

명세서

발명의 명칭: 화학-기계적 연마 입자 및 이를 포함하는 연마 슬러리 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 화학-기계적 연마 입자 및 이를 포함하는 연마 슬러리 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 집적 회로 및 다른 전자 디바이스의 제조에 있어서, 전도성, 반도체성 및 유전성 재료의 복수의 층이 기판 표면에 증착되거나 기판 표면으로부터 제거된다. 재료 층이 기판 상에 순차적으로 증착되고 기판으로부터 제거됨에 따라, 기판의 최상면은 비평면이 되어 평탄화를 필요로 할 수 있다. 표면을 평탄화하거나 표면을 "연마한다"는 것은 기판의 표면에서 재료를 제거하여 일반적으로 고르고 평탄한 표면을 형성하는 공정이다. 평탄화(planarization)는 거친 표면, 응집된 재료, 결정 격자의 손상, 스크래치 및 오염된 층 또는 재료와 같은 원하지 않는 표면 토포그래피(topography) 및 표면 결함을 제거하는데 유용하다. 평탄화는 또한 특징부를 충전하고 그 후의 금속화 및 처리 레벨을 위한 평활한 표면을 제공하기 위해 사용된 과도하게 증착된 재료를 제거함으로써 기판상에 특징부를 형성하는데 유용하다.

- [3] 기판의 표면을 평탄화 또는 연마하기 위한 조성물 및 방법은 당해 기술분야에서 잘 알려져 있다. 화학 기계적 평탄화 또는 화학 기계적 연마(CMP)는 기판을 평탄화하기 위해 사용되는 일반적인 기술이다. CMP는 기판으로부터 재료를 선택적으로 제거하기 위해 CMP 조성물 또는 보다 간단하게는 연마 조성물(연마 슬러리로도 지칭됨)로 알려져 있는 화학 조성물을 이용한다. 연마 조성물은 전형적으로 기판의 표면을 연마 조성물로 포화된 연마 패드(예를 들어, 연마포 또는 연마 디스크)와 접촉시킴으로써 기판에 도포된다. 기판의 연마는 전형적으로 연마 조성물의 화학적 활성 및/또는 연마 조성물 중에 현탁되거나 연마 패드에 혼입된 연마 입자의 기계적 활성에 의해 더욱 보조된다.

[4]

- [5] 연마 조성물은 그의 연마 속도(즉, 제거 속도) 및 그의 평탄화 효율에 따라 특징화될 수 있다. 연마 속도는 기판의 표면으로부터 재료를 제거하는 속도를 말하며, 통상 단위 시간당 길이(두께)(예를 들어, 분당옹스트롬(Å)) 단위로 표현된다. 평탄화 효율은 기판으로부터 제거된 재료의 양에 대한 단차 감소와 관련한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 마일드한 조건에서 연마 입자의 표면을 개질하여 강한 전하를

- 발현시킬 수 있는 연마 슬러리 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [7] 또한, 높은 연마 속도, 결점이나 스크래치가 작은 양질의 연마 품질을 제공하는 화학-기계적 연마 입자 및 이를 포함하는 연마 슬러리 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [8] 또한, 연마 입자의 종류 및 물성에 영향을 덜 받고, 표면 개질에 상응하여 우수한 연마 특성을 갖는 화학-기계적 연마 입자 및 이를 포함하는 연마 슬러리 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [9] 또한, 표면의 -OH Site 증가, 표면 양전하 증가로 연마 막질과의 화학적, 물리적 결합력이 증가하여 낮은 함량에서도 높은 연마 속도를 갖는 화학-기계적 연마 입자 및 이를 포함하는 연마 슬러리 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [10] 그러나 본 발명의 목적들은 상기에 언급된 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 상기의 과제를 해결하기 위한 수단으로서,
- [12] 본 발명의 일실시예는 연마 입자, 상기 연마 입자 표면 상의 알루미늄 클러스터를 포함하는 화학-기계적 연마 입자로서, 역적정(back titration) 방법으로 얻어진 pKa 피크(peak)의 개수가 1개 이상이고, 상기 피크 중 적어도 하나의 피크의 pKa 값은 4.3 ~ 4.9 범위일 수 있다.
- [13] 상기 피크의 개수는 3개일 수 있으며, 상기 3개의 피크 중 pKa 값이 가장 큰 피크가 피크 면적이 가장 클 수 있다.
- [14] 상기 화학-기계적 연마 입자는 제타 포텐셜이 40mV 이상일 수 있으며, 상기 연마 입자는 실리카 입자를 포함할 수 있고, 상기 알루미늄 클러스터는 $[Al(OH)]^{2+}$, $[Al(OH)_2]^+$, $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, 및 $[Al_2O_8Al_{28}(OH)_{56}(H_2O)_{26}]^{18+}$ 중에서 하나 이상 포함될 수 있다.
- [15] 본 발명의 일실시예는 상기 화학-기계적 연마 입자, pH 조절제 및 물을 포함하는 연마 조성물을 제공한다. 상기 화학-기계적 연마 입자는 0.2 내지 10 중량% 범위내 포함될 수 있으며, 산화제, 철 함유 촉매 등이 더 포함될 수 있다.

