



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0059609
(43) 공개일자 2008년06월30일

(51) Int. Cl.

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

(21) 출원번호 10-2008-7010173

(22) 출원일자 2008년04월28일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년04월28일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/036057

국제출원일자 2006년09월15일

(87) 국제공개번호 WO 2007/040956

국제공개일자 2007년04월12일

(30) 우선권주장

11/238,236 2005년09월29일 미국(US)

(71) 출원인

캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션

미국 60504 일리노이주 오토라 노쓰 코몬스 드라이브 870

(72) 발명자

왕, 유천

미국 60504 일리노이주 오토라 노쓰 코몬스 드라이브 870 캐보트마이크로일렉트로닉스 코포레이션 법무부서 내

루, 빈

미국 60504 일리노이주 오토라 노쓰 코몬스 드라이브 870 캐보트마이크로일렉트로닉스 코포레이션 법무부서 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 과산화수소-함유 CMP 슬러리의 가사 시간 증진을 위한조성물 및 방법

(57) 요약

구리 화학-기계적 연마 (CMP)에 적합한 조성물은 액체 담체 중 연마분, 예컨대, 실리카 및/또는 알루미늄 연마제를 포함한다. 상기 조성물은 약 5 백만분율 (ppm) 미만, 바람직하게는 약 2 ppm 미만의 전이 금속 함량을 갖는다. 바람직하게, 상기 조성물은 약 2 ppm 미만의 이트륨, 지르코늄 및/또는 철을 함유한다. 과산화수소와 혼합하면, 상기 CMP 조성물은 슬러리 중 과산화수소 분해를 개선시킴으로써 가사 시간이 개선된, 구리 CMP를 위한 CMP 슬러리를 제공한다.

(72) 발명자

파커, 존

미국 60504 일리노이주 오토라 노쓰 코몬스 드라이브 870 캐보트마이크로일렉트로닉스 코퍼레이션 법무부서 내

마틴, 로저

미국 60504 일리노이주 오토라 노쓰 코몬스 드라이브 870 캐보트마이크로일렉트로닉스 코퍼레이션 법무부서 내

특허청구의 범위

청구항 1

액체 담체 중 연마분을 포함하며, 5 백만분율 (ppm) 미만의 양의 전이 금속을 함유하는, 구리 화학-기계적 연마 (CMP)에 적합한 조성물.

청구항 2

액체 담체 중 실리카 연마제, 알루미나 연마제 또는 이들의 조합을 포함하며, 5 ppm 미만의 양의 전이 금속을 함유하는, 구리 화학-기계적 연마 (CMP)에 적합한 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 조성물 중 전이 금속의 양이 2 ppm 미만인 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서, 주기율표 3족, 4족 및 8족의 전이 금속으로부터 선택되는 임의의 개별 전이 금속 1 ppm 미만을 함유하는 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 전이 금속이 이트륨, 지르코늄 및 철로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 6

제2항에 있어서, 조성물 중 주기율표 3족, 4족 및 8족의 전이 금속의 총량이 2 ppm 미만인 조성물.

청구항 7

제2항에 있어서, 조성물 중, 이트륨, 지르코늄 및 철로 이루어진 군으로부터 선택되는 전이 금속의 총량이 2 ppm 미만인 조성물.

청구항 8

제2항에 있어서, 주기율표 3족 및 4족의 전이 금속 1 ppm 미만을 함유하는 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 지르코늄 1 ppm 미만을 함유하는 조성물.

청구항 10

제8항에 있어서, 지르코늄 0.1 ppm 미만을 함유하는 조성물.

청구항 11

제2항에 있어서, 철 1 ppm 미만을 함유하는 조성물.

청구항 12

제2항에 있어서, 연마제가 실리카 연마제를 포함하는 것인 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 실리카 연마제가 발연 실리카를 포함하는 것인 조성물.

청구항 14

제2항에 있어서, 연마제가 알루미나 연마제를 포함하는 것인 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 알루미늄 연마재가 α -알루미나를 포함하는 것인 조성물.

청구항 16

제2항에 있어서, 과산화수소를 더 포함하는 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서, 과산화수소가 중량 기준으로 0.1% 내지 3% 범위의 농도로 존재하는 조성물.

