



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0116262
 (43) 공개일자 2013년10월23일

- | | |
|--|---|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
<i>C09K 3/14</i> (2006.01) <i>H01L 21/304</i> (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7011467
(22) 출원일자(국제) 2011년10월04일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년05월02일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2011/054357
(87) 국제공개번호 WO 2012/046185
국제공개일자 2012년04월12일
(30) 우선권주장
61/389,740 2010년10월05일 미국(US)
61/473,831 2011년04월11일 미국(US) | (71) 출원인
바스프 에스이
독일 테-67056 루드빅샤펜
(72) 발명자
슈미트 크리스티네
독일 68163 만하임 라이나우슈트라체 11
칼포프 안드레이
독일 68159 만하임 11-12 지5
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나 |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **특정 헤테로폴리산을 포함하는 화학적 기계적 연마 (CMP) 조성물**

(57) 요약

하기를 포함하는 화학적-기계적 연마 (CMP) 조성물:

- (A) 무기 입자, 유기 입자, 또는 이들의 혼합물,
 (B) 하기 화학식의 헤테로폴리산 또는 이의 염, 및



식 중, X = H 를 제외한 임의의 양이온

$$8 \leq y \leq 18$$

$$8 \leq z \leq 14$$

$$56 \leq c \leq 105$$

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

$$b \geq 0 \text{ 및 } a > 0$$

(화학식 I),

- (C) 수성 매질.

(72) 발명자

로조브스키 프랑크

독일 68239 만하임 제켄하이머 하우스트슈트라쎄
137

브란츠 마리오

독일 67227 프랑켄탈 빈거트슈트라쎄 7아

리 유주오

독일 69123 하이델베르크 비블링거 벡 33/4

특허청구의 범위

청구항 1

하기를 포함하는 화학적-기계적 연마 (CMP) 조성물:

- (A) 무기 입자, 유기 입자, 또는 이들의 혼합물,
- (B) 하기 화학식의 헤테로폴리산 또는 이의 염, 및



식 중, X = H 를 제외한 임의의 양이온

$$8 \leq y \leq 18$$

$$8 \leq z \leq 14$$

$$56 \leq c \leq 105$$

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

$$b \geq 0 \text{ 및 } a > 0$$

(화학식 I),

- (C) 수성 매질.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 입자 (A) 가 무기 입자인 CMP 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, (B) 가 하기 화학식의 헤테로폴리산 또는 이의 염인 CMP 조성물:



식 중, X = H 를 제외한 임의의 양이온

$$12 \leq y \leq 18$$

$$10 \leq z \leq 14$$

$$85 \leq c \leq 100$$

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

$$b \geq 0 \text{ 및 } a > 0$$

(화학식 II).

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, (B) 가 하기 화학식의 헤테로폴리산인 CMP 조성물:



식 중, X = 유기 또는 무기 암모늄 양이온

$$14 \leq y \leq 18$$

$$10 \leq z \leq 14$$

$$88 \leq c \leq 100$$

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

$$b \geq 0 \text{ 및 } a > 0$$

(화학식 III).

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, (B) 의 화학식에서 X 가 무기 또는 유기 암모늄 양이온인 CMP 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, (B) 의 화학식에서 X 가 NH_4^+ 양이온인 CMP 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 입자 (A) 가 실리카인 CMP 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 입자 (A) 가 5 내지 250 nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 CMP 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 헤테로폴리산 또는 이의 염 (B) 의 농도가 CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량% 범위인 CMP 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, pH 값이 0 내지 3.5 범위인 CMP 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 CMP 조성물의 존재 하에 기관의 화학적 기계적 연마를 포함하는 반도체 소자의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 기관이 텅스텐 및/또는 구리 층을 포함하는 방법.

청구항 13

입자 (A) 를 분산시키고, 헤테로폴리산 또는 이의 염 (B) 을 수성 매질 (C) 에 분산 및 용해시키는 것을 포함하는, 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 CMP 조성물의 제조 방법.

청구항 14

금속층을 포함하는 기관을 연마하기 위한, 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 CMP 조성물의 용도.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 금속층이 텅스텐 및/또는 구리 층인 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 특정 헤테로폴리산을 포함하고, 향상된 연마 성능을 보여준다.

