



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년09월20일  
 (11) 등록번호 10-1900540  
 (24) 등록일자 2018년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09K 3/14* (2006.01) *B24B 37/04* (2006.01)  
*H01L 21/306* (2006.01) *H01L 21/321* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*C09K 3/1463* (2013.01)  
*B24B 37/04* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2015-0118245  
 (22) 출원일자 2015년08월21일  
 심사청구일자 2016년09월20일  
 (65) 공개번호 10-2017-0023362  
 (43) 공개일자 2017년03월03일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020140125316 A\*  
 KR1020150010570 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**삼성에스디아이 주식회사**  
 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)  
 (72) 발명자  
**도균봉**  
 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)  
**김동진**  
 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**특허법인아주**

전체 청구항 수 : 총 12 항

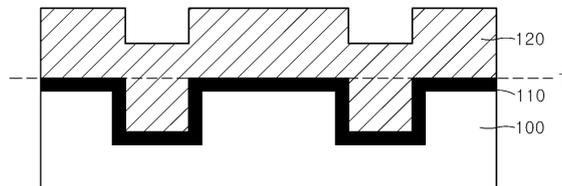
심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 **유기막용 CMP 슬러리 조성물, 그 제조방법, 및 이를 이용한 유기막 연마 방법**

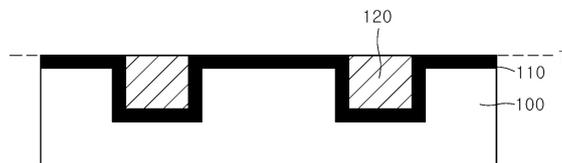
**(57) 요약**

본 발명은 산화제 및 용매를 포함하는 유기막용 CMP 슬러리에 관한 것으로, 상기 본 발명의 유기막용 CMP 슬러리는 상기 CMP 슬러리에 피연마 대상인 유기막이 코팅된 웨이퍼를 10시간 동안 침지한 후에 측정된 식 (1)로 표시되는 수 접촉각의 변화량  $\Delta \theta_w$ 가 5° 내지 90° 정도이다.

**대표도 - 도1**



(a)



(b)

(52) CPC특허분류

*C09K 3/1409* (2013.01)

*H01L 21/30625* (2013.01)

*H01L 21/3212* (2013.01)

(72) 발명자

**정영철**

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)

**유용식**

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)

**최정민**

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

산화제 및 용매를 포함하는 유기막용 CMP 슬러리 조성물이며,

상기 유기막용 CMP 슬러리 조성물에 피연마 대상인 유기막이 코팅된 웨이퍼 시편을 10시간 동안 침지시킨 후 측정된 하기 식 (1)로 표시되는 수 접촉각의 변화량  $\Delta\theta_w$ 가  $5^\circ$  내지  $90^\circ$  이고,

$$\text{식 (1) : 수 접촉각 변화량}(\Delta\theta_w) = |\theta_1 - \theta_2|$$

(상기 식(1)에서,  $\theta_1$ 은 상기 유기막이 코팅된 웨이퍼 시편을 상기 유기막용 CMP 슬러리 조성물에 침지하기 전에 유기막 표면에 탈이온수(DI WATER)를 적하하여 측정된 수 접촉각이며,  $\theta_2$ 는 상기 유기막이 코팅된 웨이퍼 시편을 상기 유기막용 CMP 슬러리 조성물에 10시간 동안 침지한 후에 유기막 표면에 탈이온수(DI WATER)를 적하하여 측정된 수 접촉각임),

상기 산화제는  $\text{Cu}^{2+}$ 를 포함하는, 쿠프릭 나이트레이트 또는 쿠프릭 클로라이드를 포함하고,

상기 산화제는 상기 유기막용 CMP 슬러리 조성물 중 0.001 내지 5중량%로 포함되는 것인, 유기막용 CMP 슬러리 조성물.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 산화제는 과산화수소를 더 포함하는 것인 유기막용 CMP 슬러리 조성물.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 산화제는  $\text{Fe}^{3+}$  또는  $\text{Ce}^{4+}$ 을 더 포함하는 것인 유기막용 CMP 슬러리 조성물.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 산화제는  $\text{Ce}^{3+}$  및  $\text{Ag}^+$  중 1종 이상의 금속 이온 및 과산화수소의 혼합물을 더 포함하는 것인 유기막용 CMP 슬러리 조성물.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 유기막용 CMP 슬러리 조성물은 연마제를 더 포함하는 유기막용 CMP 슬러리 조성물.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 연마제는 실리카, 알루미늄, 세리아, 티타니아 및 지르코니아 중 하나 이상을 포함하는 유기막용 CMP 슬러리 조성물.

**청구항 9**

제7항에 있어서,

상기 연마제는 상기 유기막용 CMP 슬러리 조성물 전체 중량에 대하여 0.01 내지 5중량%로 포함되는 것인 유기막용 CMP 슬러리 조성물.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 유기막용 CMP 슬러리 조성물에 피연마 대상인 유기막이 코팅된 웨이퍼를 10시간 동안 침지시킨 후 측정된 하기 식 (2)로 표시되는 사이클로 헥세인(cyclo hexane)에 대한 접촉각의 변화량  $\Delta \theta_n$ 가 1° 내지 50° 인 유기막용 CMP 슬러리 조성물:

$$\text{식 (2) : 접촉각 변화량}(\Delta \theta_n) = | \theta_3 - \theta_4 |$$

(상기 식(2)에서,  $\theta_3$ 은 상기 유기막이 코팅된 웨이퍼를 상기 유기막용 CMP 슬러리 조성물에 침지하기 전에 유기막 표면에 사이클로 헥세인(cyclo hexane)을 적하하여 측정한 접촉각이며,  $\theta_4$ 는 상기 유기막이 코팅된 웨이퍼를 상기 유기막용 CMP 슬러리 조성물에 10시간 동안 침지한 후에 유기막 표면에 사이클로 헥세인(cyclohexane)을 적하하여 측정한 접촉각임).

**청구항 11**

제1항에 있어서,

상기 유기막은 탄소함량이 50중량% 내지 95중량%인 유기막용 CMP 슬러리 조성물.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 유기막용 CMP 슬러리 조성물은 상기 유기막에 대한 연마속도가 500 내지 10000 Å/min인 유기막용 CMP 슬러리 조성물.

**청구항 13**

산화제 및 용매를 혼합하는 단계를 포함하는 유기막용 CMP 슬러리 조성물의 제조방법이며,

상기 산화제 및 용매를 혼합하는 단계는, 상기 유기막용 CMP 슬러리 조성물에 피연마 대상인 유기막이 코팅된 웨이퍼 시편을 10시간 동안 침지한 후 측정된 하기 식 (1)로 표시되는 수 접촉각의 변화량  $\Delta \theta_w$ 가 5° 내지 90° 이 되도록 수행되고,

$$\text{식 (1) : 수 접촉각 변화량}(\Delta \theta_w) = | \theta_1 - \theta_2 |$$

(상기 식(1)에서,  $\theta_1$ 은 상기 유기막이 코팅된 웨이퍼 시편을 상기 유기막용 CMP 슬러리 조성물에 침지하기 전에 유기막 표면에 탈이온수(DI WATER)를 적하하여 측정한 수 접촉각이며,  $\theta_2$ 는 상기 유기막이 코팅된 웨이퍼 시편을 상기 유기막용 CMP 슬러리 조성물에 10시간 동안 침지한 후에 유기막 표면에 탈이온수(DI WATER)를 적하하여 측정한 수 접촉각임),

상기 산화제는  $\text{Cu}^{2+}$ 를 포함하는, 구프릭 나이트레이트 또는 구프릭 클로라이드를 포함하고,

상기 산화제는 상기 유기막용 CMP 슬러리 조성물 중 0.001 내지 5중량%로 포함되는 것인, 유기막용 CMP 슬러리 조성물의 제조방법.

**청구항 14**

제1항, 제3항 내지 제5항, 제7항 내지 제12항 중 어느 한 항의 유기막용 CMP 슬러리 조성물을 사용하여 유기막을 연마하는 단계를 포함하는 유기막 연마방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 유기막용 CMP 슬러리 조성물, 그 제조방법 및 이를 이용한 유기막 연마 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 반도체 웨이퍼 등의 피연마체의 표면에 형성된 유기막을 연마하기에 적합한 CMP 슬러리 조성물과 그 제조방법, 및 이를 이용한 유기막 연마 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 반도체 장치가 고집적화됨에 따라, 보다 미세한 패턴의 형성과 다층 구조의 회로 등이 요구되고 있다. 이에 따라 반도체 상에 형성되는 실리콘 산화물막 또는 실리콘 질화막 등의 무기막과 배타적으로 에칭할 수 있는 탄화수소 계열의 유기막들을 보조 재료로 사용하는 기술이 개발되고 있다. 예를 들면, 패턴화된 실리콘 웨이퍼 위에 실리콘 산화물막, 실리콘 질화물막 등의 무기막을 형성한 다음, 스핀 코팅법에 의해 무기막 내에 형성된 비어홀(via-hole)을 유기막 물질로 충전하는 갭-필링(gap-fill)하는 공정 등이 적용되고 있다. 이와 같은 갭-필 공정은 후에는 과량으로 성막된 유기막을 CMP(chemical mechanical polishing) 공정을 통해 제거하는 평탄화 공정이 수행된다.

