



등록특허 10-2605260



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년11월24일
(11) 등록번호 10-2605260
(24) 등록일자 2023년11월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09G 1/02 (2006.01) *C09K 3/14* (2006.01)
H01L 21/306 (2006.01) *H01L 21/3105* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09G 1/02 (2013.01)
C09K 3/1409 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7027606
- (22) 출원일자(국제) 2016년03월04일
심사청구일자 2021년03월04일
- (85) 번역문제출일자 2017년09월28일
- (65) 공개번호 10-2017-0125379
- (43) 공개일자 2017년11월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/020809
- (87) 국제공개번호 WO 2016/141260
국제공개일자 2016년09월09일
- (30) 우선권주장
62/128,802 2015년03월05일 미국(US)
15/056,198 2016년02월29일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문현
KR1020000069823 A
(뒷면에 계속)
- 전체 청구항 수 : 총 20 항
- 심사관 : 유밀

(54) 발명의 명칭 세리아 입자를 함유하는 연마 조성물 및 사용방법

(57) 요 약

본 발명은 약 25 nm 내지 약 150 nm의 메디언 입자 크기 및 약 300 nm 이상의 입자 크기 분포를 가지는 습식 세리아 입자; 및 수성 담체를 포함하는 화학 기계적 연마 조성물을 제공한다. 본 발명은 또한 기판, 특히 실리콘 층을 포함하는 기판을 상기 연마 조성물로 연마하는 방법을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C09K 3/1463 (2013.01)

H01L 21/30625 (2013.01)

H01L 21/31053 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020060041220 A

US20130244432 A1

WO2014208414 A1

WO2011048889 A1

JP2014207281 A

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 25 nm 내지 150 nm의 메디언 입자 크기 및 300 nm 이상의 입자 크기 분포를 가지는 습식 세리아 입자이며, 세 자리 하이드록시기를 포함하고 2.0×10^{-5} 몰/m³ 이상인 세 자리 하이드록시기의 표면 피복률을 갖는 표면을 갖는 습식 세리아 입자; 및 (b) 수성 담체를 포함하는, 화학 기계적 연마 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 습식 세리아 입자가 40 nm 내지 100 nm의 메디언 입자 크기를 갖는, 화학 기계적 연마 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 습식 세리아 입자가 60 nm 내지 80 nm의 메디언 입자 크기를 갖는, 화학 기계적 연마 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 습식 세리아 입자가 350 nm 이상의 입자 크기 분포를 갖는, 화학 기계적 연마 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 습식 세리아 입자가 375 nm 이상의 입자 크기 분포를 갖는, 화학 기계적 연마 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 습식 세리아 입자가 2.0×10^{-5} 몰/m³ 내지 6.0×10^{-5} 몰/m³인 세 자리 하이드록시기의 표면 피복률을 갖는, 화학 기계적 연마 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 습식 세리아 입자가 2.3×10^{-5} 몰/m³ 이상인 세 자리 하이드록시기의 표면 피복률을 갖는, 화학 기계적 연마 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 습식 세리아 입자의 라만 스펙트럼은 458 cm⁻¹에서의 피크 및 583 cm⁻¹에서의 피크를 포함하고, 상기 458 cm⁻¹에서의 피크 강도 대 583 cm⁻¹에서의 피크 강도의 비가 100 이하인, 화학 기계적 연마 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 458 cm⁻¹에서의 피크 강도 대 583 cm⁻¹에서의 피크 강도의 비가 65 이하인, 화학 기계적 연마 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 습식 세리아 입자가 상기 연마 조성물 중에 0.1 중량% 내지 1 중량%의 농도로 존재하는, 화학 기계적 연마 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 습식 세리아 입자가 상기 연마 조성물 중에 0.2 중량% 내지 0.6 중량%의 농도로 존재하는, 화학 기계적 연마 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, pH 조절제를 추가로 포함하는, 화학 기계적 연마 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 pH 조절제가 알킬 아민, 알콜 아민, 4급 아민 하이드록사이드, 암모니아 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 화학 기계적 연마 조성물.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 pH 조절제가 트리에탄올아민인, 화학 기계적 연마 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 연마 조성물의 pH가 1 내지 6인, 화학 기계적 연마 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 연마 조성물의 pH가 3.5 내지 5인, 화학 기계적 연마 조성물.

청구항 17

- (i) 기판을 제공하는 단계;
- (ii) 연마 패드를 제공하는 단계;
- (iii) 제1항의 화학 기계적 연마 조성물을 제공하는 단계;
- (iv) 상기 기판을 상기 연마 패드 및 화학 기계적 연마 조성물과 접촉시키는 단계; 및
- (v) 상기 기판에 대하여 상기 연마 패드 및 화학 기계적 연마 조성물을 이동시켜, 기판의 적어도 일부분을 연마하여 상기 기판을 연마하는 단계를 포함하는, 기판의 연마 방법.

청구항 18

- (i) 기판을 제공하는 단계로서, 상기 기판이 실리콘 층을 포함하는 것인 단계;
- (ii) 연마 패드를 제공하는 단계;
- (iii) 제1항의 화학 기계적 연마 조성물을 제공하는 단계;
- (iv) 상기 기판을 상기 연마 패드 및 화학 기계적 연마 조성물과 접촉시키는 단계; 및
- (v) 상기 기판에 대하여 상기 연마 패드 및 화학 기계적 연마 조성물을 이동시켜, 상기 기판의 표면상의 실리콘 층의 적어도 일부분을 연마하여 상기 기판을 연마하는 단계를 포함하는, 기판의 연마 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 실리콘 층이 실리콘 산화물 층, 실리콘 니트라이드 층, 폴리실리콘 층 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 상기 실리콘 층이 테트라에톡시실란(TEOS)층인, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 집적 회로 및 다른 전자 디바이스의 제조에 있어서, 전도성, 반도체성 및 유전성 재료의 복수의 층이 기판 표면상에 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 충진하고 그 후의 금속화 및 처리 레벨을 위한 평활한 표면을 제공하기 위해 사용된 과도하게 증착된 재료를 제거함으로써 기판상에 특징부를 형성하는데 유용하다.

[0002] 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 혼탁되거나 연마 패드(예를 들어, 고정 연마제 연마 패드)에 혼입된 연마제의 기계적 활성에 의해 더욱 보조된다.

배경 기술

[0003] 집적 회로의 크기가 축소되고 칩상의 집적 회로의 수가 증가함에 따라, 회로를 구성하는 구성 요소들은 전형적인 칩에서 이용 가능한 제한된 공간에 적합하도록, 서로 더욱 근접하여 배치되어야 한다. 최적의 반도체 성능을 보장하기 위해서는 회로 간의 효과적인 분리가 중요하다. 이를 위해, 얇은 트렌치가 반도체 기판 내로 에칭되어, 집적 회로의 활성 영역을 격리시키는 절연재료로 충전된다. 보다 구체적으로, 얇은 트렌치 분리(STI)는 실리콘 기판 상에 실리콘 질화물 층을 형성하고, 에칭 또는 포토리소그래피를 통해 얇은 트렌치를 형성하고, 트렌치를 충전하기 위해 유전체 층을 증착하는 공정이다. 이와 같이 하여 형성된 트렌치 깊이의 변화로 인해, 통상적으로, 모든 트렌치의 완전한 충전을 보장하기 위해 기판의 상부에 과량의 유전체 재료를 증착하는 것이 필요하다. 유전체 재료(예를 들어, 실리콘 산화물)는 기판의 하부에 있는 토포그래피에 일치한다. 따라서, 기판의 표면은, 산화물 패턴이라고 불리는, 트렌치 사이의 상부에 있는 산화물의 융기 된 영역을 특징으로 한다. 산화물 패턴은 트렌치 외부에 있는 과잉 산화물 유전체 재료의 단차에 의해 특징화된다. 과잉의 유전체 재료는 전형적으로 CMP 공정에 의해 제거되며, 이것은 추가 공정을 위한 평탄한 표면을 부가적으로 제공한다. 패턴 산화물이 연마되고 표면의 평탄성이 가까워짐에 따라, 산화물 층은 블랭킷 산화물로 언급된다.

