



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0000496
(43) 공개일자 2014년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 3/14 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0067580
(22) 출원일자 2012년06월22일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
에스케이하이닉스 주식회사
경기도 이천시 부발읍 경충대로 2091
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145 (안암동5가)
(72) 발명자
임대순
서울특별시 강남구 선릉로 8 (개포동, 주공아파트)
양일호
경기도 이천시 신둔면 이어로101번길 101-4 (대신푸른마을아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김권석

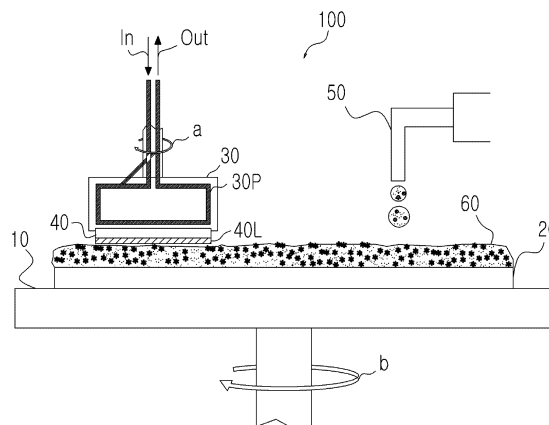
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 연마 조성물, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 화학적 기계적 연마 방법

(57) 요약

본 발명은 화학적 기계적 연마를 위한 연마 조성물, 이의 제조 방법 및 상기 연마 조성물을 이용한 화학적 기계적 연마 방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 연마 조성물은, 2 성분 이상의 서로 다른 종류의 금속 원소들을 포함하는 금속 화합물 박막의 평탄화를 위한 수성계 연마 조성물이며, 나노 다이아몬드 입자들; 및 상기 나노 다이아몬드 입자들을 분산 안정화하기 위한 Poly(sodium 4-styrenesulfonate)를 포함한다. 연마 조성물 내에서 나노 다이아몬드 입자는 비친수성 표면을 가지고, PSS는 이를 효과적으로 안정화시켜, 나노 다이아몬드 입자들의 응집을 억제하여 우수한 분산성을 유지하면서 나노 스케일의 고경도 연마제인 나노 다이아몬드 입자에 의해 금속 화합물 박막에 대해 우수한 연마 특성을 얻을 수 있다.

대표도



(72) 발명자

이승구

서울특별시 송파구 송파대로 345 (가락동, 가락시
영아파트)

신동희

경기도 고양시 덕양구 백양로 84 (화정동, 옥빛마
을12단지아파트)

이동현

서울특별시 양천구 목동중앙북로 38 (목동, 롯데
캐슬위너아파트)

이양복

서울특별시 은평구 진관2로 90 (진관동, 은평뉴타
운마고정아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

2 성분 이상의 서로 다른 종류의 금속 원소들을 포함하는 금속 화합물 박막의 평탄화를 위한 수성계 연마 조성물로서,

나노 다이아몬드 입자들; 및

상기 나노 다이아몬드 입자들을 분산 안정화하기 위한 Poly(sodium 4-styrenesulfonate)를 포함하는 연마 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 나노 다이아몬드 입자들은 10 nm 내지 120 nm의 평균 입경을 갖는 것을 특징으로 하는 연마 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 나노 다이아몬드 입자들은 3 nm 내지 5 nm의 평균 입경을 가진 일차 입자가 응집되어 제공된 이차 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 연마 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 연마 조성물 내에 상기 나노 다이아몬드 입자들은 0.01 내지 10 중량%로 함유되고, 상기 Poly(sodium 4-styrenesulfonate)는 0.03 내지 2 중량%로 함유되는 것을 특징으로 하는 연마 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 연마 조성물은 탈이온수와 과산화수소를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연마 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 연마 조성물 내에 상기 탈이온수는 80 내지 99 중량% 만큼 함유되고, 상기 과산화수소는 0.1 내지 10 중량%로 함유되는 것을 특징으로 하는 연마 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 금속 화합물 박막은 칼코게나이드 재료 또는 칼코게나이드 글래스 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 연마 조성물.

청구항 8

2 성분 이상의 서로 다른 종류의 금속 원소들을 포함하는 금속 화합물 박막의 평탄화를 위한 연마 조성물의 제조 방법으로서,

나노 다이아몬드 분체 및 PSS를 포함하는 수성 분쇄용 혼합물을 제공하는 단계; 및

상기 수성 분쇄용 혼합물을 마멸 분쇄하는 단계를 포함하는 연마 조성물의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 나노 다이아몬드 분체는, 3 nm 내지 5 nm의 평균 입경을 갖는 입자들의 응집체를 포함하는 것을 특징으로 하는 연마 조성물의 제조 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 마멸 분쇄하는 하는 단계는 상기 나노 다이아몬드 분체가 10 nm 내지 120 nm의 평균 입경을 갖는 나노 다이아몬드 입자들로 분쇄될 때까지 수행되는 것을 특징으로 하는 연마 조성물의 제조 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 수성 분쇄용 혼합물 내에 상기 Poly(sodium 4-styrenesulfonate)는 0.03 내지 2 중량%로 함유되는 것을 특징으로 하는 연마 조성물의 제조 방법.

청구항 12

2 성분 이상의 서로 다른 종류의 금속 원소들을 포함하는 금속 화합물 박막이 형성된 표면을 갖는 기판의 화학적 기계적 연마 방법으로서,

상기 기판의 상기 표면을 폴리싱 패드와 접촉하도록 제공하는 단계;

나노 다이아몬드 입자들 및 상기 나노 다이아몬드 입자들을 분산 안정화하기 위한 Poly(sodium 4-styrenesulfonate)를 포함하는 연마 조성물을 상기 연마 패드와 상기 기판의 상기 표면 사이에 제공하는 단계; 및

상기 금속 화합물 박막을 상기 연마 조성물로 연마하는 단계를 포함하는 화학적 기계적 연마 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 나노 다이아몬드 입자들은 10 nm 내지 120 nm의 평균 입경을 갖는 것을 특징으로 하는 화학적 기계적 연마 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 나노 다이아몬드 입자들은 3 nm 내지 5 nm의 평균 입경을 가진 일차 입자가 응집되어 제공된 이차 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학적 기계적 연마 방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 연마 조성물 내에 상기 나노 다이아몬드 입자들은 0.01 내지 10 중량%로 함유되고, 상기 Poly(sodium 4-styrenesulfonate)는 0.03 내지 2 중량%로 함유되는 것을 특징으로 하는 화학적 기계적 연마 방법.

청구항 16

제 13 항에 있어서,

상기 금속 화합물 박막은 칼코게나이드 재료 또는 칼코게나이드 글래스 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학적 기계적 연마 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 반도체 소자 제조 기술에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 금속 화합물 박막의 화학적 기계적 연마를 위한 연마 조성물, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 화학적 기계적 연마 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 디지털 카메라, MP3 플레이어, PDA(personal digital assistants) 및 휴대폰과 같은 휴대용 디지털 응용 기기들의 수요가 증가하면서 비휘발성 메모리 시장은 급속도로 팽창하고 있다. 프로그래밍 가능한 비휘발성 메모리 장치인 플래시 메모리가 스케일링의 한계에 도달함에 따라, 이를 대체할 수 있는 비휘발성 메모리 장치로서 가역적으로 저항값이 변할 수 있는 가변 저항체를 이용한 상변화 메모리 장치(PcRAM) 또는 저항성 메모리 장치(ReRAM)와 같은 비휘발성 메모리 장치가 주목을 받고 있다. 이들 비휘발성 메모리 장치들은 상기 가변 저항체의 물리적 특성을 그 자체로 데이터 상태로써 이용할 수 있기 때문에, 셀 구성이 단순화되어, 메모리 장치의 미세화를 실현할 수 있다.

