄산암모늄이 포함된다. 또한, 작업 액체는 첨가제 또는 다른 제제가 상대적으로 없을 수 있다. 이러한 실시 형태에서, 작업 액체는 수돗물, 증류수 또는 탈이온수일 수 있다. 적합한 부동태화제는 벤조트라이아졸이다.

[0029] 반도체 소자의 제작에 적합한 웨이퍼의 표면을 개질하는 데 유용한 작업 액체의 예시적인 일 실시 형태에서, 작업 액체는 실질적으로 유리 연마 입자가 없는 초기 성분의 수용액을 포함하며, 이 성분은 물, 7을 초과하는 적어도 하나의  $pK_a$ 를 나타내는 pH 완충제 및 계면활성제를 포함하고, pH 완충제는 염기성 pH 조절제 및 산성 착화제를 포함하며, 작업 액체는 약 7 내지 약 12의 pH를 나타낸다. 소정의 특징을 갖는 실시 형태에서, 작업 유체는 불소화합물계 계면활성제를 포함하고 약 7 내지 약 11의 pH를 나타낸다.

[0030] 다른 예시적인 실시 형태에서, 본 발명은 기판 표면의 화학 기계적 연마에 적합한 계면활성제를 포함하는 고정

된 연마 용품을 제공한다. 소정의 예시적인 실시 형태에서, 화학 기계적 연마 공정에서 웨이퍼의 표면을 개질하기에 적합한 계면활성제를 포함하는 고정된 연마 용품을 제조하는 방법은:

[0031] a. 연마 용품에 고정된 복수의 3차원 연마 복합재 - 여기서, 3차원 연마 복합재는 결합재 중에 고정 및 분산된 복수의 연마 입자를 포함함 - 를 포함하는 표면을 갖는 고정된 연마 용품을 제공하는 단계와;

[0032] b. 표면을 용매 중의 계면활성제 용액에 노출시키는 단계와;

[0033] c. 고정된 연마 용품을 건조시켜 적어도 일부분의 용매를 제거하고, 이럼으로써 표면의 적어도 일부분 상에 계면활성제의 코팅을 형성하는 단계를 포함한다.

[0034] 선택적으로, 고정된 연마 용품이 복수의 웨이퍼 표면을 연마하는 데 사용될 때, 단계 (a) 내지 단계 (c)는 목표 연마율이 얻어질 때까지 소정 연마율에서 반복될 수 있으며, 연마율은 그 후 목표 연마율의 약 200 Å/min 이내로 유지된다. 일부 예시적인 실시 형태에서, 용매는 수성 용매 (예컨대, 물), 비수성 용매 (예컨대, 알코올 또는 다른 유기 용매), 또는 수성 용매와 비수성 용매의 혼합물 (예컨대, 에탄올과 물)일 수 있다.

[0035] 본 발명의 일부 실시 형태를 위한 바람직한 고정된 연마 용품은 결합재 중에 분산된 복수의 연마 입자로 제조된 텍스처화된 3차원 연마 외측 표면을 포함한다. 바람직하게는 연마 용품은 배킹을 추가로 포함하며, 더욱 바람직하게는 이러한 배킹은 중합체 필름이다. 이러한 배킹은 전면 및 후면을 가질 것이다. 배킹은 연마 용품용으로 사용되어 온 재료, 예를 들어, 종이, 부직포, 천(cloth), 처리된 천, 중합체 필름, 및 프라이밍된 중합체 필름의 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 배킹은 프라이밍된 폴리에스테르 필름이다.

[0036] 배킹의 적어도 하나의 표면은 결합재 및 연마 입자로 코팅된다. 연마 코팅은 다소 침식성인 것이 바람직하다. 적합한 결합재는 유기 또는 무기 재료일 수 있다. 결합재는 유기 결합재인 것이 바람직하다. 또한, 결합재는 열가소성 결합재 또는 열경화성 결합재일 수 있다. 결합재가 열경화성 결합재인 경우, 결합재는 바람직하게는 결합재 전구체로부터 형성될 수 있다. 특히, 적합한 결합재 전구체는 경화되지 않은 유동가능한 상태이다. 연마 용품을 제조할 때, 결합재 전구체의 경화 또는 중합을 개시하는 데 도움이 되는 조건(전형적으로 에너지원)에 결합재 전구체를 노출시킨다. 이러한 중합 또는 경화 단계 중에, 결합재 전구체는 결합재로 고형화 및 변환된다. 본 발명의 소정 실시 형태에서, 결합재 전구체는 자유 라디칼 경화성 중합체를 포함하는 것이 바람직하다. 방사선 에너지와 같은 에너지원에 노출시, 자유 라디칼 경화성 중합체가 가교결합하여 결합재를 형성한다. 일부 바람직한 자유 라디칼 경화성 중합체의 예에는 아크릴레이트 단량체, 아크릴레이트 올리고머 또는 아크릴레이트 단량체 및 올리고머 조합이 포함된다. 바람직한 결합재 전구체는 아크릴레이트 작용성 우레탄 중합체를 포함한다.

[0037] 연마 입자는 노출된 웨이퍼 표면 상에 원하는 특성을 제공하는 임의의 적합한 연마 입자일 수 있으며, 특정 연마 입자가 특정 유형의 재료용으로 사용될 수 있다. 원하는 특성에는 금속 절삭률, 표면 마무리 및 노출된 웨이퍼 표면의 평탄도(planarity)가 포함될 수 있다. 연마 입자는 웨이퍼 표면의 특정 재료에 따라 선택될 수 있다. 예를 들어, 구리 웨이퍼 표면의 경우, 바람직한 연마 입자에는 알파 알루미나 입자가 포함된다. 대안적으로, 알루미늄 웨이퍼 표면의 경우, 바람직한 연마 입자에는 알파 및 카이 알루미나가 포함된다.

[0038] 연마 입자의 크기는 연마 용품의 특정 조성 및 공정 중에 사용되는 작업 액체의 선택에 일부 좌우된다. 일반적으로, 평균 입자 크기가 약 5 마이크로미터 이하인 적합한 연마 입자가 바람직하다. 평균 연마 입자 크기가 1 마이크로미터 이하, 특히 약 0.5 마이크로미터 이하인 연마 용품이 훨씬 더 바람직하다.

[0039] 연마 입자는 충전제 입자와 조합하여 사용될 수 있다. 바람직한 충전제 입자의 예에는 마그네슘 실리케이트, 알루미늄 트라이하이드레이트, 및 이들의 조합이 포함된다.

[0040] 본 발명의 소정 실시 형태에서, 결합재 및 연마 입자는 복수의 형상화된 연마 복합재를 제공한다. 연마 복합재 특징부(feature)는 양, 0 또는 음의 테이퍼(taper)를 갖고서 제3 치수 내로 제1 평면 곡선 및 배킹에 실질적으로 평행한 제2 평면 폐곡선으로 또는 한 점으로 연장된 제1 평면 폐곡선(closed plane curve)에 의해 경계지워진 것을 포함하는 다양한 3차원 형상을 포함할 수 있다. 제1 및 제2 평면 곡선, 및 임의의 중간체, 전이 곡선은 어디서든지 볼록(convex)할 필요는 없다. 제2 평면 폐도형(closed plane figure)은 제1 평면 폐도형보다 크거나 작을 수 있고, 제1 평면 도형과 일치하지 않을 수 있고, 또는 제1 평면 폐곡선에 대해 회전될 수 있다. 평면 폐곡선의 무게중심(centroid)의 궤적에 의해 정의되는 연장 축은 제1 평면에 수직일 필요는 없다. 제2 평면 폐곡선은 덜 바람직하게는 제1 평면 폐곡선에 대하여 기울어질 수 있다. 더 작은 규모의 특징부, 예를 들어, 그루브(groove)가 연마 복합재 특징부의 말단 표면 상에 형성될 수 있다.

[0041] 적합한 복합재 특징부는 밀면이 예컨대 원형 단면일 수 있으며, 이는 매끄럽게 또는 하나 이상의 개별 단계로 말단 평면에서 다소 더 작은 등가 직경의 6점의 비-등방형 성상(six-pointed, non-equant star)으로 변형된다. 이러한 연마 복합재는 정밀하게 형상화되거나 불규칙적으로 형상화되는 것 둘 모두일 수 있다. 연마 복합재는 바람직하게는 서로 이격된다. 바람직한 연마 복합재는 상부에 평평한 표면을 갖는, 구의 절두체(frustum), 피라미드, 절두 피라미드, 원추, 정육면체, 블록, 막대, 십자 또는 기둥과 같은 기하학적 형상을 갖는다. 연마 복합재는 전형적으로 배킹의 표면 상에 특정 배열 또는 패턴으로 배열된다. 대안적으로, 연마 복합재는 또한 배킹의 표면 상에 랜덤하게 배열될 수 있다. 연마 용품은 또한 연마 복합재의 길고 연속적인 줄(row)로 이루어 질 수 있다. 일정 범위의 면적 밀도의 연마 복합재가 연마 용품에 사용될 수 있다. 적합한 면적 밀도 범위는 제곱센티미터당 적어도 2개의 연마 복합재 내지 제곱센티미터당 적어도 1,000개의 연마 복합재이다. 또한, 연마 복합재의 크기는 2 밀리미터 미만, 0.5 밀리미터 미만, 또는 0.1 밀리미터 미만의 높이를 포함할 수 있다.

[0042] 더욱이, 연마 복합재는 또한 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다. 적합한 첨가제에는 연마 입자 표면 개질 첨가제, 커플링제, 충전제, 발포제(expanding agent), 섬유, 정전기 방지제, 개시제, 혼탁제, 윤활제, 습윤제, 계면활성제, 안료, 염료, UV 안정제, 작화제, 사슬 이동제, 가속제(accelerator), 촉매, 활성화제, 부동태화제, 또는 이들 첨가제의 조합이 포함된다.

[0043] 추가적으로, 연마 코팅은 서브패드(subpad)에 고정될 수 있다. 서브패드는 전면 및 후면을 가질 것이며, 연마 코팅은 지지 패드의 전면 위에 존재할 것이다. 연마 용품을 서브패드에 고정하기 위하여 감압 접착제가 연마 용품의 배킹의 후면에 적용될 수 있다.

[0044] 상기 본 발명의 개요는 본 발명의 각각의 예시된 실시 형태 또는 모든 구현예를 설명하고자 하는 것이 아니다. 하기의 도면 및 상세한 설명은 본 명세서에 개시된 원리를 사용하여 바람직한 특정 실시 형태를 더욱 구체적으로 예시한다.

### 도면의 간단한 설명

[0045] <도 1>

도 1은 표면 개질 전의 구조화된 웨이퍼의 일부분의 개략 단면도.

<도 2>

도 2는 표면 개질 후의 구조화된 웨이퍼의 일부분의 개략 단면도.

<도 3>

도 3은 반도체 제작에 사용되는 웨이퍼의 표면을 개질하기 위한 일 장치의 개략 부분 측면도.

<도 4>

도 4는 본 발명의 공정에 유용한 연마 용품의 일부분의 단면도.

<도 5>

도 5는 본 발명의 공정에 유용한 다른 연마 용품의 일부분의 단면도.

<도 6>

도 6은 본 발명의 공정에 유용한 연마 용품의 일부분의 단면도.

<도 7>

도 7은 본 발명의 공정에 유용한 다른 연마 용품의 일부분의 평면도.

<도 8>

도 8은 본 발명의 일 실시 형태에 따라 처리된 웨이퍼의 수의 함수로서 연마율을 도시한 플롯.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 본 출원의 전반에 걸쳐, 하기 정의가 적용된다:

[0047] "고정된" 연마 용품은 평탄화 공정 중에 생성될 수 있는 것을 제외하고는 부착되지 않은 연마 입자가 실질적으

로 없는 일체형 연마 용품이다.

[0048] "3차원" 연마 용품은, 평탄화 동안 입자의 일부를 제거하여 평탄화 기능을 수행할 수 있는 추가적인 연마 입자를 노출시키도록 용품 두께의 적어도 일부분의 전체에 걸쳐 연장하는 많은 연마 입자를 갖는 연마 용품이다.

[0049] "텍스쳐화된" 연마 용품은 돌출부(raised portion) 및 함입부(recessed portion)를 갖는 연마 용품이며, 적어도 돌출부는 연마 입자 및 결합제를 포함한다.

[0050] "침식성" 연마 용품은 제어된 방식의 사용 조건 하에서 부서지는 연마 용품이다.

[0051] "연마 응집체"는 단일 미립자 덩어리의 형태로 함께 결합된 복수의 연마 입자를 말한다.

[0052] "연마 복합재"는 연마 입자 및 결합제를 포함하는 텍스쳐화된 3차원 연마 용품을 접합적으로 제공하는 복수의 형상체(shaped body) 중 하나를 말한다. 연마 입자는 연마 응집체의 형태일 수 있다.

[0053] "정밀하게 형상화된 연마 복합재"는 복합재를 주형으로부터 제거한 후에 유지되는 주형 공동의 역상인 성형된 형상을 갖는 연마 복합재를 말한다. 바람직하게는, 미국 특허 제5,152,917호(파이퍼(Pieper) 등)에 기재된 바와 같이, 복합재는 연마 용품이 사용되기 전에는 형상의 노출된 표면 위로 돌출된 연마 입자가 실질적으로 없다.

[0054] 종래의 반도체 소자 제작 설계(scheme)에서, 평평한 베이스 규소 웨이퍼는 다층 구조가 될 것의 단일 층을 함께 형성하는 둘 이상의 별개의 재료의 영역을 포함하는 균일한 층들을 침착시키는 일련의 처리 단계를 거친다. 소정 층 내의 개별적인 요소들은 다양한 방식으로 형성될 수 있지만, 본 기술 분야에서 일반적으로 사용되는 임의의 수단에 의해서 제1 재료의 균일한 층을 웨이퍼 자체에 또는 중간체 구조의 기준 층에 적용하고, 그 층 내로 또는 그 층을 통과해 피트(pit)를 에칭하고, 이어서 피트를 제2 재료로 충전하는 것이 일반적이다. 대안적으로, 제1 재료를 포함하는 대략 균일한 두께의 특징부를 보통 마스크를 통해 웨이퍼 상으로 또는 웨이퍼의 앞서 제작된 층으로 침착할 수 있으며, 이어서 그러한 특징부에 인접한 영역을 제2 재료로 충전하여 층을 완성할 수 있다. 완성되면, 외부 표면은 사실상 전반적으로 평탄하며 베이스 규소 웨이퍼 표면에 평행하다.

[0055] 알려진 충전 작업은 제2 재료의 코팅을 중간 웨이퍼의 노출된 표면 상에 침착함으로써 보통 달성되며, 코팅은 이전의 침착/에칭 또는 마스킹된 침착 단계 또는 단계들에 의해 점유되지 않고 남겨진, 구성 중인 층의 이러한 부분들을 충전하기에 충분한 두께의 것이다. 그 결과, 마무리된 반도체 소자에서 제1 재료를 포함할 층의 영역은 또한 제2 재료에 의해서 덮일 것이며, 제1 재료와 그 위에 놓인 제2 재료의 전체 두께는 웨이퍼 중의 마무리된 노출된 층의 원하는 두께보다 더 클 것이다. 처리되는 웨이퍼의 노출된 표면에 다마센 공정을 사용하는 다층 금속화 구조의 생성 시에, 그루브 또는 피트는 유전체 제1 재료, 예컨대 이산화규소 상에 패턴화된다. 나머지 유전체 제1 재료 및 그 위의 임의의 접착/장벽 층의 최외측 표면은 평탄도를 벗어나지 않으면서 그루브 또는 피트를 국소적으로 브릿징하는 전반적으로 사실상 평탄한 제1 표면을 한정한다. 전반적으로 사실상 평탄한 제2 표면은 패턴화된 유전체를 중단없이 통과시키도록 한정을 위해 유사하게는 국소적으로 브릿징되는 그루브 또는 피트의 응집체 바닥에 의해서 한정된다. 사실상 전반적으로 평탄한 제1 및 제2 표면은 바람직하게는 원래의 규소 웨이퍼 표면에 평행하며 제작되는 층 바로 아래에 놓일 수 있는 소자의 임의의 층의 표면에 평행하다. 사실상 전반적으로 평탄한 제2 표면은 존재한다면 바로 아래에 놓인 층의 표면에 종종 대응할 것이다. 선택적인 접착/장벽 층, 예컨대 질화티타늄 또는 티타늄, 및 후속하는 금속 제2 재료, 예컨대 구리 또는 알루미늄 층은 웨이퍼의 임의의 에칭 또는 패턴 영역으로 들어맞도록 침착된다. 중간 웨이퍼의 노출된 외부 표면은 종종 본 명세서에 정의된 바와 같이 사실상 전반적으로 평탄한 제1 표면 위에 완전히 놓일 것이다.

[0056] 이미, 과량의 제2 재료는 통상 연마 슬러리 및 연마 패드를 사용하는 전반적인 화학 기계적 평탄화(CMP)에 의해서 제거되었다. 본 발명의 소정 실시 형태는 지저분한 슬러리 CMP를 상대적으로 깨끗한 평탄화 공정으로 대체하는데, 이 공정은 연마 용품의 구조화된 요소가 결합제 중에 복수의 연마 그레인(grain)을 포함하는 3차원 형상화된 연마 용품을 사용한다. 제2 재료를 화학적으로 개질하거나 또는 달리 연마 용품의 작동 중에 중간 웨이퍼의 표면으로부터의 제2 재료의 제거를 용이하게 하는 성분들을 포함하는 작업 액체가 연마 용품과 함께 사용될 수 있다.

[0057] 하기 비제한적인 설명은 본 발명의 소정 실시 형태의 다양한 방법을 예시한다. 다마센 공정에 의해 형성된 금속 라인, 패드, 및 비아의 형태는 3차원 연마 용품을 사용하는 전반적인 평탄화 공정에 의해서 최종적으로 얻어진다. 평탄화 공정은 평탄화할 웨이퍼의 노출된 면을 본 발명의 연마 용품의 표면 상의 복수의 연마 복합재에 접촉시키고, 접촉을 유지하면서 웨이퍼와 연마 용품을 상대적으로 이동시킴으로써 달성된다. 제2 재료를 화학적으로 개질하거나 또는 달리 연마 용품의 작동 중에 제1 웨이퍼 재료의 표면으로부터의 제2 재료의 제거를 용

이하게 하는 성분들을 포함하는 작업 유체가 사용될 수 있다. 평탄화 공정은 웨이퍼의 노출된 외부 표면이 노출된 제2 재료의 적어도 하나의 영역 및 본 명세서에서 정의된 노출된 제1 재료의 하나의 영역을 포함할 때까지 계속된다. 평탄화 공정을 충분히 계속하지 못하면 전도성 재료에 의한 유전체의 바람직하지 못한 브릿징으로 이어질 수 있다. 평탄화 공정을 사실상 전반적으로 평탄한 제1 표면을 넘어 너무 오래 계속하면 하나 이상의 전도성 라인을 절단하는 위험을 초래할 것이다. 특정한 경우에, 제2 재료의 제거율은 제1 재료의 표면이 노출될 때 더 느려지거나 중지되며, 제1 재료의 제거율은 제2 재료의 제거율과 상이하다. 본 발명의 연마 용품은 각각의 재료가 상이한 제거율을 갖는 하나 초과의 재료를 포함하는 웨이퍼 상에 실질적으로 평탄한 표면을 생성하도록 설계된다. 본 발명의 연마 용품은 평탄화 중에 이러한 재료의 표면을 최소로 스크래치하도록 설계된다.

[0058] 유전체 및 금속의 역할은 바뀔 수 있으며, 제1 및 제2 재료는 각각 유전체 및 전도체로 또는 심지어 유전체 및 전도체 중 적어도 하나로 제한될 필요가 없다. 본 발명의 방법의 일 실시 형태는 마무리된 반도체 소자의 단일 층 내에 둘 초과의 재료; 제1 재료 또는 제2 재료 중 어느 하나의 특정 영역 바로 아래에 놓인 재료 (여기서, 상기 재료는 제1 재료, 제2 재료, 제3 재료, 또는 재료들의 조합일 수 있음); 그루브 또는 피트의 바닥의 최외 층 응집체 세트에 대해 한정된 사실상 전반적으로 평탄한 제2 표면 (둘 이상의 이러한 세트가 단일 층 내의 상이한 깊이에 존재하는 경우); 본 방법의 평탄화 공정을 개시하기 전에 최종 제작된 층의 궁극적인 평탄화 표면 위의 모든 지점에서 제2 재료가 존재하지 않는 표면; 및 규소 이외의 재료를 갖는 베이스를 갖는 웨이퍼를 사용하여 시작될 수 있다. 도 1은 본 발명의 소정 실시 형태에 따른 공정에 사용하기 적합한 패턴화된 웨이퍼(10)를 나타내는 도면이다. 명료하게 하기 위해, 도핑된 영역, 활성 소자, 에피택시얼 층, 캐리어 및 필드 옥사이드 층과 같은 공지의 특징부들은 생략되었다. 웨이퍼(10)는 전형적으로 임의의 적합한 재료, 예를 들어 단결정 규소, 갈륨비소, 및 본 기술 분야에 알려진 다른 재료로 형성된 베이스(11) 및 복수의 지형적 특징부를 갖는다. 장벽 또는 접착 층(13), 전형적으로 질화티타늄 또는 티타늄은 베이스 층 및 베이스 특징부를 덮는다. 다른 장벽 층은 탄탈륨, 질화탄탈륨, 또는 질화규소를 포함할 수 있다.

[0059] 금속 전도체 층(14)은 장벽 층(13) 및 베이스 특징부의 전면을 덮는다. 알루미늄, 구리, 알루미늄 구리 합금, 텉스텐, 은, 또는 금과 같은 다양한 금속 또는 금속 합금이 사용될 수 있다. 금속 층은 전형적으로 금속의 연속 층을 장벽 층(13) 상에 침착함으로써 적용된다. 이어서, 과량의 금속을 제거하여 도 2에 나타낸 원하는 패턴의 금속 상호접속부(15)를 형성한다. 금속의 제거는 별개의 금속 상호접속 표면(15) 및 별개의 특징부 표면(16)을 제공하며, 마무리된 반도체 소자의 작업성을 달리 방해하는 스크래치 또는 다른 결함이 없는 평탄한 표면을 바람직하게는 제공한다.

[0060] 추가의 예시적인 실시 형태에서, 반도체 웨이퍼와 같은 기판의 표면 - 여기서, 표면은 장벽 재료, 예컨대, 질화 규소( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )의 하부 층의 위에 놓인 유전체 산화물, 예컨대, 이산화규소( $\text{SiO}_2$ )와 같은 유전체 재료의 상부 층의 표면을 포함함 - 을 개질하여, 상부 층을 실질적으로 완전히 제거하고 질화 규소의 하부 층의 어떠한 부분도 제거하지 않고도 질화규소의 하부 층을 실질적으로 본래의 층으로서 실질적으로 완전히 노출시키기 위한 방법이 제공된다.