배경 기술

- [0002] 반도체 산업에서, 화학적 기계적 연마 (CMP 로서 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 플래튼 상에 고정된 연마 패드에 의해 수행된다. 플래튼의 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 용 수성 분산액이 개시되어 있다. 사용된 헤테로폴리산은 예를 들어 PVM-1-11 (Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd) 이었다. 상기 수성 분산액은 특히 구리 기관의 CMP 에 적절하였다. 출원인에 의해 행해진 분석평에 따르면, PVM-1-11 은 화학식 $H_4P_1Mo_{11}V_1O_{40}$ 이었고, P_3 에 대해 정규화된다면, PVM-1-11 는 화학식 $H_{12}P_3Mo_{33}V_3O_{120}$ 이었다. 상세하게는, 실험 부분을 참조한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적들 중 하나는 장기 보관 수명을 갖는 CMP 조성물을 제공하는 것이다. 또한, CMP 조성물은 높은 물질 제거율 (MRR) 을 특징으로 하는 것으로 여겨진다. 또한, CMP 조성물은 다층 구조의 텅스텐을 포함하는 기관 및 임의의 다른 기관 간의 제거에 대한 높은 선택성을 갖는 것으로 여겨진다. 게다가, 추가 목적은 구리 및/또는 텅스텐을 포함하는 기관의 CMP 를 위해 특히 적절하고 선정된 CMP 조성물을 제공하는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 또한, 각각의 CMP 공정을 제공한다.
- [0010] 따라서, 하기를 포함하는 CMP 조성물을 밝혀내었다:
- [0011] (A) 무기 입자, 유기 입자, 또는 이들의 혼합물,
- [0012] (B) 하기 화학식의 헤테로폴리산 또는 이의 염, 및
- [0013] $H_aX_bP_3Mo_yV_zO_c$
- [0014] 식 중, X = H 를 제외한 임의의 양이온
- [0015] $8 \leq y \leq 18$
- [0016] $8 \leq z \leq 14$
- [0017] $56 \leq c \leq 105$
- [0018] $a+b = 2c-6y-5(3+z)$
- [0019] $b \geq 0$ 및 $a > 0$
- [0020] (화학식 I)
- [0021] (C) 수성 매질.

- [0022] 또한, 본 발명의 상술된 목적은 CMP 조성물의 존재 하에 텅스텐을 포함하는 기관의 연마를 포함하는 반도체 소자의 제조 방법에 의해 달성된다.
- [0023] 게다가, 반도체 산업에서 사용되는 기관을 연마하기 위한 본 발명의 CMP 조성물의 용도를 밝혀내고, 이는 본 발명의 목적을 만족시킨다.
- [0024] 바람직한 구현예가 청구항 및 명세서에 설명되어 있다. 바람직한 구현예의 조합이 본 발명의 범주에 속하는 것은 당연하다.
- [0025] 본 발명에 따르면, 반도체 소자는 하기를 포함하는 CMP 조성물의 존재 하에서의 기관의 화학적 기계적 연마를 포함하는 공정에 의해 제조될 수 있다:
- [0026] (A) 무기 입자, 유기 입자, 또는 이들의 혼합물,
- [0027] (B) 화학식 I 의 헤테로폴리산, 또는 이의 염, 및
- [0028] (C) 수성 매질.
- [0029] 바람직하게는, 상기 공정은 금속층을 포함하는 기관의 화학적 기계적 연마를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 상기 공정은 텅스텐 및/또는 구리 층을 포함하는 기관의 화학적 기계적 연마를 포함한다. 가장 바람직하게는, 상기 공정은 텅스텐 층을 포함하는 기관의 화학적 기계적 연마를 포함한다.
- [0030] 본 발명에 따르면,
- [0031] (A) 무기 입자, 유기 입자, 또는 이들의 혼합물,
- [0032] (B) 화학식 I 의 헤테로폴리산, 또는 이의 염, 및
- [0033] (C) 수성 매질을 포함하는 CMP 조성물은
- [0034] 반도체 산업에서 사용되는 임의의 기관을 연마하는데 사용된다. 바람직하게는, 상기 CMP 조성물은 금속층을 포함하는 기관을 연마하는데 사용된다. 더욱 바람직하게는, 상기 CMP 조성물은 텅스텐 및/또는 구리 층을 포함하는 기관을 연마하는데 사용된다. 가장 바람직하게는, 상기 CMP 조성물은 텅스텐 층을 포함하는 기관을 연마하는데 사용된다.
- [0035] 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 입자들의 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.
- [0036] 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.
- [0037] 일반적으로, 입자 (A) 는 다양한 입자 크기 분포로 함유될 수 있다. 입자 (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.
- [0038] 입자 (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.
- [0039] 바람직하게는, 입자 (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 50 또는

150 nm 의 범위, 및 특히 90 내지 130 nm 범위이다.

[0040] 입자 (A) 는 여러 형태일 수 있다. 그래서, 입자 (A) 는 1 종 또는 본질적으로 오로지 1 종의 형태일 수 있다. 그러나, 입자 (A) 가 상이한 형태를 갖는 것도 가능하다. 예를 들어, 2 종의 상이하게 성형된 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.

[0041] 입자 (A) 의 화학적 성질은 특별히 한정되지 않는다. (A) 는 동일한 화학적 성질 또는 상이한 화학적 성질의 입자의 혼합물일 수 있다. 일반적으로, 동일한 화학적 성질의 입자 (A) 가 바람직하다. 일반적으로, (A) 는 하기일 수 있다:

[0042] - 무기 입자, 예컨대 준금속, 준금속 산화물 또는 탄화물을 포함하는 금속, 금속 산화물 또는 탄화물, 또는

[0043] - 중합체 입자와 같은 유기 입자,

[0044] - 무기 및 유기 입자의 혼합물.

[0045] 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.

[0046] (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 에멀전 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 단위로 비닐방향족 화합물, 아크릴레이트, 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.

[0047] 본 발명에 따르면, CMP 조성물은 하기 화학식의 헤테로폴리산 (B) 또는 이의 염을 함유한다:



[0049] 식 중, X = H 를 제외한 임의의 양이온

[0050] $8 \leq y \leq 18$

[0051] $8 \leq z \leq 14$

[0052] $56 \leq c \leq 105$

[0053] $a+b = 2c-6y-5(3+z)$

[0054] $b \geq 0$ 및 $a > 0$

[0055] (화학식 I).

