



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0112778  
(43) 공개일자 2007년11월27일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) Int. Cl.<br/><i>H01L 21/304</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2007-7018571</p> <p>(22) 출원일자 2007년08월13일<br/>심사청구일자 없음<br/>번역문제출일자 2007년08월13일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/303648<br/>국제출원일자 2006년02월27일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2006/103858<br/>국제공개일자 2006년10월05일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2005-00092608 2005년03월28일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>아사히 가라스 가부시키키가이샤<br/>일본 도쿄도 치요다쿠 유라쿠초 1-12-1<br/>에이지씨 세이미 케미칼 가부시키키가이샤<br/>일본 가나가와켄 지가사끼시 지가사끼 3초메 2방 10고</p> <p>(72) 발명자<br/>요시다 이오리<br/>일본 가나가와켄 요코하마시 가나가와쿠 하자와초 1150반치아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이<br/>곤 요시노리<br/>일본 가나가와켄 요코하마시 가나가와쿠 하자와초 1150반치아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이</p> <p>(74) 대리인<br/>특허법인코리아나</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 12 항

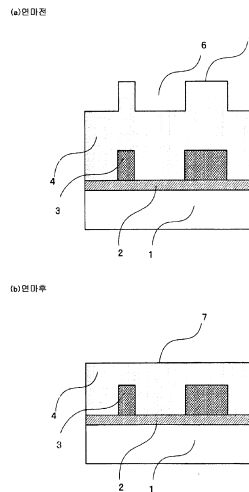
**(54) 반도체 집적 회로 장치용 연마제, 연마 방법 및 반도체집적 회로 장치의 제조 방법**

**(57) 요약**

반도체 집적 회로 장치의 제조에 있어서, 이산화규소계 재료층의 피연마면을 연마하는 경우의 연마 속도의 패턴 의존성이 적고, 오목부의 연마를 억제하면서 볼록부를 우선적으로 연마할 수 있으며, 매우 적은 연마량으로 피연마면을 고평탄화할 수 있는 기술을 제공한다.

반도체 집적 회로 장치의 제조에 있어서, 피연마면이 이산화규소계 재료층의 피연마면인 경우에, 피연마면을 연마하기 위한 화학적 기계적 연마용 연마제로서, 산화세륨 입자와 수용성 폴리아민과 물을 함유하는 연마제를 사용한다.

**대표도 - 도1**



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

반도체 집적 회로 장치의 제조에 있어서 피연마면을 연마하기 위한 화학적 기계적 연마용 연마제로서,  
상기 피연마면은 이산화규소계 재료층의 피연마면이고,  
상기 연마제는, 산화세륨 입자와, 수용성 폴리아민과 물을 함유하는 것을 특징으로 하는 연마제.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  
상기 이산화규소계 재료층은, 붕인규산염 유리 (BPSG) 층, 붕규산염 유리 (BSG) 층 또는 인규산염 유리 (PSG) 층인, 연마제.

### 청구항 3

제 2 항에 있어서,  
상기 이산화규소계 재료층 중의 인 또는 붕소 또는 인과 붕소의 농도가 각각 0.1 ~ 20 질량% 의 범위에 있는, 연마제.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,  
상기 이산화규소계 재료층은 이산화규소층인, 연마제.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 수용성 폴리아민은, 수용성 폴리에테르폴리아민 및 수용성 폴리알킬렌폴리아민으로 이루어지는 군에서 선택된 1 종 이상의 수용성 폴리아민인, 연마제.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 수용성 폴리아민의 중량 평균 분자량이 100 ~ 10만의 범위에 있는, 연마제.

### 청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 수용성 폴리아민의 중량 평균 분자량이 100 ~ 2000 의 범위에 있는, 연마제.

### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 연마제의 전체 질량에 대하여, 상기 수용성 폴리아민은 0.001 ~ 20 질량% 의 범위로 함유되어 있는, 연마제.

### 청구항 9

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 연마제의 전체 질량에 대하여, 상기 수용성 폴리아민은 0.05 ~ 5 질량% 의 범위로 함유되어 있는, 연마제.

### 청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 연마제의 pH 가 9 ~ 12 의 범위에 있는, 연마제.

**청구항 11**

연마제를 연마 패드에 공급하고, 반도체 집적 회로 장치의 피연마면과 연마 패드를 접촉시켜서, 양자간의 상대 운동에 의해 연마하는 피연마면의 연마 방법으로서,  
상기 피연마면은 이산화규소계 재료층의 피연마면이고,  
상기 연마제로서 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 연마제를 사용하는, 연마 방법.

**청구항 12**

제 11 항에 기재된 연마 방법에 의해 피연마면을 연마하는 공정을 갖는, 반도체 집적 회로 장치의 제조 방법.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은, 반도체 집적 회로 장치의 제조 공정에 사용되는 연마 기술에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 이산화규소계 재료층을 포함하는 반도체 집적 회로 장치의 제조 공정에 사용되는 연마 기술에 관한 것이다.

**배경기술**

- <2> 최근, 반도체 집적 회로의 고집적화·고기능화에 수반하여, 미세화·고밀도화를 위한 미세 가공 기술의 개발이 요망되고 있다. 특히, 화학적 기계적 연마법 (Chemical Mechanical Polishing : 이하 CMP 라고 한다) 에 의한 평탄화 기술의 중요성이 높아지고 있다.
- <3> 예를 들어, 반도체 집적 회로 장치의 미세화나 배선의 다층화가 진행됨에 따라서, 제조 공정에 있어서 각 층에서의 표면의 요철 (단차) 이 커지기 쉬운데, 이 단차가 포토리소그래피의 초점 심도를 초과하여 충분한 해상도를 얻을 수 없게 되는 문제를 방지하기 위해서, CMP 는 불가결한 기술로 되어 있다.
- <4> CMP 는, 구체적으로는, 층간 절연막 (ILD 막 : Inter-Level Dielectrics) 의 평탄화, 샬로우 트렌치 분리 (STI : Shallow Trench Isolation), 텅스텐 플러그 형성, 구리와 저유전율막으로 이루어지는 다층 배선 형성 공정 등에서 사용되고 있다. 또한 최근에는, 종래에는 열처리에 의한 리플로우법이 사용되고 있던 메탈 배선 형성 전에 실시하는 절연막 (PMD : Pre-Metal Dielectrics) 의 평탄화에도 적용되기 시작하고 있다.
- <5> ILD, STI 나 PMD 등의 절연막에는 이산화규소계의 것이 사용되는 경우가 많다. 종래에 반도체 장치의 제조 공정에 있어서, 이러한 이산화규소계 절연막의 평탄화를 실시할 때에는, CMP 연마제에 사용되는 지립 (砥粒) 으로서 실리카 지립이 일반적이었다.
- <6> 반도체 집적 회로 장치의 연마 대상이 되는 막 (이하, 피연마막이라고도 한다) 의 표면은, 그 막을 적층할 때에 그 밑에 있는 배선 등의 요철의 영향을 받아서 요철 패턴을 형성한다. 실리카 지립을 이러한 요철 패턴을 갖는 이산화규소계 막의 연마에 적용하면, 충분히 큰 연마 속도가 얻어지는 한편, 표면 요철의 패턴 밀도 (블록부 패턴 부분과 오목부의 합에 대한 블록부 패턴 부분의 비율 : 예를 들어 스트라이프상의 블록부 패턴인 경우에는, 패턴 폭과 패턴 간격의 합에 대한 패턴 폭의 비율) 및 블록부 패턴 사이즈의 대소에 따라서, 블록부의 연마 속도의 패턴 의존성이 크다는 것, 또한 블록부 패턴의 저밀도부 및 큰 사이즈의 오목부 (예를 들어, 넓은 배선 사이의 상부에 있는 부분) 의 연마가 진행되기 쉽다는 것 등의 특성 때문에, 고평탄화를 실현하기 어렵다는 기술적 과제가 있었다. 이와 같이 연마 속도가 표면 요철의 패턴 밀도나 패턴 사이즈에 영향을 받는 것을, 연마 속도에 패턴 의존성이 있다고 말한다.
- <7> 또한, 실리카 지립을 사용한 이산화규소계 막의 평탄화에서는 평탄화까지 필요한 연마량이 크기 때문에, 피연마막의 막두께를 두껍게 성막하지 않으면 안되는 경우가 많아, 반도체 집적 회로 장치의 제조에 있어서 성막 비용의 상승과 스루풋의 저하라는 문제를 초래하고 있었다. 예를 들어, PMD 공정에서는 경도가 낮은 붕인규산염 유리 (BPSG), 붕규산염 유리 (BSG), 인규산염 유리 (PSG) 등이 사용되고 있고, 이들 막의 연마 속도가 다른 재료에 비해 매우 크기 때문에, 미리 두꺼운 막두께로 성막하고, 이것을 연마함으로써 평탄화의 실현에 힘쓰고 있다.