[0061] 예시적인 일 실시 형태에서, 본 방법은:

[0062] a. 패턴을 형성하도록 에칭된 표면을 갖는 제1 재료, 제1 재료의 표면의 적어도 일부분 위에 배치되는 제2 재료, 및 제2 재료의 표면의 적어도 일부분 위에 배치되는 제3 재료를 적어도 포함하는 웨이퍼를 제공하는 단계;

[0063] b. 유리 연마 입자가 실질적으로 없으며 물, 7을 초과하는 적어도 하나의  $\text{pK}_a$ 를 나타내는 pH 완충제, 및 계면활 성제를 포함하며 약 7 내지 약 12의 pH를 나타내는 수성 작업 액체 - 여기서, pH 완충제는 염기성 pH 조절제 및 산성 카복화제를 포함함 - 의 존재 하에, 연마 용품에 고정되고 결합제 중에 고정 및 분산된 복수의 연마 입자를 포함하는 복수의 3차원 연마 복합재와 웨이퍼의 제3 재료를 접촉시키는 단계; 및

[0064] c. 웨이퍼의 노출된 표면이 실질적으로 평탄하게 되고 노출된 제3 재료의 적어도 하나의 영역 및 노출된 제2 재료의 하나의 영역을 포함하게 될 때까지 제3 재료가 복수의 연마 복합재와 접촉되게 하면서 웨이퍼를 상대적으로 이동시키는 단계를 포함한다.

[0065] 다른 특정한 예시적인 실시 형태에서, 본 방법은:

[0066] a) 패턴을 형성하도록 에칭된 표면을 갖는 전도성 재료, 전도성 재료의 표면의 적어도 일부분 위에 배치되는 장벽 재료, 및 장벽 재료의 표면의 적어도 일부분 위에 배치되는 유전체 재료를 적어도 포함하는 웨이퍼를 제공하

는 단계;

[0067] b) 유리 연마 입자가 실질적으로 없으며 물, 7을 초과하는 적어도 하나의  $pK_a$ 를 나타내는 pH 완충제, 및 계면활성제를 포함하며 약 7 내지 약 12의 pH를 나타내는 수성 작업 액체 - 여기서, pH 완충제는 염기성 pH 조절제 및 산성 작화제를 포함함 - 의 존재 하에, 연마 용품에 고정되고 결합제 중에 고정 및 분산된 복수의 연마 입자를 포함하는 복수의 3차원 연마 복합재와 웨이퍼의 유전체 재료를 접촉시키는 단계; 및

[0068] c) 웨이퍼의 노출된 표면이 실질적으로 평坦하게 되고 노출된 유전체 재료의 적어도 하나의 영역 및 노출된 장벽 재료의 하나의 영역을 포함하게 될 때까지 유전체 재료가 복수의 연마 복합재와 접촉되게 하면서 웨이퍼를 상대적으로 이동시키는 단계를 포함하는 CMP STI 방법을 포함한다.

[0069] 특정한 일 예시적인 실시 형태에서, 유전체 재료는 산화규소를 포함하고, 장벽 재료는 질화규소를 포함한다.

#### 장치

[0071] 도 3은 본 발명에 따른 공정에 유용한 웨이퍼를 개질하기 위한 장치를 개략적으로 나타낸다. 이러한 기계 및/또는 많은 다른 기계의 많은 변형이 본 발명의 소정 실시 형태에 유용할 수 있다. 이러한 유형의 장치 및 많은 변형 및 다른 유형의 장치가 연마 패드 및 유리된 연마 슬러리와 함께 사용하도록 본 기술 분야에 알려져 있다. 구매 가능한 적합한 장치의 예는 미국 애리조나주 피닉스 소재의 아이펙/웨스테크(IPEC/WESTECH)로부터 입수가능한 CMP (화학 기계적 공정) 기계이다. 대안적인 CMP 기계는 스트라스바우(STRASBAUGH) 또는 스피드팜(SPEEDFAM)으로부터 입수가능하다.

[0072] 장치(30)는 모터(도시하지 않음)에 접속된 헤드 유닛(31)을 포함한다. 척(chuck, 32)이 헤드 유닛(31)으로부터 연장하며, 이러한 척의 예는 짐벌 척(gimbal chuck)이다. 척(32)의 설계는 바람직하게는 상이한 힘을 수용하고 피벗하여 연마 용품이 웨이퍼 상에서 원하는 표면 마무리 및 편평도(flatness)를 제공하게 한다. 그러나, 척은 평탄화 동안 웨이퍼가 피벗하게 할 수도 있고 피벗하지 않게 할 수도 있다.

[0073] 척(31)의 단부에 웨이퍼 홀더(33)가 있다. 웨이퍼 홀더(33)는 웨이퍼(34)를 헤드 유닛(31)에 고정하며 또한 공정 중에 웨이퍼가 빠지는 것을 방지한다. 웨이퍼 홀더는 웨이퍼를 수용하도록 설계되며, 예를 들어, 원형, 타원형, 직사각형, 정사각형, 팔각형, 6각형 또는 5각형일 수 있다.

[0074] 일부 경우에, 웨이퍼 홀더는 선택적인 유지 링(retaining ring) 및 웨이퍼 지지 패드의 2 부분을 포함한다. 유지 링은 일반적으로 반도체 웨이퍼의 둘레에 꼭 맞는 원형 장치일 수 있다. 웨이퍼 지지 패드는 하나 이상의 요소, 예컨대 폴리우레탄 폼(foam)으로부터 제작될 수 있다.

[0075] 웨이퍼 홀더(33)는 링 부분(35)에서 반도체 웨이퍼(34)와 나란히 연장한다. 링 부분(선택적임)은 별도의 부품일 수 있거나 또는 홀더(33)와 일체형일 수 있다. 몇몇 경우에, 웨이퍼 홀더(33)가 연마 용품(41)에 닿거나 접촉하지 않도록 웨이퍼 홀더(33)는 웨이퍼(34)를 넘어서 연장하지 않을 것이다. 다른 경우에, 웨이퍼 홀더(33)는 웨이퍼 홀더가 연마 복합재에 닿거나 접촉하도록 웨이퍼(34)를 넘어 연장하고, 이 경우에 웨이퍼 홀더는 연마 복합재의 특성에 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, 웨이퍼 홀더(33)는 처리 중에 연마 용품을 "컨니셔닝"(condition)할 수 있으며 연마 용품의 표면의 최외측 부분을 제거할 수 있다.

[0076] 웨이퍼 홀더 또는 유지 링은 연마 용품이 원하는 정도의 개질을 웨이퍼에 제공할 수 있게 하는 임의의 재료로 제조될 수 있다. 적합한 재료의 예에는 중합체 재료가 포함된다.

[0077] 웨이퍼 홀더(33)가 회전하는 속도는 특정 장치, 처리 조건, 연마 용품 및 원하는 웨이퍼 개질 기준에 따라 좌우될 것이다. 그러나, 일반적으로 웨이퍼 홀더(33)는 약 2 rpm 내지 약 1,000 rpm, 전형적으로 약 5 rpm 내지 약 500 rpm, 바람직하게는 약 10 rpm 내지 약 300 rpm, 더욱 바람직하게는 약 20 rpm 내지 약 100 rpm으로 회전한다. 웨이퍼 홀더가 너무 천천히 회전하거나 너무 빨리 회전하면, 원하는 절삭률을 달성하지 못할 수 있다.

[0078] 웨이퍼 홀더(33) 및/또는 베이스(42)는 원형 방식, 나선형 방식, 비균일 방식, 8자로서의 타원형 방식 또는 랜덤 운동 방식으로 회전할 수 있다. 웨이퍼 홀더 또는 베이스는 또한, 예를 들어 홀더 또는 베이스를 통해 초음파 진동을 전달함으로써 오실레이팅 또는 진동할 수 있다.

[0079] 현재 사용되는 100 mm 내지 500 mm 직경 웨이퍼에 사용하기 위한 연마 용품은 전형적으로 직경이 약 10 mm 내지 200 mm, 바람직하게는 약 20 mm 내지 150 mm, 더욱 바람직하게는 약 25 mm 내지 100 mm이다. 연마 용품은 약 5 rpm 내지 10,000 rpm, 전형적으로 약 10 rpm 내지 1,000, 약 10 rpm 내지 250 rpm, 및 바람직하게는 10 rpm 내지 60 rpm으로 회전할 수 있다. 웨이퍼와 연마 용품 둘 모두가 동일한 방향으로 회전하는 것이 바람직하다.

그러나, 웨이퍼와 연마 용품은 또한 반대 방향으로 회전할 수 있다.

[0080] 웨이퍼 표면(34)과 웨이퍼 홀더(33) 사이의 계면은 원하는 정도의 평탄화를 달성하는 것을 보장하도록 바람직하게는 상대적으로 평평하고 균일하여야 한다. 저장소(37)는 작업 액체(39)(하기에 더욱 상세하게 설명됨)를 수용하며, 이 작업 액체는 튜브류(38)를 통해 웨이퍼 표면과 베이스(42)에 부착된 연마 용품(41) 사이의 계면으로 펌핑된다. 평탄화 중에 연마 용품과 웨이퍼 표면 사이의 계면으로 작업 액체의 일관된 유동이 있는 것이 바람직하다. 액체 유량은 원하는 평탄화 기준(절삭률, 표면 마무리 및 평탄도), 특정 웨이퍼 구조 및 노출된 금속의 화학 특성에 일부 좌우될 것이다. 액체 유량은 전형적으로 약 10 밀리리터/분 내지 1,000 밀리리터/분, 바람직하게는 10 밀리리터/분 내지 500 밀리리터/분, 약 25 밀리리터/분 내지 250 밀리리터/분의 범위이다.

[0081] 본 발명의 개질 공정 중에, 연마 용품은 전형적으로 연마 용품을 위한 지지 패드의 역할을 하는 서브패드(43)에 고정된다. 부분적으로, 서브패드는 연마 용품이 노출된 웨이퍼 표면을 효과적으로 절삭하도록 하는 강성(rigidity) 및 연마 용품이 노출된 웨이퍼 표면에 균일하게 들어맞도록 하는 순응성(conformability) 둘 모두를 제공한다. 이러한 순응성은 노출된 전체 웨이퍼 표면에 걸쳐 원하는 표면 마무리를 달성하는 데 중요하다. 따라서, 특정 서브패드(즉, 서브패드의 물리적 특성)의 선택은 연마 용품이 원하는 웨이퍼 표면 특성(절삭률, 표면 마무리 및 평탄도)을 제공하도록 연마 용품에 상응하여야 한다.

[0082] 적합한 서브패드는 금속 또는 중합체 폼, 고무, 및 플라스틱 시트류와 같은 임의의 원하는 재료로부터 제조될 수 있으며, 서브패드는 복합 재료일 수 있다. 탄성 폴리카르보네이트 층 및 순응성 폴리우레탄 폼 층을 갖는 바람직한 2성분 라미네이트 서브패드가 미국 특허 제5,692,950호에 보고된다.

[0083] 연마 용품을 서브패드에 부착하는 데 사용되는 수단은 바람직하게는 평탄화 동안 연마 용품을 평평하고 휘지 않게 유지한다. 바람직한 부착 수단은 감압 접착제(예컨대, 필름 또는 테이프 형태)이다. 이러한 목적에 적합한 감압 접착제에는 라텍스 크레이프, 로진, 아크릴 중합체 및 공중합체(예컨대, 폴리부틸아크릴레이트 및 다른 폴리아크릴레이트 에스테르), 비닐 에테르(예컨대, 폴리비닐 n-부틸 에테르), 알키드 접착제, 고무 접착제(예컨대, 천연 고무, 합성 고무, 염화 고무), 및 이들의 혼합물이 포함된다. 감압 접착제는 통상적인 기술을 사용하여 바람직하게는 연마 용품의 후면에 라미네이팅되거나 또는 코팅된다. 다른 유형의 감압 접착제 코팅이 미국 특허 제5,141,790호에 더 설명된다.

[0084] 연마 용품은 또한 후크 및 루프 유형 부착 시스템을 사용하여 서브패드에 고정할 수 있다. 루프 직물은 연마 용품의 후면 상에 그리고 후크는 서브패드 상에 있을 수 있다. 대안적으로, 후크는 연마 용품의 후면 상에 그리고 루프는 서브패드 상에 있을 수 있다. 후크 및 루프 유형 부착 시스템은 미국 특허 제4,609,581호; 미국 특허 제5,254,194호; 미국 특허 제5,505,747호; 및 국제특허 공개 WO 95/19242호에서 보고된다. 진공 압반(platen)의 사용이 미국 특허 제5,593,344호에 개시되어 있다.

[0085] 본 발명의 공정 또는 방법은 웨이퍼 개질을 최적화하도록 수정될 수 있다. 연마 용품은 작업자가 연마 용품을 통해 볼 수 있게 하며 복수의 연마 복합재를 형성하는 층에 인접한 웨이퍼를 볼 수 있게 하는 광학적 윈도우(window) 또는 개구(opening)를 포함할 수 있다. 추가적으로, 기판의 전기적 특성의 변화, 기계적 토크 또는 드래그(drag)의 변화, 또는 평탄화 중 발생하는 소음의 변화를 검출하는 것과 같은, 웨이퍼 연마 공정의 모니터링을 가능하게 하는 종래의 종점 검출 방법(end-point detection method)이 복수의 3차원 연마 복합재를 포함하는 연마 용품을 사용하는 본 발명의 방법을 최적화하는 데 사용될 수 있다. 연마 작업으로부터의 유출물의 분석에 의존적인 방법이 또한 고정된 연마 용품과 함께 잘 작용할 것으로 예상된다. 유출물 중에 다량의 유리 연마 입자가 없는 것이 이러한 분석을 단순화하고 아마도 이러한 방법의 전체적인 유효성을 향상시킬 것으로 예상된다. 이러한 방법은 유럽 특허 EP 824995 A호 및 미국 재발행 특허 Re, 34,425호; 미국 특허 제5,036,015호; 미국 특허 제5,069,002호; 미국 특허 제5,222,329호; 미국 특허 제5,244,534호; 미국 특허 제4,793,895호; 미국 특허 제5,242,524호; 미국 특허 제5,234,868호; 미국 특허 제5,605,760호; 및 미국 특허 제5,439,551호에서 논의된다.

[0086] 미국 특허 제5,20,283호; 미국 특허 제5,177,908호; 미국 특허 제5,234,867호; 미국 특허 제5,297,364호; 미국 특허 제5,486,129호; 미국 특허 제5,230,184호; 미국 특허 제5,245,790호; 및 미국 특허 제5,562,530호에서 논의된 바와 같은, 연마할 대상의 표면에 걸쳐 및/또는 연마 패드의 표면에 걸쳐 균일한 마모율을 제공하는 것에 관한 방법이 본 발명의 연마 용품에 사용하도록 구성될 수 있다. 특정 연마 표면에 본질적으로 좌우되지 않는 웨이퍼 캐리어 및 웨이퍼 지지/부착 수단의 통상적인 구조체를 본 발명의 텍스쳐화된 3차원 연마 복합재와 함께 사용할 수 있다. 텍스쳐화된 3차원 연마 복합재의 연마 표면은 슬러리/패드 조합과 함께 흔히 사용되는 일상적인 컨디셔닝을 일반적으로 필요로 하지 않지만, 이는 개질된 우수한 초기 표면을 제공하거나 축적된 침착물을

본 기술 분야에 알려진 임의의 적합한 패드 컨디셔닝 방법에 의해 사용 중에 또는 그 사이에 제거하도록 유리하게는 컨디셔닝되거나 정돈(dressed)될 수 있다. 미국 특허 제5,593,344호에 기재된 바와 같이, 슬러리와 함께 시트 패드 재료의 연속 벨트 또는 공급 룰을 사용하는 웨이퍼 평탄화 공정의 변형은, 텍스쳐화된 3차원 연마 복합재의 벨트 또는 를 및 적합한 작업 유체를 대용함으로써 또한 사용될 수 있다. 연마 관련 기술, 예를 들어, 본래 특정 연마 표면과의 상호 작용에 본질적으로 좌우되지 않는 웨이퍼 캐리어 및 웨이퍼 지지/부착 수단의 구조가 본 발명의 텍스쳐화된 3차원 연마 복합재를 포함하는 연마 용품에 사용될 수 있다.

#### [0087] 작동 조건

[0088] 웨이퍼 처리에 영향을 미치는 변수에는 웨이퍼 표면과 연마 용품 사이의 적합한 접촉 압력, 액체 매질의 유형, 웨이퍼 표면과 연마 용품 사이의 상대 속도 및 상대 운동, 및 액체 매질의 유량의 선택이 포함된다. 이러한 변수는 상호 의존적이며, 처리될 개별 웨이퍼 표면에 기초하여 선택된다.

[0089] 일반적으로, 하나의 반도체 웨이퍼용으로 많은 공정 단계들이 있을 수 있기 때문에, 반도체 제작 산업은 공정이 재료의 상대적으로 높은 제거율을 제공할 것을 예상한다. 재료 절삭률은 적어도 100 옹스트롬/분, 바람직하게는 적어도 500 옹스트롬/분, 더욱 바람직하게는 적어도 1,000 옹스트롬/분, 가장 바람직하게는 적어도 1500 옹스트롬/분이어야 한다. 몇몇 경우에, 절삭률은 적어도 2,000 옹스트롬/분, 심지어 3,000 옹스트롬/분 또는 4,000 옹스트롬/분 만큼 높은 것이 바람직할 수 있다. 연마 용품의 절삭률은 기계 조건 및 처리될 웨이퍼 표면의 유형에 따라 달라질 수 있다.

[0090] 그러나, 일반적으로 높은 절삭률을 갖는 것이 바람직하지만, 절삭률은 원하는 표면 마무리 및/또는 웨이퍼 표면의 토포그래피(topography)를 해치지 않도록 선택되어야 한다.

[0091] 웨이퍼의 표면 마무리는 공지의 방법에 의해 평가될 수 있다. 한 가지 바람직한 방법은 "조도"(roughness)의 측정치를 제공하며 스크래치 또는 다른 표면 결함을 나타낼 수 있는 웨이퍼 표면의 Rt 값을 측정하는 것이다. 예를 들어, 문헌[Chapter 2, RST PLUS Technical Reference Manual, Wyko Corp., Tucson, AZ]을 참조한다. 웨이퍼 표면은 바람직하게는 약 4,000 옹스트롬 이하, 더욱 바람직하게는 약 2,000 옹스트롬 이하, 훨씬 더욱 바람직하게는 500 옹스트롬 이하의 Rt 값을 얻도록 개질된다.

[0092] Rt는 전형적으로 간섭계, 예를 들어, 와코 코포레이션(Wyko Corp.)으로부터 구매되는 와코 알에스티 플러스(Wyko RST PLUS) 간섭계 또는 텐코르(TENCOR) 프로필로미터(profilometer)를 사용하여 측정한다. 스크래치 검출은 또한 암시야 현미경(dark field microscopy)에 의해 측정될 수 있다. 스크래치 깊이는 원자력 현미경에 의해 측정될 수 있다. 스크래치 및 결함이 없는 표면이 매우 바람직하다.

[0093] 연마 용품과 웨이퍼 표면 사이의 계면 압력(즉, 접촉 압력)은 전형적으로 약 206.84 kPa (약 30 psi) 미만, 바람직하게는 약 172.37 kPa (약 25 psi) 미만, 더욱 바람직하게는 약 103.42 kPa (약 15 psi) 미만이다. 본 발명에 따른 방법에 사용되는 연마 용품은 예시된 계면 압력에서 양호한 절삭률을 제공한다는 것을 알게 되었다. 또한, 평탄화 공정 내에서 두 가지 이상의 처리 조건이 사용될 수도 있다. 예를 들어, 제1 처리 세그먼트(segment)는 제2 처리 세그먼트보다 높은 계면 압력을 포함할 수도 있다. 또한, 웨이퍼 및/또는 연마 용품의 회전 및 병진 이동 속도는 평탄화 공정 동안 달라질 수도 있다.

#### [0094] 작업 액체

[0095] 웨이퍼 표면 처리는 바람직하게는 작업 액체의 존재 하에 행해지며, 이는 웨이퍼 표면의 조성에 기초하여 선택된다. 일부 응용에서, 작업 액체는 전형적으로 물을 포함하며, 이러한 물은 수돗물, 중류수 또는 탈이온수일 수 있다. 작업 액체는 화학 기계적 연마 공정을 통하여 연마 용품과 조합되어 처리를 돋는다. 전형적으로, 작업 액체는 4 내지 12의 pH를 나타낸다. 소정 응용에서, 더 좁은 pH가 바람직할 수 있으며, 예를 들어, 7 초과 내지 약 11이다. 작업 액체의 pH는 특정 웨이퍼 표면 재료 및 CMP 공정을 위해 유리하게는 조절될 수 있다. 예를 들어, 표면 산화물 재료를 높은 제거율로 제거하기 위하여, pH는 일반적으로 약 7 이상, 더욱 바람직하게는 약 8 초과, 가장 바람직하게는 약 9 초과이다. 표면 산화물 재료의 제거에 사용되는 pH의 상한은 일반적으로 약 12 이하, 바람직하게는 약 11 미만, 가장 바람직하게는 약 10.5이다.

[0096] 한 가지 특히 유용한 작업 액체는 여러가지 상이한 첨가제를 포함하는 수용액이다. 적합한 첨가제에는 pH 조절제 (예컨대, 산 또는 염기) 뿐만 아니라 착화제, 산화제 또는 부동태화제, 계면활성제, 습윤제, 완충제, 방청제, 윤활제, 비누, 또는 이들 첨가제의 조합이 포함된다. 첨가제는 웨이퍼 표면 상에서 제2 재료, 예를 들어 금속 또는 금속 합금 전도체와 반응성인 제제, 예를 들어 산화제, 환원제, 부동태화제, 또는 착화제를 또한

포함할 수 있다.

[0097] 예를 들어, 연마의 화학적 부분 동안, 작업 액체는 외부의 또는 노출된 웨이퍼 표면과 반응할 수 있다. 이어서, 처리의 기계적 부분 동안, 연마 용품은 이 반응 생성물로부터 제거될 수 있다. 예를 들어, 금속 표면의 처리 동안, 작업 액체는 산화 물질 또는 산화제와 같은 화학적 에칭제를 포함하는 수용액인 것이 바람직하다. 예를 들어, 구리의 화학적 연마는 작업 액체 중의 산화제가 구리와 반응하여 구리 산화물의 표면 층을 형성할 때 발생할 수 있다. 기계적 공정은 연마 용품이 웨이퍼 표면으로부터 이러한 금속 산화물을 제거할 때 일어난다. 대안적으로, 먼저 금속이 기계적으로 제거되고, 이어서 작업 유체 중의 성분들과 반응할 수 있다.

[0098] 다른 유용한 화학 첨가제에는 착화제가 포함되며, 이는 에칭제 또는 pH 완충제, 예컨대, 산성 착화제와 짹지워진 염기성 pH 조절제를 포함하는 pH 완충제일 수 있다. 이러한 착화제는 착화제와 웨이퍼 표면 사이의 화학적 상호작용이 연마 복합재의 기계적 작용에 의해서 더욱 쉽게 제거되는 층을 생성한다는 점에서 앞서 설명한 산화제와 유사한 방식으로 작용할 수 있다.