[0056] (B) 는 1 종의 헤테로폴리산 또는 상이한 종의 헤테로폴리산 또는 이의 염의 혼합물일 수 있다.

[0057] 바람직하게는, 헤테로폴리산 또는 이의 염 (B) 은 하기 화학식의 헤테로폴리산 또는 이의 염이다:



[0059] 식 중, X = H 를 제외한 임의의 양이온

- [0060] $12 \leq y \leq 18$
- [0061] $10 \leq z \leq 14$
- [0062] $85 \leq c \leq 100$
- [0063] $a+b = 2c-6y-5(3+z)$
- [0064] $b \geq 0$ 및 $a > 0$
- [0065] (화학식 II).
- [0066] 더욱 바람직하게는, 헤테로폴리산 또는 이의 염 (B) 은 하기 화학식의 헤테로폴리산 또는 이의 염이다:
- [0067] $H_aX_bP_3Mo_yV_zO_c$
- [0068] 식 중, X = 유기 또는 무기 암모늄 양이온
- [0069] $14 \leq y \leq 18$
- [0070] $10 \leq z \leq 14$
- [0071] $88 \leq c \leq 100$
- [0072] $a+b = 2c-6y-5(3+z)$
- [0073] $b \geq 0$ 및 $a > 0$
- [0074] (화학식 III).
- [0075] 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 0.05 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%, 예를 들어 0.4 내지 2.5 중량% 이다.
- [0076] 일반적으로, (B) 의 화학식 I, II, 또는 III 에서 양이온 X^+ 의 수를 나타내는 계수 b 는 0 이상일 수 있다. 바람직하게는, 계수 b 는 0 초과이다. 더욱 바람직하게는, 계수 b 는 1 내지 15 이다. 가장 바람직하게는, 계수 b 는 2 내지 12 이다. 특히, 계수 b 는 3 내지 9 이다. 예를 들어, 계수 b 는 4 내지 6 이다.
- [0077] (B) 의 화학식 I, II, 또는 III 의 계수 b 가 0 초과인 경우, (B) 는 X 를 양이온으로서 포함한다. (B) 의 화학식 I, II, 또는 III 에서, 양이온 X 는 양성자 (H) 를 제외한 임의의 양이온일 수 있다. 일반적으로, 양이온 X 는 여러 화학적 성질을 가질 수 있다. X 는 동일한 화학적 성질 또는 상이한 화학적 성질의 양이온의 혼합물일 수 있다. 일반적으로, 동일한 화학적 성질의 양이온 X 가 바람직하다. 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 무기 또는 유기 암모늄 양이온이다. 특히, X 는 NH_4^+ 양이온, 또는 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라알킬암모늄 양이온이다. 예를 들어, X 는 NH_4^+ 양이온이다.
- [0078] 헤테로시클릭 양이온은 고리원 원자로서 2 개의 상이한 화학 원소를 갖는 양이온성 시클릭 화합물이다. 호모시클릭 양이온은 고리원 원자로서 1 개의 화학 원소를 갖는 양이온성 시클릭 화합물이다. 유기 암모늄 양이온은 양전하 질소 원자를 함유하는 양이온성 유기 화합물이다. 무기 암모늄 양이온은 양전하 질소 원자를 함유하는 양이온성 무기 화합물이다.
- [0079] 본 발명에 따르면, CMP 조성물은 수성 매질 (C) 를 함유한다. (C) 는 1 종의 수성 매질 또는 상이한 종의 수성 매질의 혼합물일 수 있다.
- [0080] 일반적으로, 수성 매질 (C) 는 물을 함유하는 임의의 매질일 수 있다. 바람직하게는, 수성 매질 (C) 는 물 및 물과 혼합될 수 있는 유기 용매 (예, 알코올, 바람직하게는 C_1 내지 C_3 알코올, 또는 알킬렌 글리콜 유도체) 의 혼합물이다. 더욱 바람직하게는, 수성 매질 (C) 은 물이다. 가장 바람직하게는, 수성 매질 (C) 은 탈이온수이다.