[0003] 칼코게나이드 재료, 예를 들면, 게르마늄(Ge)-안티모니(Sb)-텔루륨(Te) 합금은 상변화에 따라 저항값이 변하거나 인가되는 전기적 신호의 크기 또는 폭에 따라 저항값이 변함으로써 전술한 비휘발성 메모리 소자용 재료로서 광범위하게 연구되고 있다. 상기 비휘발성 메모리 소자에서, 상기 칼코게나이드 재료는 일반적으로 집적도의 증가를 위해 층간 절연막에 형성된 홀들을 매립하는 다마신 구조로 형성되기 때문에, 에치백을 위한 평탄화 방법으로서 화학적 기계적 연마(CMP)가 평탄화를 위한 가용의 방법이 될 수 있다.

[0004] 그러나, 상기 칼코게나이드 재료의 경우, 2 성분 이상의 서로 다른 종류의 금속 원소들을 포함하는 다성분계 금속 합금체이므로, 종래의 배선용 구리 또는 알루미늄의 CMP 공정과 다른 새로운 도전에 직면할 수 있다. 또한, 다마신 구조로 형성되는 경우, 상기 칼코게나이드 재료는 고집적이 가능하도록 20 nm 이하의 셀 피치로 형성될 수 있기 때문에 연마 표면의 낮은 표면 조도 및 낮은 결함 수준이 확보되어야 한다. 그러나, 기존 콜로이달 실리콘 슬러리로 표면 조도가 높아 리소그래피 공정의 해상도를 높이기 어렵다.

[0005] 이러한 요구 사항들은 칼코게나이드 재료와 같은 상변화 가변 저항 메모리 재료뿐만 아니라, $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ 와 같은 페로브스카이트계 금속 화합물과 같은 2 성분 이상의 서로 다른 종류의 금속 원소들을 포함하는 금속 산화물 재료의 경우에도 마찬가지이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 비휘발성 메모리 소자에 적용되는 다성분계 금속 원소들을 포함하는 금속 화합물 박막에 대하여 환경 부하가 적으면서도 신뢰성 있고 경제적인 화학기계적 연마 공정이 가능한 연마 조성물을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는, 이와 같은 연마 조성물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는, 이와 같은 연마 조성물을 사용하여 다성분계 금속 화합물 박막이 형성된 표면을 갖는 기판의 화학적 기계적 연마 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위하여, 2 성분 이상의 서로 다른 종류의 금속 원소들을 포함하는 금속 화합물 박막의 평탄화를 위한 연마 조성물이 제공된다. 상기 연마 조성물은, 나노 다이아몬드 입자들; 및 상기 나노 다이아몬드 입자들을 분산 안정화하기 위한 Poly(sodium 4-styrenesulfonate)(또는 PSS라 함)를 포함한다.

[0010] 상기 나노 다이아몬드 입자들은 10 nm 내지 120 nm의 평균 입경을 가질 수 있다. 상기 나노 다이아몬드 입자들은 상기 평균 입경을 갖는 일차 입자이거나 3 nm 내지 5 nm의 평균 입경을 가진 일차 입자가 응집되어 제공된 이차 입자를 포함할 수 있다.

[0011] 일부 실시예에서, 상기 연마 조성물은 탈이온수, 산화제, 계면 활성제 및 pH 조절제 중 어느 하나 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다. 상기 금속 화합물 박막은 칼코게나이드 재료, 칼코게나이드 글래스 재료 및 페로브스카이트계 재료 중 어느 하나 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0012] 상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명의 연마 조성물 제조 방법은 나노 다이아몬드 분체 및 PSS를 포함하는 수성 분쇄용 혼합물을 제공하는 단계; 및 상기 분쇄용 혼합물을 마멸 분쇄하는 단계를 포함한다. 이를 위하여,

지르코니아 구형 비드가 분쇄 재료로서 이용될 수 있다.

- [0013] 상기 또 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따르면, 2 성분 이상의 서로 다른 종류의 금속 원소들을 포함하는 금속 화합물 박막이 형성된 표면을 갖는 기관의 화학적 기계적 연마 방법이 제공된다. 상기 화학적 기계적 연마 방법에서는, 상기 기관의 상기 표면을 폴리싱 패드와 접촉하도록 제공하는 단계; 나노 다이아몬드 입자, 및 상기 나노 다이아몬드 입자를 분산 안정화하기 위한 PSS를 포함하는 연마 조성물을 상기 연마 패드와 상기 기관의 상기 표면 사이에 제공하는 단계; 및 상기 폴리싱 패드로 상기 연마 조성물에 의해 상기 금속 화합물 박막을 상기 연마 조성물로 연마하는 단계가 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명에 따르면, 연마 조성물에 나노 다이아몬드 입자들과 함께 상기 나노 다이아몬드 입자들을 분산 안정화하기 위한 PSS를 포함함으로써, 비친수성 표면을 갖는 나노 다이아몬드 입자를 수성 연마 조성물 내에서 효과적으로 안정화시킬 수 있다. 또한, 연마 조성물 내에서 안정화된 나노 다이아몬드 입자는 종래의 실리카계 슬러리의 실리카 연마 입자와 구별되는 나노 다이아몬드 입자의 미세 크기와 그 정도로 인하여 다성분계 금속 화합물 박막에 연마시 각 성분들에 대해 균일한 연마 속도를 달성하여 우수한 표면 조도와 연마 속도를 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 화학적 기계적 연마 장치를 이용한 금속 화합물 박막이 형성된 기관의 화학적 기계적 연마 방법을 개략적으로 도시하는 도면이다.
- 도 2는 마멸 분쇄 시간에 따른 나노 다이아몬드 입자 크기 변화를 도시한 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 연마 조성물을 이용한 GeSbTe 조성의 칼코게나이드막의 피연마층의 연마 속도(MRR)를 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 연마 조성물을 이용한 GeSbTe 조성의 칼코게나이드막의 피연마층의 표면 조도(RMS)를 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 연마 조성물을 이용한 경우와 기존 실리카 슬러리를 이용한 경우의 GeSbTe 조성의 칼코게나이드막의 피연마층의 연마 속도(MRR)를 나타내는 그래프이다.
- 도 6은 발명의 실시예에 따른 연마 조성물을 이용한 경우와 기존 실리카 슬러리를 이용한 경우의 GeSbTe 조성의 칼코게나이드막의 피연마층의 표면 조도(RMS)를 나타내는 그래프이다.
- 도 7은 PSS 함량에 따른 나노 다이아몬드 입자 크기 변화를 도시한 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 연마 조성물을 이용한 GeSbTe 조성의 칼코게나이드막의 피연마층의 연마 속도(MRR)를 나타내는 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 연마 조성물을 이용한 GeSbTe 조성의 칼코게나이드막의 피연마층의 표면 조도(RMS)를 나타내는 그래프이다.
- 도 10a 내지 도 10c는 본 발명에 따라 화학적 기계적 연마 후의 칼코게나이드 박막의 표면 조도를 측정하기 위한 AFM(Atomic Force Microscope)의 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0017] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.