[0004] 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, 분당 용스트롬(Å)) 단위로 표현된다. 평탄화 효율은 기판으로부터 제거된 재료의 양에 대한 단차 감소와 관련한다. 구체적으로, 연마 표면, 예컨대 연마 패드는 우선 그 표면의 "높은 지점"에 접촉하고 평탄한 표면을 형성하기 위해 재료를 제거해야 한다. 보다 적은 재료의 제거로 평탄한 표면을 달성하는 공정은 평탄성을 달성하기 위해 더 많은 재료를 제거할 필요가 있는 공정보다 더 효율적이라고 여겨진다.

[0005] 종종, 실리콘 산화물 패턴의 제거 속도는 STI 프로세스에서 유전체 연마 단계에 대한 속도를 제한할 수 있으며, 따라서 실리콘 산화물 패턴의 높은 제거 속도가 디바이스 처리량을 증가시키는데 바람직하다. 그러나, 블랭킷 제거 속도가 너무 빠르면, 노출된 트렌치에서 산화물의 과다 연마로 인하여 트렌치 부식을 초래하고 소자 결함을 증가시킨다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 실리콘 기판, 특히 개선된 평탄화 효율을 제공하면서 유용한 제거 속도를 제공하는 실리콘 산화물 함유 기판의 화학 기계적 연마를 위한 조성물 및 방법이 여전히 필요하다. 본 발명은 이러한 연마 조성물 및 방법을 제공한다. 본 발명의 이들 및 다른 장점뿐만 아니라 추가의 발명적 특징은 본 명세서에 제공된 본 발명의 설명으로부터 명백해질 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 (a) 약 25 nm 내지 약 150 nm의 메디언 입자 크기 및 약 300 nm 이상의 입자 크기 분포를 가지는 습식 세리아 입자; 및 (b) 수성 담체를 포함하는 화학 기계적 연마 조성물을 제공한다.

[0008] 본 발명은 또한 (i) 기판을 제공하는 단계로서, 상기 기판이 실리콘 층을 포함하는 것인 단계; (ii) 연마 패드를 제공하는 단계; (iii) 하기 (a) 내지 (b)를 포함하는 화학 기계적 연마 조성물을 제공하는 단계; (a) 약 25

nm 내지 약 150 nm의 메디언 입자 크기 및 약 300 nm 이상의 입자 크기 분포를 가지는 습식 세리아 입자; 및 (b) 수성 담체; (iv) 상기 기판을 상기 연마 패드 및 화학 기계적 연마 조성물과 접촉시키는 단계; 및 (v) 상기 기판, 예를 들면 기판의 표면상의 실리콘 층에 대하여 상기 연마 패드 및 화학 기계적 연마 조성물을 이동시켜, 상기 기판의 적어도 일부분을 연마하여 상기 기판을 연마하는 단계를 포함하는, 기판의 연마 방법을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 본 발명은 (a) 약 25 nm 내지 약 150 nm의 메디언 입자 크기 및 약 300 nm 이상의 입자 크기 분포를 가지는 습식 세리아 입자; 및 (b) 수성 담체를 포함하거나, 이들로 본질적으로 구성되거나, 또는 이들로 구성되는 화학 기계적 연마 조성물을 제공한다.
- [0010] 상기 연마 조성물은 습식 세리아 입자를 포함한다. 습식 세리아 입자는 임의의 적합한 습식 세리아 입자일 수 있다. 예를 들면, 습식 세리아 입자는 콜로이드상 세리아 입자를 포함하는, 침전된 세리아 입자 또는 축합-중합된 세리아 입자일 수 있다.
- [0011] 습식 세리아 입자는 임의의 적절한 공정에 의해 제조될 수 있다. 전형적으로, 본 발명에 따른 습식 세리아 입자를 합성하는 첫 번째 단계는 세리아 전구체를 물에 용해시키는 것이다. 상기 세리아 전구체는 임의의 적절한 세리아 전구체일 수 있으며, 임의의 적절한 전하, 예를 들어, Ce^{3+} 또는 Ce^{4+} 를 가지는 세리아 염을 포함할 수 있다. 적절한 세리아 전구체는, 예를 들어, 질산 세륨(III), 질산 세륨(IV) 암모늄, 탄산 세륨(III), 황산 세륨(IV) 및 염화 세륨(III)을 포함한다. 바람직하게는, 상기 세리아 전구체는 질산 세륨(III)이다.
- [0012] 상기 세리아 전구체 용액의 pH는 전형적으로 증가되어 비정질 $Ce(OH)_3$ 를 형성한다. 상기 용액의 pH는 임의의 적절한 pH로 증가될 수 있다. 예를 들어, 상기 용액의 pH는 약 10 이상의 pH, 예를 들어, 약 10.5 이상의 pH, 약 11 이상의 pH 또는 약 12 이상의 pH로 증가될 수 있다. 전형적으로, 상기 용액은 약 14 이하의 pH, 예를 들어, 약 13.5 이하의 pH 또는 약 13 이하의 pH를 가질 것이다. 임의의 적절한 염기가 상기 용액의 pH를 증가시키는데 사용될 수 있다. 적절한 염기에는, 예를 들어, KOH, NaOH, NH_4OH 및 수산화 테트라메틸암모늄이 포함된다. 유기 염기, 예를 들어, 에탄올아민 및 디에탄올아민이 또한 적합하다. 상기 용액은 pH가 증가하고, 비정질 $Ce(OH)_3$ 가 형성됨에 따라, 하얗게 흐려질 것이다.
- [0013] 상기 세리아 전구체 용액은 전형적으로 수 시간 동안 혼합된다. 예를 들어, 상기 용액은 약 1시간 이상, 예를 들어, 약 2시간 이상, 약 4시간 이상, 약 6시간 이상, 약 8시간 이상, 약 12시간 이상, 약 16시간 이상, 약 20시간 이상, 또는 약 24시간 이상 동안 혼합될 수 있다. 전형적으로, 상기 용액은 약 1시간 내지 약 24시간, 예를 들어, 약 2시간, 약 8시간 또는 약 12시간 동안 혼합된다. 혼합이 완료되면, 상기 용액을 가압 용기로 옮겨, 가열할 수 있다.
- [0014] 상기 세리아 전구체 용액은 임의의 적절한 온도로 가열할 수 있다. 예를 들어, 상기 용액은 약 50°C 이상, 예를 들어, 약 75°C 이상, 약 100°C 이상, 약 125°C 이상, 약 150°C 이상, 약 175°C 이상 또는 약 200°C 이상의 온도로 가열될 수 있다. 대안적으로 또는 부가적으로, 상기 용액은 약 500°C 이하, 예를 들어, 약 450°C 이하, 약 400°C 이하, 약 375°C 이하, 약 350°C 이하, 약 300°C 이하, 약 250°C 이하, 약 225°C 이하 또는 약 200°C 이하의 온도로 가열될 수 있다. 따라서, 상기 용액은 전술한 종말점 중 임의의 2개에 의해 한정되는 범위 내의 온도로 가열될 수 있다. 예를 들어, 상기 용액은 약 50°C 내지 약 300°C, 예를 들어, 약 50°C 내지 약 275°C, 약 50°C 내지 약 250°C, 약 50°C 내지 약 200°C, 약 75°C 내지 약 300°C, 약 75°C 내지 약 250°C, 약 75°C 내지 약 200°C, 약 100°C 내지 약 300°C, 약 100°C 내지 약 250°C, 또는 약 100°C 내지 약 225°C의 온도로 가열될 수 있다.
- [0015] 상기 세리아 전구체 용액은 전형적으로 수 시간 동안 가열된다. 예를 들어, 상기 용액은 약 1시간 이상, 예를 들어, 약 5시간 이상, 약 10시간 이상, 약 25시간 이상, 약 50시간 이상, 약 75시간 이상, 약 100시간 이상, 또는 약 110시간 이상 동안 가열될 수 있다. 대안적으로 또는 부가적으로, 상기 용액은 약 200시간 이하, 예를 들어, 약 180시간 이하, 약 165시간 이하, 약 150시간 이하, 약 125시간 이하, 약 115시간 이하, 또는 약 100시간 이하 동안 가열될 수 있다. 따라서, 상기 용액은 전술한 종말점 중 임의의 2개로 한정되는 시간 동안 가열될 수 있다. 예를 들어, 상기 용액은 약 1시간 내지 약 150시간, 예를 들어, 약 5시간 내지 약 130시간, 약 10시간 내지 약 120시간, 약 15시간 내지 약 115시간, 또는 약 25시간 내지 약 100시간 동안 가열될 수 있다.
- [0016] 가열 후, 상기 세리아 전구체 용액을 여과하여, 침전된 세리아 입자를 분리할 수 있다. 상기 침전물은 과량의