- [0081] (C) 이외 성분의 양이 전체적으로 CMP 조성물의 x 중량% 인 경우, (C)의 양은 CMP 조성물의 (100-x) 중량% 이다.
- [0082] 본 발명에 따른 또는 사용되는 CMP 조성물의 특성, 예컨대 안정성 및 연마 성능 각각은 상응하는 조성물의 pH에 좌우될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 또는 사용되는 CMP 조성물의 pH 값은 각각 0 내지 5, 더욱 바람직하게는 0 내지 3.5, 및 가장 바람직하게는 0.5 내지 2.5 범위이다.
- [0083] 본 발명에 따른 또는 사용되는 CMP 조성물 각각은 필요하다면 다양한 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 예를 들어 분산액을 안정시키거나 연마 성능 또는 상이한 층간의 선택성을 향상시킬 수 있다.
- [0084] 존재하는 경우, 상기 첨가제는 여러가지 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.
- [0085] 하나의 구현예에 따르면, 본 발명의 CMP 조성물은 하기를 포함한다:
- [0086] (A) 알루미늄, 세리아, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 또는 이들의 혼합물,
- [0087] (B) CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량% 양의 화학식 I의 헥테로폴리산, 또는 이의 염 및
- [0088] (C) 물.
- [0089] 추가 구현예에 따르면, 본 발명의 CMP 조성물은 하기를 포함한다:
- [0090] (A) 중합체 입자,
- [0091] (B) CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량% 양의 화학식 I의 헥테로폴리산, 또는 이의 염, 및
- [0092] (C) 물.
- [0093] 추가 구현예에 따르면, 본 발명의 CMP 조성물은 하기를 포함한다:
- [0094] (A) 알루미늄, 세리아, 실리카 또는 이들의 혼합물,
- [0095] (B) CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량% 양의 화학식 II의 헥테로폴리산, 또는 이의 염,
- [0096] (C) 물.
- [0097] 추가 구현예에 따르면, 본 발명의 CMP 조성물은 하기를 포함한다:
- [0098] (A) 실리카,
- [0099] (B) CMP 조성물의 0.1 중량% 내지 5 중량% 양의 화학식 III의 헥테로폴리산, 또는 이의 염,
- [0100] (C) 물.
- [0101] CMP 조성물의 제조 공정은 일반적으로 공지되어 있다. 이러한 공정은 본 발명의 CMP 조성물의 제조에 적용될 수 있다. 이는 수성 매질 (C), 바람직하게는 물에 상술된 성분 (A) 및 (B)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.
- [0102] 본 발명의 CMP 조성물은 바람직하게는 수성 매질 (C)에 입자 (A)를 분산시키고, 헥테로폴리산 또는 이의 염 (B)을 분산 및/또는 용해시킴으로써 제조된다.
- [0103] 연마 공정은 일반적으로 공지되어 있고, 집적 회로를 갖는 웨이퍼의 제조에서 CMP를 위해 통상적으로 사용되는 조건 하에 공정 및 장비를 이용하여 수행될 수 있다. 연마 공정이 수행될 수 있는 장비에 대한 제약은 없다.
- [0104] 당업계에 공지된 바와 같이, CMP 공정을 위한 전형적인 장비는 연마 패드로 덮여 씌어진 회전 플래튼으로 이루어

어져 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).

[0105] 캐리어 아래에, 더 큰 직경의 플레튼이 또한 일반적으로 수평으로 위치되어 있고, 연마되는 웨이퍼의 면과 평행한 면을 나타낸다. 플레튼 위의 연마 패드는 평탄화 공정 동안 웨이퍼 면과 접촉한다.

[0106] 물질 손실을 생산하기 위해서, 웨이퍼는 연마 패드에 프레스된다. 캐리어 및 플레튼 둘다 보통 캐리어 및 플레튼에 수직으로 연장된 각각의 축 둘레로 회전된다. 회전 캐리어 축은 회전 플레튼에 대한 위치에서 고정된채 있을 수 있거나 플레튼에 대해 수평으로 왔다갔다할 수 있다. 캐리어의 회전 방향은 전형적으로, 필수적이지 않더라도, 플레튼의 방향과 동일하다. 캐리어 및 플레튼의 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, 플레튼의 온도는 10 내지 70°C 의 온도에서 설정된다.

[0107] 웨이퍼 상의 로드는 예를 들어 소위 지지 필름으로 칭하는 소프트 패드로 씌어진 강철로 제조된 평평한 플레이트 (하드 플레튼 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 플레튼 도안을 갖는 캐리어의 것보다 더욱 균일하기 때문이다. 웨이퍼 상의 압력 분포를 조절하기 위한 옵션을 갖는 캐리어는 또한 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 이는 보통 서로 독립적으로 로딩될 수 있는 다수의 상이한 챔버를 갖는 것으로 설계된다 (존 캐리어, 예를 들어 US 7 207 871 을 참조).

[0108] 더욱 상세하게는, WO 2004/063301 A1 에서, 특히 16 페이지, 단락 [0036] 내지 18 페이지, 단락 [0040] 를 도면 2 와 함께 참조한다.

[0109] 본 발명의 CMP 공정을 거치고/거치거나 본 발명의 CMP 조성물을 사용하여, 금속층을 포함하는 집적 회로를 갖는 웨이퍼는 우수한 기능을 갖는 것으로 수득될 수 있다.

[0110] 본 발명의 CMP 조성물은 바로 사용할 수 있는 슬러리로써 CMP 공정에 사용될 수 있고, 보관 수명이 길며 오랜 시간이 지나도 안정한 입자 크기 분포를 보여준다. 따라서, 상기 조성물은 취급 및 저장에 용이하다. 상기 조성물은 우수한 연마 성능, 특히 물질 제거율 (MRR) 및 선택성과 관련된 성능을 보여준다. 예를 들어 텅스텐 및 산화규소 층을 포함하는 기판이 연마되는 경우 텅스텐 및 산화규소 사이의 높은 선택성이 수득될 수 있다. 성분의 양이 최소한으로 유지되기 때문에, 본 발명에 따른 또는 사용되는 CMP 조성물은 각각 비용 효율적인 방식으로 사용될 수 있다.

[0111] 실시예 및 비교예

[0112] 분석 방법

[0113] Mo, P 및 V 의 원소 분석은 ICP-OES (유도 결합 플라즈마 광 방출 분광법) 으로 측정하였다.

