



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월23일
 (11) 등록번호 10-1128551
 (24) 등록일자 2012년03월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09G 1/02 (2006.01) *C09K 3/14* (2006.01)
H01L 21/321 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-7010501
 (22) 출원일자(국제) 2005년10월11일
 심사청구일자 2008년10월27일
 (85) 번역문제출일자 2007년05월09일
 (65) 공개번호 10-2007-0084096
 (43) 공개일자 2007년08월24일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2005/036577
 (87) 국제공개번호 WO 2006/044417
 국제공개일자 2006년04월27일
 (30) 우선권주장
 10/963,108 2004년10월12일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2003062338 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션
 미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이브 870
 (72) 발명자
드 레게 테사우로, 프란시스코
 미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이브 870 캐보트마이크로일렉트로닉스 코포레이션 리갈 디파트먼트 내
바이엘, 벤자민
 미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이브 870 캐보트마이크로일렉트로닉스 코포레이션 리갈 디파트먼트 내
 (74) 대리인
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 조한솔

(54) 발명의 명칭 **귀금속 연마용 중합체 첨가제를 포함하는 CMP 조성물**

(57) 요약

본 발명은 (a) 연마제, 연마 패드 및 이의 조합물로 구성된 군에서 선택된 연마 성분, (b) 산화제, (c) 에틸렌-옥시드 함유 중합체 및 (d) 액체 캐리어를 포함하는 화학적-기계적 연마 시스템으로 기재의 표면에 귀금속을 포함하는 기재를 접촉시키는 단계 및, 귀금속의 적어도 일부분을 화학적-기계적 연마 시스템으로 마모시켜 기재를 연마시키는 단계를 포함하는 기재의 연마 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

(i) 기재의 표면에 루테튬, 이리듐, 백금, 팔라듐, 오스뮴, 레늄, 은, 금, 이의 질화물, 이의 산화물, 이의 합금 및 이의 조합물로 구성된 군에서 선택된 귀금속 및 규소 산화물을 포함하는 기재를

(a) 연마제, 연마 패드 및 이의 조합물로 구성된 군에서 선택된 연마 성분,

(b) 브로메이트, 브로마이트, 하이포브로마이트, 염소산염, 아염소산염, 차아염소산염, 과염소산염, 하이포아요오드산염, 과요오드산염, 모노퍼옥시 황산염, 오르가노-할로-옥시 화합물, 히토류 염 및 이의 조합물로 구성된 군에서 선택된 산화제,

(c) 구조가 $R(CH_2CH_2O)_nR'$ 인 에틸렌-옥시드 함유 중합체 [여기서 R은 OH, OR" 또는 R"에서 선택되며, 여기서 R'는 H 또는 R"이고, R"은 H 또는 저급 알킬이며, n은 150 내지 250의 정수이고, 에틸렌-옥시드 함유 중합체는 규소 산화물의 제거율을 억제한다] 및

(d) 액체 캐리어를 포함하는 화학적-기계적 연마 시스템과 접촉시키는 단계;

(ii) 귀금속의 적어도 일부분을 화학적-기계적 연마 시스템으로 연마시켜 기재를 연마시키는 단계를 포함하는 기재의 연마 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학적-기계적 연마 시스템의 pH가 4 이하인 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 화학적-기계적 연마 시스템이 액체 캐리어 및 이에 용해 또는 현탁된 임의의 성분의 중량을 기준으로 하여 0.1 중량% 내지 10 중량%의 산화제를 포함하는 것인 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 산화제가 칼륨 수소 퍼옥시모노황산염 황산염인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 에틸렌-옥시드 함유 중합체가 폴리에틸렌 글리콜인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 폴리에틸렌 글리콜의 분자량이 7,500 내지 10,000 달톤인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 에틸렌-옥시드 함유 중합체가 디알킬실록산-에틸렌 옥시드 블록 공중합체인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 화학적-기계적 연마 시스템이 액체 캐리어에 현탁된 연마제를 포함하며, 상기 연마제는 알루미나, 실리카, 세리아, 지르코니아, 티타니아, 게르마니아, 다이아몬드 및 이의 조합물로 구성된 군에서 선택

택된 것인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 연마제가 알루미늄으로 도핑된 실리카를 포함하는 것인 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 귀금속이 루테튬인 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 액체 캐리어가 물을 포함하는 것인 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 화학적-기계적 연마 시스템이 연마 패드에 부착된 연마제를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 화학적-기계적 연마 시스템이 착화제를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 착화제가 에틸렌디아민테트라아세트산, 질소 함유 크라운 에테르, 구연산, 염화물 리간드, 브롬화물 리간드, 시안화물 리간드 및 포스핀 리간드로 구성된 군에서 선택된 것인 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 화학적-기계적 연마 시스템이 pH 완충제를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 화학적-기계적 연마 시스템이

(a) 연마 패드,

(b) 액체 캐리어,

(c) 액체 캐리어에 현탁된 연마제,

(d) 액체 캐리어 및 이에 용해 또는 현탁된 임의의 성분의 중량을 기준으로 하여 0.1 중량% 내지 10 중량%의 양으로 액체 캐리어 중에 존재하는 칼륨 브로메이트,

(e) 액체 캐리어 중에 존재하는 분자량이 7,500 내지 10,000 달톤인 에틸렌-옥시드 함유 중합체를 포함하는 것인 방법.

청구항 21

(i) 기재의 표면에 귀금속을 포함하는 기재를

(a) 연마 패드,

(b) 액체 캐리어,

(c) 액체 캐리어에 현탁된 연마제,

(d) 액체 캐리어 중의 산화제,

(e) 액체 캐리어 중의 디알킬실록산-에틸렌 옥시드 블록 공중합체를 포함하는 화학적-기계적 연마 시스템과 접촉시키는 단계 및

(ii) 귀금속의 적어도 일부분을 화학적-기계적 연마 시스템으로 마모시켜 기재를 연마시키는 단계를 포함하는 기재의 연마 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 귀금속을 포함하는 기재의 연마 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 기재의 표면의 평탄화 또는 연마를 위한 조성물 및 방법은 당업계에서 널리 공지되어 있다. 연마 조성물(또한 연마 슬러리로서 공지됨)은 통상적으로 수용액중에 연마제 물질을 포함하며, 슬러리 조성물로 포화된 연마 패드로 표면을 접촉시켜 표면에 적용된다. 통상의 연마제 물질의 예로는 이산화규소, 산화세륨, 산화알루미늄, 산화지르코늄 및 산화주석 등이 있다. 예를 들면, 미국 특허 제5,527,423호에는 수성 매체중의 고 순도 미세 금속 산화물 입자를 포함하는 연마 슬러리로 표면을 접촉시켜 금속층을 화학적-기계적 연마시키는 방법이 기재되어 있다. 또한, 연마제 물질은 연마 패드에 혼입될 수 있다. 미국 특허 제5,489,233호에는 표면 텍스처 또는 패턴을 갖는 연마 패드의 사용이 기재되어 있으며, 미국 특허 제5,958,794호에는 고정된 연마제 연마 패드가 기재되어 있다.

