



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0133181
 (43) 공개일자 2013년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 3/14 (2006.01) *C09G 1/02* (2006.01)
H01L 21/304 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7011468
 (22) 출원일자(국제) 2011년10월04일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2013년05월02일
 (86) 국제출원번호 PCT/IB2011/054355
 (87) 국제공개번호 WO 2012/046183
 국제공개일자 2012년04월12일
 (30) 우선권주장
 10186601.0 2010년10월05일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 61/389,739 2010년10월05일 미국(US)

(71) 출원인
바스프 에스이
 독일 데-67056 루트빅샤펜
 (72) 발명자
드레슈어 베티나
 독일 67061 루트비히샤펜 게오르크-뷔히너-슈트라
 쎄 29
놀러 바슈티안 마르텐
 독일 64653 로르쉬 아인헤우저 란트슈트라쎄 50
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **화학적 기계적 연마 (CMP) 조성물**

(57) 요약

자가 부동화 금속, 게르마늄, 니켈 인 (NiP), 또는 이들의 혼합물을 포함하는 기관을 연마하기 위한, 하기를 포함하는 화학적 기계적 연마 (CMP) 조성물의 용도:

- (A) 무기 입자, 유기 입자, 또는 이들의 혼합물,
- (B) 헤테로폴리산 또는 이의 염,
- (C) 음이온으로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염, 및
- (D) 수성 매질.

(72) 발명자

슈미트 크리스티네

독일 68163 만하임 라이나우슈트라쎄 11

수기하르트 알베르트 부디만

독일 68161 만하임 12 큐 2

리 유주오

독일 68165 만하임 주코브슈트라쎄 4

특허청구의 범위

청구항 1

자가 부동화 금속, 게르마늄, 니켈 인 (NiP), 또는 이들의 혼합물을 포함하는 기판을 연마하기 위한, 하기를 포함하는 화학적 기계적 연마 (CMP) 조성물의 용도:

- (A) 무기 입자, 유기 입자, 또는 이들의 혼합물,
- (B) 헤테로폴리산 또는 이의 염,
- (C) 음이온으로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염, 및
- (D) 수성 매질.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 텅스텐을 포함하는 기판을 연마하기 위한 용도.

청구항 3

하기를 포함하는 CMP 조성물의 존재하에 자가 부동화 금속, 게르마늄, NiP, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 기판의 연마를 포함하는 반도체 소자의 제조 방법:

- (A) 무기 또는 유기 입자, 유기 입자, 또는 이들의 혼합물,
- (B) 헤테로폴리산 또는 이의 염,
- (C) 음이온으로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염, 및
- (D) 수성 매질.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 텅스텐을 포함하는 기판의 연마를 포함하는 방법.

청구항 5

하기를 포함하는 CMP 조성물:

- (A) 무기 또는 유기 입자, 유기 입자, 또는 이들의 혼합물,
 - (B) 헤테로폴리산 또는 이의 염,
 - (C) 음이온으로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염 (이의 양이온 (Z^+) 은 금속, NH_4^+ , 포스포늄, 헤테로시클릭, 호모시클릭 양이온, 또는 이들의 혼합물임), 및
 - (D) 수성 매질
- (조성물 S).

청구항 6

제 5 항에 있어서, 입자 (A) 가 무기 입자인 CMP 조성물.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서, (C) 가 염화물-함유 염인 CMP 조성물.

청구항 8

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 양이온 (Z^+) 이 알칼리 금속, 알칼리 토금속, NH_4^+ 양이온, 또는 이들의 혼합물인 CMP 조성물.

청구항 9

제 5 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, (B) 가 원소 바나듐, 몰리브덴, 텅스텐 중 1 종 이상을 포함하는 CMP 조성물.

청구항 10

제 5 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, (B) 가 포스포바나디오몰리브덴산 또는 이의 염인 CMP 조성물.

청구항 11

제 5 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 염 (C) 의 농도가 염화물, 불화물, 또는 브롬화물 음이온 단독의 중량에 대한 CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 10 중량% 범위인 CMP 조성물.

청구항 12

제 5 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기와 같은 CMP 조성물:

- (A) 는 알루미늄, 세리아, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 또는 이들의 혼합물이고,
- (B) 는 포스포바나디오몰리브덴산 또는 이의 염이며,
- (C) 는 염화물-함유 염이고,
- (D) 는 물이며,

이러한 경우 염 (C) 에 포함된 양이온/s (Z^+) 은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 또는 NH_4^+ 양이온/s 임.

청구항 13

제 5 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 추가로 1 종 이상의 카르복실 (-COOH) 또는 카르복실레이트 (-COO-) 기를 갖는 유기 화합물을 포함하는 CMP 조성물.

청구항 14

제 5 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 CMP 조성물 (조성물 S) 의 존재 하에 기관의 연마를 포함하는 반도체 소자의 제조 방법.

청구항 15

반도체 산업에 사용되는 기관의 연마 및/또는 에칭을 위한, 제 5 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 CMP 조성물 (조성물 S) 의 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 본질적으로 화학적 기계적 연마 (CMP) 조성물 및 반도체 산업의 기관 연마에서의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따른 CMP 조성물은 헤테로폴리산 및 음이온으로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염을 포함하고 향상된 연마 성능을 보여준다.

배경기술

[0002] 반도체 산업에서, 화학적 기계적 연마 (CMP로서 약칭함) 는 진보된 광학적, 마이크로 전자기계적, 및 마이크로 전자적 재료 및 소자, 예컨대 반도체 웨이퍼를 제조하는데 이용되는 익히 공지된 기술이다.

[0003] 반도체 산업에 사용되는 재료 및 소자의 제조 동안, CMP 는 금속 및/또는 산화물 표면을 평탄화시키기 위해 사용된다. CMP 는 화학적 및 기계적 작용의 상호작용을 이용하여 연마될 표면의 평탄화를 달성한다. 화학적 작용은 CMP 슬러리 또는 CMP 조성물도 지칭되는 화학적 조성물에 의해 제공된다. 기계적 작용은 보통 연마될 표면에 전형적으로 프레스되고 이동 플랫폼 상에 고정된 연마 패드에 의해 수행된다. 플랫폼의 이동은 보통 선형, 회전 또는 궤도형이다.