- <8> 이 모습을 도 3 을 사용하여 예시적으로 설명한다. 도 3 의 (a) 는, 실리콘 기판 (1) 상에 이산화규소막 (2), 폴리실리콘막 (3) 및 BPSG 막 (4) 을 적층하고, 폴리실리콘막 (3) 의 영향에 의해 BPSG 막 (4) 의 표면에 볼록부 (5) 와 오목부 (6) 가 생긴 상태를 나타내는 반도체 집적 회로 장치의 부분적 횡단면도이다. 이것은 연마 전의 상태이다.
- <9> 이러한 구성에 있어서 BPSG 막 면을 연마하는 경우, BPSG 막은 볼록부에 비해 오목부의 연마도 진행되기 쉽고, 그 결과, 면의 평탄화를 실현하기가 어려워 도 3 의 (b) 와 같이 되는 경우가 많다. 그래서, 현재로서는, BPSG 막 (4) 의 막두께를 크게 형성하고, 이것을 연마함으로써 요철의 저감에 애쓰고 있는 것이다.
- <10> 이와 같이, 이산화규소계 재료층을 포함하는 반도체 집적 회로 장치, 특히, 일반적으로 다른 재료와 비교하여 연마 속도가 큰 BPSG 막, BSG 막 및 PSG 막 중 어느 하나를 포함하는 반도체 집적 회로 장치에는 피연마면의 평탄화가 어렵다는 문제점이 있었다.
- <11> CMP 연마제에 사용되는 지립으로서 최근, 산화세륨 입자를 지립으로 사용한 CMP 연마제가 검토되고 있다. 산화세륨 연마제는, 층 표면에서 산화세륨과 피연마막 표면의 Si-O 결합 SiO 부와의 화학 반응에 의해 높은 연마 속도를 가져, 반도체 장치의 제조 공정에 있어서 스루풋의 향상이 기대되고 있으며, 이 산화세륨 연마제에 계면 활성제나 수용성 폴리머, 수용성 저분자 등을 첨가하여, 산화세륨 연마제의 분산성 향상과 피연마면의 평탄성을 향상시키는 기술이 개발되고 있다.
- <12> 예를 들어 특허 문헌 1 에서는, SiO<sub>2</sub>, SiON, SiOF, 붕소인규산 유리, 및 인규산 유리 등과 같은 절연막의 평탄화에 적합한 첨가제로서, 카르복실기 또는 카르복실기의 염으로 이루어지는 친수기를 갖는 유기 화합물이 제안되어 있다.
- <13> 또한, 특허 문헌 2 에서는, 양이온성을 나타내고, 제 1 급 아민, 제 2 급 아민, 제 3 급 아민 또는 제 4 급 암모늄 화합물 등의 수용성 유기 저분자에서 선택되는 저분자 첨가제가 제안되어, ILD 막, STI 용 절연막을 평탄화하는 CMP 기술에 있어서 연마를, 고효율 및 고속으로, 또한 프로세스 관리상으로도 용이하게 실시할 수 있다고 기재되어 있다.
- <14> 또, 특허 문헌 3 에서는, 수용성 함질소 화합물과 수용성 음이온성 유기 화합물로 이루어지는 2 종류 이상의 첨가제를 함유하는 것이 제안되어 있어, 이 연마제는 피연마면에 상처를 내지 않고 고속으로 고평탄화할 수 있고, 보존 안정성이 우수하며, 프로세스 관리가 용이한, ILD 막, STI 용 절연막 등의 연마에 적합한 CMP 연마제라고 기재되어 있다. 수용성 함질소 화합물로는, 제 1 급 아민, 제 2 급 아민, 제 3 급 아민, 제 4 급 암모늄, 폴리비닐피롤리돈, N-알킬-2-피롤리돈, 지방족 락탐 및 지방족 디카르복실산이미드이다. 또한 수용성 음이온성 유기 화합물로는, 유리 (遊離) 된 -COOM 기, 페놀성 -OH 기, -SO<sub>3</sub>M 기, -OSO<sub>3</sub>M 기, -PO<sub>4</sub>M<sub>2</sub> 기 또는 -PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> 기 (단, M 은 수소 원자, NH<sub>4</sub> 또는 금속 원자) 를 갖는 화합물이다.
- <15> 그런데, 이들 특허 문헌에서는 이산화규소막의 연마예가 나타나 있을 뿐으로, 평탄화가 어려운 BPSG 막, BSG 막, PSG 막에 관해서는 예시되어 있지 않다. 특허 문헌 1 의 첨가제는 음이온형이기 때문에, 수중에서 마이너스로 대전되는 이산화규소막, BPSG 막, BSG 막, PSG 막에는 흡착되지 않아, 충분한 피막을 형성할 수 없다. 단단한 이산화규소막에서는 평탄화가 가능하더라도, 연질의 BPSG 막, BSG 막, PSG 막에서는, 실제로는 연마 속도가 현저히 빨라, 패턴 형성된 반도체 집적 회로 장치를 평탄화하는 것은 불가능하다. 또한, 특허 문헌 2 의 첨가제는 양이온성 첨가제이기 때문에 피막 형성은 가능하지만, 저분자 첨가제이기 때문에 피막성이 충분하지 않아, 역시 BPSG 막, BSG 막, PSG 막의 반도체 집적 회로 장치를 평탄화하는 것은 불가능하다. 특허 문헌 3 에서는 수용성 함질소 화합물과 수용성 음이온성 유기 화합물의 2 종류 이상의 첨가제가 제안되어 있지만, 수용성 함질소 화합물은 특허 문헌 2 의 저분자 첨가제와 실질적으로 동등하여, 역시 BPSG 막, BSG 막, PSG 막의 연마 속도가 현저히 크므로, 반도체 집적 회로 장치를 평탄화하기란 불가능하다. 또한, 이 CMP 연마제의 pH 는, 안정성, 선택 연마성, 작업성, 취급성 등의 관점에서 3 ~ 9 인 것이 바람직하고, 7.0 ~ 9.0 인 것이 보다 바람직한 것으로 되어 있지만, 이 pH 영역에서는 BPSG 막, BSG 막, PSG 막의 연마 속도를 효과적으로 제어할 수 없다는 문제점이 있다.
- <16> 특허 문헌 1 : 일본 특허공보 제3278532호
- <17> 특허 문헌 2 : 일본 공개특허공보 2001-7061호
- <18> 특허 문헌 3 : 일본 공개특허공보 2001-185514호

- <19> 특허 문헌 4 : 일본 공개특허공보 평11-12561호
- <20> 특허 문헌 5 : 일본 공개특허공보 2001-35818호

**발명의 상세한 설명**

- <21> 발명의 개시
- <22> 발명이 해결하고자 하는 과제
- <23> 본 발명은 상기 문제점을 해결하여, 반도체 집적 회로 장치의 제조에 있어서 이산화규소계 재료층의 피연마면을 연마할 때에 연마 속도의 패턴 의존성이 매우 작고, 오목부의 연마를 억제하면서 볼록부를 우선적으로 연마함으로써, 고평탄화를 실현할 수 있는 연마제 및 연마 방법을 제공하는 것을 목적으로 하고 있다. 본 발명의 또 다른 목적 및 이점은, 이하의 설명으로부터 명확해질 것이다.
- <24> 과제를 해결하기 위한 수단
- <25> 즉, 본 발명은 이하의 특징을 요지로 하는 것이다.
- <26> (1) 반도체 집적 회로 장치의 제조에 있어서 피연마면을 연마하기 위한 화학적 기계적 연마용 연마제로서, 상기 피연마면이 이산화규소계 재료층의 피연마면이고, 당해 연마제가, 산화세륨 입자와 수용성 폴리아민과 물을 함유하는 것을 특징으로 하는 연마제.
- <27> (2) 상기 이산화규소계 재료층이, 붕인규산염 유리 (BPSG) 층, 붕규산염 유리 (BSG) 층 또는 인규산염 유리 (PSG) 층인 상기 (1) 에 기재된 연마제.
- <28> (3) 상기 이산화규소계 재료층 중의 인 또는 붕소 또는 인과 붕소의 농도가 각각 0.1 ~ 20 질량% 의 범위에 있는 상기 (2) 에 기재된 연마제.
- <29> (4) 상기 이산화규소계 재료층이 이산화규소층인 상기 (1) 에 기재된 연마제.
- <30> (5) 상기 수용성 폴리아민이, 수용성 폴리에테르폴리아민 및 수용성 폴리알킬렌폴리아민으로 이루어지는 군에서 선택된 1 종 이상의 수용성 폴리아민인 상기 (1) ~ (4) 중 어느 한 항에 기재된 연마제.
- <31> (6) 상기 수용성 폴리아민의 중량 평균 분자량이 100 ~ 10만의 범위에 있는 상기 (1) ~ (5) 중 어느 한 항에 기재된 연마제.
- <32> (7) 상기 수용성 폴리아민의 중량 평균 분자량이 100 ~ 2000 의 범위에 있는 상기 (1) ~ (5) 중 어느 한 항에 기재된 연마제.
- <33> (8) 상기 연마제의 전체 질량에 대하여, 상기 수용성 폴리아민이 0.001 ~ 20 질량% 의 범위로 함유되어 있는 상기 (1) ~ (7) 중 어느 한 항에 기재된 연마제.
- <34> (9) 상기 연마제의 전체 질량에 대하여, 상기 수용성 폴리아민이 0.05 ~ 5 질량% 의 범위로 함유되어 있는 상기 (1) ~ (7) 중 어느 한 항에 기재된 연마제.
- <35> (10) 상기 연마제의 pH 가 9 ~ 12 의 범위에 있는 상기 (1) ~ (9) 중 어느 한 항에 기재된 연마제.
- <36> (11) 연마제를 연마 패드에 공급하고, 반도체 집적 회로 장치의 피연마면과 연마 패드를 접촉시켜서, 양자간의 상대 운동에 의해 연마하는 피연마면의 연마 방법으로서, 당해 피연마면이 이산화규소계 재료층의 피연마면이고, 당해 연마제로서 상기 (1) ~ (10) 중 어느 한 항에 기재된 연마제를 사용하는 연마 방법.
- <37> (12) 상기 (11) 에 기재된 연마 방법에 의해 피연마면을 연마하는 공정을 갖는, 반도체 집적 회로 장치의 제조 방법.
- <38> 발명의 효과
- <39> 본 발명에 의해, 반도체 집적 회로 장치의 제조에 있어서 이산화규소계 재료층의 피연마면을 연마하는 경우의 연마 속도의 패턴 의존성이 적고, 오목부의 연마를 억제하면서 볼록부를 우선적으로 연마할 수 있으며, 매우 적은 연마량으로 피연마면을 고평탄화하는 것이 가능해진다.