발명의 효과

- [16] 본 발명의 일실시예에 따른 연마 입자 및 연마 조성물은 마일드한 조건에서 연마 입자의 표면을 개질하여 강한 전하를 발현시킬 수 있으며, 높은 연마 속도, 결점이나 스크래치가 작은 양질의 연마 품질, 높은 연마 선택성을 갖는다.
- [17] 또한, 연마 입자의 종류 및 물성에 영향을 덜 받으며 표면 개질에 상응하여 우수한 연마 특성을 갖는다.
- [18] 또한, 표면의 -OH Site 증가, 표면 양전하 증가로 연마 막질과의 화학적, 물리적 결합력이 증가하여 연마 입자의 낮은 함량에서도 높은 연마 속도를 갖는다.
- [19] 상기의 효과 및 추가적 효과에 대하여 아래에서 자세히 서술한다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 본 발명의 실시예 20의 역적정 곡선에 관한 도,
- [21] 도 2는 본 발명의 실시예 21의 역적정 곡선에 관한 도,
- [22] 도 3은 비교예 10의 역적정 곡선에 관한 도,
- [23] 도 4는 본 발명의 실시예 20의 TEM 사진,
- [24] 도 5는 비교예 10의 TEM 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [25] 이하에 본 발명을 상세하게 설명하기에 앞서, 본 명세서에 사용된 용어는 특정의 실시예를 기술하기 위한 것일 뿐 첨부하는 특허청구의 범위에 의해서만 한정되는 본 발명의 범위를 한정하려는 것은 아님을 이해하여야 한다. 본 명세서에 사용되는 모든 기술용어 및 과학용어는 다른 언급이 없는 한은 기술적으로 통상의 기술을 가진 자에게 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다.
- [26] 본 명세서 및 청구범위의 전반에 걸쳐, 다른 언급이 없는 한 포함(comprise, comprises, comprising)이라는 용어는 언급된 물건, 단계 또는 일군의 물건, 및 단계를 포함하는 것을 의미하고, 임의의 어떤 다른 물건, 단계 또는 일군의 물건 또는 일군의 단계를 배제하는 의미로 사용된 것은 아니다.
- [27] 한편, 본 발명의 여러 가지 실시예들은 명확한 반대의 지적이 없는 한 그 외의 어떤 다른 실시예들과 결합될 수 있다. 이하, 본 발명의 실시예 및 이에 따른 효과를 설명하기로 한다.
- [28]
- [29] 본 발명의 일실시예에 따른 화학-기계적 연마 입자는 연마 입자, 상기 연마 입자 표면 상의 알루미늄 클러스터를 포함한다. 예를 들어, 상기 알루미늄 클러스터는 연마 입자 표면의 일부 또는 전부에 코팅될 수 있다. 코팅의 형태는 제한되지 않으며, 연마 입자와 알루미늄 클러스터와의 공유 결합(연마 입자의 히드록시기와 알루미늄 클러스터의 히드록시기의 축합 결합 등), 이온 결합, 물리적 결합 등으로 이루어질 수 있다.
- [30] 알루미늄 클러스터를 연마입자에 코팅하는 방법의 일례로서, 알루미늄 화합물 및 연마 입자를 물에 넣어 수분산액을 제조하는 단계 및 상기 수분산액을 교반하여 알루미늄 클러스터가 코팅된 연마 입자로 개질 반응시키는 단계를 포함한다. 물은 탈이온수일 수 있다. 알루미늄 화합물을 탈이온수에 첨가하여 용액을 제조하고 상기 용액에 연마 입자를 첨가하여 연마 입자가 분산된 수분산액을 제조할 수 있다. 여기서 수분산액이란 연마 입자가 물에 균일하게 분산된 형태 뿐만 아니라 불균일하게 분산된 형태도 포함한다.
- [31] 여기서, 상기 개질 반응의 pH는 3.0 ~ 5.7 범위내로 조절하는 것이 중요하며, 특히 개질 반응의 pH는 4.0 ~ 5.5 범위내인 것이 좋다(후술하는 실시예 참고). 추측하건대 개질 반응의 pH의 값에 따라, 얻어지는 알루미늄 클러스터의 종류가

달라지고, 연마입자의 표면과 알루미늄 클러스터와의 유기적이고 미시적인 결합 구조가 달라져 연마 속도에 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

- [32]
- [33] 이렇게 얻어진 본 발명의 일실시예에 따른 화학-기계적 연마 입자는 역적정(back titration) 방법으로 얻어진 pKa 피크(peak)의 개수가 1개 이상인 것이 특징이다(도 1 및 도 2 참고).
- [34] 상기 역적정 방법은 구체적으로 다음과 같이 수행될 수 있다. 먼저, 화학-기계적 연마 입자 표면을 산 분위기로 조성하기 위해 1차 산처리를 진행한다. 1차 산처리 진행 후 일정시간 교반하여 안정화시킨다. 그 후 염기를 적가하여 역적정을 수행하여 pH 변화 그래프를 얻고, pH 변화 그래프를 미분하여 미분 그래프를 얻으며, 얻어진 그래프를 해석하여 미분 그래프 상의 피크 개수, 각 피크의 pH, 표면전하밀도(surface charge density), 표면 -OH기 밀도 등을 구한다.
- [35] 보다 구체적인 예시로는 후술하는 실시예에 기재된 역적정 방법을 들 수 있다.
- [36]
- [37] 후술하는 실시예, 도 1 및 도 2에서 보듯이, 1 개 이상의 pKa 피크를 갖는 본 발명의 실시예들이 비교예들에 대비하여 연마 속도 등이 현저히 우수한 것을 확인할 수 있다.
- [38] 본 발명의 일실시예에 따른 화학-기계적 연마 입자는 상기 1개 이상의 피크 중 적어도 하나의 피크의 pKa 값은 4.3 ~ 4.9 범위내인 특징을 갖는다. 이 경우 알루미늄 클러스터가 Al_3 형태를 포함하게 되어, 낮은 연마 입자 함량에서도 높은 연마속도를 발현할 수 있고, 낮은 연마 입자 농도로 인해 연마대상의 표면품질 향상에도 도움이 될 수 있다.
- [39] 본 발명의 일실시예에 따른 화학-기계적 연마 입자는 상기 피크의 개수가 3개일 수 있으며, 상기 3개의 피크 중 하나의 피크의 pKa 값은 3.0 ~ 3.5 범위이고, 나머지 두 개의 피크의 pKa 값은 4.3 ~ 4.9 범위내인 특징을 갖는다(표 15 참고).
- [40] 또한, 피크 중 pKa 값이 가장 큰 피크가 피크 면적이 가장 큰 것이 특징이다(도 1 및 도 2 참고). 상기 피크 면적이 가장 큰 pKa 피크는 4.3 ~ 4.9 범위내에 있을 수 있으며, 이 경우 개질된 연마 입자 표면의 알루미늄 클러스터 중 Al_3 또는 알루미늄 히드록사이드 형태가 증가할 수 있고 이에 따라 연마 속도가 향상될 수 있다.
- [41] 본 발명의 일실시예에 따른 화학-기계적 연마 입자의 pH 그래프에서는 상기 피크가 3개인 경우, 3개의 피크 중 첫 번째 피크는 pH가 3 내지 4.5 범위내에서 발생하고, 두 번째 피크는 pH가 4.5 내지 6 범위내에서 발생하며, 세 번째 피크는 pH가 6 내지 8 범위내에서 발생한다(도 1 및 도 2 참고).
- [42] 상기 테스트 방법에서 도출된 pH 변화 그래프, pKa 값 및 그 미분 그래프 특성은 본 발명의 알루미늄 클러스터로 표면 개질된 연마 입자의 특징적 구조를 대변하며, 비교예들의 입자 표면 구조와 매우 다름을 보여준다.