- [0004] 전형적인 CMP 공정 단계에서, 회전 웨이퍼 홀더는 연마될 웨이퍼를 연마 패드와 접촉시킨다. CMP 슬러리 또는 CMP 조성물은 보통 연마될 웨이퍼 및 연마 패드 사이에 적용된다.
- [0005] 종래, 헤테로폴리산을 포함하는 CMP 조성물은 예를 들어, 하기 참조문헌에 공지 및 기재되어 있다.
- [0006] US 6 527 818 B2 에는 연마제, 물 및 헤테로폴리산을 포함하는 CMP 용 수성 분산액이 개시되어 있다. 상기 분산액은 텅스텐 기관의 CMP 를 위한 것으로 기재되어 있다.
- [0007] JP-A-2005-223257 에는 헤테로폴리산, 음이온성 계면활성제, 연마 입자 (연마제), 및 물을 포함하는 CMP 를 위한 수성 분산액이 개시되어 있다. 상기 분산액은 특히 구리 기관의 CMP 에 적절하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적들 중 하나는 자가 부동화 금속, 게르마늄, 니켈 인 (NiP), 또는 이들의 혼합물을 포함하는 기관의 CMP 에 특히 적절하고 적용되는 CMP 조성물을 제공하는 것이다. 특히, CMP 조성물은 텅스텐을 포함하는 기관을 연마하기 위한 것으로 여겨진다. 또한, 장기 보관 수명을 갖고 높은 물질 제거율 (MRR) 을 특징으로 하는 CMP 조성물이 제공된다. 게다가, CMP 조성물은 한편으로는 자가 부동화 금속 - 특히 텅스텐 - 또는 게르마늄을 포함하는 기관 및 다른 한편으로는 다층 구조의 임의의 다른 기관 간의 제거에 대한 높은 선택성을 가질 것으로 예상된다. 특히, CMP 조성물은 자가 부동화 금속 - 특히 텅스텐을 포함하는 기관의 높은 MRR 과, 한편으로는 자가 부동화 금속 - 특히 텅스텐을 포함하는 기관 및 다른 한편으로는 다층 구조의 다른 기관 - 특히 산화규소 간의 제거에 대한 높은 선택성의 조합을 보여주는 것으로 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 또한, 각각의 CMP 공정을 제공한다.
- [0010] 따라서, 자가 부동화 금속, 게르마늄, 니켈 인 (NiP), 또는 이들의 혼합물을 포함하는 기관을,
- [0011] (A) 무기 입자, 유기 입자, 또는 이들의 혼합물,
- [0012] (B) 헤테로폴리산 또는 이의 염,
- [0013] (C) 음이온으로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염, 및
- [0014] (D) 수성 매질을 포함하는 CMP 조성물을 사용하여 연마함으로써, 본 발명의 상술된 목적이 달성되는 것을 밝혀내었다.
- [0015] 게다가, 본 발명의 상술된 목적은 하기를 포함하는 CMP 조성물의 존재 하에 자가 부동화 금속, 게르마늄, NiP, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 기관의 연마를 포함하는 반도체 소자의 제조 공정에 의해 달성된다:
- [0016] (A) 무기 입자, 유기 입자, 또는 이들의 혼합물,
- [0017] (B) 헤테로폴리산 또는 이의 염,
- [0018] (C) 음이온으로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염, 및
- [0019] (D) 수성 매질.
- [0020] 또한, 선택된 CMP 조성물 (조성물 S) 은 하기를 포함하고 본 발명의 목적을 충족시키는 것을 밝혀내었다:
- [0021] (A) 무기 입자, 유기 입자, 또는 이들의 혼합물,
- [0022] (B) 헤테로폴리산 또는 이의 염,
- [0023] (C) 음이온으로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염 (이의 양이온 (Z^+) 은 금속, NH_4^+ , 포스포늄, 헤테로시클릭, 호모시클릭 양이온, 또는 이들의 혼합물임), 및
- [0024] (D) 수성 매질.
- [0025] 또한, 선택된 CMP 조성물 (조성물 S) 의 존재 하에 기관을 연마하는 것을 포함하는 반도체 소자의 제조를 위한

상기 목적들을 충족하는 방법을 밝혀내었다. 게다가, 선택된 CMP 조성물 (조성물 S) 및 반도체 산업에 사용되는 기관의 연마 및/또는 에칭에 대한 상술된 공정의 용도가 본 발명의 목적을 충족시키는 것을 밝혀내었다.

- [0026] 바람직한 구현에는 청구항 및 명세서에 설명되어 있다. 바람직한 구현예의 조합은 본 발명의 범주 내에 있는 것은 당연하다.
- [0027] 본 발명에 따르면,
- [0028] (A) 무기 입자, 유기 입자, 또는 이들의 혼합물,
- [0029] (B) 헤테로폴리산 또는 이의 염,
- [0030] (C) 음이온으로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염, 및
- [0031] (D) 수성 매질을 포함하는 CMP 조성물은,
- [0032] 자가 부동화 금속, 게르마늄, NiP, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 기관을 연마하는데 사용된다. 바람직하게는, 상기 CMP 조성물은 자가 부동화 금속을 포함하는 기관을 연마하는데 사용된다. 더욱 바람직하게는, 상기 CMP 조성물은 텅스텐을 포함하는 기관을 연마하는데 사용된다. 상기 기관은 또한 다른 임의의 성분을 가질 수 있다.
- [0033] 본 발명에 따르면, 반도체 소자는 하기를 포함하는 CMP 조성물의 존재 하에 자가 부동화 금속, 게르마늄, NiP, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 기관의 연마를 포함하는 공정에 의해 제조될 수 있다:
- [0034] (A) 무기 입자, 유기 입자, 또는 이들의 혼합물,
- [0035] (B) 헤테로폴리산 또는 이의 염,
- [0036] (C) 음이온으로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염, 및
- [0037] (D) 수성 매질.
- [0038] 바람직하게는, 상기 공정은 자가 부동화 금속을 포함하는 기관의 연마를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 텅스텐을 포함하는 기관의 연마를 포함한다.
- [0039] 자가 부동화 금속, 게르마늄, NiP, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 기관은 자가 부동화 금속, 게르마늄, NiP, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 반도체 산업에 사용되는 임의의 기관일 수 있다. 바람직하게는, 상기 기관은 자가 부동화 금속의 층, 게르마늄 층, NiP 층, 또는 여러 상이한 층을 포함하는 기관이다. 더욱 바람직하게는, 상기 기관은 자가 부동화 금속의 층을 포함하는 기관이다. 가장 바람직하게는, 상기 기관은 텅스텐 층을 포함하는 기관이다. 예를 들어, 상기 기관은 텅스텐 층 및 추가 층, 예컨대 질화물 및 산화물 층을 포함하는 기관이다.
- [0040] 일반적으로, 자가 부동화 금속은, 금속이 심층으로 부식돼가는 것을 방지하는 산화층이 표면에 형성된 금속이다. 자가 부동화 금속의 예는 알루미늄, 크롬, 니켈, 텅스텐, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 은, 오스뮴, 이리듐, 백금, 금, 이의 합금, 또는 이들의 혼합물이다.
- [0041] 일반적으로, 니켈 인 (NiP) 은 (전체 합금의 중량에 대한) 5 내지 20 wt%, 바람직하게는 9 내지 12 wt% 의 인을 함유하고, 전형적으로 무전해 니켈 도금으로 지칭되는 자가-촉매적 니켈 도금 공정을 통해 통상적으로 침적되는 인 합금이다. 구체적으로 하드-디스크-드라이브용 하드 디스크 (메모리 기억 매체) 의 제조시, 상기 NiP 합금은 알루미늄 기관 위에 침적된다.
- [0042] 본 발명에 따르면, 본 발명의 선택된 CMP 조성물 (조성물 S) 은 상기 임의의 기관을 연마하는데 사용될 수 있다. 그러나 이론적으로 조성물 S 는 반도체 산업에 사용되는 임의의 다른 기관을 연마하는데도 이용될 수 있다. 다른 기관은 예를 들어 구리, 질화티탄, 또는 질화탄탈륨일 수 있다. 바람직하게는, 조성물 S 는 구리, 텅스텐, 게르마늄, 티탄, 질화티탄, 루테튬, 알루미늄, 탄탈륨, 질화탄탈륨, 백금, 로듐, NiP, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 기관의 연마를 위해 사용된다. 더욱 바람직하게는, 조성물 S 는 구리, 텅스텐, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 기관을 연마하는데 사용된다. 가장 바람직하게는, 조성물 S 는 텅스텐을 포함하는 기관을 연마하는데 사용된다.
- [0043] 본 발명에 따르면, CMP 조성물은 무기 입자, 유기 입자, 또는 이들의 혼합물 (A) 을 함유한다. 복합 입자, 즉 기계적으로, 화학적으로 또는 다른 방식으로 서로 결합된 2 종 이상의 입자를 포함하는 입자는 2 종의 입자

들의 혼합물로서 여겨진다. (A) 는 1 종의 무기 입자 또는 상이한 종의 무기 입자들의 혼합물일 수 있거나, (A) 는 1 종의 유기 입자 또는 상이한 종의 유기 입자들의 혼합물일 수 있거나, (A) 는 1 종 이상의 무기 입자 및 1 종 이상의 유기 입자의 혼합물일 수 있다.