[0004] 그러나 현재 알려진 대부분의 CMP 슬러리는 구리 배선이나 실리콘 질화막 또는 실리콘 산화막 등과 같은 무기막을 연마하기 위한 것으로, 유기막의 연마에는 적합하지 않다. 유기막은 무기막에 비해 막질이 무르기 때문에 무기막용 CMP를 이용하여 유기막을 연마할 경우, 연마입자의 기계적 작용이 분산되어 연마가 거의 진행되지 않기 때문이다. 한편, 연마량을 높이기 위해 연마 입자의 함량이나 크기를 증대시킬 경우, 유기막뿐 아니라 무기막까지 함께 연마되는 디싱 현상이 발생한다는 문제점이 있다.

[0005] 한국공개특허 제2007-0057009호에는 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해, CMP 슬러리의 연마입자로 무기 입자 대신에 표면에 관능기를 갖는 고분자 입자를 사용하는 기술이 개시되어 있다. 그러나, 상기와 같이 고분자 입자를 연마입자로 사용하는 CMP 슬러리는 막 밀도나 경화도가 높은 유기막을 연마하는 경우에는 충분한 연마량을 얻을 수 없다는 문제점이 있다.

[0006] 또한, 유기막의 경우 막 조성에 따라 다양한 막질을 갖기 때문에, 연마 대상인 유기막의 막질에 따라 최적화된 조성의 CMP를 제공하여야 할 필요가 있다. 그러나, 유기막은 다양한 화합물들이 반응하여 형성되기 때문에 무기막과 달리 CMP 슬러리 조성에 따른 연마 특성을 예측하기 어렵다. 따라서, 현재는 특정 조성의 슬러리를 제조한 후, 이를 이용하여 실제로 연마하고자 하는 유기막이 도포된 웨이퍼를 연마한 다음, 막 두께 및 막 특성 등을 관찰하여 조성의 적절성을 여부를 모니터링하는 방법으로 유기막용 CMP 슬러리 개발이 이루어지고 있다. 그러나, 상기 방법을 통한 슬러리 개발은 투입되는 비용 및 시간이 높고, 비효율적이라는 문제점이 있었다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명의 목적은 유기막에 대한 연마 효과가 우수한 유기막용 CMP 슬러리 조성물을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 적은 시간과 비용으로 연마하고자 하는 유기막에 대해 최적화된 연마 특성을 제공할 수 있는 유기막용 CMP 슬러리 조성물을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 유기막에 대한 연마 효과가 우수한 유기막용 CMP 슬러리 조성물을 이용하여 유기막을 연마하는 방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0012] 일 측면에서, 본 발명은 산화제 및 용매를 포함하는 유기막용 CMP 슬러리를 제공한다. 상기 본 발명에 따른 유기막용 CMP 슬러리는 피연마 대상인 유기막이 코팅된 웨이퍼를 상기 CMP 슬러리에 10시간 동안 침지시켰을 때, 하기 식 (1)로 표시되는 수 접촉각의 변화량  $\Delta \theta_w$ 가 5° 내지 90° 정도, 바람직하게는 5° 내지 70°, 더 바람직하게는 10° 내지 50° 정도이다.

- [0013] 식 (1): 수 접촉각 변화량( $\Delta \theta_w$ ) =  $|\theta_1 - \theta_2|$
- [0014] 상기 식(1)에서,  $\theta_1$ 은 상기 유기막이 코팅된 웨이퍼를 CMP 슬러리에 침지하기 전에 유기막 표면에 탈이온수(DI WATER)를 적하하여 측정된 수 접촉각이며,  $\theta_2$ 는 상기 유기막이 코팅된 웨이퍼를 CMP 슬러리에 10시간 동안 침지한 후에 유기막 표면에 탈이온수(DI WATER)를 적하하여 측정된 수 접촉각이다.
- [0015] 상기 산화제는  $Fe^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  및  $Ag^+$  중 1종 이상을 포함할 수 있으며, 필요에 따라, 과산화수소를 더 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 산화제는  $Fe^{3+}$  또는  $Ce^{4+}$  을 포함하는 것이거나, 또는  $Ce^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  및  $Ag^+$  중 1종 이상의 금속 이온 및 과산화수소의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] 상기 산화제는 CMP 슬러리 조성물 전체 중량에 대하여 0.001중량% 내지 5중량% 정도로 포함될 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명의 유기막용 CMP 슬러리 조성물은, 실리카, 알루미늄, 세리아, 티타니아 및 지르코니아 중 하나 이상을 포함하는 연마제를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 연마제는 CMP 슬러리 조성물 전체 중량에 대하여 0.01중량% 내지 5중량%로 포함될 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명의 유기막용 CMP 슬러리 조성물은, 피연마 대상인 유기막이 코팅된 웨이퍼를 상기 CMP 슬러리에 10시간 동안 침지시켰을 때, 하기 식 (2)로 표시되는 사이클로 헥세인(cyclohexane)에 대한 접촉각의 변화량  $\Delta \theta_n$ 가 1° 내지 50° 정도, 바람직하게는 1° 내지 20° , 더 바람직하게는 1° 내지 10° 정도일 수 있다.
- [0019] 식 (2) : 접촉각 변화량( $\Delta \theta_n$ ) =  $|\theta_3 - \theta_4|$
- [0020] 상기 식(2)에서,  $\theta_3$ 은 상기 유기막이 코팅된 웨이퍼를 CMP 슬러리에 침지하기 전에 유기막 표면에 사이클로 헥세인(cyclohexane)을 적하하여 측정된 접촉각이며,  $\theta_4$ 는 상기 유기막이 코팅된 웨이퍼를 CMP 슬러리에 10시간 동안 침지한 후에 유기막 표면에 사이클로헥세인(cyclohexane)을 적하하여 측정된 접촉각임.
- [0021] 한편, 피연마대상인 상기 유기막은 탄소함량이 50중량% 내지 95중량%일 수 있다.
- [0022] 상기 유기막용 CMP 슬러리 조성물은 상기 유기막에 대한 연마속도가 500Å/min 내지 10,000Å/min 정도, 바람직하게는, 1000 Å/min 내지 8000 Å /min 정도, 더 바람직하게는 1500 Å /min 내지 5000 Å /min 정도일 수 있다.
- [0023] 다른 측면에서, 본 발명은 산화제 및 용매를 혼합하는 단계를 포함하는 유기막용 CMP 슬러리의 제조방법을 제공하며, 이때, 상기 산화제 및 용매를 혼합하는 단계는 피연마 대상인 유기막이 코팅된 웨이퍼를 상기 유기막용 CMP 슬러리에 10시간 동안 침지시켰을 때, 상기 식 (1)로 표시되는 수 접촉각의 변화량  $\Delta \theta_w$ 가 5° 내지 90° 이 되도록 수행된다.
- [0024] 또 다른 측면에서, 본 발명은 상기한 본 발명에 따른 유기막용 CMP 슬러리 조성물을 사용하여 유기막을 연마하는 단계를 포함하는 유기막 연마방법을 제공한다.

**발명의 효과**

- [0026] 본 발명의 유기막용 CMP 슬러리 조성물은 유기막에 대한 연마 속도가 우수하며, 다양한 유기막에 대해 최적화된 연마 특성을 제공한다.
- [0027] 또한, 본 발명의 유기막용 CMP 슬러리 조성물 제조방법에 따르면, 웨이퍼 연마 공정 없이 다양한 유기막에 대해 최적화된 연마 특성을 갖는 유기막용 CMP 슬러리 조성물을 제조할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0029] 도 1은 본 발명 일 실시예에 따른 유기막 연마 방법의 모식도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0030] 이하, 본 발명에 대해 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