- [43]
- [44] 한편, 본 발명의 일실시예에 따른 화학-기계적 연마 입자는 알루미늄 클러스터의 도입으로 제타 포텐셜이 크게 향상되며, 연마 성능 향상의 또 하나의 요인이 된다. 본 발명의 일실시예에 따른 화학-기계적 연마 입자의 제타 포텐셜은 20mV 이상일 수 있다. 후술하는 실시예를 참고하면, 특히 40mV 이상일 때 연마 속도가 현저히 향상되었다.
- [45]
- [46] 상기 알루미늄 클러스터는 제한되지 않으나 알루미늄을 포함하는 양이온 복합체를 포함한다. 전술한 pH 변화 그래프 거동과 pKa 값을 고려하면 알루미늄 클러스터의 종류가 두 종류 이상 포함될 수 있는 것으로 보인다. 알루미늄 클러스터는 특히 $[Al(OH)]^{2+}$, $[Al(OH)_2]^+$, $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, 및 $[Al_2O_8Al_{28}(OH)_{56}(H_2O)_{26}]^{18+}$ 중에서 하나 이상의 양이온 복합체 구조가 포함될 수 있으며, 두 종류 이상의 알루미늄 클러스터 양이온 복합체를 포함할 경우, 연마 성능이 현저히 향상될 수 있다. 양이온 복합체의 카운터 음이온은 제한되지 않으며 일례로, Cl, SO_4^{2-} , NO_3^- , P 등일 수 있다.
- [47]
- [48] 상기 연마 입자의 종류는 제한되지 않으며, 일례로 알루미늄, 세리아, 타이타니아, 지르코니아, 실리카 등을 들 수 있으며, 표면이 열역학적으로 안정하여 강한 흡착 혹은 공유결합에 의한 표면 개질이 용이한 실리카를 포함하는 것이 좋으며, 실리카의 종류로는 콜로이드 실리카, 흡수 실리카 등을 들 수 있다.
- [49]
- [50] 알루미늄 클러스터의 코팅을 위하여 사용되는 알루미늄 화합물은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 것이라면 제한되지 않으며, 일례로서 염화알루미늄 (Aluminium Chloride), 황산알루미늄 (Aluminium Sulfate), 황산알루미늄암모늄 (Ammonium Aluminium Sulfate), 황산알루미늄칼륨 (Aluminium Potassium Sulfate), 질산알루미늄 (Aluminium Nitrate), 트리메틸알루미늄 (Trimethylaluminium), 인화알루미늄 (Aluminium phosphide) 등을 들 수 있으며, 적어도 하나 이상 선택하여 사용될 수 있다.
- [51] 알루미늄 화합물의 사용 함량은 제한되지 않으나 0.05 ~ 3 중량% 범위내가 좋고 구체적으로는 1 ~ 3 중량% 범위내가 더욱 좋다. 상기 범위 미만에서는 연마 속도의 향상이 미미하며, 상기 범위를 넘는 경우 연마 조성물의 점도가 증가하고, 응집이 발생할 수 있다.
- [52]
- [53] 개질 반응의 pH를 조절하기 위한 pH 조절제는 제한되지 않으며, 하나 이상 선택하여 사용할 수 있다. 일례로서, 질산, 염산, 황산, 아세트산, 포름산, 시트르산 등의 산성 조절제와, 수산화 칼륨, 수산화 나트륨, 수산화 테트라메틸암모늄, 수산화 테트라부틸암모늄 등의 염기성 조절제를 들 수 있다.

상기 pH 조절제는 개질 반응시의 pH 제어를 위해 사용될 수 있으며, 최종 연마 조성물의 pH를 연마 공정에 맞게 조정하기 위해서도 사용될 수 있다.

[54]

[55] 본 발명의 또 다른 일실시예는 전술한 바와 같이 알루미늄 클러스터로 표면 개질된 화학-기계적 연마 입자, pH 조절제 및 물을 포함하는 연마 조성물을 제공한다. 상기 화학-기계적 연마 입자는 0.1 ~ 10 중량% 범위내 포함될 수 있다. 상기 범위 미만에서는 연마 성능이 떨어지며, 상기 범위를 초과하는 경우 연마 막질의 결정 및 스크래치가 증가하여 연마 품질이 떨어질 수 있다.

[56] 상기 pH 조절제는 전술한 pH 조절제일 수 있으며, 연마 조성물의 최종 pH는 제한되지 않으며, 전술한 개질 반응의 pH 범위인 3.0 ~ 5.7 범위내일 수 있으며, 구체적으로 pH는 4.0 ~ 5.5 범위내일 수 있다.

[57] 본 발명의 일실시예에 따른 연마 조성물에는 성능 향상을 위한 다양한 첨가제가 더 포함될 수 있다.

[58] 구체적으로, 미생물 오염 방지를 위해 바이오사이드(biocide)를 포함할 수 있다. 일례로서, 이소티아졸리논(Isothiazolinone) 또는 그 유도체, 메틸이소티아졸리논(Methyl isothiazolinone: MIT, MI), 클로로메틸이소티아졸리논(Chloromethyl isothiazolinone: CMIT, CMI, MCI), 벤즈이소티아졸리논(Benzisothiazolinone: BIT), 옥틸이소티아졸리논(Octylisothiazolinone: OIT, OI), 디클로로옥틸이소티아졸리논(Dichlorooctylisothiazolinone: DCOIT, DCOI), 부틸벤즈이소티아졸리논(Butylbenzisothiazolinone: BBIT), 폴리헥사메틸렌 구아니딘(PHMG) 등을 들 수 있다. 바이오사이드의 함량은 제한되지 않으며, 0.0001~0.05 중량%, 구체적으로 0.005~0.03 중량% 첨가될 수 있다.

[59] 이외에도, 산화제, 촉매, 분산안정제, 연마 프로파일 개선제, 표면 품질 향상제 등이 포함될 수 있다.

[60] 산화제로는 무기 또는 유기 과-화합물이 사용될 수 있다. 과-화합물은 1개 이상의 퍼옥시기 (-O-O-)를 포함하는 화합물 또는 가장 높은 산화 상태의 원소를 포함하는 화합물이다. 1개 이상의 퍼옥시기를 포함하는 화합물의 예로는, 제한되는 것은 아니지만, 과산화수소 및 그의 부가물, 예를 들어 우레아 과산화수소 및 과탄산염, 유기 퍼옥시드, 벤질 퍼옥시드, 과아세트산, 및 디-t-부틸 퍼옥시드, 모노퍼설파이트(SO_5^-), 디퍼설파이트($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), 및 과산화 나트륨이 있다. 구체적으로 산화제는 과산화수소일 수 있다. 산화제의 사용 함량은 10 ~ 100000ppm, 구체적으로 100 ~ 5000 ppm을 사용할 수 있다. 연마대상이 텅스텐, 알루미늄, 구리 등의 금속막을 포함할 경우 특히 산화제가 사용될 수 있다. 상기 산화제의 함량이 10ppm 미만으로 너무 적으면 연마속도가 저하되는 문제가 있고, 100000ppm을 초과하면 스크래치가 과도하게 발생될 수 있다.

[61] 촉매는 텅스텐과 같은 금속막의 연마 속도를 향상시킬 수 있으며, 구체적으로

철 함유 촉매를 들 수 있고, 더욱 구체적으로 질산철, 염화철 등의 철염 및 나노 페로실리콘(FeSi)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다. 상기 촉매의 함량은 슬러리 조성물의 총 중량을 기준으로 0.00001 내지 1 중량%, 구체적으로는 0.0001 내지 0.5 중량%일 수 있다. 상기 촉매의 함량이 0.00001 중량% 미만으로 너무 적으면 금속막의 연마속도가 저하되는 문제가 있고, 1 중량%를 초과하면 화학적 반응성이 과도하여 연마속도가 불균일한 문제가 있다.