[0099] 웨이퍼가 구리를 포함하는 경우, 문헌[Coombs, Printed Circuits Handbook, 4<sup>th</sup> Ed]에 기재된 바와 같은 특정 구리 에칭제가 사용될 수 있다. 화학적 에칭제는 전형적으로 산화제를 산과 함께 또는 산 없이 포함한다. 적합한 화학적 에칭제에는 황산, 과산화수소, 염화제2구리, 암모늄, 나트륨 및 칼륨의 과황산염, 염화제2철, 크롬 산-황산(chromic-sulfuric acids); 폐리시안화 칼륨, 질산 및 이들의 조합이 포함된다. 적합한 착화제의 예에는 알칼리성 암모니아, 예를 들어, 수산화암모늄과 염화암모늄 및 다른 암모늄 염 및 첨가제, 탄산암모늄, 질산 제2철, 및 이들의 조합이 포함된다. 많은 첨가제가 안정성, 표면 처리를 위해, 또는 에칭률 조절제로서 첨가될 수 있다. 일부 첨가제는 등방성 에칭, 즉 모든 방향에서 동일한 에칭률 또는 제거율을 제공하는 것으로 알려져 있다.

[0100] 작업 유체 내로 혼입될 수 있는 적합한 산화제 또는 표백제에는 전이 금속 착물, 예를 들어, 폐리시아나이드, EDTA 제2철 암모늄, 시트르산 제2철 암모늄, 시트르산 제2철, 옥살산 제2철 암모늄, 시트르산 제2구리, 옥살산 제2구리, 글루콘산 제2구리, 글리신산 제2구리, 타르타르산 제2구리 등이 포함되며, 여기서 착화제는 전형적으로 여러 자리(multidentate) 아민, 카르복실산, 또는 이들 2가지의 조합이다. 많은 배위 화합물이 문헌 [Cotton & Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 5<sup>th</sup> Ed]에 기재되어 있다. 이들은 구리 금속 및/또는 산화제1구리의 산화에 적합한 산화 잠재력을 갖는 것, 예를 들어, 바나듐, 크롬, 망간, 코발트, 몰리브덴, 및 텉스텐을 포함하는 배위 화합물이 사용될 수 있다.

[0101] 다른 적합한 산화제는 할로겐의 옥소 산 및 그 염, 예를 들어 알칼리 금속 염을 포함한다. 이러한 산은 문헌 [Cotton & Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 5<sup>th</sup> Ed]에 기재되어 있다. 이러한 산의 음이온은 전형적으로 할라이드 원자, 예를 들어, 염소, 브롬 또는 요오드를 포함한다. 이를 할라이드는 1개, 2개, 3개, 또는 4개의 산소 원자에 결합된다. 예에는 염소산(HOClO<sub>2</sub>); 아염소산(HOClO); 차아염소산(HOCl); 및 이들 각각의 나트륨염이 포함된다. 예를 들어, 염소산나트륨, 아염소산나트륨, 및 차아염소산나트륨이 있다. 유사한 브롬 및 요오드 유사체가 공지되어 있다.

[0102] 구리를 포함하는 웨이퍼의 처리를 위하여, 바람직한 산화제에는 질산, 과산화수소, 및 폐리시안화 칼륨이 포함된다. 다른 적합한 산화제가 문헌[West et al., Copper and Its Alloys, (1982)] 및 문헌[Leidheiser, The Corrosion of Copper, Tin, and Their Alloys, (1971)]에 열거된다. 탈이온수 중의 산화제의 농도는 전형적으로 약 0.01 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.02 중량% 내지 40 중량%이다.

[0103] 구리 금속의 산화 및 용해는 착화제(구리를 위한 리간드 및/또는 킬레이팅제)의 첨가에 의해서 향상될 수 있다. 일반적으로 문헌[Cotton & Wilkinson] 및 문헌[Hathaway in Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 5; Wilkinson, Gillard, McCleverty, Eds]에 기재된 바와 같이, 이러한 화합물은 구리에 결합하여 물 중의 구리 금속 또는 구리 산화물의 용해도를 증가시킬 수 있다. 작업 액체에 첨가되거나 작업 액체에서 사용될 수 있는 적합한 첨가제는 한자리 착화제, 예를 들어 암모니아, 아민, 할라이드, 슈도할라이드, 카르복실레이트 및 티올레이트 등을 포함하며, 이들은 리간드로도 불린다. 작업 액체에 첨가될 수도 있는 다른 첨가제는 여러 자리 착화제, 전형적으로 여러 자리 아민, 및 여러 자리 카르복실산을 포함한다. 적합한 여러 자리 아민은 에틸렌다이아민, 다이에틸렌트라이아민, 트라이에틸렌테트라민 또는 그 조합을 포함한다. 적합한 여러 자리 카르복실산 및/또는 그 염은 시트르산, 타르타르산, 옥살산, 글루콘산, 니트릴로아세트산 또는 그 조합을 포함한다. 2종의 한자리 및 여러 자리 착화제의 조합들은 아미노산, 예를 들어 글리신, 및 일반 분석 킬레이팅제, 예를 들어

EDTA-에틸렌다이아민테트라아세트산 및 그의 다수의 유사체를 포함한다.

[0104] 추가적인 칼레이트제에는 폴리포스페이트, 1,3-다이케톤, 아미노알코올, 방향족 헤테로사이클릭 염기, 페놀, 아미노페놀, 옥심, 쉬프(Schiff) 염기, 및 황화합물이 포함된다.

[0105] 구리를 포함하는 웨이퍼를 처리하는 경우와 유사하게, 바람직한 착화제는 수산화암모늄 및 탄산암모늄이다. 탈이온수 중의 착화제의 농도는 전형적으로 약 0.01 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.02 중량% 내지 40 중량%이다. 착화제는 산화제와 조합될 수 있다. 다른 적합한 착화제가 문헌[West et al., Copper and Its Alloys, (1982)] 및 문헌[Leidheiser, The Corrosion of Copper, Tin, and Their Alloys, (1971)]에 열거된다.

[0106] 구리 및 그 합금은 탁월한 내부식성 때문에 많은 환경 및 응용에 사용된다. 용액과 접촉한 상태로 있는 구리 표면의 성질은 당해 용액의 pH와, 구리의 전기화학 전위와 관련된다. 낮은 pH에서 그리고 높은 pH에서, 구리는 부식되기 쉽다. 중성 pH 근처 및 다소 염기성 pH에서, 구리는 산화구리 코팅(들)에 의해 부동태화되며, 이러한 코팅은 산화제1구리 뿐만 아니라 산화제2구리일 수 있다. 연마 표면 처리 기술 분야에 잘 알려져 있는 것들에서, 표면, 즉 금속 또는 금속 산화물의 속성은 연마재의 작용에 상당한 영향을 줄 수 있다. 따라서, 연마 용액의 pH 뿐만 아니라 부식 억제제 및/또는 부동태화제로서 작용할 수 있는 첨가제가 중요할 수 있다.

[0107] 완충제가 작업 액체에 첨가되어 pH를 조절하고, 그에 따라 행궁수로부터의 사소한 희석으로부터의 pH 변화 및/또는 공급원에 따른 탈이온수의 pH의 차이를 경감시킬 수 있다. 상술한 바와 같이, pH는 구리 표면의 속성 및 구리 제거율에 상당한 영향을 줄 수 있다. 가장 바람직한 완충제는, 알칼리 금속과 같은 잠재적인 불순물이 감소된 것일 뿐만 아니라, 반도체, CMP-후 세정에 대한 필요성과 양립 가능한 것이다. 게다가, 가장 바람직한 완충제는 산성으로부터 거의 중성 내지는 염기성까지의 pH 범위에 걸치도록 조절될 수 있다. 다양성자 산이 완충제로서 작용하며, 수산화암모늄으로 완전히 또는 부분적으로 중화되어 암모늄 염을 생성하는 경우, 인산-암노늄 포스페이트; 폴리인산-암모늄 폴리포스페이트; 봉산-암모늄 테트라보레이트; 봉산-암모늄 펜타보레이트의 시스템을 포함하는 대표적인 예가 바람직하다.

[0108] 다른 삼양성자성 및 다양성자성 프로토라이트(polyprotic protolyte) 및 그 염, 특히 암모늄 염이 바람직하다. 이들은 다음의 프로토라이트(모두 적어도 하나의 pKa가 7 초과임)에 기초한 암모늄 이온 완충 시스템을 포함할 수 있다: 아스파르트산, 글루탐산, 및 예를 들어, 알라닌, 프롤린, 글리신, 히스티딘, 라이신, 아르기닌, 오르니틴, 시스테인, 티로신을 포함하는 아미노산, 및 2개의 아미노산으로부터 형성된 다이펩티드, 예를 들어, 카르노신 (알라닌 및 히스티딘으로부터 형성된 다이펩티드).

[0109] 금속용, 특히 강 및 아연도금강을 위한 부식 억제제가 잘 알려져 있다. 구리용 부식 억제제는 종종 부식 억제제의 일반적인 텍스트에서는 다루어지지 않으며, 더욱 전문적인 기술을 포함한다. 가장 잘 알려진 그리고 가장 널리 사용되는 구리용 억제제는 벤조트라이아졸 및 아졸 유도체로서 알려진 그 유도체, 예를 들어, 톨루트라이아졸이다. 구리는, 특히 중성 또는 약알칼리성 pH에서 산화제1구리에 의해 다소 부동태화되는 것으로 공지되어 있다. 게다가, 인산염은 아연 및 강을 위한 부동태화 코팅으로 공지되어 있다. 부동태화제의 첨가에 의해 연마 용품과 아직 접촉한 상태가 아닌 금속 표면의 영역이 에칭제에 의한 초기의 과도한 제거로부터 보호되거나, 얼마나 많은 산화제가 노출된 금속 표면과 반응하는지가 조절될 수 있다. 부동태화제의 예로는 벤조트라이아졸이 있다. 다른 부동태화제가 문헌[Leidheiser, The Corrosion of Copper, Tin, and Their Alloys, (1971), pp. 119-123]에 열거된다. 부동태화제의 양 및 유형은 원하는 평탄화 기준 (절삭률, 표면 마무리 및 평탄도)에 부분적으로 좌우될 것이다. 작업 액체는 첨가제, 예를 들어 계면활성제, 습윤제, 완충제, 방청제, 윤활제 및 비누 등을 또한 포함할 수 있다. 이들 첨가제는 하부 반도체 웨이퍼 표면을 손상시킴이 없이 원하는 효과를 제공하도록 선택된다. 예를 들어, 평탄화 동안 연마 용품과 반도체 웨이퍼 표면 사이의 마찰을 감소시킬 목적으로 작업 액체에 윤활제를 포함시킬 수 있다.

[0110] 무기 미립자가 작업 액체에 또한 포함될 수도 있다. 이들 무기 미립자는 절삭률에 도움이 될 수도 있다. 이러한 무기 입자의 예에는 실리카, 지르코니아, 탄산칼슘, 크로미아, 세리아, 세륨 염 (예컨대, 질산세륨), 가넷, 실리케이트 및 이산화티타늄이 포함된다. 이들 무기 미립자의 평균 입자 크기는 약 1,000 옹스트롬 미만, 바람직하게는 약 500 옹스트롬 미만, 그리고 더 바람직하게는 약 250 옹스트롬 미만이어야 한다.

[0111] 미립자가 작업 액체에 첨가될 수도 있지만, 바람직한 작업 액체에는 무기 미립자, 예를 들어, 연마 용품과 결부되지 않은 유리 연마 입자가 실질적으로 없다. 바람직하게는, 작업 액체는 1 중량% 미만, 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0 중량%의 무기 미립자를 포함한다.

[0112] 한 가지 적합한 작업 액체는 킬레이팅제, 산화제, 이온 완충제, 및 부동태화제를 포함한다. 이러한 작업 액체는 3.3 중량% 과산화수소; 93.1 중량% 물; 3.0 중량%  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 0.5 중량%  $(\text{NH}_4)_3$  시트레이트 및 0.1% 1-H-벤조트라이아졸을 포함할 수 있다. 전형적으로, 용액은 구리 웨이퍼를 연마하기 위해 사용된다. 다른 적합한 작업 액체는 산화제, 산, 및 부동태화제를 포함한다. 이러한 작업 용액은 15.0 중량% 과산화수소, 0.425 중량% 인산, 0.2% 1-H-벤조트라이아졸, 및 나머지 백분율의 물을 포함할 수 있다.

[0113] 예를 들어, 웨이퍼 표면으로부터 산화물 재료 (예컨대, 이산화규소)를 제거하는 다른 응용에서, 작업 액체는 하나 이상의 pH 조절제 (예컨대, 산 또는 염기), pH 완충제 (예컨대, 강산 또는 강염기 및 이의 공액 약산 또는 약염기), 착화제 (예컨대, 다른 화학종, 예를 들어, 금속 이온에 킬레이트화되거나 그와 화학 착물을 형성하는 화학제)를 포함하는 수용액인 것이 현재 바람직하다.

[0114] 장벽 재료 (예컨대, 질화규소와 같은 질화물 재료) 위에 배치된 표면으로부터 유전체 (예컨대, 이산화규소와 같은 산화물 재료)를 선택적으로 제거하는 일부 응용에서, 산성 착화제와 짹지워진 염기성 pH 조절제를 포함하는 pH 완충제, 및 계면활성제의 수용액을 사용하는 것이 현재 바람직하다. 염기성 pH 조절제는 알칼리 금속 수산화물 (예컨대, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬 등), 알칼리 토금속 수산화물 (예컨대, 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 수산화바륨 등), 수산화암모늄 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 일부 예시적인 실시 형태에서, 염기성 pH 조절제는 일반적으로 약 7 이상, 더욱 바람직하게는 약 8 초과, 가장 바람직하게는 약 9 초과; 일반적으로 약 12 이하, 바람직하게는 약 11 미만, 더욱 바람직하게는 약 10 미만의 pH를 얻기에 충분한 양으로 일반적으로 존재한다.

[0115] 산성 착화제는 바람직하게는 여러 자리 산성 착화제이며, 더욱 바람직하게는 적어도 하나의 아미노산 또는 아미노산으로부터 형성된 다이펩티드이다. 적합한 아미노산은 알라닌, 프롤린, 글리신, 히스티딘, 라이신, 아르기닌, 오르니틴, 시스테인, 티로신 및 이들의 조합을 포함한다. 바람직한 산성 여러 자리 착화제는 아미노산 프롤린, 더욱 바람직하게는 L-프롤린이다. 산성 착화제는 작업 액체의 중량을 기준으로, 일반적으로 약 0.1% w/w (즉, 작업 액체를 기준으로 한 중량%), 더욱 바람직하게는 적어도 약 1% w/w, 훨씬 더욱 바람직하게는 적어도 약 2% w/w, 및 가장 바람직하게는 약 2.5% w/w; 및 일반적으로 약 5% w/w 이하, 더욱 바람직하게는 4% w/w 이하, 및 훨씬 더욱 바람직하게는 약 3% w/w 미만의 양으로 존재한다.

[0116] 계면활성제는 일반적으로 수용성 계면활성제이며, 비이온성 계면활성제가 바람직하다. 일반적으로, 비이온성 계면활성제는 적어도 약 4, 더욱 바람직하게는 적어도 약 6, 훨씬 더욱 바람직하게는 적어도 약 8, 및 가장 바람직하게는 적어도 약 10의 계산된 친수-친유 균형(hydrophile-lipophile balance) (즉, HLB) - 계면활성제 분자 중의 친수성 부분의 중량%를 5로 나누어 계산됨 - 을 나타낸다. 계산된 HLB는 일반적으로 20 이하이다. 몇몇 실시 형태에서, 계면활성제는 불소화합물계 계면활성제이며, 즉 계면활성제 분자는 하나 이상의 불소 원자를 포함한다.

[0117] 비이온성 계면활성제는 유리하게는 선형 1차 알코올 에톡실레이트, 2차 알코올 에톡실레이트, 분지형 2차 알코올 에톡실레이트, 옥틸페놀 에톡실레이트, 아세틸렌 1차 알코올 에톡실레이트, 아세틸렌 1차 다이-알코올 에톡실레이트, 알칸 다이-알코올, 하이드록실-말단 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 랜덤 공중합체, 플루오로지방족 중합체 에스테르, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 일반적으로, 비이온성 계면활성제는 작업 액체 중에 적어도 약 0.025% w/w, 더욱 바람직하게는 적어도 약 0.05% w/w, 훨씬 더욱 바람직하게는 약 0.1% w/w의 양으로 존재할 수 있다. 작업 액체 중의 계면활성제 농도의 상한은 작업 액체의 중량을 기준으로 일반적으로 최대 약 1% w/w, 더욱 바람직하게는 최대 약 0.5% w/w, 훨씬 더욱 바람직하게는 최대 약 0.2%이다. 소정의 바람직한 실시 형태에서, 계면활성제는 적어도 임계 미셀 농도(CMC), 및 임계 미셀 농도의 약 5배 이하의 농도로 존재할 수 있다.

[0118] 예시적인 현재 바람직한 실시 형태에서, 작업 액체는 약 10 내지 약 11의 pH를 제공하기에 충분한 양의 수산화암모늄과 같은 염기성 pH 조절제, 작업 액체를 기준으로 약 2% w/w 내지 약 4% w/w의 양의 L-프롤린과 같은 산성 착화제, 및 작업 액체의 중량을 기준으로 약 0.05% w/w 내지 약 1% w/w의 양의 에톡실화된 알코올 (예컨대, 테르기톨(Tergitol™) 15-S-7, 미국 미시건주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Co.)로부터 입수가능)과 같은 계면활성제를 포함한다.

[0119] 소정의 예시적인 실시 형태에서, 계면활성제는 불소화합물계 계면활성제로 선택된다. 다른 예시적인 실시 형태에서, 계면활성제는 비이온성 계면활성제로 선택되며, 작업 액체는 물, 고분자 전해질, 및 염기성 pH 조절제 및 산성 착화제를 포함하는 완충제를 추가적으로 포함한다. 이러한 실시 형태에서, 바람직한 pH는 일반적으로 약

7 내지 약 12일 수 있다.

[0120] 작업 액체의 양은 바람직하게는 금속 또는 금속 산화물 증착물의 당해 표면으로부터의 제거에 도움을 주기에 충분하다. 많은 경우에서, 기본 작업 액체 및/또는 화학 에칭제로부터의 충분한 액체가 존재한다. 그러나, 몇몇 경우에, 제1 작업 액체 외에도 평탄화 계면에 제2 액체를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 제2 액체는 제1 액체로부터의 액체와 동일할 수 있거나 또는 상이할 수 있다.

#### 고정된 연마 용품

[0122] 고정된 연마 용품은 바람직하게는 장기간 지속되는 것이며, 예를 들어, 고정된 연마 용품은 적어도 2개, 바람직하게는 적어도 5개, 더욱 바람직하게는 적어도 20개, 및 가장 바람직하게는 적어도 30개의 상이한 웨이퍼를 완성할 수 있어야 한다. 연마 용품은 배킹을 포함할 수 있다. 연마 입자는 결합제 중에 분산되어 텍스쳐화된 3차원 연마 복합재를 형성하며, 이는 배킹에 고정, 접착 또는 접합된다. 선택적으로, 고정된 연마 용품은 별도의 배킹을 가질 필요가 없다.

[0123] 몇몇 예시적인 실시 형태에서, 고정된 연마 용품은 고정된 연마 용품의 표면 상에 코팅된 계면활성제를 포함한다. 소정의 예시적인 실시 형태에서, 고정된 연마 용품은 연마 용품에 고정된 복수의 3차원 연마 복합재 - 여기서, 3차원 연마 복합재는 결합제 중에 고정 및 분산된 복수의 연마 입자를 포함함 - 와, 3차원 연마 복합재의 표면의 적어도 일부분 상에 배치된 계면활성제를 포함한다.

[0124] 소정의 추가적인 예시적인 실시 형태에서, 화학 기계적 연마 공정에서 웨이퍼의 표면을 개질하는 데 사용하기 위한 계면활성제를 포함하는 고정된 연마 용품을 제조하는 방법은:

[0125] a. 연마 용품에 고정된 복수의 3차원 연마 복합재 - 여기서, 3차원 연마 복합재는 결합제 중에 고정 및 분산된 복수의 연마 입자를 포함함 - 를 포함하는 표면을 갖는 고정된 연마 용품을 제공하는 단계와;

[0126] b. 표면을 용매 중의 계면활성제 용액에 노출시키는 단계와;

[0127] c. 고정된 연마 용품을 건조시켜 적어도 일부분의 용매를 제거하고, 이으로써 표면의 적어도 일부분 상에 계면활성제의 코팅을 형성하는 단계를 포함한다.

[0128] 소정의 선택적인 실시 형태에서, 고정된 연마 용품이 복수의 웨이퍼 표면을 연마하는 데 사용될 때, 단계 (a) 내지 단계 (c)는 목표 연마율이 얻어질 때까지 소정 연마율에서 반복되며, 연마율은 그 후 목표 연마율의 약 200 Å/min 이내로 유지된다. 일부 예시적인 실시 형태에서, 용매는 수성 용매 (예컨대, 물), 비수성 용매 (예컨대, 알코올 또는 다른 유기 용매), 또는 수성 용매와 비수성 용매의 혼합물 (예컨대, 에탄올과 물)일 수 있다.

[0129] 연마 용품은 바람직하게는 양호한 절삭률을 제공해야 한다. 추가적으로, 연마 용품은 바람직하게는 허용 가능한 편평도, 표면 마무리 및 최소 디싱(dishing)을 갖는 반도체 웨이퍼를 얻을 수 있어야 한다. 연마 용품을 제조하는 데 사용되는 재료, 요구되는 텍스쳐 및 공정은 모두 이러한 기준이 충족되는지 여부에 영향을 미친다.

[0130] 본 명세서에 기재된 본 발명의 방법에 사용되는 연마 용품에서, 연마 복합재는 "3차원"이어서, 연마 용품의 두께의 적어도 일부분에 전체적으로 많은 연마 입자가 있다.

[0131] 연마 용품은 또한 그와 연합된 "텍스쳐"를 가지며, 즉 이는 "텍스쳐화된" 연마 용품이다. 이는 도 4에 예시되며 전술된 연마 용품과 관련하여 알 수 있으며, 여기서 피라미드형 복합재가 돌출부이고 피라미드들 사이의 골(valley)이 함입부이다.

[0132] 함입부는 작업 액체를 전체 웨이퍼 표면에 걸쳐 분포시키는 데 도움이 되는 채널로서 작용할 수 있다. 함입부는 또한 마모된 연마 입자 및 다른 부스러기(debris)를 웨이퍼와 연마 용품 계면으로부터 제거하는 데 도움이 되는 채널로서 작용할 수 있다. 함입부는 또한 본 기술 분야에 "스틱션"(stiction)으로 알려진 현상을 방지할 수 있다. 연마 복합재가 텍스쳐화되보다는 오히려 매끄러운 경우, 연마 용품은 웨이퍼 표면에 들러 붙거나 박히게 된다. 마지막으로, 함입부는 연마 용품의 돌출부 상에 더 큰 단위 압력을 가능하게 하므로, 방출된 연마 입자를 연마 표면으로부터 없애고 새로운 연마 입자를 노출시키는 것을 돋는다.

