



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년03월26일
 (11) 등록번호 10-1247890
 (24) 등록일자 2013년03월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 3/14 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7008786
 (22) 출원일자(국제) 2009년09월03일
 심사청구일자 2011년04월18일
 (85) 번역문제출일자 2011년04월18일
 (65) 공개번호 10-2011-0069107
 (43) 공개일자 2011년06월22일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2009/004973
 (87) 국제공개번호 WO 2010/033156
 국제공개일자 2010년03월25일
 (30) 우선권주장
 61/098,600 2008년09월19일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US06582761 B1*
 US20080020680 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 이정희

(54) 발명의 명칭 저-K 유전체를 위한 장벽 슬러리

(57) 요 약

본 발명은 기판을 연마하기 위한 화학-기계적 연마용 조성물을 제공한다. 상기 연마용 조성물은 실리카; 아민-치환된 실란, 테트라알킬암모늄 염, 테트라알킬포스포늄 염, 및 이미다졸륨 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물; 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 카복실산; 금속을 산화시키는 산화제; 및 물을 포함한다. 본 발명은 또한 상기 연마용 조성물에 의해 기판을 화학-기계적으로 연마하는 방법을 제공한다.

(72) 발명자

디사드 제프리

미국 일리노이주 60504 오로라 노쓰 커먼스 드라이
브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션
리갈 디파트먼트 내

싱 판카즈

미국 일리노이주 60504 오로라 노쓰 커먼스 드라이
브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션
리갈 디파트먼트 내

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 습식 공정 실리카 입자,

(b) 아민-치환된 실란, 테트라알킬암모늄 염, 테트라알킬포스포늄 염, 피리디늄 염 및 이미다졸륨 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온성 화합물,

(c) 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 카복실산,

(d) 금속을 산화시키는 산화제, 및

(e) 물

을 포함하는 화학-기계적 연마용 조성물로서,

상기 연마용 조성물이 1 내지 6의 pH를 갖고,

상기 양이온성 화합물은 상기 실리카 입자와 상호작용하여, 상기 연마용 조성물의 pH에서 상기 실리카 입자가 양의 제타 포텐셜(zeta potential)을 갖는, 연마용 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 연마용 조성물이 0.1 내지 5 중량%의 실리카 입자를 포함하는, 연마용 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 실리카 입자가 20 내지 100 nm의 평균 입자 크기를 갖는, 연마용 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 연마용 조성물이 50 내지 500 ppm의 아민-치환된 실란을 포함하는, 연마용 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 아민-치환된 실란이, 아미노프로필 트라이알콕시실란, 비스(2-하이드록시에틸)-3-아미노프로필 트라이알콕시실란, 다이에틸아미노메틸트라이알콕시실란, (N,N-다이에틸-3-아미노프로필) 트라이알콕시실란, 3-(N-스티릴메틸)-2-아미노에틸아미노프로필 트라이알콕시실란, (2-N-벤질아미노에틸)-3-아미노프로필 트라이알콕시실란, 트라이알콕시실일 프로필-N,N,N-트라이메틸 암모늄 클로라이드, N-(트라이알콕시실일에틸)벤질-N,N,N-트라이메틸 암모늄 클로라이드, 비스(메틸다이알콕시실일프로필)-N-메틸 아민, 비스(트라이알콕시실일프로필) 우레아, 비스(3-(트라이알콕시실일)프로필)-에틸렌다이아민, 및 비스(3-(트라이알콕시실일)프로필)아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 연마용 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 연마용 조성물이 50 내지 1500 ppm의 테트라알킬암모늄 염을 포함하는, 연마용 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 연마용 조성물이 10 내지 1500 ppm의 테트라알킬포스포늄 염을 포함하는, 연마용 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 연마용 조성물이 10 내지 1000 ppm의 피리디늄 염을 포함하는, 연마용 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 연마용 조성물이 10 내지 1000 ppm의 이미다졸륨 염을 포함하는, 연마용 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 카복실산이 환형 탄소-함유 치환체를 포함하는, 연마용 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 카복실산이 2-하이드록시벤조산, 3-하이드록시벤조산, 4-하이드록시벤조산, 2,3-다이하이드록시벤조산, 2,4-다이하이드록시벤조산, 2,5-다이하이드록시벤조산, 2,6-다이하이드록시벤조산 및 3,5-다이하이드록시벤조산으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 연마용 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 카복실산이 2-하이드록시벤조산 또는 2,6-다이하이드록시벤조산인, 연마용 조성물.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 카복실산이 벤조산, 1,2-벤젠탐아이카복실산, 1,2,4-벤젠틔라이카복실산, 페닐말론산, 사이클로헥산카복실산, 트랜스-사이클로헥산-1,2-다이카복실산 및 페닐말론산으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 연마용 조성물.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 연마용 조성물이 10 내지 2000 ppm의 카복실산을 포함하는, 연마용 조성물.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 산화제가 과산화수소인, 연마용 조성물.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 연마용 조성물이 부식 억제제를 추가로 포함하는, 연마용 조성물.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 부식 억제제가 트라이아졸 또는 테트라졸 기를 포함하는, 연마용 조성물.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 연마용 조성물이 10 내지 1000 ppm의 부식 억제제를 포함하는, 연마용 조성물.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

상기 연마용 조성물이 3 내지 5의 pH를 갖는, 연마용 조성물.

청구항 20

(i) 제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 따른 화학-기계적 연마용 조성물과 기판을 접촉시키는 단계;

(ii) 상기 기판에 대해 상대적으로 상기 화학-기계적 연마용 조성물을 움직이게 하는 단계; 및

(iii) 상기 기판의 적어도 일부를 연삭하여 상기 기판을 연마하는 단계

를 포함하는, 기판의 화학-기계적 연마 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 기판이 이산화규소를 포함하고, 상기 이산화규소의 일부를 상기 기판으로부터 제거하여 상기 기판을 연마하는, 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 이산화규소가 탄소-도핑된 이산화규소인, 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 기판이 탄탈륨을 추가로 포함하고, 상기 탄탈륨의 일부를 상기 기판으로부터 제거하여 상기 기판을 연마하는, 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 기판이 구리를 추가로 포함하고, 상기 구리의 일부를 상기 기판으로부터 제거하여 상기 기판을 연마하는, 방법.

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

명세서

기술분야

[0001]

기판의 표면 평탄화 또는 연마, 특히 화학-기계적 연마(CMP)용 조성물 및 방법은 당해 분야에 잘 알려져 있다. CMP 공정에서 사용되는 연마용 조성물(연마용 슬러리로도 알려져 있음)은 전형적으로 수용액 중에 연마용 물질을 함유하고, 표면을 연마용 조성물에 의해 포화된 연마용 패드와 접촉시켜 표면에 적용된다. 전형적인 연마용 물질은 산화 알루미늄, 산화 세륨, 이산화규소 및 산화 지르콘을 포함한다. 연마용 조성물은 전형적으로 연마용 패드(예컨대, 연마용 천 또는 디스크)와 함께 사용된다. 연마용 패드는 연마용 조성물 중의 연마용 물질에 추가하여 또는 그 대신에 연마용 물질을 함유할 수 있다.

배경기술

[0002]

이산화규소-계 금속간 유전체 층은 종종 기판 위에 형성된 금속-함유 회로 선을 단리시키는 데 사용된다. 이러한 이산화규소-계 금속간 유전체 층을 위한 연마용 조성물은 특히 반도체 산업에서 잘 개발되어왔고, 이산화규소-계 유전체의 연마 및 연삭의 화학 및 기계적 성질은 꽤 잘 이해되고 있다. 그러나, 이산화규소-계 유전체 물질이 갖는 하나의 문제는 이의 유전 상수가 잔류 수분 함량과 같은 인자에 따라 비교적 높은, 약 3.9 이상이라는 점이다. 그 결과, 전도성 층들 간의 커페시턴스가 또한 비교적 높아, 회로가 작동할 수 있는 속도(진동수)를 제한한다. 회로가 작동할 수 있는 진동수를 증가시키기 위해 개발된 전략은 (1) 비교적 낮은 비저항 값(예컨대, 구리)을 갖는 금속을 사용하여 회로 선을 형성하는 것과 (2) 이산화규소보다 낮은 유전 상수를 갖는 절연 물질을 사용하여 전기적 단리를 제공하는 것을 포함한다.