청구항 18

제16항에 있어서, pH 7 이하인 조성물.

청구항 19

평탄화를 개시하기 전, 슬러리 중 전이 금속의 양을 5 ppm 미만의 값으로 유지하는 것을 포함하는, 반도체 웨이퍼 평탄화 중 화학-기계적 연마 (CMP) 슬러리의 가사 시간(pot life)을 증진시키는 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 전이 금속 함량을 2 ppm 미만으로 유지하는 방법.

청구항 21

제19항에 있어서, 슬러리 중에 존재하는 주기율표 3족, 4족 및 8족으로부터 선택되는 임의의 전이 금속의 양을 1 ppm 미만으로 유지하는 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 전이 금속이 이트륨, 지르코늄 및 철로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 23

제19항에 있어서, 슬러리 중에 존재하는 주기율표 3족, 4족 및 8족으로부터 선택되는 전이 금속의 총량을 2 ppm 미만으로 유지하는 방법.

청구항 24

제19항에 있어서, 주기율표 3족 및 4족으로부터의 임의의 전이 금속의 양을 1 ppm 미만의 양으로 유지하는 방법.

청구항 25

제19항에 있어서, 슬러리 중에 존재하는 지르코늄의 양을 1 ppm 미만의 값으로 유지하는 방법.

청구항 26

제19항에 있어서, 슬러리 중 지르코늄의 양을 0.1 ppm 미만의 양으로 유지하는 방법.

청구항 27

제19항에 있어서, 슬러리 중 철의 양을 1 ppm 미만의 양으로 유지하는 방법.

청구항 28

제18항에 있어서, 슬러리의 pH를 7 이하의 값으로 유지하는 것을 더 포함하는 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 화학-기계적 연마 (CMP)를 위한 조성물 및 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 비교적

낮은 수준의 전이 금속 물질을 함유하는 화학-기계적 연마 조성물, 및 CMP 조성물과 과산화수소를 이용하여 개선된 가사 시간(pot life) 안정성을 가지는 산화적 CMP 슬러리를 제공하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 기재 (예를 들어, 반도체 웨이퍼)의 표면을 평탄화 또는 연마하기 위한 조성물 및 방법은 당업계에 잘 알려져 있다. 연마 조성물 (연마 슬러리로도 알려져 있음)은 전형적으로, 수용액 중 연마재를 함유하고, 슬러리 조성물로 포화된 연마 패드를 표면과 접촉시킴으로써 표면에 도포된다. 또한, 이러한 슬러리에는 통상적으로, 표면과의 화학적 반응을 통해 기재의 표면으로부터 물질을 제거하는 것을 증진시키는 화학적 첨가제가 이용된다. 이러한 화학적-증진 연마를 통상적으로, 화학-기계적 연마 (CMP)로 지칭한다. 종종, 예컨대 과산화수소와 같은 산화제는 연마 중 기재 표면을 산화시키기 위해 CMP 슬러리 중에 사용되며, 이는 물질 제거를 돕는다. 예를 들어, 과산화수소는 종종 구리-함유 반도체 웨이퍼의 CMP에 이용된다.
- <3> 과산화수소와 조합하여 CMP 슬러리(예를 들어, 구리 CMP 적용을 위한 것)에 사용되는 통상적인 연마제는 이산화규소 (실리카) 및 산화알루미늄 (알루미나)-기재 연마재를 포함한다. 적어도 부분적으로 연마 매질의 제조 중에 발생되고/되거나 평탄화 공정 중에 발생하는 전이 금속 오염물에 기인하는, 과산화수소-함유 CMP 슬러리의 상대적인 화학적 불안정성 때문에, 이러한 CMP 슬러리는 제한된 이용가능한 수명을 갖는다 (통상적으로 가사 시간 안정성으로 지칭함). 과산화수소-함유 CMP 슬러리의 제한된 가사 시간 안정성은, 슬러리 중 과산화수소량을 자주 재충전해야하는 요구 때문에, 반도체 웨이퍼 제조 비용에 기여한다.
- <4> 따라서, 과산화수소와 조합되어 사용될 때 개선된 가사 시간 안정성을 가지고, 특히, 구리 CMP에서 사용되는 실리카- 및 알루미나-함유 CMP 슬러리에 대한 지속적인 요구가 존재한다. 또한, 과산화수소-함유 CMP 슬러리의 가사 시간을 증진시키는 방법에 대한 지속적인 요구도 존재한다. 본 발명은 이러한 개선된 CMP 조성물 및 방법을 제공한다. 본 발명의 이러한 장점 및 다른 장점들은 본 명세서에 제공되는 발명의 설명으로부터 명백할 것이다.
- <5> <발명의 개요>
- <6> 본 발명은 과산화수소 존재 하의 구리 CMP에 적합한 조성물을 제공한다. 조성물은 연마분, 예컨대, 실리카 및/또는 알루미나 연마재, 및 연마재를 위한 액체 담체를 포함한다. 조성물은 웨이퍼 평탄화에 사용되기 전, 5 ppm 미만, 바람직하게는 2 ppm 미만의 전이 금속 함량을 갖는다. 더욱 바람직하게, CMP 슬러리는, 적어도 초기에는, 실질적으로 전이 금속 오염물을 포함하지 않는다. 평탄화 도중 약간의 전이 금속에 의한 오염은 피할 수 없지만 (즉, 전이 금속이 웨이퍼 표면으로부터 연마되어 나오기 때문에), 웨이퍼 평탄화를 개시하기 전 슬러리 중 비교적 낮은 전이 금속 함량을 제공하는 것이, 놀랍게도 과산화수소 함유 CMP 슬러리의 가사 시간을 상당한 배율로 증진, 즉, 이용가능한 가사 시간을 100%까지 증가시킨다.
- <7> 또한, 본 발명은 과산화수소를 함유하는 구리 CMP 슬러리의 가사 시간을 증진시키기 위한 방법을 제공한다. 이 방법은 평탄화 개시 전, 슬러리 중 전이 금속 함량을 5 ppm 미만, 바람직하게는 2 ppm 미만의 값으로 유지하는 것을 포함한다. 한 실시태양에서, 이 방법은 평탄화 도중 슬러리의 pH를 7 이하 (즉, 중성 또는 산성 pH)의 값으로 유지하는 것을 더 포함한다. 본 발명의 방법은 종래의 CMP 슬러리보다 오랜 기간의 시간에 걸쳐 안정적이고 재현가능한 구리 제거 속도를 제공한다.