- [0018] 도면에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다. 또한, 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.
- [0019] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다. 또한, 본 명세서에서 단수로 기재되어 있다 하더라도, 문맥상 단수를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"이란 용어는 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.
- [0020] 본 명세서에서, "아래로(below)", "위로(above)", "상부의(upper)", "하부의(lower)", "수평의(horizontal)" 또는 "수직의(vertical)"와 같은 상대적 용어들은, 도면들 상에 도시된 바와 같이, 일 구성 부재, 층 또는 영역들이 다른 구성 부재, 층 또는 영역과 갖는 관계를 기술하기 위하여 사용될 수 있다. 이들 용어들은 도면들에 표시된 방향뿐만 아니라 소자의 다른 방향들도 포괄하는 것임을 이해하여야 한다.
- [0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 화학적 기계적 연마 장치(100)를 이용한 금속 화합물 박막(40L)이 형성된 기판(40)의 화학적 기계적 연마 방법을 개략적으로 도시하는 도면이다.
- [0022] 도 1을 참조하면, 화학적 기계적 연마 장치(100)는, 연마 플랫폼인 플레튼(10), 연마 패드(20), 및 연마 헤드(30)를 포함할 수 있다. 연마 헤드(30)는 기판(40)을 지지하고 기판(40)에 회전력을 부여할 수 있는 메커니즘을 더 포함할 수 있다.
- [0023] 기판(40)은 피연마면인 2 성분 이상의 서로 다른 종류의 금속 원소들을 포함하는 금속 화합물 박막(40L)이 연마 패드(20)를 향하도록 연마 헤드(30)에 의해 지지되고, 연마 헤드(30)는 연마 패드(20)에 대해 기판(40)에 일정한 압력을 인가할 수 있다. 상기 압력은 약 0.02 kg/cm^2 내지 약 0.1 kg/cm^2 일 수 있다. 연마 패드(30)의 재질은 그 경도와 기공률에 의해 적절히 선택될 수 있다.
- [0024] 기판(40)과 연마 패드(20)는 각각 화살표들(a, b)로 나타낸 바와 같이 서로 회전될 수 있다. 일부 실시예에서, 연마 패드(20)는 약 30 RPM 내지 약 120 RPM으로 회전할 수 있다. 또한, 기판(40)은 약 70 RPM 내지 약 120 RPM으로 회전할 수 있다.
- [0025] 슬러리 디스펜서(50)에 의해 연마 패드(20) 상으로 연마 조성물(60)이 공급된다. 연마 조성물(60)은 연마 패드(20) 상에서 포화될 때까지 공급될 수 있다. 연마 패드(20)는 회전하는 연마 헤드(30) 밑으로 연마 조성물(60)을 끌어 오게 되며, 연마 조성물(60)을 매개로 하여 기판(40) 상의 금속 화합물 박막(40L)이 화학기계적으로 연마될 수 있다.
- [0026] 금속 화합물 박막(40L)의 연마 특성을 조절하기 위해 화학적 기계적 연마 장치(100)는 온도 조절 수단을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 온도 조절 수단은 연마 헤드(30)에 형성된 냉각 수단을 더 포함할 수 있다. 상기 냉각 수단은 연마 공정이 약 10°C 내지 약 40°C 에서, 바람직하게는 저온인 약 15°C 내지 약 30°C 에서 수행되도록 기판(40)을 냉각할 수 있다. 예를 들면, 상기 냉각 수단은, 도 1에 도시된 바와 같이, 연마 헤드(30) 내에 부설되는 유로(30P)와 상기 유로를 순환하는 냉각 유체에 의해 제공될 수 있다. 다른 실시예에서, 연마 조성물(60)의 냉각을 위해 슬러리 디스펜서(50)에도 상기 유로(30P) 및 냉각 유체와 같은 냉각 수단이 제공될 수도 있다.
- [0027] 도 1에 도시된 실시예에서, 화학적 기계적 연마 장치(100)는 하나의 연마 헤드(30)만을 가지고 있으나, 복수의 연마 헤드들이 제공되어 연마 패드(20) 상에서 동시에 운영될 수도 있다. 또한, 하나의 연마 헤드(30)에 복수의 기판들이 지지되어 화학적 기계적 연마 공정이 수행될 수도 있다. 다른 실시예에서, 연마 패드(20)와 기판(40)이 모두 회전하는 도 1에 도시된 화학적 기계적 연마 장치(100)와 달리, 어느 하나는 회전하고 다른 하나는 선형 운동을 하는 구성을 갖는 평탄화 장치가 제공될 수도 있다. 예를 들면, 변형된 화학적 기계적 연마 장치는 기판을 지지하는 연마 헤드는 회전하고, 연마 패드는 선형으로 연마 헤드(30)를 경과하는 구성을 가질 수도 있다.
- [0028] 연마 조성물(60)은 나노 다이아몬드 입자, 및 상기 나노 다이아몬드 입자를 분산 안정화하기 위한 Poly(sodium 4-styrenesulfonate)(PSS 또는 Poly(4-styrenesulfonic acid) sodium salt라고 지칭됨, 이하 PSS라 함)를 포함한다. 일부 실시예에서는, 상기 연마 조성물(60)은 연마 조성물의 액상화를 위한 탈이온수와 산화제로서의 과

산화수소를 더 포함할 수 있다.