[0003]

유전체 기판 위에 평면형 구리 회로 트레이스(trace)를 제조하는 하나의 방법을 다마신(damascene) 공정이라고 한다. 이 공정에 따르면, 이산화규소 유전체 표면은 통상의 건식 에칭 공정에 의해 패턴화되어, 그 표면에 구리를 침착시키기 전에, 수직 및 수평 교차점에 훌(즉, 비아(via)) 및 트렌치(trench)를 형성한다. 구리는 반도체 기판이 제조 공정 동안뿐만 아니라 인가된 전기장 하에서 소자가 실제로 작동하는 동안 경험하는 열 사이클링 동안 고속 확산기의 특성을 가지며, 하부 유전체 층 및 상부 층간 유전체(ILD) 층을 통해 빠르게 이동하여 소자에 "유해"하게 된다. 기판 유전체 물질을 통한 구리 확산은 인접한 금속 선들 사이에서 전류 누설을 초래하여, 소자 특성을 저하시키고 잠재적으로는 비-기능성 소자를 유발한다. 따라서, 전형적으로는 구리를 침착시키기 이전에 상기 기판에 확산 장벽 층을 적용한다. 탄탈륨 및 탄탈륨 나이트라이드는 장벽 층 물질로서 업계에서 광범위하게 받아들여지고 있고 전형적으로는 물리적 증착(PVD)에 의해 기판에 적용된다. 확산 장벽 층은 구리 씨드(seed) 층이 제공된 다음 구리 도금 욕조로부터 구리 층으로 오버-코팅된다. 화학-기계적 연마는, 유전체 표면의 용기된 부분을 노출시키는 평면형 표면이 얻어질 때까지, 상기 구리 오버-층의 두께를 줄일 뿐만 아니라 상기 훌 및 트렌치 외측에 위치한 확산 장벽 층을 제거하는 데 사용된다. 상기 비아 및 트렌치는 상기 회로 교차점을 형성하는 전기 전도성 구리로 충전된 채로 존재한다.

[0004]

전형적으로, 둘 이상의 연마 단계가 상기 제조 공정에 사용되며, 여기서 제 1 연마 단계는 과량의 구리 대부분을 제거하고 후속 연마 단계는 장벽 물질을 제거하여 상기 하부 유전체 층을 노출시킨다. 이산화규소보다 낮은 유전 상수를 갖는 절연 물질(종종 "저-k 유전체 물질"이라고 함)의 사용을 늘리는 것은 새로운 연마용 조성물 및 방법의 개발에 새로운 도전이 된다. 다공성 금속 욕사이드, 다공성 또는 비-다공성 탄소 도핑된 이산화규소, 및 불소-도핑된 이산화규소를 포함하는 저-k 유전체 물질은 전형적으로 통상의 산화규소-계 유전체 물질보다 연질이고 취성이다. 따라서, 탄탈륨-계 장벽 물질 및 연질 저-k 유전체 물질을 제거하는 데 효과적인 연마용 조성물의 개발은 복잡하다. 또한, 저-k 유전체 물질의 화학적 특성은, 통상의 화학-기계적 연마용 조성물을 사용하여 연마하였을 때 종종 허용될 수 없을 정도로 낮은 제거 속도를 나타내는 통상의 산화규소-계 유전체 물질의 그것과는 상이하다.

[0005]

더욱이, 일부 방식에서는, 상기 연질 저-k 유전체 물질을 더 경질의 통상의 이산화규소-계 유전체 물질로 캡핑하여 평탄화를 더 우수하게 제어할 수 있다. 상기 캡핑 유전체를 또한 연마 중에 제거하여 저부 저-k 유전체

물질을 노출시킨다. 따라서, 통상의 이산화규소-계 유전체 물질 및 저-k 유전체 물질을 비슷한 속도로 제거할 수 있는 연마용 조성물이 바람직하다.

발명의 내용

[0006]

본 발명은 (a) 실리카, (b) 아민-치환된 실란, 테트라알킬암모늄 염, 테트라알킬포스포늄 염, 피리디늄 염 및 이미다졸륨 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물, (c) 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 카복실산, (d) 금속을 산화시키는 산화제, (e) 임의로, 퀼레이트화제, (f) 임의로, 살생제, 및 (g) 물을 포함하는 화학-기계적 연마용 조성물을 제공한다.

[0007]

또한, 본 발명은 (i) 기판을, (a) 실리카, (b) 아민-치환된 실란, 테트라알킬암모늄 염, 테트라알킬포스포늄 염, 피리디늄 염 및 이미다졸륨 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물, (c) 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 카복실산, (d) 기판의 적어도 일부를 산화시키는 산화제, 및 (e) 물을 포함하는 화학-기계적 연마용 조성물과 접촉시키는 단계; (ii) 상기 화학-기계적 연마용 조성물을 상기 기판에 대해 상대적으로 움직이게 하는 단계; 및 (iii) 상기 기판의 적어도 일부를 연삭하여 상기 기판을 연마하는 단계를 포함하는, 기판의 화학-기계적 연마 방법을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008]

본 발명은 본질적으로 (a) 실리카, (b) 아민-치환된 실란, 테트라알킬암모늄 염, 테트라알킬포스포늄 염, 피리디늄 염 및 이미다졸륨 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물, (c) 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 카복실산, (d) 금속을 산화시키는 산화제, 및 (e) 물로 이루어지거나 또는 이들로 구성된 화학-기계적 연마용 조성물을 제공한다.

[0009]

상기 연마용 조성물은, 바람직하게는 액체 캐리어(예컨대, 물) 중에 혼탁된 실리카를 포함한다. 상기 연마용 조성물은 바람직하게는 실리카 외의 연마제를 포함하지 않는다. 상기 실리카는 전형적으로 미립자 형태로 존재한다. 바람직하게는, 상기 실리카는 본질적으로 콜로이드성 실리카 입자들로 이루어지거나 또는 이들로 구성된다. 콜로이드성 실리카 입자들은 습식 공정을 통해 제조되고 전형적으로는 일반적으로 구형 또는 거의 구형이지만 다른 형태(예컨대, 일반적으로 타원형, 장방형 또는 정방형 단면을 갖는 형태)인 비-옹집된 개별적으로 불연속적인 입자들이다. 이와 같은 입자들은 전형적으로, 발열성 또는 화염 가수분해 공정을 통해 제조되고, 옹집된 주 입자들의 사슬-유사 구조인 훈증 실리카 입자들과 구조적으로 상이하다.

[0010]

바람직하게는, 상기 콜로이드성 실리카는, 당해 분야 숙련자들에게 공지되어 있는 임의의 방법을 사용하여 예컨대 콜로이드 방법 또는 실리케이트 이온-교환에 의해 제조될 수 있는 침전된 또는 축합-중합된 실리카이다. 축합-중합된 실리카 입자들은 전형적으로 Si(OH)_4 를 축합시켜 실질적으로 구형 입자들을 형성함으로써 제조된다. 상기 전구체 Si(OH)_4 는 예를 들어 고 순도 알록시실란의 가수분해에 의하거나 또는 수성 실리케이트 용액의 산성화에 의해 수득될 수 있다. 이와 같은 연마제 입자들은 US 5,230,833에 따라 제조될 수 있으며, 빈드질(BINDZIL) 50/80, 30/310 및 40/130 제품(이케이에이 케미칼스(EKA Chemicals)), 퓨소(Fuso) PL-1, PL-2, PL-3 및 PL-3H 제품, 및 날코(Nalco) 1034A, 1050, 2327 및 2329 제품뿐만 아니라 듀퐁(DuPont), 바이엘(Bayer), 어플라이드 리서치(Applied Research), 닛산 케미칼(Nissan Chemical)(스노오텍스(SNOWTEX) 제품) 및 클라리언트(Clariant)로부터 입수가능한 다른 유사한 제품들과 같은 임의의 다양한 상업적으로 입수가능한 제품으로서 입수가능하다.

