

【발명의 명칭】

화학적 기계적 연마 조성물, 화학적 기계적 연마 슬러리 및 기판의 연마 방법

【기술분야】

- 5 본 발명은 화학적 기계적 연마 조성물, 화학적 기계적 연마 슬러리 및 기판의 연마 방법에 관한 것으로, 반도체 제조시 텅스텐으로 이루어진 전도체를 형성하는데 사용되는 화학적 기계적 연마 조성물, 화학적 기계적 연마 슬러리 및 기판의 연마 방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

- 10 반도체 제조 공정에서, 전도체용 연마 슬러리는 층간 절연막(ILD) 내에 형성된 홀 내를 충전하면서 층간절연막 상에 형성된 금속막, 예컨대 텅스텐막을 제거하여 홀 내에만 텅스텐막을 남기는 공정에서 적용된다.

- 따라서, 전도체용 연마 슬러리에 요구되는 가장 중요한 요소는 적은 양의 촉매 금속을 사용하여 잔류하는 금속 불순물에 의한 오염을
15 최소화하면서도 금속막의 연마 속도를 최대화하고, 하부의 층간 절연막에 대한 선택비가 높고, 디싱(dishing) 등의 패턴 결함이 발생하지 않아야 한다.

 그러나, 현재까지 시판 또는 개발된 슬러리는 아직까지 이들 요구 조건을 모두 충분히 만족시키지 못하고 있다.

【발명의 내용】

- 20 **【해결하고자 하는 과제】**

 본 발명의 실시예들은 금속 총 함량을 감소시키면서 종래의 연마제 대비 동등하거나 그 보다 더 높은 연마속도를 구현할 수 있는 화학적 기계적 연마 조성물, 화학적 기계적 연마 슬러리 및 연마 방법을 제공하고자 한다.

- 본 발명의 실시예들은 종래와 동일한 금속 총 함량을 사용할 경우에는
25 종래보다 현저히 높은 연마속도를 구현할 수 있는 화학적 기계적 연마 조성물, 화학적 기계적 연마 슬러리 및 연마 방법을 제공하고자 한다.

 본 발명의 실시예들은 연마 선택비가 높은 화학적 기계적 연마 조성물, 화학적 기계적 연마 슬러리 및 연마 방법을 제공하고자 한다.

- 본 발명의 실시예들은 디싱과 같은 패턴 결함이 발생하지 않는 화학적
30 기계적 연마 조성물, 화학적 기계적 연마 슬러리 및 연마 방법을 제공하고자

한다.

【과제의 해결 수단】

본 발명의 실시예들에 따른 화학적 기계적 연마 조성물은, 철계 금속
촉매 및 마그네슘계 금속 촉매를 포함하며, 상기 금속 촉매 혼합물의 총 금속
5 함량 중 철계 금속 촉매의 금속 함량이 마그네슘계 금속 촉매의 금속 함량보다
많거나 같을 수 있다.

본 발명의 실시예들에 따른 화학적 기계적 연마 슬러리는, 철계 금속
촉매와 마그네슘계 금속 촉매를 포함하는 다중 금속 촉매, 연마제, 및 잔량의
물을 포함하는 제1 액제, 및 산화제를 포함하는 제2 액제를 포함하며, 상기
10 다중 금속 촉매 혼합물의 총 금속 함량 중 상기 철계 금속 촉매의 금속 함량이
상기 마그네슘계 금속 촉매의 금속 함량보다 많거나 같을 수 있다.

본 발명의 실시예들에 따른 기판의 연마 방법은 상기 제1 액제와 제2
액제를 각각 제공하는 단계, 상기 제1 액제와 제2 액제를 기판에 도포하기
전에 혼합하는 단계, 상기 제1액제와 제2액제가 혼합된 화학적 기계적 연마
15 슬러리를 기판에 도포하는 단계; 및 패드를 상기 기판과 접촉시키고 기판에
대해 패드를 이동함으로써 기판에 형성된 적어도 일부분의 텅스텐층을
제거하는 단계를 포함한다.

【발명의 효과】

본 발명의 실시예들에 따른 화학적 기계적 연마 조성물과 화학적
20 기계적 연마 슬러리는 금속 총 함량을 감소시키더라도 종래의 연마제 대비
동등하거나 그 보다 더 높은 연마속도를 구현할 수 있다.

본 발명의 실시예들에 따른 화학적 기계적 연마 조성물과 화학적
기계적 연마 슬러리는 종래와 동일한 금속 총 함량을 사용할 경우에는 종래의
화학적 기계적 연마 조성물과 화학적 기계적 연마 슬러리보다 현저히 높은
25 연마속도를 구현할 수 있다.