**유기막용 CMP 슬러리 조성물**

- [0033] 먼저, 본 발명의 유기막용 CMP 슬러리 조성물에 대해 설명한다.
- [0034] 본 발명의 유기막용 CMP 슬러리 조성물은, 용매 및 산화제를 포함하며, 상기 CMP 슬러리에 피연마 대상인 유기막이 코팅된 웨이퍼를 10시간 동안 침지시킨 후 측정된 하기 식 (1)로 표시되는 수 접촉각의 변화량  $\Delta \theta_w$ 가 5° 내지 90° 정도인 것을 특징으로 한다. 바람직하게는 상기 수 접촉각의 변화량  $\Delta \theta_w$ 는 5° 내지 70° 정도, 더 바람직하게는 10° 내지 50° 정도일 수 있다.
- [0035] 식 (1) : 수 접촉각 변화량( $\Delta \theta_w$ ) =  $|\theta_1 - \theta_2|$
- [0036] 상기 식(1)에서,  $\theta_1$ 은 상기 유기막이 코팅된 웨이퍼를 CMP 슬러리에 침지하기 전에 유기막 표면에 탈이온수(DI WATER)를 적하하여 측정된 수 접촉각이며,  $\theta_2$ 는 상기 유기막이 코팅된 웨이퍼를 CMP 슬러리에 10시간 동안 침지한 후에 유기막 표면에 탈이온수(DI WATER)를 적하하여 측정된 수 접촉각이다.
- [0037] 상기한 바와 같이 유기막은 다양한 성분들이 화학반응을 통해 막을 형성하기 때문에 막 구조가 복잡하여 연마 특성을 사전에 예측하는 것이 불가능하였다. 그러나, 본 발명자들은 부단한 연구 끝에, CMP 슬러리 조성물에 피연마 대상인 유기막이 코팅된 웨이퍼를 침지시킨 후에 측정되는 수접촉각의 변화량과 유기막의 연마 특성이 상관 관계를 가짐을 알아내었다.
- [0038] 구체적으로는, CMP 슬러리 조성물에 피연마 대상을 침지한 후에 측정된 수 접촉각의 변화량이 5° 내지 90° , 예를 들면, 5° 내지 70° , 또는 10° 내지 50° 를 만족하는 경우, 피연마 대상인 유기막에 대해 우수한 연마 성능을 갖는다. 이에 비해 수 접촉각의 변화량이 5° 미만이거나 90° 를 초과하는 경우에는 유기막에 대한 연마 속도가 현저하게 저하되었다.
- [0039] 한편, 상기 수 접촉각 측정에 사용되는 상기 유기막이 코팅된 웨이퍼는 산화 실리콘 웨이퍼에 유기막을 코팅하여 제조된 것일 수 있다.
- [0040] 이때, 상기 산화 실리콘 웨이퍼는, 예를 들면, 지름이 200mm 또는 300mm의 표준 실리콘(Silicon) 웨이퍼 상에 2,000~12,000Å 두께의 산화 실리콘 막이 두께에 대한 상대표준편차 10% 이내로 균일하게 형성된 웨이퍼일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0041] 상기와 같은 산화 실리콘(silicon oxide) 웨이퍼 상에 유기막 형성용 조성물을 도포하여 유기막이 코팅된 웨이퍼를 제조할 수 있다. 이때, 상기 유기막의 코팅은, 이로써 제한되는 것은 아니나, 회전율을 달리한 다단계 공정을 통해 진행될 수 있다. 예를 들면, 상기 유기막의 코팅은 다음과 같은 조건으로 수행되는 3단계 회전코팅 (spincoating) 과정을 적용하여 수행될 수 있다:
- [0042] 1 단계: 1000rpm, 2초
- [0043] 2 단계: 1500rpm, 20초
- [0044] 3 단계: 1000rpm, 2초
- [0045] 상기 회전코팅에는 Mikasa사의 MS-A200과 같은 일반적이고 표준적인 장비를 사용될 수 있다. 상기와 같은 방법으로 웨이퍼 상에 유기막 형성용 조성물이 도포한 후에, 핫 플레이트 등에서 베이킹(baking)을 수행하여 유기막을 경화시킨다. 예를 들면, 상기 베이킹 (baking)은 400 정도의 핫 플레이트(hot plate)에서 2분간 공기 중에서 실시될 수 있으며, 베이킹(baking) 후에 상온에서 10분 가량 냉각하여 유기막을 형성할 수 있다. 상기와 같은 과정을 통해, 평균 두께 2,000~3,000Å의 유기막을 두께에 대한 상대표준편차 5% 이내로 균일하게 형성할 수 있다.
- [0046] 상기 유기막의 평균 두께 및 두께에 대한 상대표준편차는 유기막이 코팅된 웨이퍼 표면의 지름을 따라 등 간격으로 30 포인트의 두께를 측정하여 구할 수 있다. 이때, 각 포인트에서의 두께는 K-MAC사 등의 표준 광간섭두께 측정기(Spectral Reflectometer)를 이용하여 구하되 웨이퍼 절단면의 SEM 이미지를 기준으로 검교정을 진행하여 측정치간 오차가 광간섭법 측정치의 5% 이내가 되도록 한다.
- [0047] 한편, 상기 수 접촉각 측정은 상기와 같이 방법으로 준비된 유기막이 코팅된 웨이퍼 전체 또는 상기 유기막이 코팅된 웨이퍼를 유기막에 손상이 가지 않는 범위 내에서 가로 2cm 이상, 세로 2cm 이상의 크기로 절단한 시편을 이용하여 측정될 수 있다. 이때, 수 접촉각에 대한 측정은 유기막이 코팅된 면에 적용해야 함은 물론이다.
- [0049] 다음으로, 상기 산화제는 유기막의 표면층을 산화시켜 유기막의 연마를 용이하게 하도록 하고, 유기막의 표면을

고르게 함으로써 평탄화도를 향상시킬 수 있도록 하기 위한 것이다.

- [0050] 본 발명에 사용되는 산화제는  $Fe^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  및  $Ag^+$  중 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다. 연마 속도의 측면에서  $Fe^{3+}$  및  $Ce^{4+}$  중 1종 이상을 포함하는 것이 특히 바람직하다. 구체적으로는, 상기 산화제는 상기와 같은 금속 이온들을 포함하는 금속염일 수 있으며, 예를 들면 세릭 암모늄 나이트레이트(ceric ammonium nitrate), 세릭 설페이트(ceric sulfate), 쿠프릭 클로라이드(cupric chloride), 쿠프릭 나이트라이드(cupric nitride), 페릭 나이트라이드 (ferric nitride), 페릭 클로라이드(ferric chloride), 세러스 나이트라이드(cerous nitrate) 및 실버 나이트라이드(silver nitrate) 중 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0051] 한편, 상기 산화제는 상기 금속 이온들과 함께 과산화수소를 더 포함할 수 있다. 산화제에 과산화수소를 추가로 포함할 경우, 산화력을 향상시켜 연마 속도를 더욱 향상시키는 효과가 있다. 예를 들면, 이로써 한정되는 것은 아니나, 상기 산화제는  $Ce^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  및  $Ag^+$  중 1종 이상의 금속 이온 및 과산화수소의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0052] 한편, 상기 산화제는 CMP 슬러리 조성물 전체 중량에 대하여 0.001 내지 5중량%, 예를 들면 0.01 내지 3중량%, 또는 0.05 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 상기 산화제의 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 유기막에 대한 적절한 에칭성을 유지할 수 있다.
- [0054] 다음으로, 상기 용매는 유기막 연마 시에 연마제와 유기막 사이의 마찰을 줄여주기 위한 것으로, 예를 들면, 물, 초순수, 유기아민, 유기알코올, 유기알코올아민, 유기에테르, 유기케톤 등이 사용될 수 있다. 상기 용매는 CMP 슬러리 조성물 중 잔량으로 포함될 수 있다.
- [0056] 다음으로, 본 발명의 유기막용 CMP 슬러리 조성물은 연마제를 포함할 수 있다. 이때, 상기 연마제는 금속산화물 연마제일 수 있다. 상기 연마제는 유기막을 높은 연마량으로 연마할 수 있도록 해주기 위한 것으로, 예를 들면, 실리카, 알루미늄, 세리아, 티타니아 및 지르코니아 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 이 중에서도 분산 안정성이 우수한 실리카와, 연마 속도 향상 효과가 우수한 세리아가 특히 바람직하다.
- [0057] 상기 연마제는 구형의 입자로 평균 입경이 10 내지 150nm 정도, 예를 들면 30 내지 70nm 정도일 수 있다. 상기 범위에서 본 발명의 연마 대상인 유기막에 대해 충분한 연마 속도를 낼 수 있고, 스크래치가 발생하지 않게 할 수 있으며, 평탄도를 높일 수 있다.
- [0058] 상기 연마제는 CMP 슬러리 조성물 전체 중량에 대하여 0.01 내지 5 중량%, 예를 들면 0.01 내지 3중량%로 포함될 수 있다. 연마제의 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 본 발명의 연마 대상인 유기막에 대해 충분한 연마 속도를 낼 수 있고, 스크래치가 발생하지 않게 할 수 있으며, 분산안정성이 우수하다. 바람직하게는, 연마제의 평균 입경은 높이되 슬러리 조성물 중 함량을 낮춤으로써 유기막에 대해 향상된 연마 속도, 무기막에 대해 낮은 연마 속도를 구현할 수 있다.
- [0060] 한편, 본 발명의 CMP 슬러리 조성물에 있어서, 연마제와 산화물의 혼합 비율은 중량비율로 100:1 ~ 1:500, 더 바람직 하게는 10:1~1:100 정도인 것이 바람직하다.
- [0062] 한편, 본 발명의 상기 CMP 슬러리 조성물은 산성인 것이 바람직하다. CMP 슬러리가 산성인 경우에, 무기막에 대한 유기막의 연마 선택비가 높아지고, 유기막에 대한 단위 시간당 연마량 및 연마면의 평탄도가 향상되는 효과가 있다. 구체적으로, 본 발명의 CMP 슬러리 조성물은 pH가 7 이하, 구체적으로는 6 이하, 더욱 구체적으로는 1 내지 5 정도일 수 있다. 예를 들면 pH 조절제를 사용함으로써 본 발명 일 실시예의 CMP 슬러리 조성물을 상술한 범위의 pH로 조절할 수 있다. 상기 pH 조절제는 무기산, 예를 들면 질산, 인산, 염산, 황산 중 하나 이상을 포함할 수 있고, 유기산, 예를 들면 pKa 값이 5 이하인 유기산을 포함할 수 있으며, 예를 들면 초산, 시트르산 중 하나 이상을 포함할 수 있지만 이에 제한되지 않는다.
- [0063] 또한, 본 발명에 따른 CMP 슬러리 조성물은 첨가제를 더 포함할 수도 있다. 상기 첨가제는 CMP 슬러리의 물성을 보조하기 위한 것으로, 예를 들면 연마촉진제 등일 수 있다. 연마촉진제를 더 포함함으로써, 무기막에 대한 연마 속도를 억제하여 무기막에 대한 연마 선택비를 높일 수 있다. 연마촉진제로는 유기산, 예를 들면 말산, 시트르산, 포름산, 글루타르산, 옥살산, 프탈산, 숙신산, 타르타르산, 말레산, 말론산 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 연마촉진제는 CMP 슬러리 조성물 중 0.01 내지 1중량%로 포함될 수 있고, 상기 범위에서 연마속도, 슬러리의 분산안정성, 유기계 탄소막의 표면특성에 악영향이 없을 수 있다.
- [0065] 한편, 본 발명의 유기막용 CMP 슬러리 조성물은, 상기 CMP 슬러리에 피연마 대상인 유기막이 코팅된 웨이퍼를