[0011]

임의의 적정량의 실리카가 상기 연마용 조성물에 존재할 수 있다. 상기 연마용 조성물은 0.01 중량% 이상(예컨대, 0.1 중량%)의 실리카를 포함할 수 있다. 다르게 또는 추가로, 상기 연마용 조성물은 10 중량% 이하(예컨대, 8 중량% 이하, 또는 5 중량% 이하)의 실리카를 포함할 수 있다. 따라서, 예를 들어 상기 연마용 조성물은 0.01 내지 10 중량%(예컨대, 0.1 내지 5 중량%)의 실리카를 포함할 수 있다.

[0012]

상기 실리카 입자들은 임의의 적절한 입자 크기를 가질 수 있다. 상기 실리카 입자들은 바람직하게는 5 nm 이상(예컨대, 10 nm 이상, 15 nm 이상, 20 nm 이상, 30 nm 이상, 또는 40 nm 이상)의 평균 입자 크기를 갖는다. 다르게 또는 추가로, 상기 실리카 입자들은 바람직하게는 150 nm 이하(예컨대, 125 nm 이하, 또는 100 nm 이하)의 평균 입자 크기를 갖는다. 바람직하게는, 상기 실리카 입자들은 20 내지 100 nm(예컨대, 30 내지 80 nm,

또는 40 내지 70 nm)의 평균 입자 크기를 갖는다. 이와 관련하여, "입자 크기"란 입자를 둘러싼 가장 작은 구의 직경을 나타낸다.

[0013] 상기 실리카 입자들은 바람직하게는 콜로이드 안정성이다. "콜로이드"란 용어는 물 중 연마제 입자들의 혼탁액을 나타낸다. "콜로이드 안정성"이란 용어는 시간 경과에 따른 상기 혼탁액의 유지능을 나타낸다. 본 발명의 문맥상, 실리카 입자들을 100 mL의 눈금 실린더 내로 충전하고 2시간 동안 진탕 없이 정치시켰을 때, 눈금 실린더의 바닥 50 mL에서의 입자들의 농도(g/mL의 [B])와 눈금 실린더의 상부 50 mL에서의 입자들의 농도(g/mL의 [T]) 간의 차이를 상기 연마제 조성물 중의 입자들의 초기 농도(g/mL의 [C])로 나눈 값이 0.5 이하(즉, {[B]-[T]}/{[C]}≤0.5)인 경우, 상기 실리카 입자들은 콜로이드 안정성으로 간주한다. 더욱 바람직하게는, {[B]-[T]}/{[C]}의 값은 0.3 이하이고, 가장 바람직하게는 0.1 이하이다.

[0014] 상기 연마용 조성물은 아민-치환된 실란, 테트라알킬암모늄 염, 테트라알킬포스포늄 염 및 이미다졸륨 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물을 포함한다. 상기 화합물을 본원에서 양이온성 화합물로서 지칭한다. 바람직하게는, 상기 양이온성 화합물은 상기 실리카 입자들과 상호작용하여, 상기 실리카 입자들은 상기 연마용 조성물의 pH에서 양의 제타 포텐셜(zeta potential)을 갖는다.

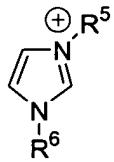
[0015] 상기 양이온성 화합물은 아민-치환된 실란일 수 있다. 적절한 실란 화합물은 1급 아미노실란, 2급 아미노실란, 3급 아미노실란, 4급 아미노실란 및 2각(dipodal) 아미노실란을 포함한다. 상기 아미노실란 화합물은 임의의 적절한 아미노실란, 예컨대 아미노프로필 트라이알콕시실란(즉, 감마-아미노프로필트라이에톡시실란), 비스(2-하이드록시에틸)-3-아미노프로필 트라이알콕시실란, 다이에틸아미노메틸트라이알콕시실란, (N,N-다이에틸-3-아미노프로필) 트라이알콕시실란, 3-(N-스티릴메틸)-2-아미노에틸아미노프로필 트라이알콕시실란, (2-N-벤질아미노에틸)-3-아미노프로필 트라이알콕시실란, 트라이알콕시실일 프로필-N,N,N-트라이메틸 암모늄 클로라이드, N-(트라이알콕시실일에틸)벤질-N,N,N-트라이메틸 암모늄 클로라이드, 비스(메틸다이알콕시실일프로필)-N-메틸 아민, 비스(트라이알콕시실일프로필) 우레아, 비스(3-(트라이알콕시실일)프로필)-에틸렌다이아민, 및 비스(트라이알콕시실일프로필)아민, 예컨대 비스(트라이메톡시실일프로필)아민일 수 있다. 상기 아미노실란 화합물 중의 알콕시 기는 다른 가수분해가능한 기 예컨대 할라이드, 아마이드 및 카복실레이트에 의해 치환될 수 있다. 바람직하게는, 상기 실란은 2각 또는 3각(tripodal)이다. 실란 화합물의 선택은 부분적으로 연마되는 기판의 유형에 의존한다.

[0016] 상기 양이온성 화합물은 테트라알킬암모늄 염일 수 있다. 바람직하게는, 상기 테트라알킬암모늄 염은 화학식 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 를 갖는 양이온을 포함하고, 여기서 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 독립적으로 C_1-C_{20} 알킬이고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 적어도 하나는 4개 이상의 탄소의 쇄를 포함하며, 단 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 모두 C_1 알킬은 아니다. 상기 테트라알킬암모늄 염은 임의의 적절한 음이온, 예컨대 클로라이드, 브로마이드, 하이드록사이드, 설페이트, 하이드로젠헬페이트, 메틸설페이트, 메탄설폰에이트, p-톨루엔설폰에이트, 벤젠설폰에이트 등을 가질 수 있다. 적절한 테트라알킬암모늄 양이온의 비-제한적 예는 트라이에틸메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 트라이프로필메틸암모늄, 테트ラ프로필암모늄, 트라이부틸메틸암모늄, 트라이부틸암모늄, 테트라부틸암모늄, 트라이프로필메틸암모늄, 테트라펜틸암모늄, 트라이헥실메틸암모늄, 테트라헥실암모늄 등을 포함한다.

[0017] 상기 양이온성 화합물은 테트라알킬포스포늄 염일 수 있다. 바람직하게는, 상기 테트라알킬포스포늄 염은 화학식 $R^1R^2R^3R^4P^+$ 를 갖는 양이온을 포함하고, 여기서 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 독립적으로 C_1-C_{20} 알킬이다. 상기 테트라알킬포스포늄 염은 임의 적절한 음이온, 예컨대 클로라이드, 브로마이드, 하이드록사이드, 설페이트, 하이드로젠헬페이트, 메틸설페이트, 메탄설폰에이트, p-톨루엔설폰에이트, 벤젠설폰에이트 등을 가질 수 있다. 적절한 테트라알킬포스포늄 양이온의 비-제한적 예는 트라이에틸포스포늄, 테트라에틸포스포늄, 트라이프로필메틸포스포늄, 테트라프로필포스포늄, 트라이부틸메틸포스포늄, 테트라부틸포스포늄, 트라이펜틸메틸포스포늄, 테트라펜틸포스포늄, 트라이헥실메틸포스포늄, 테트라헥실포스포늄 등을 포함한다.

[0018] 상기 양이온성 화합물은 피리디늄 염일 수 있다. 바람직하게는, 상기 피리디늄 염은 화학식 $C_5H_5NR^+$ 를 갖는 양이온을 포함하고, 여기서 R은 임의로 하나 이상의 하이드록실 기로 치환된 C_1-C_{10} 알킬이다. 상기 피리디늄 염은 임의의 적절한 음이온, 예컨대 클로라이드, 브로마이드, 하이드록사이드, 설페이트, 하이드로젠헬페이트, 메틸설페이트, 메탄설폰에이트, p-톨루엔설폰에이트, 벤젠설폰에이트 등을 가질 수 있다. 적절한 피리디늄 양이온의 비-제한적 예는 N-메틸피리디늄, N-에틸피리디늄, N-프로필피리디늄, N-부틸피리디늄 등을 포함한다.