[0003] 통상의 연마 시스템 및 연마 방법은 때때로 반도체 웨이퍼를 평탄화시키는데 있어서는 만족스럽지 않다. 특히, 연마 조성물 및 연마 패드는 연마 속도가 바람직한 속도보다는 낮을 수 있으며, 반도체 표면의 화학적-기계적 연마에서의 사용은 생성된 집적 회로에 결함을 투입할 수 있다. 반도체 웨이퍼로부터의 수율은 표면 결함을 투입하지 않으면서 제조중에 층을 평탄화시킬 수 있는 능력과 관련되어 있기 때문에, 효과적이며 효율적인 연마 시스템을 사용하는 것이 중요하다.

[0004] 집적 회로 웨이퍼의 제조 방법은 추가의 층을 가하기 이전에 물질을 제거하고 웨이퍼를 평탄화하는 연마 단계에 의존한다. 반도체 웨이퍼를 위한 효과적인 연마 시스템을 생성하는데 있어서의 난점은 반도체 웨이퍼의 복잡성에 기인한다. 처리한 반도체 웨이퍼는 통상적으로 복잡체, 때때로 반도체 장치를 상호연결시키는데 사용된 다중금속, 도체 패턴을 갖는 다중층에 형성된 복수의 트랜지스터 또는 기타의 반도체 장치를 포함한다. 따라서, 연마 단계는 각종 물질로 형성된 패턴을 나타내는 표면에 적용되어야 한다.

[0005] 티탄, 질화티탄, 알루미늄-구리, 알루미늄-규소, 구리, 텅스텐, 백금, 백금-텅스텐, 백금-주석, 루테튬 및 이의 조합물을 비롯한 각종 금속 및 금속 합금은 장치 사이의 전기 접촉을 형성하는데 사용된다. 예컨대 불활성과 같은 바람직한 성질로 인하여, 루테튬, 이리듐 및 백금을 비롯한 귀금속은 메모리 장치 및 금속 게이트에서의 사용이 증가되는 것으로 발견되었다. 그러나, 귀금속은 연마 단계에서 특정 처리시의 난제를 나타낸다. 이들은 기타의 다수의 집적 회로 도체 금속보다 기계적 경성이 더 크며 화학적 내성이 더 크다. 귀금속이 종종 더 연성이며 더 마모가 용이한 물질, 이산화규소와 같은 유전체를 갖는 패턴에 사용되므로, 귀금속의 연마 대 유전체의 표면에서의 선택율의 문제점이 설명되어야 한다.

[0006] 귀금속 연마를 위한 슬러리의 개발에서의 노력은 특허 문헌에 반영되어 있다. 예를 들면, 미국 특허 제 5,691,219호에는 귀금속을 연마시키기 위한 할로-화합물을 포함하는 연마 조성물 및 귀금속 전도성 층을 갖는 반도체 메모리 장치에 관한 것이다. 미국 특허 제6,290,736호에는 염기성 수용액중의 연마제 및 할로겐을 포함하는 귀금속을 위한 화학적 활성 연마 조성물이 개시되어 있다. 국제 특허 공보 제W000/77107 A1호에는 EDTA, 질소 함유 거대환(예, 테트라아자시클로테트라데칸), 크라운 에테르, 할로겐화물, 시안화물, 구연산, 포스핀 및 포스포네이트를 포함할 수 있는 연마 첨가제, 연마제, 액체 캐리어, 산화제를 포함하는, 귀금속(예, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)의 연마 조성물이 개시되어 있다. 예를 들면 탄탈륨과 같은 기타의 도체 패턴을 연마시키기 위하여 제안된 연마 슬러리에 관하여, 국제 특허 출원 공보 제W003/072683 A1호에는 흡착 첨가제로 이루어진 셀에 의하여 둘러싸인 입자를 갖는 화학적-기계적 연마 슬러리에 관한 것이다.

[0007] 바람직한 평탄화 효율, 물질 선택율 및 결함 감소를 나타내는 개선되고 비용이 절감된 연마 시스템 및 연마 방법에 대한 수요가 존재한다. 본 발명은 이러한 방법을 제공한다. 본 발명의 이와 같은 잇점 및 기타의 잇점뿐 아니라, 추가의 본 발명의 특징은 본 명세서에 제공된 본 발명의 설명으로부터 명백할 것이다.