[0133] 본 발명의 연마 용품은 형상이 원형일 수 있으며, 예컨대, 연마 디스크의 형태일 수 있다. 원형 연마 디스크의 외측 에지는 바람직하게는 매끄럽거나, 대안적으로 부채꼴 형태일 수 있다. 연마 용품은 또한 타원형의 형태일 수 있거나, 또는 삼각형, 정사각형, 직사각형 등과 같은 임의의 다각형 형상의 것일 수 있다. 대안적으로, 연마 용품은 다른 실시 형태에서 벨트의 형태일 수 있다. 연마 용품은 전형적으로 연마 기술 분야에서 연마 테이

프 롤(abrasive tape roll)이라고 불리는 롤의 형태로 제공될 수 있다. 일반적으로, 연마 테이프 롤은 개질 공정 중에 인덱싱(index)될 것이다. 연마 용품은 사용 전에, 사용 중에 또는 사용 후에 연마 코팅 및/또는 배킹을 통과하는 개구를 제공하여 액체 매질의 통과를 가능하게 하도록 천공될 수 있다.

#### 배킹

연마 용품은 배킹을 포함할 수 있다. 배킹은 두께가 매우 균일할 것이 바람직하다. 배킹의 두께가 충분히 균일하지 않은 경우에, 웨이퍼 균일성에 있어서 더 큰 가변성이 야기될 수 있다. 가요성 배킹 및 더 강성인 배킹들 모두를 포함하는 다양한 배킹 재료가 이러한 목적을 위해 적합하다. 가요성 연마 배킹의 예에는 중합체 필름, 프라이밍된 중합체 필름, 금속 포일, 천, 종이, 가황 섬유, 부직포 및 이들의 처리된 버전(version) 및 이들의 조합이 포함된다. 한 가지 바람직한 유형의 배킹은 중합체 필름이다. 이러한 필름의 예에는 폴리에스테르 필름, 폴리에스테르 및 코폴리에스테르 필름, 미세공극(microvoided) 폴리에스테르 필름, 폴리아미드 필름, 폴리아미드 필름, 폴리비닐 알코올 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리에틸렌 필름 등이 포함된다. 중합체 필름 배킹의 두께는 일반적으로 약 20 마이크로미터 내지 1,000 마이크로미터, 바람직하게는 50 마이크로미터 내지 500 마이크로미터, 더욱 바람직하게는 60 마이크로미터 내지 200 마이크로미터의 범위이다.

중합체 필름 배킹과 결합제 사이에는 양호한 접착성이 또한 있어야 한다. 많은 경우에, 중합체 필름 배킹의 연마 복합재 코팅 표면은 접착성을 개선하도록 프라이밍된다. 프라이머는 표면 변경(surface alteration) 또는 화학제-유형의 프라이머의 적용을 수반할 수 있다. 표면 변경의 예에는 코로나 처리, UV 처리, 전자빔 처리, 화염 처리 및 표면적을 증가시키기 위한 스커핑(scuffing)이 포함된다. 화학제-유형 프라이머의 예에는 미국 특허 제3,188,265호에 보고된 폴리비닐리텐 클로라이드 및 에틸렌 아크릴산 공중합체; 미국 특허 제4,906,523호에 보고된 콜로이드 분산물; 및 미국 특허 제4,749,617호에 보고된 아지리딘 유형의 재료가 포함된다.

적합한 대안적인 배킹에는 엠보싱된 중합체 필름 (예컨대, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리프로필렌, 또는 폴리에틸렌 필름) 또는 엠보싱된 셀룰로오스 배킹 (예컨대, 종이 또는 다른 부직 셀룰로오스 재료)이 포함된다. 엠보싱된 배킹은 또한 엠보싱되지 않은 재료에 라미네이팅되어 배킹을 형성할 수 있다. 엠보싱된 패턴은 임의의 텍스처일 수 있다. 예를 들어, 패턴은 구의 절두체, 피라미드, 절두 피라미드, 원추, 정육면체, 블록, 막대 등의 형태일 수 있다. 패턴은 또한 6각형 어레이, 럭지(ridge) 또는 격자일 수 있다. 프리즘과 같은 기하학적 형상으로 된 럭지를 갖는 것이 또한 가능하다.

다른 대안적인 배킹은 또한 발포 배킹, 예컨대, 폴리우레탄 폼과 같은 중합체 폼일 수 있다. 연마 복합재를 서브페드의 전면에 직접 적용하는 것은 본 발명의 범주 내에 속한다. 따라서, 연마 복합재가 서브페드에 직접 접합된다.

감압 접착제가 배킹의 비연마 면에 라미네이팅될 수 있다. 감압 접착제는 배킹의 후면 상에 직접 코팅될 수 있다. 대안적으로, 감압 접착제는 배킹의 후면에 라미네이팅되는 전사 테이프(transfer tape)일 수 있다. 본 발명의 다른 태양에서, 폼 기재가 배킹에 라미네이팅될 수 있다.

#### 연마 입자

연마 복합재는 연마 입자 및 결합제를 포함한다. 결합제는 연마 입자를 연마 용품에 고정시켜, 웨이퍼 개질 공정 동안 연마 입자가 연마 용품으로부터 쉽게 분리되지 않도록 한다. 연마 입자는 결합제 중에 균질하게 분산되거나 또는 대안적으로 연마 입자는 비균질하게 분산될 수 있다. 용어 "분산된"은 연마 입자가 결합제 전반에 걸쳐 분포됨을 말한다. 생성된 연마 코팅이 더욱 일관된 개질 공정을 제공하도록 연마 입자가 균질하게 분산되는 것이 일반적으로 바람직하다.

웨이퍼 표면을 개질 또는 개량하기 위하여, 미세한 연마 입자가 바람직하다. 연마 입자의 평균 입자 크기는 약 0.001 마이크로미터 내지 50 마이크로미터, 전형적으로 0.01 마이크로미터 내지 10 마이크로미터의 범위일 수 있다. 평균 입자는 약 5 마이크로미터 미만이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 약 3 마이크로미터 미만이다. 몇몇 경우에, 평균 입자는 약 0.5 마이크로미터 또는 심지어 약 0.3 마이크로미터이다. 연마 입자의 입자 크기는 전형적으로 연마 입자의 가장 긴 직경에 의해 측정된다. 거의 모든 경우에, 입자 크기의 범위 또는 분포가 있을 것이다. 몇몇 경우에, 입자 크기 분포는 생성된 연마 용품이 웨이퍼 상에 매우 일관된 표면 마무리를 제공하도록 염밀하게 제어되는 것이 바람직하다. 연마 입자는 또한 연마 응집체의 형태로 존재할 수 있다. 응집체 형태의 연마 입자는 응집체 결합제에 의해서 함께 유지될 수 있다. 대안적으로, 연마 입자는 내부 입자 인력에 의해서 함께 결합될 수 있다.

적합한 연마 입자의 예에는 용해 산화알루미늄, 열처리 산화알루미늄, 백색 용해 산화알루미늄, 다공성 알루미

나, 전이 알루미나, 지르코니아, 산화주석, 세리아, 용해 알루미나 지르코니아, 또는 알루미나 기재 층 젤 유도된 연마 입자가 포함된다. 알루미나 연마 입자는 금속 산화물 개질제를 포함할 수 있다. 알루미나 기재 층 젤 유도된 연마 입자의 예는 미국 특허 제4,314,827호; 미국 특허 제4,623,364호; 미국 특허 제4,744,802호; 미국 특허 제4,770,671호; 및 미국 특허 제4,881,951호에서 찾을 수 있다.

**[0144]** 알루미늄을 포함하는 웨이퍼 표면의 경우, 바람직한 연마 입자는 알파 알루미나, 카이 알루미나, 및 다른 전이 알루미나이다. 구리를 포함하는 반도체 웨이퍼의 경우, 바람직한 연마 입자는 알파 알루미나이다. 알파 알루미나 연마 입자는 용해 산화알루미늄 연마 입자일 수 있다. 바람직한 형태의 미세 알파 알루미나 입자는 내부 다공성을 갖는 미세 알파 알루미나 입자이다. 다공성 알루미나 입자는 전형적으로 다공성 전이 알루미나 입자를 알파 형태로 변환되는 온도에서 짧은 기간 동안 가열함으로써 형성된다. 알파 알루미나 변형은 항상 표면적의 상당한 감소를 수반하나, 알파 알루미나 입자가 변환 온도에 짧은 기간 동안 노출되면 생성된 입자는 내부 다공성을 포함하게 될 것이다. 이러한 입자 중의 기공 또는 공극은 전이 알루미나 입자 중의 기공 또는 공극보다 훨씬 더 성기다. 전이 알루미나의 경우에는 기공 직경이 약 1 nm 내지 약 30 nm의 범위인 반면에, 다공성 알파 알루미나 입자 중의 기공은 약 40 nm 내지 약 200 nm의 범위이다. 알파 알루미나로의 이러한 변환에 필요한 시간은 알루미나의 순도, 및 전이 알루미나의 입자 크기 및 결정도에 따라 좌우될 것이다. 일반적으로, 전이 알루미나는 1,000°C 내지 1400°C의 온도 범위에서 수십초 내지 수분 동안 가열된다. 이러한 변형 공정의 설명은 문헌[Wefers et al., Oxides and Hydroxides of Aluminum (1987), published by Alcoa Company of America]에 보고된다. 1 마이크로미터 미만의 알파 알루미나 연마 입자의 구매처는 미국 인디애나주 인디애나 폴리스 소재의 프랙시에어 서피스 테크놀로지즈(Praxair Surface Technologies)로부터 구매가능하다. 카이 알루미나 입자는 알루미나 하이드레이트, 예를 들어, 알루미나 트라이하이드레이트를 하소하여 형성되는 다공성 카이 알루미나 입자일 수 있다. 알루미나 트라이하이드레이트 연마 입자의 구매처는 미국 조지아주 노르크로스 소재의 후버 엔지니어드 미네랄즈(Huber Engineered Minerals)이다. 세리아 연마 입자는 미국 코네티컷주 웰턴 소재의 론 폴렌크(Rhone Poulenc); 미국 뉴욕주 소재의 트랜셀코(Transelco); 일본 소재의 후지미(Fujimi); 미국 뉴저지주 페어필드 소재의 몰리코프(Molycorp); 미국 매사추세츠주 샤퍼턴 시티 소재의 아메리칸 라 옥스(American Rar Ox); 및 미국 일리노이주 베르 럿지 소재의 나노페이즈(Nanophase)로부터 구매할 수 있다. 알루미나의 공급처는 미국 오하이오주 클리브랜드 소재의 알칸 알루미늄 코포레이션(Alcan Aluminum Corporation)의 알칸 케미칼즈(Alcan Chemicals) 및 독일 함부르크 소재의 콘데아 케미 게엠베하(Condea Chemie GMBH)이다. 세리아 연마 입자는 개질제 또는 도펀트(예컨대, 다른 금속 산화물)가 본질적으로 없을 수 있거나, 또는 소정의 개질제 및/또는 도펀트(예컨대, 다른 금속 산화물)를 포함할 수 있다. 몇몇 경우에, 이러한 금속 산화물은 세리아와 반응할 수 있다. 세리아를 둘 이상의 금속 산화물 개질제와 함께 조합하여 사용하는 것이 또한 실행 가능하다. 이러한 금속 산화물은 세리아와 반응하여 반응 생성물을 형성할 수 있다.

**[0145]** 연마 용품은 또한 둘 이상의 상이한 유형의 연마 입자의 혼합물을 포함할 수 있다. 연마 입자는 상이한 경도의 것일 수 있다. 둘 이상의 상이한 연마 입자의 혼합물에서, 개별 연마 입자는 동일한 평균 입자 크기를 가질 수 있거나 또는 상이한 평균 입자 크기를 가질 수 있다.

**[0146]** 몇몇 경우에, 연마 입자의 표면을 첨가제로 개질하거나 또는 처리하는 것이 바람직하다. 이러한 첨가제는 결합제 전구체 중의 연마 입자의 분산도를 개선할 수 있고/있거나 결합제 전구체 및/또는 결합제에 대한 접착성을 개선할 수 있다. 연마 입자 처리는 또한 처리된 연마 입자의 절삭 특성을 변경하거나 또는 개선할 수 있다. 추가적인 처리는 또한 결합제 전구체/연마 용품 슬러리의 점도를 실질적으로 낮출 수 있다. 더 낮은 점도는 또한 결합제 전구체 및 연마 입자로 형성되는 연마 슬러리에 더 높은 백분율의 연마 입자가 혼입될 수 있게 한다. 표면 처리의 다른 잠재적인 이점은 연마 입자의 응집을 최소화하는 것이다. 적합한 표면 개질 첨가제의 예에는 습윤제 (때때로 계면활성제라고 함) 및 커플링제가 포함된다. 커플링제는 결합제와 연마 입자 사이에 회합 브릿지(association bridge)를 제공할 수 있다. 적합한 커플링제의 예에는 실란, 티타네이트, 및 지르코알루미늄 이트가 포함된다. 구매가능한 커플링제의 예에는 미국 코네티컷주 댄버리 소재의 오에스아이 스페셜티즈, 인크.(OSI Specialties, Inc.)로부터의 "A174" 및 "A1230"이 포함된다. 세리아 연마 입자를 위한 이러한 커플링제의 또 다른 예는 아이소프로필 트라이아이소스테로일 티타네이트이다. 상업적 습윤제의 예는 미국 코네티컷주 월링포드 소재의 비크 케미(Byk Chemie)로부터 입수 가능한 디스퍼비크(Disperbyk) 111 및 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 아이씨아이 아메리카 인크.(ICI America Inc.)로부터 입수 가능한 FP4이다. 이러한 표면 처리를 연마 용품에 포함시키는 다양한 수단이 있다. 예를 들어, 표면 처리제를 연마 용품의 제조 중에 연마 슬러리에 직접 첨가할 수 있다. 다른 방식에서, 연마 슬러리에 혼입시키기 전에 연마 입자의 표면에 표면 처리제를 적용할 수 있다.

**[0147] 충전제 입자**

연마 복합재는 선택적으로 충전제 입자를 포함할 수 있다. 충전제는 연마 복합재의 침식성을 변경시킬 수 있다. 적합한 충전제 및 양을 갖는 몇몇 경우에, 충전제는 연마 복합재의 침식성을 감소시킬 수 있다. 반대로, 적합한 충전제 및 양을 갖는 몇몇 경우에, 충전제는 연마 복합재의 침식성을 증가시킬 수 있다. 충전제는 또한 연마 복합재의 비용을 감소시키고, 슬러리의 유동 특성(rheology)을 변경시키고/시키거나 연마 복합재의 연마 특성을 변경하도록 선택될 수 있다. 충전제는 전형적으로 요구되는 개질 기준에 해로운 영향을 미치지 않도록 선택된다. 본 발명의 소정의 실시 형태를 위한 유용한 충전제의 예에는 알루미나 트라이하이드레이트, 마그네슘 실리케이트, 열가소성 입자 및 열경화성 입자가 포함된다. 다른 각종 충전제에는 무기 염, 황, 유기 황 화합물, 흑연, 질화붕소, 및 금속성 살파이드가 포함된다. 충전제의 이러한 예는 일부 유용한 충전제를 대표적으로 나타내는 것을 의미하지, 모든 유용한 충전제를 포함하는 것을 의미하지는 않는다. 몇몇 경우에, 둘 이상의 상이한 입자 크기의 블렌드(blend)를 사용하는 것이 바람직하다. 충전제는 등방형(equant) 또는 침형(acicular)일 수 있다. 충전제에는 연마 입자에 대해 상기한 바와 같은 표면 처리가 제공될 수 있다. 충전제는 노출된 표면의 과도한 스크래치를 야기하지 않아야 한다.

**[0149] 결합제**

반도체의 노출된 웨이퍼 표면은 결합제 중에 분산된 복수의 연마 입자를 포함하는 연마 용품으로 개질된다. 결합제의 특정 화학 특성이 연마 용품의 성능에 중요하다. 예를 들어, 결합제가 "너무 경질"인 경우, 생성된 연마 용품은 깊고 허용불가능한 스크래치를 노출된 금속 표면에 생성할 수 있다. 반대로, 결합제가 "너무 연질"인 경우에는, 생성된 연마 용품은 개질 공정 중에 충분한 금속 절삭률을 제공하지 않을 수 있거나 또는 불량한 용품 내구성을 가질 수 있다. 따라서, 결합제는 연마 용품의 요구되는 특성을 제공하도록 선택된다.

**[0151]** 바람직한 결합제는 자유 라디칼 경화성 결합제 전구체이다. 이러한 결합제는 열 에너지 또는 방사선 에너지에 노출될 때 신속하게 중합될 수 있다. 한 가지 바람직한 자유 라디칼 경화성 결합제 전구체의 서브세트(subset)은 에틸렌계 불포화 결합제 전구체를 포함한다. 이러한 에틸렌계 불포화 결합제 전구체의 예에는 웬던트 알파, 베타 불포화 카르보닐기를 갖는 아미노플라스트 단량체 또는 올리고머, 에틸렌계 불포화 단량체 또는 올리고머, 아크릴레이트화된 아이소시아누레이트 단량체, 아크릴레이트화된 우레탄 올리고머, 아크릴레이트화된 에폭시 단량체 또는 올리고머, 에틸렌계 불포화 단량체 또는 희석제, 아크릴레이트 분산물, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 용어 아크릴레이트에는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 둘 모두가 포함된다.

**[0152]** 본 발명의 연마 입자를 위한 결합제는 바람직하게는 유기 결합제 전구체로부터 형성된다. 결합제 전구체는 바람직하게는 충분히 유동성일 수 있어서 코팅가능하며 이어서 고형화된다. 고형화는 경화(예컨대, 중합 및/또는 가교결합)에 의해 및/또는 건조(예컨대, 액체 제거)에 의해, 또는 단순히 냉각 시에 달성될 수 있다. 결합제 전구체는 유기 용매, 수계 또는 100% 고형물(즉, 실질적으로 무용매) 조성물일 수 있다. 열가소성 및 열경화성 중합체 또는 재료 뿐만 아니라 이들의 조합이 결합제 전구체로서 사용될 수 있다.

**[0153]** 많은 경우에, 연마 복합재는 연마 입자와 결합제 전구체의 혼합물의 슬러리로부터 형성된다. 연마 복합재는 약 1 중량부 내지 95 중량부의 연마 입자 및 5 중량부 내지 99 중량부의 결합제를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 연마 복합재는 약 30부 내지 85부의 연마 입자 및 약 15부 내지 70부의 결합제를 포함한다. 마찬가지로, 연마 복합재는 연마 복합재의 부피를 기준으로 0.2부 내지 0.8부의 연마 입자 및 0.2부 내지 0.8부의 결합제 전구체를 포함할 수 있다. 이러한 부피 비는 단지 연마 입자 및 결합제 전구체에 기초하며, 배킹 또는 선택적인 충전제 또는 첨가제의 부피 기여는 포함하지 않는다.

**[0154]** 결합제 전구체는 바람직하게는 경화성 유기 재료 (즉, 열 및/또는 다른 에너지원, 예를 들어, e-빔, 자외선, 가시광선 등에 노출시 또는 화학 촉매, 수분, 또는 중합체를 경화 또는 중합시키는 다른 제제의 첨가시 시간에 따라 중합 및/또는 가교결합이 가능한 중합체 또는 재료)이다. 결합제 전구체의 예에는 에폭시 중합체, 아미노 중합체 또는 아미노플라스트 중합체, 예를 들어, 알킬화된 우레아 포름알데히드 중합체, 멜라민-포름알데히드 중합체, 및 알킬화된 벤조구아나민 포름알데히드 중합체, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 포함하는 아크릴레이트 중합체, 예를 들어, 비닐 아크릴레이트, 아크릴레이트화된 에폭시, 아크릴레이트화된 우레탄, 아크릴레이트화된 폴리에스테르, 아크릴레이트화된 폴리에테르, 비닐 에테르, 아크릴레이트화된 오일, 및 아크릴레이트화된 실리콘, 알카드 중합체, 예를 들어, 우레탄 알카드 중합체, 폴리에스테르 중합체, 반응성 우레탄 중합체, 폐놀 중합체, 예를 들어, 레졸 및 노불락 중합체, 폐놀/라텍스 중합체, 에폭시 중합체, 예를 들어, 비스페놀 에폭시 중합체, 아이소시아네이트, 아이소시아누레이트, 알킬알콕시실란 중합체를 포함하는 폴리실록산 중합체, 또

는 반응성 비닐 중합체가 포함된다. 중합체는 단량체, 올리고머, 중합체, 또는 이들의 조합의 형태일 수 있다.

[0155] 바람직한 아미노플라스틱 결합제 전구체는 분자 또는 올리고머당 적어도 하나의 펜던트 알파, 베타-불포화 카르보닐기를 갖는다. 이러한 중합체 재료는 미국 특허 제4,903,440호(라슨(Larson) 등) 및 미국 특허 제5,236,472호(커크(Kirk) 등)에 추가로 기재된다.

[0156] 에틸렌계 불포화 결합제 전구체는, 탄소, 수소 및 산소, 그리고 선택적으로, 질소 및 할로겐의 원자를 포함하는 단량체 화합물 및 중합체 화합물 둘 모두를 포함한다. 산소 원자 또는 질소 원자 또는 이들 둘 모두는 일반적으로 에테르기, 에스테르기, 우레탄기, 아미드기, 및 우레아기에 존재한다. 에틸렌계 불포화 단량체는 1작용성, 2작용성, 3작용성, 4작용성, 또는 심지어 더 높은 작용성일 수 있으며, 아크릴레이트계 및 메타크릴레이트계 단량체 둘 모두를 포함할 수 있다. 적합한 에틸렌계 불포화 화합물은 바람직하게는 지방족 모노하이드록시기 또는 지방족 폴리하이드록시기를 갖는 화합물과 불포화 카르복실산, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 아이소크로톤산, 또는 말레인산의 반응으로부터 제조되는 에스테르이다. 에틸렌계 불포화 단량체의 대표적인 예에는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 스티렌, 다이비닐벤젠, 하이드록시 에틸 아크릴레이트, 하이드록시 에틸 메타크릴레이트, 하이드록시 프로필 아크릴레이트, 하이드록시 프로필 메타크릴레이트, 하이드록시 부틸 아크릴레이트, 하이드록시 부틸 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 카프로락톤 아크릴레이트, 카프로락톤 메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르포릴 메타크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 2-페놀시에틸 아크릴레이트, 아이소옥틸 아크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 아이소데실 아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 모노아크릴레이트, 비닐 톨루엔, 에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 헥산다이올 다이아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시) 에틸 아크릴레이트, 프로포실화된 트라이메틸올 프로판 트라이아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트, 글리세롤 트라이아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트 및 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트가 포함된다. 다른 에틸렌계 불포화 재료에는 카르복실산의 모노알릴, 폴리알릴, 또는 폴리메트알릴 에스테르 및 아미드, 예를 들어, 다이알릴 프탈레이트, 다이알릴 아디페이트, 또는 N,N-다이알릴아디프아미드가 포함된다. 또 다른 질소 함유 에틸렌계 불포화 단량체에는 트리스(2-아크릴-옥시에틸)아이소시아누레이트, 1,3,5-트라이(2-메타크릴옥시에틸)-s-트라이아진, 아크릴아미드, 메틸아크릴아미드, N,N-다이메틸아크릴아미드, N-비닐-페롤리돈 또는 N-비닐-페페리돈이 포함된다.