[0019] 상기 양이온성 화합물은 이미다졸륨 염일 수 있다. 바람직하게는, 상기 이미다졸륨 염은 하기 화학식을 갖는 양이온을 포함한다:



[0020]

[0021] 상기 식에서, R⁵ 및 R⁶은 독립적으로 C₁-C₂₀ 알킬이다. 상기 이미다졸륨 염은 임의의 적절한 음이온, 예컨대 클로라이드, 브로마이드, 하이드록사이드, 설페이트, 하이드로젠페이트, 메틸설페이트, 메탄설폰에이트, p-톨루엔설폰에이트, 벤젠설폰에이트 등을 가질 수 있다. 적절한 이미다졸륨 양이온의 비-제한적 예는 1,3-다이메틸이미다졸륨, 3-에틸-1-메틸이미다졸륨, 3-프로필-1-메틸이미다졸륨, 3-아이소프로필-1-메틸이미다졸륨, 3-부틸-1-메틸이미다졸륨, 3-펜틸-1-메틸이미다졸륨 등을 포함한다.

[0022]

상기 연마용 조성물은 임의의 적정량의 상기 양이온성 화합물을 포함할 수 있다. 상기 연마용 조성물은 10 ppm 이상(예컨대, 20 ppm 이상, 또는 30 ppm 이상, 또는 40 ppm 이상, 또는 50 ppm 이상)의 양이온성 화합물을 포함할 수 있다. 다르게는 또는 추가로, 상기 연마용 조성물은 5000 ppm 이하(예컨대, 2500 ppm 이하, 또는 2000 ppm 이하, 또는 1500 ppm 이하, 또는 1000 ppm 이하, 또는 750 ppm 이하, 또는 500 ppm 이하, 또는 250 ppm 이하)의 양이온성 화합물을 포함할 수 있다. 따라서, 예를 들어 상기 연마용 조성물은 10 내지 5000 ppm(예컨대, 10 내지 2500 ppm, 또는 10 내지 1500 ppm, 또는 50 내지 1500 ppm, 또는 50 내지 250 ppm)의 양이온성 화합물을 포함할 수 있다.

[0023]

상기 연마용 조성물은 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 카복실산을 포함한다. 카복실산은 임의의 적절한 카복실산일 수 있다. 바람직하게는, 카복실산은 환형 탄소-함유 치환체를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 카복실산은 하나 이상의 아릴 고리를 포함한다. 카복실산은 20개 이하의 탄소 원자(예컨대, 18개 이하, 또는 16개 이하, 또는 14개 이하, 또는 12개 이하, 또는 10개 이하의 탄소 원자)를 가질 수 있다. 한 실시양태에서, 카복실산은 하이드록시벤조산이다. 하이드록시벤조산은 1 내지 3개의 카복실산 기 및 1 내지 3개의 하이드록실 기를 가질 수 있다. 바람직하게는, 하이드록시벤조산은 2-하이드록시벤조산, 3-하이드록시벤조산, 4-하이드록시벤조산, 2,3-다이하이드록시벤조산, 2,4-다이하이드록시벤조산, 2,5-다이하이드록시벤조산, 2,6-다이하이드록시벤조산 및 3,5-다이하이드록시벤조산으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, 하이드록시벤조산은 2-하이드록시벤조산 또는 2,6-다이하이드록시벤조산이다.

[0024]

또 다른 실시양태에서, 카복실산은 하이드록실 기를 포함하지 않는다. 이 실시양태에서, 바람직하게는 카복실산은 벤조산, 1,2-벤젠티아카복실산, 1,2,4-벤젠티라이카복실산, 페닐말론산, 사이클로헥산카복실산, 트랜스-사이클로헥산-1,2-다이카복실산 및 페닐말론산으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0025]

상기 연마용 조성물은 임의의 적정량의 카복실산을 포함할 수 있다. 상기 연마용 조성물은 10 ppm 이상(예컨대, 25 ppm 이상, 또는 50 ppm 이상, 또는 75 ppm 이상, 또는 100 ppm 이상)의 카복실산을 포함할 수 있다. 다르게는 또는 추가로, 상기 연마용 조성물은 2000 ppm 이하(예컨대, 1000 ppm 이하, 또는 800 ppm 이하, 또는 700 ppm 이하, 또는 600 ppm 이하, 또는 500 ppm 이하)의 카복실산을 포함할 수 있다. 따라서, 예를 들어 상기 연마용 조성물은 10 내지 2000 ppm(예컨대, 50 내지 1000 ppm, 또는 100 내지 500 ppm)의 카복실산을 포함할 수 있다.

[0026]

상기 언급된 화합물은 염(예컨대, 금속 염, 암모늄 염 등), 산 또는 부분 염의 형태로 존재할 수 있다. 예를 들어, 1,2-벤젠티아카복실산은 1,2-벤젠티아카복실산뿐만 아니라 이의 모노-염(예컨대, 칼륨 수소 1,2-벤젠티아카복실산) 및 이-염을 포함한다. 아민(예컨대, 아미노프로필트라이토시실란)은 아민뿐만 아니라 이의 산 부가 염(예컨대, 아미노프로필트라이에톡시실란 하이드로클로라이드)을 포함한다.

[0027]

상기 연마용 조성물은 금속을 산화시키는 산화제를 포함한다. 산화제의 기능은 기관, 예컨대 구리 및/또는 탄탈륨을 포함하는 층 또는 층들의 적어도 일부를 산화시키는 것이다. 산화제는 임의의 적절한 산화제일 수 있다. 적절한 산화제의 비-제한적 예는 과산화수소, 퍼설페이트 염(예컨대, 암모늄 퍼설페이트), 페릭 염(예컨대, 페릭 나이트레이트), 과산화수소의 고체 형태, 및 이들의 조합을 포함한다. 과산화수소의 고체 형태는 나트륨 퍼카보네이트, 칼슘 퍼옥사이드 및 마그네슘 퍼옥사이드를 포함하며, 이는 물에 용해되었을 때 유리 과산화수소를 유리시킨다. 바람직하게는, 산화제는 과산화수소이다.

