



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월28일  
(11) 등록번호 10-1356222  
(24) 등록일자 2014년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 3/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7003970

(22) 출원일자(국제) 2007년08월29일

심사청구일자 2012년04월09일

(85) 번역문제출일자 2009년02월26일

(65) 공개번호 10-2009-0047494

(43) 공개일자 2009년05월12일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/018980

(87) 국제공개번호 WO 2008/027421

국제공개일자 2008년03월06일

(30) 우선권주장

11/673,399 2007년02월09일 미국(US)

60/841,005 2006년08월30일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20060030158 A1

WO2006044417 A1

WO2006023105 A1

WO2005026277 A1

전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자

캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션

미국 60504 일리노이주 오토라 노스 코몬스 드라이브 870

(72) 발명자

드 레제 테사우로, 프란세스코

미국 60504 일리노이주 오토라 노스 코몬스 드라이브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션 리갈 디파트먼트 내

그롬빈, 스티븐

미국 60504 일리노이주 오토라 노스 코몬스 드라이브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션 리갈 디파트먼트 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영, 양영준

심사관 : 신귀임

(54) 발명의 명칭 반도체 물질의 CMP를 위한 조성물 및 방법

(57) 요약

본 발명은 화학적-기계적 연마를 위한 조성물을 제공한다. 상기 조성물은 연마제, 제1 금속 연마 속도 개질제, 제2 금속 연마 속도 개질제 및 액상 담체를 포함한다. 일 실시양태에서, 제1 금속 연마 속도 개질제는 표준 수소 전극에 대한 표준 환원 전위가 0.34 V 미만이며, 제2 금속 연마 속도 개질제는 표준 수소 전극에 대한 표준 환원 전위가 0.34 V를 초과한다. 다른 실시양태에서, 제1 및 제2 금속 연마 속도 개질제는 상이한 산화제이다.

(72) 발명자

**카터, 필립**

미국 60504 일리노이주 오토라 노스 코몬스 드라이브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코퍼레이션  
리갈 디파트먼트 내

**리, 소우티안**

미국 60504 일리노이주 오토라 노스 코몬스 드라이브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코퍼레이션  
리갈 디파트먼트 내

**장, 지안**

미국 60504 일리노이주 오토라 노스 코몬스 드라이브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코퍼레이션  
리갈 디파트먼트 내

**슈뢰더, 데이비드**

미국 60504 일리노이주 오토라 노스 코몬스 드라이브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코퍼레이션  
리갈 디파트먼트 내

**차이, 멩-시**

미국 60504 일리노이주 오토라 노스 코몬스 드라이브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코퍼레이션  
리갈 디파트먼트 내

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- (a) 연마제,
- (b) 표준 수소 전극에 대한 표준 환원 전위가 0.34 V 미만이고 9,10-안트라퀴논-1,8-디술폰산, 9,10-안트라퀴논-1,5-디술폰산, 9,10-안트라퀴논-2,6-디술폰산 및 이들의 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 안트라퀴논인 제1 금속 연마 속도 개질제,
- (c) 표준 수소 전극에 대한 표준 환원 전위가 0.34 V를 초과하는 제2 금속 연마 속도 개질제, 및
- (d) 액상 담체를 포함하는 화학적-기계적 연마 조성물.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

제1항에 있어서, 제2 금속 연마 속도 개질제가 유기 작용제인 화학적-기계적 연마 조성물.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 제2 금속 연마 속도 개질제가 디히드록시벤조퀴논, 나프토퀴논, 클로라닐산 및 디클로로인도페놀로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 화학적-기계적 연마 조성물.

### 청구항 6

제4항에 있어서, 제2 금속 연마 속도 개질제가 n-메틸모르폴린-N-옥사이드 및 t-부틸 퍼옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 화학적-기계적 연마 조성물.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 제2 금속 연마 속도 개질제가 무기 작용제인 화학적-기계적 연마 조성물.

### 청구항 8

제7항에 있어서, 제2 금속 연마 속도 개질제가 과산화수소, 요오드산염, 과황산염, 과망간산염,  $I_2$ , 철(III)의 무기 염, 철(III)의 유기 염 및 칼륨 퍼옥시모노술페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 화학적-기계적 연마 조성물.

### 청구항 9

제7항에 있어서, 제2 금속 연마 속도 개질제가 과염소산염, 브롬산염, 및 황산세륨(IV)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 화학적-기계적 연마 조성물.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 클로라이드 및 브로마이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 할라이드를 더 포함하는 화학적-기계적 연마 조성물.

### 청구항 11

제1항에 있어서, 요오다이드를 더 포함하는 화학적-기계적 연마 조성물.

### 청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

**청구항 29**

삭제

**청구항 30**

삭제

**청구항 31**

삭제

**청구항 32**

삭제

**청구항 33**

- (i) 2종 이상의 금속을 포함하는 기관을 제공하는 단계,
- (ii) 제1항 및 제4항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 화학적-기계적 연마 조성물을 제공하는 단계,
- (iii) 기관을 연마 패드 및 연마 조성물과 접촉시키는 단계,
- (iv) 연마 패드 및 연마 조성물에 대해 기관을 이동시키는 단계, 및
- (v) 기관의 적어도 일부를 마모시켜, 기관을 연마하는 단계를 포함하는 화학적-기계적 연마 방법.

**청구항 34**

삭제

**청구항 35**

삭제

**청구항 36**

삭제

**청구항 37**

삭제

**청구항 38**

삭제

**청구항 39**

삭제

**청구항 40**

삭제

**청구항 41**

삭제

**청구항 42**

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 연마 조성물, 및 이를 사용한 기관의 연마 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 본 발명은 반도체 표면의 연마에 적합한 화학적-기계적 연마 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 기관 표면의 화학적-기계적 연마 (CMP)를 위한 조성물 및 방법은 당업계에 잘 알려져 있다. 반도체 기관 (예를 들면, 집적 회로)의 금속 함유 표면의 CMP를 위한 연마 조성물 (또한, 연마 슬러리, CMP 슬러리 및 CMP 조성물로서 공지되어 있음)은 전형적으로 연마제 및 다양한 첨가제 화합물 등을 함유한다.

[0003] 일반적으로, CMP는 제1 층이 형성되어 있는 평탄하지 않은 제2 층의 표면의 일부가 노출되도록 위에 있는 제1 층을 화학적이면서 동시에 기계적으로 연마하는 것을 포함한다. 예를 들면, 미국 특허 제4,789,648호에는 위에 있는 물질의 제1 층의 표면이 덮여 있는 제2 층의 상부 표면과 동일 평면이 될 때까지 제1 층을 제 2층보다 빠른 속도로 제거하기 위해 연마 조성물 및 연마 패드를 사용하는 CMP 방법이 개시되어 있다. 화학적-기계적 연마의 보다 상세한 설명은 미국 특허 제4,671,851호, 제4,910,155호 및 제4,944,836호에서 찾을 수 있다.

[0004] 집적 회로의 제조자는 반도체 장치의 전류 밀도를 개선하기 위해 노력하고 있다. 인접하는 상호연결부들 사이의 용량 커플링을 감소시키기 위해, 절연 층으로서 유전 상수가 낮은 물질에 형성된 특정 한정부의 전도체를 위해 저항이 낮은 전도성 물질을 사용하는 것이 요구된다. 이러한 필요조건을 만족시키는 전도성 물질은 구리 및 이의 합금이다.

[0005] 반도체 장치에서 구리 (Cu)를 사용하는 경우의 하나의 난점은 구리가 주변의 절연 물질로 확산된다는 점이다. 절연 물질로의 구리의 확산을 감소시키기 위해 그리고 구리의 접착력을 보조하기 위해, 구리를 침착시키기 전에 특정 한정부에 장벽 층(barrier layer)을 침착시킨다. 장벽 물질은, 예를 들면 탄탈 (Ta), 질화탄탈 (TaN), 티탄 (Ti) 및 질화티탄 (TiN)을 포함한다. 구리를 침착시킨 다음, 파잉의 구리 및 장벽 층을 CMP를 사용하여 제거한다.

[0006] 장벽 층 제거를 위한 현재의 CMP 방법 및 시판 슬러리에서는 비교적 불활성인 Ta 특성으로 인해 슬러리의 유용한 화학적 조성이 제한적이다. 그 결과, 연마는 주로 강한 기계적 마모(abrasion)에 의존한다. 약간 다르게 말하면, Ta 함유 장벽 층을 갖는 가공물을 위한 현재 이용가능한 CMP 방법 및 고형분 농도가 높은 조성물은 장벽 층, 금속 층 (Cu 기재) 및 층간 유전체 (ILD) 층 (규소 산화물 기재)에서의 선택성이 매우 열악하여, 금속 및 ILD 층을 과도하게 동시에 제거한다.

[0007] 기관의 다수의 금속을 연마하기 위한 또다른 접근법은 연마하고자 하는 기관 상의 모든 금속을 산화시키기에 충분한 다량의 산화제를 사용하는 것이다. 이어서, 금속 표면을 부동화시키거나 금속 이온을 착화시키는 첨가제를 사용하여, 금속의 제거 속도를 제어한다. 이러한 접근법에서는 기관 상에서 한 금속의 산화가 지연되고 제2

의 금속이 제거되도록 부동화 필름 화학을 최적화하는 것이 필요하다.

- [0008] 공지된 다수의 CMP 조성물은 제한적인 목적을 위해서는 적합하지만, 또한 허용불가능한 연마 성능으로 인해 문제가 된다. 따라서, 제2의 금속과 함께 존재하는 탄탈과 같은 반도체 물질에 대해 유용한 제거 속도를 나타내는 신규한 CMP 조성물이 계속 요구되고 있다.
- [0009] <발명의 개요>
- [0010] 본 발명은 (a) 연마제, (b) 제1 금속 연마 속도 개질제, (c) 제2 금속 연마 속도 개질제, 및 (d) 액상 담체를 포함하는 화학적-기계적 연마 조성물을 제공한다.
- [0011] 일 실시양태에서, 제1 금속 연마 속도 개질제는 표준 수소 전극에 대한 표준 환원 전위가 0.34 V 미만이고 귀는이며, 제2 금속 연마 속도 개질제는 표준 수소 전극에 대한 표준 환원 전위가 0.34 V를 초과한다.
- [0012] 제2 실시양태에서, 제1 금속 연마 속도 개질제는 귀는 잔기를 포함하는 유기 산화제이며, 제2 금속 연마 속도 개질제는 요오다이드, 요오드,  $I_2$ -말론아미드<sub>3</sub> 및 트리요오다이드로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0013] 제3 실시양태에서, 제1 금속 연마 속도 개질제는 귀는 잔기를 포함하는 유기 산화제이며, 제2 금속 연마 속도 개질제는 제1 금속 연마 속도 개질제의 농도보다 낮은 농도로 존재하는 산화제이다.
- [0014] 제4 실시양태에서, 제1 금속 연마 속도 개질제는 귀는 잔기를 포함하는 유기 산화제이되, 단 1,2-나프토퀴논-4-술폰산, 아미노안트라퀴논 술폰산 또는 히드로퀴논 술폰산이 아니며; 제2 금속 연마 속도 개질제는 산화제이되, 단 제1 금속 연마 속도 개질제와 동일하지 않고 요오드산칼륨 또는 질산이 아니다.
- [0015] 또한, 본 발명은 (i) 바람직하게는 2종 이상의 금속을 포함하는 기판을 제공하는 단계, (ii) 상기한 화학적-기계적 연마 조성물들 중 하나를 제공하는 단계, (iii) 기판을 연마 패드 및 그들 사이의 연마 조성물과 접촉시키는 단계, (iv) 기판에 대해 연마 패드 및 연마 조성물을 이동시키는 단계, 및 (iv) 기판의 적어도 일부를 마모시켜, 기판을 연마하는 단계를 포함하는 기판의 화학적-기계적 연마 방법을 제공한다.