본 발명의 실시예들에 따른 화학적 기계적 연마 조성물과 화학적
기계적 연마 슬러리는 연마 선택비를 향상시킬 수 있다.

본 발명의 실시예들에 따른 화학적 기계적 연마 조성물과 화학적
기계적 연마 슬러리는 패턴 결함을 발생시키지 않고 반도체 제조 공정을
30 실시할 수 있다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 본 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 구현예를 상세히 설명한다. 그러나 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.

5 본 발명의 "화학적 기계적 연마 조성물"과 "화학적 기계적 연마 슬러리"는 비제한적으로 집적회로 박막, 반도체 박막을 포함하는 복수의 금속층과, CMP 공정이 유용한 임의의 다른 막, 표면 및 기판을 연마하는데 유용하다. 특히, 집적회로, 박막, 복수층 반도체 및 웨이퍼와 관련되는 실리콘 기판, TFT-LCD 유리 기판, GaAs 기판 및 다른 기판을 포함하는 군으로부터
10 선택되는 기판과 관련된 적어도 하나 이상의 금속층, 예를 들면 텅스텐층을 연마하는데 사용된다. 특히, 본 발명의 화학적 기계적 연마 조성물은, 하나의 단계로 절연막 내의 홀에 충전되고 절연막 상에도 형성된 하나 이상의 텅스텐층, 티탄, 및 질화 티탄층을 연마하여 절연막 내의 홀에 전도체를 형성하는데 사용될 수 있다.

15 이때, 본 명세서에서, 화학적 기계적 연마 조성물은, 반도체 기판의 연마를 위해 사용하는 화학적 기계적 연마 슬러리에 포함된 제1액제를 의미할 수 있다. 또, 본 발명에서 상기 화학적 기계적 연마 슬러리는 상기 제1액제와 산화제를 포함하는 제2액제를 포함하여 이루어진 조성물을 의미할 수 있다. 상기 제1 액제와 제2 액제에 대해서는, 후술하는 명세서에 기재된 바와 같다.

20

이러한 본 발명을 구체적으로 설명한다.

발명의 일 구현예에 따라, 철계 금속 촉매; 및 마그네슘계 금속 촉매를 포함하며, 상기 금속 촉매 혼합물의 총 금속 함량 중 상기 철계 금속 촉매의 금속 함량이 상기 마그네슘계 금속 촉매의 금속 함량보다 많거나 같은
25 화학적 기계적 연마 조성물이 제공될 수 있다.

본 발명의 화학적 기계적 연마 조성물은 단일 촉매 성분이 아니라 철계 금속 촉매 및 마그네슘계 금속 촉매를 함께 포함하는 다중 촉매를 포함한다. 이는 본 발명의 발명자들이 현존하는 수많은 촉매들 중에서 촉매의 시너지 효과를 낼 수 있는 다양한 촉매를 찾기 위한 창조적인 노력을 들인
30 결과, 철계 금속 촉매와 마그네슘계 금속 촉매가 동시에 사용될 경우 사용되는

촉매의 사용량을 감소시키면서 기존과 동등하거나 현저한 연마 성능을 나타낼 수 있으며, 기존과 동일한 함량을 사용할 경우에는 기존보다 매우 현저한 연마 성능을 나타낼 수 있음을 확인하였다.

철계 금속 촉매로는 질산 제2철, 질산 제3철, 염화철, 황산 제2철, 황산 제3철, 할로젠화 제2철, 할로젠화 제3철(예를 들어, 플루오르화물, 염화물, 브롬화물 및 요오드화물), 과염소산염, 과브롬산염, 및 과요오드산염을 포함하는 철의 무기염, 페로실리콘, 및 아세테이트, 아세틸아세토네이트, 시트레이트, 글루코네이트, 말로네이트, 옥살레이트, 프탈레이트, 숙시네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 유기 제2 철 또는 유기 제3 철로 이루어진 그룹에서 선택될 수 있다. 이때, 상기 질산 제2철, 질산 제3철은 잘 알려진 바와 같은 수화물 형태일 수 있다. 예를 들어, 질산철은 질산 제3철 구수화물(iron(III) nitrate nonahydrate)이 사용될 수 있다.

본 발명의 일구현예에 있어서, 철계 금속 촉매는 질산 제2철, 질산 제3철, 염화철, 황산 제2철, 황산 제3철 또는 페로실리콘일 수 있다.