10시간 동안 침지시킨 후 측정된 하기 식 (2)로 표시되는 사이클로 헥세인에 대한 접촉각의 변화량  $\Delta \theta_n$ 가 1° 내지 50° 정도, 바람직하게는 1° 내지 20° , 더 바람직하게는 1° 내지 10° 정도일 수 있다.

[0066] 식 (2) : 접촉각 변화량( $\Delta \theta_n$ ) =  $|\theta_3 - \theta_4|$

[0067] 상기 식(2)에서,  $\theta_3$ 은 상기 유기막이 코팅된 웨이퍼를 CMP 슬러리에 침지하기 전에 유기막 표면에 사이클로 헥세인(cyclohexane)을 적하하여 측정된 접촉각이며,  $\theta_4$ 는 상기 유기막이 코팅된 웨이퍼를 CMP 슬러리에 10시간 동안 침지한 후에 유기막 표면에 사이클로 헥세인(cyclohexane)을 적하하여 측정된 접촉각이다. 이때, 상기 접촉각 측정에 사용되는 유기막이 코팅된 웨이퍼는 상술한 수 접촉각 측정에 사용되는 것과 동일하다.

[0069] 상기와 같은 본 발명의 유기막용 CMP 슬러리 조성물은 유기막에 대한 연마속도가 500Å/min 내지 10,000Å/min 정도, 바람직하게는, 1000 Å/min 내지 8000 Å /min 정도, 더 바람직하게는 1500 Å /min 내지 5000 Å /min 정도로 매우 우수하다.

[0071] **유기막용 CMP 슬러리 조성물의 제조방법**

[0072] 본 발명에 따른 유기막용 CMP 슬러리 조성물은 산화제와 용매를 혼합하는 단계를 포함하여 제조될 수 있으며, 이때, 상기 산화제와 용매의 혼합은 피연마 대상인 유기막이 코팅된 웨이퍼를 상기 유기막용 CMP 슬러리에 10시간 동안 침지시켰을 때, 상기 식 (1)로 표시되는 수 접촉각의 변화량  $\Delta \theta_w$ 가 5° 내지 90° 이 되도록 수행된다.

[0073] 한편, 상기 산화제와 용매를 혼합하는 단계는 연마제를 혼합하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0074] 또한, 상기 산화제와 용매를 혼합하는 단계는 연마촉진제와 같은 첨가제를 혼합하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0075] 상기 산화제, 용매, 연마제 및 첨가제의 구체적인 예들과 함량에 관한 구체적인 내용은 상술한 바와 동일하므로 자세한 설명은 생략한다.

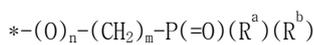
[0077] **유기막**

[0078] 다음으로, 본 발명의 피연마대상인 유기막에 대하여 설명한다.

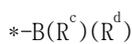
[0079] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"에서 "치환된"은 해당 작용기 중 하나 이상의 수소 원자가 히드록시기, 할로겐 원자, 티오닐기, 티올기, 시아노기, 아미노기, C1 내지 C30 알킬기, C2 내지 C30 알케닐기, C2 내지 C30 알키닐기, C3 내지 C30 사이클로알킬기, C3 내지 C30 사이클로알케닐기, C6 내지 C30 아릴기, C7 내지 C30 아릴알킬기, C1 내지 C20 헤테로알킬기, C2 내지 C30 헤테로사이클로알킬기, C2 내지 C30 헤테로사이클로알케닐기, C2 내지 C30 헤테로아릴기, C2 내지 C30 헤테로아릴알킬기, C1 내지 C20 알킬아민기, C1 내지 C30 알콕시기, C6 내지 C30 아릴옥시기, C1 내지 C20 알데히드기, C1 내지 C40 알킬에테르기, C7 내지 C20 아릴알킬렌에테르기, C1 내지 C30 할로알킬기, P를 포함하는 작용기, B를 포함하는 작용기 또는 이들의 조합 등으로 치환된 것을 의미한다.

[0080] 본 명세서에서 "P를 포함하는 작용기"는 하기 화학식 A로 표시될 수 있고, "B를 포함하는 작용기"는 하기 화학식 B로 표시될 수 있다:

[0081] <화학식 A>



[0083] <화학식 B>



[0085] 상기 <화학식 A> 및 <화학식 B>에서, n은 0 또는 1이고, m은 0 내지 10의 정수이고, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>은 각각 독립적으로, 수소, 수산기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 할로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬술포네이트기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬술포닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20의 알킬아미드기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 알킬에스테르기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20의 시아노알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아

릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴옥시시기이거나, 또는 R<sup>a</sup>와 R<sup>b</sup> 또는 R<sup>c</sup>와 R<sup>d</sup>는 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 시클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 헤테로시클로알킬기를 형성할 수 있다.

[0086] 바람직하게는, 상기 "P를 포함하는 작용기"는 P와 O를 포함하는 작용기로, 예를 들면, -O-P(=O)(OH)<sub>2</sub>, -P(=O)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 또는 -P(=O)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 등일 수 있고, 상기 "B를 포함하는 작용기"는 B와 O를 포함하는 작용기로, 예를 들면, -B(OH)<sub>2</sub>, -B(H)(CH<sub>3</sub>) 또는 -B(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 등일 수 있다.

[0087] 한편, 상기 유기막은 탄소 함량이 50 내지 95중량% 정도, 구체적으로는, 65 내지 95중량% 정도 또는 70 내지 92중량% 정도일 수 있으며, 예를 들면, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94 또는 95중량% 정도일 수 있다. 유기막의 탄소 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 연마시 연마량이 높고 스크래치도 발생하지 않으며 연마면의 평탄도도 높을 수 있다.

[0088] 또한, 상기 유기막은 막 밀도가 0.5 내지 2.5g/cm<sup>3</sup> 정도, 구체적으로는, 1.0 내지 2.0g/cm<sup>3</sup> 정도 또는 1.2 내지 1.6g/cm<sup>3</sup> 정도일 수 있으며, 예를 들면 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 또는 2.5g/cm<sup>3</sup> 정도일 수 있다. 유기막의 막 밀도가 상기 범위를 만족할 때, 연마시 연마량이 높고 스크래치도 발생하지 않으며 연마면의 평탄도도 높을 수 있다.

[0089] 또한, 상기 유기막은 경도가 0.4GPa 이상, 구체적으로는 1.0GPa 이상, 또는 1.3GPa 이상일 수 있으며, 예를 들면 1.0 내지 1.5GPa, 예를 들면 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5GPa 정도일 수 있다. 유기막의 경도가 상기 범위를 만족할 경우, 연마시 연마량이 높고 스크래치도 발생하지 않으며 연마면의 평탄도도 높을 수 있다.