### 발명의 상세한 설명

- [0016] 본 발명은 바람직하게는 2종 이상의 금속을 함유하는 기판, 바람직하게는 반도체 기판을 연마하는데 유용한 CMP 조성물을 제공한다. CMP 조성물은 (a) 연마제, (b) 제1 금속 연마 속도 개질제, (c) 제2 금속 연마 속도 개질제, 및 (d) 액상 담체를 함유한다.
- [0017] 바람직하게는, CMP 조성물은 통상적인 CMP 조성물에 비해 기판의 하나 이상의 금속을 균일하고 빠르게 제거한다. 또한, CMP 조성물은 사용자가 구리 및 탄탈, 및 임의로는 TiN의 제거에 대한 선택성을 변화시킬 수 있는 방식으로 이용될 수 있다.
- [0018] 연마제는 임의의 적합한 연마제, 특히 반도체 물질의 CMP에서 사용하기에 적합한 연마제일 수 있다. 연마제는 바람직하게는 금속 산화물을 포함하거나, 이를 주성분으로 포함하거나, 이로 구성된다. 적합한 연마제의 예에는 실리카, 알루미늄, 티타니아, 세리아, 지르코니아 또는 이들 연마제 중 2종 이상의 배합물이 포함되나, 이에 제한되지 않는다. 연마제는 바람직하게는 실리카 또는 알루미늄, 가장 바람직하게는 실리카 (예를 들면, 비결정질 실리카, 콜로이드 실리카 또는 알루미늄이 도핑된 콜로이드 실리카)이다.
- [0019] 연마제는 CMP 조성물 중에 임의의 적합한 양으로 존재할 수 있다. 예를 들면, 연마제는 CMP 조성물 중에 0.1 중량% 이상, 예를 들면 0.2 중량% 이상, 0.5 중량% 이상 또는 1 중량% 이상의 양으로 존재할 수 있다. 별법으로 또는 추가로, 연마제는 CMP 조성물 중에 20 중량% 이하, 예를 들면 15 중량% 이하, 12 중량% 이하, 10 중량% 이하, 8 중량% 이하, 5 중량% 이하, 4 중량% 이하 또는 3 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 따라서, 연마제는 CMP 조성물 중에 0.1 중량% 내지 20 중량%, 예를 들면 0.1 중량% 내지 12 중량% 또는 0.1 중량% 내지 4 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0020] 연마제는 임의의 적합한 형태일 수 있다. 전형적으로, 연마제는 임의의 적합한 크기 (즉, 입자를 구성하는 가장 작은 구체의 직경)일 수 있는 입자의 형태일 수 있다. 예를 들면, 연마제의 평균 입자 크기는 10 nm 이상, 예를 들면 20 nm 이상, 30 nm 이상 또는 50 nm 이상일 수 있다. 별법으로 또는 추가로, 연마제의 평균 입자 크기는 500 nm 이하, 예를 들면 300 nm 이하, 200 nm 이하 또는 100 nm 이하일 수 있다. 입자 크기는 레이저 광산란 기술과 같은 임의의 적합한 방법으로 측정될 수 있으며, 이의 다수가 당업계에 잘 알려져 있다.
- [0021] 연마제는 바람직하게는 CMP 조성물, 더욱 특히 CMP 조성물의 액상 담체 중에 현탁된다. 연마제가 CMP 조성물



중에 현탁되는 경우, 연마제는 바람직하게는 콜로이드적으로 안정하다. 용어 "콜로이드"는 액상 담체 중 연마제 입자의 현탁액을 말한다. "콜로이드적으로 안정함"은 경시적으로 현탁액이 유지됨을 말한다. 본 발명의 문맥에서, CMP 조성물 중 연마제는 CMP 조성물을 100 mL 눈금 실린더에 넣고 2시간 동안 교반 없이 두었을 때 CMP 조성물 중 연마제의 최초 농도 (g/mL 단위의 [C])로 나눈 눈금 실린더 바닥 50 mL의 연마제의 농도 (g/mL 단위의 [B])와 눈금 실린더 상부 50 mL의 연마제의 농도 (g/mL 단위의 [T])의 차이가 0.5 이하 (즉,  $([B] - [T]) / [C]$ 가 0.5 이하)인 경우에 콜로이드적으로 안정한 것으로 고려된다.  $([B] - [T]) / [C]$ 는 바람직하게는 0.3 이하, 더 바람직하게는 0.1 이하이다.

[0022] 제1 및 제2 금속 연마 속도 개질제는 (1) 표준 수소 전극에 대한 표준 환원 전위가 0.34 V 미만이고 퀴논인 제1 금속 연마 속도 개질제와, 표준 수소 전극에 대한 표준 환원 전위가 0.34 V를 초과하는 제2 금속 연마 속도 개질제, (2) 퀴논 잔기를 포함하는 유기 산화제인 제1 금속 연마 속도 개질제와, 요오다이드, 요오드,  $I_2$ -말론아미드<sub>3</sub> 및 트리요오다이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 제2 금속 연마 속도 개질제, (3) 퀴논 잔기를 포함하는 유기 산화제인 제1 금속 연마 속도 개질제와, 제1 금속 연마 속도 개질제의 농도보다 낮은 농도로 존재하는 산화제인 제2 금속 연마 속도 개질제, 및 (4) 퀴논 잔기를 포함하는 유기 산화제이되, 단 1,2-나프토퀴논-4-술폰산, 아미노안트라퀴논 술폰산 또는 히드로퀴논 술폰산이 아닌 제1 금속 연마 속도 개질제와, 산화제이되, 단 제1 금속 연마 속도 개질제와 동일하지 않고 요오드산칼륨 또는 질산이 아닌 제2 금속 연마 속도 개질제인 제1 및 제2 금속 연마 속도 개질제의 쌍들로부터 선택된다.

[0023] 제1 실시양태에서, 제1 금속 연마 속도 개질제는 표준 수소 전극에 대한 표준 환원 전위 ( $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$ 의  $E^\circ$  값)가 0.34 V 이하인 임의의 적합한 물질일 수 있다. 제1 실시양태의 제2 금속 연마 속도 개질제는 표준 수소 전극에 대한 표준 환원 전위가 0.34 V를 초과하는 임의의 적합한 물질일 수 있다.

[0024] 제2 실시양태에서, 제1 금속 연마 속도 개질제는 퀴논 잔기를 포함하는 임의의 적합한 유기 산화제일 수 있다. 제2 실시양태의 제2 금속 연마 속도 개질제는 요오다이드, 요오드,  $I_2$ -말론아미드<sub>3</sub> 및 트리요오다이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 적합한 작용제일 수 있다. 제2 실시양태의 CMP 조성물은 임의로는 제2의 산화제를 더 포함할 수 있다.

[0025] 제3 실시양태에서, 제1 금속 연마 속도 개질제는 퀴논 잔기를 포함하는 임의의 적합한 유기 산화제일 수 있다. 제3 실시양태의 제2 금속 연마 속도 개질제는 제1 금속 연마 속도 개질제의 농도보다 낮은 농도로 존재하는 임의의 적합한 산화제일 수 있다.

[0026] 제4 실시양태에서, 제1 금속 연마 속도 개질제는 퀴논 잔기를 포함하는 임의의 적합한 유기 산화제일 수 있되, 단 1,2-나프토퀴논-4-술폰산, 아미노안트라퀴논 술폰산 또는 히드로퀴논 술폰산이 아니다. 제4 실시양태의 제2 금속 연마 속도 개질제는 임의의 적합한 산화제일 수 있되, 단 제1 금속 연마 속도 개질제와 동일하지 않고 요오드산칼륨 또는 질산이 아니다.

[0027] 적합한 유기 산화제는 클로라닐산, 유기 퍼옥사이드 (예를 들면, t-부틸 퍼옥사이드), n-메틸모르폴린-N-옥사이드, 디클로로인도페놀,  $I_2$ -말론아미드<sub>3</sub>, 및 하나 이상의 관능기를 갖는 안트라퀴논, 디히드록시퀴논 (예를 들면, 2,5-디히드록시벤조퀴논) 및 나프토퀴논 (예를 들면, 1,2-나프토퀴논-4-술폰산)과 같은 퀴논을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 안트라퀴논의 관능기는 주로 CMP 조성물 중 안트라퀴논의 용해도를 향상시키는 것을 보조하며, 또한 기판을 연마하는 경우 CMP 조성물의 성능에 영향을 미칠 수 있다. 적합한 관능기는 술포네이트, 포스페이트 및 아민이나, 이에 제한되지 않는다. 안트라퀴논에는 2종 이상의 상이한 종류의 관능기들이 혼합되어 있을 수 있다. 안트라퀴논의 바람직한 관능기는 술폰산이다. 이에 따라, 유기 산화제는 바람직하게는 9,10-안트라퀴논-1,8-디술폰산, 9,10-안트라퀴논-1,5-디술폰산, 9,10-안트라퀴논-2,6-디술폰산 및 이들의 염과 같은 안트라퀴논 디술폰산이다.

[0028] 적합한 무기 산화제는 과산화수소, 칼륨 퍼옥시모노술포에이트, 과황산염 (예를 들면, 암모늄 모노퍼술포에이트, 암모늄 디퍼술포에이트, 칼륨 모노퍼술포에이트 및 칼륨 디퍼술포에이트), 과요오드산염, (예를 들면, 과요오드산칼륨), 과염소산염 (예를 들면, 과염소산칼륨), 요오드산염 (예를 들면, 요오드산칼륨), 요오드, 삼요오드산염, 과망간산칼륨, 철(III)의 무기 염 (예를 들면, 질산철), 철(III)의 유기 염 (예를 들면, 말론산철(III)  $[Fe(III)(Ma)_3]$ ), 황산세륨(IV), 브롬산염 (예를 들면, 브롬산칼륨) 및 염소산염을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 바람직하게는, 제2 금속 연마 속도 개질제가 무기 산화제인 경우, 제2 금속 연마 속도 개질제는 요오드산염 (예를 들면, 요오드산칼륨), 요오드, 과망간산칼륨, 철(III)의 무기 염 (예를 들면, 질산철), 브롬산염,

염소산염 및 과황산염으로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 무기 금속 연마 속도 개질제는 질산이 아니다.