마그네슘계 금속 촉매는 질산 마그네슘, 염화 마그네슘, 황산 마그네슘, 구연산 마그네슘, 디글루탐산 마그네슘, 포름산 마그네슘, 글루콘산 마그네슘, 마그네슘 글리시네이트, 젖산 마그네슘, 및 옥살산 마그네슘으로 이루어진 그룹에서 선택될 수 있다. 이때, 상기 질산 마그네슘, 황산 마그네슘은 잘 알려진 바대로 수화물 형태일 수 있다. 예를 들어, 상기 질산 마그네슘은 질산 마그네슘 육수화물을 사용하고, 상기 황산 마그네슘은 황산 마그네슘 육수화물일 수 있다.

본 발명의 일구현예에 있어서, 마그네슘계 금속 촉매는 질산 마그네슘, 염화 마그네슘 또는 구연산 마그네슘일 수 있다.

한편, 상기 금속 촉매 혼합물의 총 금속 함량 중, 화학적 기계적 연마 조성물에 포함되는 철계 금속 촉매의 총 금속 함량이 마그네슘계 금속 촉매의 금속 함량보다 많거나 같을 수 있다.

일 구현예를 들면, 상기 금속 촉매 혼합물의 총 금속 함량을 기준으로, 상기 철계 금속 촉매의 금속 함량은 상기 마그네슘계 금속 촉매의 금속 함량보다 1배 내지 20배로 더 많이 포함될 수 있다.

또한, 상기 두 금속 촉매를 혼합하여 사용하는 금속 촉매 혼합물에서, 총 금속 함량을 기준으로 마그네슘계 금속 촉매의 금속 함량의 최소값은, 화학적 기계적 연마 조성물에 대해 0.0001wt% (1ppm) 일 수 있다. 또한, 상기 금속 촉매 혼합물의 총 금속 함량을 기준으로, 상기 철계 금속 촉매의 금속 함량의 최대값은 0.0295wt% (295ppm)일 수 있다. 이때, 마그네슘계 금속 촉매의 금속 함량의 최소값이 화학적 기계적 연마 조성물에 대해 0.0001wt% 미만인 경우에는 연마속도가 현저히 낮다. 또한, 철계 금속 촉매 금속 함량의 최대값이 0.0295wt%를 초과한 경우에는 연마속도 증가가 둔화되어 경제적 효용성이 없다.

본 발명의 일구현예에 있어서, 철계 금속 촉매와 마그네슘계 금속 촉매의 금속의 총 함량은, 화학적 기계적 연마 조성물에 대해 0.002wt% 내지 0.03wt% 일 수 있다. 예를 들면, 철계 금속 촉매와 마그네슘계 금속 촉매의 금속의 총 함량은 화학적 기계적 연마 조성물에 대해 0.003wt% 내지 0.03wt%로 포함될 수 있다.

본 발명의 일구현예에 있어서, 철계 금속 촉매의 금속 함량의 최대값은 화학적 기계적 연마 조성물에 대해 0.0295wt%일 수 있고, 마그네슘계 금속 촉매의 금속 함량의 최소값은 화학적 기계적 연마 조성물에 대해 0.0001wt%일 수 있고, 철계 금속 촉매와 마그네슘계 금속 촉매의 금속의 총 함량은 화학적 기계적 연마 조성물에 대해 0.002wt% 내지 0.03wt% 일 수 있다.

이때, 화학적 기계적 연마 조성물은 트리부틸아민, 메탄술폰산, 또는 이들의 혼합물인 분산 안정제를 더 포함할 수 있다.

상기 분산 안정제는 상기 화학 기계적 연마 조성물에 대해 0.0001 내지 0.04wt% 혹은 0.003 내지 0.01wt%로 포함될 수 있다.

또, 상기 화학적 기계적 연마 조성물은, 연마제를 더 포함할 수 있다. 상기 연마제 함량은 크게 제한되지 않으며, 상기 화학적 기계적 연마 조성물에 대해 0.01 내지 8 wt%를 포함할 수 있다.

또, 상기 화학적 기계적 연마 조성물은, 잔량의 물을 더 포함할 수 있다.

상기 화학적 기계적 연마 조성물은 잘 알려진 첨가제, 예를 들면 pH조절제, 살균제 등을 더 포함할 수 있다.

상기 금속 촉매에 대한 설명은 하기 화학적 기계적 연마 슬러리의 제1액제에 포함되는 다중 금속 촉매에도 적용된다.

따라서, 발명의 다른 구현예에 따라, 철계 금속 촉매와 마그네슘계 금속 촉매를 포함하는 다중 금속 촉매; 연마제; 및 잔량의 물을 포함하는, 화학 기계적 연마 조성물인 제1 액제, 및 산화제를 포함하는 제2 액제를 포함하며, 상기 다중 금속 촉매 혼합물의 총 금속 함량 중 상기 철계 금속 촉매의 금속 함량이 상기 마그네슘계 금속 촉매의 금속 함량보다 많거나 같은, 화학적 기계적 연마 슬러리가 제공될 수 있다.