발명의 상세한 설명

- <8> 본 발명은 CMP 적용, 예컨대, 구리 CMP에서 과산화수소와의 조합되기에 유용한 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 CMP 조성물은 과산화수소와 조합되면, 과산화수소의 분해를 개선함으로써, 종래의 CMP 슬러리에 비해 현저하게 개선된 가사 시간을 제공한다. 본 발명의 CMP 조성물은 액체 담체 중 연마분을 포함한다. 조성물은 반도체 웨이퍼의 CMP에 사용되기 전, 5 ppm 미만, 바람직하게는 2 ppm 미만의 전이 금속 함량을 갖는다. 바람직하게, 연마분은 실리카 연마재, 알루미나 연마재, 또는 이들의 조합이다. 가장 바람직하게, 본 발명의 CMP 슬러리는 웨이퍼 평탄화 공정에 사용되기 전, 실질적으로 전이 금속 오염물을 포함하지 않는다. 본 발명의 CMP 슬러리 중 존재할 수 있는 전이 금속 (예를 들어, 1993년 국제 순수 및 응용화학 연합회(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)에 의해 정의된 주기율표의 3족 내지 12족의 금속)은 임의의 화학적 형태 (예를 들어, 가용성 금속 이온, 불용성 금속 산화물, 가용성 또는 불용성 금속염, 금속 착물 등)일 수 있으나, CMP 슬러리의 전이 금속 함량은 슬러리 중 존재할 수 있는 전이 금속 물질의 실제 형태에 상관없이, 전이 금속 원소 중량을 기준으로, 즉, 원소 전이 금속을 기준으로 백만분율로 명시된다.