- [62] 분산안정제로서, 아세트산나트륨(Sodium Acetate)과 아세트산(Acetic Acid)의 조합, 황산나트륨(Sodium Sulfate)과 황산(Sulfuric Acid)의 조합, 시트릭산(Citric Acid), 글리신(Glycine), 이미다졸(Imidazole), 인산칼륨(Potassium Phosphate) 등을 들 수 있으며, 특히, 아세트산나트륨(Sodium Acetate)과 아세트산(Acetic Acid)의 조합 또는 황산나트륨(Sodium Sulfate)과 황산(Sulfuric Acid)의 조합이 짝산, 짝염기의 존재로 인해 pH 안정성이 우수하여 분산성 유지에 유리하다. 분산안정제의 사용 함량은 500 ppm ~ 8000 ppm, 구체적으로 600 ppm ~ 5000 ppm 사용될 수 있다.
- [63] 연마 프로파일 개선제는, 연마 대상 막질의 연마 후의 평탄도를 향상 시키기 위해 포함될 수 있으며, 일례로 Picolinic Acid, Picoline, Dipicolinic Acid, Pyridine, Pipecolic acid, Quinolinic Acid 등을 들 수 있고, 사용 함량은 100~1000 ppm 범위로 사용될 수 있다.
- [64] 표면 품질 향상제는 연마 후의 웨이퍼에 존재하는 결점(defect), 스크래치(scratch)를 줄이기 위한 첨가제로서, 알킬트리메틸 암모늄 클로라이드(Alkyltrimethyl Ammonium Chloride), 디알킬디메틸 암모늄 클로라이드(Dialkyldimethyl Ammonium Chloride), 헥사데실트리메틸 암모늄 클로라이드(Hexadecyltrimethyl Ammonium Chloride), 알킬 디암모늄 펜타메틸 암모늄 클로라이드(Alkyl Diammonium Pentamethyl Ammonium Chloride), 폴리에틸렌 글리콜(Polyethylene Glycol), 트리에틸렌 글리콜(Triethylene Glycol), 디에틸렌 글리콜(Diethylene Glycol), 폴리(에틸렌글리콜)소르비톨 헥사놀레이트(Poly(ethylene glycol)Sorbitol Hexaoleate), 폴리에틸렌 소르비탄 트리올레이트(Polyoxyethylene Sorbitan Trioleate), 히드록시에틸 셀룰로오스(Hydroxyethyl Cellulose) 등을 들 수 있으며, 사용 함량은 100~1000 ppm 범위로 사용될 수 있다.
- [65]
- [66] 본 발명의 일실시예에 따른 연마 조성물의 연마 대상은 제한되지 않으며, 에폭시(Epoxy), 아크릴(Acrylate), 폴리이미드(Polyimide), 폴리벤조자졸(Polybenzoxazole) 등의 유기 절연막, 스핀 온 카본(Spin on Carbon), 무정형 탄소막(Amorphous Carbon Layer) 등의 탄소 포함 막질, 구리, 알루미늄, 텅스텐 등의 금속 배선 및 이들이 동시에 존재하는 복합막을 예로 들 수 있다. 상기 복합막의 경우 동시에 연마를 수행할 수도 있다. 특히, 표면 전하가 0 또는

음전하를 갖는 금속막, 유무기하이브리드막, 또는 고분자막을 연마 대상으로 할 경우, 연마 효과가 우수하다.

[67]

[68] 이하 실시예를 통해 구체적으로 설명한다.

[69] 먼저, 실험조건은 다음과 같다.

[70] 1) 실험 Wafer: 고분자막(Polyimide) 12인치 Blanket

[71] 2) 연마 장비(Polisher): AP-300 (CTS사)

[72] 3) 연마 조건

[73]

Platen	Head	IC·압력	RR·압력	EC·압력	UC·압력	슬러리·유량
rpm	Rpm	psi	psi	psi	psi	ml/min
93	87	3	6	3	3	300

[74] 4) 연마 패드(Pad): IC-1010 (Rohm & Haas사)

[75] 5) 두께(연마속도) 측정 장비

[76] - 금속막: CMT-2000 (4-point probe, (주)창민Tech.)

[77] - 탄소막, 유기막: ST-500 (K-MAC)

[78] ST-500 (K-MAC)

[79] - 연마속도 = CMP 전 두께 - CMP 후 두께

[80] 6) Particle size (입도) 분석 장비

[81] - ELS-Z (Otsuka Electronics)

[82] 7) pH 분석 장비

[83] - Metrohm 704 (Metrohm)

[84] 8) 등전점 측정 방법

[85] 등전점 확인을 위한 각 샘플을 1중량%의 수분산액으로 준비한다. 준비된 수분산액을 5중량%의 질산(HNO_3) 및 5중량%의 수산화칼륨(KOH)을 사용하여 각각 pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10으로 조절한 후, Zeta potential을 분석한다.

[86] 등전점(IEP)은 각각의 pH에서 분석된 Zeta potential을 ELS-Z program의 pH analysis에 입력하면 자동 계산되어 구하여 진다.

[87] 9) 역적정 방법

[88] 화학-기계적 연마 입자를 100ml 용액 기준 총 100m²의 표면적을 갖도록 수분산액으로 준비한다. 준비된 수분산액의 pH 변화량이 0.01mV/min 이하가 될 때까지 교반 및 안정화 시킨다. 안정화된 수분산액에 0.1몰 농도의 질산(HNO_3)을 5ml/min의 속도로 pH 3이 될 때까지 적가하며 1차 산처리를 진행한다. 이 때, pH 변화량은 0.5mV/min 이하로 한다. 1차 산처리가 완료된 후, 상기 안정화된 수분산액의 pH 변화량이 0.01mV/min 이하가 될 때까지 다시 교반 및 안정화 시킨다. 산처리 및 안정화가 완료된 수분산액에 0.1몰 농도의 수산화나트륨(NaOH)을 5ml/min의 속도로 pH 10이 될 때까지 적가하며 2차

염기적정을 완료한다. 이 때, pH 변화량은 0.5mV/min 이하로 한다. 상기 진행된 모든 과정의 교반 속도는 200~300rpm 범위로 한다. 상기 과정을 통해 얻어진 염기적정 그래프는 X축을 적가한 수산화나트륨 용액의 부피, Y축을 측정된 pH값으로 하고, 상기 얻은 pH 변화 그래프를 미분하여 미분 그래프를 얻고, 미분 그래프 상의 피크(peak) 개수, 해당 피크의 pKa값, 해당 피크의 pH 값 등을 측정한다.

[89] 10) 표면 -OH기 밀도 측정 방법

[90] 각 샘플에 대한 염기 적정 그래프로부터 적정 용액의 H⁺ 및 OH⁻ mol수 변화가 없는 영역에 대한 0.1M NaOH 소요량(Y[mol])을 구한다. 여기에, 적정용 샘플의 초기량(X[ml])을 나누어 각 샘플의 표면에 흡착한 [OH⁻](A[mol/L])를 구한다. 하기 수학적 식 1로부터 각 샘플의 표면에 존재하는 -OH기 밀도를 산출한다.

