



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년02월25일
(11) 등록번호 10-2773140
(24) 등록일자 2025년02월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C11D 3/37 (2006.01) C11D 3/00 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C11D 3/3719 (2022.08)
C11D 3/0026 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7021128
- (22) 출원일자(국제) 2016년12월20일
심사청구일자 2021년12월16일
- (85) 번역문제출일자 2018년07월20일
- (65) 공개번호 10-2018-0097695
- (43) 공개일자 2018년08월31일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/081856
- (87) 국제공개번호 WO 2017/108748
국제공개일자 2017년06월29일
- (30) 우선권주장
15201935.2 2015년12월22일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
US20090239777 A1*
WO2014176193 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
바스프 에스이
독일 루트비히스하펜 암 라인 67056 칼-보슈-스트라세 38
- (72) 발명자
데솔라인 크리스티안
독일 44791 보훔 마르크그라펜슈트라세 4
지베르트 막스
독일 67063 루트비히사펜 쾰클링거 슈트라세 20
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

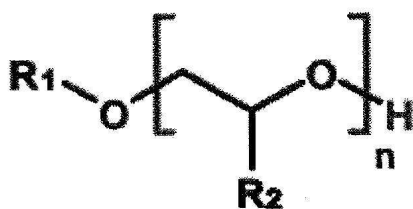
심사관 : 박애영

(54) 발명의 명칭 포스트 화학적-기계적-폴리싱 세정을 위한 조성물

(57) 요약

하기를 포함하는 또는 하기로 이루어지는, 포스트 화학적-기계적-폴리싱 (포스트-CMP) 세정 조성물이 기재된다:

(A) 폴리아크릴아미드, 폴리히드록시에틸(메트)아크릴레이트 (PHE(M)A), 폴리비닐피롤리돈 (PVP), 폴리비닐알코올 (PVA), 화학식 (I) 의 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어지는 균으로부터 선택되는 하나 이상의 비이온성 중합체,



화학식 (I)

(식 중, R₁ 은 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, 또는 sec-부틸이고, R₂ 는 수소 또는 메틸이고, n 은 정수임),

(B) 10,000 g/mol 이하의 질량 평균 몰 질량 (Mw) 을 갖는 폴리(아크릴산) (PAA) 또는 아크릴산-말레산 공중합체, 및

(C) 물,

(조성물의 pH 는 7.0 내지 10.5 의 범위임).

(52) CPC특허분류

C11D 3/0073 (2013.01)

C11D 3/3707 (2013.01)

C11D 3/3753 (2013.01)

C11D 3/3765 (2013.01)

C11D 3/3776 (2013.01)

H01L 21/02052 (2013.01)

H01L 21/304 (2013.01)

C11D 2111/22 (2024.01)

(72) 발명자

라우터 미하엘

독일 68163 만하임 콘타르트슈트라쎄 6

프시빌스키 피오토르

독일 67063 루드비히샤펜 레나우슈트라쎄 8

프웰스 울리안

독일 67549 보름스 벤니히젠슈트라쎄 40

클리프 안드레아스

독일 67245 람브스하임 피크토리아링 15

귀벤즈 하지 오스만

독일 69115 하이델베르크 랑거 양거 109

뢰니션 레오나르뒤스

독일 67069 루드비히샤펜 뷔르거마이슈터-프리스-슈트라쎄 13아

마우만 쾰프-페터

독일 68161 만하임 1 엘8

웨이 터 위

대만 333 타오위안 시티 원화 7번 로드 6층-23 넘버 111

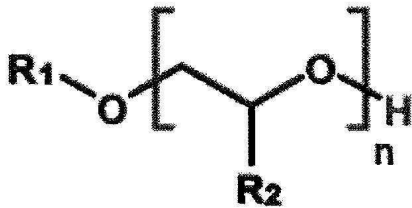
명세서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는 또는 하기로 이루어지는, 포스트 화학적-기계적-폴리싱 (포스트-CMP) 세정 조성물로서:

(A) 폴리아크릴아미드, 폴리히드록시에틸(메트)아크릴레이트 (PHE(M)A), 폴리비닐피롤리돈 (PVP), 폴리비닐알코올 (PVA), 화학식 (I) 의 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어지는 균으로부터 선택되는 하나 이상의 비이온성 중합체,



화학식 (I)

(식 중, R₁ 은 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, 또는 sec-부틸이고, R₂ 는 수소 또는 메틸이고, n 은 정수임),

(B) 10,000 g/mol 이하의 질량 평균 몰 질량 (Mw) 을 갖는 폴리(아크릴산) (PAA) 또는 아크릴산-말레산 공중합체, 및

(C) 물,

조성물의 pH 는 7.0 내지 10.5 의 범위이고,

하나 이상의 비이온성 중합체의 총 양이, 조성물의 총 중량에 대해, 0.1 내지 7.5 wt% 의 범위이고,

폴리(아크릴산) (PAA) 및 아크릴산-말레산 공중합체의 총 양이, 조성물의 총 중량에 대해, 0.1 내지 7.5 wt% 의 범위인 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 조성물의 pH 가 7.5 내지 10 의 범위, 또는 7.5 내지 9.5 의 범위, 또는 7.5 내지 9.0 의 범위, 또는 8.0 내지 9.5 의 범위, 또는 8.0 내지 9.0 의 범위인 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 비이온성 중합체 (A) 가 폴리프로필렌 옥시드 (PPO), 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥시드 (PEO), 및 폴리에틸렌 글리콜 (PEG) 로 이루어지는 균으로부터 선택되거나,

상기 비이온성 중합체 (A) 가 폴리에틸렌 글리콜 (PEG) 이거나,

상기 비이온성 중합체 (A) 가 400 내지 8,000 g/mol 의 범위, 또는 600 내지 4,000 g/mol 의 범위, 또는 600 내지 2,000 g/mol 의 범위, 또는 600 내지 1500 g/mol 의 범위의 질량 평균 몰 질량 (Mw) 을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 (PEG) 인 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 중합체 (B) 가 10,000 g/mol 이하의 질량 평균 몰 질량 (Mw) 을 갖는 아크릴산-말레산 공중합체인 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

(D) 1 개, 2 개 이상의 부식 억제제

를 추가로 포함하며,

상기 부식 억제제의 총 양이 조성물의 총 중량에 대해, 0.001 wt% 내지 3 wt% 의 범위, 또는 0.001 wt% 내지 1.5 wt% 의 범위, 또는 0.001 wt% 내지 0.5 wt% 의 범위, 또는 0.001 wt% 내지 0.1 wt% 의 범위인 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 1 개, 2 개 또는 모든 부식 억제제 (D) 가 아세틸시스테인, N-아실-사르코신, 또는 N-올레오일사르코신 또는 N-도데카노일-N-메틸글리신, 알킬술폰산, 알킬-아릴 술폰산, 또는 도데실벤젠술폰산, 이소프탈산, 알킬 포스페이트, 폴리아스파르트산, 이미다졸 및 이의 유도체 (또는 이미다졸), 200 내지 2,000 g/mol 의 범위의 질량 평균 몰 질량 (Mw) 을 갖는 폴리에틸렌이민, 트리아졸의 유도체, 또는 벤조트리아졸 유도체, 또는 벤조트리아졸 및 2,2'-((5-메틸-1H-벤조트리아졸-1-일)메틸)이미노)비스에탄올, 및 에틸렌 디아민의 유도체, 또는 N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시프로필)에틸렌디아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

(E) 1 개, 2 개 이상의 소포제

를 추가로 포함하며,

상기 소포제의 총 양이 세정 조성물의 총 중량에 대해 0.01 wt% 내지 0.5 wt% 의 범위이고, 소포제 (E) 가 N-옥틸 피롤리돈, 지방산의 모노글리세라이드, 지방산의 디글리세라이드, 트리-n-부틸 포스페이트, 트리-이소-부틸 포스페이트, 메탄올 및 2 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 1차, 2차 또는 3차 알코올, 또는 헥산올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

(F) 염기

를 추가로 포함하며,

상기 염기 (F) 가 포타슘 히드록시드인 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

세정 조성물의 모든 구성성분이 액상에 있거나, 세정 조성물의 모든 구성성분이 동일한 액상에 있는 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

a) 기관, 또는 금속-함유 기관, 또는 코발트 또는 코발트 합금을 함유하는 또는 이것으로 이루어지는 기관 으로부터 잔류물 및 오염물의 제거를 위한

및/또는

b) 반도체 소자의 세정, 또는 코발트 또는 코발트 합금을 포함하는 반도체 소자의 세정을 위한 조성물.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1 항에 있어서, 하기를 포함하는 포스트 화학적-기계적-폴리싱 (포스트-CMP) 세정 조성물 농축물인 조성물:

(A) 조성물의 총 중량에 대해, 0.1 내지 5 wt%, 또는 0.1 내지 3 wt% 의 범위의 하나 이상의 비이온성 중합

체의 총 양,

및

(B) 조성물의 총 중량에 대해, 0.1 내지 5 wt%, 또는 0.1 내지 3 wt% 의 범위의 폴리(아크릴산) (PAA) 및 아크릴산-말레산 공중합체의 총 양.