- [0029] CMP 조성물은 할라이드 음이온을 더 포함할 수 있다. 적합한 할라이드 음이온은 클로라이드, 브로마이드 및 요오다이드를 포함한다. CMP 조성물에서 바람직한 할라이드 음이온은 요오다이드이다. 할라이드 음이온은 CMP 조성물에서 임의의 적합한 염을 사용함으로써 공급될 수 있다. 할라이드 이온을 공급하기에 적합한 염은, 예를 들면 칼륨, 세슘, 암모늄, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 및 알루미늄 염을 포함한다.
- [0030] 일부 실시양태에서, CMP 조성물은 요오다이드 이외에 요오드,  $I_2$ -말론아미드<sub>3</sub> 또는 트리요오다이드를 함유할 수 있다. 요오드는 분자 요오드 ( $I_2$ ) 또는 가용성 요오드 부가물로서 존재할 수 있다. 가용성 요오드 부가물은, 예를 들면  $I_2$ 를 탄산과 배합함으로써 제조된다. 바람직하게는, 요오드 부가물은  $I_2$ -말론아미드<sub>3</sub>이다.
- [0031] 제1 및 제2 금속 연마 속도 개질제는 CMP 조성물 중에 임의의 적합한 양으로 존재할 수 있다. 예를 들면, CMP 조성물의 전체 중량에 대해 계산된 중량 기준으로, 각각의 제1 및 제2 금속 연마 속도 개질제는 CMP 조성물 중에 0.001 중량% 이상, 예를 들면 0.01 중량% 이상, 0.05 중량% 이상 또는 0.1 중량% 이상의 양으로 존재할 수 있다. 별법으로 또는 추가로, 각각의 제1 및 제2 금속 연마 속도 개질제는 CMP 조성물 중에 5 중량% 이하, 예를 들면 1 중량% 이하 또는 0.5 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 물 농도 기준으로, 각각의 제1 및 제2 금속 연마 속도 개질제는 CMP 조성물 중에 1 mM 이상, 예를 들면 2 mM 이상, 3 mM 이상 또는 5 mM 이상의 농도로 존재할 수 있다. 별법으로 또는 추가로, 각각의 제1 및 제2 금속 연마 속도 개질제는 CMP 조성물 중에 60 mM 이하, 예를 들면 40 mM 이하, 20 mM 이하 또는 10 mM 이하의 양으로 존재할 수 있다. 제2 금속 연마 속도 개질제는, 제1 금속 연마 속도 개질제의 농도보다 높거나 이와 같거나 이보다 낮은 임의의 농도로 존재할 수 있다. 예를 들면, 일 실시양태에서, CMP 조성물 중 제2 금속 연마 속도 개질제의 농도는 CMP 조성물 중 제1 금속 연마 속도 개질제의 농도보다 낮다.
- [0032] CMP 조성물이 할라이드를 포함하는 경우, 할라이드 음이온은 CMP 조성물 중에 임의의 적합한 농도로 존재할 수 있다. 예를 들면, 할라이드 이온은 CMP 조성물 중에 5 ppm 이상, 예를 들면 10 ppm 이상 또는 25 ppm 이상의 농도로 존재할 수 있다. 별법으로 또는 추가로, 할라이드 이온은 CMP 조성물 중에 120 ppm 이하, 예를 들면 100 ppm 이하 또는 60 ppm 이하의 농도로 존재할 수 있다.
- [0033] 액상 담체는 임의의 적합한 액상 담체일 수 있다. 제한 없이, 적합한 액상 담체의 예에는 물, 또는 에탄올, 메탄올, 이소프로판올, 부탄올 및 이들의 조합과 같은 수산화성 용매가 포함된다. 액상 담체는 적합한 기판의 표면에 연마제 입자, 산화제 및 임의의 다른 첨가제를 적용하는 것을 용이하게 하는데 사용된다. 바람직하게는, 액상 담체는 물이다. 바람직하게는, 물은 탈이온수이다.
- [0034] 임의로는, CMP 조성물은 적합한 양의 1종 이상의 다른 물질을 더 포함한다. 이러한 다른 물질은 CMP 조성물에 통상적으로 포함되는 다른 물질일 수 있다. 예를 들면, 이러한 다른 물질은 부식 억제제, 점도 개질제, 계면활성제 및 살생제 등일 수 있다.
- [0035] 부식 억제제 (즉, 필름 형성제)는 임의의 적합한 부식 억제제일 수 있다. 전형적으로, 부식 억제제는 헤테로원자 함유 관능기를 함유하는 유기 화합물이다. 예를 들면, 부식 억제제는 하나 이상의 질소 원자를 함유하는 하나 이상의 5원 또는 6원의 헤테로시클릭 고리를 활성 관능기로서 포함하는 헤테로시클릭 유기 화합물일 수 있다. 바람직하게는, 부식 억제제는 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 벤즈이미다졸, 벤조티아졸 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, 조성물은 벤조트리아졸을 포함한다. CMP 조성물은 부식 억제제를 임의의 적합한 양으로 포함할 수 있다.
- [0036] 살생제는 임의의 적합한 살생제일 수 있다. 적합한 살생제는 롬 앤드 하스(Rohm and Haas) (미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재)에서 입수가 가능한 카톤(KATHON, 등록상표) 살생제와 같은 이소티아졸리논 조성물이다. CMP 조성물은 살생제를 임의의 적합한 양으로, 예를 들면 전형적으로 살생성인 양으로 포함할 수 있다.
- [0037] CMP 조성물은 임의의 적합한 pH를 가질 수 있다. 바람직하게는, CMP 조성물은 pH가 1 내지 4, 예를 들면 2 내지 3의 범위이다. 임의로는, CMP 조성물은 CMP 조성물의 다른 산성 및 염기성 성분 이외에 1종 이상의 pH 조정 물질, 예를 들면 질산, 염화수소산 및 아세트산 등과 같은 산, 암모니아 및 수산화칼륨 등과 같은 염기, 또는 이들의 배합물을 포함한다.
- [0038] CMP 조성물은 임의의 적합한 기술에 의해 제조될 수 있으며, 이의 다수가 당업자에게 공지되어 있다. CMP 조성물은 회분식 또는 연속식 공정으로 제조될 수 있다. 일반적으로, CMP 조성물은 이의 성분들을 임의의 순서로 배합함으로써 제조될 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "성분"은 개별 구성성분 (예를 들면, 연마제, 산, 염기

및 금속 연마 속도 개질제 등), 및 또한 구성성분들의 임의의 배합물을 포함한다. 예를 들면, 연마제를 물 중에 분산시킬 수 있으며, 금속 연마 속도 개질제 또는 산 또는 염기를 첨가할 수 있고, CMP 조성물에 성분을 도입할 수 있는 임의의 방법으로 혼합할 수 있다. 산화제를 첨가하는 경우, 산화제의 일부 또는 전부를 기관의 연마를 시작하기 직전에 첨가할 수 있다. 성분들을 둘 이상의 운반 시스템에 의해 연마 플레이트(platen)에서 배합할 수 있다.

[0039] CMP 조성물은 사용하기 전에 혼합되는 별도의 성분들로 제조될 수 있다. 별도의 성분들은 다양한 방식으로 배합될 수 있다. 예를 들면, 제1 액부 (액부 1)가 연마제 입자를 함유하고, 제2 액부 (액부 2)가 금속 연마 속도 개질제 및 물을 함유하고, 제3 액부 (액부 3)가 물을 함유하는 3 액부 시스템을 만들 수 있다. 추가의 예로서, 액부 1은 pH가 2 내지 4로 조정된 실리카를 4 내지 30 중량% 포함할 수 있고, 액부 2는 2종 이상의 적합한 금속 연마 속도 개질제를 포함할 수 있다. 이어서, 3 액부를 다양한 방식으로, 예를 들면 액부 2를 액부 3 (물)에 첨가하고, 이어서 액부 1을 액부 2와 3의 혼합물에 첨가하여, 배합할 수 있다. 숙련된 당업자는, 제조된 CMP 조성물의 성분들의 최종 농도가 본원에 기재된 바와 같도록, 성분들의 용해도 및 안정성에 따라 여러 액부의 비율 및 농도를 변화시킬 수 있음을 알 것이다. 별도의 액부들로부터 CMP 조성물을 제조하는 경우의 장점은, 연마제 입자를 다른 성분들과 별도로 유지하여 생성물의 저장 수명이 연장된다는 점이다. 또다른 장점은, 대부분의 물을 제조장치로부터 기관 제조 설비로 운반할 필요가 없고 연마가 일어나는 위치에 첨가할 수 있어서, 운반 비용이 감소된다는 점이다.

[0040] 또한, 본 발명은 기관, 특히 반도체 기관의 화학적-기계적 연마 방법을 제공한다. 상기 방법은 (i) 기관의 표면을 본원에 기재된 CMP 조성물 및 연마 패드와 접촉시키는 단계, 및 (ii) 기관의 표면에 대해 연마 패드를 그들 사이의 연마 조성물과 함께 이동시켜서, 표면의 적어도 일부를 마모시켜, 기관을 연마하는 단계를 포함한다.

[0041] 화학적-기계적 연마 방법은 임의의 적합한 기관을 연마하는데 사용될 수 있으며, 구리, 구리 기재 합금, 탄탈, 질화탄탈 또는 이들의 배합물을 포함하는 기관을 연마하는데 특히 유용하다. 또한, 본 발명은 기관을 화학적-기계적으로 연마할 때 상기 금속의 상대적인 제거 속도를 선택하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 제2 금속의 제거 속도에 대해 제1 금속의 제거 속도가 증가되거나 감소되도록 1종 이상의 금속 연마 속도 개질제의 농도를 변화시키는 것을 포함한다. 예를 들면, 조성물 중 금속 연마 속도 개질제의 농도를 증가시키는 것은, 구리의 제거 속도를 증가시키면서 탄탈의 제거 속도에는 아무런 영향을 미치지 않을 수 있다. 따라서, 탄탈에 비해 단지 소량의 구리를 제거하는 것이 바람직한 적용에서는, 제2 금속 연마 속도 개질제를 보다 낮은 농도로 사용할 수 있다. 반대로, 동일한 양의 구리와 탄탈을 제거하는 것이 바람직한 적용에서는, 제2 금속 연마 속도 개질제를 높은 농도로 사용할 수 있다. 또한, TiN을 효과적으로 연마하기 위해, 금속 연마 속도 개질제의 농도 및 배합을 변화시킬 수 있다.

[0042] 본 발명의 CMP 방법은 화학적-기계적 연마 장치와 함께 사용하기에 특히 적합하다. 다양한 유형의 화학적-기계적 연마용 CMP 장치가 당업계에 잘 알려져 있다. 전형적으로, CMP 장치는 사용시에 이동하며 레도형, 선형 및/또는 원형 이동을 생성하는 소정의 속도를 갖는 플레이트; 플레이트와 접촉하며 이동시에 플레이트와 함께 이동하는 연마 패드; 및 연마하고자 하는 기관을 연마 패드의 표면과 접촉시키고 이에 대해 이동시킴으로써 연마하고자 하는 기관을 보유하는 캐리어를 포함한다. 기관의 연마는, 기관의 적어도 일부를 마모시켜 기관을 연마하기 위해, 기관을 본원에 기재된 CMP 조성물 및 연마 패드와 접촉하게 위치시키고, 이어서 기관에 대해 연마 패드를 이동시킴으로써 수행된다.