[0090] 또한, 본 발명의 연마 대상인 유기막은 산가가 실질적으로 0mgKOH/g 정도일 수 있다. 이때, 상기 "실질적으로"는 산가가 0mgKOH/g인 경우뿐만 아니라 0mgKOH/g에서 약간의 오차가 가감되는 것도 포함한다. 유기막의 산가가 실질적으로 0mgKOH/g 정도인 경우, 연마 속도가 더욱 향상되는 효과가 있다.

[0091] 보다 구체적으로, 본 발명의 피연마 대상인 유기막은 치환 또는 비치환된 방향족기를 갖는 화합물을 포함하는 조성물에 의해 형성된 것일 수 있으며, 더 구체적으로는 치환 또는 비치환된 방향족기를 갖는 화합물을 포함하는 조성물을 도포한 후, 고온, 예를 들면, 200℃ 내지 400℃에서 열경화(baking)하여 형성되는 것일 수 있다.

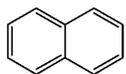
[0092] 상기와 같이 치환 또는 비치환된 방향족기를 갖는 화합물을 포함하는 조성물을 이용하여 형성된 유기막의 경우, 열경화 후에도 방향족기가 분해되지 않기 때문에, 높은 탄소 함량을 나타낸다. 이때, 상기 방향족기는 탄소수 6 내지 100, 예를 들면, 탄소수 6 내지 50의 단일 고리 구조 또는 2 이상의 고리가 융합된(fused) 다환(polycyclic) 구조를 갖는 것일 수 있으며, 예를 들면, 하기 화학식 1-1 내지 1-26로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0094] <화학식 1-1>



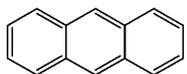
[0095]

[0096] <화학식 1-2>



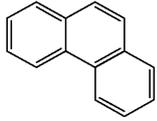
[0097]

[0098] <화학식 1-3>



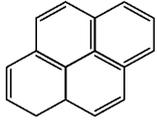
[0099]

[0100] <화학식 1-4>



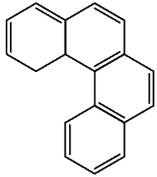
[0101]

[0102] <화학식 1-5>



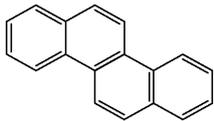
[0103]

[0104] <화학식 1-6>



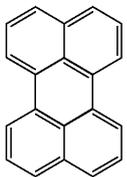
[0105]

[0106] <화학식 1-7>



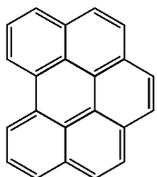
[0107]

[0108] <화학식 1-8>



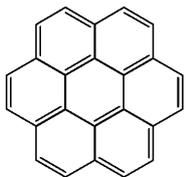
[0109]

[0110] <화학식 1-9>



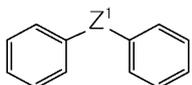
[0111]

[0112] <화학식 1-10>



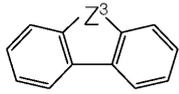
[0113]

[0114] <화학식 1-11>



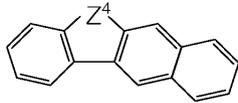
[0115]

[0116] <화학식 1-12>



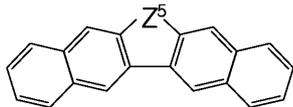
[0117]

[0118] <화학식 1-13>



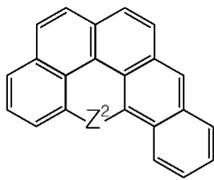
[0119]

[0120] <화학식 1-14>



[0121]

[0122] <화학식 1-15>



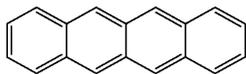
[0123]

[0124] <화학식 1-16>



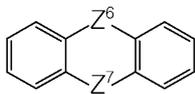
[0125]

[0126] <화학식 1-17>



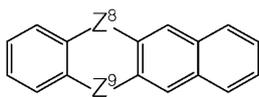
[0127]

[0128] <화학식 1-18>



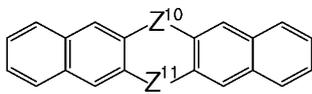
[0129]

[0130] <화학식 1-19>



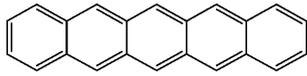
[0131]

[0132] <화학식 1-20>



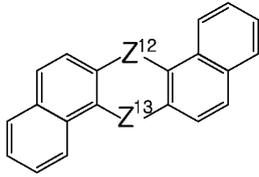
[0133]

[0134] <화학식 1-21>



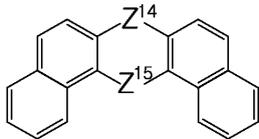
[0135]

[0136] <화학식 1-22>



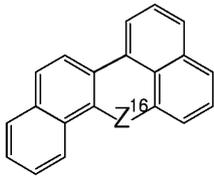
[0137]

[0138] <화학식 1-23>



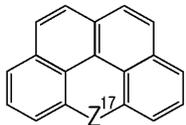
[0139]

[0140] <화학식 1-24>



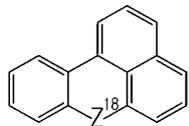
[0141]

[0142] <화학식 1-25>



[0143]

[0144] <화학식 1-26>



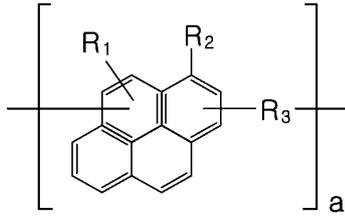
[0145]

[0146] (상기 화학식 1-1 내지 1-26에서,  $Z^1$  내지  $Z^{18}$ 은 각각 독립적으로 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로아릴렌기,  $-(C=O)-$ ,  $-NR^e-$ ,  $-CR^fR^g-$ , 산소(O), 황(S) 또는 이들의 조합이고, 여기서  $R^e$ ,  $R^f$  및  $R^g$ 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로아릴렌기 또는 이들의 조합이다)

[0148] 이하, 치환 또는 비치환된 방향족기를 갖는 화합물을 포함하는 유기막 형성용 조성물에 대해 보다 상세히 설명한다.

[0150] 제 1 구체예에서, 상기 유기막 형성용 조성물은 치환 또는 비치환된 방향족기를 갖는 화합물로 하기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 물질을 포함할 수 있다:

[0151] <화학식 2>



[0152]

[0153]

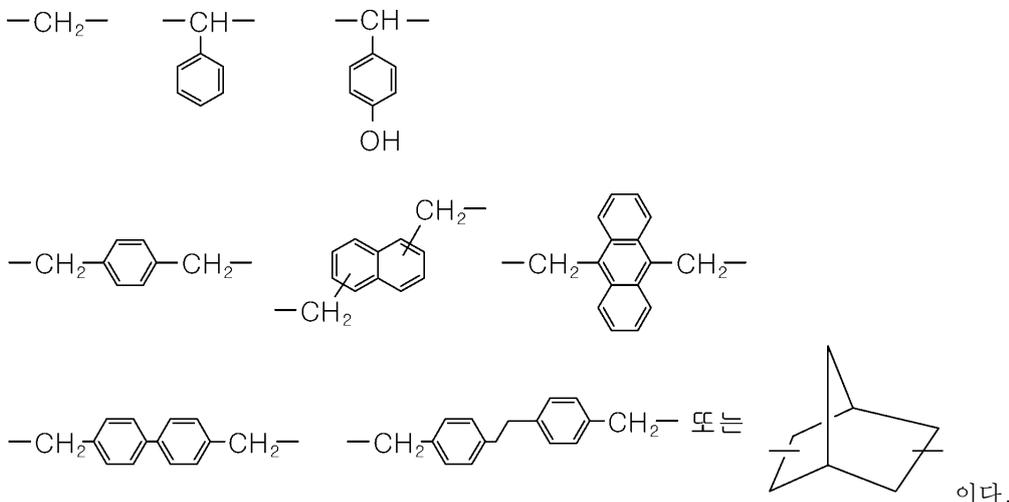
상기 화학식 2에서, a는  $1 \leq a < 190$ 이고, R<sub>1</sub>은 수소, 히드록시기, 할로젠 원자, 알킬기, 티오닐기, 티올기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C30 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알데히드기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C40 알킬에테르기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴알킬렌에테르기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 할로알킬기, P를 포함하는 작용기, B를 포함하는 작용기 또는 이들의 조합이고,

[0154]

R<sub>2</sub>는 수소, 치환 또는 비치환된 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20의 아릴콕시기, -NR<sup>h</sup>R<sup>i</sup>(여기서, R<sup>h</sup> 및 R<sup>i</sup>는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C10의 아릴기), 히드록시기, 할로젠 원자, 알킬기, 티오닐기, 티올기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C30 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알데히드기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C40 알킬에테르기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴알킬렌에테르기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 할로알킬기, P를 포함하는 작용기, B를 포함하는 작용기 또는 이들의 조합이고,

[0155]

R<sub>3</sub>은 치환 또는 비치환된,



[0156]

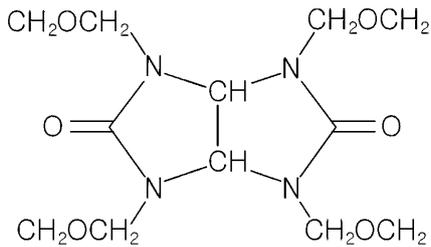
[0157] 예를 들면, R<sub>2</sub>는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알콕시기일 수 있다.