청구항 13

제 1 항 내지 제 10 항 및 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은,

코발트 포스트 화학적-기계적-폴리싱 세정제로서 사용되거나, 또는

코발트를 포함하는 기관의 세정을 위해 사용되거나, 또는

코발트 또는 코발트 합금을 포함하는 반도체 기관의 표면으로부터 잔류물 및 오염물을 제거하기 위해 사용되는 조성물.

청구항 14

반도체 기관을 제 1 항 내지 제 10 항 및 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 조성물로 1 회 이상 접촉시킴으로써, 반도체 기관의 표면으로부터 잔류물 및 오염물을 제거하는 단계를 포함하는, 반도체 기관으로부터 반도체 소자의 제조 방법으로서, 표면이 코발트 또는 코발트 합금 포함 표면인, 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 잔류물 및 오염물을 제거하는 단계가 화학적-기계적-폴리싱 (CMP) 후에 수행되는, 화학적-기계적-폴리싱 (CMP) 단계를 추가로 포함하는, 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 특정 폴리(아크릴산) (PAA) 또는 아크릴산-말레산 공중합체를 포함하는 포스트 화학적-기계적-폴리싱 (포스트-CMP 로서 약칭됨) 세정 조성물, 코발트 포스트 화학적-기계적-폴리싱 세정제로서의 및/또는 코발트를 포함하는 기관의 세정을 위한 본 발명에 따른 조성물의 용도, 및 반도체 기관을 본 발명에 따른 세정 조성물로 적어도 1 회 접촉시킴으로써, 반도체 기관의 표면으로부터의 잔류물 및 오염물을 제거하는 단계를 포함하는 반도체 기관으로부터의 반도체 소자의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기 재료 및 장치, 특히, 반도체 집적 회로 (IC); 액정 패널; 유기 전계발광 패널; 프린트 배선판; 마이크로 머신; DNA 칩; 마이크로 플랜트 및 자석 헤드; 바람직하게는 LSI (대규모 집적회로) 또는 VLSI (매우-대규모 집적회로) 를 가진 IC; 뿐 아니라 광학 장치, 특히, 광학 유리, 예컨대 포토-마스크, 렌즈 및 프리즘; 무기 전자-전도성 필름, 예컨대 인듐 주석 옥사이드 (ITO); 광학 집적 회로; 광학 스위칭 소자; 광학 도파로; 광학 단결정, 예컨대 광섬유 및 신털레이터의 말단면; 고체 레이저 단결정; 블루 레이저 LED 용 사파이어 기관; 반도체 단결정; 및 자기 디스크용 유리 기관의 제작은 고-순도 세정 조성물을 사용하는, 특히 표면 준비, 프리-플레이팅 (pre-plating) 세정, 포스트-에칭 세정 및/또는 포스트 화학적-기계적-폴리싱 세정 단계를 수반하는 고정밀 방법을 필요로 한다.

[0003] LSI 또는 VLSI 를 가진 IC 의 제작에는 특별한 주의를 기울여야만 한다. 상기 목적에 사용되는 반도체 웨이퍼는 규소와 같은 반도체 기관을 포함하는데, 여기서 영역이 전기적으로 절연성인, 전도성인 또는 반전도성인 특성을 갖는 상이한 재료의 침착을 위해 패터닝된다.

[0004] 올바른 패터닝을 수득하기 위해, 기관 상에 다양한 층의 제조에 사용되는 과량의 재료가 제거되어야만 한다. 추가로, 기능적이고 신뢰성있는 IC 를 제작하기 위해, 평평한 또는 평면의 반도체 웨이퍼 표면을 갖는 것이 중요하다. 따라서, 다음 공정 단계를 실시하기 전, IC 의 제작 동안 반도체 웨이퍼의 특정 표면을 제거하고/하거나 폴리싱하는 것이 필수적이다.

[0005] 반도체 산업에서, 화학적-기계적-폴리싱 (CMP 로서 약칭됨) 은 전자 재료 및 장치를 제작하기 위한 반도체 웨이

퍼의 처리에 적용되는 잘 공지된 기술이다.

- [0006] 반도체 산업에서 사용되는 재료 및 장치의 제작 동안, CMP 는 금속 및/또는 산화물 표면을 평면화시키는데 사용된다. CMP 는 폴리싱하고자 하는 표면의 평면성을 달성하기 위해 화학적 및 기계적 작용의 상호작용을 이용한다. CMP 공정 그 자체는 전형적으로 CMP 슬러리의 존재 하에서 통제된 압력 및 온도 하에 습윤 폴리싱 패드에 대항하여 반도체 소자의 얇고, 평탄한 (예를 들어, 패터화된) 기판을 지탱 및 회전하는 것을 포함한다. CMP 슬러리는 특정 CMP 공정 및 요건에 적합한 것으로 마모 재료 및 다양한 화학적 첨가제를 함유한다. CMP 공정 종결시, CMP 슬러리로부터의 입자, 첨가된 화학약품, 및 반응 부산물을 포함하는 오염물 및 잔류물이 폴리싱된 기판 표면 상에 남아있다. CMP 프로세싱 후 기판 상에 남아있는 이들 오염물 및 잔류물은 또한 부식 억제제 화합물, 예컨대 벤조트리아졸 (BTA) 을 포함할 수 있는데, 이것은 - 예를 들어, 금속 이온 농도가 CMP 동안 금속-억제제 작용의 최대 가용성을 초과하는 경우 - 용액으로부터 침전되어 응고된 부식 억제제 표면 잔류물이 형성되는 식으로 응고될 수 있다.
- [0007] 웨이퍼 프로세싱 및 제작에서의 최근의 개선은 마이크로전자 장치 제작을 위한 신규한 재료 - 특히 금속 및 금속 합금 - 의 사용을 초래하였다. 집적 회로의 크기 및 층 두께를 감소시키기 위해 예를 들어, 통상의 장벽 층 재료가 집적 회로 내의 코발트 (Co) 및 코발트 합금으로 대체되었다. 또다른 접근법은 집적 회로 중의 신규한 플러그 재료로서 코발트를 사용하는 것이다. 이들 신규한 코발트 함유 또는 코발트 합금 층 및 플러그가 도입되므로, 산업에서 상기 신규한 코발트 층 재료에 악영향을 주지 않으면서 포스트-CMP 잔류물 및 오염물 (상기 침전된 부식 억제제를 포함) 을 제거할 수 있는 포스트-CMP 제거 조성물에 대한 요구가 있다.
- [0008] 제조 동안 마이크로전자 장치 내로의 결함의 도입 및 장치 신뢰성의 감소를 피하기 위해, 마이크로전자 장치 제작 공정 중 임의의 추가의 단계 전에 모든 잔류물 및 오염물이 제거되는 것이 중요하다.
- [0009] 첨단 기술에서, (포스트-CMP) 세정 조성물은 예를 들어, 하기 참고문헌에 공지되고 기재된다:
- [0010] US 7,851,426 B1 은 폴리카르복실산, 분자 내에 방향족 고리 구조를 갖는 음이온성 계면활성제, 측쇄 상에 산성기를 갖는 중합체 화합물, 및 폴리에틸렌 글리콜을 포함하는 반도체 소자 포스트-CMP 의 세정 단계에서 사용되는 세정 액체를 기재하며, 여기서 세정 액체는 5 이하의 pH 를 갖는다.
- [0011] US 2009/0056744 A1 은 반도체 웨이퍼의 소수성 표면을 암모니아를 실질적으로 함유하지 않고 산화제 및 적어도 하나의 폴리카르복실레이트 계면활성제를 포함하는 세정 용액에 노출시키는 것을 포함하는, 마모 공정으로부터 산출되는 유기 침착물의 반도체 웨이퍼의 세정 방법을 기재한다.
- [0012] WO 2013/123317 A1 은 표면으로부터 잔류물 및 오염물을 세정하기 위한 조성물을 기재하며, 상기 조성물은 적어도 하나의 산화제, 적어도 하나의 착화제, 적어도 하나의 염기성 화합물, 적어도 하나의 완충제, 및 물을 포함한다.
- [0013] JP2009-069505 A 는 염기성 성분, 예컨대 소듐 히드록시드, 알칼리 토금속 염, 예컨대 칼슘 클로라이드, 폴리아크릴산, 및 물을 포함하는 성분의 조합을 포함하는, 알루미늄 함유 기판의 세정을 위한 세정 용액을 기재한다.