[0043] 기관은 임의의 적합한 연마 패드 (예를 들면, 연마 표면)를 사용하여 본원에 기재된 CMP 조성물로 평탄화 또는 연마될 수 있다. 적합한 연마 패드는, 예를 들면 제직 및 부직 연마 패드, 홈이 있는 패드 또는 홈이 없는 패드, 및 다공성 또는 비다공성 패드 등을 포함한다. 또한, 적합한 연마 패드는 밀도, 경도, 두께, 압축성, 압축시의 회복 능력 및 압축 모듈러스가 다양한 임의의 적합한 중합체를 포함할 수 있다. 적합한 중합체는, 예를 들면 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 나일론, 불화탄소, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리에테르, 폴리에틸렌, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 이들의 공생성물, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, CMP 방법에서 유용한 연마 패드는 폴리우레탄 중합체를 포함하는 패드이다.

[0044] 연마 패드는 경질 또는 연질 패드일 수 있다. 경질 패드 상에서 탄탈과 같은 장벽 물질을 포함하는 기관을 연마하는 것은, 스크래치 및 탈층과 같은 기계적 인자들로 인한 높은 결함도(defectivity)가 유발되기 때문에 종종 회피된다. 그러나, 경질 패드가 보다 오래 내구성이어서 전체 공정 비용이 감소되기 때문에, 경질 패드를 사용하여 연마하는 것이 종종 바람직하다. 본 발명의 CMP 조성물은 경질 패드와 함께 사용될 수 있으며, 경질

패드와 함께 사용되는 경우 낮은 결함도와 관련하여 뛰어난 성능을 나타낸다.

[0045] 본 발명의 CMP 조성물은 사용 지점에서 회석할 수 있다. 다시 말하면, 본 발명의 CMP 조성물을 화학적-기계적 연마의 위치에서, 예를 들면 기관-연마 패드 계면에서 회석할 수 있다. 임의의 적합한 회석법을 사용할 수 있다. 회석은, CMP 조성물의 농축액에 전형적으로 수성 회석제인 적절한 양의 적합한 액상 담체를 적절하게 혼합하면서 첨가함으로써 수행된다. 액상 담체는 전형적으로 물, 바람직하게는 증류수 또는 탈이온수이다. 이러한 실시양태에서, CMP 조성물 농축액은, CMP 조성물 농축액을 적절한 양의 액상 담체, 예를 들면 수성 용매로 회석할 때 CMP 조성물의 각각의 성분이 CMP 조성물 중에 사용하기에 적절한 범위 내의 양으로 존재하도록 하는 적절한 양으로 액상 담체, 예를 들면 물과 같은 수성 용매에 분산되거나 용해된 다양한 성분을 포함할 수 있다.

[0046] 본 발명의 조성물 및 방법과 관련하여 본원에 사용된 용어 "조율성(tunable)"은 CMP 조성물의 하나 이상의 성분의 농도를 조정함으로써 기관 성분의 연마 속도에 영향을 미칠 수 있는 능력을 말한다. 예를 들면, 본 발명의 CMP 조성물 중의 금속 연마 속도 개질제 중 하나의 농도를 조정함으로써, 탄탈 연마 속도를 0 내지 2000 Å/min으로 조율할 수 있고, 구리 연마 속도를 0 내지 8000 Å/min으로 조율할 수 있고, TiN 연마 속도를 0 내지 1500 Å/min으로 조율할 수 있다. 본 발명의 CMP 조성물은 기관에 존재하는 1종의 금속, 2종의 금속 또는 더 많은 금속에 대해 조율가능하다. CMP 조성물의 조율성은 기관의 연마 정밀도를 높이고, 제조 동안 다수의 기관의 연마에 대한 용통성을 높인다.

[0047] 하기 실시예는 본 발명을 더 예시하며, 어떠한 방식으로든 본 발명의 범위를 한정하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

#### [0048] 실시예 1

[0049] 본 실시예는 탄탈 및 구리를 함유하는 연마 기관에서의 제1 금속 연마 속도 개질제로서의 9,10-안트라퀴논-1,8-디술포산 (1,8-AQDSA) 및 제2 금속 연마 속도 개질제로서의 과산화수소를 사용한 이중 금속 연마 속도 개질제의 효능을 예시한다.

[0050] 탄탈 및 구리를 포함하는 유사한 기관을, 에픽(EPIC™) D100 패드 (미국 일리노이주 오로라 소재의 캐보트 마이크로일렉트로닉스(Cabot Microelectronics) 제조)를 구비한 로지텍(Logitech) 탁상 연마기에서 여러 연마 조성물 (연마 조성물 1A 내지 1E)을 사용하여 연마하였다. 연장(장비) 조건은, 플레튼 속도 102 rpm, 캐리어 속도 110 rpm, 하향력(down force) 24.7 kPa (3.58 psi) 및 연마 조성물 유량 100 mL/min이었다.

[0051] 각각의 연마 조성물은 4 중량%의 콜로이드 실리카 및 0.08 중량%의 1,8-AQDSA의 칼륨 염을 함유하였으며, 질산을 사용하여 pH를 2.2로 조정하였다. 연마 조성물 1A (비교)는 제2 금속 연마 속도 개질제를 함유하지 않았다. 연마 조성물 1B, 1C, 1D 및 1E (본 발명)는 각각 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm 및 500 ppm의 과산화수소를 함유하였다.

[0052] 각각의 화학적-기계적 연마 조성물에 대한 구리의 제거 속도 (RR)를 측정하고, 다수의 연마 실험의 평균으로서의 결과를 하기 표 1에 요약하였다.

**표 1**

1,8-AQDSA 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용한 경우의 구리 제거 속도

연마 조성물	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Cu RR (Å/min)
1A (비교)	0	0.0	134
1B (본 발명)	25	0.7	230
1C (본 발명)	50	1.5	326
1D (본 발명)	100	2.9	721
1E (본 발명)	500	14.7	2562

[0053]

[0054] 결과는 과산화수소 농도를 0 mM에서 15 mM로 증가시키는 경우 Cu 제거 속도가 100 Å/min에서 2500 Å/min으로 증가함을 나타내었다.

#### [0055] 실시예 2

[0056] 본 실시예는 탄탈 및 구리를 함유하는 기관의 연마에서의 제1 금속 연마 속도 개질제로서의 1,8-AQDSA 및 제2 금속 연마 속도 개질제로서의 요오드산칼륨을 사용한 이중 금속 연마 속도 개질제의 효능을 예시한다.

[0057] 탄탈 및 구리를 포함하는 유사한 기관을, IC1000 연마 패드를 구비한 로지텍 탁상 연마기에서 여러 연마 조성물 (연마 조성물 2A 내지 2C)을 사용하여 연마하였다. 장비 조건은 플레튼 속도 102 rpm, 캐리어 속도 110



rpm, 구리에 대한 하향력 1.58 psi 및 탄탈에 대한 하향력 7.6 kPa (1.1 psi), 및 연마 조성물 유량 100 mL/min이었다.

[0058] 각각의 연마 조성물은 4 중량%의 콜로이드 실리카, 0.08 중량%의 1,8-AQDSA 및 500 ppm의 벤조트리아졸 (BT A)을 함유하였으며, 질산을 사용하여 pH를 2.2로 조정하였다. 연마 조성물 2A (비교)는 제2 금속 연마 속도 개질제를 함유하지 않았다. 연마 조성물 2B 및 2C (본 발명)는 각각 25 ppm 및 100 ppm의 요오드산칼륨을 함유하였다.

[0059] 각각의 화학적-기계적 연마 조성물에 대한 구리 및 탄탈의 제거 속도 (RR)를 측정하고, 다수의 연마 실험의 평균으로서의 결과를 하기 표 2에 요약하였다.

**표 2**

1,8-AQDSA 및 KIO<sub>3</sub>을 사용한 경우의 구리 및 탄탈 제거 속도

연마 조성물	KIO <sub>3</sub> (ppm)	KIO <sub>3</sub> (mM)	Ta RR (Å/min)	Cu RR (Å/min)
2A (비교)	0	0.0	620	150
2B (본 발명)	25	0.12	726	233
2C (본 발명)	100	0.47	696	321

[0060]

[0061] 결과는 요오데이트 농도를 0 mM에서 0.5 mM로 증가시키는 경우 구리 제거 속도가 선형적인 방식으로 150 Å/min에서 325 Å/min로 증가함을 나타내었다. Ta 제거 속도는 KIO<sub>3</sub> 농도를 상기 수준으로 증가시키는 것과 상호 관계가 없었으며, 이는 Cu 제거 속도를 Ta 제거 속도와 무관하게 조율할 수 있음을 나타낸다.

[0062] **실시예 3**

[0063] 본 실시예는 탄탈 및 구리를 함유하는 기관의 연마에서의 제1 금속 연마 속도 개질제 (1<sup>st</sup> MPRM 작용제)로서의 1,8-AQDSA를 제2 금속 연마 속도 개질제 (2<sup>nd</sup> MPRM 작용제)로서의 요오드산칼륨 또는 2,5-디히드록시벤조퀴논과 함께 사용한 이중 금속 연마 속도 개질제의 효능을 예시한다.

[0064] 탄탈 및 구리를 포함하는 유사한 기관을, 로델(Rodel) 제조의 폴리텍스(Polytex) 패드를 구비한 미라(MIRRA™) 연마 장비 (어플라이드 머티리얼즈(Applied Materials) 제조)에서 여러 연마 조성물 (연마 조성물 3A 내지 3C)을 사용하여 연마하였다. 장비 조건은 하향력 10.3 kPa (1.5 psi)을 포함하였다.

[0065] 각각의 연마 조성물은 1 중량%의 콜로이드 실리카 및 0.08 중량%의 1,8-AQDSA를 함유하였으며, 질산을 사용하여 pH를 2.8로 조정하였다. 연마 조성물 3A (비교)는 0.05 중량%의 BTA를 더 함유하였다. 연마 조성물 3B (본 발명)는 0.04 중량%의 BTA 및 2 mM의 2,5-디히드록시벤조퀴논을 함유하였다. 연마 조성물 3C (본 발명)는 0.01 중량%의 BTA 및 0.01 중량% (0.47 mM)의 요오드산칼륨을 함유하였다.

[0066] 각각의 화학적-기계적 연마 조성물에 대한 구리 및 탄탈의 제거 속도 (RR)를 측정하고, 결과를 하기 표 3에 요약하였다.

**표 3**

구리 및 탄탈 제거 속도

연마 조성물	2 <sup>nd</sup> MPRM 작용제	Ta RR (Å/min)	Cu RR (Å/min)
3A (비교)	없음	532	25
3B (본 발명)	2,5-디히드록시벤조퀴논	435	55
3C (본 발명)	요오드산칼륨	431	37

[0067]

[0068] 결과는 1,8-AQDS만을 사용한 슬러리에 비해 이중 금속 연마 속도 개질제를 함유하는 슬러리가 증가된 Cu 제거 속도 및 약간 감소된 Ta 제거 속도를 가짐을 나타내었다.