물로 세정하여, 미반응 세리아 전구체를 제거할 수 있다. 침전물과 과량의 물의 혼합물을 각 세정 단계 후에 여과하여, 불순물을 제거할 수 있다. 충분히 세정되면, 상기 세리아 입자를 추가적인 처리, 예를 들어, 소결을 위해 건조하거나, 또는 상기 세리아 입자를 직접 재분산시킬 수 있다.

[0017] 상기 세리아 입자는 경우에 따라 재분산 전에 건조 및 소결될 수 있다. 용어 "소결" 및 "소성"은 본 명세서에서 상호 교환적으로 사용되고, 하기에서 설명되는 조건 하의 상기 세리아 입자의 가열을 지칭한다. 세리아 입자의 소결은 결과적으로 그의 결정성에 영향을 미친다. 임의의 특정 이론에 결부시키고자 하는 것은 아니나, 연장된 시간 동안 고온에서 상기 세리아 입자를 소결시키면, 상기 입자의 결정 격자 구조의 결함이 감소하는 것으로 생각된다. 임의의 적절한 방법이 세리아 입자를 소결시키는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 세리아 입자는 건조될 수 있으며, 이어서 상승된 온도에서 소결될 수 있다. 건조는 실온 또는 상승된 온도에서 수행될 수 있다. 특히, 건조는 약 20°C 내지 약 40°C, 예를 들어, 약 25°C, 약 30°C, 또는 약 35°C의 온도에서 수행될 수 있다. 대안적으로 또는 부가적으로, 건조는 약 80°C 내지 약 150°C, 예를 들어, 약 85°C, 약 100°C, 약 115°C, 약 125°C, 또는 약 140°C의 상승된 온도에서 수행될 수 있다. 세리아 입자가 건조된 후, 이를 분쇄하여 분말을 만들 수 있다. 분쇄는 지르코니아와 같은 임의의 적절한 분쇄 재료를 사용하여 수행할 수 있다.

[0018] 세리아 입자는 임의의 적절한 오븐 내에서 임의의 적절한 온도에서 소결할 수 있다. 예를 들어, 세리아 입자는 약 200°C 이상, 예를 들어, 약 215°C 이상, 약 225°C 이상, 약 250°C 이상, 약 275°C 이상, 약 300°C 이상, 약 350°C 이상, 또는 약 375°C 이상의 온도에서 소결될 수 있다. 대안적으로 또는 부가적으로, 세리아 입자는 약 1000°C 이하, 예를 들어, 약 900°C 이하, 약 750°C 이하, 약 650°C 이하, 약 550°C 이하, 약 500°C 이하, 약 450°C 이하, 또는 약 400°C 이하의 온도에서 소결될 수 있다. 따라서, 세리아 입자는 전술한 종말점 중 임의의 2개에 의해 한정되는 온도에서 소결될 수 있다. 예를 들어, 세리아 입자는 약 200°C 내지 약 1000°C, 예를 들어, 약 250°C 내지 약 800°C, 약 300°C 내지 약 700°C, 약 325°C 내지 약 650°C, 약 350°C 내지 약 600°C, 약 350°C 내지 약 550°C, 약 400°C 내지 약 550°C, 약 450°C 내지 약 800°C, 약 500°C 내지 약 1000°C, 또는 약 500°C 내지 약 800°C의 온도에서 소결될 수 있다.

[0019] 세리아 입자는 임의의 적절한 길이의 시간 동안 소결될 수 있다. 예를 들어, 세리아 입자는 약 1시간 이상, 예를 들어, 약 2시간 이상, 약 5시간 이상, 또는 약 8시간 이상 동안 소결될 수 있다. 대안적으로 또는 부가적으로, 세리아 입자는 약 20시간 이하, 예를 들어, 약 18시간 이하, 약 15시간 이하, 약 12시간 이하, 또는 약 10시간 이하 동안 소결될 수 있다. 따라서, 세리아 입자는 전술한 종말점 중 임의의 2개에 의해 한정되는 시간 동안 소결될 수 있다. 예를 들어, 세리아 입자는 약 1시간 내지 약 20시간, 예를 들어, 약 1시간 내지 약 15시간, 약 1시간 내지 약 10시간, 약 1시간 내지 약 5시간, 약 5시간 내지 약 20시간, 또는 약 10시간 내지 약 20시간 동안 소결될 수 있다.

[0020] 상기 세리아 입자는 또한 다양한 온도에서 전술한 범위 내의 다양한 시간 구간에서 소결될 수 있다. 예를 들어, 세리아 입자는 구역 노(zone furnace)내에서 소결될 수 있으며, 여기서, 세리아 입자는 다양한 길이의 시간 동안 하나 이상의 온도에 노출된다. 예를 들어, 세리아 입자는 약 200°C 내지 약 1000°C의 온도에서 약 1시간 이상 동안 소결될 수 있고, 이어서, 약 200°C 내지 약 1000°C의 범위 내의 다른 온도에서 약 1시간 이상 동안 소결될 수 있다.