[0114] 헤테로폴리산 또는 이의 염을 나타내는 모든 화학식은 P₃ 에 대해 정규화하였다.

[0115] V(Ox) 는 바나듐의 산화 상태이고, 하기와 같이 측정된다:

[0116] 100 내지 200 mg 의 샘플을 비활성 기체 분위기 하에 비등열에서 30 ml 의 H₂SO₄ 1:1 및 10 ml 의 H₃PO₄ (conc.) 의 혼합물에 용해시켰다. 산화 상태를 산화환원 적정을 이용하여 결정하였다. 조합된 백금 전극을 통해 퍼텐쇼그래프 (potentiograph) 에서 적정을 수행하였다.

[0117] 상기 용액이 오로지 V⁴⁺ 및 V⁵⁺ 만을 함유하는 경우, 오로지 한개의 포텐셜 점프 (V⁴⁺ 에서 V⁵⁺ 로의 산화) 가 KMnO₄ 를 이용하는 적정을 통해 수득될 것이다. 용액이 V³⁺ 및 V⁴⁺ 를 함유하는 경우, 산화 동안 2 개의 포텐셜 점프가 수득될 것이다.

[0118] V⁵⁺ 로의 산화 후, 전체 V 는 0.1 N (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ 을 사용하여 V⁴⁺ 로 환원되었다.

- [0119] V^{5+} 의 양을 측정하기 위해서, V^{4+} 로의 환원은 용해 후 0.1 N $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 을 사용하여 직접 수행된다.
- [0120] pH 값은 pH 전극 (Schott, 청색 선, pH 0-14 / -5 ... 100°C / 3 mol/L 염화나트륨) 을 이용하여 측정된다.
- [0121] 무기 입자 (A')
- [0122] 무기 입자 (A') 로서 사용되는 실리카 입자는 표 1 에 명시되어 있고, NexSil™ (Nyacol), AEROSIL®(Evonik) 및 LEVASIL®(H.C.Starck) 유형이다. NexSil™ 125K (Nyacol) 은 전형적인 입자 크기가 85 nm 이고, 전형적인 표면적이 35 m^2/g 인 칼륨-안정화된 콜로이드 실리카이다. NexSil™ 85K (Nyacol) 는 전형적인 입자 크기가 50 nm 이고 전형적인 표면적이 55 m^2/g 인 칼륨-안정화된 콜로이드 실리카이다. NexSil™ 5 (Nyacol) 는 전형적인 입자 크기가 6 nm 이고 전형적인 표면적이 450 m^2/g 인 나트륨-안정화된 콜로이드 실리카이다. NexSil™ 125A (Nyacol) 는 전형적인 입자 크기가 85 nm 이고 전형적인 표면적이 35 m^2/g 인 산성 콜로이드 실리카이다. NexSil™ 125NH4 (Nyacol) 는 전형적인 입자 크기가 85 nm 이고 전형적인 표면적이 35 m^2/g 인 암모니아-안정화된 콜로이드 실리카이다. AEROSIL®90 (Evonik) 는 전형적인 표면적이 $90 \pm 15 m^2/g$ 인 친수성 흡드 실리카이다. LEVASIL®100 은 전형적인 평균 입자 크기가 30 nm 이고 전형적인 표면적이 100 m^2/g 인 콜로이드 실리카이다.
- [0123] 헤테로폴리산 또는 이의 염 (B') 의 합성
- [0124] $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 및 $H_7PMo_8V_4O_{40}$ 은 Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd. 의, $H_3PMo_{12}O_{40}$ 은 Fluka 의 및 $H_4SiMo_{12}O_{40}$ 은 Sigma-Aldrich 의 시판 제품이었다. 합성에 사용된 과산화수소는 H_2O_2 의 30 % 수용액이었다. 합성에 사용된 삼산화 몰리브덴은 분말 등급 MoO_3 이었다. 합성에 사용된 인산은 H_3PO_4 의 85 % 수용액이었다.
- [0125] 합성예 1: $H_{17}P_3Mo_{16}V_{10}O_{89}$ 의 합성
- [0126] 4000 ml 의 탈이온수 및 492 ml 의 H_2O_2 -수용액 (30 %) 을 2°C 로 냉각시켰다. 2°C 에서 181.88 g 의 V_2O_5 를 연속적으로 교반하면서 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 MoO_3 을 첨가하였다. 혼합물을 45 분 동안 84°C 까지 가열하였다. 그리고 나서 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다.
- [0127] Mo 5.8 g/100 g, V 1.8 g/100 g, P 0.34 g/100 g
- [0128] $V(Ox) = 4.89$
- [0129] 합성예 2: $H_{17}P_3Mo_{16}V_{12}O_{94}$ 의 합성
- [0130] 4000 ml 의 탈이온수 및 590 ml 의 H_2O_2 -수용액 (30 %) 을 4°C 로 냉각시켰다. 4°C 에서 218.26 g 의 V_2O_5 를 연속 교반하면서 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 MoO_3 을 첨가하였다. 혼합물을 80°C 로 45 분 동안 가열하였다. 그리고 나서, 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다.
- [0131] Mo 5.9 g/100 g, V 2.3 g/100 g, P 0.34 g/100 g
- [0132] $V(Ox) = 4.87$
- [0133] 합성예 3: $H_{17}P_3Mo_{16}V_{14}O_{99}$ 의 합성
- [0134] 1000 ml 의 탈이온수 및 172 ml 의 H_2O_2 -수용액 (30 %) 를 4°C 로 냉각시켰다. 4°C 에서 63.66 g 의 V_2O_5 를 연속 교반하면서 1 분 이내에 첨가하였다. 30 분 후 혼합물을 18°C 까지 가온하고 인산 (17.29 g, 85 %) 을 첨가하였다. 20 분 동안 교반한 후, 반응 혼합물을 40°C 까지 가열하고 115.27 g 의 MoO_3 을 첨가하였다. 혼합물을 80°C 로 45 분 동안 가열하였다. 그리고 나서, 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다.
- [0135] Mo 5.8 g/100 g, V 2.6 g/100 g, P 0.30 g/100 g