발명의 상세한 설명

- [0008] 발명의 간단한 개요
- [0009] 본 발명은 (i) 기재의 표면에 귀금속을 포함하는 기재를
- [0010] (a) 연마제, 연마 패드 및 이의 조합물로 구성된 군에서 선택된 연마 성분,
- [0011] (b) 브로메이트, 브로마이트, 하이포브로마이트, 염소산염, 아염소산염, 차아염소산염, 과염소산염, 하이포아요오드산염, 과요오드산염, 오르가노-할로-옥시 화합물, 희토류 염 및 이의 조합물로 구성된 군에서 선택된 산화제,
- [0012] (c) 에틸렌-옥시드 함유 중합체 및
- [0013] (d) 액체 캐리어를 포함하는 화학적-기계적 연마 시스템과 접촉시키는 단계;
- [0014] (ii) 귀금속의 적어도 일부분을 화학적-기계적 연마 시스템으로 연마시켜 기재를 연마시키는 단계를 포함하는 기재의 연마 방법에 관한 것이다.
- [0015] 본 발명의 상세한 설명
- [0016] 본 발명은 기재의 표면에 귀금속을 포함하는 기재의 연마 방법을 제공한다. 이러한 연마 방법은 (i) 기재의 표면에 귀금속을 포함하는 기재를, 연마 성분, 산화제, 에틸렌 옥시드 함유 중합체 및 액체 캐리어를 포함하는 화학적-기계적 연마 시스템과 접촉시키는 단계 및 (ii) 귀금속의 적어도 일부분을 화학적-기계적 연마 시스템으로 마모시켜 기재를 연마시키는 단계를 포함한다.
- [0017] 연마 시스템은 연마제, 연마 패드 및 이의 조합물로 구성된 군에서 선택된 연마 성분을 포함한다. 본 명세서에 기재된 연마 시스템은 연마제 및 연마 패드를 포함하는 것이 바람직하다. 연마제는 임의의 적절한 형태(예, 연마제 입자)가 될 수 있다. 연마제는 액체 캐리어에 현탁되고, 입자 형태가 될 수 있거나 및/또는 연마 패드에 고정될 수 있다. 연마 패드는 임의의 적절한 연마 패드가 될 수 있다. 연마제(액체 캐리어중에 현탁될 경우), 산화제 및 에틸렌-옥시드 함유 중합체뿐 아니라, 액체 캐리어에 현탁된 임의의 기타의 성분은 화학적-기계적 연마(예, CMP) 시스템의 연마 조성물을 형성한다.
- [0018] 연마제가 존재하고, 바람직하게는 연마 조성물의 액체 캐리어에 현탁될 경우, 연마제는 임의의 적절한 연마제가 될 수 있으며, 이들 다수는 당업계에 공지되어 있다. 예를 들면, 연마제는 천연 또는 합성일 수 있으며, 특정의 경질 중합체(예, 폴리카보네이트), 다이아몬드(예, 다결정 다이아몬드), 가아넷, 유리, 카보런덤, 금속 산화물, 탄화물, 질화물 등을 포함할 수 있다. 연마제는 금속 산화물 또는 다이아몬드를 포함하는 것이 바람직하다. 금속 산화물의 적절한 예로는 알루미늄, 실리카, 세리아, 지르코니아, 티타니아, 게르마니아, 이의 코폼드 생성물 및 이의 조합물로 구성된 군에서 선택된 금속 산화물 등이 있다. 금속 산화물은 실리카 또는 알루미늄 도핑된 실리카인 것이 바람직하다.
- [0019] 실리카는 임의의 적절한 형태의 실리카가 될 수 있다. 실리카의 적절한 형태의 예로는 발연 실리카 및 콜로이드 실리카 등이 있다. 발연 실리카는 통상적으로 적절한-전구체, 예컨대 사염화규소가 고온에서 증기 상 가수분해를 겪는 발연성 방법에 의하여 생성된다. 본 발명의 명세서에 유용한 콜로이드 실리카는 습식-공정형 실리카 입자(예, 축합-중합 실리카 입자)를 포함한다. 축합-중합된 실리카 입자는 통상적으로 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 를 축합하여 콜로이드 입자를 형성하여 생성되며, 여기서 콜로이드는 평균 입자 크기가 1 nm 내지 1,000 nm인 것으로 정의된다. 이러한 연마제 입자는 미국 특허 제5,230,833호에 의하여 생성될 수 있거나 또는, 임의의 각종 시판중인 생성물, 예컨대 악조-노벨의 Bindzil 50/80 제품 및 Nalco 1050, 2327 및 2329 제품뿐 아니라, 듀폰, 바이엘, 엘라이드 리서치, 니산 케미칼 및 클라리언트로부터 입수 가능한 기타의 유사 제품으로서 얻을 수 있다.
- [0020] 또다른 바람직한 연마제는 도핑된 실리카, 예를 들면, 알루미늄 도핑된 실리카이다. 알루미늄 도핑된 실리카는 통상적으로 사염화규소 및 염화알루미늄의 혼합물을 기체상 가수분해로 처리하는 동시-발연 방법에 의하여 생성된다. 알루미늄 도핑된 실리카의 예로는 대구싸로부터 입수 가능한 MOX 80 및 MOX 170 제품(모두 1% 알루미늄을 포함함)이다.
- [0021] 연마제가 연마 조성물중에 존재하는 경우, 연마제 입자는 통상적으로 평균 입자 크기(예, 평균 입자 직경)이 20 nm 내지 500 nm이다. 연마제 입자는 평균 입자 크기가 70 nm 내지 300 nm(예, 100 nm 내지 200 nm)인 것이 바람직하다.
- [0022] 연마제는 임의의 적량으로 존재할 수 있다. 통상적으로, 0.001 중량% 이상 연마제(예, 0.01 중량% 이상)가 연

마 조성물중에 존재할 수 있다. 연마 조성물중의 연마제의 함량은 20 중량%를 초과하지 않는 것이 바람직하며, 10 중량%를 초과하지 않는 것이 더욱 바람직하다(예, 5 중량%를 초과하지 않음). 연마제의 함량은 연마 조성물의 0.01 중량% 내지 5 중량%인 것이 더욱 바람직하다.

[0023] 연마제는 바람직하게는 연마 조성물에, 더욱 바람직하게는 연마 조성물의 액체 캐리어에 현탁된다. 연마제가 연마 조성물에 현탁될 경우, 연마제는 콜로이드 안정성을 갖는 것이 바람직하다. 용어 콜로이드는 액체 캐리어 중의 연마제 입자의 현탁액을 지칭한다. 콜로이드 안정성이라는 것은 시간이 경과됨에 따라 현탁을 유지하는 것을 지칭한다. 본 발명의 명세서에서, 연마제는 100 ml의 눈금이 있는 실린더에 배치되어 2 시간 동안 교반하지 않고 정치시킬 경우, 바닥의 50 ml의 눈금이 있는 실린더에서의 입자의 농도([B], g/ml 단위)와 상부 50 ml의 눈금이 있는 실린더에서의 입자의 농도([T], g/ml 단위)의 차이를 연마제 조성물에서의 입자의 초기 농도([C], g/ml 단위)로 나눈 값이 0.5 이하인 경우(즉, $\{[B]-[T]\}/[C] \leq 0.5$), 콜로이드 안정성을 갖는 것으로 간주한다. $[B]-[T]/[C]$ 의 값은 0.3 이하인 것이 바람직하며, 0.1 이하인 것이 바람직하다.

[0024] 산화제는 브로메이트, 브로마이트, 하이포브로마이트, 염소산염, 아염소산염, 차아염소산염, 과염소산염, 하이포아요오드산염, 과요오드산염, 모노퍼옥시 황산염, 오르가노-할로-옥시 화합물, 히토티움 염 및 이의 조합물로 구성된 군에서 선택된 것이 바람직하다. 본 명세서에서 사용한 바와 같이, 용어 "유기-할로-옥시 화합물"은 1 이상의 유기 작용기, 1 이상의 할로겐 원자 및 1 이상의 산소 원자를 포함하는 산화제를 지칭하는데 사용된다. 오르가노-할로-옥시 화합물의 유기 작용기(들), 할로겐 원자(들) 및 산소 원자(들)는 임의의 적절한 방식으로 배열될 수 있으나, 3 개의 화학식 R_a-X-O_b , R_a-O_b-X 또는 O_b-R_a-X 중 하나에 따를 수 있으며, 여기서 R은 유기 작용기를 나타내며, X는 할로겐 원자를 나타내며, a 및 b는 1 이상의 정수이다. 적절한 오르가노-할로-옥시 화합물의 예로는 N-클로로숙신이미드, N-브로모숙신이미드, N-브로모아세트아미드, N-브로모벤조페논이민, 요오드 트리아세테이트, 요오드 트리스(트리플루오로아세테이트), 요오도벤젠 디아세테이트, 펜타플루오로요오도벤젠 비스(트리플루오로아세테이트), 요오도소벤젠, 요오독시벤젠, 요오독시벤조산 (예, m-요오독시벤조산), 이의 염 및 이의 조합물 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 산화제는 칼륨 브로메이트 또는 칼륨 수소 퍼옥시모노 황산염 황산염(이는 듀폰으로부터 상표명 Oxone(등록상표)으로 입수 가능함)인 것이 더욱 바람직하다