[0021] 세리아 입자는 전형적으로 적절한 담체, 예를 들어, 수성 담체, 특히 물에 재분산된다. 세리아 입자가 소결되면, 그 후 세리아 입자는 소결 완료 후에 재분산된다. 임의의 적절한 공정이 세리아 입자를 재분산시키는데 사용될 수 있다. 전형적으로, 세리아 입자는 적절한 산을 사용하여 세리아 입자 및 물의 혼합물의 pH를 저하시킴으로써 재분산된다. pH가 저하됨에 따라, 세리아 입자의 표면은 양이온 제타 전위를 발생시킨다. 이러한 양이온 제타 전위는 세리아 입자 사이에 반발력을 유발시켜, 이들의 재분산을 용이하게 한다. 임의의 적절한 산을 사용하여 상기 혼합물의 pH를 저하시킬 수 있다. 적절한 산에는, 예를 들어, 염산 및 질산이 포함된다. 고도로 수용성이고, 친수성 작용기를 가지는 유기산이 또한 적합하다. 적절한 유기산에는, 예를 들어, 아세트산이 포함된다. H_3PO_4 및 H_2SO_4 와 같은 다가 음이온을 가지는 산은 일반적으로 바람직하지 않다. 상기 혼합물의 pH는 임의의 적절한 pH로 저하시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 혼합물의 pH는 약 2 내지 약 5, 예를 들어, 약 2.5, 약 3, 약 3.5, 약 4, 또는 약 4.5로 저하될 수 있다. 전형적으로, 상기 혼합물의 pH는 약 2 미만으로 저하되지 않는다.

[0022] 재분산된 세리아 입자는 전형적으로 그 입자 크기를 감소시키기 위해 분쇄된다. 바람직하게는, 세리아 입자는 재분산과 동시에 분쇄된다. 분쇄는 지르코니아와 같은 임의의 적절한 분쇄 재료를 사용하여 수행할 수 있다. 분쇄는 또한 초음파 또는 습식 제트 공정을 사용하여 수행할 수 있다. 분쇄 후, 세리아 입자를 여과하여, 임의의

남아있는 거대 입자를 제거할 수 있다. 예를 들어, 세리아 입자는 약 0.3 μm 이상, 예를 들어, 약 0.4 μm 이상, 또는 약 0.5 μm 이상의 세공 크기를 가지는 필터를 사용하여 여과할 수 있다.

[0023] 습식 세리아 입자는 약 25 nm 내지 약 150 nm의 메디언 입자 크기를 가진다. 입자의 입자 크기는 입자를 포함하는 최소 구의 직경이다. 상기 습식 세리아 입자의 입자 크기는 임의의 적절한 기술을 사용하여 측정될 수 있다. 예를 들어, 습식 세리아 입자의 입자 크기는 디스크 원심분리기, 즉 차동 원심분리 침전(differential centrifugal sedimentation; DCS)을 사용하여 측정될 수 있다. 적절한 디스크 원심분리 입자 크기 측정 기구는, 예를 들어, CPS Instruments(Prairieville, LA)에서, 예를 들어 CPS 디스크 원심분리기 모델 DC24000UHR로서 상업적으로 입수할 수 있다. 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 보고되고 청구된 메디언 입자 크기 값은 디스크 원심분리 측정에 기초한다.

[0024] 예를 들어, 습식 세리아 입자는 약 25 nm 이상, 예를 들어, 약 30 nm 이상, 약 35 nm 이상, 약 40 nm 이상, 약 45 nm 이상, 약 50 nm 이상, 약 55 nm 이상, 약 60 nm 이상, 약 65 nm 이상, 또는 약 70 nm 이상의 메디언 입자 크기를 가질 수 있다. 대안적으로, 또는 부가적으로, 습식 세리아 입자는 약 150 nm 이하, 예를 들어, 약 145 nm 이하, 약 140 nm 이하, 약 135 nm 이하, 약 125 nm 이하, 약 120 nm 이하, 약 115 nm 이하, 약 105 nm 이하, 약 100 nm 이하, 약 90 nm 이하, 약 85 nm 이하, 또는 약 75 nm 이하의 메디언 입자 크기를 가질 수 있다. 따라서, 습식 세리아 입자는 전술한 종말점 중 임의의 2개에 의해 한정되는 범위 내의 메디언 입자 크기를 가질 수 있다. 예를 들어, 습식 세리아 입자는 약 25 nm 내지 약 150 nm, 예를 들어, 약 35 nm 내지 약 140 nm, 약 40 nm 내지 약 135 nm, 약 40 nm 내지 약 100 nm, 약 50 nm 내지 약 125 nm, 약 50 nm 내지 약 100 nm, 약 60 nm 내지 약 140 nm, 약 60 nm 내지 약 125 nm, 약 60 nm 내지 약 100 nm, 약 60 nm 내지 약 90 nm, 또는 약 60 nm 내지 약 80 nm의 메디언 입자 크기를 가질 수 있다.

[0025] 바람직하게는, 습식 세리아 입자는 약 40 nm 내지 약 100 nm의 메디언 입자 크기, 예를 들어, 약 45 nm의 메디언 입자 크기, 약 50 nm의 메디언 입자 크기, 약 55 nm의 메디언 입자 크기, 약 75 nm의 메디언 입자 크기, 약 85 nm의 메디언 입자 크기, 약 90 nm의 메디언 입자 크기, 또는 약 95 nm의 메디언 입자 크기를 가진다. 더욱 바람직하게, 습식 세리아 입자는 약 60 nm 내지 약 80 nm의 메디언 입자 크기, 예를 들어, 약 65 nm의 메디언 입자 크기, 약 70 nm의 메디언 입자 크기, 또는 약 75 nm의 메디언 입자 크기를 가진다.

[0026] 습식 세리아 입자는 약 300 nm 이상의 입자 크기 분포를 가진다. 입자 크기 분포는 최대 입자의 입자 크기와 최소 입자의 입자 크기 간의 차이를 지칭한다. 예를 들어, 습식 세리아 입자는 약 300 nm 이상, 예를 들어, 약 315 nm 이상, 약 320 nm 이상, 약 325 nm 이상, 약 335 nm 이상, 약 350 nm 이상, 약 360 nm 이상, 또는 약 375 nm 이상의 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 전형적으로, 습식 세리아 입자는 약 500 nm 이하, 예를 들어, 약 475 nm 이하, 약 450 nm 이하, 약 425 nm 이하, 또는 약 415 nm 이하의 입자 크기 분포를 가질 것이다. 따라서, 습식 세리아 입자는 전술한 종말점 중 임의의 2개에 의해 한정되는 범위 내의 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 예를 들어, 습식 세리아 입자는 약 300 nm 내지 약 500 nm, 예를 들어, 약 315 nm 내지 약 475 nm, 약 315 nm 내지 약 415 nm, 약 325 nm 내지 약 475 nm, 약 350 nm 내지 약 475 nm, 약 350 nm 내지 약 415 nm, 약 375 nm 내지 약 475 nm, 또는 약 375 nm 내지 약 415 nm의 입자 크기 분포를 가질 수 있다.

[0027] 바람직하게, 습식 세리아 입자는 약 350 nm 이상의 입자 크기 분포, 예를 들어, 약 355 nm의 입자 크기 분포, 약 360 nm의 입자 크기 분포, 약 365 nm의 입자 크기 분포, 또는 약 370 nm의 입자 크기 분포를 가진다. 더욱 바람직하게, 습식 세리아 입자는 약 375 nm 이상의 입자 크기 분포, 예를 들어, 약 380 nm의 입자 크기 분포, 약 385 nm의 입자 크기 분포, 약 390 nm의 입자 크기 분포, 또는 약 400 nm의 입자 크기 분포를 가진다.

[0028] 습식 세리아 입자는, 습식 세리아 입자의 입자 크기 분포가 약 300 nm 이상인 한, 임의의 적절한 최대 입자 크기 및 임의의 적절한 최소 입자 크기를 가질 수 있다.