[0044] 일반적으로, 입자 (A) 는 여러 가지 양으로 함유될 수 있다. 바람직하게는, (A) 의 양은 상응하는 조성물의 전체 중량에 대해 10 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 4 중량% 이하, 가장 바람직하게는 2 중량% 이하이다. 바람직하게는, (A) 의 양은 상응하는 조성물의 전체 중량에 대해 0.01 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.07 중량% 이상, 가장 바람직하게는 0.5 중량% 이상이다.

[0045] 일반적으로, 입자 (A) 는 다양한 입자 크기 분포로 함유될 수 있다. (A) 의 입자 크기 분포는 일봉 또는 다봉일 수 있다. 다봉 입자 크기 분포 경우, 이봉이 보통 바람직하다. 본 발명의 CMP 공정 동안 용이하게 재생가능한 특성 프로파일 및 용이하게 재생가능한 조건을 가지기 위해서, 일봉 입자 크기 분포가 (A) 의 경우 바람직하다. (A) 의 경우 일봉 입자 크기 분포를 갖는 것이 가장 바람직하다.

[0046] (A) 의 평균 입자 크기는 넓은 범위 내에서 다양할 수 있다. 평균 입자 크기는 수성 매질 (D) 중 (A) 의 입자 크기 분포의 d_{50} 값이고, 동적 광 산란법을 사용하여 결정될 수 있다. 그런 다음, 입자가 본질적으로 구형이라는 가정하에 d_{50} 값을 계산한다. 평균 입자 크기 분포의 넓이는 두 개의 교차점 사이의 거리 (x -축의 단위로 제공됨) 이고, 입자 크기 분포 곡선은 상대적 입자 수의 50% 높이를 가로지르고, 최대 입자 수의 높이는 100% 높이로서 표준화된다.

[0047] 바람직하게는, (A) 의 평균 입자 크기는 고성능 입도 분석기 (High Performance Particle Sizer, HPPS) (Malvern Instruments, Ltd. 사제) 또는 Horiba LB550 와 같은 기기를 사용하는 동적 광 산란법을 이용하여 측정된 바와 같이 5 내지 500 nm 의 범위, 더욱 바람직하게는 5 내지 250 nm 의 범위, 가장 바람직하게는 20 또는 150 nm 의 범위, 및 특히 90 내지 130 nm 범위이다.

[0048] 입자 (A) 는 여러 형태일 수 있다. 그래서, (A) 는 1 종 또는 본질적으로 오로지 1 종의 형태일 수 있다. 그러나, (A) 가 상이한 형태를 갖는 것도 가능하다. 예를 들어, 2 종의 상이하게 형성된 입자 (A) 가 존재할 수 있다. 예를 들어, (A) 는 정육면체, 모서리가 깎인 정육면체, 8면체, 20면체, 덩어리 (nodule) 또는 구체 (돌출 또는 패인 자국이 있거나 없음) 의 형태를 가질 수 있다. 바람직하게는, 돌출 또는 패인 자국이 없거나 겨우 몇 개 있는 구형이다. 이러한 형태는 굽힌 자국과 같은 연마된 기관 상의 결점을 최소 양으로 보장하기 때문에 대체로 바람직하다.

[0049] 입자 (A) 의 화학적 성질은 특별히 제한되지 않는다. (A) 는 동일한 화학적 성질 또는 상이한 화학적 성질의 입자의 혼합물일 수 있다. 대체로, 동일한 화학적 성질의 입자 (A) 가 바람직하다. 일반적으로, (A) 는 하기일 수 있다:

[0050] - 무기 입자, 예컨대 준금속, 준금속 산화물 또는 탄화물을 포함하는 금속, 금속 산화물 또는 탄화물, 또는

[0051] - 중합체 입자와 같은 유기 입자,

[0052] - 무기 및 유기 입자의 혼합물.

[0053] 입자 (A) 는 바람직하게는 무기 입자이다. 이들 중에서, 금속 또는 준금속의 산화물 및 탄화물이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 입자 (A) 는 알루미늄, 세리아, 산화구리, 산화철, 산화니켈, 산화망간, 실리카, 질화규소, 탄화규소, 산화주석, 티타니아, 탄화티탄, 산화텅스텐, 산화이트륨, 지르코니아, 또는 이들의 혼합물이다. 가장 바람직하게는, 입자 (A) 는 알루미늄, 세리아, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 또는 이들의 혼합물이다. 특히, (A) 는 실리카이다. 예를 들어, (A) 는 콜로이드 실리카이다. 일반적으로, 콜로이드 실리카는 미세 비결정질, 비다공성, 및 전형적인 구형 실리카 입자이다.

[0054] (A) 가 유기 입자 또는 무기 및 유기 입자의 혼합물인 다른 구현예에서, 중합체 입자가 바람직하다. 중합체 입자는 단일- 또는 공중합체일 수 있다. 공중합체는 예를 들어 블록-공중합체, 또는 통계 공중합체일 수 있다. 단일- 또는 공중합체는 여러 구조, 예를 들어 선형, 분지형, 빗-유사형, 덴드리머형, 얽혀있는 형 또는 가교형을 가질 수 있다. 중합체 입자는 음이온, 양이온, 조절된 라디칼, 자유 라디칼 메커니즘에 따라 및 현탁액 또는 예멸전 중합 공정에 의해 수득될 수 있다. 바람직하게는, 중합체 입자는 폴리스티렌, 폴리에스테르, 알키드 수지, 폴리우레탄, 폴리락톤, 폴리카르보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리에테르, 폴리(N-알킬아크릴아미드), 폴리(메틸 비닐 에테르), 또는 단량체 단위로서 비닐방향족 화합물, 아크릴레

이트, 메타크릴레이트, 말레산 무수물 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴산, 또는 메타크릴산 중 하나 이상을 포함하는 공중합체, 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상이다. 이들 중에서, 가교형 구조의 중합체 입자가 바람직하다.

[0055] 본 발명에 따르면, CMP 조성물은 헤테로폴리산 또는 이의 염 (B) 을 함유한다. (B) 는 1 종의 또는 상이한 유형의 헤테로폴리산 또는 이의 염의 혼합물일 수 있다.

[0056] 일반적으로, 헤테로폴리산 또는 이의 염 (B) 은 여러 가지의 양으로 함유될 수 있다. 바람직하게는, (B) 의 양은 상응하는 조성물의 전체 중량에 대해 0.01 내지 15 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 0.2 내지 5 중량%, 예를 들어 0.4 내지 2.5 중량% 이다.

[0057] 일반적으로, 헤테로폴리산 또는 이의 염 (B) 의 화학적 조성물은 꽤 다양할 수 있다. 본 발명에 따른 헤테로폴리산으로서, 수소, 산소 및 2 종 이상의 상이한 주요 원자를 포함하는 임의의 무기산이 사용될 수 있다. 헤테로폴리산을 형성하는 제 1 주요 원자로서, Cu, Be, B, Al, C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Ce, Th, N, P, As, Sb, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, U, S, Se, Te, Mn, I, Fe, Co, Ni, Rh, Os, Ir 및 Pt 가 선택될 수 있다. 이들 중에서, V, Mo, W 가 제 1 주요 원자로서 바람직하다. 상술된 제 1 주요 원자와 상이한 헤테로폴리산을 형성하는 제 2 주요 원자로서, Be, B, Al, C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Ce, Th, N, P, As, Sb, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, U, S, Se, Te, Mn, I, Fe, Co, Ni, Rh, Os, Ir 및 Pt 가 선택될 수 있다. 이들 중에서, As, I, P, Se, Si, Te 가 제 2 주요 원자로서 바람직하다.