또한, 발명의 또 다른 구현예에 따라, 상기 제1 액제와 제2 액제를 각각 제공하는 단계; 상기 제1 액제와 제2 액제를 기판에 도포하기 전에 혼합하는 단계; 상기 제1액제와 제2액제가 혼합된 화학적 기계적 연마 슬러리를 기판에 도포하는 단계; 및 패드를 상기 기판과 접촉시키고, 기판에 대해 패드를 이동함으로써, 기판에 형성된 적어도 일부분의 텅스텐층을 제거하는 단계;를 포함하는 하나 이상의 텅스텐층을 포함하는 기판의 연마 방법이 제공된다.

즉, 화학적 기계적 연마 조성물은 철계 금속 촉매 및 마그네슘계 금속 촉매를 함께 포함하는 다중 금속 촉매, 연마제 및 잔량의 물을 포함하는 제1 액제를 포함할 수 있고, 철계 금속 촉매의 금속 함량이 마그네슘계 금속 촉매의 금속 함량보다 많거나 같을 수 있다. 제1 액제는 산화제를 포함하는 제2 액제와 따로 분리 보관되다가 기판에 도포하기 전에 혼합되어 기판에 도포될 수 있다. 이후 연마 패드를 기판과 접촉시키고 기판에 대해 패드를 이동함으로써 적어도 기판 상의 금속층(예, 텅스텐층)의 일부를 제거하도록 구성될 수 있다. 한편, 제1 액제는 연마제를 포함할 수 있다. 연마제는 제1 액제에 대하여 0.01 내지 8 wt%, 예를 들면, 0.02 내지 5wt%, 상세하게는 0.1 내지 3중량로 포함될 수 있다. 연마제는 전형적으로 금속 산화물 연마제이다. 금속 산화물 연마제는 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 게르마니아, 실리카, 산화세륨 및 그의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다. 연마제는 10 내지 150nm의 평균 응집체 크기를 가질 수 있다. 금속 산화물 연마제는 금속 산화물의 수분산액으로서 제1 액제의 수성 매질로 혼합된다.

제1 액제는 pH 조절제를 더 포함하여 슬러리 내의 콜로이드 안정성을 극대화할 수 있다. pH 조절제로는 질산, 염산, 인산, 초산, 말론산, 4급 암모늄 화합물, 수산화칼륨 등을 사용할 수 있다. pH 조절제는 제1 액제의 pH가 1 내지 6, 예를 들면 2 내지 4가 되도록 첨가될 수 있다.

5 제1 액제는 살균제를 더 포함할 수 있다. 살균제는 미생물의 성장을 억제하거나 미생물을 제거할 수 있다. 살균제로는 CMIT(클로로메틸이소티아졸리논), BIT(벤즈아이소사시아졸리논) 등을 사용할 수 있다. 살균제는 제1 액제에 대해 0.0001 내지 0.1 wt%, 예를 들면, 0.001 내지 0.08 wt%, 상세하게는 0.01 내지 0.05 wt%의 함량으로 포함될 수 있다.

10 제1 액제는 분산 안정제를 더 포함할 수 있다. 분산 안정제로는 트리부틸아민, 메탄술폰산, 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 분산 안정제는 제1 액제에 대해 0.0001 내지 0.04wt%, 예를 들면, 0.003 내지 0.01wt%로 포함될 수 있다.

제2 액제는 산화제를 포함할 수 있다. 산화제로는 무기 또는 유기 과-
15 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,
20 모노퍼술페이트 (SO_5^{2-})계 화합물, 디퍼술페이트 ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)계 화합물, 및 과산화 나트륨이 있다. 구체적으로 산화제는 과산화수소일 수 있다. 제2 액제는 제1 액제와 제2 액제의 혼합시 혼합된 슬러리 전체의 함량에 대해 0.1 내지 5wt%, 예를 들면, 0.5 내지 3.5 wt%, 상세하게는 1 내지 2.5 wt%가 되도록 혼합될 수 있다.

25 이하 실시예를 통하여 상술한 본 발명의 바람직한 구현예를 보다 상세하게 설명한다. 다만 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

비교예 1 내지 13 및 실시예 1 내지 18

30 연마 슬러리 제조 및 연마 평가

테스트에는 8인치 텅스텐 블랭킷 웨이퍼, 8인치 PE-TEOS 절연막이 형성된 블랭킷 웨이퍼 및 8인치 SKW5-3 다마신 패턴 웨이퍼를 사용하였다.(이하, 반도체 기판)

- 연마 장비로는 어플라이드 머티리얼사의 Mirra 3400을 사용하였으며,
 5 연마 패드는 IC-1010(Rohm & Haas)을 사용하였으며, 연마 조건은 아래 표 1의 조건으로 설정하였다.