[0029] 예를 들어, 습식 세리아 입자는 약 1 nm 내지 약 50 nm, 예를 들어, 약 1 nm 내지 약 40 nm, 약 1 nm 내지 약 30 nm, 약 1 nm 내지 약 25 nm, 약 1 nm 내지 약 20 nm, 약 5 nm 내지 약 25 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 25 nm의 최소 입자 크기를 가질 수 있다. 바람직하게는, 습식 세리아 입자는 약 10 nm 내지 약 30 nm, 예를 들어, 약 15 nm, 약 20 nm, 또는 약 25 nm의 최소 입자 크기를 가진다.

[0030] 습식 세리아 입자는 약 250 nm 내지 약 500 nm, 예를 들어, 약 250 nm 내지 약 450 nm, 약 250 nm 내지 약 400 nm, 약 300 nm 내지 약 500 nm, 또는 약 300 nm 내지 약 400 nm의 최대 입자 크기를 가질 수 있다. 바람직하게는, 습식 세리아 입자는 약 350 nm 내지 약 450 nm, 예를 들어, 약 375 nm, 약 400 nm, 또는 약 425 nm의 최대 입자 크기를 가진다.

[0031]

습식 세리아 입자는 연마 조성물 중에 임의의 적절한 농도로 존재할 수 있다. 예를 들어, 습식 세리아 입자는 연마 조성물 중에 약 0.005 중량% 내지 약 2 중량%의 농도로 존재할 수 있다. 특히, 습식 세리아 입자는 연마 조성물 중에 약 0.005 중량% 이상, 예를 들어, 약 0.0075 중량% 이상, 약 0.01 중량% 이상, 약 0.025 중량% 이상, 약 0.05 중량% 이상, 약 0.075 중량% 이상, 약 0.1 중량% 이상, 또는 약 0.25 중량% 이상의 농도로 존재할 수 있다. 대안적으로 또는 부가적으로, 습식 세리아 입자는 연마 조성물 중에 약 2 중량% 이하, 예를 들어, 약 1.75 중량% 이하, 약 1.5 중량% 이하, 약 1.25 중량% 이하, 약 1 중량% 이하, 약 0.75 중량% 이하, 약 0.5 중량% 이하, 또는 약 0.25 중량% 이하의 농도로 존재할 수 있다. 따라서, 습식 세리아 입자는 전술한 종말점 중 임의의 2개에 의해 한정되는 범위 내의 농도로 연마 조성물 중에 존재할 수 있다. 예를 들어, 습식 세리아 입자는 연마 조성물 중에 약 0.005 중량% 내지 약 2 중량%, 예를 들어, 약 0.005 중량% 내지 약 1.75 중량%, 약 0.005 중량% 내지 약 1.5 중량%, 약 0.005 중량% 내지 약 1.25 중량%, 약 0.005 중량% 내지 약 1 중량%, 약 0.01 중량% 내지 약 2 중량%, 약 0.01 중량% 내지 약 1.5 중량%, 약 0.05 중량% 내지 약 2 중량%, 약 0.05 중량% 내지 약 1.5 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 2 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 1.5 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%의 농도로 존재할 수 있다.

[0032]

바람직하게는, 습식 세리아 입자는 연마 조성물 중에 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%, 예를 들어, 약 0.15 중량% 내지 약 0.9 중량%, 약 0.2 중량% 내지 약 0.8 중량%, 또는 약 0.25 중량% 내지 약 0.75 중량%의 농도로 존재한다. 더욱 바람직하게는, 습식 세리아 입자는 연마 조성물 중에 약 0.2 중량% 내지 약 0.6 중량%, 예를 들어, 약 0.25 중량%, 약 0.35 중량%, 약 0.4 중량%, 약 0.45 중량%, 약 0.5 중량%, 또는 약 0.55 중량%의 농도로 존재한다.

[0033]

세리아 입자는 하기와 같이 그의 표면상에 3개의 우세한 형태의 하이드록시기를 가진다:

표 1

세리아 입자의 표면에 존재하는 하이드록시기의 특성

하이드록시기 유형	약칭	pK _a
한자리	Ce-OH	24
두자리	Ce ₂ -OH	14.8
세자리	Ce ₃ -OH	5.5

[0034]

[0035]

표 1에 나타낸 바와 같이, 세리아 입자의 표면상의 하이드록시기는 상이한 pK_a 값을 가진다. 이들의 상이한 pK_a 값의 결과로서, 하이드록시기는 상이한 반응성을 가진다. 임의의 특정 이론에 결부시키고자 하는 것은 아니라, 세리아 입자는 그의 표면상에 주로 두 자리 하이드록시기를 포함하지만, 증가된 세 자리의 것을 포함하는 세리아 입자는 화학 기계적 연마 조성물에서 더 높은 제거 속도를 제공한다고 생각된다. 따라서, 세리아 입자의 표면상에 세 자리 하이드록시기의 양을 최적화하는 것이 연마 성능을 향상시킬 수 있다고 생각된다.

[0036]

세 자리 하이드록시기의 pK_a 값이 낮으므로, 산/염기 적정을 사용하여, 세리아 입자의 표면상에 존재하는 세 자리 하이드록시기의 양을 근사시킬 수 있다. 특히, 세리아 입자는 적절한 산으로 산성 pH로 조절한 다음, 적절한 염기로 적정할 수 있다. 예를 들어, 세리아 입자는 적절한 산, 예를 들어, HClO₄, HCl, 또는 HNO₃을 사용하여, 약 4 미만의 pH, 예를 들어, 약 3.5의 pH, 약 3의 pH, 약 2.5의 pH 또는 약 2의 pH로 조절된 후, 이어서, 적절한 염기, 예를 들어, KOH, NaOH 또는 NH₄OH로 적정될 수 있다. 세리아 입자가 입자 표면상에 세 자리 하이드록시기를 포함하는 경우, 적정 곡선의 정규화된 1차 도함수는 2개의 피크를 포함할 것이다: pH 6 바로 아래의 준 피크(peak shoulder) 및 약 pH 7의 물의 탈양성자화의 우세한 피크. pH 6 바로 아래의 준 피크는 세리아 입자 표면상에 존재하는 세 자리 하이드록시기에 해당한다. 준 피크 면적을 계산하여, 입자와 반응한 염기, 예를 들어, KOH, NaOH 또는 NH₄OH의 양을 측정할 수 있다. 세 자리 하이드록시기의 양은 세리아 입자의 표면상에 존재하는 세 자리 하이드록시기의 양과 세리아 입자와 반응하는 염기의 양 사이에 1:1 대응을 가정함으로써 계산될 수 있다. 세 자리 하이드록시기의 양은 세리아 입자의 BET 표면적으로 나누어, 세리아 입자의 표면에 존재하는 세 자리 하이드록시기의 표면 피복률을 계산할 수 있다.