[0158] 상기 화학식 2를 포함하는 물질은 유기막 형성용 조성물의 열경화 후 탄소 함량, 막 밀도 및 경도를 높일 수 있고, 이의 보다 상세한 제조 방법은 한국등록특허 제10-0866015호를 참조한다.

[0159] 제1 구체예의 조성물은 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 물질 이외에, 가교 성분, 산 촉매 및 유기용매 중 하나 이상을 더 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 화학식 2로 표시되는 물질 1 내지 20중량%, 가교 성분 0.1 내지 5중량%, 산 촉매 0.001 내지 0.05중량%, 및 유기 용매 75 내지 98.8중량%를 포함할 수 있다.

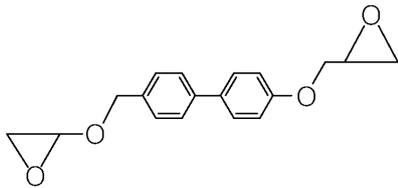
[0160] 상기 가교 성분은 멜라민 수지(예를 들면, N-메톡시메틸-멜라민수지, N-부톡시메틸멜라민수지), 메틸화되거나 부틸화된 우레아 수지, 아미노 수지, 하기 화학식 3으로 표시되는 글리콜루릴 유도체, 하기 화학식 4로 표시되는 비스에폭시 화합물, 하기 화학식 5로 표시되는 멜라민 유도체 중 하나 이상을 포함할 수 있다:

[0161] <화학식 3>



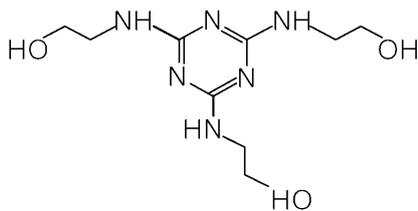
[0162]

[0163] <화학식 4>



[0164]

[0165] <화학식 5>



[0166]

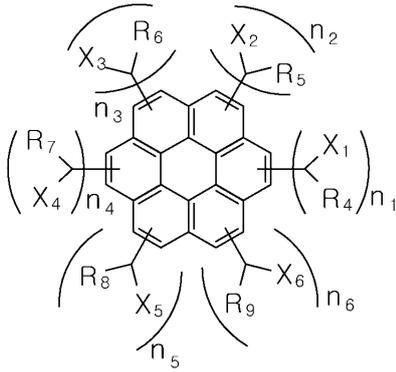
[0167] 상기 산 촉매는 p-톨루엔술폰산 모노 하이드레이트, 피리디늄 p-톨루엔 술포네이트, 2,4,4,6-테트라브로모시클로헥사디엔온, 벤조인 토실레이트, 2-니트로벤질 토실레이트 및 유기술폰산의 알킬에스테르 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0168] 상기 유기용매는 치환 또는 비치환된 방향족기를 갖는 화합물에 대한 충분한 용해성을 갖는 유기용매라면 특별히 한정되지 않는데, 예를 들면 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 사이클로헥사논, 에틸락테이트 등을 들 수 있다.

[0169] 제1 구체예의 유기막 형성용 조성물을 500Å 내지 4,000Å, 바람직하게는 2,000~3,000Å의 두께로 코팅하고, 200 내지 400에서 10초 내지 10분 동안 열경화시켜 유기막을 형성할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0171] 제 2 구체예에서, 유기막 형성용 조성물은 치환 또는 비치환된 방향족기를 갖는 화합물로 하기 화학식 6으로 표시되는 물질을 포함할 수 있다:

[0172] <화학식 6>



[0173]

[0174]

상기 <화학식 6>에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>9</sub> 및 X<sub>1</sub> 내지 X<sub>6</sub>은 각각 독립적으로, 수소, 히드록시기, 할로젠 원자, 알킬기, 티오닐기, 티올기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C30 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알데히드기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C40 알킬에테르기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴알킬렌에테르기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 할로알킬기, P를 포함하는 작용기, B를 포함하는 작용기 또는 이들의 조합이고, n<sub>1</sub> 내지 n<sub>6</sub>은 각각 독립적으로 0 내지 2의 범위에 있고, 2 ≤ n<sub>1</sub>+n<sub>2</sub>+n<sub>3</sub>+n<sub>4</sub>+n<sub>5</sub>+n<sub>6</sub> ≤ 6이다.

[0175]

예를 들면, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>9</sub>은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 사이클로알케닐기, P를 포함하는 작용기 또는 B를 포함하는 작용기일 수 있다.

[0176]

예를 들면, X<sub>1</sub> 내지 X<sub>6</sub>은 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬아민기, 아미노기, P를 포함하는 작용기, B를 포함하는 작용기일 수 있다.

[0177]

상기 제2구체예에 따른 유기막 형성용 조성물은, 치환 또는 비치환된 방향족기를 갖는 화합물로 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 물질 대신에 상기 화학식 6으로 표시되는 물질을 포함하는 것을 제외하고는 제1구체예의 유기막 형성용 조성물과 실질적으로 동일하다. 따라서, 이하에서는 상기 화학식 6으로 표시되는 물질에 대해서만 설명한다.

[0178]

상기 화학식 6의 방향족기 화합물은 중량평균분자량이 500 내지 4000 정도일 수 있으며, 상기 범위에서 유기막의 두께 구현 또는 양호한 박막을 형성할 수 있다.

[0179]

상기 화학식 6으로 표시되는 물질은 통상의 방법으로 제조될 수 있으며, 예를 들면 코로넨에 아세틸클로라이드, 벤조일클로라이드, 나프토일클로라이드, 사이클로헥산카르보닐클로라이드를 반응시키고, 환원시켜 제조될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 보다 상세한 제조 방법은 한국등록특허 제10-1311942호를 참고한다.

[0180]

상기 화학식 6으로 표시되는 물질을 포함하는 유기막 형성용 조성물을 이용하여 유기막을 형성할 경우, 열경화 후 탄소 함량, 막 밀도 및 경도를 높일 수 있다. 또한, 상기 <화학식 6>으로 표시되는 물질을 포함하는 유기막 형성용 조성물은 짧은 파장 영역(예: 193nm, 248nm)에서 강한 흡수를 갖는 방향족 고리를 포함하여, 특별한 촉매를 사용하지 않더라도 높은 온도에서 가교 반응이 진행되므로 촉매 특히 산에 의한 오염을 방지할 수 있다. 한편, 본 발명의 유기막 형성용 조성물은 화학식 6으로 표시되며, 치환기의 위치가 서로 상이한 2 이상의 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0182]

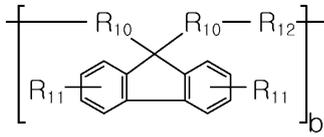
제3 구체예에서, 유기막 형성용 조성물은 치환 또는 비치환된 방향족기를 갖는 화합물로 하기 (i), (ii) 및 (iii) 중에서 선택되는 방향족기 함유 중합체를 포함할 수 있다:

[0183] (i) 하기 화학식 7로 표시되는 단위를 포함하는 화합물,

[0184] (ii) 하기 화학식 7로 표시되는 단위를 포함하는 화합물 및 하기 화학식 8로 표시되는 단위를 포함하는 화합물의 혼합물,

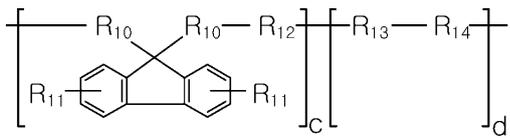
[0185] (iii) 하기 화학식 9로 표시되는 단위를 포함하는 화합물.