【표 1】

platen	head	IC 압력	RR 압력	EC 압력	UC 압력	슬러리 유량
Rpm	rpm	psi	psi	psi	psi	ml/min
84	78	3.6	10.4	5.2	5.2	200

- 연마후, 텅스텐막의 두께는 CMT-2000(4 지점 프로브, (주) 창민Tech),
 10 절연막의 두께는 Thermawave OP-2600(KLA TENCOR)를 사용하여 측정한 후, CMP 전 두께에서 CMP 후 두께를 빼서 연마속도를 계산하였다. 결과는 표 2 내지 4와 같다

입도(Particle size) 분석은 ELS-Z(Otsuka Electronics)를 사용하였다.

- 15 1) 화학적 기계적 연마 슬러리 제조 (제1 액제 및 제2 액제 제조)

- 연마제로 콜로이달 실리카를 사용하여 아래 표 2 내지 표 6에 기재된
 함량의 촉매와 교반기를 이용하여 교반한 후, pH 조절제를 사용하여 타겟
 pH으로 조정하여 제1 액제를 제조하였다. 그리고, 상기 반도체 기판을
 연마하기 전에, 별도로 준비된 과산화수소를 포함하는 제2 액제를 제1 액제와
 20 혼합하여 화학적 기계적 연마 슬러리를 제조한 후에 CMP(화학 기계적 연마)
 평가를 진행하였다.

- 구체적으로, 표 2 및 표 5에 기재되어 있는 비교예 1 내지 6, 8 및
 실시예 1 내지 9의 경우에는, 금속 촉매와 함께 90nm 입자 크기의 콜로이달
 실리카 1.3wt%를 사용하고, CMT 0.03wt%를 첨가한 후 질산과
 25 수산화테트라메틸암모늄을 사용하여 pH를 3이 되도록 조절하였다. 제2액제로는
 31wt% 과산화수소 용액을 사용하였고, 제1액제와 혼합 시에 최종 함량이
 1.5wt%가 되도록 하였다. 상기 제1액제 제조시, 잔량은 물을 사용하였다.

이때, 비교예 7은 금속 촉매를 사용하지 않은 것을 제외하고, 상기와 동일하게 하여, 과산화수소만 있는 슬러리를 제조하였다.

표 3에 기재되어 있는 비교예 9 내지 12 및 실시예 10 내지 12의 경우에는, 금속 촉매와 함께, 90nm 입자 크기의 콜로이달 실리카 0.85wt%를 사용하고, BIT 0.03wt%를 첨가한 후 질산과 수산화테트라메틸암모늄을 사용하여 pH를 2.8이 되도록 조절하였다. 제2액제로는 31wt% 과산화수소 용액을 사용하였고, 제1액제와 혼합 시에 최종 함량이 1.5wt%가 되도록 하였다. 상기 제1액제 제조시, 잔량은 물을 사용하였다.

표 4에 기재되어 있는 비교예 13 및 실시예 13 내지 14의 경우에는, 금속 촉매와 함께, 90nm 입자 크기의 콜로이달 실리카 2.0wt%를 사용하고, BIT 0.03wt%를 첨가한 후 질산과 수산화테트라메틸암모늄을 사용하여 pH를 2.5가 되도록 조절하였다. 제2액제로는 31wt% 과산화수소 용액을 사용하였고, 제1액제와 혼합 시에 최종 함량이 1.5wt%가 되도록 하였다. 상기 제1액제 제조시, 잔량은 물을 사용하였다.

표 6에 기재되어 있는 실시예 15 내지 17의 경우에는, 금속 촉매와 함께, 90nm 입자 크기의 콜로이달 실리카 1.3wt%를 사용하고, CMIT 0.03wt%를 첨가하고, 분산 안정제는 표 5의 함량으로 첨가한 후 질산과 수산화테트라메틸암모늄을 사용하여 pH를 3이 되도록 조절하였다. 제2액제로는 31wt% 과산화수소 용액을 사용하였고, 제1액제와 혼합 시에 최종 함량이 1.5wt%가 되도록 하였다. 상기 제1액제 제조시, 잔량은 물을 사용하였다.