[91] [수학적 식 1]

$$\rho = \frac{(A \cdot N_A)}{S_{BET} \cdot C_p \cdot 10^{18}}$$

[93] 여기서, N_A[개/mol]는 아보가드로수, S_{BET}[m²/g]는 실리카 입자의 비표면적, C_p[g/L]는 실리카 입자의 농도를 각각 나타낸다.

[94] 11) 표면 전하 밀도 측정 방법

[95] 각 샘플에 대한 염기 적정 그래프로부터 pH 변화에 따른 입자 표면의 0.1M NaOH 흡착량(B[mol/L])을 구한다. 패러데이 상수를 상기 0.1M NaOH 흡착량으로 나누어 주면 pH에 따른 실리카 입자의 표면 전하 밀도를 산출할 수 있다. 상기와 같은 과정은 하기 수학적 식 2와 같이 나타내어 질 수 있다.

[96] [수학적 식 2]

$$\sigma_H = \frac{F}{S_{BET} \cdot C_p} \cdot B$$

[98] 여기서, F[C/mol]는 패러데이 상수, S_{BET}[m²/g]는 실리카 입자의 비표면적, C_p[g/L]는 샘플의 농도를 각각 나타낸다.

[99] 12) 결점(Defect) 측정 방법

[100] 화학 기계적 연마 후 전자현미경사진(SEM)으로 기준면적 내에서 결점(Defect)을 관찰하여 개수를 측정하고, 웨이퍼 전체 면적만큼 비례하여 결점 개수를 산출한다.

[101] 13) 평균 스크래치 크기 측정 방법

[102] 화학 기계적 연마 후 전자현미경사진(SEM)으로 다수의 포인트에서 기준면적 내에 존재하는 스크래치의 크기를 측정하여 평균을 내어 평균 스크래치 크기를 산출한다.

[103] 14) 연마 후 불균일도(Non-Uniformity) 측정 방법

[104] 연마 후 각 포인트 별 제거 속도(Removal Rate)를 측정하고 포인트별 제거

속도들의 표준 편차를 구하여 불균일도를 측정한다.

- [105] 15) Rq 측정방법
- [106] 연마 후 Rq 값은 중심선에서 표면의 단면 곡선까지 길이의 절대값들의 기준 길이 내에서의 평균제곱근(root-mean-square, rms)으로 정의되며, 원자간력현미경(AFM)으로 측정하여 자동 값을 도출한다.
- [107] 16) 사용된 실리카 종류
- [108] - 콜로이달 실리카: TEOS based로 제조된 콜로이달 실리카로서, pH 7, 평균입도 79 nm(DLS)를 사용함
- [109] - 폼드 실리카: pH 4.5, 평균입도 190nm(DLS)를 사용함
- [110]
- [111] <실시예 1 내지 실시예 5>
- [112] 실리카 및 알루미늄 화합물을 표 1에 제시된 바와 같은 종류 및 함량으로 탈이온수(DIW)에 첨가한 후, 개질 반응의 pH 제어를 위해, 표 1에 나타낸 바와 같이 pH 조절제를 첨가하였다. 이후, 첨가제로서 바이오사이드를 첨가하고, 상온, 상압 조건에서 6 ~ 24시간 동안 기계 교반기로 교반하여 알루미늄 클러스터로 코팅된 연마입자 및 연마 조성물을 제조하였다.
- [113] 제조된 연마 조성물의 고형분 함량, 제타포텐셜, 폴리이미드막 제거 속도 및 pKa를 표 2에 나타내었다.
- [114]
- [115] <비교예 1 내지 비교예 3>
- [116] 상기 실시예에서, 표 1에 제시된 차이점을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [117]

[118] [표1]

구분	연마입자	연마입자 함량	알루미늄 화합물	알루미늄 화합물 함량	pH 조절제 (함량)바이오사이드 (함량)	pH	비고
비교 예 1	콜로이달 실리카	1%	-	-	HNO ₃ (5300 ppm)1,2-benzisothiazol -3(2H)-one (100 ppm)	4	개질 전 실리 카
비교 예 2	콜로이달 실리카	1%	염화알루미늄(AlCl ₃)	1%	KOH (45584 ppm)1,2-benzisothiazol -3(2H)-one(100 ppm)	5.8	개질 후 실리 카
비교 예 3	콜로이달 실리카	1%	염화알루미늄(AlCl ₃)	1%	KOH (53649 ppm)1,2-benzisothiazol -3(2H)-one(100 ppm)	7.0	개질 후 실리 카
실시 예 1	콜로이달 실리카	1%	염화알루미늄(AlCl ₃)	1%	HNO ₃ (50 ppm) KOH (3069 ppm) 1,2-benzisothiazol-3(2 H)-one(100 ppm)	3	개질 후 실리 카
실시 예 2	콜로이달 실리카	1%	염화알루미늄(AlCl ₃)	1%	HNO ₃ (35 ppm) KOH (6880 ppm) 1,2-benzisothiazol-3(2 H)-one(100 ppm)	3.5	개질 후 실리 카
실시 예 3	콜로이달 실리카	1%	염화알루미늄(AlCl ₃)	1%	KOH (13568 ppm)1,2-benzisothiazol -3(2H)-one(100 ppm)	4	개질 후 실리 카
실시 예 4	콜로이달 실리카	1%	염화알루미늄(AlCl ₃)	1%	KOH (20798 ppm)1,2-benzisothiazol -3(2H)-one(100 ppm)	4.4	개질 후 실리 카
실시 예 5	콜로이달 실리카	1%	염화알루미늄(AlCl ₃)	1%	KOH (42668 ppm)1,2-benzisothiazol -3(2H)-one(100 ppm)	5.5	개질 후 실리

							카
--	--	--	--	--	--	--	---

[119] [표2]

구분	연마입자	고형분 함량	폴리이미드 막 제거 속도	제타포텐 셜	pH	pKa
비교예 1	콜로이달 실리카	1%	76 Å/min	- 2.5 mV	4	3.22
비교예 2	콜로이달 실리카	2.42%	CMP 불가	측정 불가	5.8	N/A
비교예 3	콜로이달 실리카	2.47%	CMP 불가	측정 불가	7.0	N/A
실시예 1	콜로이달 실리카	2.3%	1762 Å/min	35.87 mV	3	3.21/4.42/4.56
실시예 2	콜로이달 실리카	2.32%	1881 Å/min	47.51 mV	3.5	3.23/4.46/4.52
실시예 3	콜로이달 실리카	2.3%	3684 Å/min	51.23 mV	4	3.23/4.51/4.81
실시예 4	콜로이달 실리카	2.31%	5014 Å/min	56.89 mV	4.4	3.24/4.51/4.61
실시예 5	콜로이달 실리카	2.44%	5314 Å/min	62.33 mV	5.5	3.28/4.6/4.72

[120] 표 2의 결과에서 보는 바와 같이, 실시예는 비교예 1의 개질 전 실리카 대비 제타 포텐셜 및 폴리이미드막 제거 속도가 상승하였으며, 개질 반응의 pH 조건이 4.0 내지 5.7 범위내일 때 제거 속도가 현저히 우수하였다. 또한, pH 조건이 증가할 수록, 제타포텐셜 값이 증가하고 제거 속도가 우수하였다. 특히, 제타포텐셜 값은 40 mV 이상일 때 현저히 우수하였다.