[0037] 바람직하게는, 습식 세리아 입자는 세 자리 하이드록시기를 포함하는 표면을 가진다. 예를 들어, 습식 세리아 입자는 약 2.0×10^{-5} 몰/m² 이상, 예를 들어, 약 2.1×10^{-5} 몰/m² 이상, 약 2.2×10^{-5} 몰/m² 이상, 약 2.3×10^{-5} 몰/m² 이상, 약 2.4×10^{-5} 몰/m² 이상, 약 2.5×10^{-5} 몰/m² 이상, 약 2.75×10^{-5} 몰/m² 이상, 약 3.0×10^{-5} 몰/m² 이상, 또는 약 3.25×10^{-5} 몰/m² 이상의 세 자리 하이드록시기의 표면 피복률을 가질 수 있다. 대안적으로, 또는 부가적으로, 습식 세리아 입자는 약 6.0×10^{-5} 몰/m² 이하, 예를 들어, 약 5.5×10^{-5} 몰/m² 이하, 약 5.0×10^{-5} 몰/m² 이하, 약 4.5×10^{-5} 몰/m² 이하, 약 4.0×10^{-5} 몰/m² 이하, 약 3.5×10^{-5} 몲/m² 이하, 약 3.0×10^{-5} 몲/m² 이하, 약 2.75×10^{-5} 몲/m² 이하, 또는 약 2.5 몲/m² 이하의 세 자리 하이드록시기의 표면 피복률을 가질 수 있다. 따라서, 습식 세리아 입자는 전술한 종말점 중 임의의 2개에 의해 한정되는 범위 내의 세 자리 하이드록시기의 표면 피복률을 가질 수 있다. 예를 들어, 습식 세리아 입자는 약 2.0×10^{-5} 몲/m² 내지 약 6.0×10^{-5} 몲/m², 예를 들어, 약 2.3×10^{-5} 몲/m² 내지 약 5.0×10^{-5} 몲/m², 약 2.3×10^{-5} 몲/m² 내지 약 4.0×10^{-5} 몲/m², 약 2.3×10^{-5} 몲/m² 내지 약 3.0×10^{-5} 몲/m², 약 2.5×10^{-5} 몲/m² 내지 약 3.75×10^{-5} 몲/m², 또는 약 2.75×10^{-5} 몲/m² 내지 약 4.0×10^{-5} 몲/m²의 세 자리 하이드록시기의 표면 피복률을 가질 수 있다.

[0038] 바람직하게, 습식 세리아 입자는 약 2.3×10^{-5} 몲/m² 이상인 세 자리 하이드록시기의 표면 피복률, 예를 들어, 약 2.35×10^{-5} 몲/m², 약 2.4×10^{-5} 몲/m², 약 2.5×10^{-5} 몲/m², 또는 약 2.75×10^{-5} 몲/m²의 세 자리 하이드록시기의 표면 피복률을 갖는다.

[0039] 습식 세리아 입자는 또한 바람직하게는 입자의 표면상에 결함을 가진다. 임의의 특정 이론에 결부시키고자 하는 것은 아니라, 세리아 입자의 분쇄는 세리아 입자의 표면상에 결함을 초래할 수 있으며, 이러한 결함은 또한 화학 기계적 연마 조성물 중 세리아 입자의 성능에 영향을 미친다. 특히, 세리아 입자는 분쇄될 때 파쇄될 수 있어, 덜 유리한 표면 상태가 노출될 수 있다. 이 과정은 이완(relaxation)으로 알려져 있으며, 세리아 입자의 표면 주위에 있는 제한된 재구성 능력 및 제한된 보다 유리한 상태로의 복귀 능력을 갖는 원자가 입자 표면에 결함이 형성되게 한다.

[0040] 라만 분광법은 입자 표면상에 존재하는 결함의 양을 정량화하는데 사용할 수 있다. 특히, 세리아 입자를 원심분리할 수 있고, 상청액을 제거할 수 있으며, 세리아 입자를 60°C에서 밤새 건조시킬 수 있다. 적절한 레이저를 사용하여 건조 분말의 라만 스펙트럼을 수집할 수 있다. 예를 들어, 532 nm 레이저를 사용하여, 건조 분말의 라만 스펙트럼을 수집할 수 있다. 라만 스펙트럼에서 가장 우세한 피크는 약 458 cm⁻¹에서 존재할 것이며, 이는 Ce-0 진동에 해당한다. 약 458 cm⁻¹에서의 피크 이후 훨씬 작은 일련의 피크(예를 들어, 583 cm⁻¹, 660 cm⁻¹ 및 1159 cm⁻¹에서의 피크)는 표면 결함에 민감하고, 세리아 입자 표면의 결함이 증가함에 따라 강도가 증가할 것이다. 표면 결함의 양은 약 458 cm⁻¹에서의 피크 강도를 약 583 cm⁻¹에서의 피크 강도로 나눔으로써 근사화될 수 있다. 표면 결함의 양이 증가함에 따라, 약 458 cm⁻¹에서의 피크 강도 대 약 583 cm⁻¹에서의 피크 강도의 비는 더욱 작아진다. 달리 명시하지 않는 한, 본 명세서에 보고되고 청구된 약 458 cm⁻¹에서의 피크 강도 대 약 583 cm⁻¹에서의 피크 강도의 비를 계산하는데 사용된 라만 스펙트럼은 532 nm 레이저를 사용하여 생성된다.

[0041] 바람직하게는, 습식 세리아 입자의 라만 스펙트럼은 약 458 cm⁻¹에서의 피크 및 약 583 cm⁻¹에서의 피크를 포함하고, 약 458 cm⁻¹에서의 피크 강도 대 약 583 cm⁻¹에서의 피크 강도의 비는 약 100 이하, 예를 들어, 약 90 이하, 약 80 이하, 약 75 이하, 약 65 이하, 또는 약 55 이하이다. 더욱 바람직하게는, 약 458 cm⁻¹에서의 피크 강도 대 약 583 cm⁻¹에서의 피크 강도의 비는 약 65 이하, 예를 들어, 약 63 이하, 약 60 이하, 약 58 이하, 약 55 이하, 또는 약 50 이하이다. 대안적으로, 또는 부가적으로, 약 458 cm⁻¹에서의 피크 강도 대 약 583 cm⁻¹에서의 피크 강도의 비는 약 2 이상, 예를 들어, 약 5 이상, 약 7 이상, 약 10 이상, 약 12 이상, 약 15 이상, 약 20 이상, 약 25 이상, 또는 약 30 이상일 수 있다. 따라서, 약 458 cm⁻¹에서의 피크 강도 대 약 583 cm⁻¹에서의 피크 강도의 비는 전술한 종말점 중 임의의 2개에 의해 한정되는 범위 내의 임의의 수일 수 있다. 예를 들어,

약 458 cm^{-1} 에서의 피크 강도 대 약 583 cm^{-1} 에서의 피크 강도의 비는 약 2 내지 약 100, 예를 들어, 약 2 내지 약 65, 약 4 내지 약 90, 약 4 내지 약 65, 약 6 내지 약 80, 약 10 내지 약 65, 약 25 내지 약 65, 약 30 내지 약 65, 또는 약 30 내지 약 55일 수 있다.