- [0136] $V(Ox) = 4.92$
- [0137] 합성예 4: $H_{17}P_3Mo_{16}V_{12}O_{94}$ 의 합성 및 이온 교환에 의한 pH 값의 변화
- [0138] 4000 ml 의 탈이온수 및 661.25 g 의 H_2O_2 -수용액 (30 %) 를 4℃ 로 냉각시켰다. 4℃ 에서 218.26 g 의 V_2O_5 를 연속 교반하면서 1 분 이내에 첨가하였다. 30 분 후 혼합물을 18℃ 까지 가온하고 인산 (69.17 g, 85 %) 을 첨가하였다. 20 분 동안 교반한 후, 반응 혼합물을 40℃ 까지 가열하고 461.06 g 의 MoO_3 을 첨가하였다. 혼합물을 80℃ 로 45 분 동안 가열하였다. 그리고 나서, 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다.
- [0139] pH 0.70
- [0140] $V(Ox) = 4.90$
- [0141] 헤테로폴리산 용액을 0.2 M 농도가 되게 증발시켰다.
- [0142] Mo 16.9 g/100 g, P 1.0 g/100 g, V 6.5 g/100 g
- [0143] 합성예 5: $H_{17}P_3Mo_{14}V_{12}O_{88}$ 의 합성
- [0144] 4000 ml 의 탈이온수 및 661.25 g 의 H_2O_2 -수용액 (30 %) 를 4℃ 로 냉각시켰다. 4℃ 에서 218.26 g 의 V_2O_5 를 연속 교반하면서 1 분 이내에 첨가하였다. 30 분 후 혼합물을 18℃ 까지 가온하고 인산 (69.17 g, 85 %) 을 첨가하였다. 20 분 동안 교반한 후, 반응 혼합물을 40℃ 까지 가열하고 403.43 g 의 MoO_3 을 첨가하였다. 혼합물을 80℃ 로 45 분 동안 가열하였다. 그리고 나서, 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다.
- [0145] pH 0.94
- [0146] 헤테로폴리산 용액을 0.2 M 농도가 되게 증발시켰다.
- [0147] Mo 18.0 g/100 g, P 1.2 g/100 g, V 8.0 g/100 g
- [0148] 합성예 6: $H_{17}P_3Mo_{18}V_{12}O_{100}$ 의 합성
- [0149] 4000 ml 의 탈이온수 및 661.25 g 의 H_2O_2 -수용액 (30 %) 를 4℃ 로 냉각시켰다. 4℃ 에서 218.26 g 의 V_2O_5 를 연속 교반하면서 1 분 이내에 첨가하였다. 30 분 후 혼합물을 18℃ 까지 가온하고 인산 (69.17 g, 85 %) 을 첨가하였다. 20 분 동안 교반한 후, 반응 혼합물을 40℃ 까지 가열하고 518.70 g 의 MoO_3 을 첨가하였다. 혼합물을 80℃ 로 45 분 동안 가열하였다. 그리고 나서, 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다.
- [0150] pH 0.72
- [0151] 헤테로폴리산 용액을 0.2 M 농도가 되게 증발시켰다.
- [0152] Mo 21.8 g/100 g, P 1.2 g/100 g, V 7.5 g/100 g
- [0153] 합성예 7: $(NH_4)_9H_8P_3Mo_{16}V_{12}O_{94}$ 의 합성
- [0154] 1000 ml 의 탈이온수 및 165.31 g 의 H_2O_2 -수용액 (30 %) 를 4℃ 로 냉각시켰다. 4℃ 에서 54.57 g 의 V_2O_5 를 연속 교반하면서 1 분 이내에 첨가하였다. 30 분 후 혼합물을 18℃ 까지 가온하고 인산 (17.29 g, 85 %) 을 첨가하였다. 20 분 동안 교반한 후, 반응 혼합물을 40℃ 까지 가열하고 115.27 g 의 MoO_3 을 첨가하였다. 혼합물을 80℃ 로 45 분 동안 가열하였다. 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다.
- [0155] 여과 후 헤테로폴리산을 70℃ 까지 가열하였다. 35.57 g $(NH_4)_2HPO_4$ 를 200 ml 의 탈이온수에 용해시키고 60 분 이내에 헤테로폴리산 용액에 적가하였다. 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다.
- [0156] pH 2.01
- [0157] Mo 5.0 g/100 g, P 0.3 g/100 g, V 1.9 g/100 g, N 0.6 g/100 g