- <9> 본 명세서에서, 주기율표의 족에 대한 모든 언급은, 상술되고 본 명세서에 참조로서 혼입되는 1993년 IUPAC 주기율표를 인용하며, 여기서 전이 금속 족은 3족 내지 12족 (3족은 스칸듐 족이고, 12족은 아연족임)으로 번호매김된다.
- <10> 연마제는 과산화수소를 포함하는 CMP 적용에 적합한 임의의 연마분일 수 있다. 바람직하게, 연마제는 실리카-또는 알루미늄-기재 연마제이며, 이들 중 많은 종류가 당업계에 잘 알려져 있다. 예를 들어, 연마제는 α -알루미나, 발연 알루미늄, 발연 실리카 등일 수 있다. 한 실시태양에서 연마제는 바람직하게, 평균 입자 크기 100 nm 이상 (예를 들어, 200 nm 이상 또는 250 nm 이상)의 α -알루미나를 포함한다. 전형적으로, α -알루미나는 보다 연성의 연마제 (예를 들어, 발연 알루미늄)와 조합하여 사용된다. 연마제는 임의의 적절한 입자 크기를 가질 수 있다. 어떤 실시태양에서, 평균 입자 크기 100 nm 이상 (예를 들어, 200 nm 이상 또는 250 nm 이상)의 α -알루미나를 사용하는 것이 바람직하다. 다른 비-전이 금속-기재 연마제도 실리카 및 알루미늄 연마제, 예컨대, 질화규소, 탄화규소 등과 조합하여 사용될 수 있다. 평균 입자 크기는 예를 들어, 하리바(Hariba) LA-910 장치를 이용하여 광 산란에 의해 측정된 대로 보고된다.
- <11> CMP 조성물에는 임의의 적절한 양의 연마제가 존재할 수 있다. 전형적으로, 0.01 중량% 이상 (예를 들어, 0.03 중량% 이상 또는 0.05 중량% 이상)의 연마제가 연마 조성물에 존재할 것이다. 더욱 전형적으로, 0.01 중량% 이상의 연마제가 연마 조성물에 존재할 것이다. 연마 조성물 중 연마제의 양은 전형적으로 50 중량%를 초과하지 않고, 더욱 전형적으로 20 중량%를 초과하지 않을 것이다. 바람직하게, 연마 조성물 중 연마제의 양은 0.5 중량% 내지 10 중량%이다. 어떤 실시태양에서, 연마 조성물 중 연마제의 양은 0.1 중량% 내지 5 중량%이다.
- <12> 바람직한 한 실시태양에서, 슬러리는 액체 담체로서 탈염수 중 0.4 내지 0.7 중량%의 α -알루미나를 포함한다. 이러한 바람직한 실시태양의 CMP 조성물은 평탄화 개시전, 주기율표의 3족, 4족 및 8족의 전이 금속 (예를 들어, 이트륨, 지르코늄 및 철)의 총 함량이 2 ppm 미만 (즉, 원소 전이 금속을 기준으로)이다. 바람직하게는, 총 전이 금속 함량이 5 ppm 미만일 경우, 상기 개별 전이 금속 각각은 조성물 중에 1 ppm 미만의 양으로 존재한다.
- <13> 특히 바람직한 실시태양에서, 조성물은 1 ppm 미만의 4족 전이 금속 (예를 들어, 티타늄 및 지르코늄)을 포함한다. CMP 슬러리는 실질적으로 4족 전이 금속을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 어떤 바람직한 실시태양에서, CMP 조성물은 1 ppm 미만의 지르코늄, 더욱 바람직하게는 0.1 ppm 미만의 지르코늄을 포함한다. 가장 바람직하게는, CMP 조성물은 지르코늄 오염물을 실질적으로 포함하지 않는다. 다른 바람직한 실시태양에서, CMP 조성물은 1 ppm 미만의 이트륨, 더욱 바람직하게는 0.1 ppm 미만의 이트륨을 포함한다. 가장 바람직하게, CMP 조성물은 이트륨 오염물을 실질적으로 포함하지 않는다.
- <14> 또다른 바람직한 실시태양에서, CMP 조성물은 1 ppm 미만의 8족 전이 금속 (예를 들어, 철)을 포함한다. 철 오염물은 특히 슬러리가 산성일 경우 및 슬러리를 과산화수소와 혼합한 후에, 제조 또는 보관시 CMP 조성물이 특정 철-함유 장비에 노출됨으로써 발생할 수 있다. 바람직하게, 슬러리의 철 함량은 1 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 0.2 ppm 미만이다. 가장 바람직하게, CMP 슬러리는 철 오염물을 실질적으로 포함하지 않는다.
- <15> 바람직하게, 본 발명의 CMP 조성물은 중성 또는 산성 pH, 예를 들어, 7 이하, 더욱 바람직하게는 5 내지 7 범위의 pH를 갖는다. 과산화수소-함유 슬러리의 pH를 중성 내지 산성 범위에 유지함으로써, 염기성 pH를 가지는 슬러리에 비해 시간에 따른 과산화수소 분해도가 감소된다.
- <16> 액체 담체는 연마 또는 평탄화할 적절한 기재의 표면의 연마제 및 임의적인 첨가제의 도포를 용이하게 하기 위하여 사용한다. 전형적으로 액체 담체는 수성 담체이고, 물 단독일 수 있거나, 물 및 적절한 수산화성 용매를 포함할 수 있거나, 유제일 수 있다. 적절한 수산화성 용매는 알콜, 예컨대, 메탄올, 에탄올 등을 포함한다. 바람직하게, 수성 담체는 물, 더욱 바람직하게는 탈염수로 이루어진다.
- <17> 본 발명의 CMP 조성물은 1종 이상의 연마 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 연마 첨가제의 비제한적인 예는 계면활성제, 점도 조절제, 완충제, 산, 염기, 산화제, 염, 킬레이트제 등을 포함한다.
- <18> CMP 조성물은 임의의 적절한 양의 연마 첨가제를 포함할 수 있다. 어떤 실시태양에서, CMP 조성물은 0.0001 중량% 이상, 예를 들어, 0.001 중량% 내지 5 중량%의 이러한 연마 첨가제를 포함한다.
- <19> 본 발명의 CMP 조성물에 사용하기 적절한 산화제의 예는 비제한적으로, 퍼옥시-타입(peroxy-type) 산화제, 퍼-타입(per-type) 산화제, 유기 산화제 등을 포함한다. CMP 계는 임의의 적절한 양의 산화제를 함유할 수 있다. CMP 계는 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%의 산화제를 포함한다.