**실시예**

- <102> 이하, 본 발명에 관련된 예를 설명한다. 예 1 ~ 11, 14 가 실시예, 예 12, 13 이 비교예이다. 실시예에 있어서 「%」는 특별히 언급하지 않은 한 질량% 를 의미한다. 특성치는 하기 방법에 의해 평가하였다.
- <103> (pH)
- <104> 요코가와 전기사 제조의 pH81-11 로 측정하였다.
- <105> (지립의 평균 입경)
- <106> 레이저 산란·회절 장치 (호리바 제작소사 제조, 상품명 : LA-920) 를 사용하여 구하였다.
- <107> (연마제의 분산 안정성)
- <108> 실시예에서의 「응집 침전 시간」은, 직경 18mm 의 유리제 시험관에 연마제를 20mL 넣고 10 일간 정치시켜, 2 층으로 분리되어 상청액이 생길 때까지의 시간으로서 구하였다.
- <109> (연마 특성)
- <110> (1) 연마 조건
- <111> 연마는 이하의 장치 및 조건으로 실시하였다.
- <112> 연마기 : 전자동 CMP 장치 MIRRA (APPLIED MATERIALS 사 제조)
- <113> 연마제 공급 속도 : 200ml/분
- <114> 연마 패드 : 2 층 패드 IC-1400 의 K-groove 또는 단층 패드 IC-1000 의 K-groove (Rodel 사 제조)
- <115> 연마 패드의 컨디셔닝 : MEC100-pH3.5L (미츠비시 마테리알사 제조)
- <116> 연마 정반의 회전수 : 77rpm
- <117> 연마 헤드의 회전수 : 73rpm
- <118> 연마압 : 27.6kPa (예 1 ~ 11, 14 의 연마제의 경우)
- <119> 연마압 : 13.8kPa (예 12, 13 의 연마제의 경우)
- <120> (2) 평가
- <121> 연마 속도의 측정 : 막후계 UV-1280SE (KLA-Tencor 사 제조) 를 사용하였다.
- <122> 표면 단차의 측정 : 프로파일러 HRP-100 (KLA-Tencor 사 제조) 을 사용하였다.
- <123> (3) 피연마물
- <124> 다음의 피연마물을 사용하였다.
- <125> (3-1) 블랭킷 웨이퍼
- <126> 예 1 ~ 4, 8, 11 ~ 13 의 연마제에 관해서는, International SEMATECH 사 제조의 붕소와 인의 농도가 각각 3.52%, 3.85% 인 BPSG 막 (1 $\mu$ m 두께) 으로 실리콘면을 전체면 피복한 블랭킷 웨이퍼를 사용하였다.
- <127> 예 5 ~ 7, 12, 13 의 연마제에 관해서는, International SEMATECH 사 제조의 붕소와 인의 농도가 각각 13%, 14% 인 BPSG 막 (1 $\mu$ m 두께) 으로 실리콘면을 전체면 피복한 블랭킷 웨이퍼를 사용하였다.
- <128> 블랭킷 웨이퍼의 모식적 측단면도를 도 4 에 나타낸다.
- <129> (3-2) 패턴이 형성되어 있는 웨이퍼
- <130> 예 1 ~ 4, 8 ~ 12 의 연마제에 관해서, STI 864 CMP 000 의 BPSG 막 (붕소가 3.52%, 인이 3.85%) (1 $\mu$ m 두께) 으로 패턴 폭이 100 $\mu$ m, 패턴 간격이 10 $\mu$ m 인 스트라이프 패턴의 홈을 갖는 실리콘면을 전체면 피복한 패턴 형성 웨이퍼를 사용하였다. 예 5 의 연마제에 관해서는, STI 864 CMP 000 의 BPSG 막의 붕소가 13%, 인이 14% 인 것 외에는 예 1 ~ 4, 12 의 연마제의 경우와 동일하였다. 이 패턴은 STI 의 모의적 패턴이다. 패턴 형성 웨이퍼의 모식적 측단면도를 도 5 에 나타낸다. 부호 51 이 실리콘 웨이퍼의 홈을 나타낸다.
- <131> 또, 예 1 ~ 5, 8 ~ 12 에 있어서 사용한 패턴 형성 웨이퍼 표면의 단차 즉 패턴 홈의 깊이 (도 5 의 L 에 상

당) 는 모두 350nm 이지만, 본 발명은 이 수치에 한정되는 것은 아니다.

- <132> 예 14 의 연마제 (예 1 과 동일한 연마제) 에 관해서는, 예 1 ~ 4, 12 의 연마제의 경우와 동일한 스트라이프 패턴의 홈을 갖는 STI 864 CMP 000 의 실리콘편의 블록부에 대하여 이산화규소막 (10nm 두께), 질화규소막 (140 nm 두께) 을 순서대로 피복한 것을, 다시 이산화규소막 (700nm 두께) 으로 전체면 피복한 패턴 형성 웨이퍼를 사용하였다. 또, 예 14 에 있어서 사용한 패턴 형성 웨이퍼의 단차 즉 패턴 홈 깊이는 500nm 이었다.
- <133> (4) 연마제의 특성 평가 방법
- <134> 블랭킷 웨이퍼에 관해서는 60 초 연마하고, 연마 전후의 막두께 차를 연마 속도로 하였다.
- <135> 패턴 웨이퍼에 관해서는, 하나의 칩 내에 있어서, 10%, 20%, 30%, 40%, 50% 밀도 패턴에 있어서의 블록부 막두께와 오목부 막두께의 데이터를, 각 밀도 패턴의 중앙부에 관해서 1 점씩 연마 전후에 측정하고, 이들을 각 밀도에 있어서의 값으로서 평가하였다. 블록부 막두께의 편차는, 연마 전후에 있어서 각 밀도의 블록부의 막두께 차의 최대치와 최소치의 차이이다. 오목부의 최대 연마량은, 연마 전후에 있어서 각 밀도의 오목부의 막두께 차의 최대치이다. 최대 단차는, 연마 후에 있어서 각 밀도의 블록부와 오목부의 단차 중 가장 큰 값이다. 막두께의 측정에는 광간섭식 전자동 막두께 측정 장치 UV1280SE (KLA Tencor 사 제조) 를 사용하였다.
- <136> 또, 밀도의 수치는, 예를 들어 10% 인 경우, 패턴 웨이퍼를 그 면에 직교하는 방향에서 본 경우, 블록부 패턴의 폭과 오목부 패턴의 폭의 합계에 대한 블록부 패턴의 폭의 비율을 의미한다.
- <137> [예 1]
- <138> 산화세륨 지립과, 분산제로서 중합 평균 분자량 5000 인 폴리아크릴산암모늄을 질량비로 100 : 0.7 이 되도록 하여 탈이온수 중에서 교반하면서 혼합하고, 초음파 분산, 필터링을 실시하여, 지립의 농도가 10%, 분산제 농도가 0.07% 인 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물을 탈이온수로 5 배로 희석하여, 지립 농도 2%, 분산제 농도 0.014% 의 지립 혼합물 A 를 제조하였다. 지립 혼합물 A 의 pH 는 7.6 이고, 지립의 평균 입경은 0.19 $\mu$ m 이었다.
- <139> 다음으로 탈이온수 중에, 수용성 폴리아민으로서 중합 평균 분자량 230 의 폴리옥시프로필렌디아민 (BASF 사 제조, 상품명 폴리에테르아민) 을 용해시켜, 폴리옥시프로필렌디아민 농도 1.0% 의 첨가제액 B 를 제조하였다.
- <140> 이 첨가제액 B 와 지립 혼합물 A 를 질량비 1 : 1 로 하여, 교반하면서 혼합함으로써, 지립 농도가 1%, 폴리아크릴산암모늄 농도가 0.007%, 폴리옥시프로필렌디아민 농도가 0.5%, pH 가 10.8 인 연마제를 제조하였다.
- <141> [예 2]
- <142> 폴리옥시프로필렌디아민의 농도를 2.0% 가 되도록 한 것 외에는 예 1 의 첨가제액 B 의 제조와 동일하게 하여, 첨가제액 C 를 제조하였다. 이 첨가제액 C 와, 예 1 과 동일한 방법으로 제조한 지립 혼합물 A 를, 질량비 1 : 1 로 교반하면서 혼합함으로써, 지립 농도가 1%, 폴리아크릴산암모늄 농도가 0.007%, 폴리옥시프로필렌디아민 농도가 1.0%, pH 가 11.2 인 연마제를 제조하였다.
- <143> [예 3]
- <144> 폴리옥시프로필렌디아민의 농도를 2.5% 가 되도록 한 것 외에는 예 1 의 첨가제액 B 의 제조와 동일하게 하여, 첨가제액 D 를 제조하였다. 이 첨가제액 D 와, 예 1 과 동일한 방법으로 제조한 지립 혼합물 A 를, 질량비 1 : 1 로 교반하면서 혼합함으로써, 지립 농도가 1%, 폴리아크릴산암모늄 농도가 0.007%, 폴리옥시프로필렌디아민 농도가 1.25%, pH 가 11.3 인 연마제를 제조하였다.
- <145> [예 4]
- <146> 폴리옥시프로필렌디아민의 농도를 3.0% 가 되도록 한 것 외에는 예 1 의 첨가제액 B 의 제조와 동일하게 하여, 첨가제액 E 를 제조하였다. 이 첨가제액 E 와, 예 1 과 동일한 방법으로 제조한 지립 혼합물 A 를, 질량비 1 : 1 로 교반하면서 혼합함으로써, 지립 농도가 1%, 폴리아크릴산암모늄 농도가 0.007%, 폴리옥시프로필렌디아민 농도가 1.5%, pH 가 11.4 인 연마제를 제조하였다.
- <147> [예 5]
- <148> 중합 평균 분자량이 400 인 폴리옥시프로필렌디아민 (BASF 사 제조, 상품명 폴리에테르아민) 을 사용하고, 그 폴리옥시프로필렌디아민의 농도를 1.0% 가 되도록 한 것 외에는 예 1 의 첨가제액 B 의 제조와 동일하게 하여, 첨가제액 F 를 제조하였다. 이 첨가제액 F 와, 예 1 과 동일한 방법으로 제조한 지립 혼합물 A 를, 질량비

1 : 1 로 교반하면서 혼합함으로써, 지립 농도가 1%, 폴리아크릴산암모늄 농도가 0.007%, 폴리옥시프로필렌디아민 농도가 0.5%, pH 가 10.9 인 연마제를 제조하였다.

<149> [예 6]

<150> 폴리옥시프로필렌디아민의 농도를 2.0% 가 되도록 한 것 외에는 예 5 의 첨가제액 F 의 제조와 동일하게 하여, 첨가제액 G 를 제조하였다. 이 첨가제액 G 와, 예 1 과 동일한 방법으로 제조한 지립 혼합물 A 를, 질량비 1 : 1 로 교반하면서 혼합함으로써, 지립 농도가 1%, 폴리아크릴산암모늄 농도가 0.007%, 폴리옥시프로필렌디아민 농도가 1.0%, pH 가 11.1 인 연마제를 제조하였다.