[0025] 연마 조성물은 임의의 적량의 산화제를 포함할 수 있다. 통상적으로, 연마 조성물은 액체 캐리어 및 이에 용해 또는 현탁된 임의의 성분의 중량을 기준으로 하여 0.1 중량% 이상(예, 0.2 중량% 이상 또는 0.5 중량% 이상 또는 1 중량% 이상)의 산화제를 포함한다. 연마 조성물은 액체 캐리어 및 이에 용해 또는 현탁된 임의의 성분의 중량을 기준으로 하여 20 중량% 이하(예, 15 중량% 이하 또는 10 중량% 이하)의 산화제를 포함하는 것이 바람직하다. 연마 조성물은 0.1 중량% 내지 10 중량%의 산화제를 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

[0026] 연마 조성물은 에틸렌-옥시드 함유 중합체를 포함한다. 에틸렌-옥시드 함유 중합체의 목적은 귀금속이 아닌 기재의 일부분에 대한 연마 속도를 감소시키고자 하는 것이다. 통상적으로, 귀금속이 아닌 기재의 일부분은 귀금속보다 기계적으로 더 부드러우며, 귀금속의 연마에 적절한 연마 조성물에 의하여 과도한 기계적 마모를 겪게 된다. 임의의 특정 이론으로 한정하고자 하는 것은 아니나, 에틸렌-옥시드 함유 중합체는 귀금속이 아닌 기재 표면의 일부분에 흡착되어 윤활 필름을 형성하는 것으로 밝혀졌다.

[0027] 연마 시스템에서의 중합체 존재에 대한 통상적인 단점은 귀금속에 대한 제거 속도의 감소이다. 금속 표면으로의 중합체의 흡수는 산화제, 연마제 입자 및, 연마 시스템의 기타의 성분과 금속 표면의 접촉이 감소되는 작용을 하여 종종 유용한 속도 이하로 제거 속도가 감소되어 귀금속에 대한 연마 조성물에서의 중합체의 유용도가 제한된다. 그러나, 본 발명의 연마 조성물의 설명과 관련하여 에틸렌-옥시드 함유 중합체의 존재는, 기재의 나머지 부분에 대한 제거 속도를 감소시키면서 귀금속에 대한 유용한 제거 속도가 가능하도록 하는 것이 이롭다.

[0028] 에틸렌-옥시드 함유 중합체는 연마 시스템의 기타의 성분(예, 산화제, pH 조절제 등)과 친화성을 갖는 것이 바람직하다.

[0029] 에틸렌-옥시드 함유 중합체는 에틸렌-옥시드 단위를 포함하는 임의의 적절한 중합체가 될 수 있다. 에틸렌-옥시드 함유 중합체가 거의 에틸렌 옥시드 반복 단위로 이루어질 경우, 에틸렌-옥시드 함유 중합체는 통상적으로 화학식 $R(CH_2CH_2O)_nR'$ 를 포함하며, 여기서 R은 OH, OR" 또는 R"이 될 수 있으며, 여기서 R"은 H 또는 저급 알킬이며, R'는 H 또는 R"이 될 수 있고, n은 150 내지 250의 정수가 될 수 있다. R'는 H인 것이 바람직하다. R은 OH이고, R'은 H인 것이 더욱 바람직하다. 적절한 에틸렌-옥시드 함유 중합체의 예로는 폴리에틸렌 글리콜 등이 있다. 폴리에틸렌 글리콜은 분자량이 7,500 달톤 내지 10,000 달톤인 것이 바람직하다. 폴리에틸렌 글리콜의 분자량이 너무 낮을 경우, 폴리에틸렌 글리콜 사용의 잇점을 얻을 수 없다. 폴리에틸렌 글리콜의 분자량이 너

무 클 경우, 귀금속의 제거 속도가 지나치게 낮은 정도로 감소된다.