- [0028] 상기 연마용 조성물은 임의의 적정량의 산화제를 포함할 수 있다. 상기 연마용 조성물은 0.1 중량% 이상(예컨대, 0.2 중량% 이상, 또는 0.5 중량% 이상)의 산화제를 포함할 수 있다. 다르게는 또는 추가로, 상기 연마용 조성물은 5 중량% 이하(예컨대, 4 중량% 이하, 또는 3 중량% 이하, 또는 2 중량% 이하)의 산화제를 포함할 수 있다. 따라서, 예를 들어 상기 연마용 조성물은 0.1 내지 5 중량%(예컨대, 0.2 내지 4 중량%, 또는 0.5 내지 2 중량%)의 산화제를 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 연마용 조성물은 또한 붕산을 함유할 수 있다. 존재시, 상기 연마용 조성물은 전형적으로 100 ppm 이상(예컨대, 200 ppm 이상, 또는 300 ppm 이상)의 붕산을 포함한다. 바람직하게는, 상기 연마용 조성물은 1000 ppm 이하(예컨대, 900 ppm 이하, 또는 800 ppm 이하)의 붕산을 포함한다. 더욱 바람직하게는, 상기 연마용 조성물은 100 내지 1000 ppm(예컨대, 200 내지 900 ppm, 또는 300 내지 800 ppm)의 붕산을 포함한다.
- [0030] 상기 연마용 조성물은 또한 부식 억제제를 함유할 수 있다. 본 발명의 목적상, 부식 억제제는, 염마되는 기판의 표면의 적어도 일부 위에 부동태 층(즉, 용해-억제용 층)의 형성을 촉진하는 임의의 화합물, 또는 화합물들의 혼합물이다. 바람직하게는, 상기 부식 억제제는 구리에 대한 부식 억제제이다. 구리에 대한 부식 억제제는, 구리 상에 부동태 층의 형성을 촉진하는 임의의 화합물이다. 존재시, 상기 연마용 조성물은 전형적으로 10 ppm 이상(예컨대, 50 ppm 이상, 또는 100 ppm 이상)의 구리에 대한 부식 억제제를 포함한다. 바람직하게는, 상기 연마용 조성물은 5000 ppm 이하(예컨대, 2500 ppm 이하, 또는 1000 ppm 이하, 또는 900 ppm 이하, 또는 800 ppm 이하)의 구리에 대한 부식 억제제를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 상기 연마용 조성물은 10 내지 5000 ppm(예컨대, 10 내지 2500 ppm, 또는 25 내지 1000 ppm, 또는 50 내지 800 ppm)의 구리에 대한 부식 억제제를 포함한다. 바람직하게는, 상기 구리에 대한 부식 억제제는 트라이아졸 또는 테트라졸 기를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 상기 구리에 대한 부식 억제제는 벤조트라이아졸, 4-메틸벤조트라이아졸, 5-메틸벤조트라이아졸, 5-클로로벤조트라이아졸 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 벤조트라이아졸 화합물이다. 가장 바람직하게는, 상기 구리에 대한 부식 억제제는 벤조트라이아졸이다.
- [0031] 상기 연마용 조성물은 임의의 적절한 pH를 가질 수 있다. 상기 연마용 조성물은 전형적으로 1 이상(예컨대, 2 이상, 또는 3 이상)의 pH를 갖는다. 바람직하게는, 상기 연마용 조성물은 6 이하(예컨대, 5 이하, 또는 4 이하)의 pH를 갖는다. 더욱 바람직하게는, 상기 연마용 조성물은 1 내지 6(예컨대, 2 내지 5, 또는 2 내지 4, 또는 3 내지 5)의 pH를 갖는다. 상기 연마용 조성물은 pH 조정제, 예컨대 질산, 황산, 수산화 암모늄 등을 포함할 수 있다. 상기 연마용 조성물은 임의로 pH 완충 시스템, 예컨대 보레이트 완충제 또는 수소 설페이트 완충제를 포함한다. 상기 연마용 조성물의 pH는 임의의 적절한 수단에 의해 달성 및/또는 유지될 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 연마용 조성물은 pH 조정제, pH 완충제 또는 이들의 조합을 추가로 포함할 수 있다. 상기 pH 조정제는 임의 적절한 pH-조정용 화합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 pH 조정제는 질산, 수산화 칼륨 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 pH 완충제는 임의의 적절한 완충제, 예컨대 포스페이트, 설페이트, 아세테이트, 보레이트, 암모늄 염 등일 수 있다. 상기 연마용 조성물은, 적정량의 완충제를 사용하여 연마용 조성물의 pH를 본원에 개시된 범위 내로 달성 및/또는 유지할 수 있는 한, 임의의 적정량의 pH 조정제 및/또는 pH 완충제를 포함할 수 있다.
- [0032] 바람직하게는, 상기 실리카는 상기 연마용 조성물에서 0 mV 초과의 제타 포텐셜을 가질 것이다. 입자의 제타 포텐셜은 이들 입자를 둘러싼 이온들의 전기 전하와 벌크 용액(예컨대, 액체 캐리어 및 이에 용해된 임의의 다른 성분들)의 전기 전하 간의 차이이다.
- [0033] 상기 연마용 조성물은 살생제(biocide)를 포함할 수 있다. 상기 살생제는 임의의 적절한 살생제, 예컨대 아이소티아졸린온 살생제를 포함할 수 있다. 상기 연마용 조성물 중의 살생제의 양은 전형적으로 1 내지 50 ppm, 바람직하게는 1 내지 20 ppm이다.
- [0034] 상기 연마용 조성물은 퀼레이트화제를 포함할 수 있다. 적절한 퀼레이트화제의 예는 에틸렌다이아민테트라아세트산, 이의 부분 염(예컨대, 다이소듐 에틸렌다이아민테트라아세트산) 등을 포함한다.
- [0035] 상기 연마용 조성물은 임의의 적절한 기법에 의해 제조될 수 있으며, 이들 중 많은 기법은 당해 분야 숙련자들에게 공지되어 있다. 상기 연마용 조성물은 회분식 또는 연속 공정으로 제조될 수 있다. 일반적으로, 상기 연마용 조성물은 이들 화합물을 임의의 순서로 조합하여 제조될 수 있다. 본원에 사용된 용어 "성분"은 개별 구성요소들(예컨대, 실리카, 양이온성 화합물, 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 카복실산, 산화제 등)뿐만 아니라 구성요소들(예컨대, 실리카, 양이온성 화합물, 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 카복실산, 산화제, 임의로 살생제 등)의 임의의 조합을 포함한다.

[0036]

예를 들어, 상기 실리카는 물에 분산될 수 있다. 이어서, 상기 양이온성 화합물, 및 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 카복실산을 첨가하고, 이를 성분을 상기 연마용 조성물 내로 혼입할 수 있는 임의의 방법에 의해 혼합할 수 있다. 상기 산화제는 상기 연마용 조성물을 제조하는 동안 임의의 시간에 첨가될 수 있다. 상기 연마용 조성물은 사용 직전(예컨대, 사용 1분 전, 또는 사용 1시간 전, 또는 사용 7일 전)에 상기 연마용 조성물에 첨가된, 산화제와 같은 하나 이상의 성분들에 의해 사용 전에 제조될 수 있다. 상기 연마용 조성물은 또한 상기 연마 작업 중에 기판의 표면에서 성분들을 혼합하여 제조될 수 있다.

[0037]

상기 연마용 조성물은, 실리카, 양이온성 화합물, 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 카복실산, 임의로 살생제 및 물을 포함하는 1-페키지 시스템으로서 공급될 수 있다. 다르게는, 상기 실리카는 제 1 용기에서 물 중의 분산액으로서 공급될 수 있고, 양이온성 화합물, 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 카복실산 및 임의로 살생제는 제 2 용기에서 건조 형태로 또는 물 중의 용액 또는 분산액으로서 공급될 수 있다. 상기 산화제는 바람직하게는 상기 연마용 조성물의 다른 성분들과 별도로 공급되고, 사용 직전(예컨대, 사용 1주 전, 또는 사용 1일 전, 또는 사용 1시간 전, 또는 10분 전, 또는 사용 1분 전)에 상기 연마용 조성물의 다른 성분들과 함께 예를 들어 최종-사용자에 의해 조합된다. 제 1 또는 제 2 용기에 있는 성분들은 건조 형태로 존재하는 반면, 다른 용기에 있는 성분들은 수성 분산액의 형태로 존재할 수 있다. 더욱이, 제 1 및 제 2 용기에 있는 성분들은 상이한 pH 값을 가지거나, 또는 다르게는 실질적으로 유사하거나 심지어는 동일한 pH 값을 갖는 것이 적합하다. 다른 두 개의 용기, 또는 3개 또는 그 이상의 용기, 상기 연마용 조성물의 성분들의 조합은 당해 분야 숙련자의 지식 내에 있다.

[0038]

본 발명의 연마용 조성물은 또한 사용 전에 적정량의 물로 희석되도록 된 농도로서 제공될 수 있다. 이와 같은 실시양태에서, 상기 연마용 조성물 농도는, 이 농도를 적정량의 물과 산화제(적정량으로 이미 존재하지 않는 경우)로 희석시, 상기 연마용 조성물의 각각의 성분이 각각의 성분에 대해 위에 기재한 적절한 범위의 양으로 상기 연마용 조성물에 존재하도록 하는 양으로, 산화제와 함께 또는 산화제 없이, 실리카, 양이온성 화합물, 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 카복실산, 임의로 살생제 및 물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 실리카, 양이온성 화합물, 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 카복실산 및 임의로 살생제는 각각 각각의 성분에 대해 위에 기재된 농도보다 2배(예컨대, 3배, 4배 또는 5배) 더 큰 양의 농도로 존재함으로써, 상기 농도가, 적정량의 산화제와 함께, 동일한 부피의 물(예컨대, 각각 2배 동일한 부피의 물, 3배 동일한 부피의 물, 또는 4배 동일한 부피의 물)로 희석되는 경우, 각각의 성분이 각각의 성분에 대해 위에 개시된 범위 내의 양으로 상기 연마용 조성물에 존재하도록 할 수 있다. 더욱이, 당해 분야 숙련자들에 의해 이해되는 바와 같이, 다른 성분들을 농축물에 적어도 부분적으로 또는 완전히 용해시키기 위해, 상기 농축물은 최종 연마용 조성물에 존재하는 적정 분율의 물을 함유할 수 있다.