[0058] 헤테로폴리산 또는 이의 염 (B) 은 바람직하게는 원소 V, Mo, W 중 1 종 이상을 포함하는 헤테로폴리산, 또는 이의 염이다. 더욱 바람직하게는, (B) 는 바나듐 및/또는 몰리브덴을 포함하는 헤테로폴리산, 또는 이의 염이다. 가장 바람직하게는, (B) 은 포스포바나디오몰리브덴산 또는 이의 염이다. 예를 들어, (B) 는 하기 화학식의 헤테로폴리산 또는 이의 염이다:



[0060] 식중, X = H 를 제외한 임의의 양이온

[0061] $8 \leq y \leq 18$

[0062] $8 \leq z \leq 14$

[0063] $56 \leq c \leq 105$

[0064] $a+b = 2c-6y-5(3+z)$

[0065] $b \geq 0$ 및 $a > 0$.

[0066] 일반적으로, 헤테로폴리산 또는 이의 염 (B) 는 산 또는 염일 수 있고, 염인 경우 헤테로폴리산의 하나 이상의 양성자가 하나 이상의 양이온 (X^+) 에 의해 대체된다. 바람직하게는, (B) 는 헤테로폴리산의 하나 이상의 양성자가 하나 이상의 양이온 (X^+) 에 의해 대체되는 염이다. 더욱 바람직하게는, (B) 는 헤테로폴리산의 2 내지 12 개의 양성자가 상응하는 수의 양이온 (X^+) 에 의해 대체되는 염이다. 가장 바람직하게는, (B) 는 헤테로폴리산의 3 내지 9 개의 양성자가 상응하는 수의 양이온 (X^+) 에 의해 대체되는 염이다. 예를 들어, (B) 는 헤테로폴리산의 3 내지 9 개의 양성자가 상응하는 수의 NH_4^+ 양이온에 의해 대체되는 염이다.

[0067] (B) 가 헤테로폴리산의 염인 경우, (B) 에 포함된 양이온(들) (X^+) 은 여러 화학적 성질을 가질 수 있다. (X^+) 는 동일한 화학적 성질을 가질 수 있거나 상이한 화학적 성질의 양이온의 혼합물일 수 있다. 대체로, 동일한 화학적 성질의 양이온 (X^+) 이 바람직하다. 일반적으로, (X^+) 는 임의의 양이온일 수 있다. 바람직하게는, (X^+) 는 금속 양이온, 무기 또는 유기 암모늄 양이온, 포스포늄 양이온, 헤테로시클릭 양이온, 또는 호모시클릭 양이온이다. 더욱 바람직하게는, (X^+) 는 금속 양이온, 무기 또는 유기 암모늄 양이온이다. 가장 바람직하게는, (X^+) 는 알칼리 금속 양이온, 알칼리 토금속 양이온, NH_4^+ 양이온, 또는 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라알킬암모늄 양이온이다. 예를 들어, (X^+) 는 NH_4^+ 양이온이다.

- [0068] 본 발명에 따르면, CMP 조성물은 음이온 (C) 로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염을 함유한다. (C) 는 음이온으로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 1 종의 염 또는 상이한 종의 염의 혼합물일 수 있다.
- [0069] 일반적으로, 음이온 (C) 로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염은 다양한 양으로 함유될 수 있다. 바람직하게는, (C) 의 양은 염화물, 불화물, 및/또는 브롬화물 음이온 단독의 중량에 대해 상응하는 조성물의 전체 중량에 기초하여 0.01 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 0.2 내지 5 중량%, 예를 들어 0.4 내지 2.5 중량% 이다.
- [0070] 일반적으로, 음이온 (C) 로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염은 음이온으로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 임의의 염일 수 있다. (C) 는 음이온이 염화물, 및/또는 불화물, 및/또는 브롬화물 음이온의 혼합물인 염일 수 있다. (C) 는 동일한 화학적 성질 또는 상이한 화학적 성질의 염 (C) 의 혼합물일 수 있다. 대체로, 동일한 화학적 성질의 염 (C) 이 바람직하다. (C) 는 염화물, 불화물 및 브롬화물 이외의 추가 음이온이 존재하는 염일 수 있다. 바람직하게는, (C) 는 염화물-함유 염이다. 더욱 바람직하게는, (C) 는 음이온이 오로지 염화물 음이온인 염화물-함유 염이다.
- [0071] 일반적으로, 염 (C) 에 포함된 양이온(들) (Z^+) 은 여러 화학적 성질을 가질 수 있다. (Z^+) 는 동일한 화학적 성질을 가질 수 있거나 상이한 화학적 성질의 양이온의 혼합물일 수 있다. 대체로, 동일한 화학적 성질의 양이온 (Z^+) 이 바람직하다.
- [0072] CMP 조성물이 자가 부동화 금속, 게르마늄, NiP, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 기관을 연마하는데 사용되는 구현예에서, (Z^+) 는 임의의 양이온일 수 있다. 바람직하게는, (Z^+) 는 금속 양이온/s, 무기, 또는 유기 암모늄 양이온/s, 포스포늄, 헤테로시클릭, 또는 호모시클릭 양이온/s 이다. 더욱 바람직하게는, (Z^+) 는 금속 양이온/s, 무기, 또는 유기 암모늄 양이온/s 이다. 가장 바람직하게는, (Z^+) 는 알칼리 금속, 알칼리 토 금속, NH_4^+ , 또는 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라알킬암모늄 양이온/s 이다. 예를 들어, (Z^+) 는 Na^+ , K^+ , 또는 NH_4^+ 양이온/s 이다.
- [0073] 본 발명에 따르면, 선택된 CMP 조성물 (조성물 S) 은 염 (C) 에 포함된 양이온/s (Z^+) 이 금속, NH_4^+ , 포스포늄, 헤테로시클릭, 또는 호모시클릭 양이온/s, 또는 이들의 혼합물인 염 (C) 을 함유한다. 더욱 바람직하게는, (Z^+) 는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, NH_4^+ , 포스포늄, 헤테로시클릭, 또는 호모시클릭 양이온/s 이다. 가장 바람직하게는, (Z^+) 는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 또는 NH_4^+ 양이온/s 이다. 예를 들어, (Z^+) 는 Na^+ , K^+ , 또는 NH_4^+ 양이온/s 이다.
- [0074] 헤테로시클릭 양이온은 고리원 원자로서 2 개의 상이한 화학적 원소를 갖는 양이온성 시클릭 화합물이다. 호모시클릭 양이온은 고리원 원자로서 1 개의 화학적 원소를 갖는 양이온성 시클릭 화합물이다.
- [0075] 본 발명에 따르면, CMP 조성물은 수성 매질 (D) 를 함유한다. (D) 는 1 종의 수성 매질 또는 상이한 종류의 수성 매질의 혼합물일 수 있다.
- [0076] 일반적으로, 수성 매질 (D) 은 물을 함유하는 임의의 매질일 수 있다. 바람직하게는, 수성 매질 (D) 은 물 및 물과 혼화성인 유기 용매 (예, 알코올, 바람직하게는 C_1 내지 C_3 알코올, 또는 알킬렌 글리콜 유도체) 의 혼합물이다. 더욱 바람직하게는, 수성 매질 (D) 은 물이다. 가장 바람직하게는, 수성 매질 (D) 는 탈염수이다.
- [0077] (D) 를 제외한 성분의 양이 전체 CMP 조성물의 x 중량% 인 경우, 성분 (D) 의 양은 CMP 조성물의 (100-x) 중량% 이다.
- [0078] 본 발명에 따른 또는 사용되는 CMP 조성물의 특성, 예컨대 안정성 및 연마 성능 각각은 상응하는 조성물의 pH 에 좌우될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 또는 사용되는 조성물의 pH 값은 각각 0 내지 5, 더욱 바람직하게는 0 내지 3.5, 및 가장 바람직하게는 0.5 내지 2.5 범위이다.