- [0030] 에틸렌-옥시드 함유 중합체는 디알킬실록산 블록 및 폴리에틸렌 옥시드 블록을 포함하는 임의의 적절한 블록 공중합체가 될 수 있다. 디알킬실록산-에틸렌 옥시드 블록 공중합체는 AB 디블록 또는 ABA 트리블록 공중합체가 될 수 있다. 또한, 디알킬실록산-에틸렌 옥시드 블록 공중합체는 그래프트 공중합체가 될 수 있다. 통상적으로, 디알킬실록산-에틸렌 옥시드 블록 공중합체는 50% 이상(예, 60% 이상 또는 70% 이상)의 폴리에틸렌 옥시드 블록을 포함한다. 디알킬실록산 블록의 알킬기는 임의의 적절한 알킬기가 될 수 있다. 디알킬실록산 블록의 알킬기는 메틸기인 것이 바람직하다. 디알킬실록산-에틸렌 옥시드 블록 공중합체는 OH인 1 이상의 말단기(예, 중합체쇄 말단에서의 작용기)를 지닐 수 있다.
- [0031] 연마 조성물은 임의의 적량의 에틸렌-옥시드 함유 중합체를 포함할 수 있다. 에틸렌-옥시드 함유 중합체의 함량은 통상적으로 액체 캐리어 및 이에 용해 또는 현탁된 임의의 성분의 중량을 기준으로 하여 0.01 중량% 이상(예, 0.05 중량% 이상 또는 0.1 중량% 이상)이다. 에틸렌-옥시드 함유 중합체의 함량은 액체 캐리어 및 이에 용해 또는 현탁된 임의의 성분의 중량을 기준으로 하여 10 중량% 이하(예, 5 중량% 이하 또는 2.5 중량% 이하)인 것이 바람직하다.
- [0032] 기재는 임의의 적절한 귀금속을 포함할 수 있다. 귀금속의 적절한 예로는 루테튬, 이리듐, 백금, 팔라듐, 오스뮴, 레늄, 은, 금, 이의 질화물, 이의 산화물, 이의 합금 및 이의 조합물 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 귀금속은 루테튬인 것이 바람직하다.
- [0033] 기재는 임의의 적절한 물질을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 물질의 적절한 예로는 산화규소, 접착력 촉진층, 예컨대 티탄 또는 탄탈륨 및/또는 확산 차단층, 예컨대 질화티탄 또는 질화탄탈륨 또는 기타의 기타의 고- 또는 저-κ 유전체 등이 있다. 기재는 규소 산화물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0034] 화학적-기계적 연마 시스템은 임의의 적절한 pH를 지닐 수 있다. 통상적으로, 연마 시스템은 pH가 1 이상(예, 2 이상)이다. 연마 시스템은 pH가 6 이하(예, 5 이하 또는 4 이하)인 것이 바람직하다. 연마 시스템은 pH가 1 내지 4인 것이 더욱 바람직하다.
- [0035] 연마 시스템의 pH는 임의의 적절한 수단에 의하여 달성 및/또는 유지될 수 있다. 특히, 연마 조성물은 pH 조절제, pH 완충제 또는 이의 조합물을 더 포함할 수 있다. pH 조절제는 임의의 적절한 pH 조절 화합물이 될 수 있다. 예를 들면, pH 조절제는 질산, 수산화칼륨 또는 이의 조합물이 될 수 있다. pH 완충제는 임의의 적절한 완충제, 예를 들면 인산염, 황산염, 프탈산수소염 등이 될 수 있다. 연마 조성물은 예를 들면 전술한 범위내에서 연마 시스템의 pH를 달성 및/또는 유지하기 위하여 임의의 적량의 pH 조절제 및/또는 pH 완충제를 포함할 수 있다.
- [0036] 액체 캐리어는 연마시키고자 하는 적절한 기재의 표면에 연마 조성물의 성분의 적용을 촉진하는데 사용된다. 액체 캐리어는 임의의 적절한 액체 캐리어가 될 수 있다. 통상적으로, 액체 캐리어는 물, 물과 적절한 수 혼화성 용매의 혼합물 또는 에멀전이 될 수 있다. 액체 캐리어는 바람직하게는 물, 더욱 바람직하게는 탈이온수를 포함하거나 또는 이루어지거나 또는 거의 이루어진다.
- [0037] 연마 시스템은 착화제를 임의로 더 포함한다. 착화제는 제거하고자 하는 기재층의 제거 속도를 향상시키는 임의의 적절한 화학 첨가제이다. 적절한 킬레이트제 또는 착화제의 예로는 카르보닐 화합물(예, 아세틸아세토네이트 등), 단순 카르복실레이트(예, 아세트산염, 아릴 카르복실레이트 등), 1 이상의 히드록실 기를 포함하는 카르복실레이트(예, 글리콜레이트, 락테이트, 글루코네이트, 갈산 및 이의 염 등), 디-, 트리- 및 폴리카르복실레이트(예, 옥살레이트, 프탈레이트, 시트레이트, 숙시네이트, 타르타레이트, 말레에이트, 에데테이트(예, 디칼륨 EDTA), 이의 혼합물 등), 1 이상의 숙신기 및/또는 포스포기를 포함하는 카르복실레이트 등이 있다. 또한, 적절한 킬레이트제 또는 착화제의 예로는 디-, 트리- 또는 폴리알콜(예, 에틸렌 글리콜, 피로카테콜, 피로갈롤, 탄닌산 등) 및 아민 함유 화합물(예, 암모니아, 아미노산, 아미노 알콜, 디-, 트리- 또는 폴리아민 등)이 있다. 착화제는 에틸렌디아민테트라아세트산, 질소 함유 크라운 에테르, 구연산, 염화물 리간드, 브롬화물 리간드, 시안화물 리간드 및 포스핀 리간드로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하다. 킬레이트제 또는 착화제의 선택은 제거하고자 하는 기재의 유형에 따라 달라진다.
- [0038] 연마 조성물은 임의로 소포제를 더 포함한다. 소포제는 임의의 적절한 소포제가 될 수 있으며, 연마 조성물내에서 임의의 적량으로 존재할 수 있다. 적절한 소포제의 예로는 규소계 및 아세틸렌 디올계 소포제 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 연마 조성물중에 존재하는 소포제의 함량은 통상적으로 40 ppm 내지 140 ppm이다.

- [0039] 연마 조성물은 임의로 살생제를 더 포함한다. 살생제는 임의의 적절한 살생제가 될 수 있으며, 연마 조성물중에서 임의의 적량으로 존재할 수 있다. 적절한 살생제는 이소티아졸리논 살생제이다. 연마 조성물에 사용되는 살생제의 함량은 통상적으로 1 내지 50 ppm, 바람직하게는 10 내지 20 ppm이다.
- [0040] 기재는 본 명세서에 기재되거나 및/또는 본 명세서에 기재된 본 발명의 방법에 의하여 임의의 적절한 기법에 의하여 연마 조성물을 사용하여 평탄화 또는 연마될 수 있다. 본 발명의 연마 방법은 특히 화학적-기계적 연마(CMP) 장치와 함께 사용하기에 특히 적절하다. 통상적으로, 이러한 장치는 사용시 이동하며 웨도상, 직선형 또는 원형 이동으로부터 생성되는 속도를 갖는 압반, 이동시 압반과 접촉하며 압반과 함께 이동하는 연마 패드 및, 연마 패드의 표면에 대하여 상대적으로 접촉 및 이동하여 연마시키고자 하는 기재를 유지하는 캐리어를 포함한다. 기재의 연마는 본 발명의 연마 패드 및 연마 조성물과 접촉하면서 배치되어 기재에 대하여 연마 패드가 이동하여 기재의 적어도 일부분을 마모시켜 기재를 연마시키게 된다.
- [0041] 연마 조성물은 당업자에게 공지된 다수의 임의의 적절한 기법에 의하여 생성될 수 있다. 연마 조성물은 회분식 또는 연속식 공정으로 생성될 수 있다. 일반적으로, 연마 조성물은 연마 조성물의 성분을 혼합하여 생성된다. 본 명세서에서 사용한 바와 같이 용어 "성분"은 각각의 성분(예, 연마제, 산, 산화제, 에틸렌-옥시드 함유 중합체 등)뿐 아니라, 임의의 성분의 조합(예, 연마제, 산화제 등)을 포함한다.
- [0042] 예를 들면, 연마 조성물은 (i) 액체 캐리어의 전부 또는 일부를 제공하고, (ii) 상기 분산물을 생성하기 위한 임의의 적절한 방법을 사용하여 임의의 연마제와 함께 산화제 및 에틸렌-옥시드 함유 중합체를 분산시키고, (iii) 분산물의 pH를 적절히 조절하고, (iv) 적량의 착화제, 기타의 임의의 성분 또는 이의 조합을 혼합물에 임의로 첨가하여 생성될 수 있다.
- [0043] 연마 조성물은 연마제, 산화제, 에틸렌-옥시드 함유 중합체 및 액체 캐리어를 포함하는 1-포장 시스템으로서 제공될 수 있다. 또는, 연마제는 제1의 용기에 액체 캐리어중의 분산물로서 제공될 수 있으며, 건조 형태로 또는 액체 캐리어중의 용액 또는 분산물로서 산화제 및 에틸렌-옥시드 함유 중합체를 제2의 용기에 제공할 수 있다. 임의의 성분, 예컨대 착화제는 제1의 및/또는 제2의 용기 또는 제3의 용기에 배치될 수 있다. 또한, 제1의 또는 제2의 용기내의 성분은 건조 형태가 될 수 있으며, 해당 용기내의 성분은 수성 분산물의 형태가 될 수 있다. 또한, 제1의 또는 제2의 용기내의 성분은 상이한 pH값을 지니거나 또는 거의 유사하거나 또는 심지어 같은 pH값을 지니는 것이 적절하다. 임의의 성분, 예컨대 착화제가 고형물인 경우, 건조 형태로 또는 액체 캐리어중의 혼합물로서 제공될 수 있다. 산화제는 연마 조성물의 기타의 성분으로부터 별도로 제공되고 그리고, 예를 들면 사용 직전에(예, 사용 1 주 이하 이전에, 사용 1 일 이전에, 사용 1 시간 이하 이전에 또는 사용하기 10 분 이하 이전에 또는 사용 1 분 이하 이전에) 연마 조성물의 기타의 성분과 함께 최종 사용자에게 의하여 혼합되는 것이 적절하다. 기타의 2-용기 또는 3 이상의 용기, 연마 조성물의 성분의 조합은 당업자의 지식 범위내에 포함된다.
- [0044] 특정의 구체예에서, 연마 시스템의 pH는 4 미만인 것이 바람직하다. 실리카를 포함하며 pH가 4 미만인 연마 시스템의 경우, 실리카 및 에틸렌-옥시드 함유 중합체는 시간이 경과함에 따라 응집물을 형성할 수 있다. 이러한 경우, 제1의 성분은 pH 4 이상의 실리카 및 에틸렌-옥시드 함유 중합체의 혼합물을 포함하며, 제2의 성분은 pH 4 이하에서 산화제를 포함하는 2-성분 시스템으로서 연마 조성물을 제공하는 것이 바람직하다. 임의의 성분, 예컨대 착화제는 제1의 또는 제2의 성분 또는 심지어는 제1의 및 제2의 성분 모두에 존재할 수 있다. 그후, 2가지의 성분은 사용 직전(예, 사용 1 일 전, 사용 12 시간 전, 사용 6 시간 전 또는 사용하기 수 분 전)에 또는 사용 지점에서 혼합하여 pH가 4 이하인 연마 시스템을 제공하는 것이 바람직하다.
- [0045] 본 명세서에서 사용한 바와 같이, 용어 "사용 지점"이라는 것은 연마 조성물을 기재 표면(예, 연마 패드 또는 기재 표면 그 자체)에 적용하는 지점을 의미한다. 연마 조성물을 사용 지점에서 혼합을 이용하여 생성하고자 할 경우, 연마 조성물의 성분은 2 이상의 보관 장치에 별도로 보관한다.
- [0046] 사용 지점에서 또는 사용 지점에서 부근에서 연마 조성물을 생성하기 위하여 보관 장치에 보관된 성분을 혼합하기 위하여, 보관 장치는 통상적으로 각각의 보관 장치로부터 연마 조성물의 사용 지점(예, 압반, 연마 패드 또는 기재 표면)으로 유도하는 1 이상의 유동 라인이 제공된다. 용어 "유동 라인"이라는 것은 각각의 보관 용기로부터 이에 보관된 성분의 사용 지점에서의 유동의 경로를 의미한다. 1 이상의 유동 라인은 각각 사용 지점으로 직접 유도될 수 있거나 또는, 1 초과 유동 라인을 사용하는 경우, 2 이상의 유동 라인이 사용 지점으로 유도되는 단일의 유동 라인으로 임의의 지점에서 합쳐질 수 있다. 추가로, 임의의 1 이상의 유동 라인(예, 각각의 유동 라인 또는 합쳐진 유동 라인)은 성분(들)의 사용 지점에 도달하기 이전에 1 이상의 기타의 장치(예, 펌