[0039]

본 발명의 연마용 조성물을 사용하여 임의의 기판을 연마할 수 있지만, 상기 연마용 조성물은 특히 구리를 포함하는 하나 이상의 금속 층, 탄탈륨을 포함하는 하나 이상의 금속 층 및 하나 이상의 유전체 층을 포함하는 기판의 연마에 유용하다. 상기 금속 층들은 기판의 어느 곳이나 배치될 수 있지만, 하나 이상의 탄탈륨 층은 하나 이상의 구리 층과 하나 이상의 유전체 층 사이에 배치되는 것이 바람직하다. 탄탈륨 층은 탄탈륨 금속을 포함하거나, 또는 적절한 탄탈륨-함유 화합물 예컨대 탄탈륨 나이트라이드, 또는 탄탈륨 금속과 탄탈륨-함유 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다. 탄탈륨 층이 탄탈륨 나이트라이드를 포함하는 경우, 탄탈륨 나이트라이드는 화학 양론적 탄탈륨 나이트라이드(즉, $Ta\text{N}_{0.5}$) 또는 비-화학양론적 탄탈륨 나이트라이드(예컨대, $Ta\text{N}_{0.5}$)를 포함할 수 있다. 탄탈륨 층은 또한 화학식 $Ta\text{N}_x\text{C}_y$ (여기서, $x+y \leq 1$)로 표시되는 질소 및 탄소를 갖는 탄탈륨-함유 화합물을 포함할 수 있다. 유전체 층은 금속 옥사이드 예컨대 테트라에틸오르토실리케이트(TEOS)로부터 유도된 산화 규소 층, 다공성 산화 금속, 다공성 또는 비-다공성 탄소 도핑된 산화 규소, 불소-도핑된 산화 규소, 유리, 유기 중합체, 불화된 유기 중합체, 또는 임의의 다른 적절한 고 또는 저-k 절연 층일 수 있다. 바람직하게는, 유전체 층은 탄소 도핑된 산화 규소 예컨대 코랄(CORALTM) 및 블랙 다이아몬드(BLACK DIAMONDTM) 물질(각각, 노벨루스 시스템즈(Novellus Systems)(캘리포니아주 산 호세) 및 어플라이드 머티리얼즈(Applied Materials)(캘리포니아주 산타 클라라)로부터 입수 가능)이다.

[0040]

유리하게는, 본 발명의 방법은 종래 기술의 연마 방법에 비해 저-k 유전체 층, 특히 탄소 도핑된 산화 규소 층에 대해 개선된 제거 속도를 제공한다.

[0041]

본 발명의 연마 방법은 특히 화학-기계적 연마(CMP) 장치와 함께 사용하는 데 적합하다. 전형적으로, 상기 장치는, 사용시 움직이고 타원, 선형 또는 원형 운동에 따른 속력을 갖는 압판, 상기 압판과 접촉되고 움직일 때 상기 압판과 함께 움직이는 연마용 패드, 및 상기 연마용 패드의 표면에 접촉시키고 상대적으로 움직이게 하면

서 연마할 기판을 고정하는 캐리어를 포함한다. 기판의 연마는 기판을 연마용 패드 및 본 발명의 연마용 조성물과 접촉해서 위치시킨 후 상기 연마용 패드를 기판에 대해 상대적으로 움직이게 하여 기판의 적어도 일부(예컨대, 본원에 기재된 바와 같은 구리, 탄탈륨, 탄탈륨-합유 화합물 및/또는 유전체 물질)를 연삭하여 기판을 연마함으로써 수행된다.

[0042] 기판은 임의의 적절한 연마용 패드(예컨대, 연마용 표면)를 사용하여 화학-기계적 연마용 조성물에 의해 평탄화 또는 연마될 수 있다. 적절한 연마용 패드는 예를 들어 직조 및 부직 연마용 패드를 포함한다. 또한, 적절한 연마용 패드는 다양한 밀도, 경도, 두께, 압축도, 압축시 되팀성, 및 압축 탄성률의 임의의 적절한 중합체를 포함할 수 있다. 적절한 중합체는 예를 들어 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 나일론, 플루오로카본, 폴리카본에이트, 폴리에스터, 폴리아크릴레이트, 폴리에터, 폴리에틸렌, 폴리아마이드, 폴리우레탄, 폴리스타이렌, 폴리프로필렌, 이들의 공형성된 제품 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0043] 바람직하게는, CMP 장치는 또한 인시튜(*in situ*) 연마 종점 검출 시스템을 포함하며, 이는 당해 분야에 공지되어 있다. 작업편 표면으로부터 반사되는 광 또는 다른 복사선을 분석함으로써 상기 연마 공정을 검사하고 모니터링하는 기법은 당해 분야에 공지되어 있다. 이와 같은 방법은 예를 들어 US 5,196,353, US 5,433,651, US 5,609,511, US 5,643,046, US 5,658,183, US 5,730,642, US 5,838,447, US 5,872,633, US 5,893,796, US 5,949,927 및 US 5,964,643에 기술되어 있다. 바람직하게는, 연마되는 작업편에 대한 연마 공정 진행의 검사 또는 모니터링은 상기 연마 종점의 결정, 즉 특정 작업편에 대한 연마 공정 종결 시점의 결정을 가능하게 한다.

[0044] 하기 실시예는 본 발명을 더욱 예시하는 것이지만, 여하한 방식으로든 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되지 않아야 함은 물론이다.

[0045] 하기 실시예에서, 탄소 도핑된 산화 규소 유전체 물질은 노벨루스 시스템즈(캘리포니아주 산 호세)의 코랄 제품(이하, "C-도핑된 실리카"라 함)이고, 산화 규소 실리카 물질은 테트라에틸오르토실리케이트(이하, "TEOS"라 함)로부터 제조하였다. 연마용 조건은 다음과 같다: 8.9 내지 10.3 kPa(1.3 내지 1.5 psi)의 하향력, 103 rpm의 압판 속도, 97 rpm의 캐리어 속도, 및 200 mL/min의 연마용 조성물 전달 속도(폴리텍스(Politex) 연마용 패드를 사용함).

[0046] 실시예 1

[0047] 이 실시예는 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 카복실산이 본 발명의 연마 방법에 의해 달성가능한 구리, 탄탈륨, C-도핑된 실리카 및 TEOS에 대해 관찰되는 제거율에 미치는 영향을 보여준다.

[0048] 각각 별개로 구리, 탄탈륨, C-도핑된 실리카 및 TEOS를 포함하는 4개 기판의 유사 세트 7개를 7개의 상이한 연마용 조성물(조성물 1A 내지 1K)을 사용하여 연마하였다. 조성물 1A 내지 1K는 각각 pH 4.1의 물 중에 평균 입자 크기가 35 nm인 콜로이드성 실리카 2 중량%, 100 ppm의 3-아미노프로필트라이에톡시실란, 100 ppm의 브산, 500 ppm의 벤조트라이아졸, 및 1 중량%의 과산화수소를 함유하였다. 조성물 1A 내지 1K는 또한 2.9 mM의 농도로 각각 질산(HNO₃), 3,4-다이하이드록시벤조산(3,4-HBA), 3-하이드록시벤조산(3-HBA), 4-하이드록시벤조산(4-HBA), 1,2,4-벤젠트라이카복실산(1,2,4-BCA), 2,4-다이하이드록시벤조산(2,4-HBA), 벤조산(BA), 프탈산(PA), 2,5-다이하이드록시벤조산(2,5-HBA), 2-하이드록시벤조산(2-HBA) 및 2,6-다이하이드록시벤조산(2,6-HBA)를 함유하였다.