2) 텅스텐 블랭킷 웨이퍼의 연마 속도 측정

【표 2】

No.	촉매 종류 및 함량	금속 함량	금속 총 함량	텅스텐 연마속도 (Å/min)
비교예 1	질산철 0.0362 wt%	Fe 50 ppm	50 ppm	1,113
비교예 2	질산철 0.2170 wt%	Fe 300 ppm	300 ppm	2,202
비교예 3	질산마그네슘 0.00053 wt%	Mg 0.5 ppm	0.5 ppm	105
비교예 4	질산마그네슘 0.0011 wt%	Mg 1 ppm	1 ppm	315

비교예 5	질산마그네슘 0.0844 wt%	Mg 80 ppm	80 ppm	991
비교예 6	페로실리콘 0.0075 wt%	Fe 50 ppm	50 ppm	1,380
비교예 7	-	-	0 ppm	98
실시예 1	질산철 0.0145 wt% 질산마그네슘 0.0211 wt%	Fe 20 ppm Mg 20 ppm	40 ppm	1,816
실시예 2	페로실리콘 0.0023 wt% 질산마그네슘 0.0158 wt%	Fe 15 ppm Mg 15 ppm	30 ppm	1,447
실시예 3	질산철 0.0072 wt% 질산마그네슘 0.0032 wt%	Fe 10 ppm Mg 3 ppm	13 ppm	1,098
실시예 4	질산철 0.0109 wt% 질산마그네슘 0.0053 wt%	Fe 15 ppm Mg 5 ppm	20 ppm	1,228
실시예 5	질산철 0.0289 wt% 질산마그네슘 0.0053 wt%	Fe 40 ppm Mg 5 ppm	45 ppm	2,007
실시예 6	질산철 0.0253 wt% 질산마그네슘 0.0011 wt%	Fe 35 ppm Mg 1 ppm	36 ppm	1,685
실시예 7	질산철 0.1772 wt% 질산마그네슘 0.0369 wt%	Fe 245 ppm Mg 35 ppm	280 ppm	3,119
실시예 8	질산철 0.1809 wt% 질산마그네슘 0.0527 wt%	Fe 250 ppm Mg 50 ppm	300 ppm	3,335
실시예 9	질산철 0.2134 wt% 질산마그네슘 0.0158 wt%	Fe 295 ppm Mg 15 ppm	310 ppm	3,218
비교예 8	질산철 0.2134 wt%	Fe 295 ppm	295 ppm	2,411

상기 표 2에서 사용된 질산철은 질산제3철구수화물이고, 질산마그네슘은 질산마그네슘육수화물이다.

- 상기 표 2의 결과로부터, 질산마그네슘, 질산철, 페로실리콘을 단독으로 사용한 비교예 1, 5, 6보다, 실시예 1 내지 6과 같이 철 촉매와 마그네슘 촉매를 조합하여 사용하였을 때, 대체로 촉매의 금속 함량이 더 적음에도 불구하고 더 높은 텅스텐 연마속도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 촉매의 금속 함량이 더 적은 실시예에서 상대적으로 비교예보다

팅스텐 연마속도가 더 높은 것을 알 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예들은 금속 총 함량을 감소시키면서 종래의 연마제 대비 동등하거나 그 보다 더 높은 연마속도를 구현할 수 있다.

이때, 철 촉매와 마그네슘 촉매 총 함량이 0.0132 wt% 이하인(철금속
5 및 마그네슘 금속의 총 함량이 20ppm 이하인) 경우 (실시예 3) 촉매 함량이
너무 적어 연마속도가 충분치 않고, 0.023 wt% 이상인(철금속 및 마그네슘
금속의 총 함량이 300ppm) 경우(실시예 9)에는 오히려 연마속도가 다소
감소하는 결과를 보이는 것을 알 수 있다. 또, 실시예 9의 경우 Fe 금속 촉매
함량이 최대값인 295 ppm(0.0295 wt%) 이더라도, Fe+Mg 총 함량이 300ppm
10 이상이 되어 연마속도가 더 이상 증가하지 않고 다소 감소하는 결과를
나타내었지만, 연마속도는 우수하였다. 그러나, 철계 금속 촉매만 사용된
비교예 8은, 철 함량이 실시예 9와 같이 295ppm(0.0295wt%)이 되더라도,
실시예 9보다 연마 속도가 낮아졌다. 이러한 결과로부터 본원의 함량 범위
15 내로 철계 및 마그네슘계 금속 촉매를 혼합하여 사용하는 것이 바람직함을 알
수 있다.

한편, 종래와 동일 또는 유사한 금속 총 함량을 사용하는 경우,
실시예 7 내지 8이 비교예 2보다 현저히 높은 연마속도를 구현할 수 있었다.
즉, 본 발명의 실시예들은 종래와 동일한 금속 총 함량을 사용할 경우에는
20 종래보다 현저히 높은 연마속도를 구현할 수 있다.