발명의 내용

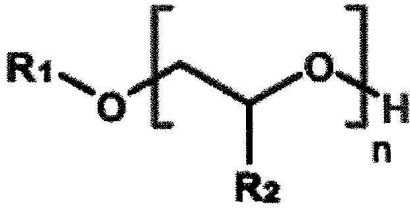
해결하려는 과제

- [0014] 본 발명의 목적 중 하나는 전자 재료 및 장치에 악영향을 주지 않으면서, 특히 반도체 집적 회로에 악영향을 주지 않으면서, 코발트 또는 코발트 합금 (예를 들어, 층의 일부로서의 또는 플러그로서의 코발트) 을 함유하거나 또는 이들로 이루어지는 기판으로부터 특히, 포스트-CMP 잔류물 및 오염물을 실질적으로 그리고 효과적으로 제거할 수 있는 포스트-CMP 조성물을 제공하는 것이었다.
- [0015] 게다가, 본 발명의 목적 중 하나는 환경에 무해하면서 사용하기가 용이한 포스트-CMP 조성물을 제공하는 것이었다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명의 제 1 양상에 따르면, 하기를 포함하거나 하기로 이루어지는 포스트 화학적-기계적-폴리싱 (포스트-CMP) 세정 조성물이 제공된다:
- [0017] (A) 폴리아크릴아미드, 폴리히드록시에틸(메트)아크릴레이트 (PHE(M)A), 폴리비닐피롤리돈 (PVP), 폴리비닐

알코올 (PVA), 화학식 (I) 의 중합체 (특히 폴리프로필렌 옥사이드 (PPO), 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO), 및 폴리에틸렌 글리콜 (PEG) 포함) 및 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 비이온성 중합체,



화학식 (I)

(식 중, R₁ 은 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, 또는 sec-부틸이고, R₂ 는 수소 또는 메틸이고, n 은 정수임),

(B) 10,000 g/mol 이하의 질량 평균 몰 질량 (Mw) 을 갖는 폴리(아크릴산) (PAA) 또는 아크릴산-말레산 공중합체, 및

(C) 물,

(조성물의 pH 는 7.0 내지 10.5 의 범위임).

상기 논의된 종래 기술의 관점에서, 이것은 놀라웠고 본 발명에 근본적인 주제가 본 발명에 따른 세정 조성물에 의해 해결될 수 있다는 것이 당업자에 의해 예상될 수 없었다.

놀랍게도 본 발명에 따른 세정 조성물은 전자 재료 및 장치에 악영향을 주지 않으면서, 특히 반도체 집적 회로에 악영향을 주지 않으면서, 코발트 또는 코발트 합금을 함유하거나 또는 이들로 이루어지는 기관으로부터 특히, 포스트-CMP 잔류물 및 오염물을 실질적으로 그리고 효과적으로 제거할 수 있다는 것을 발견하였다.

특히 본 발명에 따른 세정 조성물이 전기 장치, 특히, 반도체 집적 회로 (IC); 액정 패널; 유기 전계발광 패널; 프린트 배선판; 마이크로 머신; DNA 칩; 마이크로 플랜트 및 자석 헤드; 더욱 바람직하게는 LSI (대규모 집적회로) 또는 VLSI (매우-대규모 집적회로) 를 가진 IC; 뿐 아니라 광학 장치, 특히, 광학 유리, 예컨대 포토-마스크, 렌즈 및 프리즘; 무기 전자-전도성 필름, 예컨대 인듐 주석 옥사이드 (ITO); 광학 집적 회로; 광학 스위칭 소자; 광학 도파로; 광학 단결정, 예컨대 광섬유 및 신틸레이터의 말단면; 고체 레이저 단결정; 블루 레이저 LED 용 사파이어 기관; 반도체 단결정; 및 자기 디스크용 유리 기관의 제작에 유용한 기관의 가공에 매우 적합했다는 것이 놀라웠다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명의 추가의 상세사항, 변형 및 장점은 첨부된 청구범위 뿐 아니라 하기 설명 및 실시예에 설명된다.

조성물의 pH 가 7.5 내지 10 의 범위, 바람직하게는 7.5 내지 9.5 의 범위, 더욱 바람직하게는 7.5 내지 9.0 의 범위, 더욱 바람직하게는 8.0 내지 9.5 의 범위, 더욱 바람직하게는 8.0 내지 9.0 의 범위인 본 발명에 따른 조성물이 바람직하다.

본 발명의 조성물의 pH 는 세정 성능에 중요한 특성이라는 것이 명백하고, 코발트 또는 코발트 합금을 함유하는 또는 이것으로 이루어지는 기관의 특히 양호한 세정 결과가 상기 구체화된 pH 범위에서 달성된다는 것을 관찰할 수 있다.

상기 비이온성 중합체 (A) 가 폴리프로필렌 옥사이드 (PPO), 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO), 및 폴리에틸렌 글리콜 (PEG) 로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 바람직하게는 상기 비이온성 중합체 (A) 가 폴리에틸렌 글리콜 (PEG) 인, 본 발명에 따른 조성물이 바람직하다.

상기 비이온성 중합체 (A) 가 400 내지 8,000 g/mol 의 범위, 바람직하게는 600 내지 4,000 g/mol 의 범위, 더욱 바람직하게는 600 내지 2,000 g/mol 의 범위, 더욱 바람직하게는 600 내지 1500 g/mol 의 범위의 질량 평균 몰 질량 (Mw) 을 갖는, 본 발명에 따른 조성물이 바람직하다. 화학식 (I) 의 정수 n 의 값은 비이온성 중합체 (A) 의 질량 평균 몰 질량 (Mw) 에 상응한다.

상기 비이온성 중합체 (A) 가 400 내지 8,000 g/mol 의 범위, 바람직하게는 600 내지 4,000 g/mol 의 범위, 더

육 바람직하게는 600 내지 2,000 g/mol 의 범위, 더욱 바람직하게는 600 내지 1500 g/mol 의 범위의 질량 평균 물 질량 (Mw) 을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 (PEG) 인, 본 발명에 따른 조성물이 바람직하다.