[121] 한편, 개질 반응의 pH 조건이 본 발명의 일실시예의 범위를 벗어나는 경우(비교예 2 및 비교예 3), 연마 조성물의 점도가 급격히 증가하고 응집이 발생하여 CMP 평가와 Zeta Potential 측정이 불가하였다.

[122]

[123] <실시예 6 내지 실시예 10, 비교예 1, 비교예 4 내지 비교예 6>

[124] 실시예 4에서, 하기 표 3에서 달리 나타낸 것을 제외하고는 동일하게 실시하였으며, 등전점, pH 4.2에서의 평균입도, pH 4.2에서의 폴리이미드막 제거 속도 및 pKa를 측정하였으며, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

[125]

[126] [표3]

구분	연마입자	연마입자함 량	알루미늄 화합물	알루미늄 화합물 함량	비고
비교예 1	콜로이달 실리카	1%	-	-	개질 전 실리카
비교예 4	콜로이달 실리카	1%	염화알루미늄(AlCl_3)	0.009%	개질 후 실리카
비교예 5	콜로이달 실리카	1%	염화알루미늄(AlCl_3)	4%	개질 후 실리카
비교예 6	콜로이달 실리카	1%	염화알루미늄(AlCl_3)	5%	개질 후 실리카
실시예 6	콜로이달 실리카	1%	염화알루미늄(AlCl_3)	0.05%	개질 후 실리카
실시예 7	콜로이달 실리카	1%	염화알루미늄(AlCl_3)	0.5%	개질 후 실리카
실시예 8	콜로이달 실리카	1%	염화알루미늄(AlCl_3)	1%	개질 후 실리카
실시예 9	콜로이달 실리카	1%	염화알루미늄(AlCl_3)	1.5%	개질 후 실리카
실시예 10	콜로이달 실리카	1%	염화알루미늄(AlCl_3)	3%	개질 후 실리카

[127] [표4]

구분	연마입자	등전점	입도 (@ pH4.2)	폴리이미드막 제거 속도 (@ pH4.2)	pKa
비교예 1	콜로이달 실리카	2.97	85 nm	90 Å/min	3.22
비교예 4	콜로이달 실리카	4.11	90 nm	308 Å/min	3.24
비교예 5	콜로이달 실리카	측정 불가	800 nm	CMP 불가	N/A
비교예 6	콜로이달 실리카	측정 불가	2080 nm	CMP 불가	N/A
실시예 6	콜로이달 실리카	4.78	95 nm	1537 Å/min	3.27/4.56/4.74
실시예 7	콜로이달 실리카	5.41	93 nm	2901 Å/min	3.25/4.49/4.69
실시예 8	콜로이달 실리카	7.53	121 nm	5014 Å/min	3.24/4.51/4.61
실시예 9	콜로이달 실리카	8.72	198 nm	5446 Å/min	3.24/4.49/4.71
실시예 10	콜로이달 실리카	8.94	230 nm	5667 Å/min	3.23/4.48/4.73

[128] 표 4의 결과에서 보듯이, 알루미늄 화합물 함량이 증가할 수록, 개질 전 실리카 대비 개질 후 실리카의 입도가 증가하였으며, 등전점이 증가하였고, 알루미늄 화합물의 함량이 클수록 폴리이미드막 제거 속도가 증가하였다. 알루미늄 화합물의 함량은 0.5 중량% 내지 3 중량% 범위내일 때 제거 속도가 특히 우수하였다. 한편, 알루미늄 화합물의 함량이 4% 이상일 때는 응집이 발생하여 측정이 불가하였다.

[129]

[130] <실시예 11 내지 실시예 15, 비교예 7>

[131] 실시예 4에서, 하기 표 5에서 달리 나타낸 것을 제외하고는 동일하게 실시하였으며, 제타포텐셜, 평균입도, 결점(defect), 폴리이미드막 제거 속도 및 pKa를 측정하여 그 결과를 표 6에 나타내었다.

[132]

[133] [표5]

구분	연마입 자	연마입 자 함량	알루미늄 화합물	알루미늄 화합물 함량	pH	비고
실시예 11	콜로이 달 실리카	0.1%	염화알루미 늄(AlCl_3)	0.3%	4.68	개질 후 실리카
실시예 12	콜로이 달 실리카	0.2%	염화알루미 늄(AlCl_3)	0.6%	4.43	개질 후 실리카
실시예 13	콜로이 달 실리카	1%	염화알루미 늄(AlCl_3)	3%	4.58	개질 후 실리카
실시예 14	콜로이 달 실리카	5%	염화알루미 늄(AlCl_3)	3%	4.59	개질 후 실리카
실시예 15	콜로이 달 실리카	10%	염화알루미 늄(AlCl_3)	1%	4.51	개질 후 실리카
비교예 7	콜로이 달 실리카	11%	염화알루미 늄(AlCl_3)	33%	N/A (점도 상승으로 인해 측정 불가)	개질 후 실리카

[134] [표6]

구분	연마입자	제타포텐셜	평균입도	Defect	폴리이미드막 제거 속도	pKa
실시예 11	콜로이달 실리카	48 mV	65 nm	217 ea	2088 Å/min	3.25 / 4.66 / 4.71
실시예 12	콜로이달 실리카	53 mV	53 nm	159 ea	3414 Å/min	3.24/4.64/4.73
실시예 13	콜로이달 실리카	35 mV	142 nm	321 ea	4521 Å/min	3.28/4.58/4.70
실시예 14	콜로이달 실리카	57 mV	171 nm	551 ea	4946 Å/min	3.24/4.59/4.78
실시예 15	콜로이달 실리카	52 mV	158nm	602 ea	4521 Å/min	3.26/4.56/4.75
비교예 7	콜로이달 실리카	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

[135] 표 6의 결과에서 보듯이, 개질 실리카 연마 입자의 함량이 본 발명의 일실시예의 범위 내에 있을 때 폴리이미드막 제거 속도가 우수하고 연마 대상의 연마 후 결점을 현저히 낮추어 연마 품질이 우수한 것으로 나타났다.

[136]

[137] <실시예 16 내지 실시예 17, 비교예 8>

[138] 실시예 4에서, 하기 표 7에서 달리 나타낸 것을 제외하고는 동일하게 실시하였으며, 무정형 탄소막 연마 속도 및 pKa를 측정하여 그 결과를 표 8에 나타내었다.