- [0079] 본 발명에 따른 또는 사용되는 CMP 조성물은 각각 또한 필요하다면 여러 다른 첨가제, 예를 들어 비제한적으로 pH 조절제, 안정화제, 계면활성제, 부식 방지제를 함유할 수 있다. 상기 다른 첨가제는 예를 들어 CMP 조성물에 통상적으로 이용되는 것들이므로, 당업자에게 공지되어 있다. 그러한 첨가는 추가적으로 분산액을 안정시키거나 연마 성능 또는 상이한 층간의 선택성을 향상시킬 수 있다.
- [0080] 첨가제로서, 하나 이상의 카르복실(-COOH) 또는 카르복실레이트(-COO-)기를 갖는 임의의 유기 화합물이 사용될 수 있다. 일반적으로, 상기 유기 화합물은 수성 매질(D)에 용해가능하다. 바람직하게는, 아미노산, 또는 2 개 이상의 카르복실기를 갖는 카르복실산이 첨가제로서 사용된다. 더욱 바람직하게는, 프롤린, 라이신, 이소루신, 아르기닌, 시스테인 또는 말론산이 첨가제로서 사용된다. 가장 바람직하게는, 프롤린, 또는 아르기닌이 첨가제로서 사용된다.
- [0081] 존재하는 경우, 상기 첨가제는 여러 가지 양으로 함유될 수 있다. 바람직하게는, 상기 첨가제의 양은 상응하는 조성물의 전체 중량에 대해 10 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 중량% 이하, 가장 바람직하게는 2 중량% 이하, 예를 들어 1 중량% 이하이다. 바람직하게는, 상기 첨가제의 양은 상응하는 조성물의 전체 중량에 대해 0.001 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.005 중량% 이상, 가장 바람직하게는 0.02 중량% 이상, 예를 들어 0.05 중량% 이상이다.
- [0082] 하나의 구현예에 따르면, 자가 부동화 금속, 게르마늄, NiP, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 기판을 연마하는데 사용되는 CMP 조성물은 하기를 포함한다:
- [0083] (A) 무기 입자, 유기 입자, 또는 이들의 혼합물,
- [0084] (B) 포스포팅스텐산, 실리코팅스텐산, 포스포몰리브덴산, 실리코몰리브덴산, 포스포팅스토몰리브덴산, 실리코팅스토몰리브덴산, 포스포바나디오몰리브덴산, 실리코바나디오몰리브덴산, 포스포바나디오팅스텐산, 또는 실리코바나디오팅스텐산, 또는 이의 염, CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량%의 양,
- [0085] (C) 음이온으로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염, 염화물, 불화물, 및/또는 브롬화물 음이온 단독의 중량에 대한 CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량%의 양, 및
- [0086] (D) 물.
- [0087] 추가 구현예에 따르면, 자가 부동화 금속, 게르마늄, NiP, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 기판을 연마하는데 사용되는 CMP 조성물은 하기를 포함한다:
- [0088] (A) 중합체 입자,
- [0089] (B) 헤테로폴리산, 또는 이의 염, CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량%의 양,
- [0090] (C) 음이온으로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염, 염화물, 불화물, 및/또는 브롬화물 음이온 단독의 중량에 대한 CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량%의 양, 및
- [0091] (D) 물.
- [0092] 추가 구현예에 따르면, 자가 부동화 금속, 게르마늄, NiP, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 기판을 연마하는데 사용되는 CMP 조성물은 하기를 포함한다:
- [0093] (A) 무기 입자, 유기 입자, 또는 이들의 혼합물,
- [0094] (B) 포스포바나디오몰리브덴산 또는 이의 염, CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량%의 양,
- [0095] (C) 음이온으로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염, 염화물, 불화물, 및/또는 브롬화물 음이온 단독의 중량에 대한 CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량%의 양, 및
- [0096] (D) 물.
- [0097] 추가 구현예에 따르면, 자가 부동화 금속, 게르마늄, NiP, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 기판을 연마하는데 사용되는 CMP 조성물은 하기를 포함한다:
- [0098] (A) 알루미늄, 세리아, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 또는 이들의 혼합물,
- [0099] (B) 포스포바나디오몰리브덴산 또는 이의 염, CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량%의 양,
- [0100] (C) 음이온으로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염, 염화물, 불화물, 및/또는

브롬화물 음이온 단독의 중량에 대한 CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량% 의 양, 및

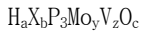
(D) 물, 및

(E) 하나 이상의 카르복실 (-COOH) 또는 카르복실레이트 (-COO-) 기를 갖는 유기 화합물.

추가 구현예에 따르면, 텅스텐을 포함하는 기관을 연마하는데 사용되는 CMP 조성물은 하기를 포함한다:

(A) 실리카,

(B) 하기 화학식의 헤테로폴리산 또는 이의 염, CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량% 의 양:



식중, X = H 를 제외한 임의의 양이온

$$8 \leq y \leq 18$$

$$8 \leq z \leq 14$$

$$56 \leq c \leq 105$$

$$a+b = 2c-6y-5(3+z)$$

$$b \geq 0 \text{ 및 } a > 0,$$

(C) 염화물-함유 염, 염화물 음이온 단독의 중량에 대한 CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량% 의 양, 및

(D) 물.

추가 구현예에 따르면, 반도체 산업에 사용되는 임의의 기관을 연마하는데 사용되는 선택된 CMP 조성물 (조성물 S) 은 하기를 포함한다:

(A) 알루미늄, 세리아, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 또는 이들의 혼합물,

(B) 포스포바나디오폐리브덴산 또는 이의 염,

(C) 염화물-함유 염 (이의 양이온 (Z^+) 은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, NH_4^+ 양이온, 또는 이들의 혼합물임), 및

(D) 물.

추가 구현예에 따르면, 반도체 산업에 사용되는 임의의 기관을 연마하는데 사용되는 선택된 CMP 조성물 (조성물 S) 은 하기를 포함한다:

(A) 무기 입자, 유기 입자, 또는 이들의 혼합물,

(B) 포스포텅스텐산, 실리코텅스텐산, 포스포몰리브덴산, 실리코몰리브덴산, 포스포텅스토몰리브덴산, 실리코텅스토몰리브덴산, 포스포바나디오폐리브덴산, 실리코바나디오폐리브덴산, 포스포바나디오텅스텐산, 또는 실리코바나디오텅스텐산, 또는 이의 염, CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량% 의 양,

(C) 음이온으로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염 (이의 양이온 (Z^+) 은 금속, NH_4^+ , 포스포늄, 헤테로시클릭, 또는 호모시클릭 양이온, 또는 이들의 혼합물임), 염화물, 불화물, 및/또는 브롬화물 음이온 단독의 중량에 대한 CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량% 의 양, 및

(D) 물.