- [0032] 상기 폴리에틸렌 글리콜 (PEG) (구성성분 (A) 로서 사용됨) 이 하기 특성 중 하나 이상, 바람직하게는 모두를 갖는, 본 발명에 따른 조성물이 바람직하다:
- [0033] - 99℃ 에서 30 mPas 미만, 바람직하게는 28.5 mPas 미만의 동적 점도 (DIN EN 12092 에 따라, 바람직하게는 DIN EN 12092:2002-02 에 따라 측정됨),
- [0034] 및/또는
- [0035] - PEG 가 물에 용해되거나 분산되는, pH 7.0 의 5 wt% 수용액 또는 분산액.
- [0036] 바람직한 폴리에틸렌 글리콜 (PEG) 의 상기 열거된 특성은 중합체가 조성물에서 사용 전 개별 구성성분으로서 나타내는 특징이다.
- [0037] 상기 음이온성 중합체 (B) 가 10,000 g/mol 이하, 바람직하게는 7,000 g/mol 이하, 더욱 바람직하게는 4,000 g/mol 이하의 질량 평균 물 질량 (Mw) 을 갖는 아크릴산-말레산 공중합체인, 본 발명에 따른 조성물이 바람직하다.
- [0038] 놀랍게도, 상기 상세화된 음이온성 중합체 (B) 를 갖는 세정 조성물이 전자 재료 및 장치에 악영향을 주지 않으면서, 코발트 또는 코발트 합금을 함유하거나 또는 이들로 이루어지는 기관으로부터 포스트-CMP 잔류물 및 오염물을 효과적으로 제거하는데 특히 적합하다는 것을 발견하였다.
- [0039] 구성성분 (B) 의 상기 음이온성 중합체가 하기 특성 중 하나 이상, 바람직하게는 모두를 갖는 아크릴산-말레산 공중합체인, 본 발명에 따른 조성물이 바람직하다:
- [0040] - 23℃ 에서 45 mPas 미만, 바람직하게는 35 mPas 미만의 동적 점도 (DIN EN ISO 2555 에 따라, 바람직하게는 DIN EN ISO 2555:2000-01 에 따라 측정됨),
- [0041] 및/또는
- [0042] - 아크릴산-말레산 공중합체가 물에 용해된 또는 분산된, 1.3 내지 1.7, 바람직하게는 1.5 의 pH의 5 wt% 수용액 또는 분산액,
- [0043] 및/또는
- [0044] - 2,500 g/mol 내지 3,500 g/mol 의 범위, 바람직하게는 2,800 g/mol 내지 3,200 g/mol 의 범위의 질량 평균 물 질량 (Mw),
- [0045] 및/또는
- [0046] - 1.15 g/cm³ 내지 1.3 g/cm³ 의 범위, 바람직하게는 1.23 g/cm³ 의 밀도.
- [0047] 바람직한 아크릴산-말레산 공중합체의 상기 나열된 특성은 중합체가 조성물에서 사용 전 개별 구성성분으로서 나타내는 특징이다; 이것은 특히 pH, 동적 점도, 및 밀도에 적용된다.
- [0048] 특히 바람직한 것은, 하기를 추가로 (즉, 부가적으로) 포함하는 본 발명에 따른 조성물이다:
- [0049] (D) 1 개, 2 개 이상의 부식 억제제.
- [0050] 특히 바람직한 것은, 상기 부식 억제제 (D) 의 총 양이 조성물의 총 중량에 대해, 0.001 wt% 내지 3 wt% 의 범위, 바람직하게는 0.001 wt% 내지 1.5 wt% 의 범위, 더욱 바람직하게는 0.001 wt% 내지 0.5 wt% 의 범위, 가장 바람직하게는 0.001 wt% 내지 0.1 wt% 의 범위인, 본 발명에 따른 조성물이다.
- [0051] 부식 억제제는 기관을 산화 및 부식으로부터 보호한다. 부식 억제제는 바람직하게는 세정 단계 동안 그리고 그 후 화학적, 갈바닉 및/또는 광-유도 산화로부터 금속을 보호하는 반도체 워크-피스의 금속 상에 필름을 형성하는데 효과적인 필름-형성 부식 억제제이다.
- [0052] 바람직한 부식 억제제 (D) 는 아세틸시스테인, N-아실-사르코신, 바람직하게는 N-올레오일사르코신 또는 N-도데카노일-N-메틸글리신, 알킬술폰산 (예를 들어, 10 개 미만의 탄소 원자의 사슬 길이를 가짐), 알킬-아릴술폰산, 바람직하게는 도데실벤젠술폰산, 이소프탈산, 알킬 포스페이트, 폴리아스파르트산, 이미다졸 및 이의 유도체, 바람직하게는 이미다졸, 200 내지 2,000 g/mol 의 범위의 질량 평균 물 질량 (Mw) 을 갖는 폴리에틸렌

이민, 트리아졸의 유도체, 바람직하게는 벤조트리아졸 유도체, 더욱 바람직하게는 벤조트리아졸 및 2,2'-(((5-메틸-1H-벤조트리아졸-1-일)메틸)이미노)비스에탄올, 및 에틸렌 디아민의 유도체, 바람직하게는 N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시프로필)에틸렌디아민으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0053] 특히 바람직한 것은, 하기를 추가로 (즉, 부가적으로) 포함하는 본 발명에 따른 조성물이다:

[0054] (E) 1 개, 2 개 이상의 소포제.

[0055] 특히 바람직한 것은 상기 소포제 (E) 의 총 양이 조성물의 총 중량에 대해, 0.01 wt% 내지 0.5 wt% 의 범위인, 본 발명에 따른 조성물이다.

[0056] 소포제 (E) 가 N-옥틸 피롤리돈, 지방산의 모노글리세라이드, 지방산의 디글리세라이드, 트리-n-부틸 포스페이트, 트리-이소-부틸 포스페이트, 메탄올 및 2 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 1차, 2차 또는 3차 알코올 (바람직하게는 지방족 알코올), 바람직하게는 헥산올로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 본 발명에 따른 조성물이 바람직하다. 2 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 알코올, 바람직하게는 지방족 알코올, 바람직하게는 헥산올 이 본 발명에 따른 조성물에서 특히 바람직하다.

[0057] 특히 바람직한 것은, 하기를 추가로 (즉, 부가적으로) 포함하는 본 발명에 따른 조성물이다:

[0058] (F) 염기, 상기 염기 (F) 는 바람직하게는

[0059] a) 포타슘 히드록시드

[0060] 이거나 또는

[0061] b) 테트라메틸암모늄 히드록시드 (TMAH) 및 테트라에틸 암모늄 히드록시드 (TEAH) 를 함유하지 않으며, 바람직하게는 4차 암모늄 양이온을 함유하지 않는다.

[0062] 본 발명에 따른 조성물이 화학식 $NR_1R_2R_3R_4OH$ (식 중, R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 서로 동일 또는 상이할 수 있으며, 수소, 직쇄 또는 분지형 C1-C6 알킬 (예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 및 헥실), 및 치환 또는 미치환 C5-C10 아릴, 예를 들어, 벤질로 이루어지는 군으로부터 선택됨) 를 갖는 임의의 화합물을 함유하지 않는 경우가 특히 바람직하다. 본 발명에 따른 조성물이 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라프로필암모늄 히드록시드, 테트라부틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드, 벤질트리메틸암모늄 히드록시드, 트리부틸메틸암모늄 히드록시드, 콜린 히드록시드, 암모늄 히드록시드, (2-히드록시에틸) 트리메틸암모늄 히드록시드, (2-히드록시에틸) 트리에틸암모늄 히드록시드, (2-히드록시에틸) 트리프로필암모늄 히드록시드, (1-히드록시프로필) 트리메틸암모늄 히드록시드, 에틸트리메틸암모늄 히드록시드, 및 디에틸 디메틸암모늄 히드록시드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 임의의 화합물을 포함하지 않는 경우가 특히 바람직하다.

[0063] 놀랍게도 4차 암모늄 양이온 또는 상기 상세화된 바와 같은 화학식 $NR_1R_2R_3R_4OH$ 를 가진 화합물을 포함하지 않는 본 발명에 따른 세정 조성물이 특히 환경 친화적이라는 것으로 밝혀졌다.

[0064] 세정 조성물의 모든 구성성분이 액상에 있는, 바람직하게는 세정 조성물의 모든 구성성분이 동일한 액상에 있는, 본 발명에 따른 조성물이 바람직하다.