[0049] 연마 후, 구리, 탄탈륨, 코랄 및 TEOS에 대한 제거율을 결정하고 결과를 표 1에 기재하였다.

표 1

조성물	산	TEOS RR (Å/min)	C-도핑된 실리카 RR (Å/min)	탄탈륨 RR (Å/min)	구리 RR (Å/min)
1A (대조 예)	HNO ₃	770	150	925	117
1B (실시 예)	3,4-HBA	973	180	1060	48
1C (실시 예)	3-HBA	905	240	941	0
1D (실시 예)	4-HBA	1004	240	985	31
1E (실시 예)	1,2,4-BCA	731	260	1002	288
1F (실시 예)	2,4-HBA	892	290	889	0
1G (실시 예)	BA	997	310	986	89
1H (실시 예)	PA	752	360	993	244
1I (실시 예)	2,5-HBA	765	390	904	29
1J (실시 예)	2-HBA	866	520	843	0
1K (실시 예)	2,6-HBA	825	730	838	143

[0050]

[0051] 표 1에 기재한 결과로부터 명백한 바와 같이, 조성물 1B 내지 1K(7개 이상의 탄소 원자 함유)는, 질산을 함유한 대조 연마용 조성물에 의해 나타난 C-도핑된 실리카 제거율보다 약 20 내지 387% 더 큰 C-도핑된 실리카 제거율을 나타내었다.

[0052]

실시 예 2

[0053]

이 실시예는 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 카복실산이 본 발명에 의해 달성가능한 탄탈륨, 코랄 및 TEOS에 대해 관찰되는 제거율에 미치는 영향을 보여준다.

[0054]

각각 별개로 TEOS, C-도핑된 실리카 및 탄탈륨을 포함하는 4개 기판의 유사 세트 33개를 11개의 상이한 연마용 조성물(조성물 2A 내지 2K)을 사용하여 연마하였다. 조성물 2A 내지 2K를 각각 pH 4.5, 4.0 또는 3.5에서 제형하였고, 조성물 2A 내지 2K는 각각 물 중에 평균 입자 크기가 35 nm인 콜로이드성 실리카 2 중량%, 100 ppm의 3-아미노프로필트라이에톡시실란, 500 ppm의 벤조트라이아졸, 및 1 중량%의 과산화수소를 함유하였다. 조성물 2A 내지 2K는 또한 2.9 mM의 농도로 각각 질산, 2-하이드록시벤조산(2-HBA), 말론산, 페닐말론산, 사이클로헥산 카복실산, 트랜스-사이클로헥산-1,2-다이카복실산, 파이로갈올, 파이로카테콜, 트랜스-1,2-사이클로헥산다이올, 2-아미노페놀 및 4-메톡시페놀을 함유하였다.

[0055]

연마 후, TEOS, C-도핑된 실리카 및 탄탈륨("Ta")에 대한 제거율을 Å/min으로 결정하고 결과를 표 2에 기재하였다.

표 2

조성물	pH 4.5			pH 4.0			pH 3.5		
	TEOS	C-도핑된 실리카	Ta	TEOS	C-도핑된 실리카	Ta	TEOS	C-도핑된 실리카	Ta
2A (대조예)	830	210	851	651	190	967	272	190	941
2B (실시예)	837	610	783	750	640	847	342	540	939
2C (대조예)	703	240	809	629	220	854	247	160	845
2D (실시예)	636	360	644	620	380	840	415	330	768
2E (실시예)	771	340	683	781	230	835	170	160	871
2F (실시예)	945	360	691	738	250	945	217	150	848
2G (실시예)	753	180	790	612	170	844	200	170	833
2H (실시예)	831	190	829	597	170	894	191	140	764
2I (실시예)	888	180	882	670	170	795	188	190	802
2J (실시예)	842	190	724	618	150	767	99	140	763
2K (실시예)	780	180	824	583	140	814	179	170	871

[0056]

표 2에 기재한 결과로부터 명백한 바와 같이, 조성물 2B, 2D, 2E, 2F 및 2G(7개 이상의 탄소 원자 함유)는, 질산을 함유한 대조 연마용 조성물보다 pH 4.5에서 약 62 내지 190% 높은, pH 4.0에서 약 9.5 내지 237% 높은, 및 pH 3.5에서 -21 내지 184% 높은 C-도핑된 실리카 제거율을 나타내었다.

[0058]

실시예 3

[0059]

이 실시예는 테트라부틸포스포늄 하이드록사이드("TBPH")(즉, 테트라알킬포스포늄 염) 및 2,6-다이하이드록시벤조산("2,6-HBA")(즉, 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 카복실산)이 본 발명의 연마 방법에 의해 달성가능한 C-도핑된 실리카 및 TEOS에 대해 관찰되는 제거율에 미치는 영향을 보여준다.

[0060]

각각 별개로 TEOS 및 C-도핑된 실리카를 포함하는 4개 기판의 유사 세트 14개를 14개의 상이한 연마용 조성물(조성물 3A 내지 3N)을 사용하여 연마하였다. 조성물 3A 내지 3N은 각각 pH 3.5에서 물 중에 평균 입자 크기가 20 nm인 콜로이드성 실리카 4 중량%, 500 ppm의 벤조트라이아졸, 10 ppm의 에틸렌다이아민테트라아세트산 및 1 중량%의 과산화수소를 함유하였다. 조성물 3B 내지 3N은 또한 테트라부틸포스포늄 하이드록사이드 또는 테트라부틸포스포늄 하이드록시벤조산을 표 3에 기재한 양으로 함유하였다.

[0061]

연마 후, TEOS 및 C-도핑된 실리카에 대한 제거율을 결정하고 결과를 표 3에 기재하였다.

표 3

조성물	TBPH (ppm)	2,6-HBA (ppm)	TEOS RR ($\text{\AA}/\text{min}$)	C-도핑된 실리카 RR ($\text{\AA}/\text{min}$)
3A	0	0	21	147
3B	100	0	53	338
3C	300	364	364	187
3D	500	0	410	152
3E	500	300	557	152
3F	500	500	493	183
3G	500	800	351	250
3H	1000	0	694	134
3I	1000	500	959	181
3J	1000	900	796	318
3K	1000	1300	634	478
3L	1000	1800	105	503
3M	1000	2500	274	494
3N	1000	3000	224	485

[0062]

표 3에 기재한 결과로부터 명백한 바와 같이, 조성물 3G(500 ppm의 테트라부틸포스포늄 하이드록사이드 및 800 ppm의 2,6-하이드록시벤조산을 함유)는, 조성물 3D(500 ppm의 테트라부틸포스포늄 하이드록사이드를 함유하지만 2,6-하이드록시벤조산은 함유하지 않음)에 의해 나타난 C-도핑된 실리카 제거율보다 약 64% 높은 C-도핑된 실리카 제거율을 나타내었다. 조성물 3L(1000 ppm의 테트라부틸포스포늄 하이드록사이드 및 1800 ppm의 2,6-하이드록시벤조산을 함유)는, 조성물 3H(1000 ppm의 테트라부틸포스포늄 하이드록사이드를 함유하지만 2,6-하이드록시벤조산은 함유하지 않음)에 의해 나타난 C-도핑된 실리카 제거율보다 약 275% 높은 C-도핑된 실리카 제거율을 나타내었다. 조성물 3M 및 3N(각각 1000 ppm의 테트라부틸포스포늄 하이드록사이드, 및 2500 및 3000 ppm의 2,6-하이드록시벤조산을 함유)는, 조성물 3L에 의해 나타난 C-도핑된 실리카 제거율의 각각 98% 및 96%인 C-도핑된 실리카 제거율을 나타내었다. 조성물 3B에 의해 나타난 C-도핑된 실리카 제거는 예외적인 결과로 보인다.

[0064]

실시예 4

[0065]

이 실시예는 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 카복실산과 조합된 이미다졸륨 염이 본 발명의 연마 방법에 의해 달성가능한 C-도핑된 실리카, TEOS 및 탄탈륨에 대해 관찰되는 제거율에 미치는 영향을 보여준다.