<151> [예 7]

<152> 중합 평균 분자량이 440 인 폴리옥시프로필렌디아민 (BASF 사 제조, 상품명 폴리에테르아민) 을 사용하고, 그 폴리옥시프로필렌디아민의 농도를 1.0% 가 되도록 한 것 외에는 예 1 의 첨가제액 B 의 제조와 동일하게 하여, 첨가제액 H 를 제조하였다. 이 첨가제액 H 와, 예 1 과 동일한 방법으로 제조한 지립 혼합물 A 를, 질량비 1 : 1 로 교반하면서 혼합함으로써, 지립 농도가 1%, 폴리아크릴산암모늄 농도가 0.007%, 폴리옥시프로필렌디아민 농도가 0.5%, pH 가 10.9 인 연마제를 제조하였다.

<153> [예 8]

<154> 중합 평균 분자량이 220 인 4,7,10-트리옥사트리데칸-1,13-디아민 (BASF 사 제조) 을 사용하고, 그 4,7,10-트리옥사트리데칸-1,13-디아민의 농도를 0.5% 가 되도록 한 것 외에는 예 1 의 첨가제액 B 의 제조와 동일하게 하여, 첨가제액 I 를 제조하였다. 이 첨가제액 I 와, 예 1 과 동일한 방법으로 제조한 지립 혼합물 A 를, 질량비 1 : 1 로 교반하면서 혼합함으로써, 지립 농도가 1%, 폴리아크릴산암모늄이 0.007%, 4,7,10-트리옥사트리데칸-1,13-디아민 농도가 0.25%, pH 가 10.7 인 연마제를 제조하였다.

<155> [예 9]

<156> 4,7,10-트리옥사트리데칸-1,13-디아민의 농도를 0.3% 가 되도록 한 것 외에는 예 8 의 첨가제액 I 의 제조와 동일하게 하여, 첨가제액 J 를 제조하였다. 이 첨가제액 J 와, 예 1 과 동일한 방법으로 제조한 지립 혼합물 A 를, 질량비 1 : 1 로 교반하면서 혼합함으로써, 지립 농도가 1%, 폴리아크릴산암모늄이 0.007%, 4,7,10-트리옥사트리데칸-1,13-디아민 농도가 0.15%, pH 가 10.6 인 연마제를 제조하였다.

<157> [예 10]

<158> 중합 평균 분자량이 220 인 N,N'-비스(3-아미노프로필)-에틸렌디아민 (BASF 사 제조) 을 사용하고, 그 N,N'-비스(3-아미노프로필)-에틸렌디아민의 농도를 0.4% 가 되도록 한 것 외에는 예 1 의 첨가제액 B 의 제조와 동일하게 하여, 첨가제액 K 를 제조하였다. 이 첨가제액 K 와, 예 1 과 동일한 방법으로 제조한 지립 혼합물 A 를, 질량비 1 : 1 로 교반하면서 혼합함으로써, 지립 농도가 1%, 폴리아크릴산암모늄이 0.007%, N,N'-비스(3-아미노프로필)-에틸렌디아민 농도가 0.2%, pH 가 11.3 인 연마제를 제조하였다.

<159> [예 11]

<160> 중합 평균 분자량이 232 인 펜타에틸렌헥사민 (와코 준야쿠사 제조) 을 사용하고, 그 펜타에틸렌헥사민의 농도를 0.2% 가 되도록 한 것 외에는 예 1 의 첨가제액 B 의 제조와 동일하게 하여, 첨가제액 L 을 제조하였다. 이 첨가제액 L 과, 예 1 과 동일한 방법으로 제조한 지립 혼합물 A 를, 질량비 1 : 1 로 교반하면서 혼합함으로써, 지립 농도가 1%, 폴리아크릴산암모늄이 0.007%, 펜타에틸렌헥사민 농도가 0.1%, pH 가 11.2 인 연마제를 제조하였다.

<161> [예 12]

<162> 탈이온수 중에, pH 를 조정하기 위한 질산 수용액과, 중합 평균 분자량이 5000 인 폴리아크릴산암모늄을 첨가하여, 질산 농도가 0.292%, 폴리아크릴산암모늄 농도가 0.68% 인 첨가제액 M 을 제조하였다.

<163> 이 첨가제액 M 과, 예 1 과 동일한 방법으로 제조한 지립 혼합물 A 를, 질량 1 : 1 로 교반하면서 혼합함으로써, 지립 농도가 1%, 지립 혼합물 A 로부터의 폴리아크릴산암모늄 농도가 0.007%, 첨가제액 M 으로부터의 폴리아크릴산암모늄 농도가 0.34%, pH 가 5.0 인 연마제를 제조하였다.

<164> [예 13]

<165> 탈이온수 중에, pH 를 조정하기 위한 질산 수용액과, 중합 평균 분자량이 5000 인 폴리아크릴산암모늄을 첨가하

여, 질산 농도가 0.427%, 폴리아크릴산암모늄 농도가 1.02% 인 첨가제액 N 을 제조하였다.

- <166> 이 첨가제액 N 과, 예 1 과 동일한 방법으로 제조한 지립 혼합물 A 를 교반하면서 혼합함으로써, 지립 농도가 1%, 지립 혼합물 A 로부터의 폴리아크릴산암모늄 농도가 0.007%, 첨가제액 N 으로부터의 폴리아크릴산암모늄 농도가 0.51%, pH 가 5.0 인 연마제를 제조하였다.
- <167> 상기 각 예에 관해서, 연마제의 조성, pH, 지립의 평균 입경 및 연마제의 응집 침전 시간을 표 1 에, 연마 특성의 평가 결과를 표 2 에 나타낸다. 예 6, 7, 13 의 연마 특성은, BPSG 막의 블랭킷 웨이퍼에 관해서만 평가하였다. 예 9, 10 의 연마 특성은, BPSG 막의 패턴 형성 웨이퍼에 관해서만 평가하였다.
- <168> 예 1 ~ 12 에 관해서는 각각, 지립 혼합물 A 도 연마제도 지립의 평균 입경은 0.19 $\mu$ m 이었다. 즉, 첨가제액 B ~ M 의 혼합에 의해 지립의 응집이 진행되는 일은 없었다. 이들 연마제를 정치시켜 분산 안정성을 평가한 결과, 1 주일 이상 경과하더라도 응집 침전이 생기지 않고 분산이 유지되었다. 이들의 분산 상태는 첨가제를 첨가하지 않은 지립 혼합물 A 와 동일 정도로, 상기한 분산 안정성 평가법에 의해 10 일간 정치시켜도 상청층이 나타나지 않고, 분산성이 매우 양호하였다. 그러나, 예 13 의 연마제에서만은, 수 십분만에 지립의 응집에 의한 침전이 발생하였다.
- <169> 또한, 상기한 예에서 제조한 연마제에 관해서 연마 특성을 평가한 결과, 예 1 ~ 4, 8, 11 의 각 연마제의 블랭킷 웨이퍼의 연마 특성에서는, 붕소와 인의 농도가 각각 3.52%, 3.85% 인 BPSG 막에 대한 연마 속도 ( $O_x$ ) 가, 예 1 의 연마제에서는 53nm/분, 예 2 의 연마제에서는 23nm/분, 예 3 의 연마제에서는 21nm/분, 예 4 의 연마제에서는 17nm/분, 예 8 의 연마제에서는 30nm/분, 예 11 의 연마제에서는 15nm/분이었다.
- <170> 또한, 패턴 형성 웨이퍼의 연마 시간은, 예 1 의 연마제에서는 120 초이고, 블록부의 막두께의 편차는 48nm, 오목부의 최대 연마량은 190nm, 최대 단차는 3nm 이었다. 예 2 의 연마제에서는, 패턴 형성 웨이퍼의 연마 시간이 150 초이고, 블록부의 막두께의 편차는 25nm, 오목부의 최대 연마량은 120nm, 최대 단차는 1nm 이었다. 예 3 의 연마제에서는, 패턴 형성 웨이퍼의 연마 시간이 150 초이고, 블록부의 막두께의 편차는 20nm, 오목부의 최대 연마량은 100nm, 최대 단차는 5nm 이었다. 예 4 의 연마제에서는, 패턴 형성 웨이퍼의 연마 시간이 180 초이고, 블록부의 막두께의 편차는 11nm, 오목부의 최대 연마량은 100nm, 최대 단차는 3nm 이었다.
- <171> 예 5, 6 의 각 연마제의 블랭킷 웨이퍼의 연마 특성은, 붕소와 인의 농도가 각각 13%, 14% 인 BPSG 막에 대한 연마 속도 ( $O_x$ ) 가, 예 5 의 연마제에서는 60nm/분, 예 6 의 연마제에서는 33nm/분이었다. 또한, 패턴 형성 웨이퍼의 연마 시간은, 예 5 의 연마제에서는 120 초이고, 블록부의 막두께의 편차는 10nm, 오목부의 최대 연마량은 90nm, 최대 단차는 25nm 이었다.
- <172> 예 7 의 연마제의 블랭킷 웨이퍼의 연마 특성은, 붕소와 인의 농도가 각각 13%, 14% 인 BPSG 막에 대한 연마 속도 ( $O_x$ ) 가 3nm/분이었다.
- <173> 또한, 예 8 의 연마제에서는, 패턴 형성 웨이퍼의 연마 시간은 180 초이고, 블록부의 막두께의 편차는 7nm, 오목부의 최대 연마량은 80nm, 최대 단차는 2nm 이었다. 예 9 의 연마제에서는, 패턴 형성 웨이퍼의 연마 시간은 150 초이고, 블록부의 막두께의 편차는 26nm, 오목부의 최대 연마량은 110nm, 최대 단차는 1nm 이었다. 예 10 의 연마제에서는, 패턴 형성 웨이퍼의 연마 시간은 180 초이고, 블록부의 막두께의 편차는 19nm, 오목부의 최대 연마량은 108nm, 최대 단차는 4nm 이었다. 예 11 의 연마제에서는, 패턴 형성 웨이퍼의 연마 시간은 210 초이고, 블록부의 막두께의 편차는 17nm, 오목부의 최대 연마량은 71nm, 최대 단차는 13nm 이었다.
- <174> 예 12, 13 의 각 연마제의, 붕소와 인의 농도가 각각 13%, 14% 인 BPSG 막의 블랭킷 웨이퍼에 대한 연마 속도 ( $O_x$ ) 는, 예 12 의 경우에는 595nm/분, 예 13 의 경우에는 551nm/분이었다. 또한, 붕소와 인의 농도가 각각 3.52%, 3.85% 인 BPSG 막의 블랭킷 웨이퍼에 대한 연마 속도 ( $O_x$ ) 는, 예 12 의 경우에는 330nm/분, 예 13 의 경우에는 306nm/분이었다. 그리고, 패턴 형성 웨이퍼의 연마 시간은, 예 12 의 연마제에서는 60 초이고, 블록부의 막두께의 편차는 93nm, 오목부의 최대 연마량은 286nm, 최대 단차는 5nm 이었다.
- <175> 상기한 블랭킷 웨이퍼의 연마 특성의 결과로부터, 본 발명의 실시예인 예 1 ~ 11 의 연마제는 비교예인 예 12, 13 의 연마제와 비교하여, BPSG 막의 연마 속도가 충분히 억제되어 있음을 알 수 있다. 또한, 패턴 형성 웨이퍼의 연마 특성의 결과로부터, 예 12 의 연마제에서는 연마 시간 60 초에서 단차는 해소되어 있지만, 블록부의 막두께 편차가 매우 크고 또한 오목부의 연마량이 지나치게 많은 데 반하여, 본 발명의 실시예인 예 1 ~ 5, 8 ~ 11 의 연마제에서는, 연마 시간이 120 초 내지 210 초에서 단차가 해소되고, 블록부 막두께의 편차가 작으