추가 구현예에 따르면, 반도체 산업에 사용되는 임의의 기관을 연마하는데 사용되는 선택된 CMP 조성물 (조성물 S) 은 하기를 포함한다:

(A) 중합체 입자,

(B) 헤테로폴리산, 또는 이의 염, CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량% 의 양,

(C) 음이온으로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염 (이의 양이온 (Z^+) 은 금

속, NH_4^+ , 포스포늄, 헤테로시클릭, 또는 호모시클릭 양이온, 또는 이들의 혼합물임), 염화물, 불화물, 및/또는 브롬화물 음이온 단독의 중량에 대한 CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량% 의 양, 및

(D) 물.

추가 구현예에 따르면, 반도체 산업에 사용되는 임의의 기판을 연마하는데 사용되는 선택된 CMP 조성물 (조성물 S) 은 하기를 포함한다:

(A) 무기 입자, 유기 입자, 또는 이들의 혼합물,

(B) 포스포바나디오몰리브덴산 또는 이의 염, CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량% 의 양,

(C) 음이온으로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염 (이의 양이온 (Z^+) 은 금속, NH_4^+ , 포스포늄, 헤테로시클릭, 또는 호모시클릭 양이온, 또는 이들의 혼합물임), 염화물, 불화물, 및/또는 브롬화물 음이온 단독의 중량에 대한 CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량% 의 양, 및

(D) 물.

추가 구현예에 따르면, 반도체 산업에 사용되는 임의의 기판을 연마하는데 사용되는 선택된 CMP 조성물 (조성물 S) 은 하기를 포함한다:

(A) 알루미늄, 세리아, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 또는 이들의 혼합물,

(B) 포스포바나디오몰리브덴산 또는 이의 염, CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량% 의 양

(C) 염화물-함유 염 (이의 양이온 (Z^+) 은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, NH_4^+ 양이온, 또는 이들의 혼합물임), 염화물 음이온 단독의 중량에 대한 CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량% 의 양,

(D) 물, 및

(E) 하나 이상의 카르복실 ($-\text{COOH}$) 또는 카르복실레이트 ($-\text{COO}^-$) 기를 갖는 유기 화합물.

추가 구현예에 따르면, 반도체 산업에 사용되는 임의의 기판을 연마하는데 사용되는 선택된 CMP 조성물 (조성물 S) 은 하기를 포함한다:

(A) 실리카,

(B) 하기 화학식의 헤테로폴리산 또는 이의 염, CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량% 의 양,



식 중, X = H 를 제외한 임의의 양이온

$$8 \leq y \leq 18$$

$$8 \leq z \leq 14$$

$$56 \leq c \leq 105$$

$$a+b = 2c-6y-5(3+z)$$

$$b \geq 0 \text{ 및 } a > 0,$$

(C) 염화물-함유 염 (이의 양이온 (Z^+) 은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, NH_4^+ 양이온, 또는 이들의 혼합물임), 염화물 음이온 단독의 중량에 대한 CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량% 의 양, 및

(D) 물.

CMP 조성물의 제조 공정은 일반적으로 공지되어 있다. 이러한 공정은 본 발명의 CMP 조성물의 제조에 적용될 수 있다. 이는 수성 매질 (D), 바람직하게는 물에 상술된 성분 (A), (B) 및 (C) 를 분산 또는 용해함으로써, 및 임의로는 산, 염기, 버퍼 또는 pH 조절제를 첨가하여 pH 값을 조절함으로써 수행될 수 있다. 이러한 목적을 위해서 통상적이면서 표준적인 혼합 공정 및 혼합 장치, 예컨대 교반 용기, 고전단 임펠러, 초음파

혼합기, 균질기 노즐 또는 역류 혼합기가 사용될 수 있다.

- [0154] 본 발명의 CMP 조성물은 바람직하게는 무기 입자, 유기 입자, 또는 이들의 혼합물 (A) 을 분산시키고, 헤테로폴리산 또는 이의 염 (B) 을 액체 용액의 형태로 또는 고체 (B) 를 용해시킴으로써 첨가 및 음이온으로서 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염 (C) 을 수성 매질 (D) 중의 액체 용액으로서 첨가함으로써 제조된다. 예를 들어, 연마제가 미리 분산된 마스터배치 분산액으로서 및/또는 실리카 분말로서 첨가될 수 있다. 분산시키기 위해서, 고전단 혼합과 같은 방법이 예를 들어 사용될 수 있다. (B) 및 (C) 인 가용성 성분은 표준 혼합 절차를 사용하여 용해될 수 있다.
- [0155] 연마 공정은 일반적으로 공지되어 있고, 집적 회로를 갖는 웨이퍼의 제조에서 CMP 를 위해 통상적으로 사용되는 조건 하에 공정 및 장비를 이용하여 수행될 수 있다. 연마 공정이 수행될 수 있는 장비에 대한 제약은 없다.
- [0156] 당업계에 공지된 바와 같이, CMP 공정을 위한 전형적인 장비는 연마 패드로 덮여 씌어진 회전 플래튼으로 이루어져 있다. 또한 웨도형 연마기가 사용되어 왔다. 웨이퍼는 캐리어 또는 물림쇠에 고정된다. 가공되는 웨이퍼 면이 연마 패드에 마주본다 (단면 연마 공정). 멈춤링 (retaining ring) 은 웨이퍼를 수평 위치로 보장한다 (CMP 연마기에 대한 예로서 US 6 050 885 참조).
- [0157] 캐리어 아래에, 더 큰 직경의 플래튼이 또한 일반적으로 수평으로 위치되어 있고, 연마되는 웨이퍼의 면과 평행한 면을 나타낸다. 플래튼 위의 연마 패드는 평탄화 공정 동안 웨이퍼 면과 접촉한다.
- [0158] 물질 손실을 생산하기 위해서, 웨이퍼는 연마 패드에 프레스된다. 캐리어 및 플래튼 둘다 보통 캐리어 및 플래튼에 수직으로 연장된 각각의 축 둘레로 회전된다. 회전 캐리어 축은 회전 플래튼에 대한 위치에서 고정된채 있을 수 있거나 플래튼에 대해 수평으로 왔다갔다할 수 있다. 캐리어의 회전 방향은 전형적으로, 필수적이지 않더라도, 플래튼의 방향과 동일하다. 캐리어 및 플래튼의 회전 속도는 일반적으로, 필수적이지 않더라도, 상이한 값으로 설정한다. 본 발명의 CMP 공정 동안, 본 발명의 CMP 조성물은 보통 연속 스트림으로서 또는 적가 방식으로 연마 패드 상에 적용된다. 통상적으로, 플래튼의 온도는 10 내지 70°C 의 온도에서 설정된다.
- [0159] 웨이퍼 상의 로드는 예를 들어 소위 지지 필름으로 칭하는 소프트 패드로 씌어진 강철로 제조된 평평한 플레이트 (하드 플래튼 도안, 예를 들어 US 4 954 142 또는 US 6 093 091 에서 도면 참조) 에 의해 적용될 수 있다. 더욱 진보된 장비가 사용되는 경우, 공기 또는 질소 압력을 이용하여 로딩되는 가요성 막 (막형 캐리어, 예를 들어 US 6 767 276 참조) 은 패드 상의 웨이퍼를 프레스한다. 그러한 막형 캐리어는 하드 연마 패드가 사용되는 경우 낮은 다운 포스 공정에 적합하고, 그 이유는 웨이퍼 상의 다운 압력 분포가 하드 플래튼 도안을 갖는 캐리어의 것보다 더욱 균일하기 때문이다. 웨이퍼 상의 압력 분포를 조절하기 위한 옵션을 갖는 캐리어가 또한 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 이는 보통 서로 독립적으로 로딩될 수 있는 다수의 상이한 챔버를 갖도록 설계된다 (존 캐리어, 예를 들어 US 7 207 871 을 참조).
- [0160] 더욱 상세하게는, WO 2004/063301 A1 에서, 특히 16 페이지, 단락 [0036] 내지 18 페이지, 단락 [0040] 를 도면 2 와 함께 참조한다.
- [0161] 본 발명의 CMP 공정을 거치고/거치거나 본 발명의 선행된 CMP 조성물을 사용하여, 금속층을 포함하는 집적 회로를 갖는 웨이퍼는 우수한 표면 마감을 갖는 것으로 수득될 수 있다.
- [0162] CMP 조성물은 본 발명에 따라 사용될 수 있고 본 발명의 선택된 CMP 조성물 (조성물 S) 은 바로 사용할 수 있는 슬러리로서 CMP 공정에서 사용될 수 있다; 보관 수명이 길며 오랜 시간이 지나도 안정한 입자 크기 분포를 보여준다. 따라서, 상기 조성물은 취급 및 저장에 용이하다. 특히 물질 제거율 (MRR) 및 선택성에 관한 우수한 연마 성능을 나타낸다. 예를 들어, 한편으로는 자가 부동화 금속 또는 게르마늄 및 다른 한편으로는 산화규소 간의 높은 선택성이 텅스텐 또는 게르마늄 및 산화규소 층을 포함하는 기판이 연마되는 경우 자가 부동화 금속의 높은 MRR 과 함께 수득될 수 있다. 그 성분의 양이 최소한으로 유지되기 때문에, 본 발명에 따른 또는 사용되는 CMP 조성물은 각각 비용 효율적인 방식으로 사용될 수 있다.
- [0163] 실시예 및 비교예
- [0164] 분석 방법
- [0165] Mo, P 및 V 의 원소 분석은 ICP-OES (유도 결합 플라즈마 광 방출 분광법) 으로 측정하였다.