[0065] 놀랍게도 세정 조성물의 모든 구성성분이 이미 동일한 액상에 있는 세정 조성물은, 특히 사용 전에 고체 입자를 용해할 필요가 없기 때문에 사용하기에 특히 용이한 것으로 밝혀졌다. 세정 조성물의 모든 구성성분이 이미 동일한 액상에 있는 조성물은 저장 탱크 밖에서 직접 사용될 수 있다.

[0066] 조성물이 500 ppm 미만, 바람직하게는 100 ppm 미만의 소듐 양이온 농도를 갖는, 본 발명에 따른 조성물이 바람직하다.

[0067] 본원에서 사용되는 바와 같은, "오염물" 은 CMP 슬러리에 존재하는 화학약품 또는 재료, 폴리싱 슬러리의 반응 부산물, 및 CMP 공정의 부산물인 임의의 기타 재료, 예컨대 금속 산화물, 금속 이온 및 이의 착물, 유기 잔류물, 무기 입자, 실리카-함유 입자, 탄소-풍부 입자, 폴리싱 패드 입자, 및 CMP 공정의 부산물인 임의의 기타 재료에 해당한다.

[0068] 본원에서 사용되는 바와 같은, "잔류물" 은 플라즈마 에칭, 회분화, 습윤 에칭, 및 이의 조합을 포함하나 이에 제한되지 않는, CMP 공정 전 마이크로전자 장치의 제조 동안 생성되거나 첨가되는 재료, 입자, 화학약품, 및 반

응 부산물에 해당한다.

- [0069] 용어 "기판" 은, 벌크 반전도성 재료, 예컨대 반전도성 웨이퍼 (단독으로 또는 코발트 또는 코발트 합금 및/또는 그 위에 기타 재료를 포함하는 어셈블리 중에), 및 반전도성 재료 층 (단독으로 또는 코발트 또는 코발트 합금 및/또는 그 위에 기타 재료를 포함하는 어셈블리 중에) 을 포함하나 이에 제한되지 않는, 반전도성 재료 및/또는 반전도성 재료 상의 금속 층, 특히 반전도성 재료 상의 코발트 또는 코발트 합금 층을 포함하는 임의의 구조를 지칭한다.
- [0070] 본 발명에 따른 조성물은 바람직하게는 반도체 소자의 세정, 특히 코발트 또는 코발트 합금을 포함하는 반도체 소자의 세정에 적합하다.
- [0071] 본원에서 사용되는 바와 같은, "반도체 소자" 는 전기 장치 또는 재료, 특히, 반도체 집적 회로 (IC); 액정 패널; 유기 전계발광 패널; 프린트 배선판; 마이크로 머신; DNA 칩; 마이크로 플랜트 및 자석 헤드; 더욱 바람직하게는 LSI (대규모 집적회로) 또는 VLSI (매우-대규모 집적회로) 를 가진 IC; 뿐 아니라 광학 장치, 특히, 광학 유리, 예컨대 포토-마스크, 렌즈 및 프리즘; 무기 전자-전도성 필름, 예컨대 인듐 주석 옥사이드 (ITO); 광학 집적 회로; 광학 스위칭 소자; 광학 도파로; 광학 단결정, 예컨대 광섬유 및 신틸레이터의 말단면; 고체 레이저 단결정; 블루 레이저 LED 용 사파이어 기판; 반도체 단결정; 및 자기 디스크용 유리 기판에 해당한다.
- [0072] 하기로 이루어지는, 본 발명에 따른 포스트 화학적-기계적-폴리싱 (포스트-CMP) 세정 조성물이 바람직하다:
- [0073] (A) 폴리아크릴아미드, 폴리히드록시에틸메타크릴레이트 (PHEMA), 폴리비닐피롤리돈 (PVP), 폴리비닐 알코올 (PVA), 폴리프로필렌 옥사이드 (PPO), 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO), 폴리에틸렌 글리콜 (PEG), 및 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 비이온성 중합체, 바람직하게는 상기 비이온성 중합체 (A) 는 폴리에틸렌 글리콜 (PEG) 임,
- [0074] (B) 10,000 g/mol 이하의 질량 평균 몰 질량 (Mw) 을 갖는 폴리(아크릴산) (PAA) 또는 아크릴산-말레산 공중합체,
- [0075] (C) 물,
- [0076] (D) 임의로, 바람직하게는 아세틸시스테인, N-아실-사르코신, 바람직하게는 N-올레오일사르코신 또는 N-도데카노일-N-메틸글리신, 알킬술폰산, 알킬-아릴 술폰산, 바람직하게는 도데실벤젠술폰산, 이소프탈산, 알킬 포스페이트, 폴리아스파르트산, 이미다졸 및 이의 유도체 (바람직하게는 이미다졸), 200 내지 2,000 g/mol 의 범위의 질량 평균 몰 질량 (Mw) 을 갖는 폴리에틸렌이민, 트리아졸의 유도체, 바람직하게는 벤조트리아졸 유도체, 더욱 바람직하게는 벤조트리아졸 및 2,2'-(((5-메틸-1H-벤조트리아졸-1-일)메틸)이미노)비스에탄올, 및 에틸렌디아민의 유도체, 바람직하게는 N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시프로필)에틸렌디아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 1 개, 2 개 이상의 부식 억제제,
- [0077] (E) 임의로, 바람직하게는 N-옥틸 피롤리돈, 지방산의 모노글리세라이드, 지방산의 디글리세라이드, 트리-n-부틸 포스페이트, 트리-이소-부틸 포스페이트, 및 2 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 1차, 2차 또는 3차 알코올, 바람직하게는 핵산올로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 1 개, 2 개 이상의 소포제, 및
- [0078] (F) 임의로 염기, 바람직하게는 포타슘 히드록시드,
- [0079] (조성물의 pH 는 7.0 내지 10.5 의 범위임).
- [0080] 하기를 포함하는, 본 발명에 따른 포스트 화학적-기계적-폴리싱 (포스트-CMP) 세정 조성물이 바람직하다:
- [0081] (A) 400 내지 8,000 g/mol 의 범위, 바람직하게는 600 내지 4,000 g/mol 의 범위, 더욱 바람직하게는 600 내지 2,000 g/mol 의 범위, 더욱 바람직하게는 600 내지 1500 g/mol 의 범위의 질량 평균 몰 질량 (Mw) 을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 (PEG),
- [0082] (B) 10,000 g/mol 이하의 질량 평균 몰 질량 (Mw) 을 갖는 아크릴산-말레산 공중합체,
- [0083] (C) 물,
- [0084] (D) 임의로, 바람직하게는 아세틸시스테인, N-아실-사르코신, 바람직하게는 N-올레오일사르코신 또는 N-도데카노일-N-메틸글리신, 알킬술폰산, 알킬-아릴 술폰산, 바람직하게는 도데실벤젠술폰산, 이소프탈산, 알킬 포스페이트, 폴리아스파르트산, 이미다졸 및 이의 유도체 (바람직하게는 이미다졸), 200 내지 2,000 g/mol 의 범위의 질량 평균 몰 질량 (Mw) 을 갖는 폴리에틸렌이민, 트리아졸의 유도체, 바람직하게는 벤조트리아졸 유도체,

더욱 바람직하게는 벤조트리아졸 및 2,2'-(((5-메틸-1H-벤조트리아졸-1-일)메틸)이미노)비스에탄올, 및 에틸렌디아민의 유도체, 바람직하게는 N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시프로필)에틸렌디아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 1 개, 2 개 이상의 부식 억제제,