며 또한 오목부의 연마량이 매우 적음을 알 수 있다. 여기서, 예 11의 연마제에서는, 다른 연마제와 비교하여 최대 단차가 약간 크지만, 예 1 ~ 5, 8 ~ 11 중에서 오목부의 최대 연마량은 가장 적게 억제되어 있어, 양호한 결과가 얻어졌다.

표 1

예	지립		분산제 농도 (%)	첨가제액으로부터의 첨가제			pH	응집 침전 시간
	(%)	( $\mu\text{m}$ )		종 류	분자량	농도 (%)		
1	1.0	0.19	0.007	폴리옥시 프로필렌 디아민	230	0.5	10.8	>1주일
2	1.0	0.19	0.007	폴리옥시 프로필렌 디아민	230	1.0	11.2	>1주일
3	1.0	0.19	0.007	폴리옥시 프로필렌 디아민	230	1.25	11.3	>1주일
4	1.0	0.19	0.007	폴리옥시 프로필렌 디아민	230	1.5	11.4	>1주일
5	1.0	0.19	0.007	폴리옥시 프로필렌 디아민	400	0.5	10.9	>1주일
6	1.0	0.19	0.007	폴리옥시 프로필렌 디아민	400	1.0	11.1	>1주일
7	1.0	0.19	0.007	폴리옥시 프로필렌 디아민	440	0.5	10.9	>1주일
8	1.0	0.19	0.007	4,7,10-트리 옥사트리데칸 ·1,13-디아민	220	0.25	10.7	>1주일
9	1.0	0.19	0.007	4,7,10-트리 옥사트리데칸 ·1,13-디아민	220	0.15	10.6	>1주일
10	1.0	0.19	0.007	N,N'-비스(3- 아미노프로 필)-에틸렌 디아민	220	0.20	11.3	>1주일
11	1.0	0.19	0.007	펜타에틸렌 헥사민	232	0.1	11.2	>1주일
12	1.0	0.19	0.007	폴리아크릴산 암모늄	5000	0.34	5.0	>1주일
13	1.0	0.29	0.007	폴리아크릴산 암모늄	5000	0.51	5.0	<수십분

표 2

예	BPSG 막1 연마 속도 (nm/분)	BPSG 막2 연마 속도 (nm/분)	패턴 웨이퍼 연마 시간 (초)	블록부 막두께 편차 (nm)	오목부 최대연마량 (nm)	최대 단차 (nm)
1	53	-	120	48	190	3
2	23	-	150	25	120	1
3	21	-	150	20	100	5
4	17	-	180	11	100	3
5	-	60	120	10	90	5
6	-	33	-	-	-	-
7	-	3	-	-	-	-
8	30	-	180	7	80	2
9	-	-	150	26	110	1
10	-	-	180	19	108	4
11	15	-	210	17	71	13
12	330	595	60	93	286	5
13	306	551	-	-	-	-

<177>

<178>

<179>

<180>

<181>

<182>

<183>

<184>

BPSG 막 1 : 붕소와 인의 농도가 각각 3.52%, 3.85%

BPSG 막 2 : 붕소와 인의 농도가 각각 13%, 14%

[예 14]

예 1 과 동일한 연마제를 사용하여, 이산화규소막에 관한 연마성을 평가하였다. 이 결과, 패턴 형성 웨이퍼의 연마 시간은 180 초이고, 블록부의 막두께 편차는 33nm, 오목부의 최대 연마량은 84nm, 최대 단차는 11nm 이었다.

상기 결과로부터, 본 발명의 실시예인 예 14 의 연마제에서는, 예 1 ~ 5, 8 ~ 11 과 동일 정도의 연마 시간에서 단차가 해소되고, 블록부 막두께 편차가 작으며 또한 오목부의 연마량이 적게 억제되어 있다. 이러한 점에서 보아, 본 발명은 피연마면이 이산화규소층의 면인 경우에도 유용하다는 것을 알 수 있다.

**산업상 이용 가능성**

본 발명은, ILD, STI 및 PMD 를 채용하는 반도체 디바이스에 바람직하게 사용할 수 있다.

또, 2005 년 3 월 28 일에 출원된 일본 특허출원 2005-092608호의 명세서, 특허청구의 범위, 도면 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하여, 본 발명의 명세서의 개시로서 도입하는 것이다.

**도면의 간단한 설명**

도 1 은 본 발명의 연마제에 의해 반도체 디바이스를 연마할 때의 반도체 디바이스의 모식적인 측단면도이다.

도 2 는 본 발명의 연마 방법에 적용 가능한 연마 장치의 일례를 나타내는 도면이다.

도 3 은 종래의 연마제에 의해 반도체 디바이스를 연마할 때의 반도체 디바이스의 모식적인 측단면도이다.

도 4 는 블랭킷 웨이퍼의 모식적 측단면도이다.

- <44> 도 5 는 패턴부 웨이퍼의 모식적 측단면도이다.
- <45> (부호의 설명)
- <46> 1 : 실리콘 기판
- <47> 2 : 이산화규소막
- <48> 3 : 폴리실리콘막
- <49> 4 : BPSG 막
- <50> 5 : 불록부
- <51> 6 : 오목부
- <52> 7 : 연마 후의 표면
- <53> 31 : 반도체 디바이스
- <54> 32 : 연마 헤드
- <55> 33 : 연마 정반
- <56> 34 : 연마 패드
- <57> 35 : 연마제 공급 배관
- <58> 36 : 연마제
- <59> 51 : 실리콘 웨이퍼의 홈
- <60> L : 실리콘 웨이퍼의 홈의 깊이
- <61> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- <62> 이하에, 본 발명의 실시형태를 도면, 표, 식, 실시예 등을 사용하여 설명한다. 또, 이들 도면, 표, 식, 실시예 등 및 설명은 본 발명을 예시하는 것으로, 본 발명의 범위를 제한하는 것이 아니다. 본 발명의 취지에 합치되는 한 다른 실시형태도 본 발명의 범주에 속할 수 있다. 도면 중, 동일 부호는 동일 요소를 나타낸다.
- <63> 본 발명에 적용되는 연마제는, 반도체 집적 회로 장치 (이하, 간단히 반도체 디바이스라고도 한다) 의 피연마면을 연마하기 위한 화학적 기계적 연마용 연마제로서, 산화세륨 입자와 수용성 폴리아민과 물을 함유한다. 분산제를 공존시켜도 된다. 또, 본 발명에 있어서 「피연마면」 이란, 반도체 디바이스를 제조하는 과정에서 나타나는 중간 단계의 표면을 의미한다.
- <64> 이 연마제를 사용하면, 반도체 디바이스가 이산화규소계 재료층을 포함하는 경우에, 그 제조 공정에 있어서, 이산화규소계 재료층의 피연마면을 연마하여 평탄한 표면을 갖는 층을 용이하게 형성할 수 있다. 이 이산화규소계 재료층은, 하나의 반도체 디바이스에 2 이상 포함되어 있어도 된다.
- <65> 그 모습을 도 1 에 예시한다. 도 1 의 (a) 는, 도 3 의 (a) 와 동일한 구성을 나타내는 반도체 디바이스의 모식적 측단면도이다. 이러한 경우에 본 발명에 관련된 연마제를 채용하면, 이산화규소계 재료층의 연마면을 연마하는 경우의 연마 속도의 패턴 의존성이 매우 작기 때문에, 오목부 연마의 진행을 억제하면서 불록부를 우선적으로 연마함으로써, 도 1 의 (b) 에 나타내는 바와 같이, 적은 연마량으로 피연마면의 요철의 고평탄화를 실현할 수 있게 된다. 즉, 도 3 의 (a) 의 BPSG 막의 막두께와 도 1 의 (a) 의 BPSG 막의 막두께로 모식적으로 나타낸 바와 같이, 적은 양의 막두께의 연마로 피연마면의 요철의 고평탄화를 실현할 수 되게 된다. 더구나 연마 후의 표면 (7) 이 매우 평탄하고, 또한, 남은 막의 두께를 두껍게 하는 것도 용이하게 할 수 있다. 이렇게 해서, 반도체 집적 회로 장치의 제조에 있어서 성막 비용의 저감과 스루풋의 개선이 가능해진다. 이 밖에, 본 연마제는 지립의 응집이 없기 때문에, 분산 안정성도 우수하고, 연마 결함에 대해서도 유리하다.
- <66> 본 발명에서는, 연마제 중의 연마 지립으로는 산화세륨을 사용한다. 종래로부터, 이산화규소계 재료의 연마에 있어서는, 산화세륨 지립이 특이적으로 큰 연마 속도를 나타내는 사실이 알려져 있다. 이는, 산화세륨과 피연마막 표면의 Si-O 결합 SiO 부가 접촉함으로써, 양자간에 화학적인 결합이 생겨, 단순한 기계적 작용 이상

의 연삭력을 발생시키기 때문이다.