[139]

[140] [표7]

구분	연마 입자	연마 입자 함량	알루미늄 화합물	알루미늄 화합물 함량	pH	비고
비교예 8	콜로이 달 실리카	3%	-	-	4	개질 전 실리카
실시예 16	콜로이 달 실리카	1%	질산알루미늄($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)	3%	4	개질 후 실리카
실시예 17	콜로이 달 실리카	3%	질산알루미늄($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)	3%	4	개질 후 실리카

[141] [표8]

구분	연마 입자	연마 입자 함량	Amorphous Carbon Layer 연마 속도	pH	pKa
비교예 8	콜로이달 실리카	3%	10 Å/min	4	3.22
실시예 16	콜로이달 실리카	1%	430 Å/min	4	3.28/4.58/4.70
실시예 17	콜로이달 실리카	3%	469 Å/min	4	3.22/4.51/4.61

[142] 표 8의 결과에서 보듯이, 실시예 16 및 실시예 17의 경우 비교예 8의 개질 전 실리카 대비 무정형 탄소막의 연마 속도가 현저히 우수하였다.

[143]

[144] <실시예 18 및 비교예 9>

[145] 실시예 4에서, 하기 표 9에서 달리 나타낸 것을 제외하고는 동일하게 실시하였으며, 에폭시막 연마 속도, 아크릴막 연마 속도, 연마 후 평균 스크래치 크기 및 pKa를 측정하여 그 결과를 표 10에 나타내었다.

[146]

[147] [표9]

구분	연마 입자	연마 입자 함량	알루미늄 화합물	알루미늄 화합물 함량	1차 입도	비고
비교예 9	폼드 실리카	2%	-	-	200 nm	개질 전 실리카
실시에 18	폼드 실리카	2%	염화알루미늄(AlCl_3)	3%	210 nm	개질 후 실리카

[148] [표10]

구분	연마 입자	연마 입자 함량	에폭시 연마 속도	아크릴 연마 속도	CMP 후 평균 스크래치 크기	pKa
비교예 9	폼드 실리카	2%	50 Å/min	35 Å/min	20 nm	6.2
실시에 18	폼드 실리카	2%	1600 Å/min	1500 Å/min	5 nm	3.27/4.58/ 4.66

[149] 표 10의 결과에서 보듯이, 실시에 18은 비교예 9 대비 연마 속도가 현저히 우수하였으며, 평균 스크래치 크기가 작은 것으로 나타났다.

[150]

[151] <실시에 19 내지 실시에 22>

[152] 실시에 4에서, 바이오사이드를 첨가하지 않고, 하기 표 11에서 달리 나타낸 것을 제외하고는 동일하게 실시하였으며, 연마 입자의 표면 OH기 밀도, 연마 입자의 표면 전하 밀도 및 폴리이미드막 연마 속도를 측정하여 그 결과를 표 12에 나타내었다.

[153] 또한, 실시에 19 내지 실시에 22의 화학-기계적 연마 입자를 100ml 용액 기준 총 100m²의 표면적을 갖도록 수분산액으로 준비하고 전술한 역적정 방법으로 pH 변화 그래프 및 그 미분 그래프를 얻었으며, 그 결과를 도 1(실시에 20) 및 도 2(실시에 21)에 나타내었고, pKa 값 및 pKa별 면적비를 표 12에 나타내었다. 한편, 실시에 20의 TEM 사진을 도 4에 나타내었다.

[154]

[155] <비교예 10 내지 비교예 12>

[156] 실시예 19에서, 하기 표 11에서 달리 나타낸 것을 제외하고는 동일하게 실시하였으며, 표면 OH기 밀도, 표면 전하 밀도 및 폴리이미드막 연마 속도를 측정하여 그 결과를 표 12에 나타내었다.

[157] 또한, 상기 실시예 19에서 설명된 역적정 방법과 동일한 방법으로 역적정하여, pH 변화 그래프를 얻고, 상기 얻은 pH 변화 그래프를 미분하여 미분 그래프를 얻었으며, 그 결과를 도 3(비교예 10)에 나타내었고, pKa 값을 표 12에 나타내었다. 한편, 비교예 10의 TEM사진을 도 5에 나타내었다.

[158]

[159] [표11]

구분	연마 입자	연마 입자 함량	알루미늄 화합물	알루미늄 화합물 함량	비고
비교예 10	콜로이달 실리카	1%	-	-	개질 전 실리카
비교예 11	콜로이달 실리카	1%	염화알루미늄(AlCl_3)	0.009%	개질 후 실리카
비교예 12	콜로이달 실리카	1%	염화알루미늄(AlCl_3)	4%	개질 후 실리카
실시예 19	콜로이달 실리카	1%	염화알루미늄(AlCl_3)	0.05%	개질 후 실리카
실시예 20	콜로이달 실리카	1%	염화알루미늄(AlCl_3)	0.5%	개질 후 실리카
실시예 21	콜로이달 실리카	1%	염화알루미늄(AlCl_3)	1%	개질 후 실리카
실시예 22	콜로이달 실리카	1%	염화알루미늄(AlCl_3)	3%	개질 후 실리카

[160] [표12]

구분	표면 OH기 밀도	표면 전하 밀도	화합물 내 pKa	pKa 별 면적비	폴리이미 드 막 제거 속도	비고
비교예 10	2.65 개/nm ²	5.83 x10 ⁻³ C/m ²	3.22	1	73 Å/min	-
비교예 11	4.35 개/nm ²	10.51 x10 ⁻³ C/m ²	3.24	1	308 Å/min	-
비교예 12	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	응집으로 인해 측정과 평가 불가
실시예 19	6.8 개/nm ²	467 x10 ⁻³ C/m ²	3.24 / 4.54 / 4.80	1:0.96:2.17	1582 Å/min	-
실시예 20	8.5 개/nm ²	931 x10 ⁻³ C/m ²	3.25 / 4.58 / 4.70	1:0.98:2.34	2880 Å/min	-
실시예 21	16.1 개/nm ²	4020 x10 ⁻³ C/m ²	3.24 / 4.54 / 4.63	1:1.13:2.42	5031 Å/min	-
실시예 22	18.6 개/nm ²	6371 x10 ⁻³ C/m ²	3.31 / 4.59 / 4.74	1:1.20:2.64	6082 Å/min	-

[161] 테스트 결과, 실시예 19 내지 22는 비교예 대비, 연마 입자의 표면 OH기 밀도 및 표면 전하밀도가 상승하였으며, 폴리이미드막의 연마 속도가 상승하였다. 이는 알루미늄 클러스터 (Polynuclear Aluminum Cluster)로 실리카 표면의 일부 또는 전부가 코팅되었기 때문으로 판단된다. 즉, 연마 입자 표면에 높은 전하를 갖는 나노 수준의 이온 덩어리인 알루미늄 클러스터가 존재하여 화학-기계적 연마 속도가 현저히 향상되는 것으로 판단된다.

[162] 도 4에 제시된 TEM 사진에서 보이는 바와 같이, 실리카 표면의 약 75%가 알루미늄 클러스터로 코팅된 것이 확인되며, 도 5의 비코팅 실리카의 TEM 사진과 확연히 다른 것이 확인된다.

[163]

[164] <실시예 23 내지 실시예 29, 비교예 1>

[165] 실시예 4에서, 하기 표 13에서 달리 나타낸 것을 제외하고는 동일하게 실시하였으며, 슬러리 조성물의 pH 경시 변화, 폴리아미드막 연마 속도, 연마 후 평탄도, 평균 거칠기(Rq) 및 pKa를 측정하여 그 결과를 표 14에 나타내었다.