핑 장치, 계측 장치, 혼합 장치 등)로 우선 유도될 수 있다.

[0047] 연마 조성물의 성분은 사용 지점으로 독립적으로 전달될 수 있거나(예, 성분이 연마 공정중에 혼합되어 기재 표면으로 전달됨) 또는, 성분은 사용 지점으로 전달 직전에 합쳐질 수 있다. 성분이 사용 지점에 도달 10 초 미만, 바람직하게는 사용 지점에 도달 5 초 미만, 더욱 바람직하게는 사용 지점에 도달 1 초 미만 또는 심지어는 사용 지점에 전달과 동시에 합쳐질 경우(예, 성분이 분배기에서 혼합됨), 성분은 "사용 지점으로 전달 직전에" 혼합된다. 또한, 성분이 사용 지점으로부터 5 m 이내에서, 예컨대 사용 지점으로부터 1 m 이내에서 또는 심지어 사용 지점으로부터 10 cm 이내에서 합쳐질 경우, (예, 사용 지점으로부터 1 cm 이내에서) 성분은 "사용 지점으로 전달 직전에" 혼합된다.

[0048] 연마 조성물의 2 이상의 성분이 사용 지점에 도달하기 이전에 합쳐질 경우, 성분은 유동 라인에서 합쳐지고 혼합 장치를 사용하지 않고 사용 지점에 전달될 수 있다. 또는, 유동 라인의 1 이상은 2 이상의 성분의 조합을 촉진하기 위하여 혼합 장치로 유도될 수 있다. 임의의 적절한 혼합 장치를 사용할 수 있다. 예를 들면, 혼합 장치는 2 이상의 성분이 유동되는 노즐 또는 제트(예, 고압 노즐 또는 분사)가 될 수 있다. 또는, 혼합 장치는 연마 슬러리의 2 이상의 성분을 혼합기에 투입하는 1 이상의 투입구 및, 혼합된 성분이 혼합기로부터 장치의 기타 부재를 통하여 (예, 1 이상의 유동 라인을 통하여) 또는 직접 배출되어 사용 지점으로 전달되는 1 이상의 배출구를 포함하는 용기형 혼합 장치가 될 수 있다. 또한, 혼합 장치는 1 초과의 챔버를 포함할 수 있으며, 각각의 챔버는 1 이상의 투입구 및 1 이상의 배출구를 포함하며, 2 이상의 성분은 각각의 챔버에서 혼합된다. 용기형 혼합 장치를 사용하는 경우, 혼합 장치는 성분의 조합을 추가로 촉진하기 위한 혼합 메커니즘을 포함하는 것이 바람직하다. 혼합 메커니즘은 일반적으로 당업계에 공지되어 있으며, 이의 예로는 교반기, 블렌더, 진탕기, 패들 배플, 기체 살포기 시스템, 진동기 등이 있다.

[0049] 기재는 임의의 적절한 연마 패드(예, 연마 표면)로 연마 조성물을 사용하여 평탄화 또는 연마시킬 수 있다. 적절한 연마 패드의 예로는 직조 및 부직 연마 패드 등이 있다. 추가로, 적절한 연마 패드는 다양한 밀도, 경도, 두께, 압축도, 압축시 반발 능력 및 압축 탄성률을 갖는 임의의 적절한 중합체를 포함할 수 있다. 적절한 중합체의 예로는 염화폴리비닐, 불화폴리비닐, 나일론, 플루오로카본, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리에테르, 폴리에틸렌, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 이의 코폴드 생성물 및 이의 혼합물 등이 있다.