- <67> 따라서, 산화세륨을 사용한 연마에 있어서는, 지립과 연마 대상물의 접촉 제어가 중요하다.
- <68> 본 발명에서의 산화세륨 지립으로는, 예를 들어 특허 문헌 4 또는 특허 문헌 5 에 개시되어 있는 산화세륨 지립을 바람직하게 사용할 수 있다. 즉, 질산세륨(IV) 암모늄 수용액에 알칼리를 첨가하여 수산화세륨 겔을 제조하고, 여과, 세정, 소성하여 얻어진 산화세륨 분말을 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 고순도의 탄산세륨을 분쇄 후 소성하고, 다시 분쇄, 분급하여 얻어지는 산화세륨 지립도 바람직하게 사용할 수 있지만, 특별히 이들에 한정되지는 않는다.
- <69> 산화세륨 지립의 평균 입경(직경)은, 연마 특성과 분산 안정성 면에서 0.01 ~ 0.5 $\mu$ m, 바람직하게는 0.02 ~ 0.3 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 0.05 ~ 0.2 $\mu$ m 이다. 평균 입경이 지나치게 크면, 반도체 기판 표면에 스크래치 등의 연마 상처가 발생하기 쉬워질 우려가 있다. 평균 입경이 지나치게 작으면, 연마 속도가 낮아질 우려가 있다. 또한, 단위 체적당 표면적의 비율이 크기 때문에, 표면 상태의 영향을 받기 쉽다. pH 나 첨가제 농도 등의 조건에 따라서는 응집되기 쉬워지는 경우가 있다. 응집이 일어나면 반도체 기판 표면에 스크래치 등의 연마 상처가 발생하기 쉬워진다.
- <70> 본 발명에 관련된 이산화규소계 재료란, 일반적으로 이산화규소에 다른 원소를 함유하는 재료이다. 이 경우에 있어서의 함유란 다른 원소를 균일하게 함유하고 있는 것을 의미한다. 이들 경우에 있어서의 「다른 원소」로는 임의의 원소를 사용할 수 있다. 예를 들어 붕소, 인, 탄소, 질소 및 불소를 들 수 있다.
- <71> 본 발명에 관련된 이산화규소계 재료는, 붕소와 인 중 적어도 어느 일방을 함유하는 경우, 그 함유 농도에 따라 연마 속도가 현저히 다르기 때문에, 본 발명의 효과가 발휘되기 쉽다. 인 또는 붕소 또는 인과 붕소를 함유하는 이산화규소계 재료로는, 이산화규소계 재료 중의 인 또는 붕소 또는 인과 붕소의 농도가 각각 0.1 ~ 20 질량%의 범위에 있는 경우에 효과가 크다. 인 또는 붕소 또는 인과 붕소를 함유하는 이산화규소계 재료는, SiO<sub>2</sub>-CVD(화학적 기상 성장법)에 있어서, 원료 가스에 SiH<sub>4</sub>(실란), O<sub>2</sub> 외에 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(디보란), PH<sub>3</sub>(포스핀) 등의 무기 가스나 B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(트리메톡시보란), P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(트리메톡시포스핀) 등의 유기 가스를 동시에 첨가하여 성막할 수 있다.
- <72> 인 또는 붕소 또는 인과 붕소를 함유하는 이산화규소계 재료로서 잘 알려져 있는 것으로, 붕인규산염 유리(BPSG), 붕규산염 유리(BSG) 및 인규산염 유리(PSG)가 있으며, 본 발명은 이들 재료를 사용한 경우에 효과가 특히 크다. 이는, 산화세륨 지립과 피연마면의 표면에 대한 수용성 폴리아민의 흡착 효과에 의한 것으로 생각된다. 즉, 이 효과에 의해, 연마 압력이 낮은 오탁부에서는, 산화세륨과 피연마면 중의 Si-O 결합 SiO 부와의 접촉에 의한 화학 반응이 저해됨으로써 연마의 진행이 억제되고, 연마 압력이 높은 볼록부에서는, 흡착하고 있는 폴리옥시프로필렌디아민 등의 수용성 폴리아민이 박리되기 쉬워짐으로써 우선적으로 연마가 진행되기 때문에, 피연마면의 고평탄화가 가능해진다고 생각되고 있다.
- <73> 또, BPSG 란, 규소와 인과 붕소와 산소를 주성분으로 하는 유리이다. 인과 붕소는 각각 0.1 ~ 20 질량%의 범위에서 변경할 수 있다. BSG 란, 규소와 붕소와 산소를 주성분으로 하는 유리이다. 붕소는 0.1 ~ 20 질량%의 범위에서 변경할 수 있다. 또한, PSG 이, 규소와 인과 산소를 주성분으로 하는 유리이다. 인은 0.1 ~ 20 질량%의 범위에서 변경할 수 있다.
- <74> 또, 본 발명에 관련된 이산화규소계 재료의 범주에는, 이산화규소 그 자체도 포함된다. 즉, 본 발명은, 피연마면이 이산화규소층의 면인 경우에도 유용하다. 이 경우에는, 수용성 폴리아민의 농도를 낮게 함으로써 연마가 가능하다.
- <75> 연마제 중의 수용성 폴리아민으로는, 1 분자 중에 2 개 이상의 아미노기를 갖는 수용성 화합물이면 어떠한 것이라도 좋다. 수용성은, 연마제로서 사용되는 농도에 있어서 그 연마제액 중에 육안으로 보아 완전히 용해되어 있는 상태로 되는 한, 어떠한 정도의 수용성이나 상관없다. 통상적으로는, 순수에 1 질량% 이상, 바람직하게는 5 질량% 이상 용해되는 것을 말한다. 구체적으로는, 수용성 폴리에테르폴리아민, 수용성 폴리알킬렌폴리아민, 폴리에틸렌이민, 수용성 폴리비닐아민, 수용성 폴리알릴아민, 수용성 폴리리신 및 수용성 키토산으로 이루어지는 군에서 선택된 1 종 이상의 재료가 바람직하다. 특히 바람직한 수용성 폴리아민은, 수용성 폴리에테르폴리아민과 수용성 폴리알킬렌폴리아민이다.
- <76> 수용성 폴리아민의 분자량은 수용성을 갖는 범위의 분자량인 한 한정되지는 않지만, 중량 평균 분자량으로 100 ~ 10만의 범위에 있는 것이 바람직하고, 100 ~ 2000의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다. 중량 평균 분

자량이 100 미만인 경우에는 그 효과가 작다. 10만을 초과하면 예로 들어 수용성이라고 해도 연마제의 유동성 등의 물성에 악영향을 줄 우려가 있다. 2000 을 초과하면 순수에 대한 용해성이 저하되는 경우가 많다.

특히 바람직한 수용성 폴리아민은 중량 평균 분자량이 100 ~ 2000 인 수용성 폴리에테르폴리아민과 수용성 폴리알킬렌폴리아민이다.

<77> 이러한 수용성 폴리아민은, 이산화규소계 재료층의 연마 속도 억제에 효과가 크다. 특히, 이산화규소계 재료가 인 또는 붕소 또는 인과 붕소를 함유하는 경우에 그 연마 속도의 억제에 효과가 크다. 이러한 절연막은 경도가 낮기 때문에, 일반적인 실리카 지립의 연마제나 종래의 산화세륨 지립을 사용한 연마제의 경우에는, 연마 속도가 현저히 크고, 패턴 의존성이 크며, 오목부의 연마 진행이 빠르기 때문에, 큰 연마량을 필요로 하고 또한 고평탄성을 충분히 실현할 수 없다.

<78> 이에 대하여, 수용성 폴리아민에서는, 이산화규소계 재료층의 연마 속도 억제에 의해 연마 속도를 대폭 느리게 할 수 있고, 패턴 의존성이 매우 작으며, 오목부의 연마 진행을 억제하면서 불록부를 우선적으로 연마함으로써, 고평탄화의 실현이 가능해진다.

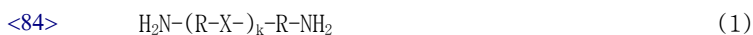
<79> 본 발명에 있어서 특히 바람직한 수용성 폴리아민은, 중량 평균 분자량이 100 ~ 2000 인 수용성 폴리에테르폴리아민 및 중량 평균 분자량이 100 ~ 2000 인 수용성 폴리알킬렌폴리아민으로 이루어지는 군에서 선택된 1 종 이상의 수용성 폴리아민이다. 산화세륨 지립에 대한 분산 안정화 효과가 높다는 관점에서는, 이 수용성 폴리에테르폴리아민의 보다 바람직한 중량 평균 분자량은 150 ~ 800 이고, 그보다 더 바람직한 중량 평균 분자량은 150 ~ 400 이다.

<80> 상기 폴리에테르폴리아민이란, 2 개 이상의 아미노기와 2 개 이상의 에테르성 산소 원자를 갖는 화합물을 의미한다. 아미노기로는 1 급 아미노기 (-NH<sub>2</sub>) 가 바람직하다. 아미노기로서 2 급 아미노기 (-NH-) 나 3 급 아미노기를 갖고 있어도 되지만, 본 발명에서의 폴리에테르폴리아민으로는, 2 개 이상의 1 급 아미노기를 가지며, 다른 아미노기를 실질적으로 갖지 않는 화합물이 바람직하고, 특히 1 급 아미노기만을 2 개 갖는 폴리에테르디아민이 바람직하다. 폴리에테르폴리아민은, 다가 알코올이나 폴리에테르폴리올의 수산기의 수소 원자를 아미노알킬기로 치환한 구조를 갖는 화합물이 바람직하다. 다가 알코올로는 2 ~ 6 개의 알코올, 특히 2 개 알코올이 바람직하고, 폴리에테르폴리올로는 2 ~ 6 개의 폴리옥시알킬렌폴리올, 특히 폴리옥시알킬렌디올이 바람직하다. 아미노알킬기로는, 2-아미노에틸기, 2-아미노프로필기, 2-아미노-1-메틸에틸기, 3-아미노프로필기, 2-아미노-1,1-디메틸에틸기, 4-아미노부틸기 등의 탄소수 2 ~ 6 의 아미노알킬기가 바람직하다.