- [0029] 상기 연마 조성물 내에 상기 나노 다이아몬드 입자들은 0.01 내지 10 중량%로 함유되고, PSS는 0.03 내지 2 중량%로 함유될 수 있다. 상기 나노 다이아몬드 입자들이 0.01 중량%보다 적게 함유되는 경우에는 연마 속도가 급격히 감소된다. 또한, 상기 나노 다이아몬드 입자들이 10 중량%보다 많이 함유되는 경우에는 표면 조도가 열화된다. 상기 PSS가 0.03 중량%보다 적게 함유되는 경우에는 나노 다이아몬드 입자들의 분산 안정성이 떨어지며, 상기 PSS가 2 중량%보다 많이 함유되는 경우, 상기 PSS의 고분자화로 나노 다이아몬드의 연마능의 열화로 연마 속도가 감소된다.
- [0030] 상기 연마 조성물 내에 상기 탈이온수는 80 내지 99 중량% 만큼 함유되고, 상기 과산화수소는 0.1 내지 10 중량%로 함유될 수 있다. 필요에 따라, 연마 조성물(60)의 안정성을 개선하기 위해 계면 활성제 및 pH 조절제가 더 첨가될 수도 있다.
- [0031] 이와 같이 본 발명에 따른 연마 조성물은 탈이온수를 기반으로 하는 수성계 슬러리로 제조될 수 있다. 탈이온수를 이용하는 슬러리는 유성계 슬러리에 비하여 취급이 용이하고 제조비가 절감되며 환경에 미치는 부정적인 영향이 적다. 금속막 연마를 위한 CMP 슬러리의 경우, 산화제가 필요하며, 일반적으로 산화제는 유성계 제제와 혼화되지 않는다. 따라서, 과산화수소와 같은 산화제를 포함하는 수성계 슬러리로 제조함으로써 화학적 식각과 물리적 식각에 의한 표면 조도를 최대로 할 수 있다. 특히 본 발명에서는 수성계 슬러리 안에서 PSS를 사용함으로써 나노 다이아몬드 입자의 분산 안정성을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0032] 상기 나노 다이아몬드 입자는 약 3 nm 내지 약 5 nm의 평균 입경을 갖는 일차 입자를 포함할 수 있다. 상기 일차 입자는 자연적으로 응집될 수 있으며, 이 경우 상기 나노 다이아몬드 입자는 10 nm 내지 120 nm의 평균 크기를 가진다. 다른 실시예에서, 상기 나노 다이아몬드 입자는 10 nm 내지 120 nm의 평균 입경을 갖는 일차 입자를 포함할 수도 있다.
- [0033] 연마제로서 10 nm 내지 120 nm의 평균 입경을 갖는 일차 입자 또는 이차 입자 형태의 나노 다이아몬드 입자가 사용될 수 있으며, 상기 나노 다이아몬드 입자가 10nm보다 작으면 원하는 연마 속도를 얻기 어려우며 상기 나노 다이아몬드 입자가 120 nm 보다 크면 스크래치가 발생하거나 연마 균일도가 감소될 수 있다.
- [0034] 기관(40) 상의 피연마층인 금속 화합물 박막(40L)의 연마 공정 동안, 연마 조성물(60) 내의 산화제, 예를 들면, 과산화수소에 의해 금속 화합물 박막(40L)의 금속 원소들이 산화될 수 있으며, 그 결과, 금속 화합물 박막(40L)의 표면은 연마 공정 동안 상기 산화제에 지속적으로 노출되기 때문에, 금속 산화물층이 지속적으로 형성될 수 있다. 상기 나노 다이아몬드 입자는 상기 금속 산화물층을 나노 수준에서 기계적으로 연마함으로써 금속 화합물 박막(40L)의 연마를 수행할 수 있다.
- [0035] 2 성분 이상의 서로 다른 종류의 금속 원소들을 포함하는 금속 화합물 박막의 경우, 금속 원소마다 서로 다른 산화율을 갖기 때문에, 산화물층의 형성과 제거에 따른 연마 메커니즘(또는, 기구)이 균형적으로 일어나기 어렵다. 그에 따라, 연마 속도가 감소되거나, 실제 피연마된 금속 화합물 박막의 표면 거칠기가 증대될 수 있으며, 금속 화합물 박막의 표면 조성이 상기 금속 화합물 박막의 내부 조성과 상이해질 수 있다. 이러한 연마 불균일 특성은 후속하는 다른 재료층, 예를 들면, 전극 형성 공정시 상기 금속 화합물 박막과 상기 전극 사이에 소자 성능에 역효과를 미치는 계면 결함을 유도하거나, 금속 화합물 박막 자체의 전기적 특성을 열화시켜, 신뢰성 있는 소자를 얻는 데에 장애가 될 수 있다.
- [0036] 본 발명의 실시예에 따르면, 종래의 실리카 입자에 비해 나노 레벨의 작은 입경에서도 높은 경도를 유지할 수 있는 나노 다이아몬드 입자를 연마제로 사용함으로써, 기존의 실리카 연마제를 사용하는 경우에 비하여 높은 연마 속도를 가지면서도 더욱 미세한 기계적 손상에 의해 반응 표면적 증대 효과를 부여하여 2 성분 이상의 서로 다른 종류의 금속 화합물 박막에 대해 그 경도에 기반하여 고른 식각 속도를 제공할 수 있으며, 그 결과 우수한 연마 표면 조도를 얻을 수 있다. 특히, 수성계 연마 조성물 내에서 비친수성 표면을 갖는 나노 다이아몬드 입자의 응집을 PSS에 의해 효과적으로 억제하여 나노 다이아몬드 입자의 분산성을 향상시킴으로써 연마제로서의 나노 다이아몬드 입자의 이점을 극대화할 수 있다.
- [0037] 기관(40)에는, 당해 기술 분야에서 잘 알려진 바와 같이, 워드 라인 또는 비트 라인과 같은 배선 구조, 다이오드 또는 트랜지스터와 같은 선택 소자가 형성될 수 있다. 이들 회로 요소들에 전기적으로 접속된 메모리 셀들을 구성하기 위해 금속 화합물 박막(40L)이 이용될 수 있다. 일부 실시예에서, 금속 화합물 박막(40L)은 층간 절연막 내에 형성된 복수의 홀들 내에 매립됨으로써 상기 회로 요소들과 전기적으로 연결된 어레이 구조로 배열될 수 있다.

- [0038] 상기 메모리 소자 중 상변화 메모리 소자의 경우, 상기 금속 화합물 박막(40L)은 상기 홀들 내에 일부가 매립되고, 다른 부분은 상기 층간 절연막의 상부 표면으로 연장되는 버섯형 구조 또는 상기 층간 절연막 내에 완전히 매립되는 필라 구조를 가질 수 있으며, 이러한 다양한 구조의 금속 화합물 박막의 미세 패턴을 형성하기 위한 에치백 또는 평탄화 공정으로서 본 발명의 실시예에 따른 화학적 기계적 연마 공정이 수행될 수 있다.
- [0039] 상변화 메모리 소자용 금속 화합물 박막(40L)은, 예를 들면, 칼코게나이드 재료, 예를 들면, 게르마늄(Ge)-안티모니(Sb)-텔루륨(Te) 합금일 수 있다. 상기 텔루륨의 경우, 게르마늄 및 안티모니에 비하여, 산화가 비교적 어렵다. 그 결과, 화학적 기계적 연마 공정시 텔루륨이 다른 게르마늄 및/또는 안티모니에 비해 식각이 잘 일어나지 않기 때문에, 연마 특성의 불균일이 초래될 수 있다. 그러나, 나노 레벨 수준에서 고경도를 가지면서 분산 안정성이 향상된 나노 다이아몬드 입자를 연마제로 사용하면, 이러한 구성 금속 원소의 반응성 차이에 따른 연마 공정의 불균일이 해소될 수 있다.
- [0040] 전술한 Ge-Sb-Te 재료는 예시적이며, GeSe, GeTeAs, GeSnTe, SeSnTe, GaSeTe, GeTeSnAu, SeSb₂, InSe, GeTe, BiSeSb, PdTeGeSn, InSeTiCo, InSbTe, In₃SbTe₂, GeTeSb₂, GeTe₃Sb, GeSbTePd, AgInSbTe 또는 CuSe 와 같은 다른 칼코게나이드 재료 또는 칼코게나이드 글래스 재료의 경우에도 동일한 이점이 달성될 수 있을 것이다. 또한, 본 발명의 실시예들에 따른 금속 화합물 박막은 전술한 칼코게나이드 또는 칼코게나이드 글래스와 같은 금속 화합물 박막에 한정되는 것은 아니며, 2 이상의 서로 다른 종류의 금속 원소들을 포함하는 NiFe 및 CoZr과 같은 자성 박막 및 다른 가변 저항성 박막과 같이 메모리 분야에서 사용되는 PbZr_xTi_{1-x}O₃와 같은 페로브스카이트계 금속 산화물 박막일 수도 있다.
- [0041] 이하에서는 구체적인 실험예를 들어, 본 발명에 관하여 더욱 상세하게 설명할 것이다. 하기의 개시 사항은 단지 설명을 목적으로 하는 것일 뿐 본 발명이 이에 제한되는 것으로 해석되어서는 아니 된다.
- [0042] 실험예 1 : 마멸 분쇄 시간에 따른 나노 다이아몬드 입자 크기 변화
- [0043] 상기 연마 조성물은 전술한 일 실시예에 따라 다음과 같이 제조되었다. 나노 다이아몬드 입자를 제공하기 위한 나노 다이아몬드 분체는 폭약의 폭발법으로 제조된 것이며, 상기 나노 다이아몬드 분체는 약 3 nm 내지 약 5 nm의 비교적 작은 평균 입경을 갖는 일차 입자들이 서로 응집되어 형성된 수 마이크로미터 크기의 거대한 분체일 수 있다. 원료가 되는 나노 다이아몬드 분체는 위 폭발법에 제한되지 않으며, 공지의 화학적 합성을 통하여 얻어질 수도 있다.
- [0044] 상기 나노 다이아몬드 분체로부터 연마제를 제조하기 위해서는 소정 평균 입경을 갖도록 상기 분체를 분쇄하여 입자 크기를 조절하는 과정과 이와 동시에 분쇄되어 나노 스케일화된 나노 다이아몬드 입자들이 응집되지 않도록 분산시키고 안정화시키는 과정이 요구된다.
- [0045] 이를 위해 수성 용매, 예를 들면, 탈이온수에 다이아몬드 분체와 함께 분산제로서 PSS를 첨가하여 지르코니아 구형 비드를 사용해 상기 다이아몬드 분체로부터 얻어진 나노 다이아몬드 입자들의 분산성을 유지하면서 상기 다이아몬드 거대 분체를 마멸 분쇄하였다. 상기 마멸 분쇄는 반 데르 발스(Van der Waals) 힘으로 결합된 다이아몬드 분체를 기계적으로 분쇄하여 입자 크기를 최소화하는데 효과적이다. 상기 마멸 분쇄에 사용된 지르코니아 비드는 2500g을 첨가하였으며, 분쇄 시간은 6시간 이하이며, 각각 1 시간, 2 시간, 3 시간, 4 시간, 5 시간, 6 시간 분쇄하였으며, 제조된 연마 조성물들을 샘플 # 1 내지 #6로 정의하여 비교하였다.
- [0046] 연마 조성물을 얻기 위한 마멸 분쇄 이전의 분쇄용 혼합물은, 탈이온수 400ml에 0.55g의 나노 다이아몬드 입자와 3g의 파우더 형태의 PSS, 그리고 1.0 중량%의 과산화수소를 혼합하여 얻어진다. 이 경우 나노 다이아몬드는 전체 연마 조성물 중 1 중량%이고, PSS는 0.94 중량%이다. 상기 분쇄용 혼합물을 마멸 분쇄하고, 그 결과물에 산화제, 예를 들면, 과산화수소를 첨가하여 연마 조성물을 얻을 수 있다. 상기 과산화 수소는 분쇄용 혼합물 내에 미리 첨가되어 분쇄 과정을 겪을 수도 있다.
- [0047] 도 2는 마멸 분쇄 시간에 따른 나노 다이아몬드 입자 크기 변화를 도시한 그래프이다. 곡선 C는 추세선이다. 도 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 분쇄 시간이 증가할수록 나노 다이아몬드 입자 크기는 감소하는 경향을 보인다. 연마 조성물 샘플 #1 내지 #6에서 얻어진 나노 다이아몬드 입자 크기는 각각 115.7 nm, 68.5 nm, 76.8 nm, 50.2 nm, 45.8 nm, 37 nm이었다. 샘플들의 나노 다이아몬드 입자 크기는 연마 속도와 스크래치를 고려한