[0069] **실시예 4**

[0070] 본 실시예는 탄탈 및 구리를 함유하는 기관의 연마에서의 제1 금속 연마 속도 개질제로서의 9,10-안트라퀴논-1,5-디술폰산 (1,5-AQDSA) 및 제2 금속 연마 속도 개질제로서의 요오드산칼륨을 사용한 이중 금속 연마 속도 개질제의 효능을 예시한다.

[0071] 탄탈 및 구리를 포함하는 유사한 기관을, IC1010 연마 패드 (로델 제조)를 구비한 로지텍 탁상 연마기에서 여러 연마 조성물 (연마 조성물 4A 내지 4D)을 사용하여 연마하였다. 장비 조건은 플레이트 속도 102 rpm, 캐리어

속도 110 rpm, 하향력 9.31 kPa (1.35 psi) 및 연마 조성물 유량 150 mL/min이었다.

각각의 연마 조성물은 0.5 중량%의 콜로이드 실리카, 0.1 중량%의 1,5-AQDSA, 1000 ppm의 BTA를 함유하였으며, 질산을 사용하여 pH를 2.4로 조정하였다. 연마 조성물 4A (비교)는 제2 금속 연마 속도 개질제를 함유하지 않았다. 연마 조성물 4B, 4C 및 4D (본 발명)는 각각 125 ppm, 250 ppm 및 500 ppm의 요오드산칼륨을 함유하였다.

각각의 화학적-기계적 연마 조성물에 대한 구리 및 탄탈의 제거 속도 (RR)를 측정하고, 결과를 하기 표 4에 요약하였다.

표 4

1,5-AQDSA 및 KIO<sub>3</sub>을 사용한 경우의 구리 및 탄탈 제거 속도

연마 조성물	KIO <sub>3</sub> (ppm)	KIO <sub>3</sub> (mM)	Ta RR (Å/min)	Cu RR (Å/min)	Ta/Cu 속도 선택성
4A (비교)	0	0.0	186	65	2.9
4B (본 발명)	125	0.58	457	160	2.9
4C (본 발명)	250	1.17	641	152	4.2
4D (본 발명)	500	2.34	1102	229	4.8

결과는 요오데이트 농도를 0 ppm에서 500 ppm으로 증가시키는 경우 구리 제거 속도가 선형적인 방식으로 65 Å/min에서 229 Å/min로 증가함 (R<sup>2</sup>은 86%였음)을 나타내었다. 추가로, Ta 제거 속도는 KIO<sub>3</sub> 농도를 증가시키는 경우 선형적으로 증가하나 (R<sup>2</sup>은 99.7%였음), 기울기가 훨씬 더 컸다 (Cu 제거 속도의 기울기는 0.3인데 비해 Ta 제거 속도의 기울기는 1.8였음). 따라서, 이들 두 금속 연마 속도 개질제를 포함하는 연마 조성물을 사용하는 경우, Cu 제거 속도와 Ta 제거 속도를 둘 다 동시에 조율할 수 있으며, 상이한 Ta 대 Cu 선택성을 달성할 수 있었다.

#### 실시예 5

본 실시예는 탄탈 및 구리를 함유하는 기관의 연마에서의 제1 금속 연마 속도 개질제로서의 1,8-AQDSA 및 제2 금속 연마 속도 개질제로서의 1,2-나프토크논-4-술폰산 (NQSA)을 사용한 이중 금속 연마 속도 개질제의 효능을 예시한다.

탄탈 및 구리를 포함하는 유사한 기관을, 폴리텍스(Politex) 연마 패드를 구비한 로지텍 탁상 연마기에서 여러 연마 조성물 (연마 조성물 5A 내지 5D)을 사용하여 연마하였다. 장비 조건은 플레이트 속도 102 rpm, 캐리어 속도 110 rpm, 하향력 9.31 kPa (1.35 psi) 및 연마 조성물 유량 150 mL/min이었다.

각각의 연마 조성물은 1 중량%의 콜로이드 실리카 (입자 크기 50 nm), 0.05 중량%의 1,8-AQDSA의 칼륨 염, 1000 ppm의 BTA를 함유하였으며, 질산을 사용하여 pH를 2.2로 조정하였다. 연마 조성물 5A (비교)는 제2 금속 연마 속도 개질제를 함유하지 않았다. 연마 조성물 5B, 5C 및 5D (본 발명)는 각각 125 ppm, 250 ppm 및 500 ppm의 NQSA를 함유하였다.

각각의 화학적-기계적 연마 조성물에 대한 구리 및 탄탈의 제거 속도 (RR)를 측정하고, 결과를 하기 표 5에 요약하였다.

표 5

1,8-AQDSA 및 NQSA를 사용한 경우의 구리 및 탄탈 제거 속도

연마 조성물	NQSA (ppm)	NQSA (mM)	Ta RR (Å/min)	Cu RR (Å/min)	Ta/Cu 속도 선택성
5A (비교)	0	0	669	36	17.6
5B (본 발명)	125	0.48	745	53	14.1
5C (본 발명)	250	0.96	814	221	3.7
5D (본 발명)	500	1.92	802	721	1.1

결과는 NQSA인 제2 금속 연마 속도 개질제의 양을 0 ppm에서 500 ppm로 증가시키는 것이 구리 제거 속도가 증가하는 것과 선형적인 방식으로 상호 관련되어 있음을 나타내었다. 시험한 수준에서, Ta 제거 속도는 NQSA의 양

의 증가와 상호 관련이 없었다. 이에 따라, 이들 두 금속 연마 속도 개질제를 포함하는 연마 조성물을 사용함으로써, Cu 제거 속도를 Ta 제거 속도와 무관하게 조율할 수 있었으며, 18 내지 1 범위의 Ta 대 Cu의 선택성을 달성할 수 있었다.

#### [0083] 실시예 6

[0084] 본 실시예는 탄탈 및 구리를 함유하는 기판의 연마에서의 제1 금속 연마 속도 개질제로서의 1,8-AQDSA 및 제2 금속 연마 속도 개질제로서의 다양한 양의 2,5-디히드록시-1,4-벤조퀴논 (DHBQ)을 사용한 이중 금속 연마 속도 개질제의 효능을 예시한다.

[0085] 구리 연마 조성물로 사전에 연마하여 구리를 세척한 Cu (5000 Å), Ta (250 Å) 및 TEOS (5000 Å)를 함유하는 세미테크(Semitech) 제조의 유사한 패터화 웨이퍼를, 미라™ 연마 장비 (어플라이드 머티리얼즈 제조)에서 연마 조성물 6A 내지 6D를 사용하여 60초 동안 연마하였다.

[0086] 각각의 연마 조성물은 4 중량%의 콜로이드 실리카 및 0.08 중량%의 1,8-AQDSA를 함유하였으며, 질산을 사용하여 pH를 2.2로 조정하였다. 연마 조성물 6A (비교)는 제2 금속 연마 속도 개질제를 함유하지 않았다. 연마 조성물 6B, 6C 및 6D (본 발명)는 각각 50 ppm, 100 ppm 및 300 ppm의 2,5-디히드록시-1,4-벤조퀴논을 함유하였다. 시험한 모든 연마 조성물에서, 조건은 웨이퍼로부터 Ta를 세척하기에 충분하였다.

[0087] 각각의 화학적-기계적 연마 조성물에 대한 구리 및 TEOS의 제거 속도 (RR)를 측정하고, 결과를 하기 표 6에 요약하였다.

표 6

1,8-AQDSA 및 DHBQ를 사용한 경우의 구리 및 TEOS 제거 속도			
연마 조성물	DHBQ (ppm)	Cu RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)
6A (비교)	0	58	231
6B (본 발명)	50	135	239
6C (본 발명)	100	144	250
6D (본 발명)	300	302	254

[0088] 결과는 2,5-디히드록시-1,4-벤조퀴논인 제2 금속 연마 속도 개질제를 1,8-AQDSA를 함유하는 연마 조성물에 첨가하는 경우 구리 제거 속도를 큰 범위 내에서 조율할 수 있음을 나타내었다. 또한, 결과는 옥사이드 속도가 크게 변화하지 않음을 나타내었다.

#### [0090] 실시예 7

[0091] 본 실시예는 제1 금속 연마 속도 개질제 (1<sup>st</sup> MPRM 작용제)로서의 1,8-AQDSA, 및 제2 금속 연마 속도 개질제 (2<sup>nd</sup> MPRM 작용제)로서의 과황산암모늄 (APS), 삼요오드화칼륨 (KI<sub>3</sub>), 과망간산칼륨 (KMnO<sub>4</sub>) 또는 I<sub>2</sub>-말론아미드<sub>3</sub>을 사용한 두 금속 연마 속도 개질제의 효능을 예시한다.

[0092] TEOS 및 구리 블랭킷 웨이퍼를, IC1010 연마 패드를 구비한 미라™ 연마 장비 (어플라이드 머티리얼즈 제조)에서 여러 연마 조성물 (연마 조성물 7A 내지 7H)을 사용하여 연마하였다. 장비 조건은 플레이트 속도 103 rpm, 캐리어 속도 97 rpm, 하향력 10.3 kPa (1.5 psi) 및 연마 조성물 유량 200 mL/min이었다.

[0093] 각각의 연마 조성물은 4 중량%의 콜로이드 실리카, 0.08 중량%의 1,8-AQDSA의 칼륨 염 및 500 ppm의 BTA를 함유하였으며, 질산을 사용하여 pH를 2.2로 조정하였다. 연마 조성물 7A (비교)는 제2 금속 연마 속도 개질제를 함유하지 않았다. 연마 조성물 7B 및 7C (본 발명)는 각각 450 ppm 및 2300 ppm의 APS를 함유하였다. 연마 조성물 7D 및 7E (본 발명)는 각각 600 ppm 및 1000 ppm의 KMnO<sub>4</sub>를 함유하였다. 연마 조성물 7F 및 7G (본 발명)는 각각 50 ppm 및 150 ppm의 KI<sub>3</sub>를 함유하였다. KI<sub>3</sub>는 연마 조성물에 첨가하기 전에 물 중 1% 농축액으로서의 등몰량의 I<sub>2</sub>와 KI를 혼합하여 제조하였다. 연마 조성물 7H (본 발명)는 50 ppm의 말론아미드 및 20 ppm의 I<sub>2</sub>를 함유하였다.

[0094] 각각의 화학적-기계적 연마 조성물에 대한 구리 및 TEOS의 제거 속도 (RR)를 측정하고, 결과를 하기 표 7에 요약하였다.