<81> 상기 다가 알코올로서는, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜 등의 에테르성 산소 원자를 가져도 되는 탄소수 2 ~ 8 의 2 개 알코올이 바람직하다. 폴리에테르폴리올로서는, 트리에틸렌글리콜이나 테트라에틸렌글리콜 등의 폴리에틸렌글리콜 (즉, 폴리옥시에틸렌디올), 트리프로필렌글리콜이나 테트라프로필렌글리콜 등의 폴리프로필렌글리콜 (즉, 폴리옥시프로필렌디올), 폴리 (옥시프로필렌 · 옥시에틸렌) 디올 등과 같은 2 종 이상의 옥시알킬렌기를 갖는 폴리옥시알킬렌디올 등의 반복 단위가 탄소수 2 ~ 6 의 옥시알킬렌기인 폴리에테르디올이 바람직하다.

<82> 상기 폴리알킬렌폴리아민이란, 3 개 이상의 아미노기가 알킬렌기를 사이에 두고 결합한 화합물을 의미한다. 말단의 아미노기는 1 급 아미노기이고 분자 내의 아미노기는 2 급 아미노기인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 양 분자 말단에 1 급 아미노기를 갖고, 분자 내에 1 개 이상의 2 급 아미노기를 갖는 사슬형 폴리알킬렌폴리아민이다. 아미노기와 다른 아미노기 사이에 끼워지고, 알킬렌기로 이루어지는 결합 부분은, 1 분자 내에 2 개 이상 존재하게 된다. 이들 복수의 아미노기간 결합 부분은 서로 동일하거나 상이해도 되며, 모두 동일하거나, 양 말단의 1 급 아미노기에 결합하는 2 개의 아미노기간 결합 부분은 동일하면서, 또한 다른 아미노기간 결합 부분과는 상이한 것이 바람직하다. 하나의 아미노기간 결합 부분에 함유되는 탄소수는 2 ~ 8 이 바람직하고, 특히 양 말단의 1 급 아미노기에 결합하는 2 개의 아미노기간 결합 부분에 함유되는 탄소수는 2 ~ 8, 그것 외의 아미노기간 결합 부분에 함유되는 탄소수는 2 ~ 6 이 바람직하다.

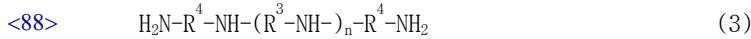
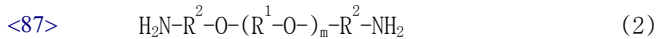
<83> 상기 폴리에테르디아민과 폴리알킬렌폴리아민으로는, 하기 식 (1) 로 표시되는 구조를 갖는 화합물이 바람직하다.



<85> 단, R 은 탄소수 2 ~ 8 의 알킬렌기를 나타내고, X 는 산소 원자 또는 -NH- 를 나타내고, k 는, 폴리에테르디아민의 경우에는 2 이상의 정수를 나타내고, 폴리알킬렌폴리아민의 경우에는 1 이상의 정수를 나타낸다. 1

분자 중의 복수의 R 은 서로 상이해도 된다.

<86> 특히 폴리에테르디아민으로는 하기 식 (2) 로 표시되는 구조를 갖는 화합물이 바람직하고, 폴리아alkylene폴리아민으로는 하기 식 (3) 으로 표시되는 구조를 갖는 화합물이 바람직하다.



<89> 단, R<sup>1</sup> 은 에틸렌기 또는 프로필렌기, R<sup>2</sup> 는 탄소수 2 내지 6 의 알킬렌기, R<sup>3</sup> 은 탄소수 2 내지 6 의 알킬렌기, R<sup>4</sup> 는 탄소수 2 ~ 8 의 알킬렌기, m 은 1 이상의 정수, n 은 1 이상의 정수를 나타내고, R<sup>1</sup> 과 R<sup>2</sup> 는 동일하거나 상이해도 되며, R<sup>3</sup> 과 R<sup>4</sup> 는 동일하거나 상이해도 된다.

<90> 식 (2) 로 표시되는 구체적인 폴리에테르디아민으로는, 예를 들어, 폴리옥시프로필렌디아민 (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 가 프로필렌기, m 이 1 이상인 화합물), 폴리옥시에틸렌디아민 (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 가 에틸렌기, m 이 1 이상인 화합물), 4,7,10-트리옥사-트리데칸-1,13-디아민 (R<sup>1</sup> 이 에틸렌기, R<sup>2</sup> 가 트리메틸렌기, m 이 2 인 화합물) 등이 있다. 식 (3) 으로 표시되는 구체적인 폴리아alkylene폴리아민으로는, 예를 들어, 테트라에틸렌헵타민 (R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 가 에틸렌기, n 이 2 인 화합물), 펜타에틸렌헥사민 (R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 가 에틸렌기, n 이 3 인 화합물), 헵타에틸렌옥타민 (R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 가 에틸렌기, n 이 5 인 화합물), N,N'-비스(3-아미노프로필)-에틸렌디아민 (R<sup>3</sup> 이 에틸렌기, R<sup>4</sup> 가 트리메틸렌기, n 이 1 인 화합물), N,N'-비스(2-아미노에틸)-1,4-부탄디아민 (R<sup>3</sup> 이 테트라메틸렌기, R<sup>4</sup> 가 에틸렌기, n 이 1 인 화합물) 등이 있다.

<91> 연마제 중에 있어서의 수용성 폴리아민의 농도는, 연마 속도 억제에 충분한 효과를 얻는다는 점에서, 0.001 ~ 20 질량% 의 범위에서, 연마 속도, 연마제 혼합물의 균일성, 수용성 폴리아민의 중합 평균 분자량 등을 고려하여 적절히 설정하는 것이 바람직하다. 연마제 중에 있어서의 수용성 폴리아민의 농도는 0.05 ~ 5 질량% 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다. 피연마면이 이산화규소층의 면인 경우, 수용성 폴리아민의 농도는 0.05 ~ 2 질량% 의 범위인 것이 보다 더 바람직하다.

<92> 본 발명에 관련된 물에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 다른 제 (劑) 에 대한 영향, 불순물의 혼입, pH 등에 대한 영향을 고려하여, 순수, 초순수, 이온 교환수 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

<93> 본 연마제는 알칼리성의 pH 영역에서 사용할 수 있다. 연마제의 연마 특성과 분산 안정성을 고려하면, pH 9 ~ 12 가 바람직하다. pH 가 9 미만인 경우, 분산성이 저하될 우려가 있고, 12 를 초과하는 경우, 연마 특성상에는 문제가 없지만, 피연마면에 영향을 미칠 우려가 있으며, 또한, 조작성 (핸들링성) 이 악화될 우려가 있다.

<94> 본 발명에 관련된 연마제에는 다른 성분을 공존시켜도 된다. 대표적인 것으로 분산제를 들 수 있다. 분산제로는, 수용성 유기 고분자나 음이온성 계면 활성제가 있다. 수용성 유기 고분자로는 카르복실산기 또는 카르복실산암모늄염 등을 갖는 폴리머가 바람직하다.

<95> 본 발명에 관련된 연마제는, 반드시 구성하는 연마 재료를 사전에 전부 혼합한 것으로 하여 연마하는 장소에 공급할 필요는 없다. 연마하는 장소에 공급할 때에 연마 재료가 혼합되어 연마제 조성으로 되어도 된다. 예를 들어, 산화세륨 입자와 물과, 임의로 분산제를 함유하는 액 1 과, 수용성 폴리아민을 함유하는 액 2 로 나누고, 연마시에 적절히 혼합 비율을 조정하여 사용해도 된다. 이 방법은 이산화규소계 재료층 중의 붕소나 인의 농도에 따라서 연마 속도를 조정할 필요가 있을 때에 유용한 방법이다.

<96> 본 발명의 연마제를 사용하여 반도체기판을 연마하는 경우에는, 연마제를 연마 패드에 공급하고, 반도체 디바이스의 피연마면과 연마 패드를 접촉시켜, 양자간의 상대 운동에 의해서 이산화규소계 재료층의 피연마면을 연마한다. 또, 이산화규소계 재료에 관해서 조건은, 본 발명에 관한 연마제와 관련하여 설명한 것과 동일하다.

<97> 연마 장치로서는 일반적인 연마 장치를 사용할 수 있다. 예를 들어 도 2 는, 본 발명의 연마 방법에 적용 가능한 연마 장치의 일례를 나타내는 도면이다. 연마제 공급 배관 (35) 으로부터 연마제 (36) 를 공급하면

서, 연마 헤드 (32) 에 반도체 디바이스 (31) 를 유지시키고, 연마 정반 (33) 표면에 장착한 연마 패드 (34) 에 접촉시키며, 또한 연마 헤드 (32) 와 연마 정반 (33) 을 회전시켜 상대 운동시키는 방식이다. 단, 본 발명에 관련된 연마 장치는 이것에 한정되지 않는다.

<98> 연마 헤드 (32) 는 회전뿐만 아니라 직선 운동을 해도 된다. 연마 정반 (33) 및 연마 패드 (34) 가 반도체 디바이스 (31) 와 동일 정도 또는 그 이하의 크기여도 된다. 그 경우에는 연마 헤드 (32) 와 연마 정반 (33) 을 상대적으로 이동시킴으로써, 반도체 디바이스의 전체면을 연마할 수 있도록 하는 것이 바람직하다. 또한 연마 정반 (33) 및 연마 패드 (34) 는 회전식이 아니어도 되며, 예를 들어 벨트식으로 일 방향으로 이동하는 것일 수도 있다.

<99> 연마 장치의 연마 조건에는 특별히 제한은 없지만, 연마 헤드 (32) 에 하중을 가하여 연마 패드 (34) 로 밀어 누름으로써 연마 속도를 향상시킬 수 있다. 이 때의 연마 압력은 0.5 ~ 50kPa 정도가 바람직하고, 연마 속도의 반도체 디바이스내 균일성, 평탄성, 스크래치 등의 연마 결함 방지 관점에서 3 ~ 40kPa 정도가 특히 바람직하다. 또한 연마 정반, 연마 헤드의 회전수는 50 ~ 500rpm 정도가 바람직하지만, 이들에 한정되지 않는다.