[0066]

각각 별개로 TEOS, 코랄 및 탄탈륨을 포함하는 3개 기판의 유사 세트 6개를 6개의 상이한 연마용 조성물(조성물 4A 내지 4F)을 사용하여 연마하였다. 조성물 4A 내지 4F는 각각 pH 3.5에서 물 중에 평균 입자 크기가 20 nm인 콜로이드성 실리카 4 중량%, 표 4에 기재된 양의 3-부틸-1-메틸-1H-이미다졸륨 클로라이드("BMI"), 250 ppm의 벤조트라이아졸, 10 ppm의 에틸렌다이아민테트라아세트산 및 1 중량%의 과산화수소를 함유하였다. 조성물 4B 내지 4F는 또한 표 4에 기재된 양의 2,6-다이하이드록시벤조산("2,6-BHA")을 함유한 반면, 조성물 4A는 2,6-BHA를 함유하지 않았다.

[0067]

연마 후, TEOS, C-도핑된 실리카 및 탄탈륨에 대한 제거율을 결정하고 결과를 표 4에 기재하였다.

표 4

조성물	BMI (ppm)	2,6-HBA	C-도핑된 실리카 RR ($\text{\AA}/\text{min}$)	TEOS RR ($\text{\AA}/\text{min}$)	Ta RR ($\text{\AA}/\text{min}$)
4A	650	0	103	483	540
4B	650	1300	265	349	546
4C	325	500	223	340	516
4D	325	1300	235	264	557
4E	975	500	164	427	539
4F	975	1300	245	371	531

[0068]

표 4에 기재한 결과로부터 명백한 바와 같이, 조성물 4B(650 ppm의 BMI 및 1300 ppm의 2,6-BHA를 함유)는 조성물 4A(임의의 2,6-HBA를 함유하지 않음)에 의해 나타난 C-도핑된 실리카 제거율보다 약 157% 높고 조성물 4A에

의해 나타난 TEOS 제거율보다 약 72% 낮은 TEOS 제거율을 나타내었다. 조성물 4F(975 ppm의 BMI 및 1300 ppm의 2,6-BHA를 함유)는 조성물 4B(650 ppm의 BMI 및 1300 ppm의 2,6-BHA를 함유)에 의해 나타난 C-도핑된 실리카 제거율의 약 92%인 C-도핑된 실리카 제거율을 나타내었다. 조성물 4D(325 ppm의 BMI 및 1300 ppm의 2,6-BHA를 함유)는 조성물 4B(650 ppm의 BMI 및 1300 ppm의 2,6-BHA를 함유)에 의해 나타난 C-도핑된 실리카 제거율의 약 89%인 C-도핑된 실리카 제거율 및 조성물 4B에 의해 나타난 TEOS 제거율의 약 76%인 TEOS 제거율을 나타내었다.

[0070] 실시예 5

[0071] 이 실시예는 테트라알킬암모늄 염 중의 알킬 기 쇄 길이가 본 발명의 연마 방법에 의해 달성가능한 C-도핑된 실리카, TEOS 및 탄탈륨에 대해 관찰되는 제거율에 미치는 영향을 보여준다.

[0072] 각각 별개로 TEOS, C-도핑된 실리카 및 탄탈륨을 포함하는 3개 기판의 유사 세트 6개를 6개의 상이한 연마용 조성물(조성물 5A 내지 5F)을 사용하여 연마하였으며, 이때 상기 연마용 조성물 각각은 pH 3.5 또는 4.0에서 제형화되었다. 조성물 5A 내지 5C는 또한 1000 ppm의 테트라부틸암모늄 하이드록사이드("TBAH")를 양이온성 성분으로서 함유하였고, 조성물 5B 및 5C는 2,6-다이하이드록시벤조산("2,6-BHA")을 추가로 함유하였다. 조성물 5D 내지 5F는 또한 1000 ppm의 테트라메틸암모늄 하이드록사이드("TMAH")를 함유하였고, 조성물 5E 및 5F는 2,6-BHA를 추가로 함유하였다. 각각의 조성물에서의 2,6-BHA 함량 및 pH를 표 5에 기재하였다.

[0073] 연마 후, TEOS, C-도핑된 실리카 및 탄탈륨에 대한 제거율을 결정하고 결과를 표 5에 기재하였다.

표 5

조성물	양이온성 성분	2,6-BHA	pH	C-도핑된 실리카 RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)	Ta RR (Å/min)
5A	TBAH	0	3.5	19	186	591
5A	TBAH	0	4.0	20	196	467
5B	TBAH	650	3.5	144	746	570
5B	TBAH	650	4.0	164	682	599
5C	TBAH	1300	3.5	541	588	632
5C	TBAH	1300	4.0	557	647	715
5D	TMAH	0	3.5	65	76	458
5D	TMAH	0	4.0	52	65	417
5E	TMAH	650	3.5	131	88	582
5E	TMAH	650	4.0	112	104	540
5F	TMAH	1300	3.5	91	68	293
5F	TMAH	1300	4.0	79	42	420

[0074]

[0075] 표 5에 기재한 결과로부터 명백한 바와 같이, 조성물 5B(1000 ppm의 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 및 600 ppm의 2,6-BHA를 함유)는 조성물 5A(1000 ppm의 테트라부틸암모늄 하이드록사이드를 함유하지만 2,6-BHA는 함유하지 않음)보다 pH 3.5에서 각각 약 7.6배 및 4.0배 높고 pH 4.0에서 각각 약 8.2배 및 3.5배 높은 C-도핑된 실리카 및 TEOS 제거율을 나타내었다. 조성물 5C(1000 ppm의 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 및 1300 ppm의 2,6-BHA를 함유)는 조성물 5A보다 pH 3.5에서 각각 약 28.5배 및 3.2배 높고 pH 4.0에서 각각 약 3.5배 및 27.9배 높은 C-도핑된 실리카 및 TEOS 제거율을 나타내었다. 조성물 5E 및 5F(각각 1000 ppm의 테트라부틸암모늄 하이드록사이드, 및 650 또는 1300 ppm의 2,6-BHA를 함유)는 조성물 5D(1000 ppm의 테트라부틸암모늄 하이드록사이드를 함유하지만 2,6-BHA는 함유하지 않음)보다 각각 겨우 약 2.2배 및 1.6배 높은 C-도핑된 실리카 및 TEOS 제거율을 나타내었다.

[0076] 실시예 6

[0077] 이 실시예는 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 카복실산이 본 발명의 연마 방법에 의해 달성가능한 C-도핑된 실리카, TEOS 및 탄탈륨에 대해 관찰되는 제거율에 미치는 영향을 보여준다.

[0078] 조성물 6A 및 6B를 제형화하고, 이를 사용하여 TEOS, C-도핑된 실리카 및 탄탈륨을 포함하는 기판을 연마하였다. 조성물 6A 및 6B는 둘 다 pH 4.2에서 제형화되었고, 물 중에 평균 입자 크기가 35 nm인 콜로이드 성 실리카 2 중량%, 150 ppm의 비스(트라이메톡시실릴프로필)아민, 500 ppm의 벤조트라이아졸 및 1 중량%의 과산화수소를 함유하였다. 조성물 6A 및 6B는 각각 2.9 mM의 아세트산(대조예) 및 다이하이드록시베조산(실시

예)을 추가로 함유하였다. 연마는 1.5 psi 하향력을 사용하여 300 nm 웨이퍼 상에서 행해졌다.

[0079] 연마 후, TEOS, C-도핑된 실리카 및 탄탈륨("Ta")에 대한 제거율을 Å/min으로 결정하고 결과를 표 6에 기재하였다.

표 6

	TEOS	C-도핑된 실리카	Ta
6A (대조예)	1096	381	783
6B (실시예)	1226	746	800

[0080] 표 6에 기재한 결과로부터 명백한 바와 같이, 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 카복실산은 아세트산을 갖는 조성물에 비해 모든 기판에 대해서 더 높은 제거율을 나타내었다.