표 7

구리 및 TEOS 제거 속도

연마 조성물	2 <sup>nd</sup> MPRM 작용제	농도 (ppm)	Cu RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)
7A (비교)	없음	---	65	153
7B (본 발명)	APS	450	80	230
7C (본 발명)	APS	2300	343	343
7D (본 발명)	KMnO <sub>4</sub>	600	888	174
7E (본 발명)	KMnO <sub>4</sub>	1000	972	177
7F (본 발명)	KI <sub>3</sub>	50	346	192
7G (본 발명)	KI <sub>3</sub>	150	433	93
7H (본 발명)	I <sub>2</sub> -말론아미드 <sub>3</sub>	20 (I <sub>2</sub> )/50 (말론아미드)	197	---

[0095]

[0096]

표 7에 나타난 결과는 1,8-AQDSA만을 함유하는 기준 연마 조성물에 비해 제2 금속 연마 속도 개질제를 첨가하는 경우 구리 제거 속도가 증가함을 나타내었다. 또한, 결과는 제2 금속 연마 속도 개질제의 농도를 변화시켜 구리 제거 속도도 조절할 수 있음을 나타내었다.

[0097]

**실시예 8**

[0098]

본 실시예는 할라이드 이온의 존재하의 이중 금속 연마 속도 개질제의 효능을 예시한다.

[0099]

구리 블랭킷 웨이퍼를, IC1010 연마 패드를 구비한 미라™ 연마 장비 (어플라이드 머티리얼즈 제조)에서 연마 조성물 (연마 조성물 8A 및 8B)을 사용하여 연마하였다. 장비 조건은 플레튼 속도 103 rpm, 캐리어 속도 97 rpm, 하향력 10.3 kPa (1.5 psi) 및 연마 조성물 유량 200 mL/min이었다.

[0100]

연마 조성물 8A 및 8B는 4 중량%의 콜로이드 실리카, 500 ppm의 BTA 및 40 ppm의 요오드화칼륨을 함유하였으며, 질산을 사용하여 pH를 2.2로 조정하였다.

[0101]

연마 조성물 8A는 0.08 중량%의 1,8-AQDSA의 칼륨 염 및 20 ppm의 I<sub>2</sub>를 더 포함하였다. 구리의 제거 속도는 128 Å/min이었다. 단지 하나의 금속 연마 속도 개질제를 사용하는 경우에 비해, 제1 금속 연마 속도 개질제 (예컨대, 1,8-AQDSA)와 함께 제2 금속 연마 속도 개질제로서의 할라이드 음이온 (예컨대, 요오다이드 음이온)을 사용하는 경우에 더 효과적으로 구리 함유 기판을 연마할 수 있었다.

[0102]

유사하게, 연마 조성물 8B는 0.2 중량%의 1,5-AQDSA 및 500 ppm의 클로라닐산을 포함하였다. 구리의 제거 속도는 1009 Å/min이었다.

[0103]

**실시예 9**

[0104]

본 실시예는 탄탈 및 구리를 함유하는 기판의 연마에서의 1,8-AQDSA 및 말론산철(III) [Fe(III)(Ma)<sub>3</sub>]을 사용한 이중 금속 연마 속도 개질제의 효능을 예시한다.

[0105]

TEOS 및 구리 블랭킷 웨이퍼를, IC1010 연마 패드를 구비한 로지텍 탁상 연마기에서 여러 연마 조성물 (연마 조성물 9A 내지 9E)을 사용하여 연마하였다. 장비 조건은 플레튼 속도 100 rpm, 캐리어 속도 110 rpm, 하향력 10.3 kPa (1.5 psi) 및 연마 조성물 유량 70 mL/min이었다.

[0106]

각각의 연마 조성물은 4 중량%의 콜로이드 실리카, 800 ppm의 1,8-AQDSA 및 500 ppm의 BTA를 함유하였으며, 질산을 사용하여 pH를 2.2로 조정하였다. 연마 조성물 9A (비교)는 제2 금속 연마 속도 개질제를 함유하지 않았다. 연마 조성물 9B 내지 9E (본 발명)는 1:3 질산철(III) 비수화물:말론산을 함유하는 수용액을 다양한 양으로 첨가하여 제조하였다. 연마 조성물 9B 내지 9E는 각각 0.125 mM, 0.5 mM, 2.5 mM 및 10 mM의 Fe(III)를 함유하였다.

[0107]

각각의 화학적-기계적 연마 조성물에 대한 구리 및 TEOS의 제거 속도 (RR)를 측정하고, 결과를 하기 표 8에 요약하였다.



표 8

1,8-AQDSA 및 DHBQ를 사용한 경우의 구리 및 TEOS 제거 속도

연마 조성물	Fe (III) (mM)	TEOS RR (Å/min)	Cu RR (Å/min)
9A (비교)	없음	214	59
9B (본 발명)	0.125	271	85
9C (본 발명)	0.5	311	122
9D (본 발명)	2.5	453	187
9E (본 발명)	10	422	247

결과는 Cu 제거 속도를 증가시키기 위해 제2 금속 연마 속도 개질제로서 Fe(III) 이온을 사용할 수 있고, Fe(III)의 농도를 변화시킴으로써 Cu 제거 속도를 조절할 수 있음을 나타내었다.

실시예 10

본 실시예는 두 금속 연마 속도 개질제를 함유하는 연마 조성물에 사용되는 경우 제1 금속 연마 속도 개질제로서의 유기 산화제 및 제2 금속 연마 속도 개질제로서의 할라이드 (요오다이드)의 상승작용적 효과를 나타낸다.

TEOS 및 구리 블랭킷 웨이퍼를, 로지텍 탁상 연마기에서 여러 연마 조성물 (연마 조성물 10A 내지 10C)을 사용하여 연마하였다.

각각의 연마 조성물은 4 중량%의 콜로이드 실리카 및 500 ppm의 BTA를 함유하였으며, 질산을 사용하여 pH를 2.2로 조정하였다. 연마 조성물 10A는 첨가제를 전혀 함유하지 않았다. 연마 조성물 10B (본 발명)는 0.08 중량%의 1,8-AQDSA를 함유하였다. 연마 조성물 10C (본 발명)는 0.08 중량%의 1,8-AQDSA 및 40 ppm의 요오드화칼륨을 함유하였다.

각각의 화학적-기계적 연마 조성물에 대한 구리의 제거 속도 (RR)를 측정하고, 결과를 하기 표 9에 요약하였다.

표 9

구리 제거 속도

연마 조성물	1,8-AQDSA (중량%)	할라이드 (ppm)	Cu RR (Å/min)
10A (비교)	없음	없음	100
10B (비교)	0.08	없음	46
10C (본 발명)	0.08	40	231

결과는 1,8-AQDSA만을 함유하는 연마 조성물에 비해 요오드화칼륨을 사용하는 경우 Cu 제거 속도가 현저하게 증가함을 나타내었다. 추가로, 데이터는 요오다이드 이온이 1,8-AQDSA와 함께 일종의 촉매로서 작용할 수 있음을 나타내었다. 통상적으로, 1,8-AQDSA는 구리를 산화시키지 않는다. 그러나, 매우 소량의 요오다이드 이온의 존재하에는 현저한 구리 제거 속도가 관찰되었다.

실시예 11

본 실시예는 구리를 함유하는 기관의 연마에서의, 두 금속 연마 속도 개질제를 함유하며, 1,5-AQDSA가 제1 금속 연마 속도 개질제이고, 할라이드가 제2 금속 연마 속도 개질제인 연마 조성물; 및 두 금속 연마 속도 개질제와 제3 금속 연마 속도 개질제로서의 할라이드 이온을 함유하며, 1,5-AQDSA가 제1 금속 연마 속도 개질제이고, 클로라닐산이 제2 금속 연마 속도 개질제이고, 요오다이드, 클로라이드 및 브로마이드가 제3 금속 연마 속도 개질제인 할라이드 이온인 연마 조성물의 효능을 예시한다.

구리 블랭킷 웨이퍼를, 에픽™ D100 패드 (미국 일리노이주 오로라 소재의 캐보트 마이크로일렉트로닉스 제조)를 구비한 로지텍 탁상 연마기에서 여러 연마 조성물 (연마 조성물 11A 내지 11K)을 사용하여 연마하였다. 장비 조건은 플레이트 속도 100 rpm, 캐리어 속도 110 rpm, 하향력 10.3 kPa (1.5 psi) 및 연마 조성물 유량 80 mL/min이었다.

각각의 연마 조성물은 4 중량%의 콜로이드 실리카, 0.2 중량%의 1,5-AQDSA 및 500 ppm의 BTA를 함유하였으며, 수산화암모늄을 사용하여 pH를 2.2로 조정하였다. 1,5-AQDSA를 나트륨 염 (미국 오레곤주 포틀랜드 소재의 티씨아이 아메리카(TCI America) 제조)으로부터 제조하고, 술폰화 폴리스티렌 수지인 퓨로라이트(Purolite) NRM-160 (미국 펜실베이니아주 발라 신위드 소재의 퓨로라이트(Purolite) 제조)이 충전된 이온 교환 컬럼에 통과시켰다. 연마 조성물 11A (비교)는 첨가제를 전혀 함유하지 않았다. 연마 조성물 11B 내지 11D (본 발명)는 각각 0.241 mM의 요오드화칼륨, 염화칼륨 및 브롬화칼륨을 함유하였다. 연마 조성물 11E 및 11G (본 발명)는 각각 100 ppm 또는 400 ppm의 클로라닐산과 함께 5 ppm의 KI를 함유하였다. 연마 조성물 11F (본 발명)는 각각 13

ppm의 KI 및 250 ppm의 클로라닐산을 함유하였다. 연마 조성물 11H 및 11I (본 발명)는 각각 100 ppm 또는 400 ppm의 클로라닐산과 함께 20 ppm의 KI를 함유하였다. 연마 조성물 11J 및 11K (본 발명)는 각각 100 ppm 또는 400 ppm의 클로라닐산과 함께 40 ppm KI를 함유하였다.

각각의 화학적-기계적 연마 조성물에 대한 구리의 제거 속도 (RR)를 측정하고, 결과를 하기 표 10에 요약하였다.

표 10

구리 제거 속도

연마 조성물	할라이드	할라이드 (ppm)	클로라닐산 (ppm)	Cu RR (Å/min)
11A (비교)	없음	없음	없음	34
11B (본 발명)	KI	40	없음	231
11C (본 발명)	KCl	18	없음	91
11D (본 발명)	KBr	29	없음	71
11E (본 발명)	KI	5	100	334
11F (본 발명)	KI	13	250	602
11G (본 발명)	KI	5	400	246
11H (본 발명)	KI	20	100	326
11I (본 발명)	KI	20	400	678
11J (본 발명)	KI	40	100	519
11K (본 발명)	KI	40	400	848

결과는 기준 연마 조성물에 비해 KI, KCl 및 KBr가 Cu 제거 속도를 증가시킴을 나타내었다. 또한, 클로라닐산과 KI를 첨가하는 경우 제거 속도가 훨씬 더 높았으며, KI 및 클로라닐산의 양을 변화시킴으로써 광범위한 Cu 제거 속도를 달성할 수 있었다.