[0157] 바람직한 결합제 전구체는 둘 이상의 아크릴레이트 단량체의 블렌드를 포함한다. 예를 들어, 결합제 전구체는 3작용성 아크릴레이트 단량체 및 1작용성 아크릴레이트 단량체의 블렌드일 수 있다. 결합제 전구체의 예는 프로포실화된 트라이메틸올 프로판 트라이아크릴레이트와 2-(2-에톡시에톡시) 에틸 아크릴레이트의 블렌드이다. 다작용성 아크릴레이트 중합체 및 1작용성 아크릴레이트 중합체의 중량비는 약 1부 내지 약 90부의 다작용성 아크릴레이트 대 약 10부 내지 약 99부의 1작용성 아크릴레이트의 범위일 수 있다.

[0158] 예를 들어, 미국 특허 제4,751,138호(터미(Tumey) 등)에 기재된 바와 같이, 아크릴레이트와 에폭시 중합체의 혼합물로부터 결합제 전구체를 제형화하는 것이 또한 실행 가능하다.

[0159] 다른 결합제 전구체는 적어도 하나의 펜던트 아크릴레이트기를 갖는 아이소시아누레이트 유도체 및 적어도 하나의 펜던트 아크릴레이트기를 갖는 아이소시아네이트 유도체를 포함하며, 이는 미국 특허 제4,652,274호(보처(Boettcher) 등)에 추가로 기재되어 있다. 바람직한 아이소시아누레이트 재료는 트리스(하이드록시 에틸)아이소시아누레이트의 트라이아크릴레이트이다.

[0160] 또 다른 결합제 전구체는 하이드록시 말단 아이소시아네이트 연장된 폴리에스테르 또는 폴리에테르의 다이아크릴레이트 우레탄 에스테르 뿐만 아니라 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트 우레탄 에스테르를 포함한다. 구매 가능한 아크릴레이트화된 우레탄의 예에는 모튼 케미칼(Morton Chemical)로부터 입수 가능한 상표명 "우비탄(UVITHANE) 782"; 미국 조지아주 스미르나 소재의 유씨비 래드큐어 스페셜티즈(UCB Radcure Specialties)로부터 입수 가능한 상표명 "CMD 6600", "CMD 8400", 및 "CMD 8805"; 미국 뉴저지주 호보켄 소재의 헨켈 코포레이션(Henkel Corp.)으로부터의 상표명 "포토머(PHOTOMER)" 수지 (예컨대, 포토머 6010); 유씨비 래드큐어 스페셜티즈로부터의 상표명 "에베크릴(EBECRYL) 220" (6작용성 방향족 우레탄 아크릴레이트), "에베크릴 284" (1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트로 1200 회석된 지방족 우레탄 다이아크릴레이트), "에베크릴 4827" (방향족 우레탄 다이아크릴레이트), "에베크릴 4830" (테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트로 회석된 지방족 우레탄 다이아크릴레이트), "에베크릴 6602" (트라이메틸올프로판 에톡시 트라이아크릴레이트로 회석된 3작용성

방향족 우레탄 아크릴레이트), "에베크릴 840" (지방족 우레탄 다이아크릴레이트), 및 "에베크릴 8402" (지방족 우레탄 다이아크릴레이트); 및 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머 컴퍼니(Sartomer Co.)로부터의 상표명 "사토머(SARTOMER)" 수지 (예컨대, 사토머 9635, 9645, 9655, 963-B80, 966-A80, CN980M50 등)의 것이 포함된다.

[0161] 또 다른 결합제 전구체에는 다이아크릴레이트 에폭시 에스테르 뿐만 아니라 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트 에폭시 에스테르, 예를 들어, 비스페놀 A 에폭시 중합체의 다이아크릴레이트 에스테르가 포함된다. 구매가능한 아크릴레이트화된 에폭시의 예에는 유씨비 래드큐어 스페셜티즈로부터 입수가능한 "CMD 3500", "CMD 3600" 및 "CMD 3700"이 포함된다.

[0162] 다른 결합제 전구체는 또한 아크릴레이트화된 폴리에스테르 중합체일 수 있다. 아크릴레이트화된 폴리에스테르는 아크릴산과 이염기산/지방족 다이올계 폴리에스테르의 반응 생성물이다. 구매가능한 아크릴레이트화된 폴리에스테르의 예에는 헨켈 코포레이션으로부터의 상표명 "포토머 5007" (6작용성 아크릴레이트), 및 "포토머 5018" (4작용성 테트라아크릴레이트); 및 유씨비 래드큐어 스페셜티즈로부터의 상표명 "에베크릴 80" (4작용성 변성 폴리에스테르 아크릴레이트), "에베크릴 450" (지방산 변성 폴리에스테르 혼합체 아크릴레이트) 및 "에베크릴 830" (6작용성 폴리에스테르 아크릴레이트)로 알려진 것들이 포함된다.

[0163] 다른 바람직한 결합제 전구체는 에틸렌계 불포화 올리고머 및 단량체의 블렌드이다. 예를 들어, 결합제 전구체는 아크릴레이트 작용성 우레탄 올리고머와 하나 이상의 1작용성 아크릴레이트 단량체의 블렌드를 포함할 수 있다. 이러한 아크릴레이트 단량체는 5작용성 아크릴레이트, 4작용성 아크릴레이트, 3작용성 아크릴레이트, 2작용성 아크릴레이트, 1작용성 아크릴레이트 중합체 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0164] 결합제 전구체는 또한 미국 특허 제5,378,252호(폴렌스비(Follensbee))에 기재된 것과 같은 아크릴레이트 분산 물질 수 있다.

[0165] 열경화성 결합제 외에도, 열가소성 결합제가 또한 사용될 수 있다. 적합한 열가소성 결합제의 예에는 폴리아미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리우레тан, 폴리에테르아미드, 폴리설콘, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 블록 공중합체, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체, 스티렌-아이소프렌-스티렌 블록 공중합체, 아세탈 중합체, 폴리비닐 클로라이드 및 이들의 조합이 포함된다.

[0166] 선택적으로, 열경화성 수지와 블랜딩된 수용성 결합제 전구체가 사용될 수 있다. 수용성 결합제 전구체의 예에는 폴리비닐 알코올, 하이드 글루(hide glue), 또는 수용성 셀룰로오스 에테르, 예를 들어, 하이드록시프로필메틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스 또는 하이드록시에틸메틸 셀룰로오스가 포함된다. 이러한 결합제는 미국 특허 제4,255,164호(북체(Butkze) 등)에서 보고된다.

[0167] 연마 복합재는 선택적으로 가소제를 포함할 수 있다. 일반적으로, 가소제의 첨가는 연마 복합재의 침식성을 증가시키고 전체 결합제 조성물을 연화시킬 것이다. 몇몇 경우에, 가소제는 결합제 전구체를 위한 희석제로서 작용할 것이다. 가소제는 바람직하게는 상 분리를 최소화하기 위해 결합제와 상용성이 있다. 적합한 가소제의 예에는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리비닐 클로라이드, 다이부틸 프탈레이트, 알킬 벤질 프탈레이트, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 알콜, 셀룰로오스 에스테르, 실리콘 오일, 아디페이트 및 세바케이트 에스테르, 폴리올, 폴리올 유도체, t-부틸페닐 디아페닐 포스페이트, 트라이크레실 포스페이트, 피마자유, 또는 이들의 조합이 포함된다. 프탈레이트 유도체가 바람직한 가소제의 한 가지 유형이다.

[0168] 에틸렌계 불포화 단량체 및 올리고머를 포함하는 결합제 전구체의 경우에, 중합 개시제가 사용될 수 있다. 예에는, 유기 과산화물, 아조 화합물, 퀴논, 니트로소 화합물, 아실 할라이드, 하이드라존, 머캅토 화합물, 페릴룹 화합물, 이미다졸, 클로로트라이아진, 벤조인, 벤조인 알킬 에테르, 다이케톤, 폐논, 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 적합한 구매가능한 자외선 활성화 광개시제의 예는 시바 게이지 컴퍼니(Ciba Geigy Company)로부터 구매가능한 상표명 "이르가큐어(IRGACURE) 651" 및 "이르가큐어 184" 및 머크(Merck)로부터 구매가능한 "다로큐르(DAROCUR) 1173"이다. 다른 가시광 활성화 광개시제는 시바 게이지 컴퍼니로부터 구매가능한 상표명 "이르가큐어 369"이다. 적합한 가시광 활성화 개시제의 예는 미국 특허 제4,735,632호에서 보고된다.

[0169] 적합한 개시제 시스템은 감광제를 포함할 수 있다. 대표적인 감광제는 카르보닐기 또는 3차 아미노기 또는 이들의 혼합물을 가질 수 있다. 카르보닐기를 갖는 바람직한 감광제는 벤조페논, 아세토페논, 벤질, 벤즈알데히드, o-클로로벤즈알데히드, 잔톤, 티옥산톤, 9,10-안트라퀴논, 또는 다른 방향족 케톤이다. 3차 아민을 갖는 바람직한 감광제는 메틸다이에탄올아민, 에틸다이에탄올아민, 트라이에탄올아민, 폐닐메틸-에탄올아민, 또는 다이메틸아미노에틸벤조에이트이다. 구매가능한 감광제에는 비들 소이어 코포레이션(Biddle Sawyer Corp.)으로부

터의 "판티큐어(QUANTICURE) ITX", "판티큐어 QTX", "판티큐어 PTX", "판티큐어 EPD"가 포함된다.

[0170] 일반적으로, 감광제 또는 광개시제 시스템의 양은 결합제 전구체의 성분들의 약 0.01 중량% 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 0.25 중량% 내지 4.0 중량%로 다를 수 있다.

[0171] 추가적으로, 임의의 미립자 재료, 예를 들어, 연마 입자 및/또는 충전제 입자를 첨가하기 전에 개시제를 결합제 전구체 중에 (바람직하게는 균일하게) 분산시키는 것이 바람직하다.

[0172] 일반적으로, 결합제 전구체를 방사선 에너지, 바람직하게는, 자외선광 또는 가시광에 노출시켜 결합제 전구체를 경화 또는 중합하는 것이 바람직하다. 몇몇 경우에, 소정의 연마 입자 및/또는 소정의 첨가제는 자외선광 또는 가시광을 흡수할 것이며, 이는 결합제 전구체의 적절한 경화를 방해할 수 있다. 이는, 예를 들어, 세리아 연마 입자에서 발생한다. 포스페이트 함유 광개시제, 특히 아실포스핀 옥사이드 함유 광개시제를 사용하여 이러한 문제점을 최소화할 수 있다. 이러한 아실포스페이트 옥사이드의 예는 2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐포스핀 옥사이드이며, 이는 바스프 코포레이션(BASF Corporation)으로부터 상표명 "LR8893"으로 구매 가능하다. 구매 가능한 아실포스핀 옥사이드의 다른 예에는 머크로부터 구매 가능한 "다로큐르 4263" 및 "다로큐르 4265"가 포함된다.

[0173] 결합제가 에폭시 또는 비닐 에테르에 기초하는 경우에 양이온성 개시제를 사용하여 중합을 개시할 수 있다. 양이온성 개시제의 예에는 오늄 양이온의 염, 예를 들어, 아릴설포늄 염 뿐만 아니라 유기금속 염, 예를 들어, 이온 아렌 시스템이 포함된다. 다른 예가 미국 특허 제4,751,138호(터미 등); 미국 특허 제5,256,170호(하머(Harmer) 등); 미국 특허 제4,985,340호(팔라조토(Palazotto)); 및 미국 특허 제4,950,696호에서 보고된다.

[0174] 이중 경화(dual-cure) 및 혼성 경화(hybrid-cure) 광개시제 시스템이 또한 사용될 수 있다. 이중 경화 광개시제 시스템에서, 경화 또는 중합은 동일하거나 상이한 반응 메커니즘을 통한 2가지 개별적인 단계에서 일어난다. 혼성 경화 개시제 시스템에서, 2가지 경화 메커니즘은 자외선/가시광선 또는 e-빔 방사선에 노출될 때 동시에 일어난다.

[0175] 연마 복합재는 다른 첨가제, 예를 들어, 연마 입자 표면 개질 첨가제, 부동태화제, 수용성 첨가제, 수민감성 제제(water sensitive agent), 커플링제, 충전제, 밸포제, 섬유, 정전기 방지제, 반응성 희석제, 개시제, 혼탁제, 윤활제, 습윤제, 계면활성제, 안료, 염료, UV 안정제, 착화제, 사슬 이동제, 가속제, 촉매, 활성화제를 포함할 수 있다. 이러한 첨가제의 양은 원하는 특성을 제공하도록 선택된다.

[0176] 물 및/또는 유기 용매가 연마 복합재 중에 혼입될 수 있다. 물 및/또는 유기 용매의 양은 결합제 전구체 또는 연마 입자의 원하는 코팅 정도를 달성하도록 선택된다. 일반적으로, 물 및/또는 유기 용매는 결합제 전구체와 상용성이 있어야 한다. 물 및/또는 용매는 전구체의 중합 후에 제거될 수 있거나, 연마 복합재와 함께 남겨질 수 있다.

[0177] 에틸렌계 불포화 희석제 또는 단량체의 예는 미국 특허 제5,236,472호(커크 등)에서 찾을 수 있다. 몇몇 경우에, 이러한 에틸렌계 불포화 희석제는 물과 상용성이 있는 경향이 있기 때문에 유용하다. 추가적인 반응성 희석제가 미국 특허 제5,178,646호(바버(Barber) 등)에서 논의된다.

#### 연마 복합재 형상

[0179] 텍스쳐화된 3차원 연마 용품의 많은 상이한 형태가 있다. 대표적인 형태의 예가 도 4, 도 5, 도 6 및 도 7에 개략적으로 도시되어 있다.

[0180] 바람직한 연마 복합재는 (상기 '발명의 내용'에 정의된 바와 같이) 정밀하게 형상화되거나 또는 불규칙적으로 형상화될 수 있으며, 여기서 정밀하게 형상화된 복합재가 바람직하다.

[0181] 개별적인 연마 복합재 형상은 임의의 다양한 기하학적 입체의 형태를 가질 수 있다. 전형적으로, 배킹과 접촉하는 형상의 밑면은 복합재의 말단부보다 더 큰 표면적을 갖는다. 복합재의 형상은 많은 기하학적 입체, 예를 들어, 말단부를 갖는, 정육면체형, 원통형, 프리즘형, 직사각형, 피라미드형, 절두 피라미드형, 원추형, 반구형, 절두 원추형, 삼자형, 또는 기둥형 단면 중에서 선택될 수 있다. 복합재 피라미드는 4개의 측면, 5개의 측면 또는 6개의 측면을 가질 수 있다. 연마 복합재는 또한 상이한 형상들의 혼합 형상을 가질 수 있다. 연마 복합재는 줄지어, 소용돌이 형상으로, 나선형으로, 또는 격자형으로 배열될 수 있거나, 또는 랜덤하게 배치될 수 있다.

[0182] 연마 복합재를 형성하는 측면은 배킹에 대해 수직하거나, 배킹에 대해 기울여져 있거나, 또는 말단부를 향해 폭

이 좁아지게 테이퍼질 수 있다. 측면이 테이퍼지는 경우, 연마 복합재를 주형 또는 생산 도구의 공동으로부터 제거하기가 더 쉽다. 테이퍼지는 각도는 약 1도 내지 75도, 바람직하게는 약 2도 내지 50도, 더욱 바람직하게는 약 3도 내지 35도, 가장 바람직하게는 약 5도 내지 15도의 범위일 수 있다. 더 작은 각도가 바람직한데, 그 이유는 이럼으로써 복합재가 마모됨에 따라 일정한 공칭 접촉 면적으로 이어지기 때문이다. 따라서, 일반적으로, 테이퍼 각도는 연마 복합재를 주형 또는 생산 도구로부터 제거하는 것을 용이하게 하기에 충분히 큰 각도와 균일한 단면적을 생성하기에 충분히 작은 각도 사이에서 절충된다. 후면에서보다 말단부에서 더 큰 단면을 갖는 연마 복합재가 또한 사용될 수 있으나, 제작시 단순한 성형 이외의 방법을 필요로 할 수 있다.

[0183] 각각의 연마 복합재의 높이는 바람직하게는 동일하나, 단일 연마 용품 중에 다양한 높이의 복합재를 갖는 것이 가능하다. 배킹에 대한 또는 복합재들 사이의 랜드(land)에 대한 복합재의 높이는 일반적으로 약 2,000 마이크로미터 미만, 더욱 바람직하게는 약 25 마이크로미터 내지 200 마이크로미터의 범위일 수 있다.

[0184] 연마 복합재의 밀면은 서로 접해 있을 수 있거나, 또는 대안적으로 인접 연마 복합재의 밀면이 어느 정도의 특정 간격으로 서로 떨어져 있을 수 있다. 일부 실시 형태에서, 인접 연마 복합재들 사이의 물리적 접촉은 각각의 접촉하는 복합재의 수직 높이 치수의 33% 이하로 관련된다. 더욱 바람직하게는, 접해 있는 복합재들 사이의 물리적 접촉의 양은 각각의 접촉하는 복합재의 수직 높이의 1% 내지 25%의 범위이다. 접하는 것에 대한 이러한 정의는 인접 복합재들이 공동의 연마 복합재 랜드를 공유하는 배열 또는 복합재들의 대향하는 측벽들 사이에서 접촉하고 연장하는 브릿지형 구조를 또한 포함한다. 바람직하게는, 랜드 구조는 각각의 인접 복합재의 수직 높이 치수의 33% 이하의 높이를 갖는다. 연마 복합재 랜드는 연마 복합재를 형성하는 데 사용된 것과 동일한 슬러리로부터 형성된다. 복합재는 복합재들의 중심들 사이에 그려진 가상의 일직선 상에 개재되는 복합재가 위치하지 않는다는 의미에서 "인접"한다는 것이다. 복합재의 돌출부 사이에 함입된 영역을 제공하도록 연마 복합재의 적어도 일부분은 서로 떨어져 있는 것이 바람직하다.

[0185] 연마 복합재의 직선 간격은 직선 1 cm 당 약 1개의 연마 복합재 내지 직선 1 cm 당 약 100개의 연마 복합재의 범위일 수 있다. 직선 간격은 복합재의 밀집도가 어느 하나의 위치에서 다른 위치보다 더 크도록 달라질 수 있다. 예를 들어, 밀집도는 연마 용품의 중앙에서 가장 클 수 있다. 복합재의 면적 밀도는 1 cm<sup>2</sup>당 약 1 내지 10,000개의 복합재의 범위이다.

[0186] 노출된 배킹 영역을 갖는 것, 즉 연마 코팅이 배킹의 전체 표면적을 커버하지 않는 경우가 또한 실행가능하다. 이러한 유형의 배열은 미국 특허 제5,014,468호(라비파티(Ravipati) 등)에 추가로 기재되어 있다.

[0187] 연마 복합재는 바람직하게는 소정 패턴으로 배킹 상에 정렬되거나 소정 위치에서 배킹 상에 정렬된다. 예를 들어, 공동을 갖는 생산 도구와 배킹 사이에 슬러리를 제공하여 제조된 연마 용품에서, 복합재의 소정 패턴은 생산 도구 상의 공동의 패턴에 대응할 것이다. 따라서, 패턴은 용품마다 재현가능하다.

[0188] 소정 패턴의 일 실시 형태에서, 연마 복합재는 어레이 또는 배열의 형태일 수 있으며, 이는 복합재가 규칙적인 어레이, 예를 들어, 정렬된 행 및 열, 또는 교번하는 오프셋된 행 및 열의 형태임을 의미한다. 원한다면, 연마 복합재의 하나의 행이 연마 복합재의 제2 행의 앞에 바로 정렬될 수 있다. 바람직하게는, 연마 복합재의 하나의 행이 연마 복합재의 제2 행으로부터 오프셋될 수 있다.

[0189] 다른 실시 형태에서, 연마 복합재는 "랜덤" 어레이 또는 패턴으로 정렬될 수 있다. 이는 복합재가 상기한 바와 같은 행 및 열의 규칙적인 어레이의 형태가 아님을 의미한다. 예를 들어, 연마 복합재는 1995년 3월 23일 공개된 국제특허 공개 WO PCT 95/07797호(후프만(Hoopman) 등) 및 1995년 8월 24일 출원된 국제특허 공개 WO PCT 95/22436호(후프만 등)에 기재된 바와 같은 방식으로 정렬될 수 있다. 그러나, 이러한 "랜덤" 어레이에는, 연마 용품 상의 복합재의 위치가 미리 정해지며 연마 용품을 제조하는 데 사용된 생산 도구 내의 공동의 위치에 대응한다는 점에서 미리 결정된 패턴인 것으로 이해된다.

[0190] 텍스처화된 3차원 연마 용품은 또한 가변성 연마 코팅 조성을 가질 수 있다. 예를 들어, 연마 디스크의 중앙은 연마 디스크의 외측 영역과는 상이한 (예컨대, 더 연질이거나, 더 경질이거나, 또는 더 침식성이거나 덜 침식성인) 연마 코팅을 포함할 수 있다.

[0191] 도 4에서 연마 용품(40)은 배킹(42)에 고정 및 접합된 피라미드형 연마 복합재(41)를 갖는다. 인접 연마 복합재들 사이에 함입부 또는 골(43)이 있다. 또한, 피라미드형 연마 복합재의 제2 행은 제1 행으로부터 오프셋된다. 피라미드형 연마 복합재의 최외측 지점 또는 말단부가 처리 중에 웨이퍼 표면과 접촉한다.

[0192] 도 5에서 연마 용품(50)은 불규칙적인 형상의 피라미드형 연마 복합재를 갖는다. 이러한 특정 설명에서, 연마

복합재는 피라미드형 형상을 갖는다. 피라미드를 한정하는 경계는 불규칙적으로 형상화된다. 불완전한 형상은 결합체 전구체의 상당한 경화 또는 고형화 전에 슬러리가 유동하고 초기 형상이 왜곡된 결과일 수 있다. 불규칙한 형상은 직선이 아니고, 명확하지 않고, 재현가능하지 않고, 부정확 또는 불완전한 평면 또는 형상 경계를 그 특징으로 한다.

[0193] 도 6에서 연마 용품(60)은 절두 피라미드 연마 복합재(61)를 갖는다.