10 nm 내지 120 nm 조건을 만족시킨다.

[0048] 실험예 2 : 나노 다이아몬드 입자 크기에 따른 연마 특성 비교

[0049] 샘플 #1 내지 #6에 따른 연마 조성물 및 비교예로서 나노 다이아몬드 입자가 아닌 기존 실리카 슬러리를 사용하여 연마 특성을 비교하였다. 사용된 피연마막은 원자층 증착법에 의해 증착된 $\text{Ge}_1\text{Sb}_6\text{Te}_3$ 조성비를 갖는 칼코게나이드 박막이다. 칼코게나이드 박막은 전술한 원자층 증착법 이외에 화학기상증착법 및 스퍼터링법, 레이저 용 발법에 의해 형성될 수도 있으며, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 피연마막의 샘플 크기는 2cm x 2cm이었다.

[0050] 사용된 화학적 기계적 연마 장치는 도 1에 도시된 장치(100)와 동일한 구성을 가지며, 연마 패드는 폴리텍스 패드(Fujimi Corp.로부터 입수 가능함)이고, 플레튼의 속도는 약 50 RPM, 기관 홀더의 속도는 약 90 RPM으로 고정하고 하향 압력은 약 0.05 kg/cm^2 으로 유지하였다. 연마 조성물 공급 유량은 10 ml/min 으로 하였고, 실리카 슬러리를 사용한 비교예 1의 경우 연마 시간은 20초, 샘플 #1 내지 #6에 따른 연마 조성물을 사용한 실험예의 경우 연마 시간은 40초였다. 샘플 연마 후에는 2 중량% NH_4OH 수용액으로 세정하였다.

[0051] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 연마 조성물을 이용한 GeSbTe 조성의 칼코게나이드막의 피연마층의 제거율(연마 속도; MRR)을 나타내는 그래프이다. 곡선 C는 추세선이다.

[0052] 도 3을 참조하면, 나노 다이아몬드 입자 크기가 작아질수록, 즉 연마 조성물 제조시의 분쇄 시간이 증가할수록 피연마층의 연마 속도는 증가하는 경향을 보인다. 샘플 #1 내지 #6을 이용해 연마한 경우 연마 속도는 각각 0.45 nm/sec , 1.2 nm/sec , 1.35 nm/sec , 1.7 nm/sec , 1.75 nm/sec , 2.54 nm/sec 이었다. 나노 다이아몬드 입자의 크기가 10 nm 내지 40 nm 범위 내에 속하는 샘플 #6의 경우, 2 nm/sec 이상의 연마 속도를 얻을 수 있다.

[0053] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 연마 조성물을 이용한 GeSbTe 조성의 칼코게나이드막의 피연마층의 표면 조도(RMS)를 나타내는 그래프이다. 곡선 C는 추세선이다.

[0054] 도 4를 참조하면, 나노 다이아몬드 입자 크기가 작아질수록, 즉 연마 조성물 제조시의 분쇄 시간이 증가할수록 피연마층의 표면 조도가 감소하는 경향을 보인다. 조성물 샘플 #1 내지 #6을 이용해 연마한 경우 표면 조도는 각각 2.8nm , 2.77nm , 2.52nm , 1.2nm , 1.63nm , 및 1.2nm 이었다.

[0055] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 연마 조성물을 이용한 경우와 기존 실리카 슬러리를 이용한 경우의 GeSbTe 조성의 칼코게나이드막의 피연마층의 연마 속도(MRR)를 나타내는 그래프이다. 막대들 중 R로 지시된 막대는 실리카 입자를 사용한 연마 조성을 이용한 경우의 연마 속도이고, L1 및 L2로 지시된 막대들은 각각 1시간 및 6시간 분쇄 시간을 통하여 얻어진 나노 다이아몬드 입자를 사용한 연마 조성물을 이용한 경우의 연마 속도이다.

[0056] 도 5를 참조하면, 연마 속도는 각각 0.5 nm/sec (R), 0.45 nm/sec (L1), 2.54 nm/sec (L2)이었다. 도 5로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예에 따른 연마 조성물을 이용한 경우에 기존 실리카 슬러리를 이용한 경우와 비슷하거나 보다 높은 연마 속도를 보임을 알 수 있다. 특히 R과 L2의 비교로부터, 연마 속도는 0.5 nm/sec 에서 1.7 nm/sec 으로 본 발명의 경우에 240% 향상됨을 알 수 있다.