## 실시예 12

본 실시예는 구리를 함유하는 기관의 연마에서의 제1 금속 연마 속도 개질제로서의 1,5-AQDSA, 제2 금속 연마 속도 개질제로서의 I<sub>2</sub> 및 제3 연마 속도 개질제로서의 요오드화칼륨을 사용한 두 금속 연마 속도 개질제와 제3 금속 연마 속도 개질제로서의 할라이드의 효능을 예시한다.

연마 조건은 실시예 11에 기재한 조건과 같았다. 각각의 연마 조성물은 4 중량%의 실리카 및 500 ppm의 BTA를 함유하였으며, 질산을 사용하여 pH를 2.2로 조정하였다. 연마 조성물 12A (비교)는 800 ppm의 1,5-AQDSA를 함유하였다. 연마 조성물 12B (비교)는 40 ppm의 KI를 함유하였다. 연마 조성물 12C (비교)는 20 ppm의 I<sub>2</sub>를 함유하였다. 연마 조성물 12D (비교)는 800 ppm의 1,5-AQDSA를 함유하였다. 연마 조성물 12E (본 발명)는 40 ppm의 KI 및 20 ppm의 I<sub>2</sub>를 함유하였다. 연마 조성물 12F (본 발명)는 800 ppm의 1,5-AQDSA 및 40 ppm의 KI를 함유하였다. 연마 조성물 12G (본 발명)는 800 ppm의 1,5-AQDSA 및 20 ppm의 I<sub>2</sub>를 함유하였다. 연마 조성물 12H (본 발명)는 800 ppm의 1,5-AQDSA, 20 ppm의 I<sub>2</sub> 및 40 ppm의 KI를 함유하였다.

각각의 화학적-기계적 연마 조성물에 대한 구리의 제거 속도 (RR)를 측정하고, 결과를 하기 표 11에 요약하였다.

표 11

구리 제거 속도

연마 조성물	1,5-AQDSA (ppm)	KI (ppm)	I <sub>2</sub> (ppm)	Cu RR (Å/min)
12A (비교)	없음	없음	없음	124
12B (비교)	없음	40	없음	130
12C (비교)	없음	없음	20	137
12D (비교)	800	없음	없음	94
12E (비교)	없음	40	20	150
12F (본 발명)	800	40	없음	261
12G (본 발명)	800	없음	20	239
12H (본 발명)	800	40	20	287

결과는 KI와 또다른 금속 연마 속도 개질제를 배합하는 것이 상승작용적 효과가 있음을 나타내었다. 예를 들면, 단독 금속 연마 속도 개질제로서의 KI의 연마 속도는 제거 속도가 매우 낮았다 (평균 130 Å/min). 단독

금속 연마 속도 개질제로서의 1,5-AQDSA의 연마 속도도 제거 속도가 매우 낮았다 (평균 94 Å/min). 그러나, 1,5-AQDSA와 배합된 KI의 제거 속도는 제거 속도에 대한 상가 반응값을 초과하였다 (평균 261 Å/min). 또한, 결과는 금속 연마 속도 개질제로서 I<sub>2</sub>를 첨가하는 경우 Cu 제거 속도가 증가함을 나타내었다. 그러나, 본 실험에서 사용된 낮은 농도에서는, 제거 속도가 매우 적게 향상되었다. 단지 I<sub>2</sub>를 KI와 배합하여 사용하는 경우, 제거 속도가 현저하게 향상되었다.

#### [0130] 실시예 13

[0131] 본 실시예는 탄탈 및 구리를 함유하는 기판의 연마에서의 제1 금속 연마 속도 개질제 (1<sup>st</sup> MPRM 작용제)와 제2 금속 연마 속도 개질제 (2<sup>nd</sup> MPRM 작용제)로서의 할라이드의 효능을 더 예시한다.

[0132] 탄탈, 구리 및 TEOS를 포함하는 유사한 기판을, 실시예 11에 기재한 연마 조건 하에서 연마 조성물 13A 내지 13H를 사용하여 연마하였다. 각각의 연마 조성물은 4 중량%의 실리카 및 500 ppm의 BTA를 함유하였으며, 질산을 사용하여 pH를 2.2로 조정하였다. 연마 조성물 13A (비교)는 0.2 중량%의 1,5-AQDSA를 함유하였다. 연마 조성물 13B 내지 13D는 0.1 중량%의 9,10-안트라퀴논-2,6-디술포산 (2,6-AQDSA), 및 각각 20 ppm, 40 ppm 및 100 ppm의 KI를 함유하였다. 연마 조성물 13E는 0.15 중량%의 2,6-AQDSA 및 60 ppm의 KI를 함유하였다. 연마 조성물 13F 및 13G는 0.2 중량%의 2,6-AQDSA, 및 각각 40 ppm 및 100 ppm의 KI를 함유하였다. 연마 조성물 13H는 0.2 중량%의 1,5-AQDSA 및 40 ppm의 KI를 함유하였다.

[0133] 각각의 화학적-기계적 연마 조성물에 대한 구리, 탄탈 및 TEOS의 제거 속도 (RR)를 측정하고, 결과를 하기 표 12에 요약하였다.

**표 12**

구리, 탄탈 및 TEOS 제거 속도

연마 조성물	1 <sup>st</sup> MPRM 작용제	할라이드	TEOS RR (Å/min)	Cu RR (Å/min)	Ta RR (Å/min)
13A (비교)	0.2 중량% 1,5-AQDSA	없음	208	291	1039
13B (본 발명)	0.1 중량% 2,6-AQDSA	20 ppm KI	145	393	---
13C (본 발명)	0.1 중량% 2,6-AQDSA	40 ppm KI	220	720	---
13D (본 발명)	0.1 중량% 2,6-AQDSA	100 ppm KI	229	631	---
13E (본 발명)	0.1 중량% 2,6-AQDSA	60 ppm KI	313	551	709
13F (본 발명)	0.15 중량% 2,6-AQDSA	40 ppm KI	257	664	771
13G (본 발명)	0.2 중량% 2,6-AQDSA	100 ppm KI	252	281	1051
13H (본 발명)	0.2 중량% 1,5-AQDSA	40 ppm KI	228	402	---

[0134] 또한, 결과는 Cu 및 Ta의 제거 속도를 위해서 금속 연마 속도 개질제로서의 할라이드를 금속 연마 속도 개질 개질제로서의 2,6-AQDSA와 함께 사용하는 경우가 유리함을 나타내었다. 데이터는 본 발명의 조성물이 Ta 또는 TEOS 제거 속도에 대해 Cu 제거 속도를 독립적으로 변화시키는 것을 가능하게 함을 나타내었다.

#### [0136] 실시예 14

[0137] 본 실시예는 패턴 웨이퍼를 연마할 때 이중 금속 연마 속도 개질제 (MPRM 작용제)의 효능을 더 예시한다.

[0138] 블랭킷 TEOS 및 구리 웨이퍼 및 패턴화 웨이퍼를, 연마 조성물 14A 내지 14Q를 사용하여 연마하였다. 연마는 실시예 11에서 사용한 조건과 동일한 조건을 사용하여 로지테크 장비에서 수행하였다. 각각의 웨이퍼 종류를 다양한 조성물로 60초 동안 연마하였다.

[0139] 각각의 연마 조성물은 4 중량%의 콜로이드 실리카, 800 ppm의 1,8-AQDSA, 150 ppm의 BTA 및 14 ppm의 카톤을 함유하였으며, 질산을 사용하여 pH를 2.2로 조정하였다. 연마 조성물 14A (비교)는 임의의 추가의 첨가제를 함유하지 않았다. 연마 조성물 14B 내지 14E (본 발명)는 각각 0.125 mM, 0.5 mM, 2.5 mM 및 10 mM의 KIO<sub>3</sub>을 함유하였다. 연마 조성물 14F 내지 14I (본 발명)는 각각 0.125 mM, 0.5 mM, 2.5 mM 및 10 mM의 NQSA를 함유하였다. 연마 조성물 14J 내지 14M (본 발명)은 각각 0.125 mM, 0.5 mM, 2.5 mM 및 10 mM의 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>을 함유하였다. 연마 조성물 14N 내지 14Q (본 발명)는 각각 0.125 mM, 0.5 mM, 2.5 mM 및 10 mM의 Fe(Ma)<sub>3</sub>을 함

유하였다.

[0140] 각각의 화학적-기계적 연마 조성물에 대한 구리 및 TEOS의 제거 속도 (RR)를 측정하고, 결과를 하기 표 13에 요약하였다. 또한, 필드-어레이 옥사이드 손실(field-array oxide loss)을 측정하고, Cu RR 대 필드-어레이 옥사이드 손실의 비율을 계산하였다.

표 13

TEOS 및 Cu 제거 속도

연마 조성물	2 <sup>nd</sup> MPRM 작용제	TEOS RR (Å/min)	Cu RR (Å/min)	필드-어레이 옥사이드 손실 (5 µm)	Cu RR: 필드-어레이 옥사이드 손실의 비율
14A (비교)	없음	214	59	166	0.3554
14B (본 발명)	0.125 mM KIO <sub>3</sub>	208	12	156	0.0769
14C (본 발명)	0.5 mM KIO <sub>3</sub>	237	79	90	0.8778
14D (본 발명)	2.5 mM KIO <sub>3</sub>	244	1366	237	5.7637
14E (본 발명)	10 mM KIO <sub>3</sub>	259	1906	296	6.4392
14F (본 발명)	0.125 mM NQSA	230	85	192	0.4427
14G (본 발명)	0.5 mM NQSA	255	392	158	2.4810
14H (본 발명)	2.5 mM NQSA	258	1326	506	3.0158
14I (본 발명)	10 mM NQSA	297	2843	458	6.2074
14J (본 발명)	0.125 mM K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	262	83	275	0.3018
14K (본 발명)	0.5 mM K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	298	102	254	0.4016
14L (본 발명)	2.5 mM K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	308	141	498	0.2831
14M (본 발명)	10 mM K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1690	350	641	0.5460
14N (본 발명)	0.125 mM Fe(Ma) <sub>3</sub>	271	85	211	0.4028
14O (본 발명)	0.5 mM Fe(Ma) <sub>3</sub>	311	122	448	0.2723
14P (본 발명)	2.5 mM Fe(Ma) <sub>3</sub>	453	187	599	0.3122
14Q (본 발명)	10 mM Fe(Ma) <sub>3</sub>	422	247	763	0.3237

[0141]

[0142] 필드 옥사이드 손실과 어레이 옥사이드 손실의 차이가 작도록 패턴 웨이퍼를 연마하는 것이 바람직하였다. 바람직한 결과는 연마 조성물을 높은 구리 제거 속도를 갖도록 제형화하는 경우 종종 수득하기 어렵다. 구리 제거 속도가 높을수록 필드-어레이 옥사이드 손실이 높음이 종종 이러한 관찰된다.