[0042] 본 명세서에 기술된 방법에 따라 제조된 습식 세리아 입자는, 상술한 방법에 따라 스크리닝하여, 본 명세서에 기술된 바람직한 표면 화학을 가지는 습식 세리아 입자, 예를 들어, 약 25 nm 내지 약 150 nm 의 메디언 입자 크기 및 약 300 nm 이상의 입자 크기 분포를 가지는 습식 세리아 입자이며, 여기서, 습식 세리아 입자가 세 자리 하이드록시기를 포함하는 표면을 가지며, 습식 세리아 입자가 약 $2.0 \times 10^{-5}\text{ 몸/m}^2$ 이상의 세 자리 하이드록시기의 표면 피복률을 가지는 습식 세리아 입자 및/또는 약 25 nm 내지 약 150 nm 의 메디언 입자 크기 및 약 300 nm 이상의 입자 크기 분포를 가지는 습식 세리아 입자이며, 여기서, 습식 세리아 입자의 라만 스펙트럼이 약 458 cm^{-1} 에서의 피크 및 약 583 cm^{-1} 에서의 피크를 포함하며, 약 458 cm^{-1} 에서의 피크 강도 대 약 583 cm^{-1} 에서의 피크 강도의 비가 약 100 이하인 습식 세리아 입자를 확인할 수 있다. 본 명세서에 기술된 연마 조성물은 바람직하게는 본 명세서에 기술된 방법에 따라 제조되고, 본 명세서에 기술된 바람직한 표면 화학을 가지는 습식 세리아 입자를 포함한다.

[0043] 상기 연마 조성물은 수성 담체를 포함한다. 상기 수성 담체는 물(예를 들어, 탈 이온수)을 포함하고, 하나 이상의 수홍화성(water-miscible) 유기 용매를 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 유기 용매의 예로는 알코올, 예를 들어 프로페닐 알코올, 이소프로필 알코올, 에탄올, 1-프로판올, 메탄올, 1-헥사놀 등; 알데히드, 예를 들어 아세틸알데히드 등; 케톤, 예를 들어 아세톤, 디아세톤 알코올, 메틸 에틸 케톤 등; 에스테르, 예를 들어 에틸 포르메이트, 프로필 포르메이트, 에틸 아세테이트, 메틸 아세테이트, 메틸 락테이트, 부틸 락테이트, 에틸 락테이트 등; 술록사이드, 예를 들어 디메틸 술록사이드(DMSO), 테트라히드로푸란, 디옥산, 디글리콜 등을 포함한 에테르; 아미드, 예를 들어 N,N-디메틸포름아미드, 디메틸이미다졸리디논, N-메틸피롤리돈 등; 다가 알코올 및 이들의 유도체, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 글리세롤, 디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 등; 및 질소 함유 유기 화합물, 예를 들어 아세토니트릴, 아밀아민, 이소프로필아민, 이미다졸, 디메틸아민 등이 포함된다. 바람직하게는, 상기 수성 담체는 물만이고, 즉 유기 용매가 존재하지 않는 것이다.

[0044] 상기 연마 조성물은 경우에 따라 pH 조절제를 추가로 포함한다. 상기 pH 조절제는 임의의 적절한 pH 조절제일 수 있다. 예를 들어, 상기 pH 조절제는 알킬 아민, 알코올 아민, 4급 아민 하이드록사이드, 암모니아 또는 이들의 조합일 수 있다. 특히, 상기 pH 조절제는 트리에탄올아민, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH 또는 TMA-OH) 또는 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(TEAH 또는 TEA-OH)일 수 있다. 바람직하게는, 상기 pH 조절제는 트리에탄올아민이다.

[0045] 바람직하게는, 상기 연마 조성물의 pH는 약 1 내지 약 6, 예를 들면 약 3 내지 약 5.5, 약 3 내지 약 5, 약 4 내지 약 6, 약 4.5 내지 약 5.5, 또는 약 5 내지 약 6이다. 더욱 바람직하게, 상기 연마 조성물의 pH는 약 3.5 내지 약 5, 예를 들면 약 4 또는 약 4.5이다.

[0046] 상기 pH 조절제는 연마 조성물 중에 임의의 적절한 농도로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 상기 pH 조절제는 연마 조성물 중에 본 명세서에 기술된 pH 범위, 예를 들어, 약 1 내지 약 6의 범위 또는 약 3.5 내지 약 5의 범위 내에서 상기 연마 조성물의 pH를 확립 및/또는 유지하기에 충분한 농도로 존재한다. 예를 들어, 상기 pH 조절제는 연마 조성물 중에 약 10 ppm 내지 약 300 ppm , 예를 들어, 약 50 ppm 내지 약 200 ppm , 또는 약 100 ppm 내지 약 150 ppm 의 농도로 존재할 수 있다.

[0047] 상기 연마 조성물은 경우에 따라 하나 이상의 다른 첨가제를 추가로 포함한다. 상기 연마 조성물은 점도 증진제 및 응고제(예를 들어, 우레탄 중합체와 같은 고분자 래올로지 조절제)를 포함한 계면 활성제 및/또는 래올로지 조절제, 분산제, 살생제(예를 들어, KATHON™ LX) 등을 포함할 수 있다. 적절한 계면 활성제에는, 예를 들어, 양이온성 계면 활성제, 음이온성 계면 활성제, 음이온성 고분자 전해질, 비이온성 계면 활성제, 양쪽성 계면 활성제, 플루오르화 계면 활성제, 이들의 혼합물 등이 포함된다.

[0048] 상기 연마 조성물은 경우에 따라 추가 연마 입자, 즉 약 25 nm 내지 약 150 nm 의 메디언 입자 크기 및 약 300 nm 이상의 입자 크기 분포를 가지는 습식 세리아 입자 이외의 입자들을 추가로 포함한다.

[0049] 상기 추가 연마 입자는, 예를 들어, 지르코니아(예를 들어, 산화 지르코늄), 티타니아(예를 들어, 이산화 티타늄), 게르마니아(예를 들어, 이산화 게르마늄, 산화 게르마늄), 마그네시아(예를 들어, 산화 마그네슘), 산화 니켈, 이들의 공성형물 또는 이들의 조합의 금속 산화물 연마 입자와 같은 습식 세리아 입자와 다른 금속의 금

속 산화물 연마 입자일 수 있다. 상기 추가 연마 입자는 또한 젤라틴, 라텍스, 셀룰로스, 폴리스티렌 또는 폴리아크릴레이트의 유기 입자일 수 있다. 대안적으로, 상기 연마 조성물은 약 25 nm 내지 약 150 nm의 메디언 입자 크기 및 약 300 nm 이상의 입자 크기 분포를 가지는 습식 세리아 입자를 포함할 수 있으며, 상기 연마 조성물은 임의의 추가 연마 입자를 포함하지 않는다.

[0050] 상기 추가 연마 입자는 또한 습식 세리아 입자와 다른 유형의 세리아인 세리아(예를 들어, 산화 세륨)의 금속 산화물 연마 입자, 즉, 습식 세리아 입자가 아닌 세리아 입자, 예를 들어 펌드 세리아 입자(fumed ceria particle)일 수 있다. 대안적으로, 상기 연마 조성물은 약 25 nm 내지 약 150 nm의 메디언 입자 크기 및 약 300 nm 이상의 입자 크기 분포를 가지는 습식 세리아 입자를 포함할 수 있으며, 상기 연마 조성물은 임의의 추가 세리아 입자를 포함하지 않는다.

[0051] 상기 연마 조성물은 경우에 따라 상이한 유형의 습식 세리아 입자들의 혼합물, 예를 들면, 본 명세서에 기술된 바람직한 표면 화학과는 다른 표면 화학을 가지는 습식 세리아 입자, 예를 들어, 세 자리 하이드록시기를 포함하지 않는 표면을 가지는 습식 세리아 입자; 세 자리 하이드록시기를 포함하는 표면을 가지며, 약 2.0×10^{-5} 몰/m² 미만의 세 자리 하이드록시기의 표면 피복률을 가지는 습식 세리아 입자; 습식 세리아 입자의 라만 스펙트럼이 약 583 cm⁻¹에서의 피크를 포함하지 않는 습식 세리아 입자; 또는, 습식 세리아 입자의 라만 스펙트럼이 약 458 cm⁻¹에서의 피크 및 약 583 cm⁻¹에서의 피크를 포함하고, 약 458 cm⁻¹에서의 피크 강도 대 약 583 cm⁻¹에서의 피크 강도의 비가 약 100을 초과하는 습식 세리아 입자와 조합된 본 명세서에 기술된 바람직한 표면 화학을 갖는 습식 세리아 입자를 포함할 수 있다.