[0057] 도 6은 발명의 실시예에 따른 연마 조성물을 이용한 경우와 기존 실리카 슬러리를 이용한 경우의 GeSbTe 조성의 칼코게나이드막의 피연마층의 표면 조도(RMS)를 나타내는 그래프이다. 막대들 중 R로 지시된 바는 실리카 입자를 사용한 연마 조성을 이용한 경우의 표면 조도이고, L1 및 L2로 지시된 바들은 각각 1시간 및 6시간 분쇄 시간을 통하여 얻어진 나노 다이아몬드 입자를 사용한 연마 조성물을 이용한 경우의 표면 조도이다.

[0058] 도 6에 도시된 바와 같이, 표면 조도는 각각 2.17 nm (R), 2.8 nm (L1), 및 1.2 nm (L2)이었다. 막대 L1 과 L2를 비교하면, 마멸 분쇄 시간이 증가할수록 피연마층의 표면 조도가 향상되는 것을 확인할 수 있다. 또한, R 과 L2 비교로부터 기존 실리카 입자를 사용한 경우의 표면 조도가 2.17 nm 인 경우에 비하여 본 발명의 경우 표

면 조도가 1.2 nm로 44 % 감소한 것을 확인할 수 있다.

[0059] 도 6과 함께 도 4의 결과를 참조하면, 마멸 분쇄를 3 시간보다 길게 실시하였을 때 상용 실리카 슬러리보다 표면 조도가 향상되는 특성을 나타냈고, 특히 4 ~ 6 시간 실시하였을 때 즉, 조성물 샘플 #4 내지 #6의 경우가 가장 우수한 표면 조도 특성을 보였다. 이 때의 나노 다이아몬드는 10 nm 내지 약 100 nm의 평균 크기를 일차 입자 또는 이차 입자로 이루어져 있음을 확인하였다.

[0060] 실험예 3 : PSS 함량에 따른 연마 특성 비교

[0061] 연마 조성물을 얻기 위한 마멸 분쇄 이전의 분쇄용 혼합물에 0.1 중량 %의 나노 다이아몬드 입자와 1 중량%의 과산화수소를 혼합하고, PSS는 각각 0.01 중량%, 0.1 중량%, 0.22 중량%, 0.3 중량%, 0.63 중량%, 0.94 중량%, 1.25 중량%, 1.56 중량%, 1.9 중량% 및 2.2 중량%를 첨가하여 6시간 분쇄한 경우를, 차례로 연마 조성물 샘플 #7 내지 #16으로 정의하고 이들을 비교하였다.

[0062] 도 7은 PSS 함량에 따른 나노 다이아몬드 입자 크기 변화를 도시한 그래프이다. 도 7에서 점선 A는 120 nm를 나타내는 선이다.

[0063] 도 7을 참조하면, 상기 PSS의 함량 증가에 따라 나노 다이아몬드 입자 크기가 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보인다. 연마 조성물 샘플 #7 내지 #16에서 얻어진 나노 다이아몬드 입자 크기는 각각 3046 nm(샘플 #7: 미표시), 118.3 nm, 40.8 nm, 36.4 nm, 31.7 nm, 18.6 nm, 25 nm, 16 nm, 37 nm, 227 nm(샘플 #16: 미표시)이었다. 상기 PSS가 0.03 내지 2 중량% 범위 밖에 해당하는 0.01 중량%(샘플 #7) 및 2.2 중량%(샘플 #16)인 경우에는 나노 다이아몬드 입자의 크기가 과증가되어 120 nm 초과하므로, 스크래치가 발생할 수 있어 슬러리용 조성물로는 적합하지 않아 이후 실험에서는 제외시켰다.

[0064] 실험예 4 : PSS 함량에 따른 연마 특성 비교

[0065] 실험예 3의 샘플 #8 내지 #15에 따른 연마 조성물을 사용하여 연마 특성을 비교하였다. 연마 특성 비교에 이용된 피연마막 조건과 연마 조건은 실험예 2와 동일하며, 연마 시간은 20초였다.

[0066] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 연마 조성물을 이용한 GeSbTe 칼코게나이드막의 피연마층의 연마 속도를 나타내는 그래프이다.

[0067] 도 8을 참조하면, PSS 함량 증가에 따라 피연마층의 연마 속도가 증가 이후 감소하는 경향을 보인다. 샘플 #8 내지 #15를 이용해 연마한 경우 연마 속도는 각각 2.2 nm/sec, 2.81 nm/sec, 2.62 nm/sec, 2.51nm/sec, 2.01 nm/sec, 1.91nm/sec, 1.43nm/sec, 1.34nm/sec이었다. 도 5에서 기존 실리카 슬러리를 사용한 경우의 연마 속도가 0.5nm/sec인 것과 비교하면, 본 발명의 경우 연마 속도가 현저히 향상되었다.

[0068] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 연마 조성물을 이용한 GeSbTe 칼코게나이드막의 피연마층의 표면 조도를 나타내는 그래프이다.

[0069] 도 9를 참조하면, PSS 함량 증가에 따라 피연마층의 표면 조도가 감소하는 경향을 보인다. 조성물 샘플 #8 내지 #15를 이용해 연마한 경우 표면 조도는 각각 5.39 nm, 2.72 nm, 2.55 nm, 1.36 nm, 1.2 nm, 1.16 nm, 0.732 nm, 0.648 nm 이었다. 도 6의 결과에서 기존 실리카 슬러리를 사용한 경우의 표면 조도가 2.17 nm인 것을 고려하면, PSS의 함량은 0.3 중량%보다 큰 것이 바람직하며, 특히 샘플# 11 내지 #15의 경우가 표면 조도가 우수하므로, PSS의 함량은 0.63 중량%, 0.94 중량%, 1.25 중량%, 1.56 중량%, 1.9 중량%를 포함하는 0.5 % 내지 2 중량%임이 바람직하다.

[0070] 상기 실시예의 연마 특성과의 비교를 위해, 기존 실리카 슬러리를 사용한 경우(비교예 1)이외에, 연마재로서 나노 다이아몬드 입자를 이용하지만 상기 PSS가 첨가되지 않은 경우(비교예 2)에 대해서도, 다른 연마 공정 변수들은 상기 실시예와 동일한 조건에서 추가적인 연마 공정을 수행하였다. 도 10a 내지 도 10c는 본 발명에 따라 화학적 기계적 연마를 실시한 후의 칼코게나이드 박막의 표면 조도를 측정하기 위한 AFM(Atomic Force

Microscope)의 이미지이다.

[0071] 도 10a는 비교예 1의 경우, 도 10b는 본 발명에 따라 마멸 분쇄를 4 시간 진행하여 연마 조성물을 제조한 연마 조성물 샘플 #4의 경우, 그리고 도 10c는 비교예 2의 경우이다. 도 10a와 도 10b를 비교하면 본 발명의 경우에 표면 조도가 2.17 nm에서 1.2 nm로 44 % 감소한 것을 확인할 수 있다(도 6 관련 부분 참조). 이때의 연마 속도는 0.5 nm/sec에서 1.7 nm/sec 으로 240% 향상되었다(도 5 관련 부분 참조).