[0143] 표 13의 결과는 과황산칼륨 및 Fe(Ma)<sub>3</sub> (말론산철)에 비해 NQSA (1,4-나프타퀴논 술폰산) 및 요오드산칼륨을 금속 연마 속도 개질제로서 사용하는 경우의 결과가 우수함을 나타내었다. Cu 제거 속도 대 필드-어레이 옥사이드 손실의 비율이 높은 것이 바람직하였다. 따라서, 상기한 조건 하에서는 금속 연마 속도 개질제들 중 하나를 유기 퀴논 및 무기 주축 산화제로부터 선택하고 과산화형 또는 전이금속형 산화제로부터 선택하지 않는 것이 바람직하였다.

[0144] 실시예 15

[0145] 본 실시예는 장벽 물질을 함유하는 기판을 경질 패드로 연마하는 경우 결함도의 감소에서의 본 발명의 CMP 조성물의 유용성을 예시한다.

[0146] 두 TEOS 블랭킷 웨이퍼를, 에픽™ D100 패드 (미국 일리노이주 오로라 소재의 캐보트 마이크로일렉트로닉스 제조) (즉, 경질 패드) 및 폴리텍스 패드 (즉, 연질 패드)를 구비한 미라™ 연마 장비 (어플라이드 머티리얼즈 제조)에서 여러 연마 조성물 (연마 조성물 15A 내지 15C)을 사용하여 60초 동안 연마하였다. 장비 조건은 플레튼 속도 103 rpm, 캐리어 속도 97 rpm, 하향력 10.3 kPa (1.5 psi) 및 연마 조성물 유량 200 mL/min이었다.

[0147] 연마 조성물 15A (비교)는 4 중량%의 실리카, 500 ppm의 BTA 및 800 ppm의 1,5-AQDSA를 함유하였으며, 질산을 사용하여 pH를 2.2로 조정하였다. 연마 조성물 15B (본 발명)는 4 중량%의 실리카, 500 ppm의 BTA, 800 ppm의 1,5-AQDSA, 17 ppm의 I<sub>2</sub> 및 34 ppm의 KI를 함유하였으며, 질산을 사용하여 pH를 2.2로 조정하였다. 연마 조성물 15C (비교)는 고형분 함량 및 pH가 높은 시판 과산화수소 기재 연마 조성물 (캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션 제조의 아이-큐(i-Cue)™ 6678-A12)이었다.

[0148] 웨이퍼의 결함은 SP1 케이엘에이-텐코어(KLA-Tencor) (미국 캘리포니아주 산호세 소재의 케이엘에이-텐코어

(KLA-Tencor) 제조) 다크 필드 블랭킷 웨이퍼 검사 장비를 사용하여 검사하였다. 결과값은 결함도의 측정값인 수직 및 경사 측정 카운트이며, 높은 결함도는 높은 수직 및 경사 측정 카운트와 상호 관련되어 있다. 실험 당 두 개의 연마된 웨이퍼 각각에 대한 평균 수직 및 경사 카운트를 하기 표 14에 기록하였다.

표 14

연질 및 경질 패드를 사용한 경우의 결함도 값

연마 조성물	패드	수직 카운트	경사 카운트
15A (비교)	폴리텍스(연질)	2618	5498
15B (본 발명)	폴리텍스(연질)	2933	5346
15C (비교)	폴리텍스(연질)	10497	9336
15A (비교)	D100 (경질)	18491	23500
15B (본 발명)	D100 (경질)	20143	36872

결과는 본 발명의 연마 조성물이 연질 패드에서 과산화수소 기재 연마 조성물에 비해 결함의 개수가 적음을 나타내었다. 경질 패드에서는 결함도가 높을 것으로 예상하였으나, 놀랍게도 허용가능한 범위 내였다.

#### 실시예 16

본 실시예는 패턴 웨이퍼 연마에서의 이중 금속 연마 속도 개질제 (MPRM 작용제)의 효능을 더 예시한다.

규소 상의 Cu, Ta 또는 TiN의 박막을 포함하는 유사한 기판을, 에픽™ D100 패드 (미국 일리노이주 오로라 소재의 캐보트 마이크로일렉트로닉스 제조)를 구비한 로지텍 탁상 연마기에서 여러 연마 조성물 (연마 조성물 16AA 내지 16BG)을 사용하여 연마하였다. 장비 조건은 플레이트 속도 102 rpm, 캐리어 속도 110 rpm, 하향력 10.3 kPa (1.5 psi) 및 연마 조성물 유량 100 mL/min이었다.

각각의 연마 조성물은 4 중량%의 콜로이드 실리카 (직경이 50 nm인 날코(Nalco)) 및 500 ppm의 BTA를 함유하였다. 본 발명의 연마 조성물은 하기 표 15A 및 15B에 나타난 바와 같이 제1 금속 연마 속도 개질제로서의 5.4 mM의 1,5-AQDSA 및 제2 금속 연마 속도 개질제를 함유하였으며, 수산화암모늄을 사용하여 pH를 2.8로 조정하였다. 제1 금속 연마 속도 개질제를 함유하지 않는 비교 연마 조성물은 질산을 사용하여 pH를 2.8로 조정하였다.

각각의 화학적-기계적 연마 조성물에 대한 구리, 탄탈 및 TiN의 제거 속도 (RR)를 측정하고, 결과를 표 15A 및 15B에 요약하였다.

표 15A

구리, TiN 및 탄탈 제거 속도

연마 조성물	1 <sup>st</sup> MPRM 작용제	2 <sup>nd</sup> MPRM 작용제	Cu RR (Å/min)	TiN RR (Å/min)	Ta RR (Å/min)
15AA (비교)	1,5-AQDSA	없음	47	130	593
15AB (비교)	없음	없음	16	89	6
15AC (비교)	없음	0.9 mM I <sub>2</sub> ·말론아미드 <sub>3</sub>	256	287	836
15AD (본 발명)	1,5-AQDSA	0.9 mM I <sub>2</sub> ·말론아미드 <sub>3</sub>	467	128	1285
15AE (비교)	없음	1.85 mM K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	998	745	398
15AF (본 발명)	1,5-AQDSA	1.85 mM K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	157	608	520
15AG (비교)	없음	0.9 mM K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	755	679	517
15AH (본 발명)	1,5-AQDSA	0.9 mM K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	169	643	591
15AI (비교)	없음	1.85 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	155	515	583
15AJ (본 발명)	1,5-AQDSA	1.85 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	167	256	688
15AK (비교)	없음	18.5 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	143	791	610
15AL (본 발명)	1,5-AQDSA	18.5 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	196	311	420
15AM (비교)	없음	185 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	299	992	740
15AN (본 발명)	1,5-AQDSA	185 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	315	478	363
15AO (비교)	없음	1.85 mM KIO <sub>3</sub>	459	647	722
15AP (본 발명)	1,5-AQDSA	1.85 mM KIO <sub>3</sub>	139	657	441
15AQ (비교)	없음	1.85 mM 옥손	1660	341	424
15AR (본 발명)	1,5-AQDSA	1.85 mM 옥손	383	424	558
15AS (본 발명)	1,5-AQDSA	1.85 mM I <sub>2</sub> ·말론아미드 <sub>3</sub>	853	161	500

[0156]

표 15B

연마 조성물	1 <sup>st</sup> MPRM 작용제	2 <sup>nd</sup> MPRM 작용제	Cu RR (Å/min)	TiN RR (Å/min)	Ta RR (Å/min)
15AT (비교)	없음	1.85 mM 클로라닐산	139	122	492
15AU (본 발명)	1,5-AQDSA	1.85 mM 클로라닐산	209	85	633
15AV (비교)	없음	1.85 mM Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	86	82	18
15AW (본 발명)	1,5-AQDSA	1.85 mM Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	285	141	69
15AX (비교)	없음	1.85 mM KClO <sub>3</sub>	76	213	613
15AY (본 발명)	1,5-AQDSA	1.85 mM KClO <sub>3</sub>	102	140	573
15AZ (비교)	없음	1.85 mM t-BuOOH	84	161	475
15BA (본 발명)	1,5-AQDSA	1.85 mM t-BuOOH	58	140	529
15BB (비교)	없음	1.85 mM KBrO <sub>3</sub>	227	730	571
15BC (본 발명)	1,5-AQDSA	1.85 mM KBrO <sub>3</sub>	185	152	533
15BD (비교)	없음	1.85 mM NMO	28	140	18
15BE (본 발명)	1,5-AQDSA	1.85 mM NMO	37	211	221
15BF (비교)	없음	1.85 Ce(IV)(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	49	40	43
15BG (본 발명)	1,5-AQDSA	1.85 Ce(IV)(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	42	182	231

[0157]

[0158]

결과는 연마 조성물 AB와 같이 금속 연마 속도 개질제가 존재하지 않는 경우 Ta, Cu 및 TiN의 연마 속도가 매우 느림을 나타내었다. 연마 조성물 AA와 같이 하나의 금속 연마 속도 개질제, 즉 1,5-AQDSA가 존재하는 경우에는, 효과적인 Ta의 연마 속도가 관찰되나, Cu 및 TiN의 연마 속도가 낮았다. 이들 두 이종 물질에 대해 허용가능한 속도를 수득하기 위해서는, 금속 연마 속도 개질제들의 배합물이 필요하였다. 또한, 금속 연마 속도 개질제들 및 이들의 각각의 농도를 주의하여 선택함으로써 Ta, Cu 및 TiN에 대해 목적하는 속도를 선택 및



조율할 수 있었다.

- [0159] TiN을 연마하는데 유용한 금속 연마 속도 개질제는 AQDSA,  $H_2O_2$ , 요오데이트, 옥손,  $I_2$ -말론아미드<sub>3</sub>, 클로라닐산, 퍼클로레이트, t-BuOOH 및 브로메이트를 포함하였다. 구리를 연마하는데 유용한 금속 연마 속도 개질제는  $I_2$ -말론아미드<sub>3</sub>, 퍼슬페이트, 요오데이트, 옥손, 클로라닐산 및 브로메이트를 포함하였다.
- [0160] 조율가능한 Ta, Cu 및 TiN 제거 속도가 요구되는 연마 조성물을 위한 바람직한 배합물은 AQDSA와,  $I_2$ -말론아미드<sub>3</sub>, 요오데이트, 옥손, 퍼클로레이트, 브로메이트 및 n-메틸모르폴린-N-옥사이드를 포함하였다.
- [0161] **실시예 17**
- [0162] 본 실시예는 제2의 산화제의 존재하의 이중 금속 연마 속도 개질제 1,5-AQDSA와  $I_2$ -말론아미드<sub>3</sub>의 효능을 예시한다.
- [0163] 연마 조건은 실시예 16의 조건과 같았다. 연마 조성물 16은 4 중량%의 콜로이드 실리카, 500 ppm의 BTA, 5.4 mM의 1,5-AQDSA, 0.9 mM의  $I_2$ -말론아미드<sub>3</sub> 및 185 mM의  $H_2O_2$ 를 함유하였다.
- [0164] 제거 속도는 구리에 대해 486 Å/min, TiN에 대해 775 Å/min, 및 Ta에 대해 58 Å/min이었다. 따라서, 1,5-AQDSA와  $I_2$ -말론아미드<sub>3</sub> 이외의 또다른 금속 연마 속도 개질제의 존재하에서는 장벽 층 TiN의 연마 속도가 현저하게 증가하였다.