[0050] CMP 장치는 당업계에서 공지된 다수의 현장내 연마 종말점 검출 시스템을 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 작업품의 표면으로부터 반사된 광 또는 기타의 방사를 분석하여 연마 공정을 검사 및 모니터링하기 위한 기법은 당업계에 공지되어 있다. 이러한 기법은 예를 들면 미국 특허 제5,196,353호, 미국 특허 제5,433,651호, 미국 특허 제5,609,511호, 미국 특허 제5,643,046호, 미국 특허 제5,658,183호, 미국 특허 제5,730,642호, 미국 특허 제5,838,447호, 미국 특허 제5,872,633호, 미국 특허 제5,893,796호, 미국 특허 제5,949,927호 및 미국 특허 제5,964,643호에 기재되어 있다. 연마시키고자 하는 작업품에 대한 연마 공정의 진행을 검사 또는 모니터링하는 것은 연마 종말점의 측정, 즉 특정의 작업품에 대한 연마 공정을 종결시키는 시점의 결정이 가능한 것이 바람직하다.

실시예

[0051] 하기의 실시예는 본 발명을 추가로 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위를 어떠한 방법으로도 제한하는 것으로 간주하여서는 아니된다.

[0052] 이들 각각의 실시예에서, 연마 실험은 일반적으로 서브 패드상에서 동심 홈 패드가 장착된 시판중인 연마 장치를 사용하는 것을 포함한다. 연마 변수는 실시예 4를 제외하고는 일반적으로 연마 패드에 대한 기재의 20.7 kPa (3 psi) 다운포스 압력, 126 rpm 압반 속도, 121 rpm 캐리어 속도 및 150 ml/분 연마 조성물 유속이다. 실시예 4에서는, 연마 조성물을 본 명세서에서 제시한 바와 같은 유속에서 1 개가 아닌 2 개의 유동 흐름에 의하여 전달한다. 이들 실시예에서, 용어 산화물이라는 것은 이산화규소와 동의어로 사용하였다.

실시예 1

[0054] 본 실시예는 루테튬 함유 기재의 연마에 대한 알루미늄 도핑된 실리카 연마제를 포함하는 연마 조성물에 폴리에틸렌 글리콜을 첨가한 효과를 예시한다.

[0055] 루테튬 및 이산화규소를 포함하는 2 개의 유사한 기재를 각종 연마 조성물(연마 조성물 1A 및 1B)을 사용하여 화학적-기계적 연마 처리하였다. 각각의 연마 조성물은 연마 실험 이전에 1 내지 4 시간에 배워 혼합물로서 생

성하였다. 연마 조성물 1A(비교용)는 질산을 사용하여 pH 2로 조절한, 물중의 1% Degussa MOX-80 연마제 입자 (1% 알루미늄 도핑된 실리카) 및 5% 칼륨 브로메이트를 포함한다. 연마 조성물 1B(본 발명)는 분자량이 8,000 달톤인 0.25 중량%의 폴리에틸렌 글리콜을 더 포함하는 것을 제외하고 연마 조성물 1A과 동일하다.

[0056] 연마 조성물의 사용후, 루테늄 제거율(Ru RR) 및 이산화규소 제거율(산화물 RR)을 화학적-기계적 연마 조성물 모두에 대하여 측정하였다. 결과를 하기 표 1에 요약하였다.

표 1

[0057]

알루미나 도핑된 실리카 함유 연마 조성물중에서의 폴리에틸렌 글리콜의 효과			
연마 조성물	Ru RR(Å/분)	산화물 RR(Å/분)	선택율 Ru/Ox
1A(비교용)	168	35	5
1B(본 발명)	174	3	70

[0058] 상기 표 1에 기재된 결과로부터 명백한 바와 같이, 분자량이 8,000 달톤인 0.25 중량%의 폴리에틸렌 글리콜의 존재는 루테늄 제거율이 약간 증가되었다. 그러나, 산화물 제거율은 10 배 초과로 감소되었다. 산화물 제거율에 대한 루테늄 제거율의 비로 측정된 바와 같은 산화물 연마에 대한 루테늄 연마의 선택율은 14 배 정도로 증가되었다.

[0059] 실시예 2

[0060] 본 실시예는 본 발명의 연마 방법을 사용하여 관찰된 루테늄 및 산화물의 제거율에 대한 각종 연마 첨가제의 효과를 예시한다. 루테늄 및 이산화규소를 포함하는 유사한 기재를 각종 연마 조성물을 사용하여 연마시켰다. 7 개의 각종 연마 조성물(조성물 2A, 2B, 2C, 2D, 2E, 2F 및 2G)을 사용하여 기재를 화학적-기계적 연마시켰다. 각각의 조성물은 1 중량%의 발연 실리카 및 5 중량%의 브롬화칼륨을 포함하며, 질산을 사용하여 pH 2로 조절하였다. 조성물 2A(대조용)는 임의의 기타의 성분을 포함하지 않는다. 조성물 2B(본 발명)는 추가로 0.025 중량%의 DBE-821(디메틸실록산-에틸렌 옥시드 블록 공중합체)를 포함한다. 조성물 2C(본 발명)는 추가로 0.25 중량%의 DBE-821을 포함한다. 조성물 2D(비교용)는 추가로 0.010 중량%의 칼륨 폴리비닐 황산염을 포함한다. 조성물 2E(비교용)는 추가로 0.10 중량%의 폴리아크릴산을 포함한다. 조성물 2F(비교용)는 추가로 0.10 중량%의 도데실황산나트륨을 포함한다. 조성물 2G(비교용)는 추가로 0.005 중량%의 브롬화세틸트리메틸암모늄을 포함한다.

[0061] 연마 조성물의 사용후, 루테늄 제거율(Ru RR) 및 이산화규소 제거율(산화물 RR)을 각각의 화학적-기계적 연마 조성물에 대하여 측정하였다. 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

표 2

[0062]

루테늄 및 산화물 연마에 대한 각종 중합체의 효과			
연마 조성물	Ru RR(Å/분)	산화물 RR(Å/분)	선택율 Ru/Ox
2A(대조용)	369	38	10
2B(본 발명)	341	17	20
2C(본 발명)	207	1	243
2D(비교용)	444	36	12
2E(비교용)	209	33	6
2F(비교용)	449	36	12
2G(비교용)	32	32	1

[0063] 상기 표 2에 기재된 결과로부터 명백한 바와 같이, 0.025 중량%의 DBE-821, 디메틸실록산-에틸렌 옥시드 블록 공중합체를 연마 조성물에 첨가하면(연마 조성물 2B), 대조용에 비하여 산화물 제거율은 약 2 배 감소되며, 루테늄 제거율은 약 8% 감소되었다. 연마 조성물중에서 DBE-821의 함량을 0.25 중량%로 증가시키면(연마 조성물 2C), 루테늄 제거율은 약 44% 감소되었으며, 산화물 감소율은 약 17 배 감소되며, 이는 243의 루테늄/산화물 제거율 비에 해당한다. 반대로, 비교용 연마 조성물(연마 조성물 2D, 2E, 2F 및 2G)은 12 초과의 루테늄/산화물

제거율 비를 나타내지 않는다.