- [0085] (E) 임의로, 바람직하게는 N-옥틸 피롤리돈, 지방산의 모노글리세라이드, 지방산의 디글리세라이드, 트리-n-부틸 포스페이트, 트리-이소-부틸 포스페이트, 및 2 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 1차, 2차 또는 3차 알코올, 바람직하게는 핵산올로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 1 개, 2 개 이상의 소포제, 및
- [0086] (F) 임의로 염기, 바람직하게는 포타슘 히드록시드,
- [0087] (조성물의 pH 는 7.0 내지 10.5 의 범위, 바람직하게는 7.5 내지 9.5 의 범위, 더욱 바람직하게는 7.5 내지 9.0 의 범위, 더욱 바람직하게는 8.0 내지 9.5 의 범위, 더욱 바람직하게는 8.0 내지 9.0 의 범위임).
- [0088] 하기로 이루어지는, 본 발명에 따른 포스트 화학적-기계적-폴리싱 (포스트-CMP) 세정 조성물이 바람직하다:
- [0089] (A) 400 내지 8,000 g/mol 의 범위, 바람직하게는 600 내지 4,000 g/mol 의 범위, 더욱 바람직하게는 600 내지 2,000 g/mol 의 범위, 더욱 바람직하게는 600 내지 1500 g/mol 의 범위의 질량 평균 몰 질량 (Mw) 을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 (PEG),
- [0090] (B) 10,000 g/mol 이하의 질량 평균 몰 질량 (Mw) 을 갖는 아크릴산-말레산 공중합체,
- [0091] (C) 물,
- [0092] (D) 임의로, 바람직하게는 아세틸시스테인, N-아실-사르코신, 바람직하게는 N-올레오일사르코신 또는 N-도데카노일-N-메틸글리신, 알킬술포산, 알킬-아릴 술포산, 바람직하게는 도데실벤젠술포산, 이소프탈산, 알킬 포스페이트, 폴리아스파르트산, 이미다졸 및 이의 유도체 (바람직하게는 이미다졸), 200 내지 2,000 g/mol 의 범위의 질량 평균 몰 질량 (Mw) 을 갖는 폴리에틸렌이민, 트리아졸의 유도체, 바람직하게는 벤조트리아졸 유도체, 더욱 바람직하게는 벤조트리아졸 및 2,2'-(((5-메틸-1H-벤조트리아졸-1-일)메틸)이미노)비스에탄올, 및 에틸렌디아민의 유도체, 바람직하게는 N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시프로필)에틸렌디아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 1 개, 2 개 이상의 부식 억제제,
- [0093] (E) 임의로, 바람직하게는 N-옥틸 피롤리돈, 지방산의 모노글리세라이드, 지방산의 디글리세라이드, 트리-n-부틸 포스페이트, 트리-이소-부틸 포스페이트, 및 2 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 1차, 2차 또는 3차 알코올, 바람직하게는 핵산올로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 1 개, 2 개 이상의 소포제, 및
- [0094] (F) 임의로 염기, 바람직하게는 포타슘 히드록시드,
- [0095] (조성물의 pH 는 7.0 내지 10.5 의 범위, 바람직하게는 7.5 내지 9.5 의 범위, 더욱 바람직하게는 7.5 내지 9.0 의 범위, 더욱 바람직하게는 8.0 내지 9.5 의 범위, 더욱 바람직하게는 8.0 내지 9.0 의 범위임).
- [0096] 특히 바람직한 것은 상기 정의된 바람직한 특징 중 2 개 이상이 조합된 본 발명에 따른 포스트-CMP 세정 조성물이다. 추가로 바람직하게는, 본 발명에 따른 포스트-CMP 세정 조성물의 구성성분 (A) 내지 (F) 중 1 개, 2 개, 3 개 또는 각각이 상기 구성성분의 바람직한 구현예 중 하나의 형태 및/또는 상기 구성성분의 바람직한 농도 범위로 존재한다.
- [0097] 특정 적용을 위해, 하기를 포함하는, 즉시사용 포스트 화학적-기계적-폴리싱 (포스트-CMP) 세정 조성물인, 본 발명에 따른 조성물이 바람직하다:
- [0098] (A) 조성물의 총 중량에 대해, 0.001 내지 0.125 wt%, 바람직하게는 0.001 내지 0.09 wt% 의 범위의 하나 이상의 비이온성 중합체의 총 양,
- [0099] 및
- [0100] (B) 조성물의 총 중량에 대해, 0.001 내지 0.125 wt%, 바람직하게는 0.001 내지 0.09 wt% 의 범위의 폴리(아크릴산) (PAA) 및 아크릴산-말레산 공중합체의 총 양.
- [0101] 특정 적용을 위해, 하기를 포함하는, 포스트 화학적-기계적-폴리싱 (포스트-CMP) 세정 조성물 농축물인, 본 발명에 따른 조성물이 바람직하다:
- [0102] (A) 조성물의 총 중량에 대해, 0.1 내지 7.5 wt%, 바람직하게는 0.1 내지 5 wt%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 3 wt% 의 범위의 하나 이상의 비이온성 중합체의 총 양,

- [0103] 및
- [0104] (B) 조성물의 총 중량에 대해, 0.1 내지 7.5 wt%, 바람직하게는 0.1 내지 5 wt%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 3 wt%의 범위의 폴리(아크릴산) (PAA) 및 아크릴산-말레산 공중합체의 총 양.
- [0105] 구성성분 (A) 및 구성성분 (B)의 질량 비가 1 : 50 내지 50 : 1, 바람직하게는 1 : 30 내지 30 : 1, 더욱 바람직하게는 1 : 5 내지 5 : 1의 범위인, 본 발명에 따른 조성물이 바람직하다.
- [0106] 하기로 이루어지는, 본 발명에 따른 포스트 화학적-기계적-폴리싱 (포스트-CMP) 세정 조성물 농축물이 바람직하다:
- [0107] (A) 조성물의 총 중량에 대해, 0.1 내지 7.5 wt%, 바람직하게는 0.1 내지 5 wt%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 3 wt%의 범위의 하나 이상의 비이온성 중합체의 총 양,
- [0108] (B) 조성물의 총 중량에 대해, 0.1 내지 7.5 wt%, 바람직하게는 0.1 내지 5 wt%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 3 wt%의 범위의 폴리(아크릴산) (PAA) 및 아크릴산-말레산의 총 양.
- [0109] (C) 조성물의 총 중량에 대해, 99.8 내지 75 wt%의 범위의 물의 총 양,
- [0110] (D) 임의로, 조성물의 총 중량에 대해, 0.001 wt% 내지 3 wt%의 범위, 바람직하게는 0.001 wt% 내지 1.5 wt%의 범위, 더욱 바람직하게는 0.001 wt% 내지 0.5 wt%의 범위, 가장 바람직하게는 0.001 wt% 내지 0.1 wt%의 범위의, 바람직하게는 아세틸시스테인, N-아실-사르코신, 바람직하게는 N-올레오일사르코신 또는 N-도데카노일-N-메틸글리신, 알킬술폰산, 알킬-아릴 술폰산, 바람직하게는 도데실벤젠술폰산, 이소프탈산, 알킬 포스페이트, 폴리아스파르트산, 이미다졸 및 그의 유도체 (바람직하게는 이미다졸), 200 내지 2,000 g/mol의 범위의 질량 평균 몰 질량 (Mw)을 갖는 폴리에틸렌이민, 트리아졸의 유도체, 바람직하게는 벤조트리아졸 유도체, 더욱 바람직하게는 벤조트리아졸 및 2,2'-((5-메틸-1H-벤조트리아졸-1-일)메틸)이미노)비스에탄올, 및 에틸렌 디아민의 유도체, 바람직하게는 N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시프로필)에틸렌디아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 1 개, 2 개 이상의 부식 억제제의 총 양,
- [0111] (E) 임의로, 조성물의 총 중량에 대해, 0.01 wt% 내지 0.5 wt%의 범위의, 바람직하게는 N-옥틸 피롤리돈, 지방산의 모노글리세라이드, 지방산의 디글리세라이드, 트리-n-부틸 포스페이트, 트리-이소-부틸 포스페이트, 및 2 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 1차, 2차 또는 3차 알코올, 바람직하게는 헥산올로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 1 개, 2 개 이상의 소포제의 총 양, 및
- [0112] (F) 임의로, 조성물의 총 중량에 대해, 0 내지 6.5 wt%의 범위의, 염기, 바람직하게는 포타슘 히드록시드의 총 양,
- [0113] (조성물의 pH는 7.0 내지 10.5의 범위, 바람직하게는 7.5 내지 9.5의 범위, 더욱 바람직하게는 7.5 내지 9.0의 범위, 더욱 바람직하게는 8.0 내지 9.5의 범위, 더욱 바람직하게는 8.0 내지 9.0의 범위임).
- [0114] 하기로 이루어지는, 본 발명에 따른 즉시사용 포스트 화학적-기계적-폴리싱 (포스트-CMP) 세정 조성물이 바람직하다:
- [0115] (A) 조성물의 총 중량에 대해, 400 내지 8,000 g/mol의 범위, 바람직하게는 600 내지 4,000 g/mol의 범위, 더욱 바람직하게는 600 내지 2,000 g/mol의 범위, 더욱 바람직하게는 600 내지 1500 g/mol의 범위, 0.001 내지 0.15 wt%의 범위, 바람직하게는 0.001 내지 0.09 wt%의 범위의 질량 평균 몰 질량 (Mw)을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 (PEG)의 총 양,
- [0116] (B) 조성물의 총 중량에 대해, 10,000 g/mol 이하, 0.001 내지 0.15 wt%의 범위, 바람직하게는 0.001 내지 0.09 wt%의 범위의 질량 평균 몰 질량 (Mw)을 갖는 폴리(아크릴산) (PAA) 및 아크릴산-말레산 공중합체의 총 양.
- [0117] (C) 조성물의 총 중량에 대해, 99.998 내지 99.5 wt%,의 범위의 물의 총 양,
- [0118] (D) 임의로, 조성물의 총 중량에 대해, 0.00001 wt% 내지 0.075 wt%의 범위, 바람직하게는 0.00001 wt% 내지 0.0375 wt%의 범위, 더욱 바람직하게는 0.00001 wt% 내지 0.0125 wt%의 범위, 가장 바람직하게는 0.00001 wt% 내지 0.0025 wt%의 범위의, 바람직하게는 아세틸시스테인, N-아실-사르코신, 바람직하게는 N-올레오일사르코신 또는 N-도데카노일-N-메틸글리신, 알킬술폰산, 알킬-아릴 술폰산, 바람직하게는 도데실벤젠술폰산, 이소프탈산, 알킬 포스페이트, 폴리아스파르트산, 이미다졸 및 그의 유도체 (바람직하게는