- <20> 존재할 경우, 퍼-타입 산화제는 임의의 적절한 퍼-타입 산화제일 수 있다. 적절한 퍼-타입 산화제는 무기 및 유기 퍼-화합물(per-compound)을 포함한다. 퍼-화합물 (Hawley's Condensed Chemical Dictionary에 정의된 바에 따름)은 하나 이상의 퍼옥시 기 ($--O--O--$)를 포함하는 화합물 또는 최고 산화 상태에 있는 원소를 포함하는 화합물이다. 하나 이상의 퍼옥시 기를 포함하는 화합물의 예는 과산화수소 및 그의 부가물, 예컨대, 우레아 과산화수소 및 과탄산염, 유기 과산화물, 예컨대, 벤조일 퍼옥시드, 퍼아세트산 및 디-tert-부틸 퍼옥시드, 모노퍼술페이트 (SO_5^{2-}), 디퍼술페이트 ($S_2O_8^{2-}$) 및 과산화나트륨을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 최고 산화 상태에 있는 원소를 포함하는 화합물의 예는 과요오드산, 과요오드산 염, 과브롬산, 과브롬산 염, 과염소산, 과염소산 염, 과붕소산, 과붕소산 염 및 과망간산 염을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 퍼-타입 산화제는 바람직하게는 과산화수소, 과황산 염 (예를 들어, 과황산암모늄), 과요오드산 염 및 과망간산 염으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게, 퍼-타입 산화제는 과황산암모늄 또는 과산화수소이다.
- <21> 퍼옥시-타입 산화제는 하나 이상의 퍼옥시 기를 포함하는 화합물이고, 유기 과산화물, 무기 과산화물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 하나 이상의 퍼옥시 기를 포함하는 화합물의 예는 과산화수소 및 그의 부가물, 예컨대, 우레아 과산화수소 및 과탄산염, 유기 과산화물, 예컨대, 벤조일 퍼옥시드, 퍼아세트산 및 디-tert-부틸 퍼옥시드, 모노퍼술페이트 (SO_5^{2-}), 디퍼술페이트 ($S_2O_8^{2-}$) 및 과산화나트륨을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 바람직하게, 퍼옥시-타입 산화제는 과산화수소이다.
- <22> 적절한 유기 산화제의 예는 불포화 탄화수소 고리, 불포화 헤테로시클릭 고리 또는 이들의 조합을 가지고, 바람직하게는 고리 상에 적어도 O-, N- 및/또는 S-함유 치환기를 가지는 유기 고리-포함 화합물을 포함한다. 적절한 유기 산화제의 비제한적 예는 하나 이상의 키는 잔기를 가지는 화합물 (예를 들어, 안트라퀴논, 나프토퀴논, 벤조퀴논 등), 니코틴아미드 화합물, 파라페닐렌디아민 화합물, 페나진 화합물, 티오닌 화합물, 페녹사진 화합물, 페녹사티인 화합물, 인디고 화합물, 인도페놀 화합물, 비올로겐 화합물 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다.