그리고, 비교예 3 및 4는 총 금속 촉매 함량이 본원보다 적지만 1종의
금속 촉매만 사용되어, 연마속도가 매우 불량하였다. 즉, 비교예 3은
마그네슘계 금속 촉매 함량이 1 ppm (0.0001 wt%)이하인 0.5 ppm로 그 함량이
너무 적어 연마속도가 매우 낮았다. 부가하여, 금속 촉매 없이 과산화수소만
25 있는 슬러리 인 비교예 7의 연마속도와 거의 유사하여 연마속도 향상을 기대할
수 없다. 비교예 4는 금속 촉매 함량이 1ppm으로 사용되어 비교예 3보다는
연마속도가 향상되었지만, 본원 실시예들에 비해 연마속도가 매우 불량함을
확인하였다.

30 【표 3】

No.	촉매 종류 및 함량	금속 함량	금속 총 함량	텅스텐 연마속도 (Å/min)
비교예 9	염화철 0.0339 wt%	Fe 70 ppm	70 ppm	1,472
비교예 10	염화철 0.0290 wt% 질산니켈 0.0030 wt%	Fe 60 ppm Ni 6 ppm	66 ppm	1,308
비교예 11	염화철 0.0290 wt% 질산알루미늄 0.0083 wt%	Fe 60 ppm Al 6 ppm	66 ppm	1,175
비교예 12	염화철 0.0290 wt% 질산칼슘 0.0035 wt%	Fe 60 ppm Ca 6 ppm	66 ppm	998
실시예 10	염화철 0.0290 wt% 질산마그네슘 0.0063 wt%	Fe 60 ppm Mg 6 ppm	66 ppm	2,388
실시예 11	염화철 0.0290 wt% 염화마그네슘 0.0024 wt%	Fe 60 ppm Mg 6 ppm	66 ppm	2,071
실시예 12	염화철 0.0290 wt% 구연산 마그네슘 0.0053 wt%	Fe 60 ppm Mg 6 ppm	66 ppm	2,150

상기 표 3의 비교예 10 내지 12에서 사용된 촉매는 질산니켈육수화물, 질산알루미늄구수화물, 및 질산칼슘사수화물이다.

상기 표 3의 결과로부터, 다중 촉매를 사용하여도 본원과 다른 철계
5 촉매와 니켈, 알루미늄, 또는 칼슘계 촉매를 조합한 다중 촉매를 사용할 경우에는 오히려 텅스텐 연마속도가 감소하는 결과를 나타내었다 (비교예 10 내지 12). 또, 비교예 9는 단일 촉매만 사용된 것으로서 비교예 10 내지 12보다는 연마속도가 높았지만, 실시예 10 내지 12에 비해 연마속도가 낮음을 알 수 있다.

10 반면, 철계 촉매와 반면 마그네슘 화합물을 질산마그네슘, 염화마그네슘 또는 구연산 마그네슘과 조합할 경우 다양한 조합에서 모두 텅스텐 연마속도가 현저히 증가하는 결과를 확인할 수 있었다.(실시예 10 내지 12)

3) 텅스텐 블랭킷 웨이퍼 및 절연막 블랭킷 웨이퍼의 연마속도, 및 패턴 웨이퍼의 디싱 측정

【표 4】

No.	촉매 종류 및 함량	금 속 함 량	금 속 총 함 량	Blanket			Pattern Dishing(Å)	
				텅스텐 연마속 도 (Å/min)	절연막 연마속 도 (Å/min)	선택비 (텅스텐/절연 막)	10 μ m (50% density)	1 μ m (50% density)
비교 예 13	질산철 0.0362 wt%	Fe 50 ppm	50 ppm	1,321	355	3.7	780	533
실시 예 13	페로실리콘 0.0023 wt% 질산마그네 슘 0.0158 wt%	Fe 15 ppm Mg 15 ppm	30 ppm	1,924	348	5.5	596	399
실시 예 14	질산철 0.0289 wt% 질산마그네 슘 0.0053 wt%	Fe 40 ppm Mg 5 ppm	45 ppm	2,359	370	6.4	492	358

5 상기 표 4에서 질산철은 질산제3철구수화물이고, 질산마그네슘은 질산마그네슘육수화물이다.

 상기 표 4의 결과로부터, 철계 촉매와 마그네슘계 촉매를 조합하여 사용할 경우 촉매의 금속 함량이 더 적음에도 불구하고 텅스텐 연마속도가

- 증가하고, 절연막 연마속도는 유지되면서 선택비가 상승하는 결과를 확인할 수 있다. 그리고 패턴 웨이퍼를 연마한 결과에서는 1 μ m (50% density), 10 μ m (50% density) 패턴에서 디싱(Dishing)이 감소되는 것을 알 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예들에 따른 연마 슬러리를 사용할 경우, 비교예보다 연마 속도
- 5 향상뿐만 아니라 패턴 디싱도 감소시킬 수 있음을 알 수 있다.