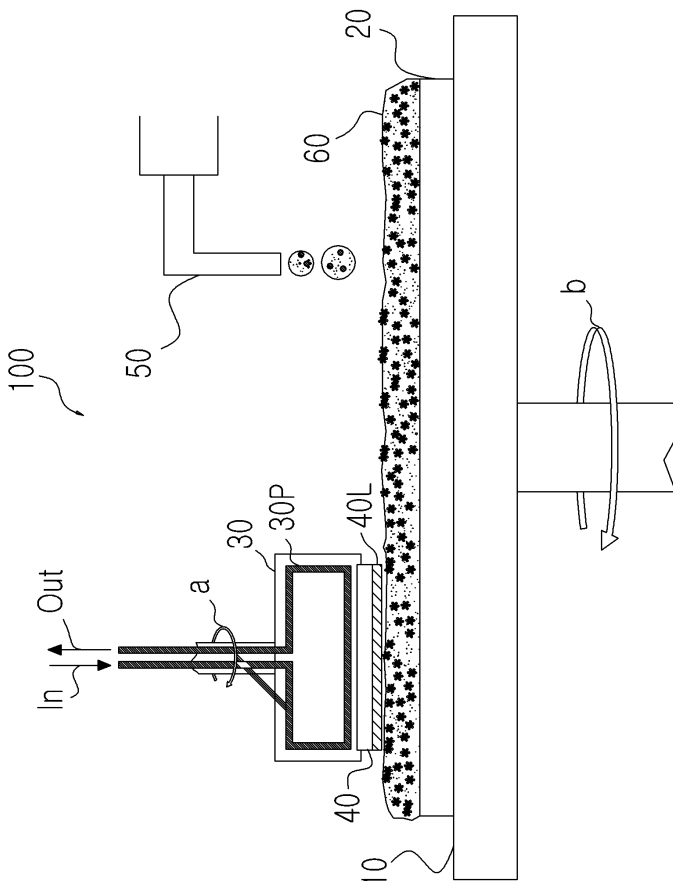
[0072] 도 10b와 도 10c를 비교하면, PSS를 사용하지 않은 경우 수 마이크로미터 크기의 스크래치가 관찰되며, PSS가 나노 다이아몬드 입자의 분산성을 향상시키는데 효과적이며, 수성계 슬러리에 응용시 PSS 사용이 필수적임을 알 수 있다.

[0073] 피연마면의 표면 조도가 감소될수록, 포토리소그래피공정의 초점 심도(Depth of Focus; DOF) 이하가 되어, 고해상도의 포토리소그래피 공정이 가능해진다. 위 실시예의 경우, 표면 조도는 1.2 nm로 최소값을 갖는다. 실시예를 통하여 얻어진 표면 조도는 실질적으로 20 nm의 디자인 룰을 갖는 소자에까지 적용가능한 적합한 성능에 해당한다.

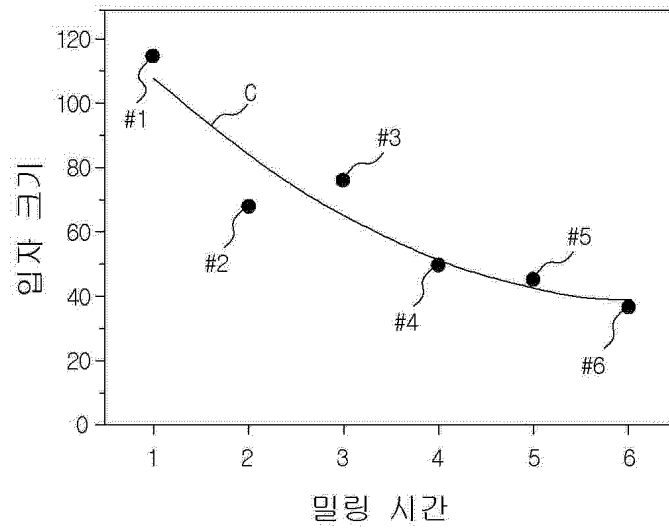
[0074] 본 명세서에 첨부된 도면들을 참조하여 개시된 다양한 연마 조성물에 특징들은 모순되지 않는 한 서로 대체되거나 조합되어 실시될 수 있다. 또한, 이상에서 설명한 본 발명이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