- [0166] 헤테로폴리산 또는 이의 염을 나타내는 모든 화학식은 P₃ 에 대해 정규화하였다.
- [0167] pH 값은 pH 전극 (Schott, 청색 선, pH 0-14 / -5 ... 100°C / 3 mol/L 염화나트륨) 을 이용하여 측정된다.
- [0168] 무기 입자 (A')
- [0169] 동적 광산란 기술을 사용하여 측정된 바와 같은 평균 입자 크기 (d₅₀) 가 80 nm 인 콜로이드 실리카 입자를 실시예 1-9 에서 무기 입자 (A') 로서 사용하였다 (표 1 참조). 다른 실시예에서, 표 1 에 명시된 바와 같은 콜로이드 실리카를 사용하였고, NexSil™(Nyacol) 및 Silicas Silco (Evonik) 유형이었다. NexSil™125K (Nyacol) 는 전형적인 입자 크기가 85 nm 이고 전형적인 표면적이 35 m²/g 인 칼륨-안정화된 콜로이드 실리카이다. NexSil™85K (Nyacol) 는 전형적인 입자 크기가 50 nm 이고 전형적인 표면적이 55 m²/g 인 칼륨-안정화된 콜로이드 실리카이다. NexSil™20K (Nyacol) 는 전형적인 입자 크기가 20 nm 이고 전형적인 표면적이 135 m²/g 인 칼륨-안정화된 콜로이드 실리카이다. Evonik Silicas Silco EM-5530K 는 수산화칼륨으로 안정화된 평균 입자 크기가 55 nm 이고 전형적인 표면적이 80 m²/g 인 콜로이드 실리카이다. Evonik Silicas Silco EM-7530K 는 수산화칼륨으로 안정화된 평균 입자 크기가 75 nm 이고 전형적인 표면적이 70 m²/g 인 콜로이드 실리카이다.
- [0170] 헤테로폴리산 또는 이의 염 (B') 의 합성
- [0171] 합성예 1: H_{12.4}(NH₄)_{4.6}P₃Mo₁₆V₁₂O₉₄ 의 합성
- [0172] 4000 ml 의 물 및 661.2 g 의 H₂O₂-수용액 (30 %) 에, 181.88 g 의 V₂O₅ 를 연속 교반하면서 2°C 에서 1 분 이내에 첨가하였다. 30 분 후 혼합물을 18°C 까지 가온하고 인산 (69.17 g, 85 %) 을 첨가하였다. 20 분 동안 교반한 후, 반응 혼합물을 40°C 까지 가열하고 461.06 g 의 MoO₃ 을 첨가하였다. 그리고 나서, 혼합물을 45 분 동안 84°C 로 가열하였다. 그리고 나서, 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다.
- [0173] 61.30 g 의 (NH₄)₂HPO₄ 를 464 ml 의 물에 용해시켰다. 여과된 헤테로폴리산 용액을 70°C 로 재가열하고 (NH₄)₂HPO₄ 용액을 1 시간 이내에 첨가하였다. 실온으로 냉각시킨 후 생성물 용액을 1 회 더 여과시켰다.
- [0174] Mo 5.4 g/100g, V 2.1 g/100 g, P 0.57/100 g, N < 0.5 g/100 g
- [0175] pH 1.27
- [0176] 합성예 2: H_{9.25}(NH₄)_{7.75}P₃Mo₁₆V₁₂O₉₄ 의 합성
- [0177] 20 ℓ 의 탈이온수 및 3306.2 g 의 H₂O₂-수용액 (30 %) 에, 1091.4 g 의 V₂O₅ 를 연속 교반하면서 1°C 에서 1 분 이내에 첨가하였다. 혼합물을 16°C 까지 가온하고 상기 온도에서 25 분 동안 교반하였다. 인산 (345.8 g, 85 %) 을 첨가하였다. 20 분 동안 교반한 후, 반응 혼합물을 40°C 까지 가열하고 2305.4 g 의 MoO₃ 을 하나의 분량으로 첨가하였다. 그리고 나서, 혼합물을 45 분 동안 80°C 로 가열하였다. 상기 용액을 실온으로 냉각하고 여과하였다.
- [0178] 610.4 g 의 NH₄HCO₃ 을 464 ml 의 물에 용해시켰다. 여과된 헤테로폴리산 용액을 70°C 로 재가열하고 NH₄HCO₃ 용액을 6.5 시간 이내에 첨가하였다. 70°C 에서 1 시간 후 혼합물을 실온으로 냉각시키고 다시 한번 여과시켰다.
- [0179] Mo 5.6 g/100g, V 2.1 g/100 g, P 0.33/100 g, N 0.5 g/100 g
- [0180] 실시예 1-13 (본 발명의 조성물) 및 비교예 C1-C2 (비교 조성물)
- [0181] 무기 입자 (A'), 헤테로폴리산 또는 이의 염 (B'), 염화물-함유 염 (C') 및 임의로 첨가제를 함유하는 수중 분산액을 제조하였다. 상기 조성물은 표 1 에 명시된 바와 같이 실시예 1-13 의 CMP 조성물의 기초를 형성한다. 조성물에 사용되는 헤테로폴리산의 합성은 합성예 1 (H_{12.4}(NH₄)_{4.6}P₃Mo₁₆V₁₂O₉₄) 및 합성예 2 (H_{9.25}(NH₄)_{7.75}P₃Mo₁₆V₁₂O₉₄) 에 기재되어 있다. 참조로서, 염화물-함유 염 (C') 을 포함하지 않는 탈염수 중의 분산액을 사용하였다 (비교예 C1-C2). 모든 실시예에 대해서, CMP 조성물의 전체 중량의 백분율로 해당하는 성분의 중량인 중량 백분율 (wt%) 은 표 1 에 나타났다. 합성적으로 최적화된 헤테로폴리산 구조는, 탈이온수 중의 1.5 % 용액으로서 용해되는 경우, 바람직하게는 pH 값 1.5 - 3 을 제공한다. 상기 모든 실시예에

있어서, 헤테로폴리산 용액이 pH 가 2 초과로 산출되는 경우, 비교가능한 산성 조건을 보장하기 위해서 pH 는 HNO₃ 을 사용하여 2.0 으로 조절하였다.