이미다졸), 200 내지 2,000 g/mol 의 범위의 질량 평균 몰 질량 (Mw) 을 갖는 폴리에틸렌이민, 트리아졸의 유도체, 바람직하게는 벤조트리아졸 유도체, 더욱 바람직하게는 벤조트리아졸 및 2,2'-((5-메틸-1H-벤조트리아졸-1-일)메틸)이미노)비스에탄올, 및 에틸렌 디아민의 유도체, 바람직하게는 N,N',N'-테트라키스(2-히드록시프로필)에틸렌디아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 1 개, 2 개 이상의 부식 억제제의 총 양,

- [0119] (E) 임의로, 조성물의 총 중량에 대해 0.0001 wt% 내지 0.0125 wt% 의 범위의, 바람직하게는 N-옥틸 피롤리돈, 지방산의 모노글리세라이드, 지방산의 디글리세라이드, 트리-n-부틸 포스페이트, 트리-이소-부틸 포스페이트, 및 2 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 1차, 2차 또는 3차 알코올, 바람직하게는 헥산올로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 1 개, 2 개 이상의 소포제의 총 양, 및
- [0120] (F) 임의로, 조성물의 총 중량에 대해 0 내지 0.1625 wt% 의 범위의 염기, 바람직하게는 포타슘 히드록시드의 총 양,
- [0121] (조성물의 pH 는 7.0 내지 10.5 의 범위, 바람직하게는 7.5 내지 9.5 의 범위, 더욱 바람직하게는 7.5 내지 9.0 의 범위, 더욱 바람직하게는 8.0 내지 9.5 의 범위, 더욱 바람직하게는 8.0 내지 9.0 의 범위임).
- [0122] 본 발명에 따른 조성물은 바람직하게는 기관, 바람직하게는 금속-합유 기관, 더욱 바람직하게는 코발트 또는 코발트 합금을 함유하거나 이것으로 이루어지는 기관으로부터 잔류물 및 오염물을 제거하는데 적합하다.
- [0123] 포스트-CMP 세정 조성물이 농축된 형태로 제조되고, 배포되고, 저장되며, 바람직하게는 물로 희석함으로써 즉시 사용 포스트-CMP 세정 조성물을 수득하도록 사용 전에 희석하는 것이 바람직하다. 이에 의해 포스트-CMP 세정 조성물 농축물 1 중량부를 50 중량부 이상, 바람직하게는 75 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 100 중량부 이상의 희석제로 희석하는 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는 희석제는 25℃ 에서 18MΩ 초과와 전기 저항률 및/또는 10 ppb 미만의 총 유기 탄소 (TOC) 양을 갖는 물이다.
- [0124] 이들 구조 때문에 양적 고려를 위해 동시에 본 발명에 따른 포스트-CMP 세정 조성물의 다양한 구성성분의 정의 하에 있는 기관은 각 경우에 모든 이들 구성성분에 할당되어야만 한다. 예를 들어, 본 발명에 따른 조성물이 구성성분 (F) 에 또는 상기 성분으로서 동시에 본원에 정의된 임의의 기타 구성성분의 정의 하에 놓인 하나 이상의 염기를 함유하는 경우, 양적 고려의 목적을 위해 이들 염기는 구성성분 (F) 뿐 아니라 상기 기타 구성성분(들) 에 할당되어야만 한다.
- [0125] 본 발명의 추가의 양상은
- [0126] 코발트 포스트 화학적-기계적-폴리싱 세정제로서
- [0127] 및/또는
- [0128] 바람직하게는 화학적-기계적-폴리싱 후 코발트를 포함하는 기관의 세정을 위한
- [0129] 및/또는
- [0130] 코발트 또는 코발트 합금을 포함하는 반도체 기관의 표면으로부터 잔류물 및 오염물을 제거하기 위한,
- [0131] 본 발명에 따른 조성물 (상기 정의된 바와 같은, 바람직하게는 바람직한 것으로 상기 지정된) 의 용도이다.
- [0132] 추가의 양상에서, 본 발명은 반도체 기관을 본 발명에 따른 세정 조성물로 적어도 1 회 접촉시킴으로써 반도체 기관의 표면으로부터 잔류물 및 오염물을 제거하는 단계를 포함하는, 반도체 기관으로부터 반도체 소자의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0133] 표면이 코발트 또는 코발트 합금 포함 표면인, 본 발명에 따른 방법이 바람직하다.
- [0134] 본 발명에 따른 바람직한 방법은 추가로 화학적-기계적-폴리싱 (CMP) 단계를 포함하며, 이때 잔류물 및 오염물의 제거 단계는 바람직하게는 화학적-기계적-폴리싱 (CMP) 후에 수행된다.
- [0135] 본 발명에 따른 바람직한 방법에서, 반도체 기관은, 바람직하게는 화학적-기계적-폴리싱 (CMP) 단계 후 본 발명에 따른 세정 조성물로 1 회, 2 회, 3 회 이상 린스된다. 린스 조건은 일반적으로 20 내지 40 °C 의 범위의 온도에서 10 초 내지 5 분 린스, 바람직하게는 20 내지 40 °C 의 범위의 온도에서 30 초 내지 2 분 린스이다.
- [0136] 본 발명에 따른 또다른 바람직한 방법에서, 반도체 기관을 본 발명에 따른 세정 조성물에 침수시키거나 조성물 내에 담그고, 기관을 바람직하게는 세정 조성물과 접촉시키면서 메가소닉 또는 초음파 또는 Marangoni 공정에 의해 세정한다.