도면

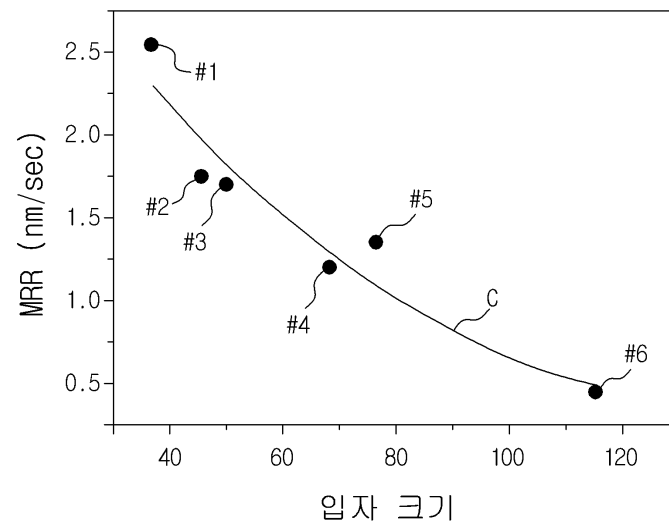
도면1



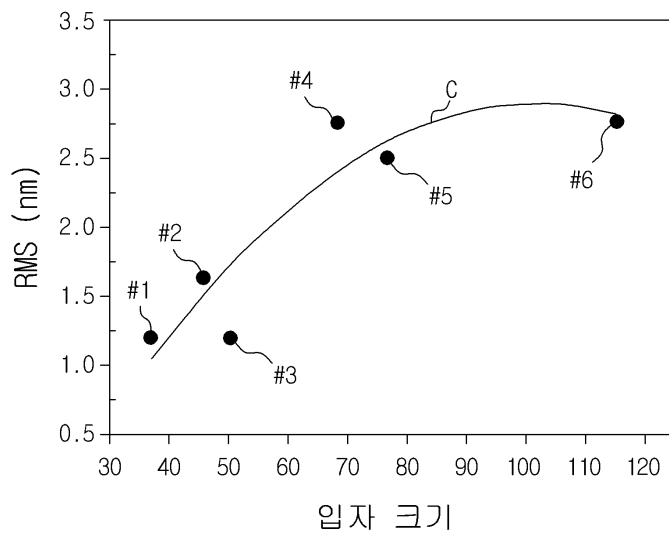
도면2



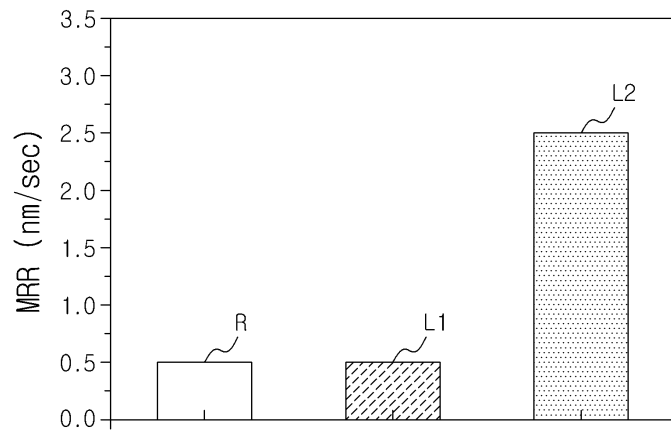
도면3



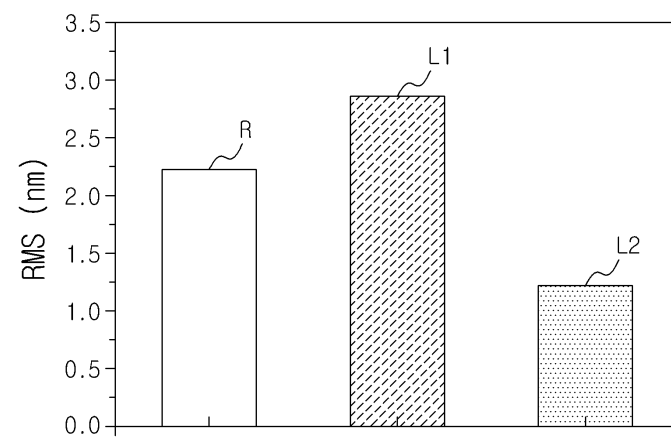
도면4



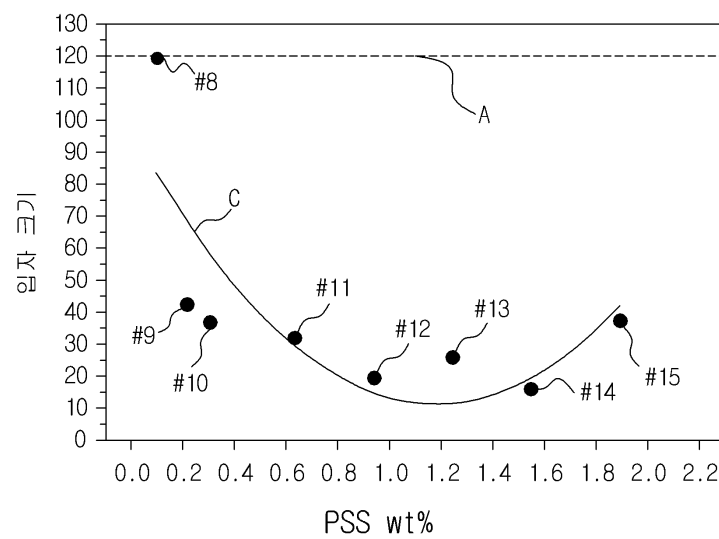
도면5



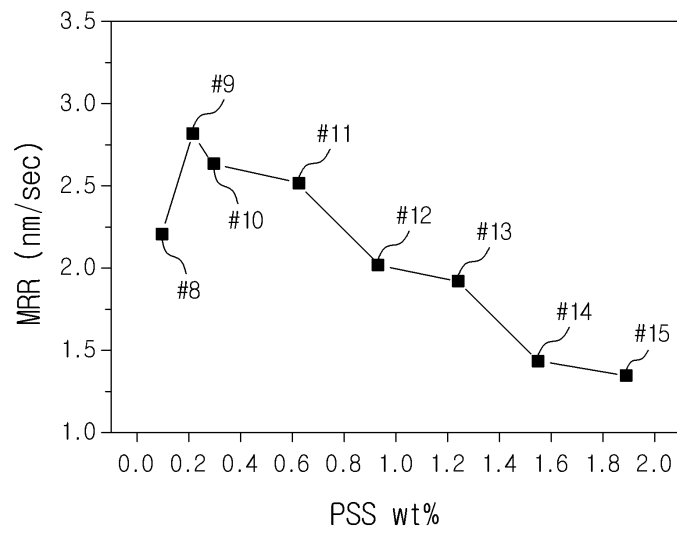
도면6



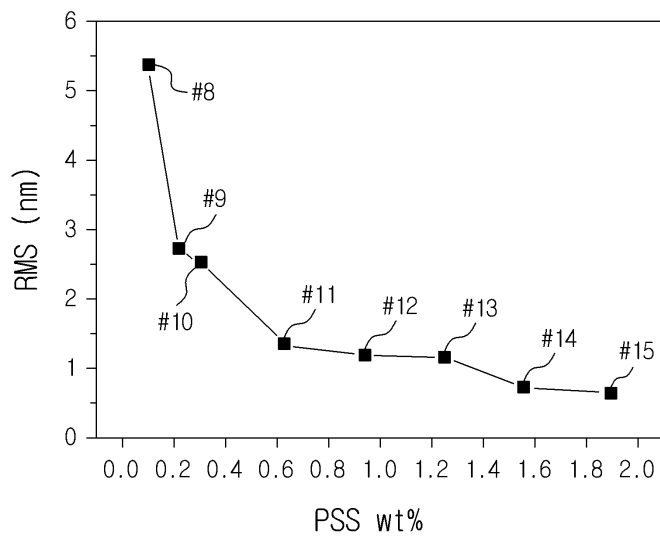
도면7



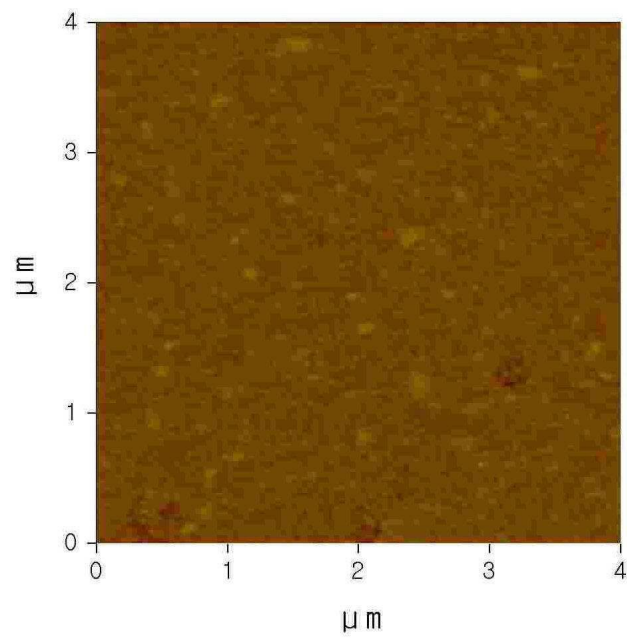
도면8



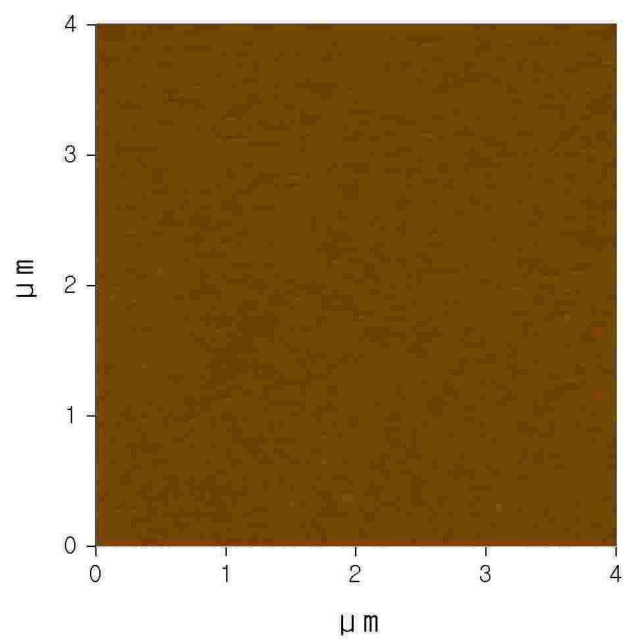
도면9



도면10a



도면10b



도면10c