4) 잔류하는 금속 불순물 분석

- 연마 후에 DIW(탈이온수) 및 암모니아 용액으로 세정을 진행하고 웨이퍼를 건조한 후에 Rigaku사 TXRF 3750 장비를 이용하여, 비교예 2 및
- 10 실시예 5에 대해 연마 이후의 웨이퍼 표면의 금속 불순물의 함량을 분석하였다. 사용된 장비의 검출 한계는 10⁸ atoms/cm² 이었다. 결과는 표 5에 나타내었다.

【표 5】

단위: X10¹⁰ atoms/cm²

No.	측매 종류 및 함량	금속 함량	금속 총 함량	Co	Cu	Zn	Na	Mg	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Mg
Blanket wafer				N.D	0.8	2.3	N.D	N.D	N.D	3.2	N.D	5.2	1.7	0.9
비교예2	질산철 0.2170 wt%	Fe 300 ppm	300 ppm	N.D	1.7	2.1	1.5	0.3	0.1	3.4	0.8	196	2.2	1.3
실시예5	질산철 0.0289 wt% 질산마그네슘 0.0053 wt%	Fe 40 ppm Mg 5 ppm	45 ppm	N.D	1.4	2.1	1.3	0.5	0.1	3.5	1.1	18	2	1.4

- 15 상기 표 5에서 질산철은 질산제3철구수화물이고, 질산마그네슘은 질산마그네슘육수화물이다.

상기 표 5의 결과로부터, 연마 이후의 웨이퍼 표면의 금속 불순물을 분석한 결과 철 촉매만 포함하는 비교예 2 대비 유사한 텅스텐 연마속도 성능을 보이는 실시예 5의 경우 연마 후 웨이퍼 표면에 잔류하는 금속 불순물의 양이 현저히 적은 것을 확인 할 수 있다. (91% 감소)

5

5) 입도 안정성 실험

상술한 ELS-Z(Otsuka Electronics)를 사용해서, 일부 비교예 및 실시예의 화학적 기계적 연마 슬러리에 대해, 제조 직후, 60일 경과 후 및 180일 경과 후의 입도 안정성을 평가하였다. 결과는 표 6과 같다.

10 【표 6】

No.	촉매 종류 및 함량	금속 함량	금속 총 함량	분산 안정제	제조 직후	60일 경과	180일 경과
비교예 2	질산철 0.2170 wt%	Fe 300 ppm	300 ppm	-	97nm	109nm	135nm
실시예 5	질산철 0.0289 wt% 질산마그네슘 0.0053 wt%	Fe 40 ppm Mg 5 ppm	45 ppm	-	98nm	99nm	109nm
실시예 8	질산철 0.1809 wt% 질산마그네슘 0.0527 wt%	Fe 250 ppm Mg 50 ppm	300 ppm	-	96nm	104nm	131nm
실시예 15	질산철 0.1809 wt% 질산마그네슘 0.0527 wt%	Fe 250 ppm Mg 50 ppm	300 ppm	트리부틸 아민 0.01 wt%	98nm	97nm	100nm
실시예 16	질산철 0.1809 wt% 질산마그네슘 0.0527 wt%	Fe 250 ppm Mg 50 ppm	300 ppm	메탄술폰산 0.003 wt%	97nm	100nm	107nm

실시예 17	질산철	Fe 250	300 ppm	트리부틸아민 0.005wt%+메탄술폰산 0.001wt%	97nm	97nm	98nm
	0.1809 wt%	ppm					
	질산마그네슘	Mg 50					
	0.0527 wt%	ppm					

상기 표 6에서 질산철은 질산제3철구수화물(iron(III) nitrate nonahydrate)이고, 질산마그네슘은 질산마그네슘육수화물이다.

5 상기 표 6과 같이, 질산철 촉매를 다량으로 포함하는 비교예 2의 경우 시간이 경과됨에 따라 콜로이달 실리카의 분산 안정성이 저하되면서 입자의
10 사이즈(입도)가 증가하는 현상이 두드러지는 것을 알 수 있다.

반면, 실시예 5와 8의 경우 입도 사이즈가 증가하는 폭이 적은 것으로
확인되었다. 그리고 트리부틸아민, 메탄술폰산을 분산 안정제로 추가로 적용할
경우에는 입도를 안정화시키는 효과를 보다 강화할 수 있음을 알 수 있다.
10 (실시예 15 내지 17)

이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게
설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구
범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및
개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.