- [0137] CMP 단계 후, 반도체 웨이퍼의 표면을 기판 표면으로부터 원치않는 오염물 및 잔류물을 제거하는데 충분한 온도 및 시간 동안 본 발명의 조성물과 접촉시킨다. 임의로, 이후 기판을 린스하여 본 발명의 조성물 및 오염물 및 잔류물을 제거하고, 건조시켜 용매 또는 린스제와 같은 임의의 과량의 액체를 제거한다.
- [0138] 바람직하게는, 본 발명에 따른 공정에서 배쓰 또는 스프레이 적용이 사용되어, 바람직하게는 화학적-기계적-폴리싱 (CMP) 단계 후 기판을 본 발명에 따른 세정 조성물에 노출시킨다. 배쓰 또는 스프레이 세정 시간은 일반적으로 0 분 내지 30 분, 바람직하게는 5 분 내지 20 분이다. 배쓰 또는 스프레이 세정 온도는 일반적으로 10°C 내지 90°C 의 범위, 바람직하게는 20°C 내지 50°C 의 범위의 온도에서 수행된다. 그러나, 메가소닉 및 초음파 세정, 바람직하게는 메가소닉 세정 방법이 또한 적용될 수 있다.
- [0139] 필요하다면, 기판의 건조는 공기-증발, 가열, 스피닝 또는 가압 기체의 임의의 조합을 사용함으로써 달성될 수 있다. 바람직한 건조 기술은 기판이 건조될 때까지, 질소와 같은 여과된 비활성 기체 흐름 하에서의 스피닝이다.
- [0140] 본 발명에 따른 조성물에서 사용되는 중합체의, 분자 질량, 특히 질량 평균 몰 질량 (Mw) 은 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된다.
- [0141] 실시예 및 비교예:
- [0142] 이하 본 발명은 실시예 및 비교예에 의해 추가로 예증된다.
- [0143] 실시예 1 내지 12:
- [0144] 실시예 1:
- [0145] 20,000 g 의 포스트-CMP 세정 조성물 농축물의 제조를 위해, 25°C 에서 18 MΩ 초과와 전기 저항률 및 10 ppb 미만의 총 유기 탄소 (TOC) 양을 갖는 14,000 g 의 순수를 제공하였다. 물을 교반하고, 1,500 g/mol (Pluriol 1500) 의 질량 평균 몰 질량 (Mw) 을 갖는 500 g 폴리에틸렌 글리콜 (PEG) 을 첨가하고, 폴리에틸렌 글리콜 (PEG) 이 용해될 때까지 용액을 적어도 20 분 동안 교반하였다. 이어서, 아크릴산-말레산 공중합체 (Planapur 12 SEG) 의 수용액 (25 wt%) 2,000 g 을 용액에 첨가하고, 용액을 추가 20 분 동안 교반하였다. 용액의 pH 값은 포타슘 히드록시드 수용액 (48 wt%) 을 첨가함으로써 원하는 값 7.5 로 조정되었다. 산출 용액을 순수로 20,000 g 의 전체 중량까지 채웠다.
- [0146] 실시예 2 내지 12:
- [0147] 실시예 2 내지 12 의 포스트-CMP 세정 조성물 농축물은 이들 성분을 혼합함으로써 실시예 1 과 유사하게 제조하였다. 표 1 은 이들의 조성을 요약한다.

[0148] 표 1: 포스트-CMP 세정 조성물 농축물의 조성 (나머지: 물)

실시예 번호	구성성분 (A)	구성성분 (B)	구성성분 (D)	구성성분 (F)	pH	예칭 속도 [Å/min] Co	AFM 측정
1	PEG Mw 1500; 2.5 wt.-%	Sokalan CP 12 S; 2.5 wt.-%	-	KOH	7.5	9.5	양호
2	PEG Mw 1500; 2.5 wt.-%	Sokalan CP 12 S; 2.5 wt.-%	Sarkosyl O; 0.1 wt.-%	KOH	9.0	7.3	양호
3	PEG Mw 1500; 2.5 wt.-%	Sokalan CP 12 S; 2.5 wt.-%	Sarkosyl O; 0.75 wt.-% 이미다졸; 2.5 wt.-%	KOH	7.5	1.6	양호
4	PEG Mw 1500; 2.5 wt.-%	Sokalan CP 12 S; 2.5 wt.-%	이미다졸; 2.5 wt.-%; Sarkosyl O; 0.75 wt.-%; Quadrol L; 0.75 wt.-%	KOH	7.5	0.0	양호
5	PVA	Sokalan CP 12 S; 2.5 wt.-%	Sarkosyl O; 0.75 wt.-%				
6	PAAm	Sokalan CP 12 S; 2.5 wt.-%	Sarkosyl O; 0.75 wt.-%				
7	PVP	Sokalan CP 12 S; 2.5 wt.-%	Sarkosyl O; 0.75 wt.-%				
8	PEG/PEO	Sokalan CP 12 S; 2.5 wt.-%	Sarkosyl O; 0.75 wt.-%				
9	PVA	Sokalan CP 12 S; 2.5 wt.-%	DBSA 0.75 + BTA 2.5 wt.-%				
10	PAAm	Sokalan CP 12 S; 2.5 wt.-%	DBSA 0.75 + BTA 2.5 wt.-%				
11	PVP	Sokalan CP 12 S; 2.5 wt.-%	DBSA 0.75 + BTA 2.5 wt.-%				
12	PEG/PEO	Sokalan CP 12 S; 2.5 wt.-%	DBSA 0.75 + BTA 2.5 wt.-%				

[0149]

[0150] 비교예 1 내지 4:

[0151] 비교예 1 내지 4 의 조성물은 이들 성분을 혼합함으로써 실시예 1 과 유사하게 제조하였다. 표 2 는 이들의 조성을 요약한다.

[0152] 표 2: 비교예 1 내지 4 의 조성 (나머지: 물)

비교예 번호	구성성분 1	구성성분 2	구성성분 3	구성성분 4	pH	예칭 속도 [Å/min] Co	AFM 측정
1	-	-	-	KOH	8.5	6.7	불량
2	PEG Mw 1500; 2.5 wt.-%			KOH	8.5	2.9	불량
3		Sokalan CP 12 S; 2.5 wt.-%		KOH	8.5	7.5	불량
4		Sokalan CP 12 S; 2.5 wt.-%	CaCl ₂ 5 wt.-%	KOH	8.5	15	불량

[0153]

[0154] 원자력 현미경 (AFM) 측정:

[0155] 원자력 현미경 (AFM) 으로 세정 효율을 측정하기 위해, BTA 및 콜로이드 실리카 함유 장벽 CMP 슬러리로 폴리싱 된 2.5 x 2.5 cm Co (화학적 증착 공정에 의해 규소 상에 침착됨) 웨이퍼 쿠폰을 초순수로 10 초 동안 린스하고, 이어서 비이커에 상기 언급된 세정 용액과 함께 30 초 동안 담그고, 30 초 동안 자석 교반기로 교반 하였다 (300 rpm). 10 초 동안 초순수의 최종 린스 단계 후, 쿠폰을 질소 흐름으로 건조시키고 태핑 모드 및 적합한 해상도로의 5 x 5 μm 영역을 사용하여 AFM 도구 (Bruker ICON, Germany) 에 송부하였다. AFM 측정 결과를 평가하고, 결과를 카테고리 양호 (입자 거의 없음), 중간 (입자 몇개 있음), 및 불량 (입자 많음) 으로 분류하였다. 결과를 표 1 및 2 에 제시한다.

[0156] 조성물의 에칭 속도:

[0157] 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 4 의 조성물의 에칭 속도를 측정하였다. 모든 쿠폰을 하기 언급되는 4-포인트 프로브 장치를 사용함으로써 Co 층의 두께에 대해 미리 측정하였다. 상기 언급된 코발트 쿠폰을 3% 시트르산 용액으로 5 분 동안 전처리하여, 본래의 산화물을 제거하였다. 초순수의 린스 후, 쿠폰을 자석 교반기에 의한 진탕 (300 rpm) 을 사용하여 5 분 동안 상기 기재된 PCC 용액에 침지시켰다. 에칭 배스로부터 제거한 후, 쿠폰을 탈이온수로 린스하고, 두께를 Napson Corporation, Japan (RG2000) 에서 공급된 4 포인트 프로브 장치로 측정하였다. 에칭 속도 (분 당 옴스트롱) 를 계산하였다. 결과를 표 1 및 2 에 제시 한다.