- [0158] 합성예 8: $(\text{NH}_4)_{12}\text{H}_5\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{12}\text{O}_{94}$ 의 합성
- [0159] 1000 ml 의 탈이온수 및 165.31 g 의 H_2O_2 -수용액 (30 %) 를 4°C 로 냉각시켰다. 4°C 에서 54.57 g 의 V_2O_5 를 연속 교반하면서 1 분 이내에 첨가하였다. 30 분 후 혼합물을 18°C 까지 가온하고 인산 (17.29 g, 85 %) 을 첨가하였다. 20 분 동안 교반한 후, 반응 혼합물을 40°C 까지 가열하고 115.27 g 의 MoO_3 을 첨가하였다. 혼합물을 80°C 로 45 분 동안 가열하였다. 그리고 나서, 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다.
- [0160] 여과 후 헤테로폴리산을 70°C 까지 가열하였다. 47.43 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 250 ml 의 탈이온수에 용해시키고 60 분 이내에 헤테로폴리산 용액에 적가하였다. 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다.
- [0161] pH 2.65
- [0162] Mo 5.1 g/100 g, P 0.29 g/100 g, V 2.0 g/100 g, N 0.8 g/100 g
- [0163] 합성예 9: $(\text{NH}_4)_{4.6}\text{H}_{12.4}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{12}\text{O}_{94}$ 의 합성
- [0164] 1000 ml 의 탈이온수 및 165.31 g 의 H_2O_2 -수용액 (30 %) 를 4°C 로 냉각시켰다. 4°C 에서 54.57 g 의 V_2O_5 를 연속 교반하면서 1 분 이내에 첨가하였다. 30 분 후, 혼합물을 18°C 까지 가온하고 인산 (17.29 g, 85 %) 을 첨가하였다. 20 분 동안 교반한 후, 반응 혼합물을 40°C 까지 가열하고 115.27 g 의 MoO_3 을 첨가하였다. 혼합물을 80°C 로 45 분 동안 가열하였다. 그리고 나서, 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다.
- [0165] 여과 후 1.16 l 의 헤테로폴리산을 70°C 까지 가열하였다. 15.32 g 의 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 116 ml 의 탈이온수에 용해시키고 72 분 이내에 헤테로폴리산 용액에 적가하였다. 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다.
- [0166] pH 1.40
- [0167] Mo 5.4 g/100 g, V 2.1 g/100 g, P 0.58 g/100 g, N < 0.5 g/100 g
- [0168] 실시예 1-18 (본 발명의 조성물) 및 비교예 C1-C6 (비교 조성물)
- [0169] 탈이온수 중에 무기 입자 (A'), 헤테로폴리산 또는 이의 염 (B'), 및 임의로 첨가제를 함유하는 분산액을 제조하여, 표 1 에 명시한 바와 같이 실시예 1-18 의 CMP 조성물을 제공하였다. 합성예 1-9 를 헤테로폴리산 (B') 으로서 사용하였다. 참조로서, 헤테로폴리산 (B') 또는 무기 입자 (A') 를 포함하지 않는 탈이온수 중의 분산액을 사용하였다 (비교예 C1 및 C6). 추가 비교예 C2-C5 는 A' 를 갖는 헤테로폴리산의 다른 종류를 사용하였다. 모든 실시예에서, CMP 조성물의 전체 중량의 백분율로 상응하는 성분의 중량인 중량 백분율 (wt%) 을 표 1 에 제공하였다. 상기 모든 실시예에 있어서, pH 가 2 초과인 경우 HNO_3 을 사용하여 pH 를 1.6 내지 2 로 조절하였다.
- [0170] CMP 실험의 일반적 절차
- [0171] 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).
- [0172] 벤치탑에 관한 평가를 위해서, 하기 계수를 선택하였다:
- [0173] 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).
- [0174] 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.
- [0175] CMP 조성물을 국소적 공급 스테이션에서 교반하였다.
- [0176] CMP 조성물에 의해 연마된 2 인치 디스크에 대한 물질 제거율 (MRR) 을 Sartorius LA310 S 눈금을 사용하여 CMP 전후 코팅된 웨이퍼의 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.

[0177] 실시예 1-18 및 비교예 C1-C6 의 CMP 조성물의 연마 성능에 대한 데이터를 하기 표 1 에 나타냈다:

표 1

[0178] 실시예 1-18 및 비교예 C1-C6 의 조성물 (수성 매질은 물임), 상기 조성물을 사용한 CMP 공정에서의 물질 제거율 (MRR), 선택성 및 pH 값; 별표 (*) 가 있는 MRR 값 = 사용된 패드를 이용한 연마 후 금속 제거율