[0194] 도 7에서 연마 용품(70)은 "십자" 형상 연마 복합재(71) 및 "x" 형상 연마 복합재(72) 둘 모두를 갖는다. 연마 복합재는 줄의 패턴으로 정렬된다. 다양한 줄의 연마 복합재가 서로 오프셋되며 인접한 줄의 연마 복합재와 바로 정렬되지 않는다. 추가로, 연마 복합재의 줄들은 공간 또는 골에 의해서 떨어져 있다. 골 또는 공간은 (높이에 의해 측정시) 단지 매우 작은 양의 연마 복합재만을 포함할 수 있거나 또는 연마 복합재를 포함하지 않을 수 있다. 연마 복합재의 다른 배열 또는 구조는, 각각의 교번하는 줄이 "십자" 형상을 갖는 연마 복합재 또는 "x" 형상을 갖는 연마 복합재 중 어느 하나를 포함한다는 점을 제외하고는 도 6과 유사하다. 이러한 배열에서, 홀수 줄의 연마 복합재는 짹수 줄의 연마 복합재로부터 여전히 오프셋된다. 십자 형상 또는 "x" 형상 복합재의 상기한 배열에서, 십자 형상 또는 x 형상 중 어느 하나를 형성하는 한 줄의 길이는 약 750 마이크로미터이고 십자 형상 또는 x 형상 중 어느 하나를 형성하는 한 줄의 폭은 약 50 마이크로미터인 것이 바람직하다.

[0195] 정밀하게 형상화된 연마 복합재를 갖는 연마 용품을 제조하는 바람직한 방법이 미국 특허 제5,152,917호(파이퍼(Pieper) 등) 및 미국 특허 제5,435,816호(스퍼제(Spurgeon) 등)에 기재되어 있다. 적합한 방법의 다른 설명이 미국 특허 제5,437,754호(칼훈(Calhoun)); 미국 특허 제5,454,844호(힙바드(Hibbard) 등); 및 미국 특허 제5,304,223호(파이퍼 등)에서 보고된다. 연마 용품의 임의의 오염을 최소화하기 위하여, 바람직하게는 청정 환경(예컨대, 클래스 100, 클래스 1,000, 또는 클래스 10,000 클린 룸)에서 제조가 수행된다.

[0196] 적합한 방법은 연마 입자, 결합체 전구체 및 선택적인 첨가제를 포함하는 슬러리를 제조하는 단계; 전면을 갖는 생산 도구를 제공하는 단계; 슬러리를 복수의 공동을 갖는 생산 도구의 공동으로 도입하는 단계; 배킹을 생산 도구의 슬러리 덮인 표면에 도입하는 단계; 및 용품을 생산 도구의 공동으로부터 분리하기 전에 결합체 전구체를 적어도 부분적으로 경화 또는 젤화하여 연마 복합재를 형성하는 단계를 포함한다.

[0197] 슬러리는 임의의 적합한 혼합 기술에 의해서 결합체 전구체, 연마 입자 및 선택적인 첨가제를 함께 합하여 제조된다. 혼합 기술의 예에는 저전단 및 고전단 혼합이 포함되며, 고전단 혼합이 바람직하다. 초음파 에너지를 또한 혼합 단계와 함께 사용하여 슬러리 점도(점도는 연마 용품의 제조에 있어서 중요함)를 낮추고/낮추거나 생성된 연마 슬러리의 유동 특성에 영향을 줄 수 있다. 대안적으로, 슬러리를 혼합하기 위하여 슬러리를 30°C 내지 70°C의 범위로 가열하거나, 미세유체화하거나 볼 밀링할 수 있다.

[0198] 전형적으로, 연마 입자는 결합체 전구체 중에 서서히 첨가된다. 슬러리는 결합체 전구체, 연마 입자 및 선택적인 첨가제의 균질한 혼합물인 것이 바람직하다. 필요하다면, 물 및/또는 용매를 첨가하여 점도를 낮춘다. 혼합 단계 중에 또는 그 후에 진공을 가하여 기포의 형성을 최소화할 수 있다.

[0199] 코팅 스테이션은 드롭 다이 코팅기, 나이프 코팅기, 커튼 코팅기, 진공 다이 코팅기 또는 다이 코팅기와 같은 임의의 통상적인 코팅 수단일 수 있다. 바람직한 코팅 기술은 미국 특허 제3,594,865호; 미국 특허 제4,959,265호(우드(Wood)); 및 미국 특허 제5,077,870호(밀라지(Millage))호에서 보고된 진공 유체 베어링 다이이다. 코팅 중에, 바람직하게는 기포의 형성이 최소화되지만, 몇몇 경우에는 슬러리가 생산 도구 내로 코팅될 때 슬러리 중에 공기가 포함되는 것이 바람직할 수 있다. 포획된 공기는 연마 코팅 내에서 공극과 같은 다공성으로 이어질 수 있으며, 아마도 연마 복합재의 침식성을 증가시킬 것이다. 추가적으로, 혼합 중에 또는 코팅 중에 기체를 슬러리 내로 펌핑할 수 있다.

[0200] 생산 도구를 코팅한 후에, 임의의 수단에 의해 배킹 및 슬러리를 접촉시켜 슬러리가 배킹의 표면을 습윤시키게 한다. 슬러리는 생성된 구조체를 함께 밀어내는 접촉 님 류에 의해서 배킹과 접촉하게 된다. 님 류는 임의의 재료로부터 제조될 수 있으나, 님 류는 바람직하게는 구조체, 예를 들어, 금속, 금속 합금, 고무 또는 세라믹으로부터 제조된다. 님 류의 경도는 약 30 듀로미터 내지 120 듀로미터, 바람직하게는 약 60 듀로미터 내지 100 듀로미터, 가장 바람직하게는 약 90 듀로미터로 다양할 수 있다.

[0201] 다음으로, 에너지원에 의해 에너지를 슬러리 내로 전달하여 결합체 전구체를 적어도 부분적으로 경화시킨다. 에너지원의 선택은 결합체 전구체의 화학 특성, 생산 도구의 유형 뿐만 아니라 다른 처리 조건에 부분적으로 좌우된다. 에너지원은 생산 도구 또는 배킹을 현저하게 열화시키지 않아야 한다. 결합체 전구체의 부분적인 경화는 슬러리가 유동하지 않는 상태로 결합체 전구체가 중합된다는 것을 의미한다. 필요하다면, 결합체 전구체

는 생산 도구로부터 제거한 후에 통상적인 에너지원을 사용하여 완전히 경화될 수 있다.

[0202] 결합제 전구체의 적어도 부분적인 경화 후에, 생산 도구와 연마 용품을 분리한다. 결합제 전구체가 완전히 경화되지 않은 경우, 결합제 전구체는 시간의 경과 및/또는 에너지원에 대한 노출에 의해 완전히 경화될 수 있다. 마지막으로, 생산 도구를 다시 재사용할 수 있도록 생산 도구는 맨드릴(mandrel)에 다시 감고 연마 용품은 제2 맨드릴에 감는다.

[0203] 이러한 제1 방법의 다른 변형에서는, 슬러리는 배킹에 코팅하며 생산 도구의 공동 내로 코팅하지 않는다. 이어서, 슬러리 코팅된 배킹이 생산 도구와 접촉하여 슬러리가 생산 도구의 공동으로 유동한다. 연마 용품을 제조하는 나머지 단계는 상기에 상세히 설명된 것과 동일하다.

[0204] 결합제 전구체는 방사선 에너지에 의해 경화되는 것이 바람직하다. 방사선 에너지는 배킹 또는 생산 도구를 투과할 수 있다. 배킹 또는 생산 도구는 방사선 에너지를 현저하게 흡수하지 않아야 한다. 추가적으로, 방사선 에너지원은 배킹 또는 생산 도구를 유의하게 열화시키지 않아야 한다. 예를 들어, 자외선광은 폴리에스테르 배킹을 투과할 수 있다. 대안적으로, 생산 도구가 소정의 열가소성 재료, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리(에테르 설폰), 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리우레탄, 폴리비닐클로라이드, 또는 이들의 조합으로부터 제조되는 경우, 자외선광 또는 가시광은 생산 도구를 통해 슬러리로 전달될 수 있다. 열가소성 물질 기재의 생산 도구의 경우, 연마 용품을 제조하기 위한 작동 조건은 과도한 열이 발생하지 않도록 설정되어야 한다. 과도한 열이 발생하는 경우, 이는 열가소성 도구를 뒤틀거나 또는 용융시킬 수 있다.

[0205] 에너지원은 열 에너지원 또는 방사선 에너지원, 예를 들어, 전자빔, 자외선광 또는 가시광일 수 있다. 필요한 에너지의 양은 결합제 전구체 중의 반응성 기의 화학 특성 뿐만 아니라 결합제 슬러리의 두께 및 밀도에 따라 좌우된다. 열 에너지의 경우, 약 50°C 내지 약 250°C의 오븐 온도 및 약 15분 내지 약 16시간의 지속시간이 일 반적으로 충분하다. 전자빔 방사선 또는 이온화 방사선은 약 0.1 Mrad 내지 약 10 Mrad의 에너지 수준으로, 바람직하게는 약 1 Mrad 내지 약 10 Mrad의 에너지 수준으로 사용될 수 있다. 자외선 방사선은 파장이 약 200 나노미터 내지 약 400 나노미터의 범위, 바람직하게는 약 250 나노미터 내지 400 나노미터의 범위인 방사선을 포함한다. 가시 방사선은 파장이 약 400 나노미터 내지 약 800 나노미터의 범위, 바람직하게는 약 400 나노미터 내지 약 550 나노미터의 범위인 방사선을 포함한다.

[0206] 생성된 고형화된 슬러리 또는 연마 복합재는 생산 도구에 대해 역상인 패턴을 가질 것이다. 생산 도구 상에서 적어도 부분적으로 경화 또는 고형화함으로써, 연마 복합재는 정밀한 소정의 패턴을 갖는다.

[0207] 생산 도구는 복수의 공동 또는 만입부(indentation)를 갖는 전면을 갖는다. 이러한 공동은 본질적으로 연마 복합재의 역상 형상이며 연마 복합재의 형상 및 배치가 생성되는 원인이 된다.

[0208] 이러한 공동은 연마 복합재의 역상인 기하학적 형상을 가질 수 있다. 공동의 치수는 제곱센티미터 당 연마 복합재의 원하는 개수를 달성하도록 선택된다. 공동들의 틈에 형성되는 생산 도구의 실질적으로 평坦한 공동의 주표면으로 만입부가 합쳐지는 부분들에서 인접한 공동들이 서로 부딪치는 도트형 패턴으로 존재할 수 있다.

[0209] 생산 도구는 벨트, 시트, 연속 시트 또는 웨브, 코팅 를, 예를 들어, 윤전그라비어 를, 코팅 를 상에 장착된 슬리브, 또는 다이의 형태일 수 있다. 생산 도구는 금속 (예컨대, 니켈), 금속 합금 또는 플라스틱으로 제조될 수 있다. 생산 도구는 포토리소그래피, 널링(knurling), 인그레이빙(engraving), 호빙(hobbing), 전기주조, 또는 다이아몬드 선삭을 포함하는 통상적인 기술에 의해 제작된다. 예를 들어, 구리 도구를 다이아몬드 선삭할 수 있으며, 이어서 니켈 금속 도구를 구리 도구에서 전기도금할 수 있다. 생산 도구의 제조 방법은 미국 특허 제5,152,917호(파이퍼 등); 미국 특허 제5,489,235호(가글리아디(Gagliardi) 등); 미국 특허 제5,454,844호(힙바드 등); 미국 특허 제5,435,816호(스퍼젠 등); 국제특허 공개 WO 95/07797호(후프만 등); 및 국제특허 공개 WO 95/22436호(후프만 등)에서 보고된다.

[0210] 열가소성 도구는 금속 마스터 툴(master tool)에서 복제될 수 있다. 마스터 툴은 생산 도구에 요구되는 역상의 패턴을 가질 것이다. 마스터 툴은 바람직하게는 금속, 예를 들어, 니켈-도금된 알루미늄, 구리 또는 청동으로 제조된다. 선택적으로, 열가소성 시트 재료를 마스터 툴과 함께 가열하여, 둘을 함께 압착함으로써 열가소성 재료를 마스터 툴 패턴으로 엔보싱할 수 있다. 열가소성 재료를 마스터 도구 상으로 압출 또는 캐스팅한 다음 압착할 수 있다. 열가소성 재료를 비유동성 상태로 냉각하고, 이어서 마스터 툴로부터 분리하여 생산 도구를 제조한다.

[0211] 적합한 열가소성 생산 도구가 미국 특허5,435,816호(스퍼젠 등)에서 보고된다. 생산 도구를 형성하는 데 유용한 열가소성 재료의 예에는 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리카르보네이

트, 또는 이들의 조합이 포함된다. 열가소성 생산 도구는 산화방지제 및/또는 UV 안정제와 같은 첨가제를 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 첨가제는 생산 도구의 내용 수명(useful life)을 연장시킬 수 있다. 생산 도구는 또한 생산 도구로부터 연마 용품을 더 쉽게 이형할 수 있게 하는 이형 코팅을 포함할 수 있다. 이러한 이형 코팅의 예에는 실리콘 및 불소화합물계 물질(fluorochemicals)이 포함된다.

[0212] 불규칙하게 형상화된 연마 복합재를 갖는 연마 복합재를 제조하는 많은 방법이 있다. 불규칙하게 형상화되지만, 이러한 연마 복합재는 그럼에도 불구하고 복합재의 위치가 미리 결정되므로 소정의 패턴으로 정렬될 수 있다. 한 가지 방법에서, 슬러리는 생산 도구의 공동 내로 코팅되어 연마 복합재를 생성한다. 생산 도구는 정밀하게 형상화된 복합재의 경우에서 전술한 바와 동일한 생산 도구일 수 있다. 그러나, 생산 도구로부터 제거시 그 형상을 실질적으로 유지하기에 충분하게 결합제 전구체가 경화 또는 고형화되기 전에 슬러리를 생산 도구로부터 제거한다. 그 후에, 결합제 전구체를 경화 또는 고형화한다. 생산 도구의 공동 내에 있는 동안에는 결합제 전구체가 경화되지 않기 때문에, 이는 전형적으로 슬러리가 유동하고 연마 복합재 형상이 뒤틀리게 된다.

[0213] 이러한 유형의 연마 용품을 제조하는 방법이 미국 특허 제4,773,920호(샤스먼(Chasman) 등) 및 미국 특허 제5,014,468호(라비파티(Ravipati) 등)에서 보고된다.

[0214] 이러한 방법의 변형에서, 슬러리를 배킹 상에 코팅할 수 있다. 이어서, 배킹은 생산 도구와 접촉하여 생산 도구의 공동이 슬러리로 채워진다. 연마 용품을 제조하는 나머지 단계는 상기에 상세히 설명된 것과 동일하다. 연마 용품이 제조된 후에, 연마 용품은 변환 전에 구부리고/구부리거나 축축하게 할 수 있다.

[0215] 불규칙하게 형상화된 복합재를 제조하는 다른 방법에서, 슬러리를 윤전그라비어 률의 표면 상에 코팅할 수 있다. 배킹은 윤전그라비어 률과 접촉하고, 슬러리가 배킹을 습윤시킨다. 이어서, 윤전그라비어 률은 패턴 또는 텍스처를 슬러리에 부여한다. 다음으로, 슬러리/배킹 조합을 윤전그라비어 률로부터 제거하고, 생성된 구조체를 결합제 전구체를 고형화하는 조건에 노출시켜 연마 복합재를 형성한다. 이러한 공정의 변형은 슬러리를 배킹 상에 코팅하고 배킹을 윤전그라비어 률과 접촉시키는 것이다.

[0216] 윤전그라비어 률은 구의 절두체, 피라미드, 절두 피라미드, 원추, 정육면체, 블록 또는 막대와 같은 원하는 패턴을 부여할 수 있다. 패턴은 또한 6각형 어레이, 럿지 또는 격자일 수 있다. 프리즘과 같은 기하학적 형상으로 된 럿지를 갖는 것이 또한 가능하다. 윤전그라비어 률은 또한 인접 연마 복합재들 사이에 랜드 영역이 있도록 패턴을 부여할 수 있다. 이러한 랜드 영역은 연마 입자와 결합제의 혼합물을 포함할 수 있다. 대안적으로, 윤전그라비어 률은 인접 연마 복합재 형상들 사이에서 배킹이 노출되도록 패턴을 부여할 수 있다. 유사하게는, 윤전그라비어 률은 연마 복합재 형상들의 혼합 형상이 있도록 패턴을 부여할 수 있다.

[0217] 다른 방법은 스크린을 통해 슬러리를 분무 또는 코팅하여 패턴 및 연마 복합재를 생성하는 것이다. 이어서, 결합제 전구체를 경화 또는 고형화하여 연마 복합재를 형성한다. 스크린은 구의 절두체, 피라미드, 절두 피라미드, 원추, 정육면체, 블록 또는 막대와 같은 임의의 원하는 패턴을 부여할 수 있다. 패턴은 또한 6각형 어레이, 럿지 또는 격자일 수 있다. 프리즘과 같은 기하학적 형상으로 된 럿지를 갖는 것이 또한 가능하다. 스크린은 또한 인접 연마 복합재들 사이에 랜드 영역이 있도록 패턴을 부여할 수 있다. 이러한 랜드 영역은 연마 입자와 결합제의 혼합물을 포함할 수 있다. 대안적으로, 스크린은 인접 연마 복합재들 사이에서 배킹이 노출되도록 패턴을 부여할 수 있다. 유사하게는, 스크린은 연마 복합재 형상들의 혼합 형상이 있도록 패턴을 부여할 수 있다. 이러한 공정은 미국 특허 제3,605,349호(안톤(Anthon))에서 보고된다..

[0218] 텍스처화된 3차원 연마 용품을 제조하는 다른 방법은 엠보싱된 배킹을 사용한다. 간단히, 엠보싱된 배킹을 슬러리로 코팅한다. 슬러리는 엠보싱된 배킹의 윤곽을 따라서 텍스처화된 코팅을 제공한다. 률 코팅, 분무, 다이 코팅, 또는 나이프 코팅과 같은 임의의 적합한 기술에 의해서 슬러리를 엠보싱된 배킹 위에 적용할 수 있다. 슬러리를 엠보싱된 배킹 위에 적용한 후에, 생성된 구조체를 적합한 에너지원에 노출시켜 경화 또는 중합 공정을 개시하여 연마 복합재를 형성한다. 엠보싱된 배킹 상의 연마 복합재의 예는 미국 특허 제5,015,266호(야마모토(Yamamoto) 등)에서 보고된다.

[0219] 엠보싱된 배킹을 사용하여 연마 용품을 제조하는 다른 방법은 미국 특허 제5,219,462호(브룩스부르트(Bruxvoort))에서 보고된다. 슬러리를 엠보싱된 배킹의 함입부 내로 코팅한다. 슬러리는 연마 입자, 결합제 전구체 및 발포제를 포함한다. 생성된 구조체를 발포제가 배킹의 전면 위로 슬러리를 팽창시키는 조건에 노출시킨다. 다음으로, 결합제 전구체를 고형화하여 연마 복합재를 형성한다.

[0220] 이러한 엠보싱된 배킹 방법의 변형은 배킹의 전면에 접합된 연마 코팅을 갖는 천공된 배킹을 사용한다. 이러한

천공된 배킹은 배킹의 두께를 통해 연장하는 일련의 또는 소정 배치의 구멍 또는 공동을 가질 것이다. 슬리리 를 배킹 위에 코팅(예컨대, 나이프 코팅)한다. 이러한 슬리리-충전된 공동은 텍스쳐화된 연마 코팅을 본질적으로 생성할 것이다. 연마 용품이 적절한 캐리어(carrier)에 의해서 지지되는 경우 천공된 배킹은 경화 단계 후에 선택적으로 제거될 수 있다.

[0221] 연마 용품을 제조하는 대안적인 방법은 열가소성 결합제를 사용한다. 용품은 배킹을 사용하거나 사용하지 않고 서 제조될 수 있다. 전형적으로, 열가소성 결합제, 연마 입자, 및 임의의 선택적인 첨가제를 통상적인 기술에 따라 혼합하여 혼합물을 제공하고, 혼합물을 압출기에 공급하고, 선택적으로 혼합물을 펠렛 또는 긴 스탠드(stand)로 형성한다. 이어서, 연마 용품을 임의의 다양한 통상의 프로토콜에 따라 형성한다.

[0222] 예를 들어, 연마 용품은 연마 용품 표면의 원하는 패턴에 본질적으로 역상인 패턴을 갖게 하는 주형을 사용하여 혼합물을 사출 성형 또는 압축 성형하여 형성될 수 있다. 또한, 혼합물을 용융된 슬리리를 형성하는 지점까지 가열한 다음, 주형에 공급하고 냉각시킬 수 있다. 대안적으로, 결합제를 유동할 때까지 가열한 다음, 연마 입자 및 임의의 첨가제를 첨가하여 용융된 슬리리를 형성하고, 이어서 통상적인 방법을 사용하여 용융된 슬리리를 연마 복합재로 변환하는 것이 또한 가능하다.

[0223] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양 뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[실시예]

#### 시험 절차 I

[0226] 시험 절차 1에 의해서 많은 연마 용품의 웨이퍼 표면으로부터 금속을 제거하는 능력을 측정하였다. 이러한 시험 절차는 웨이퍼 표면 처리를 시뮬레이션(simulate)한다. 이러한 시험 절차를 위한 웨이퍼 표면은 구리 또는 알루미늄 (10,000 옹스트롬 두께 총) 표면을 갖는 산화규소 베이스 웨이퍼였다.

[0227] 직경이 100 mm이고 두께가 약 0.5 mm인 단결정 규소 베이스 유닛으로부터 제조된 금속 코팅된 웨이퍼를 웨이퍼 넷(Wafernet) 또는 실리콘밸리 마이크로일렉트로닉스(Silicon Valley Microelectronics) (이들 둘 모두는 미국 캘리포니아주 새너제이에 소재함)로부터 구매하였다. 금속 층을 침착시키기 전에, 열 산화물(즉, 열적으로 성장된 산화규소)의 층을 규소 웨이퍼 표면 상에서 성장시켰다. 이 층은 대략 5,000 옹스트롬 두께였다. 몇몇 경우에, 금속 침착 전에 티타늄(Ti) 또는 질화티타늄 접착/장벽 층을 열 산화물 층 상에 침착시켰다. 임의의 Ti의 두께는 약 50 옹스트롬 내지 500 옹스트롬이었고, 임의의 질화티타늄의 두께는 약 100 옹스트롬 내지 3,000 옹스트롬이었다. 이어서, 물리 증착(PVD)을 사용하여 구리 또는 알루미늄 중 어느 하나의 균일한 층을 규소 베이스 위에 침착시켰다. 4점 프로브를 사용하여 금속 층의 두께를 측정하였다.

[0228] 시험 기계는 도 3에 도시된 장치와 유사한 변형 스트라스바우 래핑 머신(Strasbaugh Lapping Machine) 모델 6Y-1이었다. 웨이퍼 공작물을 미국 델라웨어주 뉴왁 소재의 로델(Rodel)로부터 상표명 "DF200"으로 입수 가능한 폼 배킹 상에 놓고, 조립체를 탄성 로딩된 플라스틱 유지 링에 끼웠다. "PCF20" 지지 패드에 접착된 실시예의 연마 용품을 스트라스바우의 압반에 고정하였다.