- [0182] 달리 언급되지 않으면, 헤테로폴리산에 대한 바와 같은, 본 공개문헌에 나열된 모든 화학 물질은 상업적 화학물질 공급처의 것을 정제 없이 사용한다.
- [0183] 예를 들어, KCl 은 Sigma Aldrich (12636) 로부터 주문하여 임의의 추가 정제 없이 사용하였고, 아르기닌은 Roth (3144-1) 로부터 주문하여 임의의 추가 정제 없이 사용하였고, L-프롤린은 ABCR (AB110535) 로부터 주문하여 임의의 추가 정제 없이 사용하였다.
- [0184] CMP 실험의 일반적인 절차
- [0185] Buehler 테이블 연마기를 사용하여 2 인치 텅스텐 디스크 레벨에 대해 제 1 경향의 제형을 평가하였다. 추가 평가 및 확인을 위해서, 200 mm Strasbaugh 6EC 연마기를 사용하였다 (연마 시간은 60 초였다).
- [0186] 벤치탑에 관한 평가를 위해서, 하기 계수를 선택하였다:
- [0187] Powerpro 5000 Buehler. DF = 40 N, 테이블 속도 150 rpm, 플레튼 속도 150 rpm, 슬러리 흐름 200 ml/분, 20 초 컨디셔닝, 1 분 연마 시간, IC1000 패드, 다이아몬드 컨디셔너 (3M).
- [0188] 새로운 종류의 CMP 조성물을 CMP 에 대해 사용하기 전, 패드를 여러 스위프로 컨디셔닝시킨다. 제거율의 결정을 위해서 3 개 이상의 웨이퍼를 연마하고, 이 실험에서 얻은 데이터를 평균화하였다.
- [0189] CMP 조성물을 국소적 공급 스테이션에서 교반하였다.
- [0190] CMP 조성물에 의해 연마된 2 인치 텅스텐 디스크에 대한 물질 제거율 (MRR) 을 Sartorius LA310 S 눈금을 사용하여 CMP 전후 중량의 차이에 의해 결정하였다. 중량 차이는 연마된 물질의 밀도 (텅스텐의 경우 19.25 g/cm³) 및 표면적이 알려져 있기 때문에 필름 두께의 차이로 전환될 수 있다. 필름 두께차이를 연마 시간으로 나누어 물질 제거율의 값을 제공한다.
- [0191] 산화물을 향한 선택성의 결정을 위해서, 2 인치 TEOS 웨이퍼를 연마하고/하거나 유리 벌크 디스크를 사용하였다. 그리고 나서 텅스텐 금속으로서 유사한 방식으로 SiO₂ 의 RR 이 결정될 수 있다. TiN 물질 제거율 (MRR) 의 결정을 위해서, 2 인치 TiN 웨이퍼를 사용하였다.
- [0192] 실시예 1-13 및 비교예 C1-C2 의 CMP 조성물의 연마 성능에 대한 데이터를 하기 표 1 에 나타냈다:

표 1

- [0193] 실시예 1-13 및 비교예 C1-C2 의 조성물 (수성 매질은 물임), 상기 조성물을 사용한 CMP 공정에서의 물질 제거율 (MRR) 및 선택성

조성물	무기 입자 (A')	헤테로폴리산 또는 이의 염 (B')	염화물-함유 염 (C')	첨가제	MRR (W) [Å/분]	선택성 MRR(W)/MRR(SiO ₂)	
실시예 1	콜로이드 실리카 1.5 wt%	H _{12.4} (NH ₄) _{4.6} P ₃ Mo ₁₆ V ₁₂ O ₉₄ 1.5 wt%	KCl 2 wt%	프롤린 0.5 wt%	2655	25:1	
실시예 2	콜로이드 실리카 1.5 wt%	H _{12.4} (NH ₄) _{4.6} P ₃ Mo ₁₆ V ₁₂ O ₉₄ 1.5 wt%	KCl 2 wt%	프롤린 0.1 wt%	2601	14:1	
실시예 3	콜로이드 실리카 1.5 wt%	H _{12.4} (NH ₄) _{4.6} P ₃ Mo ₁₆ V ₁₂ O ₉₄ 1.5 wt%	KCl 2 wt%	아르기닌 0.05 wt%	2436	10.6:1	
실시예 4	콜로이드 실리카 1.5 wt%	H _{12.4} (NH ₄) _{4.6} P ₃ Mo ₁₆ V ₁₂ O ₉₄ 1.5 wt%	KCl 2 wt%	말론산 0.05 wt%	2610	15:1	

실시예 5	콜로이드 실리카 1.5 wt%	$H_{12.4}(NH_4)_{4.6}P_3$ $Mo_{16}V_{12}O_{94}$ 1.5 wt%	KCl 2 wt%		2813	6:1	
실시예 6	콜로이드 실리카 1.5 wt%	$H_{12.4}(NH_4)_{4.6}P_3$ $Mo_{16}V_{12}O_{94}$ 1.5 wt%	KCl 0.5 wt%		1704	6:1	
실시예 7	콜로이드 실리카 1.0 wt%	$H_{12.4}(NH_4)_{4.6}P_3$ $Mo_{16}V_{12}O_{94}$ 0.5 wt%	NH_4Cl 0.5 wt%		1252		
실시예 8	콜로이드 실리카 1.0 wt%	$H_{12.4}(NH_4)_{4.6}P_3$ $Mo_{16}V_{12}O_{94}$ 0.5 wt%	KBr 0.5 wt%		1120		
실시예 9	Nyacol NexSil™ 125 K 1.5 wt%	$H_{9.25}(NH_4)_{7.75}P_3Mo_{16}V_{12}O_{94}$ 1.5 wt%	KCl 2 wt%		2813	6:1	
실시예 10	Nyacol NexSil™ 85 K 1.5 wt%	$H_{9.25}(NH_4)_{7.75}P_3Mo_{16}V_{12}O_{94}$ 1.5 wt%	KCl 2 wt%		2275	5:1	
실시예 11	Nyacol NexSil™ 20 K 1.5 wt%	$H_{9.25}(NH_4)_{7.75}P_3Mo_{16}V_{12}O_{94}$ 1.5 wt%	KCl 2 wt%		2416	8:1	
실시예 12	Evonik Silicas Silco 전 재 재료 EM-7530K 1.5 wt%	$H_{9.25}(NH_4)_{7.75}P_3Mo_{16}V_{12}O_{94}$ 1.5 wt%	KCl 2 wt%		2046		
실시예 13	Evonik Silicas Silco 전 재 재료 EM-5530K 1.5 wt%	$H_{9.25}(NH_4)_{7.75}P_3Mo_{16}V_{12}O_{94}$ 1.5 wt%	KCl 2 wt%		2275		
비교예 C1	콜로이드 실리카 1.5 wt%	$H_{12.4}(NH_4)_{4.6}P_3$ $Mo_{16}V_{12}O_{94}$ 1.5 wt%			1400	6:1	
비교예 C2		콜로이드 실리카 1.0 wt%	$H_{12.4}(NH_4)_{4.6}P_3$ $Mo_{16}V_{12}O_{94}$ 0.5 wt%			970	

[0194] 본 발명의 CMP 조성물의 상기 실시예들은 연마 성능을 향상시킨다.