[0186] <화학식 7>



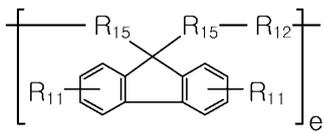
[0187]

[0188] <화학식 8>



[0189]

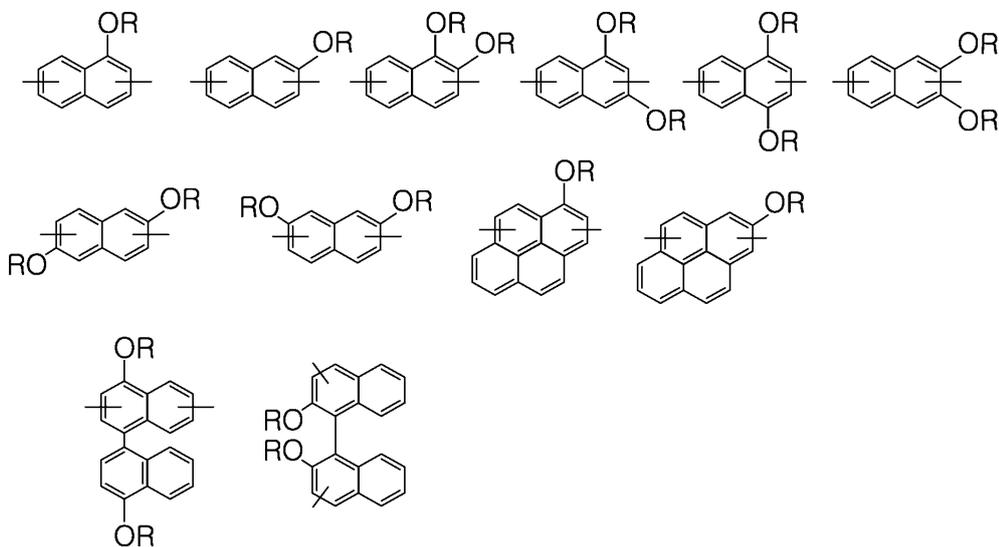
[0190] <화학식 9>



[0191]

[0192] (상기 화학식 7 내지 9에서, b, c, d 및 e는 각각 독립적으로 1 내지 750이며, 2 ≤ c+d < 1500이고,

[0193] R10은 치환 또는 비치환된,



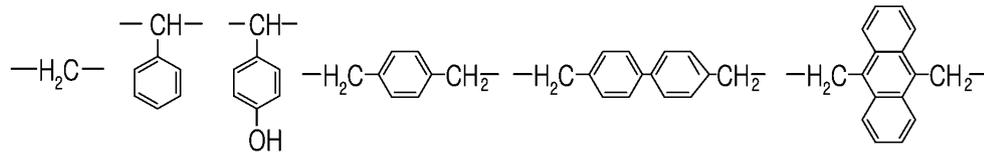
[0194]

중 어느 하나이고,

[0195] R11은 수소, 히드록시기, 할로젠 원자, 티오닐기, 티올기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C30 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알데히드기, 치환 또는 비치환된

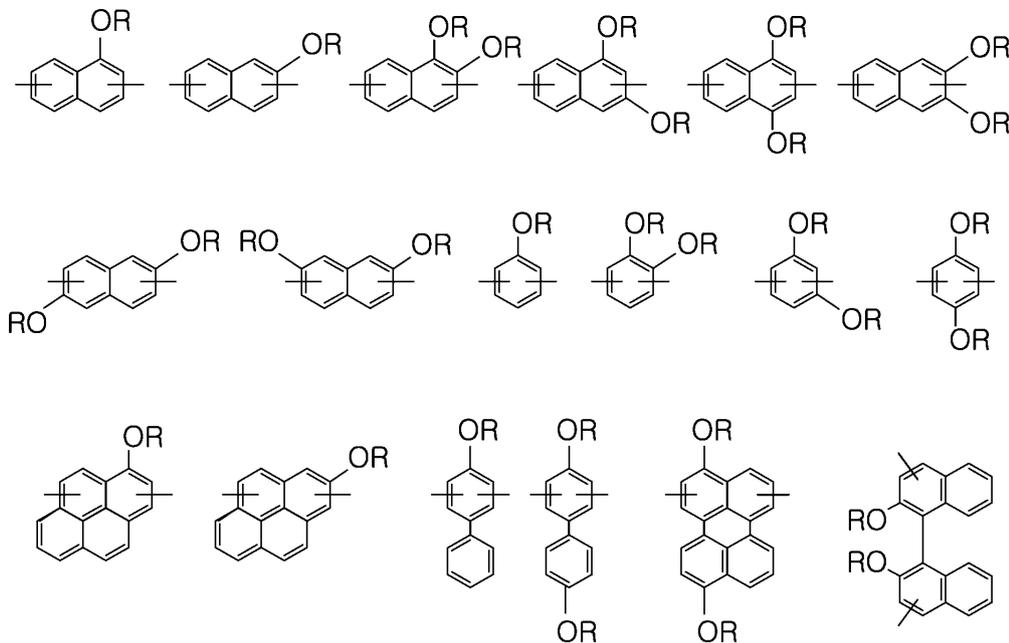
C1 내지 C40 알킬에테르기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴알킬렌에테르기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 할로알킬기, P를 포함하는 작용기, B를 포함하는 작용기 또는 이들의 조합이고,

[0196] R<sub>12</sub> 및 R<sub>14</sub>는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된,



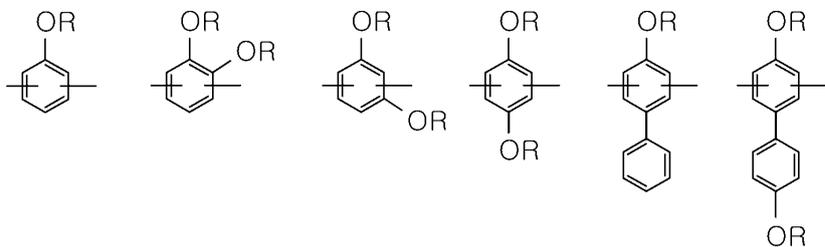
[0197] 중 어느 하나이고,

[0198] R<sub>13</sub>은 치환 또는 비치환된,



[0199] 중 어느 하나이고,  
 [0200]

[0201] R<sub>15</sub>는 치환 또는 비치환된,



[0202] 중 어느 하나이고,

[0203] 상기 R<sub>10</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>15</sub>에서 R은 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 할로젠 원자, 티오닐기, 티올기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C30 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기,

치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알데히드기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C40 알킬에테르기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴알킬렌에테르기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 할로알킬기, P를 포함하는 작용기, B를 포함하는 작용기 또는 이들의 조합이다.

[0204] 상기 제3 구체예에 따른 유기막 형성용 조성물은 치환 또는 비치환된 방향족기를 갖는 화합물로 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 물질 대신에 상기 방향족기 함유 중합체를 포함하는 것을 제외하고는 제1 구체예의 유기막 형성용 조성물과 실질적으로 동일하다.

[0205] 방향족기 함유 중합체는 유기막 형성용 조성물의 열경화 후 탄소 함량, 막 밀도 및 경도를 높일 수 있으며, 통상의 방법으로 제조할 수 있다. 보다 상세한 내용은 한국등록특허 제10-0908601을 참조한다.

[0207] 제4 구체예에서, 유기막 형성용 조성물은 치환 또는 비치환된 방향족기를 갖는 화합물로 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 물질; 상기 화학식 6으로 표시되는 물질; 상기 (i), (ii), (iii) 중에서 선택되는 방향족기 함유 중합체 중 2종 이상을 포함할 수 있다. 상기 제4구체예에 따른 유기막 형성용 조성물은 치환 또는 비치환된 방향족기를 갖는 화합물을 2종 이상 포함하는 것을 제외하고는 제1 구체예의 조성물과 실질적으로 동일하다.

[0209] **유기막 연마 방법**

[0210] 다음으로, 본 발명의 유기막 연마 방법에 대해 설명한다.

[0211] 본 발명의 유기막 연마 방법은 유기막용 CMP 슬러리 조성물을 사용하여 유기막을 연마하는 단계를 포함하며, 이때 상기 유기막용 CMP 슬러리 조성물은 상기한 본 발명의 유기막용 CMP 슬러리 조성물이다.

[0212] 도 1의 (a)를 참조하면, 도 1의 (a)는 유기막 연마 전 실리콘 웨이퍼, 무기막, 유기계 탄소막의 적층 상태를 나타낸 것으로, 실리콘 웨이퍼(100)가 음각으로 패턴화되어 국부적으로 오목부가 형성되어 있다. 상기 실리콘 웨이퍼(100) 위에 무기막(110)을 증착하고, 무기막 위에 유기계 탄소막(120)을 도포하고 200 내지 400에서 열경화시켜 제조한다. 도 1의 (a)에서 T는 가상의 연마 정지선을 나타낸다. 도 1의 (a)의 유기막 위에 본 발명의 유기막용 CMP 슬러리 조성물을 도포하고 연마패드를 설치한 후 실리콘 웨이퍼(100)을 회전시켜 연마 정지선(T)에 도달할 때까지 연마하여 도 1의 (b)와 같이 유기막이 연마된 실리콘 웨이퍼를 얻을 수 있다.