[0229] 웨이퍼를 유지하는 캐리어 헤드를 연마 용품과 접촉시킨 다음, 웨이퍼를 약 100 rpm으로 회전시키고 연마 용품을 약 67 rpm으로 회전시켰다. 웨이퍼 및 연마 용품 둘 모두를 시계방향으로 회전시켰다. 회전에 더하여, 웨이퍼를 연마 용품의 모서리로부터 약 13 mm에서 시작하는 호 (9초 주기를 갖는 약 31 mm)에 걸쳐 이동시켰다. 달리 특정되지 않는다면, 연마 용품 및 캐리어 헤드를 약 350 kPa (50 파운드)의 하향력으로 서로 접촉시켰다. 과산화수소 용액 (탈이온수 중의 15 중량% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)을 약 80 mL/min의 유량으로 웨이퍼와 연마재 계면 상으로 펌핑 하였다. 연마 용품을 사용하여 웨이퍼를 1분(60초) 사이클 동안 연마하였다. 연마 사이클 후에, 웨이퍼를 홀더로부터 제거하고, 탈이온수로 세척하고 건조시켰다.

[0230] 금속 제거율은 금속 필름 두께의 변화를 측정하여 계산하였다. 초기 (즉, 연마 전) 및 최종 (즉, 연마 후) 측정을 동일한 위치에서 동일한 4점 프로브를 사용하여 행하였다. 2회 내지 5회 판독한 것을 평균하여 제거율을 분당 옹스트롬(Å/min)으로 결정하였다.

[0231] 금속화된 웨이퍼를 실시예 1 내지 실시예 9의 연마 용품으로 연마하기 전에, 열적으로 성장된 산화 규소의 연속 층을 갖는 웨이퍼를 실제 금속 코팅된 웨이퍼를 시험하기 전에 1분 내지 4분 동안 우선 연마하였다. 탈이온수 또는 과산화수소 중 어느 하나를 작업 액체로서 사용하였다. 금속 코팅된 시험 웨이퍼에 사용되는 것과 동일한 조건 하에서 산화규소 웨이퍼에 대해 실시하였다.

[0232]

표 1의 명칭은 용품 1 내지 용품 14의 설명에 사용된다.

### 표 1

재료 명칭

명칭	재료
EAA	전면에 에틸렌 아크릴산 공중합체 프라이머를 포함하는 76 마이크로미터 두께 (3 mil 두께)의 폴리에스테르 필름
PVDC	전면에 폴리비닐리덴 클로라이드 프라이머를 포함하는 100 마이크로미터 두께 (3.95 mil 두께)의 폴리에스테르 필름
SR256	2 (2-에톡시에톡시) 에틸 아크릴레이트, 사토며 컴퍼니, 인크.(Sartomer Co., Inc.)로부터 상표명 "사토며 SR256"로 구매 가능
SR339	2-페녹시 에틸 아크릴레이트, 사토며 컴퍼니, 인크.로부터 상표명 "사토며 SR339"로 구매 가능
SR351	트라이 메틸울프로판 트라이아크릴레이트(TMPTA), 사토며 컴퍼니, 인크.로부터 상표명 "사토며 SR351"로 구매 가능
SR492	프로폭 살화된 TMPTA, 사토며 컴퍼니, 인크.로부터 상표명 "사토며 SR492"로 구매 가능
CD501	프로폭 살화된 TMPTA, 사토며 컴퍼니, 인크.로부터 상표명 "사토며 CD501"로 구매 가능
CN980	2-페녹시 에틸 아크릴레이트와 블렌딩된 지방족 우레탄 아크릴레이트, 사토며 컴퍼니, 인크.로부터 상표명 "CN 980 M50"으로 구매 가능
LR8893	2,4,6-트라이메틸벤조일-다이페닐-포스핀 옥사이드 액체 광개시제, 미국 노스캐롤라이나주 샬럿 소재의 바스프로부터 상표명 "루시린(LUCIRIN) LR8893"으로 구매 가능
FP4	분산제, 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 아이씨아이 아메리카 인크.로부터 상표명 "하이퍼미(HYPERMER) PS4" 및 "하이퍼미 FP4"로 구매 가능
D111	분산제, 미국 코네티컷주 월링포드 소재의 비크 케미로부터 상표명 "디스퍼비크(DISPERBYK) 111"로 구매 가능
CEO	평균 입자 크기가 약 0.5 마이크로미터인 세리아 염마 입자, 미국 코네티컷주 헬턴 소재의 론 폴랜크로부터 상표명 "폴리싱 오팔린(Polishing Opaline)"으로 구매 가능
ALT	평균 입자 크기가 약 2 마이크로미터인 알루미나 트라이하이드레이트 입자, 미국 조지아주 노르크로스 소재의 후버 엔지니어드 비네랄즈로부터 상표명 "미크랄(MICRAL) 932"로 구매 가능
ALA	평균 입자 크기가 약 0.3 마이크로미터인 응집된 알파 알루미나 입자, 미국 인디애나주 인디애나폴리스 소재의 프랙시에어 서비스 테크놀로지즈로부터 상표명 "A"로 구매 가능
AAF	평균 입자 크기가 약 0.3 마이크로미터인 알파 알루미나 입자, 미국 인디애나주 인디애나폴리스 소재의 프랙시에어 서비스 테크놀로지즈로부터 상표명 "A-AAF"로 구매 가능

[0233]

A174	3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란 커플링제, 미국 코네티컷주 덴버리 소재의 오에스아이 스페셜티즈, 인크로부터 상표명 "A-174"로 구매 가능
SR9003	사토며로부터의 프로폭 살화된 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트
TRS2039	평균 입자 크기가 약 0.2 마이크로미터인 대부분 알파 알루미나 입자, 미국 뉴욕주 웨인 앤 소재의 페로 코포레이션(Ferro Corporation)으로부터 입수
F1	617 프라이밍된 PET 필름, 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 아이씨아이 코포레이션으로부터 입수
OA	울레산, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Company)로부터 명칭 "울레산, 기술 등급 90%"로 구매 가능
B-CEA	베타 카르복시에틸 아크릴레이트, 미국 뉴저지주 크랜버리 소재의 롬-풀렌(Rhône-Poulenc)로부터 상표명 "사이포머(Sipomer) B-CEA"로 구매 가능
BTA	1-H-벤조트라이아졸, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니로부터 구매 가능

[0234]

순서대로, 18.75 그램의 SR492, 56.25 그램의 SR256, 1.5 그램의 D111, 및 2.4 그램의 LR8893을 합하고 고전단

혼합기로 1분 동안 혼합하여, 용품 1을 제조하였다. 계속 교반하면서, 500°C에서 4시간 동안 가열된 100 그램의 ALT를 첨가하고 연마 슬러리를 추가로 약 10분 동안 혼합하였다. 이어서, 이 연마 슬러리를 연마 용품을 제조하는 일반적인 방법에 따라 EAA 상에 코팅하였다.

[0236] 순서대로, 56.27 그램의 SR492, 168.75 그램의 SR256, 15.01 그램의 D111, 및 7.21 그램의 LR8893을 합하고 고전단 혼합기로 1분 동안 혼합하여, 용품 2를 제조하였다. 계속 교반하면서, 300 그램의 ALA를 첨가하고 연마 슬러리를 추가로 약 10분 동안 혼합하였다. 이어서, 이 연마 슬러리를 연마 용품을 제조하는 일반적인 방법에 따라 EAA 상에 코팅하였다.

[0237] 순서대로, 18.75 그램의 SR351, 56.25 그램의 SR256, 5.83 그램의 FP4, 및 2.49 그램의 LR8893을 합하고 고전단 혼합기로 1분 동안 혼합하여, 용품 3을 제조하였다. 계속 교반하면서, 400.58 그램의 CEO를 첨가하고 연마 슬러리를 추가로 약 10분 동안 혼합하였다. 이어서, 이 연마 슬러리를 연마 용품을 제조하는 일반적인 방법에 따라 EAA 상에 코팅하였다.

[0238] 순서대로, 18.75 그램의 SR351, 56.28 그램의 SR256, 3.26 그램의 D111, 및 2.40 그램의 LR8893을 합하고 고전단 혼합기로 1분 동안 혼합하여, 용품 4를 제조하였다. 계속 교반하면서, 131.01 그램의 AAF를 첨가하고 연마 슬러리를 추가로 약 10분 동안 혼합하였다. 이어서, 이 연마 슬러리를 연마 용품을 제조하는 일반적인 방법에 따라 EAA 상에 코팅하였다.

[0239] 순서대로, 18.76 그램의 SR351, 56.28 그램의 SR256, 8.0 그램의 D111, 및 2.40 그램의 LR8893을 합하고 고전단 혼합기로 1분 동안 혼합하여, 용품 5를 제조하였다. 계속 교반하면서, 400°C에서 4시간 동안 가열된 160 그램의 ALT를 첨가하고 연마 슬러리를 추가로 약 10분 동안 혼합하였다. 이어서, 이 연마 슬러리를 연마 용품을 제조하는 일반적인 방법에 따라 EAA 상에 코팅하였다.

[0240] 용품 1 내지 용품 5를 시험 절차 I에 따라 시험하였다. 용품 1에 대해서는, 10개의 상이한 금속 시험 웨이퍼 (1-1 내지 1-10로 지정)를 동일한 연마 용품으로 연마하였고, 첫번째 금속 시험 웨이퍼 전에 열 산화물 웨이퍼를 2분 동안 연마하였고, 이어서 각각의 이어지는 금속 시험 웨이퍼 사이에 열 산화물 웨이퍼를 4분 동안 연마하였다. 용품 2에 대해서는, 금속 시험 웨이퍼 전에 열 산화물 웨이퍼를 2분 동안 연마하였다. 용품 3에 대해서는, 금속 시험 웨이퍼 전에 열 산화물 웨이퍼, 금속 웨이퍼, 및 제2 열 산화물 웨이퍼를 1분 동안 연마하였다. 용품 4 및 용품 5에 대해서는, 금속 시험 웨이퍼 전에 열 산화물 웨이퍼를 1분 동안 연마하였다. 용품 3에 대해서는, 연마 용품을 약 80 rpm으로 회전시켰다. 하기 표 2는 웨이퍼 상의 금속 층의 유형, 캐리어 헤드와 연마 용품 사이의 하향력, 및 금속 제거율을 보고한다.

## 표 2

용품	금속	하향력 (kPa (lb))	제거율 (Å/min)
1-1	Al	300 (43)	11283
1-2	Al	300 (43)	9000
1-3	Al	300 (43)	9429
1-4	Al	300 (43)	6863
1-5	Al	300 (43)	8138
1-6	Al	300 (43)	9903
1-7	Al	300 (43)	7464
1-8	Al	300 (43)	7682
1-9	Al	300 (43)	7074
1-10	Al	300 (43)	8642
2	Al	300 (43)	6492
3	Cu	350 (50)	2247
4	Cu	350 (50)	2013
5	Cu	350 (50)	359

[0241] [0242] 용품 1 (웨이퍼 #5), 용품 3으로 처리한 시험 웨이퍼 및 용품 4로 처리한 제2 금속 시험 웨이퍼의 표면 마무리를, 미국 애리조나주 피닉스 소재의 와이코 코포레이션(WYCO Corp.)으로부터 상표명 와이코 알에스티 플러스 (WYCO RST PLUS)로 구매가능한 광간섭계로 측정하였다. 산-골 범위(peak to valley range) (Rt) 측정치는 각각 962 Å, 204 Å 및 210 Å이었다.

[0243] 순서대로, 7.50 그램의 CN980, 45.00 그램의 SR256, 3.75 그램의 SR339, 18.75 그램의 SR351, 7.01 그램의 FP4, 및 2.40 그램의 LR8893을 합하고 고전단 혼합기로 1분 동안 혼합하여, 용품 6을 제조하였다. 계속 교반하

면서, 467.30 그램의 CEO를 첨가하고 연마 슬러리를 추가로 약 10분 동안 혼합하였다. 이어서, 이 연마 슬러리를 연마 용품을 제조하는 일반적인 방법에 따라 PVDC 상에 코팅하였다.

[0244] 순서대로, 7.50 그램의 CN980, 48.75 그램의 SR256, 18.75 그램의 SR351, 5.31 그램의 D111, 및 2.40 그램의 LR8893을 합하고 고전단 혼합기로 1분 동안 혼합하여, 용품 7을 제조하였다. 계속 교반하면서, 151.60 그램의 AAF를 첨가하고 연마 슬러리를 추가로 약 10분 동안 혼합하였다. 이어서, 이 연마 슬러리를 연마 용품을 제조하는 일반적인 방법에 따라 PVDC 상에 코팅하였다.

[0245] 용품 6 및 용품 7을 시험 절차 I에 따라 구리 상에서 시험하였다. 실시예 6 및 실시예 7 둘 모두에 대해서, 금속 시험 웨이퍼 전에 열 산화물 웨이퍼를 1분 (60초) 동안 연마하였다. 각각의 실시예를 사용하여 여러 개의 시험 웨이퍼를 시험하였고(즉, 동일한 연마 용품을 다수회 사용하였음), 각각의 실시에 대해 2개의 데이터 지점을 계산하고 평균하였다. 하기 표 3은 다양한 실시에 대한 금속 제거율을 보고한다.

표 3

용품	제거율 ( $\text{\AA}/\text{min}$ )
6	2872
6	3004
6	2559
6	2308
6	2307
7	2146
7	685
7	1306

[0246]

[0247] 순서대로, 37.51 그램의 CD501, 112.51 그램의 SR256, 16.53 그램의 D111, 및 4.80 그램의 LR8893을 합하고 고전단 혼합기로 1분 동안 혼합하여, 용품 8을 제조하였다. 계속 교반하면서, 400.00 그램의 AAF를 첨가하고 연마 슬러리를 추가로 약 10분 동안 혼합하였다. 이어서, 이 연마 슬러리를 연마 용품을 제조하는 일반적인 방법에 따라 PVDC 상에 코팅하였다.

[0248] 순서대로, 15.02 그램의 CN980, 97.20 그램의 SR256, 37.50 그램의 SR351, 14.08 그램의 FP4, 및 4.80 그램의 LR8893을 합하고 고전단 혼합기로 1분 동안 혼합하여, 용품 9를 제조하였다. 계속 교반하면서, 938 그램의 CEO를 첨가하고 연마 슬러리를 추가로 약 10분 동안 혼합하였다. 이어서, 이 연마 슬러리를 연마 용품을 제조하는 일반적인 방법에 따라 PVDC 상에 코팅하였다.

[0249] 용품 8 및 용품 9의 연마 용품을 시험 절차 I에 따라 구리 상에서 시험하였으나, 다양한 작업 액체를 사용하였다. 모든 실시에 대해서, 작업 유체로서 탈이온수를 사용하여 금속 시험 웨이퍼 전에 열 산화물 웨이퍼를 1분 (60초) 동안 연마하였다. 질산 용액을 시험한 동일한 패드를 사용하여 시험한,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 사용하는 용품 9의 경우를 제외하고는, 각각의 시험에 대해 새로운 연마 용품을 사용하였다. 하기 표 4는 다양한 실시에 대한 사용된 작업 유체 및 금속 제거율을 보고한다.

표 4

작업 유체	용품 8	용품 9
	제거율 ( $\text{\AA}/\text{min}$ )	제거율 ( $\text{\AA}/\text{min}$ )
$\text{H}_2\text{O}$	시험하지 않음	193
$\text{H}_2\text{O}_2$	1007	2471
$\text{HNO}_3$	1598	175
$\text{HNO}_3 + \text{벤조트라이아졸}$	569	0
$\text{NH}_4\text{OH}$	1940	1597
$\text{NH}_4\text{OH} + \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	5475	5713

[0250]

[0251] 다양한 작업 유체 용액을 다음과 같이 제조하였다: 30% 과산화수소 (중량 기준)를 당량의 탈이온수로 희석하여  $\text{H}_2\text{O}_2$  용액을 제조하였다. 10 mL의 30% 수산화암모늄 (중량 기준)을 전체 부피를 1,000 mL로 만들기에 충분한 탈이온수와 합하여  $\text{NH}_4\text{OH}$  용액을 제조하였다.

[0252] 앞서 설명한  $\text{NH}_4\text{OH}$  용액을 생성한 다음, 990 g의  $\text{NH}_4\text{OH}$  용액과 10 g의  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 을 합하고 염이 완전히 용해될

때까지 교반하여,  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  용액을 제조하였다. 물 중의 70%  $\text{HNO}_3$  (중량 기준) 10 mL를 전체 부피를 1,000 mL로 만들기에 충분한 탈이온수와 합하여  $\text{HNO}_3$  용액을 제조하였다. 앞서 설명된  $\text{HNO}_3$  용액을 제조한 다음, 999 g의 이 용액과 1 그램의 벤조트라이아졸을 합하고 벤조트라이아졸이 용해될 때까지 교반하여,  $\text{HNO}_3/\text{벤조트라이아졸}$  용액을 제조하였다.

#### [0253] 시험 절차 II

열 침착 기술을 사용하여 10 cm (4 인치) 규소 웨이퍼의 표면 상에 약 5,000 옹스트롬의 이산화규소를 처음에 형성하여, 구리 시험 패턴 웨이퍼를 제조하였다. 일련의 100 제곱마이크로미터 특징부를 약 5,000 옹스트롬 두께로 에칭하여 웨이퍼를 패턴화하였다. 이어서, 패턴 웨이퍼를 200 옹스트롬의 PVD 티타늄으로 코팅한 다음 약 10,000 옹스트롬의 PVD 구리로 코팅하였다.

시험 웨이퍼를 총 7.5분 동안 연마하였다. 15% 과산화수소, 0.425% 인산, 0.2% 벤즈트라이아졸, 8% 폴리에틸렌 글리콜 (분자량 600)로 이루어진 작업 용액을 연마 중에 웨이퍼에 적용하였다. 양은 중량 백분율로 계산하였다. 웨이퍼의 상당한 영역에서 웨이퍼의 표면으로부터 구리 및 티타늄이 제거되었고, 에칭된 100 제곱마이크로미터 특징부를 제외하고는 산화규소 정지층이 노출되었다.

다음 실시예는 구리-침착된 규소 웨이퍼를 열 산화물 정지층까지 평탄화하기 위한 고정된 연마재의 효용(utility)을 나타낸다.

순서대로, 60.01 그램의 SR9003, 90.03 그램의 SR339, 11.12 그램의 D111, 및 4.8 그램의 LR8893을 합하고 고전단 혼합기로 1분 동안 혼합하여 용품 10을 제조하였다. 계속 교반하면서, 370.01 그램의 TRS2039를 첨가하고 연마 슬러리를 추가로 약 10분 동안 혼합하였다. 이어서, 이 연마 슬러리를 실린더 형상의 공동을 포함하는 폴리프로필렌 생산 도구를 사용하여 연마 용품을 제조하는 일반적인 방법에 따라 F1 상에 코팅하였다. 실린더는 직경이 약 175 마이크로미터이고 높이가 약 63.5 마이크로미터 (2.5 mil)였으며, 지지면적비(bearing area ratio)가 약 20%이었다.

용품 10을 시험 절차 II에 따라 시험하였고, 웨이퍼 상의 100 제곱마이크로미터 특징부의 프로파일을 측정하여, 구리가 제거되어 이산화규소 정지층이 노출된 표면 상의 영역에서의 디싱 정도를 결정하였다. 텐코르 P-22 프로필로미터를 사용하여 디싱을 측정하였다. 웨이퍼 상의 6개의 상이한 부위를 측정하였다. 측정치가 표 5에 보고되어 있다.

#### 표 5

부위	디싱 (TIR, Å)
1	2957
2	1174
3	2288
4	3504
5	3271
6	2256

[0259]

#### [0260] 시험 절차 III

열 침착 기술을 사용하여 10 cm (4 인치) 규소 웨이퍼의 표면 상에 약 5,000 옹스트롬의 이산화규소를 처음에 형성하여, 구리 시험 패턴 웨이퍼를 제조하였다. 일련의 100 제곱마이크로미터 특징부를 약 5,000 옹스트롬 두께로 에칭하여 웨이퍼를 패턴화하였다. 이어서, 패턴 웨이퍼를 200 옹스트롬의 PVD 티타늄으로 코팅한 다음 약 10,000 옹스트롬의 PVD 구리로 코팅하였다.

시험 웨이퍼를 총 3.0분 동안 연마하였다. 3.0 3.3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 93.1%  $\text{H}_2\text{O}$ , 3.0%  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 0.5%  $(\text{NH}_4)_3$  시트레이트 및 0.1% BTA의 작업 용액을 연마 중에 웨이퍼에 적용하였다. 양은 중량 백분율로 계산하였다. 웨이퍼의 상당한 영역에서 웨이퍼의 표면으로부터 구리 및 티타늄이 제거되었고, 에칭된 100 제곱마이크로미터 특징부를 제외하고는 산화규소 정지층이 노출되었다.

순서대로, 30.0 그램의 SR9003, 45 그램의 SR339, 6.9 그램의 "디스퍼비크 111" 및 2.4 그램의 LR8893을 합하고 고전단 혼합기로 1분 동안 혼합하여 용품 11을 제조하였다. 교반하면서, 370.01 그램의 TRS2039를 첨가하고

연마 슬러리를 추가로 약 10분 동안 혼합하였다. 이어서, 이 연마 슬러리를 실린더 또는 기둥 형상의 공동을 포함하는 폴리프로필렌 생산 도구를 사용하여 연마 용품을 제조하는 일반적인 방법에 따라 F1 상에 코팅하였다. 200  $\mu\text{m}$  기둥을 갖는 생산 도구를 사용하여, 용품 11을 제조하였다. 용품 11을 시험 절차 III에 따라 시험하였고 웨이퍼 상의 100 제곱마이크로미터 특징부의 프로파일을 측정하여, 구리가 제거되어 이산화규소 정지층이 노출된 표면 상의 영역에서의 디싱 정도를 결정하였다. 텐코르 P-22 프로필로미터를 사용하여 디싱을 측정하였다. 웨이퍼 상의 4개의 상이한 부위를 측정하였다. 측정치가 표 6에 보고되어 있다.

표 6

부위	디싱 (TIR, A)
1	1990
2	1880
3	1390
4	1080

[0264]

[0265] 제조된 다른 연마 용품을 하기에 설명한다:

[0266] 용품 11에 대해 설명한 바와 같이 그러나 960  $\mu\text{m}$  기둥을 갖는 생산 도구를 사용하여 용품 12를 제조하였다.

[0267] 용품 11에 대해 설명한 바와 같이 그러나 1,000  $\mu\text{m}$  기둥을 갖는 생산 도구를 사용하여 용품 13을 제조하였다. 생산 도구는 하기에 더욱 상세하게 설명한다.

[0268] 순서대로, 30.0 그램의 SR90003, 45.0 그램의 SR3392, 1.53 올레산, 3.56 B-CEA, 2.4 그램의 LR8893 및 144.5 그램의 TRS2039를 합하여 용품 14를 제조하였다. 이어서, 이 연마 슬러리를 실린더 또는 기둥 형상의 공동을 포함하는 폴리프로필렌 생산 도구를 사용하여 연마 용품을 제조하는 일반적인 방법에 따라 F1 상에 코팅하였다. 200  $\mu\text{m}$  기둥을 갖는 도구를 사용하여 용품 14를 제조하였다.

[0269] 용품 14에 대해 설명한 바와 같이 960  $\mu\text{m}$  기둥을 갖는 생산 도구를 사용하여 용품 15를 제조하였다. 전형적으로, 반도체 평탄화에 적합한 웨이퍼의 표면을 개질하기 위하여 사용하는 연마 용품을 제조하는 방법은 여과 단계를 포함한다. 연마 슬러리를 생산 도구 내로 코팅하기 전에, 연마 슬러리를 60  $\mu\text{m}$  필터 또는 80  $\mu\text{m}$  필터를 통해 여과한다.