조성물	무기 입자 (A')	헤테로폴리산 또는 이의 염 (B')	MRR (텡스텐) [$\text{\AA}/\text{분}$]	pH
실시예 1	콜로이드 실리카 AEROSIL®90 1 wt%	$\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{89}$ (합성예 1) 1 wt%	865*	1.7
실시예 2	콜로이드 실리카 AEROSIL®90 1 wt%	$\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{12}\text{O}_{94}$ (합성예 2) 1 wt%	873*	1.7
실시예 3	콜로이드 실리카 AEROSIL®90 1 wt%	$\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{14}\text{O}_{99}$ (합성예 3) 1 wt%	908*	1.7
실시예 4	콜로이드 실리카 AEROSIL®90 1 wt%	$\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{12}\text{O}_{94}$ (합성예 2) 0.5 wt%	573	2.0
실시예 5	콜로이드 실리카 AEROSIL®90 1 wt%	$\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{12}\text{O}_{94}$ (합성예 4) 5 wt%	1605	0.9
실시예 6	콜로이드 실리카 AEROSIL®90 1 wt%	$\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{14}\text{V}_{12}\text{O}_{88}$ (합성예 5) 1 wt%	1217	2.0
실시예 7	콜로이드 실리카 AEROSIL®90 1 wt%	$\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_{12}\text{O}_{100}$ (합성예 6) 1 wt%	1218	2.0
실시예 8	콜로이드 실리카 AEROSIL®90 1 wt%	$\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{12}\text{O}_{94}$ (합성예 2) 1 wt%	1155	2.0
실시예 9	콜로이드 실리카 AEROSIL®90 1 wt%	$(\text{NH}_4)_{4.6}\text{H}_{12.4}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{12}\text{O}_{94}$ (합성예 9) 1 wt%	1090	2.0
실시예 10	콜로이드 실리카 AEROSIL®90 1 wt%	$(\text{NH}_4)_9\text{H}_3\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{12}\text{O}_{94}$ (합성예 7) 1 wt%	1082	2.0
실시예 11	콜로이드 실리카 AEROSIL®90 1 wt%	$(\text{NH}_4)_{12}\text{H}_5\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{12}\text{O}_{94}$ (합성예 8) 1 wt%	1332	2.0
실시예 12	콜로이드 실리카 AEROSIL®90 1 wt%	$(\text{NH}_4)_{4.6}\text{H}_{12.4}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{12}\text{O}_{94}$ (합성예 9) 1 wt%	803*	2.0
실시예 13	콜로이드 실리카 NexSil™ 85K 1 wt%	$(\text{NH}_4)_{4.6}\text{H}_{12.4}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{12}\text{O}_{94}$ (합성예 9) 1 wt%	915*	2.0

실시예 14	콜로이드 실리카 NexSil™ 125K 1 wt%	$(\text{NH}_4)_{4.6}\text{H}_{12.4}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{12}\text{O}_{94}$ (합성예 9) 1 wt%	970*	2.0
실시예 15	콜로이드 실리카 NexSil™ 5 1 wt%	$(\text{NH}_4)_{4.6}\text{H}_{12.4}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{12}\text{O}_{94}$ (합성예 9) 1 wt%	714*	2.0
실시예 16	콜로이드 실리카 NexSil™ 125A 1 wt%	$(\text{NH}_4)_{4.6}\text{H}_{12.4}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{12}\text{O}_{94}$ (합성예 9) 1 wt%	1085*	2.0
실시예 17	콜로이드 실리카 NexSil™ 125NH4 1 wt%	$(\text{NH}_4)_{4.6}\text{H}_{12.4}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{12}\text{O}_{94}$ (합성예 9) 1 wt%	1067*	2.0
실시예 18	콜로이드 실리카 LEVASIL®100 1 wt%	$(\text{NH}_4)_{4.6}\text{H}_{12.4}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{12}\text{O}_{94}$ (합성예 9) 1 wt%	1041*	2.0
비교예 C1	콜로이드 실리카 AEROSIL®90 5 wt%	없음	18	6.0
비교예 C2	콜로이드 실리카 AEROSIL®90 4 wt%	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 1 wt%	176	2.0
비교예 C3	콜로이드 실리카 AEROSIL®90 4 wt%	$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ 1 wt%	106	2.0
비교예 C14	콜로이드 실리카 AEROSIL®90 1 wt%	$\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 1 wt%	497	1.7
비교예 C5	콜로이드 실리카 AEROSIL®90 1 wt%	$\text{H}_7\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}$ 1 wt%	681	1.7
비교예 C6	없음	$\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{89}$ 1 wt%	176	

[0179] 상기 본 발명의 CMP 조성물의 실시예는 연마 성능을 향상시킨다.

[0180] PVM-1-11 (Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd.) 의 분석 데이터

[0181] PVM-1-11 (Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd.) 는 예를 들어 JP-A-2005-223257 에서 사용되었던, 구리 기관의 CMP 에 적절한 수성 분산액 중의 헤테로폴리산이다. ICP-OES (유도 결합 플라즈마 광 방출 분광법) 에 의해 수행된 Mo, P 및 V 의 실험 분석에 따르면, PVM-1-11 에 대해 결정된 값은 하기와 같고;

[0182] 몰리브덴 (Mo) 49 g / 100 g 물질

[0183] 인 (P) 1.6 g / 100 g 물질

[0184] 바나듐 (V) 2.3 g / 100 g 물질,

[0185] 따라서 PVM-1-11 은 화학식 $\text{H}_4\text{P}_1\text{Mo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}$ 을 가졌고, P_3 에 대해 정규화된다면, PVM-1-11 은 화학식 $\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{33}\text{V}_3\text{O}_{120}$ 을 갖는 것이다.