- <23> 바람직하게, 본 발명의 CMP 조성물은 과산화수소를 포함하거나 과산화수소와 조합되어 사용된다. 과산화수소는 0.1 내지 3 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량%의 범위의 양으로 사용된다. 특히 바람직한 실시태양에서, CMP 조성물은 CMP 공정에서 구리 제거를 위해 슬러리를 사용하기 직전까지 과산화수소를 포함하지 않도록 유지된다. 과산화물-불포함 CMP 조성물은 과산화수소와 혼합되어 과산화물-함유 슬러리를 형성하고, 이는 그 후 CMP 장치에서 구리-함유 반도체 웨이퍼로 공급된다. CMP 장치는 전형적으로 웨이퍼를 마운팅하는 회전목마(carrousel)-유사 회전 반(platen), 및 웨이퍼의 구리-함유 표면에 접촉하는 회전 연마 패드를 포함한다. 과산화수소-함유 CMP 조성물은 연마 패드와 접촉하는 웨이퍼 표면에 공급되어, 웨이퍼 표면으로부터 구리 및 다른 물질의 제거를 용이하게 한다.
- <24> 반도체 웨이퍼 평탄화에 사용되는 과산화수소-함유 슬러리의 가사 시간을 증진시키기 위한 방법. 이 방법은 반도체 웨이퍼의 화학-기계적 연마 개시 전, 슬러리 중 전이 금속 함량을 5 ppm 미만의 값으로 유지하는 것을 포함한다. 바람직하게, 슬러리의 전이 금속 함량은 웨이퍼 평탄화 개시 전 2 ppm 미만으로 유지된다. 임의로는, 추가의 과산화수소를 슬러리 보관 탱크에 첨가하여, 보관 중 분해되는 과산화수소를 부분적으로 보상할 수 있다.
- <25> 바람직한 방법 실시태양에서, 주기율표 3족, 4족 및 6 내지 12족으로부터의 임의의 개별 전이 금속 (예를 들어, 지르코늄, 아연, 티탄, 니켈, 망간, 철, 구리, 크롬, 코발트 및 이트륨)의 함량은, 웨이퍼 평탄화 개시 전 총 전이 금속 함량을 5 ppm 미만으로 유지하는 경우, CMP 개시 전 1 ppm 미만으로 유지한다. 더욱 바람직하게, 슬러리 중 3족, 4족 및 6 내지 12족 전이 금속의 총 함량은 웨이퍼 평탄화의 개시전 2 ppm 미만의 양으로 유지한다. 3족 (예를 들어, 이트륨) 및/또는 4족 (예를 들어, 지르코늄) 전이 금속의 함량을 평탄화 개시전 0.1 ppm 미만의 양으로 유지하는 것이 바람직하다.
- <26> 이러한 전이 금속 수준은 슬러리 및 슬러리 성분의 제조시 또는 슬러리의 보관시 (즉, 평탄화 개시 전) 전이 금속 물질과 슬러리의 접촉을 최소화함으로써, 슬러리 중에서 유지될 수 있다. 예를 들어, CMP 조성물 중 실리카 및/또는 알루미늄 연마재를 바람직하게는 비-전이 금속 분쇄 매질을 이용하여 (예를 들어, 지르코니아 분쇄 매질보다는 알루미늄 분쇄 매질을 이용하여) 제조한다. 또한, 슬러리를 강철 용기 등보다는 플라스틱 용기 또는 플라스틱으로 내장된(lined) 용기에 보관할 수 있다.
- <27> 철 오염물은 예를 들어, 슬러리가 철-함유 장치, 깔때기형 보관 용기(storage hopper) 등에 노출됨으로써 CMP