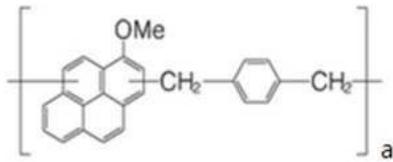
[0214] **실시예**

[0215] **제조예 1 - 유기막 형성용 조성물**

[0216] 온도계, 콘덴서, 기계교반기, 적가 깔때기를 구비한 2000ml 3구 플라스크를 준비한 후 140℃의 오일 욕조 속에 담겼다. 가열과 자석에 의한 교반을 핫플레이트 위에서 행하였으며 콘덴서의 냉각수 온도는 40℃로 고정하였다. 1mol의 1-메톡시피렌 220g을 반응기에 가하고, 1.0mol의 1,4-비스메톡시메틸벤젠 138g을 가한 후 656g의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 녹였다. 그 후 0.03mol의 디에틸설페이트 4.6g을 첨가하였다. 반응기의 온도를 130℃로 유지하였다. 중합이 진행되는 동안 일정 시간 간격으로 분자량을 측정하여 반응완료시점을 결정하였다. 이때 분자량을 측정하기 위한 샘플은 1g의 반응물을 채취하여 상온으로 급랭시킨 후 그 중 0.02g을 취하여 용매인 테트라히드로푸란을 사용하여 고형분이 4중량% 되도록 희석시켜 준비하였다. 결정된 반응완료시점에서 반응 종결을 위해 중화제로 0.03mol의 트리에탄올아민 4.48g을 반응기에 첨가하고 교반하였다. 그 후 반응물을 상온으로 서서히 냉각하였다. 상기 반응물을 500g의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 이용하여 희석하였다. 그 후 용매를 2000ml의 분리깔때기에 가하였다. 90:10 g/g 비의 메탄올:에틸렌글리콜 혼합물을 4kg 준비하였다. 상기 합성된 고분자 용액을 격렬한 교반 하에서 상기 알콜 혼합물에 적하하였다. 결과물인 고분자는 플라스크 바닥면에 수집되었고, 상등액은 별도로 보관하였다. 상등액을 제거한 후 60℃에서 10분 동안 감압하 회전 증발에 의해 최종 반응물의 메탄올을 제거하였다.

[0217] 얻어진 공중합체의 분자량 및 분산도를 테트라하이드로푸란 하에서 GPC에 의해 측정한 결과 중량평균분자량 4000 분산도 2.3의 하기 화학식 11의 단위를 포함하는 고분자를 얻었다.

[0218] <화학식 11>



[0219]

[0220] (평균 a=11, Me는 메틸기)

[0221] 상기에서 제조한 고분자 0.8g, 상기 화학식 4의 가교제 0.2g(Powderlink 1174, Cytec Industries Inc)과 피리딘 p-톨루엔술포네이트 2mg을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 9g에 넣어서 녹인 후 여과하여 유기막 형성용 조성물을 제조하였다.

[0223] **제조예 2 - 유기막이 코팅된 웨이퍼**

[0224] 지름 200 mm인 실리콘 웨이퍼 상에 산화실리콘막이 형성된 산화실리콘 웨이퍼 표면에 제조예 1에 의해 제조된 유기막 형성용 조성물을 Mikasa사의 MS-A200을 이용하여 1000rpm으로 2초(1단계), 1500rpm으로 20초(2단계), 1000rpm으로 2초(3단계) 동안 회전 코팅하였다.

[0225] 그런 다음, 400 hot plate에서 2분간 공기중 베이킹을 수행하고 상온에서 10분 가량 냉각하여, 결과적으로 평균 두께 2300Å의 유기막을 두께에 대한 상대표준편차 5% 이내로 균일하게 형성하였다. 그런 다음, 상기 웨이퍼를 가로 2cm, 세로 10cm의 크기로 재단하여 시편을 형성하였다.

[0227] **실시에 및 비교예**

[0228] 초 순수 및 하기 표 1의 성분을 포함하는 CMP 슬러리 조성물을 제조하였다.

[0229] **CMP 슬러리 조성물 각 성분의 사양**

[0230] (A)산화제

[0231] (a1) 산화 세릭 암모늄 나이트레이트(삼전 순약 社)을 사용하였다.

[0232] (a2) 세릭 설페이트(Acros 社)를 사용하였다.

[0233] (a3) 세러스 나이트레이트(Sigma-Aldrich 社)를 사용하였다.

[0234] (a4) 쿠프릭 나이트레이트(대정화금 社)를 사용하였다.

[0235] (a5) 쿠프릭 클로라이드(삼전순약 社)를 사용하였다.

[0236] (a6) 페릭 나이트레이트(삼전순약 社)를 사용하였다.

[0237] (a7) 과산화수소(동우화인켐社)를 사용하였다.

[0239] (B) 연마제: 콜리달 세리아(Zenus社)를 사용하였다.

[0241] **물성 측정 방법**

[0242] 제조예 2에 의해 제조된 시편의 유기막 표면에 증류수 및 무극성 용매를 적하하여 침지 전 수 접촉각  $\theta_1$ 과 무극성 용매에 대한 접촉각  $\theta_3$ 를 측정하였다. 그런 다음, 상기 시편을 실시에 및 비교예의 CMP 슬러리 조성물에 각각 10시간 동안 침지시킨 후 꺼내 건조시킨 다음, 침지 후 수 접촉각  $\theta_2$ 과 무극성 용매에 대한 접촉각  $\theta_4$ 를 측정하였으며, 측정된 값을 통해 침지 전후의 수 접촉각 변화량과 무극성 용매의 접촉각 변화량을 계산하였다.

[0243] 이때, 상기 접촉각은 적하된 용매의 방울과 유기막 표면의 접점에서의 접선과 유기막 표면이 이루는 각도로 측정하였다. 측정 결과는 하기 [표 1]에 나타내었다.

[0244] 또한, 실시에 및 비교예의 CMP 슬러리 조성물의 연마 특성을 확인하기 위해,

[0245] 실시에 및 비교예의 CMP 슬러리 조성물을 이용하여 제조예 2에 의해 제조된 유기막이 코팅된 웨이퍼를 연마하였다.

[0246] 연마 패드로는 FUJIBO社의 H0800 CMP 패드를 사용하였다. 어플라이드머티리얼(Applied Materials; AMAT)社의 200mm MIRRA 장비를 사용하여 하강압력 1.0psi, 슬러리 유속 200mL/분, 정반(platen) 속도 60rpm, 헤드(Head) 속도 55rpm으로 하여 30초간 연마를 수행하였으며, 연마량은 케이맥 두께 측정기를 이용해 측정하였다. 측정 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분		실시에							비교예	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2
(A) 산화제	(a1)	0.05							0.05	
	(a2)		0.05							
	(a3)			0.05						0.05
	(a4)				0.01					
	(a5)					0.01	0.02			
	(a6)							0.6		
	(a7)	0.1	0.1	0.1						
(B) 연마제	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
수접촉각 변화량(°)	41	38	35	39	34	46	22	2	2	
무극성 용매 접촉각 변화량(°)	3.4	3.3	3.7	3.3	3.3	4.0	2.6	1.2	0.9	
연마속도 (Å/min)	3900	3800	4000	3800	3700	4100	2200	1200	1000	

[0248] 단위: 중량%

[0249] 상기 [표 1]을 통해, CMP 슬러리에 웨이퍼 시편을 침지한 후의 수 접촉각 변화량이 5° 이상인 실시예 1~7의 CMP 슬러리의 경우, 비교예 1 ~ 2의 CMP 슬러리에 비해 연마 속도가 현저하게 우수함을 알 수 있다.

[0250] 이상과 같이 본 발명에서는 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

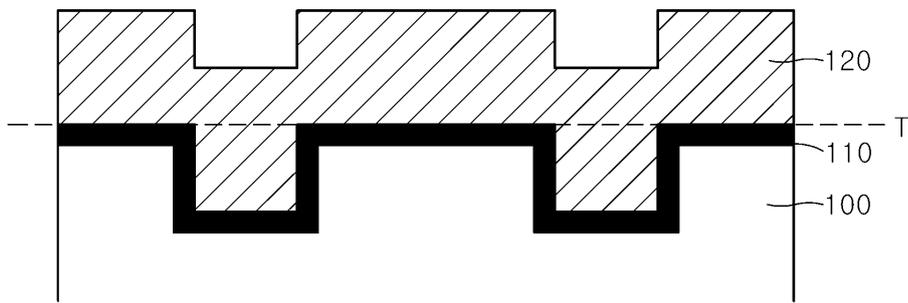
[0251] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

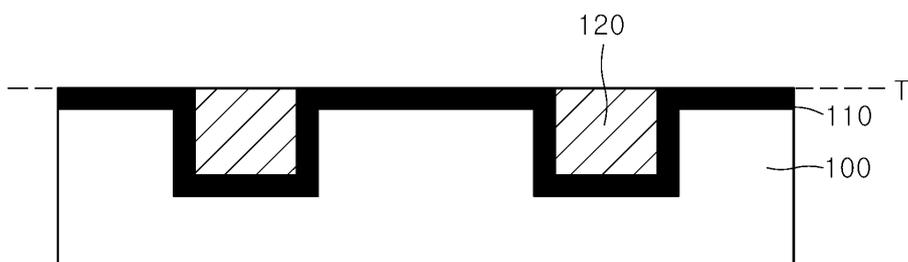
- [0252] 100: 실리콘 웨이퍼
- 110: 무기막
- 120: 유기막
- T: 연마 정지선

도면

도면1



(a)



(b)