[0064] 실시예 3

[0065] 본 실시예는 루테튬 제거율에 대한 폴리에틸렌 글리콜 분자량의 효과 및, 연마 시스템중에서 폴리에틸렌 글리콜의 농도 증가의 효과를 예시한다. 루테튬 및 이산화규소를 포함하는 유사한 기재를 각종 연마 조성물로 연마시켰다. 7 개의 각종 연마 조성물(조성물 3A, 3B, 3C, 3D, 3E, 3F 및 3G)을 사용하여 기재를 화학적-기계적 연마시켰다. 각각의 조성물은 1 중량%의 Degussa MOX-80 연마제 입자(1% 알루미늄 도핑된 실리카) 및 4 중량% 칼륨브로메이트를 포함하며, 질산을 사용하여 pH 2로 조절하였다. 연마 조성물 3A(대조용)는 임의의 기타 성분을 포함하지 않는다. 연마 조성물 3B-3G(본 발명)은 하기 표 3에 제시한 바와 같은 분자량 및 농도를 갖는 폴리에틸렌 글리콜을 더 포함한다.

[0066] 연마 조성물의 사용후, 루테튬 제거율(Ru RR) 및 이산화규소 제거율(산화물 RR)을 각각의 화학적-기계적 연마 조성물에 대하여 측정하였다. 결과를 하기 표 3에 기재하였다.

표 3

[0067]

루테튬 및 산화물 연마에 대한 폴리에틸렌 글리콜의 분자량 및 농도의 효과					
연마 조성물	중합체 분자량	중합체 농도 (중량%)	Ru RR (Å/분)	산화물 RR (Å/분)	선택율 Ru/Ox
3A(대조용)	없음	없음	275	49	6
3B(본 발명)	1000	0.25	282	25	11
3C(본 발명)	2000	0.25	249	19	13
3D(본 발명)	4600	0.25	243	15	16
3E(본 발명)	8000	0.25	193	6	34
3F(본 발명)	3400	0.15	269	20	13
3G(본 발명)	3400	0.35	260	13	20

[0068]

[0069] 상기 표 3의 결과로부터 명백한 바와 같이, 폴리에틸렌 글리콜의 분자량이 1,000에서 8,000 달톤으로 증가되면 루테튬 제거율이 감소하지만, 루테튬에 대한 산화물 제거율은 크게 감소되었다. 산화물에 대한 루테튬의 제거율의 최대 비는 34이며, 이는 분자량이 8,000 달톤인 폴리에틸렌 글리콜(연마 조성물 3E)을 사용하여 관찰되었다. 그러나, 분자량이 8,000 달톤인 폴리에틸렌 글리콜을 사용하면, 루테튬 제거율은 대조용의 루테튬 제거율보다 약 30% 더 낮았다. 이러한 결과는 본 발명의 방법에 유용한 폴리에틸렌 글리콜에 대한 분자량의 상한치가 존재할 수 있음을 시사한다.

[0070] 추가로, 0.15 중량%에서 0.35 중량%로 증가한 분자량이 3,400 달톤인 폴리에틸렌 글리콜의 농도의 연마 조성물에 대하여 관찰된 루테튬 제거율(연마 조성물 3F 및 3G)은 대조용 연마 조성물보다 약 5% 더 낮았다. 그러나, 산화물에 대한 루테튬의 제거율의 비는 농도 범위에 대하여 대조용 연마 조성물에 대하여 관찰된 비보다 약 233% 더 크게 증가하였다.

[0071] 실시예 4

[0072] 본 실시예는 폴리비닐 알콜 또는 대조용 연마 조성물을 포함하는 연마 조성물의 사용을 비롯한 연마 방법과 비교하여 본 발명의 연마 방법에 의하여 달성될 수 있는 루테튬 및 산화물 제거율을 비교하였다.

[0073] 루테튬 및 이산화규소를 포함하는 유사한 기재를 각종 연마 조성물을 사용하여 연마하였다. 5 가지의 각종 연마 조성물(연마 조성물 4A, 4B, 4C, 4D 및 4E)을 사용하여 기재를 화학적-기계적 연마시켰다. 각각의 연마 조성물을 기재에 2 개의 별도의 유동 스트림의 전달에 의하여 기재에서 혼합하였다. 제1의 유동 스트림은 pH 4에서 물에 분산된 5 중량%의 Degussa MOX-80 연마제 입자(1% 알루미늄 도핑된 실리카)로 이루어지며 50 ml/분의 유속에서 전달되었다. 제2의 유동 스트림은 pH 2에서 물중의 KBrO₃의 6.25 중량% 용액으로 이루어지며, 이를 150 ml/분의 유속으로 전달하였다. 연마 조성물 4A(대조용)는 임의의 기타 성분을 포함하지 않는다. 잔류 연마 조성물은 제1의 유동 스트림에 의하여 전달된 첨가제(예, 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리비닐 알콜)를 추가로 포함하였다. 비교용 연마 조성물은 분자량 범위가 9,000 내지 1,000 달톤인 다양한 함량의 폴리비닐 알콜을 추가로 포함하였다. 연마 조성물 4B(비교용)는 추가로 0.15 중량% 폴리비닐 알콜을 포함한다. 연마 조성물 4B, 4C 및 4D(비교용)는 추가로 0.5 중량%, 1.25 중량% 및 2.5 중량%의 폴리비닐 알콜을 각각 포함하였다. 연마 조

성물 4E(본 발명)는 분자량이 8,000인 1.25 중량%의 폴리에틸렌 글리콜을 포함하였다.

[0074] 연마 조성물의 사용후, 루테늄 제거율(Ru RR) 및 이산화규소 제거율(산화물 RR)을 각각의 화학적-기계적 연마 조성물 모두에 대하여 측정하였다. 결과를 하기 표 4에 기재하였다.

표 4

[0075]

연마 첨가제로서 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리비닐 알콜의 비교			
연마 조성물	Ru RR(Å/분)	산화물 RR(Å/분)	선택율 Ru/Ox
4A(대조용)	263	90	3
4B(비교용)	140	29	5
4C(비교용)	74	28	3
4D(비교용)	19	36	1
4E(본 발명)	204	15	13

[0076] 상기 표 4의 결과로부터 명백한 바와 같이, 폴리비닐 알콜을 포함하는 연마 조성물은 루테늄 및 산화물 모두에 대한 제거율이 크게 감소되었으며, 최저의 폴리비닐 알콜 투입에서 산화물에 대한 루테늄 제거율의 비는 약 1.7 배 정도만이 개선되었다. 반대로, 에틸렌 옥시드 함유 중합체를 포함하는 연마 조성물은 루테늄 제거율이 약 22% 감소되었으나, 산화물에 대한 루테늄 제거율의 비는 약 4.3 배 증가되었다.