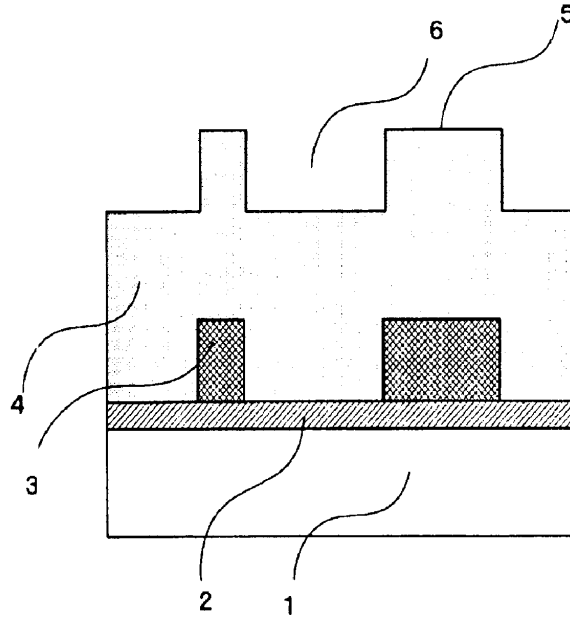
<100> 연마 패드로는 일반적인 부직포, 발포 폴리우레탄, 다공질 수지, 비다공질 수지 등으로 이루어지는 것을 사용할 수 있다. 또한, 연마 패드의 표면에, 연마제의 공급을 촉진시키거나, 연마제가 일정량 고이도록 하기 위해서, 격자상, 동심원상, 나선상 등의 홈 가공이 행해져 있어도 된다.

<101> 이렇게 해서, 본 발명의 연마제를 사용한 연마에 의해, 소량의 연마에 의해, 이산화규소계 재료층의 피연마면에 형성된 요철의 고평탄화를 실현할 수 있게 된다. 연마 후의 표면은 매우 평탄하고, 남은 막의 두께를 두껍게 하는 것도 용이하게 할 수 있다. 성막의 비용 저감과 그 스루풋의 개선도 가능해진다. 따라서, 본 연마 방법을 사용한 반도체 디바이스의 제조에 있어서는, 그 품질을 향상시킬 수 있고, 비용을 저감할 수 있으며, 스루풋을 개선시킬 수 있다. 본 발명은 특히, ILD, STI 및 PMD 를 채용하는 반도체 디바이스에 바람직하게 사용할 수 있다.

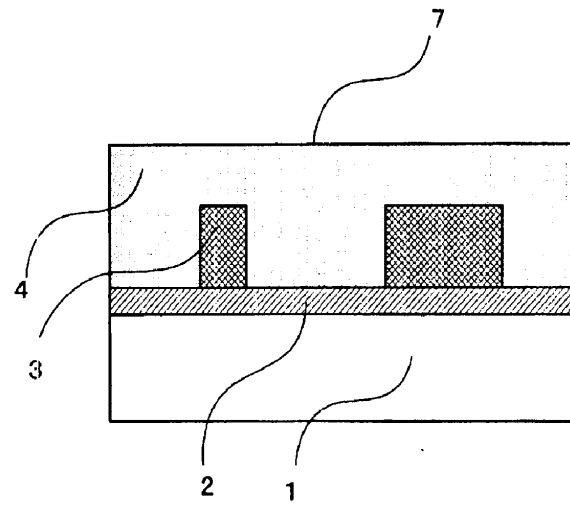
도면

도면1

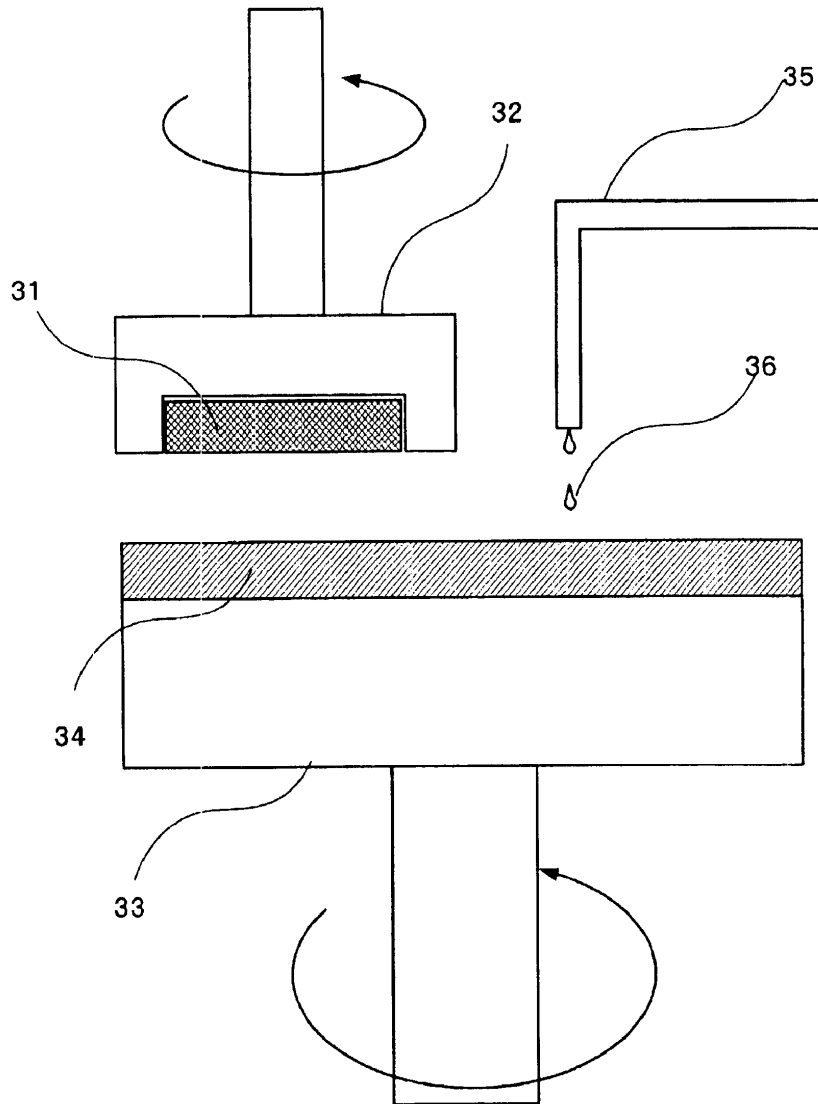
(a)연마전



(b)연마후

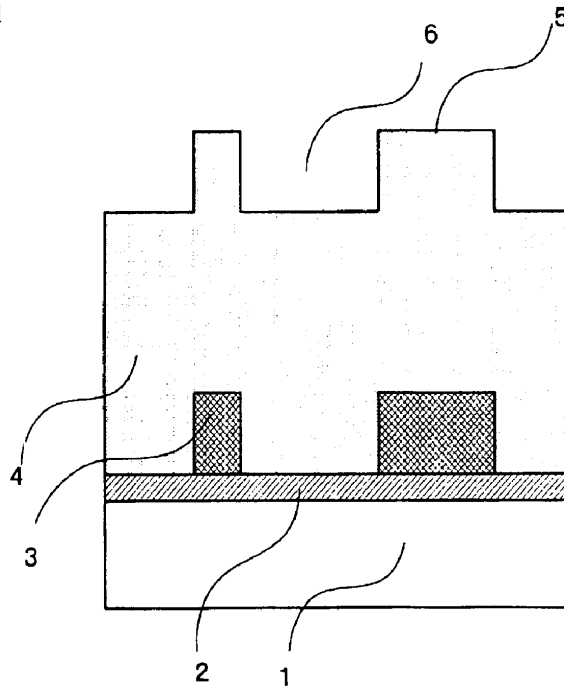


도면2

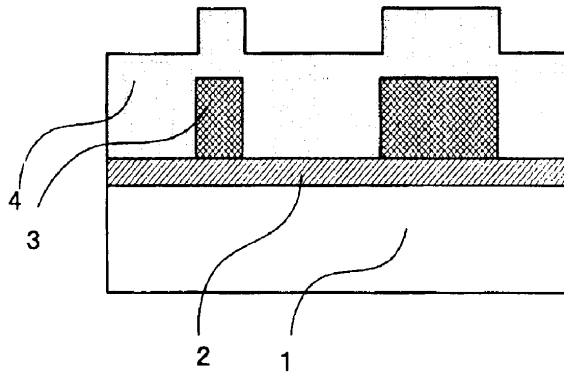


도면3

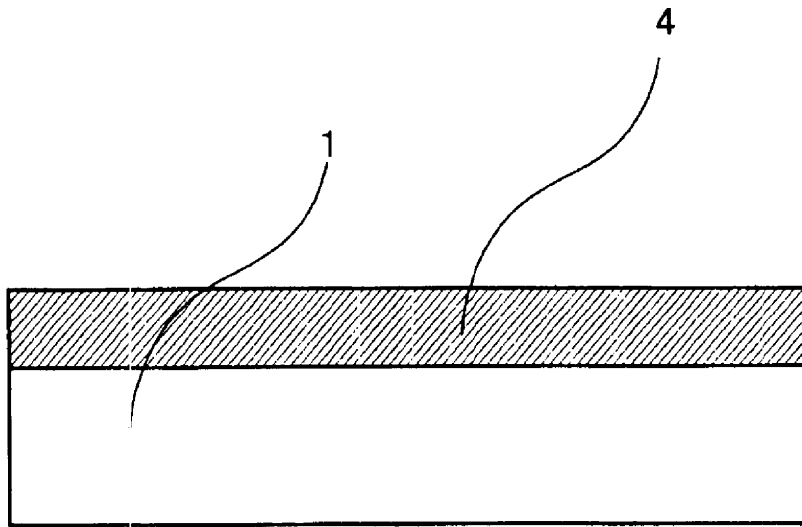
(a) 연마전



(b) 연마후



도면4



도면5