조성물의 제조 후에도 발생할 수 있다. 어떤 바람직한 방법 실시태양에서, 웨이퍼 평탄화를 개시하기 전 슬러리의 철 함량은 1 ppm 미만, 바람직하게는 0.2 ppm 미만의 양으로 유지된다.

<28> 바람직하게, 평탄화 전 과산화수소-함유 슬러리의 pH는 중성 또는 산성 값, 예를 들어, 5 내지 7의 범위로 유지된다. 평탄화 공정 동안 비교적 중성 pH를 유지함으로써 공정에 사용되는 CMP 장치로부터의 철 오염물의 최소화를 도울 수 있다.

<29> 하기 실시예는 본 발명의 추가로 예시하지만, 어떠한 방식으로든 그의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

실시예

<30> 실시예 1

<31> 본 실시예는 과산화수소-함유 CMP 슬러리의 전이 금속 함량의, 가사 시간에 대한 효과를 예증한다.

<32> 탈염수 중 α -알루미나를 α -알루미나-기재 분쇄 매질로 밀링하여 본 발명의 연마 조성물 (A-1)을 제조하였다. 생성된 CMP 조성물 A-1은 0.5 중량%의 α -알루미나 함량을 가졌다. 탈염수 중 α -알루미나를 이산화지르코늄 분쇄 매질을 이용하여 분쇄하여 종래의 CMP 조성물 (C-1)을 제조하였다. 조성물 C-1은 0.5 중량%의 α -알루미나 함량을 가졌다. 각 슬러리 (A-1 및 C-1)의 전이 금속 함량 및 선택된 비-전이 금속 원소의 수준을 유도 결합 플라즈마 분광법 (ICP)으로 측정하고, 표 1에 나타냈다. 두 슬러리는 6 내지 9의 pH 값을 가졌다.

<33> 각 슬러리 (A-1 및 C-1)를 1 중량%의 과산화수소와 각각 혼합하고, 표준 구리 CMP 연마 조건 (1.5 psi 하향력 (down force), 반(platen) 회전 속도 53 rpm, 연마 패드 회전 속도 67 rpm, 슬러리 유속 300 mL/분, 표준 폴리우레탄 연마 패드를 이용한 리플렉션(REFLEXION)® 모델 CMP 장치 (Applied Materials, Inc, Santa Clara, CA) 상에서) 하에서 72시간의 기간에 걸쳐, 각 슬러리를 이용하여 얻어지는 구리 제거 속도를 모니터링하여 슬러리의 가사 시간을 측정하였다. 증가하는 구리 제거 속도는 슬러리 분해 (예를 들어, 과산화수소 분해)를 의미한다. 표적 제거 속도는 3500 Å/분 미만 (예를 들어, 약 3000 Å/분)이다. 더 높은 제거 속도는 연마된 웨이퍼에 허용불가능한 평탄화 결함, 예컨대, 디싱(dishing) 및 부식을 야기한다. 조성물 A-1 (본 발명의 조성물)은 72시간 평가 기간 전체에 걸쳐 3300 Å/분 미만의 구리 제거 속도를 유지한 반면, 종래의 슬러리 C-1은 72시간에 걸쳐 5000 Å/분까지 증가하는 제거 속도를 나타냈다. 이러한 결과는 본 발명의 CMP 조성물이 과산화수소 함유 CMP 슬러리의 가사 시간을 증진시키는데 효과적임을 예증한다.

표 1

CMP 조성물에 대한 원소 분석

원소	조성물 C-1 원소 농도(ppm)	조성물 A-1 원소 농도(ppm)
Ca	0.18	0.32
Co	<0.025	<0.025
Cr	0.034	0.033
Cu	<0.025	<0.025
Fe	0.57	0.67
K	67	68
Mg	10	12
Mn	0.076	0.084
Na	3.3	0.44
Ni	<0.025	<0.025
Ti	0.14	0.18
Zn	0.21	0.25
Zr	90	0.068

<34>