#### 연마 용품을 제조하는 일반적인 방법

[0270] 용품 1 내지 용품 15의 연마 용품을 하기 절차에 의해 제조하였다:

[0271] 인접한 절두 피라미드의 집합(collection)으로 이루어진 캐스팅 표면을 갖는 금속 마스터 도구 상에 폴리프로필렌 재료를 캐스팅하여 폴리프로필렌 생산 도구를 제조하였다. 제조된 생산 도구는 절두 피라미드 형상인 공동을 포함하였다. 피라미드형 패턴은 인접한 밑면들이 서로 약 510 마이크로미터 (0.020 인치) 이하의 간격으로 떨어져 있었다. 각각의 절두 피라미드의 높이는 약 80 마이크로미터였고, 밑면은 한 변이 약 178 마이크로미터였고, 윗면은 한 변이 약 51 마이크로미터였다.

[0272] 200 마이크로미터 기둥 패턴은 원통형 기둥의 삼각형 어레이이고, 기둥은 직경이 200 마이크로미터, 높이가 60 마이크로미터, 중심 사이의 간격이 373 마이크로미터이다.

[0273] 960 마이크로미터 기둥 패턴은 원통형 기둥의 삼각형 어레이이고, 기둥은 직경이 960 마이크로미터, 높이가 75 마이크로미터, 중심 사이의 간격이 1500 마이크로미터이다.

[0274] 1,000 마이크로미터 기둥 패턴은 정사각형 기둥의 삼각형 어레이이다. 기둥은 변이 1,000 마이크로미터이고, 높이가 100 마이크로미터이고, 중심 사이의 간격이 3,400 마이크로미터이다. 정사각형은 모두 동일한 배향을 가지며 한 변이 삼각형 어레이의 점들을 연결하는 선들 중 하나에 팽행하게 배향된다.

[0275] 복합재의 어레이의 윤곽을 따른 1 센티미터당 약 50개의 선이 있었다. 생산 도구를 마스킹 타입 감압 접착제 테이프를 사용하여 금속 캐리어 플레이트에 고정하였다. 각각의 실시예에 열거된 성분들로 구성된 연마 슬러리를 고전단 혼합기를 사용하여 균질해질 때까지 혼합하였다. 이어서, 연마 슬러리를 전형적으로 60  $\mu\text{m}$  또는 80  $\mu\text{m}$  필터를 통해 여과하였다. 이어서, 이러한 연마 슬러리를 스퀴지(squeegee)를 사용하여 생산 도구의 공동 내로 코팅하고 프라이밍된 폴리에스테르 필름 배킹을 생산 도구의 공동 안에 포함된 연마 슬러리와 접촉시켰다. 이어서, 용품을 챔 인스트루먼츠(Chem Instruments)로부터 모델 #001998로 구매가능한 탁상형 실험실용 라미네

이터(bench top laboratory laminator)에 통과시켰다. 용품을 약 275.79 kPa 내지 551.58 kPa (약 40 psi 내지 80 psi)의 압력 및 약 2 내지 7의 속도 설정으로 2개의 고무 롤러 사이에 계속해서 공급하였다. 석영판을 용품 위에 놓았다. 아메리칸 울트라바이올렛 컴퍼니(American Ultraviolet Company)로부터 구매가능한 2개의 철 도팽된 램프 또는 퓨전 시스템즈, 인크.(Fusion Systems, Inc.)로부터 구매가능한 2개의 자외선 램프("V" 전구) - 둘 모두는 약 157.5 W/cm (400 와트/인치)에서 작동함 - 의 아래에서 도구를 배킹 및 연마 슬러리와 함께 통과시켜 용품을 경화시켰다. 방사선은 필름 배킹을 통과하였다. 속도는 약 10.2 미터/분 내지 13.7 미터/분 (15 피트/분 내지 45 피트/분)이었고 샘플을 최대 2회 통과시켰다.

[0277] 시험용 연마 용품을 제조하기 위하여, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 컴퍼니(Minnesota Mining and Manufacturing Company)로부터 구매가능한 감압 접착제 테이프에 연마 용품을 라미네이팅하였다. 이어서, 30.5 cm (12 인치) 직경의 원형 시험 샘플을 시험을 위해 다이 커팅하였다.

[0278] 평탄화 공정을 완료한 후에, 처리된 웨이퍼는 전형적으로 본 기술 분야에 알려진 절차를 사용하여 세정한다. 일반적으로, 세정 매질은 웨이퍼 표면을 실질적으로 손상시키지 않고서 부스러기를 제거하도록 선택한다. 적합한 세정 매질의 예는 수돗물, 중류수, 탈이온수, 유기 용매 등을 포함한다. 이들은 단독으로 또는 서로 조합하여 사용할 수 있다. 원한다면, 이들은 또한 세정 공정에 도움이 되는 비누 또는 다른 첨가제를 포함할 수 있다.

[0279] 전형적으로, 본 발명의 연마 용품은 하나 초과의 반도체 웨이퍼를 평탄화하는 데 사용된다. 두 가지 연속적인 평탄화 단계 사이에 연마 용품을 정돈하거나 컨디셔닝할 수 있다는 것이 본 발명의 범주에 속한다. 컨디셔닝 단계는 "마모된 연마 입자"를 제거할 수 있고/있거나 임의의 바람직하지 않은 침착물 또는 부스러기를 제거할 수 있으며, 그에 의해서 연마 입자의 절삭 성능 뿐만 아니라 평탄화된 표면의 품질을 향상시킨다. 이러한 상황에서, 연마 표면과 다이아몬드 컨디셔닝 도구, 브러시, 접합된 연마재, 코팅된 연마재, 금속 막대, 워터 제트 등을 접촉시키는 것을 비롯한 공지된 통상의 기술에 따라 연마 용품의 표면을 컨디셔닝할 수 있다. 다른 기술은 레이저에 또는 (예컨대, 영국 소재의 셔만 트리터스, 리미티드(Sherman Treaters, Ltd.)로부터 입수가능한 셔만(Sherman) 코로나 처리 유닛을 사용하여) 코로나 에너지에 노출시키는 것을 포함한다. 컨디셔닝 단계와 관련된 시간 및 비용으로 인하여, 이러한 컨디셔닝 단계가 항상 바람직한 것은 아니다. 두 가지 연속적인 평탄화 단계 사이에 연마 용품을 정돈하지 않거나 컨디셔닝하지 않는 것이 본 발명의 범주에 속한다.

#### 작업 액체의 평가

[0281] 일련의 실험을 실시하여 반도체 소자의 제작에 적합한 웨이퍼의 표면을 개질하는 데 유용한 다양한 작업 액체를 평가하였다. 예시적인 일 실시 형태에서, 작업 액체는 유리 연마 입자가 실질적으로 없는 초기 성분의 수용액이었으며, 성분은 물, 계면활성제, 및 7을 초과하는 적어도 하나의 pKa를 나타내는 pH 완충제를 포함하고, pH 완충제는 염기성 pH 조절제 및 산성 착화제를 포함하고, 작업 액체는 약 7 내지 약 12의 pH를 나타냈다. 계면활성제-함유 작업 액체가, 고정된 연마 웨브를 사용하는 스탑-온-질화물(stop-on-nitride) CMP 공정에서, 산화물 제거율을 촉진하거나 유지하는 능력에 대하여 평가하였다.

[0282] 리플렉션(Reflexion™) 웨브 연마기 (미국 캘리포니아주 산타 클라라 소재의 어플라이드 머티어리얼즈, 인크.(Applied Materials, Inc.))를 사용하여, 60/90 리브형 서브패드 (미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)) 상에 장착된 3M SWR550-125/10 고정된 연마 웨브 (미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니)를 사용해 200 μm 프로파일러 II 웨이퍼 캐리어 상의 200 μm 블랭킷 TEOS 웨이퍼를 연마하였다. 탈이온수 중에서, 수산화암모늄 (염기성 pH 조절제로서)의 완충된 수용액 중의 0.1% w/w의 선택된 계면활성제 및 2.5% w/w의 L-프롤린 (산성 여러 자리 착화제로서)을 사용하여 계면활성제-함유 작업 액체를 제조하였다. 비교의 목적으로, 오직 수산화암모늄 (염기성 pH 조절제로서)의 완충된 수용액 및 2.5% w/w의 L-프롤린 (산성 여러 자리 착화제로서) 만을 포함하는 대조군 작업 액체를 또한 제조하였다. CMP 공정 중에 100 ml/min의 부피 유량으로 작업 액체를 개별적으로 웨이퍼 표면에 적용하였다.

[0283] 평가된 계면활성제가 표 7에 열거된다. 계면활성제를 물, 염기성 pH 조절제 (예컨대, 수산화암모늄) 및 여러 자리 아미노산 착화제 (예컨대, 2.5% w/w L-프롤린)와 약 9 내지 12의 pH 범위에서 합하였다. 이어서, 작업 액체를 쓰리엠의 미세복제된 고정된 연마 제품과 함께 적용하여 반도체 소자 제조에 사용하기에 유용한 CMP 공정을 실시하였다.

표 7

## 계면활성제 설명

계면활성제 명칭	계면활성제 유형	공급원	친수·친유 균형 (HLB)	임계 미셀 농도 (ppm)
에비로젬 (Envirogem) AD01	알칸 다이-알코올	에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인크. (미국 웬실베이니아주 엘런타운 소재)	4	-
서퍼놀 (Surfynol) 61	아세틸렌 1 차 알코올	에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인크. (미국 웬실베이니아주 엘런타운 소재)	-	-
서퍼놀 420	아세틸렌 다이-알코올 에톡실레이트	에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인크. (미국 웬실베이니아주 엘런타운 소재)	4	-
다이놀 (Dynol) 604	아세틸렌 다이-알코올 에톡실레이트	에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인크. (미국 웬실베이니아주 엘런타운 소재)	-	-
다이놀 607	아세틸렌 다이-알코올 에톡실레이트	에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인크. (미국 웬실베이니아주 엘런타운 소재)	8	-
트리톤 (Triton) X-45	2 차 알코올 에톡실레이트	다우 케미칼 컴퍼니 (미국 미시간주 미들랜드 소재)	9.8	-
터지톨 (Tergitol) 15-S-7	2 차 알코올 에톡실레이트	다우 케미칼 컴퍼니 (미국 미시간주 미들랜드 소재)	12.4	-
터지톨 미니폼 (Tergitol Minifoam) 1X	2 차 알코올 에톡실레이트	다우 케미칼 컴퍼니 (미국 미시간주 미들랜드 소재)	12.6	33
터지톨 TMN-100X	2 차 알코올 에톡실레이트	다우 케미칼 컴퍼니 (미국 미시간주 미들랜드 소재)	14.1	830
터지톨 XH	2 차 알코올 에톡실레이트	다우 케미칼 컴퍼니 (미국 미시간주 미들랜드 소재)	14-15	0.7
NCW-1001	2 차 알코올 에톡실레이트	와코 케미칼 컴퍼니(Wako Chemical Co., 미국 버지니아주 리치몬드 소재)	-	100

[0284]

NCW-1002	2 차 알코올 에톡실레이트	와코 케미칼 컴퍼니(미국 버지니아주 리치몬드 소재)	-	600
L-19909	불소화합물계 계면활성제, 2% 미만의 1-메틸-2- 페닐리딘온/톨루 에/2-프로펜산 블랜드 중의 85% 내지 95% w/w 플루오로지방족 중합체 에스테르 및 5% 내지 10% w/w 폴리에테르 중합체의 용액	쓰리엠 컴퍼니 (미국 미네소타주 세인트 폴 소재)	12	350

[0285]

[0286]

알칼리성 pH에서 얻어질 수 있는 특별한 이점에는 적당한 산화물 제거율을 유지하면서 더 낮은 연마 압력을 사용한다는 것이 포함된다. 일반적으로 더 낮은 연마 압력은 결함을 감소시키고 수율을 개선한다. 연마 공정 파라미터는 5 mm의 증분, 20.68 kPa (약 3 psi)의 웨이퍼 압력, 30 RPM (분당 회전수)의 플레이트 회전 속도, 28 RPM의 캐리어 회전 속도 및 웨이퍼당 60초의 연마 시간을 포함한다. 계면활성제-함유 작업 액체 및 대조군 작업 액체의 CMP 평가가 표 8에 나타나 있다.

표 8

계면활성제 명칭	계면활성제 농도 (% w/w)	pH	산화물 제거율 (Å/min)	질화물 제거율 (Å/min)
대조군	0.0	10.5	322	-
엔비로赈 AD01	0.05	10.5	686	-
서피놀 61	0.05	10.5	842	0
서피놀 420	0.05	10.5	636	-
다이톨 604	0.05	10.5	777	1
다이톨 607	0.05	10.5	875	1
트리톤 X-45	0.05		866	1
터지톨 15-S-7	0.05	10.5	1,336	5
터지톨 미니폼 1X	0.05	10.5	773	-
터지톨 TMN-100X	0.05	10.5	679	-
터지톨 XH	0.05	10.5	681	-
NCW-1001	0.05	10.5	1,065	0
NCW-1002	0.05	10.5	917	0
대조군	0.05	7.0	68	-
다이톨 607	0.05	7.0	260	-
터지톨 15-S-7	0.05	7.0	236	-
터지톨 X-45	0.05	7.0	189	-
NCW-1001	0.05	7.0	176	-

[0287]

표 8에 나타낸 바와 같이, 7 내지 12의 pH에서 2.5% w/w L-프롤린과 함께 계면활성제를 사용하는 것이 유사한 pH에서 계면활성제가 없는 대조군 작업 액체에 비하여 2배 더 많이 산화물 제거율이 증가하였다. pH가 약 9 내지 11인 소정 실시예에서, 산화물 제거율은 질화물 제거율보다 200배 이상 더 컸으며, 그에 의해서 작업 유체가 CMP STI 방법에 사용될 때 스탑-온-질화물 선택이 가능하였다.

[0289]

다른 일련의 실험을 실시하여 CMP에 사용되는 고정된 연마 웨브를 위한 시운전 기간(break-in period)을 촉진하기 위한 계면활성제의 사용을 평가하였다. 리플렉션 웨브 연마기 (미국 캘리포니아주 산타 클라라 소재의 어플라이드 머티어리얼즈, 임크.)를 사용하여, 60/90 리브형 서브패드 (미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니) 상에 장착된 3M SWR550-125/10 고정된 연마 웨브 (미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니)를 사용해 200  $\mu\text{m}$  프로파일러 II 웨이퍼 캐리어 상의 200  $\mu\text{m}$  블랭킷 TEOS 웨이퍼를 연마하였다. 탈이온수 중의 2.5% w/w L-프롤린과 0.05% w/w 터지톨 15-S-7 계면활성제 (미국 미시건주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니)를 포함하는 작업 액체를 100  $\text{ml}/\text{min}$ 의 부피 유량으로 사용하였다. 연마 공정 파라미터는 5  $\mu\text{m}$ 의 충분, 20.68 kPa (약 3 psi)의 웨이퍼 압력, 30 RPM (분당 회전수)의 플레이트 회전 속도, 28 RPM의 캐리어 회전 속도 및 웨이퍼당 60초의 연마 시간을 포함한다.

[0290]

3가지 상이한 고정된 연마 시운전 절차를 사용하였다. 2000 Å/min 내지 2500 Å/min의 목표 값에서 안정한 산화물 제거율에 도달하는 데 필요한 웨이퍼의 수를 결정하였다. 도 8은 본 시험에서 평가된 각각의 시운전 절차를 위해 처리된 웨이퍼의 수의 함수로 연마율을 나타낸다.

[0291]

제1 시험 (도 8에서 마름모 부호로 나타냄)에서는, 평형 상태에 도달한 2000 Å/min 내지 2500 Å/min의 목표에서 일정한 (+/- 200 Å/min 이내에서 안정함) 연마율을 얻기 위하여 145개의 웨이퍼를 처리하였다. 이러한 시험 전에, 오직 탈이온수에서 고정된 연마 웨브를 사용하여 표준 습식 아이들(standard wet idle)을 하룻밤 (약 15시간의 아이들 시간) 실시하였다. 모두 140개의 웨이퍼에 대해 실시할 때까지 연마율은 2000 Å/min 내지 2500 Å/min의 목표 연마율에서 완전하게 안정화되지 않았다. 이는 안정한 연마율을 달성하기 위한 과도하게 긴 시운전 기간을 나타낸다. 제2 시험 (도 8에서 정사각형 부호로 나타냄)은 5시간의 습식 아이들 후에 실시하였다. 제2 시험에서는, 연마율을 안정한 목표 연마율 2000 Å/min 내지 2500 Å/min에 이르게 하기 위하여 약 40개의 웨이퍼를 처리할 필요가 있었다. 이는 여전히 바람직하지 않게 긴 시운전 기간이다. 제3 시험 (도 8에서 삼각형 부호로 나타냄)은 고정된 연마 웨브를 계면활성제-함유 작업 액체로 흡뻑 적시고 실온에서 하룻밤 웨브 상에서 건조되게 한 후에 실시하였다. 연마 전의 아이들 시간 동안 고정된 연마 웨브를 행구지 않았다. 여기서, 단지 약 25개의 웨이퍼를 처리한 후에 연마율이 2000 Å/min 내지 2500 Å/min의 목표 연마율에서 안정한 값에 도달하였다.

[0292]

고정된 연마재 상에 계면활성제를 유지하는 다른 방법을 또한 사용할 수 있다. 한 가지 예는, 습식 아이들 중 웨브 상에 순수한 탈이온수를 펌핑하기보다는 계면활성제-함유 작업 액체를 사용하는 것이다. 다른 예는 계면활성제를 단독으로 또는 탈이온수에 희석된 계면활성제를 사용하여, 아이들 시간 동안 고정된 연마 웨브의 연마

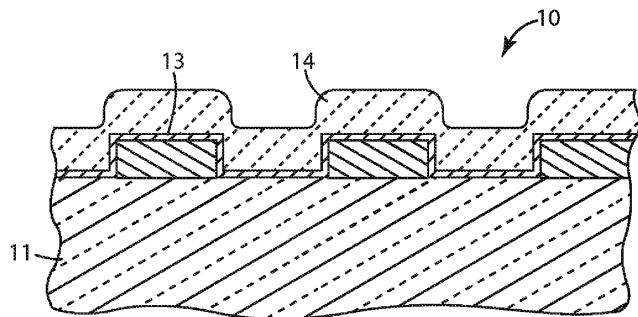
표면 상에 펌핑하는 것이다. 다른 방법은 아이들 기간 직후에 고정된 연마 표면에 적용되는 계면활성제의 농축된 용액을 사용할 수 있다.

[0293]

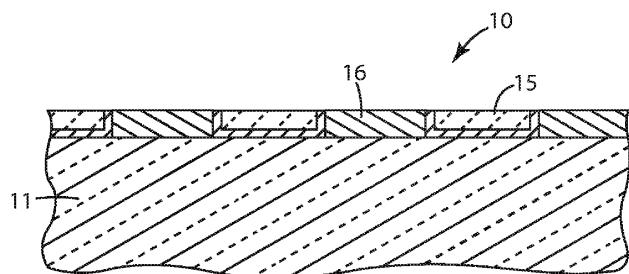
본 발명의 범주 및 원리로부터 벗어남이 없이 다양한 변형이 이루어질 수 있음이 상기 설명으로부터 당업자에게 명백하게 될 것이며, 본 발명이 전술한 예시적인 실시 형태들로 부당하게 제한되지 않음을 이해하여야 한다. 본 발명의 다양한 실시 형태가 설명되었다. 이들 및 다른 실시 형태는 하기 청구의 범위의 범주 내이다.

## 도면

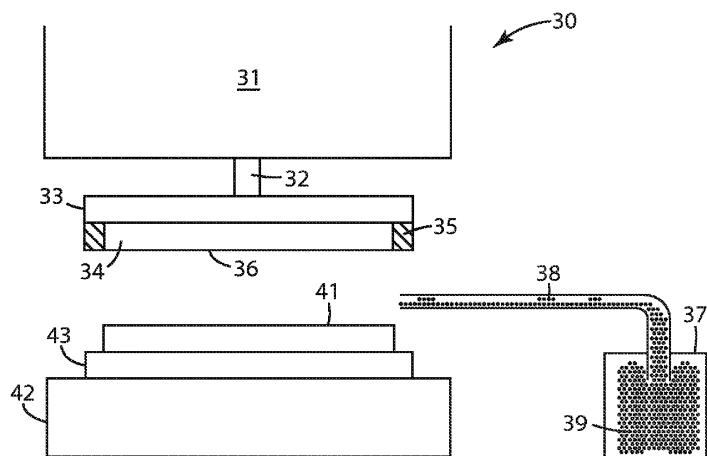
### 도면1



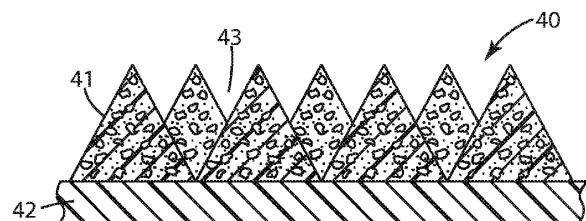
### 도면2



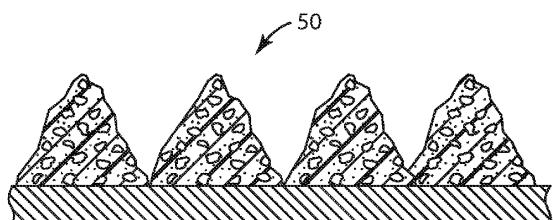
### 도면3



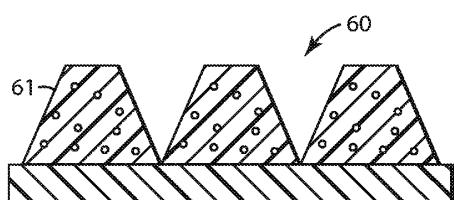
도면4



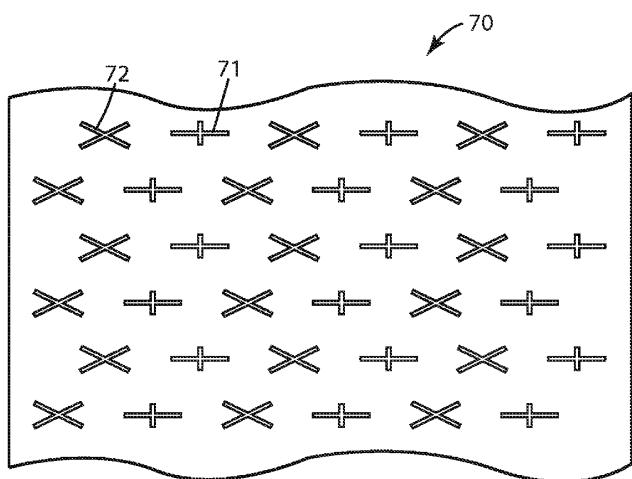
도면5



도면6



도면7



도면8