[166]

[167] [표13]

구분	연마입자	Slurry pH (제조 직후)	연마입 자 함량	알루미늄 화합물	알루미늄 화합물 함량	첨가제 (함량)
비교예 1	콜로이달 실리카	4	1%	-	-	-
실시예 23	콜로이달 실리카	4	1%	염화알루미늄(AlCl_3)	1%	-
실시예 24	콜로이달 실리카	4	1%	염화알루미늄(AlCl_3)	1%	Picolinic Acid (200 ppm)
실시예 25	콜로이달 실리카	4	1%	염화알루미늄(AlCl_3)	1%	Pipecolic Acid (200 ppm)
실시예 26	콜로이달 실리카	4	1%	염화알루미늄(AlCl_3)	1%	Sodium Acetate (200 ppm) + Acetic Acid (500 ppm)
실시예 27	콜로이달 실리카	4	1%	염화알루미늄(AlCl_3)	1%	Sodium Sulfate (200 ppm) + Sulfuric Acid (500 ppm)
실시예 28	콜로이달 실리카	4	1%	염화알루미늄(AlCl_3)	1%	Diethylene glycol (50 ppm)
실시예 29	콜로이달 실리카	4	1%	염화알루미늄(AlCl_3)	1%	Triethylene glycol (50 ppm)

[168] [표14]

구분	연마입자	Slurry pH (제조 직후)	Slurry pH (1달 후)	폴리이미드 막 제거 속도	CMP 후 Non-Unif ormity	CMP 후 표면 Rq	pKa
비교예 1	콜로이달 실리카	4	3.92	76 Å/min	30.57 %	0.867	3.22
실시예 23	콜로이달 실리카	4	3.95	3684 Å/min	10.44 %	0.627	3.24/4.51/4.61
실시예 24	콜로이달 실리카	4	-	3557 Å/min	8.26 %	-	3.24 / 4.50 / 4.76
실시예 25	콜로이달 실리카	4	-	3593 Å/min	9.37 %	-	3.22 / 4.52 / 4.73
실시예 26	콜로이달 실리카	4	3.97	3578 Å/min	-	-	3.23 / 4.53 / 4.80
실시예 27	콜로이달 실리카	4	3.96	3569 Å/min	-	-	3.24 / 4.54 / 4.80
실시예 28	콜로이달 실리카	4	-	3223 Å/min	-	0.553	3.25 / 4.52 / 4.81
실시예 29	콜로이달 실리카	4	-	3298 Å/min	-	0.610	3.22 / 4.49 / 4.74

[169] 실시예 23은 비교예 1과 동일하게, 슬러리 조성물에 다른 첨가제를 더 추가하지 않았다. 그럼에도 실시예 23의 경우 비교예 1 대비 pH 경시 변화가 적게 나타났으며, 평탄도 및 표면 거칠기가 우수하였으며, 폴리이미드막 제거 속도가 우수하였다.

[170] 한편, 연마 프로파일 개선제를 첨가한 실시예 24 및 실시예 25는 평탄도가 더욱 개선되었으며, 분산제를 첨가한 실시예 26 및 실시예 27은 pH 경시 변화가 더욱 적게 나타나 분산 안정성 및 저장 안정성이 우수해졌으며, 표면 품질 향상제를 첨가한 실시예 28 및 실시예 29의 경우 표면 거칠기가 현저히 낮게 나타나 연마 후 막질의 표면 품질이 우수해졌다.

[171]

[172] <실시예 30 내지 실시예 32, 비교예 13>

[173] 실시예 3에서, 하기 표 15에서 달리 나타난 것을 제외하고는 동일하게 실시하였으며, 구리 금속막 연마 속도 및 pKa를 측정하여 그 결과를 표 15에 나타내었다.

[174]

[175] [표15]

구분	연마입자	고형분 함량	구리막 제거 속도	제타포텐 셜	pH	pKa	비고
비교예 13	콜로이달 실리카	2.32%	294 Å/min	- 2.5 mV	4	3.22	개질 전 실리카
실시예 30	콜로이달 실리카	2.3%	1037 Å/min	46 mV	4	3.23 / 4.51 / 4.81	개질 후 실리카
실시예 31	콜로이달 실리카	2.3%	1512 Å/min	46mV	4	3.23 / 4.51 / 4.81	개질 후 실리카 + 과산화수 소수 0.5%
실시예 32	콜로이달 실리카	2.3%	1812 Å/min	46mV	4	3.23 / 4.51 / 4.81	개질 후 실리카 + 과산화수 소수 0.5% + Fe(NO ₃) ₃ 0.0005%

[176] 표 15에 나타난 바와 같이, 실시예 30의 구리금속막 제거 속도가 비교예 13 대비 현저히 우수한 것으로 나타났다. 또한, 산화제로서 과산화수소수를 더 첨가한 경우(실시예 31), 구리금속막 제거 속도가 더 증가하였으며, 산화제와 철 함유 촉매를 더 첨가한 경우(실시예 32), 구리금속막 제거 속도가 더욱 증가하였다.

[177]

[178] 전술한 각 실시예에서 예시된 특징, 구조, 효과 등은 실시예들이 속하는 분야의 통상의 지식을 가지는 자에 의하여 다른 실시예들에 대해서도 조합 또는 변형되어 실시 가능하다. 따라서 이러한 조합과 변형에 관계된 내용들은 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 연마 입자;
상기 연마 입자 표면 상의 알루미늄 클러스터;를 포함하는 화학-기계적 연마 입자로서,
역적정(back titration) 방법으로 얻어진 pKa 피크(peak)의 개수가 1개 이상이고, 상기 피크 중 적어도 하나의 피크의 pKa 값은 4.3 ~ 4.9 범위인 화학-기계적 연마 입자.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 피크의 개수가 3개인 화학-기계적 연마 입자.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 3개의 피크 중 pKa 값이 가장 큰 피크가 피크 면적이 가장 큰 화학-기계적 연마 입자.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
제타 포텐셜이 40mV 이상인 화학-기계적 연마 입자.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 연마 입자는 실리카 입자를 포함하는 화학-기계적 연마 입자.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 알루미늄 클러스터는 $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, 및 $[\text{Al}_2\text{O}_8\text{Al}_{28}(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{26}]^{18+}$ 중에서 하나 이상 포함되는 화학-기계적 연마 입자.
- [청구항 7] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 화학-기계적 연마 입자, pH 조절제 및 물을 포함하는 연마 조성물.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 화학-기계적 연마 입자는 0.1 내지 10 중량% 범위내 포함되는 연마 조성물.
- [청구항 9] 제7항에 있어서,
산화제로서, 퍼옥시기(-O-O-)를 포함하는 화합물을 더 포함하는 연마 조성물.
- [청구항 10] 제7항에 있어서,
연마 속도 향상을 위한 철 함유 촉매를 더 포함하는 연마 조성물.