[0052] 대안적으로, 상기 연마 조성물은 약 25 nm 내지 약 150 nm의 메디언 입자 크기 및 약 300 nm 이상의 입자 크기 분포를 가지며, 본 명세서에 기술된 바람직한 표면 화학을 가지는 습식 세리아 입자를 포함할 수 있고, 상기 연마 조성물은 임의의 추가 습식 세리아 입자를 포함하지 않는다. 예를 들어, 상기 연마 조성물은 약 25 nm 내지 약 150 nm의 메디언 입자 크기 및 약 300 nm 이상의 입자 크기 분포를 가지는 습식 세리아 입자를 포함할 수 있으며, 습식 세리아 입자는 세 자리 하이드록시기를 포함하는 표면을 가지고, 습식 세리아 입자는 약 2.0×10^{-5} 몰/m² 이상의 세 자리 하이드록시기의 표면 피복률을 가지며, 상기 연마 조성물은 임의의 추가 습식 세리아 입자를 포함하지 않는다. 상기 연마 조성물은 또한 약 25 nm 내지 약 150 nm의 메디언 입자 크기 및 약 300 nm 이상의 입자 크기 분포를 가지는 습식 세리아 입자를 포함할 수 있으며, 습식 세리아 입자의 라만 스펙트럼은 약 458 cm⁻¹에서의 피크 및 약 583 cm⁻¹에서의 피크를 포함하며, 약 458 cm⁻¹에서의 피크 강도 대 약 583 cm⁻¹에서의 피크 강도의 비는 약 100 이하이고, 상기 연마 조성물은 임의의 추가 습식 세리아 입자를 포함하지 않는다.

[0053] 바람직하게는, 상기 연마 조성물은 약 25 nm 내지 약 150 nm의 메디언 입자 크기 및 약 300 nm 이상의 입자 크기 분포를 가지는 습식 세리아 입자를 포함할 수 있으며, 상기 연마 조성물은 임의의 추가 습식 세리아 입자를 포함하지 않는다.

[0054] 상기 연마 조성물은, 다수의 기술이 당업자에 공지되어 있는 임의의 적절한 기술에 의해 제조될 수 있다. 상기 연마 조성물은 배치식 또는 연속식 공정으로 제조될 수 있다. 일반적으로, 상기 연마 조성물은 임의의 순서로 본 명세서의 구성 성분들을 조합하여 제조될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 용어 "성분"에는 개개의 구성 성분들(예를 들어, 습식 세리아 입자, 수성 담체 등)뿐만 아니라, 구성 성분들(예를 들어, 습식 세리아 입자, 수성 담체 등)의 임의의 조합이 포함된다.

[0055] 예를 들어, pH 조절제(연마 조성물 중에 포함되는 경우)는 원하는 농도로 물에 첨가될 수 있으며, 습식 세리아 입자는 원하는 농도로 혼합물에 첨가되어, 연마 조성물을 생성할 수 있다. 상기 연마 조성물은, 사용 직전(예를 들어, 사용 전 약 1분 이내, 또는 사용 전 약 1시간 이내, 또는 사용 전 약 7일 이내)에 상기 연마 조성물에 첨가된 하나 이상의 성분을 사용하여 사용 전에 제조될 수 있다. 상기 연마 조성물은 또한 연마 작업 동안 기판의 표면에서 성분들을 혼합함으로써 제조될 수 있다.

[0056] 상기 연마 조성물은 또한 사용 전에 적정량의 수성 담체, 특히 물로 희석하도록 의도된 농축물로서 제공될 수 있다. 이러한 실시형태에서, 상기 연마 조성물 농축물은, 적정량의 물로 농축물을 희석하는 경우, 상기 연마 조성물의 각 구성 성분이 각 구성 성분에 대해 상기에서 열거된 적정 범위 내의 양으로 상기 연마 조성물 중에 존재하도록 하는 양으로 습식 세리아 입자, pH 조절제(연마 조성물 중에 포함되는 경우) 및 물을 포함할 수 있다. 또한, 당업자가 이해할 수 있는 바와 같이, 상기 농축물은, 다른 구성 성분이 상기 농축물에 적어도 부분적으로 또는 완전히 용해되도록 하기 위해, 최종 연마 조성물 중에 존재하는 물의 적정한 분획을 포함할 수 있다.

- [0057] 상기 연마 조성물은 사용 전에 또는 심지어 사용 직전에 제조될 수 있지만, 상기 연마 조성물은 또한 사용 지점 또는 그 부근에서 상기 연마 조성물의 구성 성분들을 혼합함으로써 제조할 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "사용 지점"은 연마 조성물이 기판 표면(예를 들어, 연마 패드 또는 기판 표면 자체)에 적용되는 시점을 지칭한다. 상기 연마 조성물을 사용 직전 혼합을 사용하여 제조하는 경우, 상기 연마 조성물의 구성 성분들은 2개 이상의 저장 장치에 별도로 저장된다.
- [0058] 사용 지점에서 또는 그 부근에서 상기 연마 조성물을 제조하기 위해 저장 장치에 포함되는 구성 성분들을 혼합하기 위해, 상기 저장 장치에는 전형적으로 각각의 저장 장치로부터 상기 연마 조성물의 사용 지점(예를 들어, 플래턴(platen), 연마 패드 또는 기판 표면)으로 연결되는 하나 이상의 유선(flow line)이 제공된다. 용어 "유선"은 개별 저장 용기로부터 그 내부에 저장된 구성 성분들의 사용 지점까지의 흐름 경로를 의미한다. 상기 하나 이상의 유선은 각각 사용 지점으로 직접 연결될 수 있거나, 또는, 하나 초과의 유선이 사용되는 상황에서는, 2개 이상의 유선이 사용 지점에 연결된 단일 유선으로 임의의 지점에서 합쳐질 수 있다. 또한, 상기 하나 이상의 유선(예를 들어, 개별 유선 또는 조합 유선) 중 임의의 하나는 상기 구성 성분(들)의 사용 지점에 도달되기 전에, 우선 하나 이상의 다른 디바이스(예를 들어, 펌핑 디바이스, 측정 디바이스, 혼합 장치 등)에 연결될 수 있다.
- [0059] 상기 연마 조성물 중의 구성 성분들은 독립적으로 사용 지점으로 전달될 수 있거나 (예를 들어, 연마 공정 중에 상기 구성 성분들이 혼합되는 기판 표면으로 상기 구성 성분들이 전달되거나), 또는 상기 구성 성분들이 사용 지점으로 전달되기 직전에 조합될 수 있다. 구성 성분들은, 이들이 사용 지점에 도달되기 10초 미만 전에, 바람직하게는 사용 지점에 도달되기 5초 미만 전에, 더욱 바람직하게는 사용 지점에 도달되기 1초 미만 전에 또는 심지어 상기 구성 성분들의 사용 지점에의 전달과 동시에(예를 들어, 상기 구성 성분들은 디스펜서에서 조합됨) 조합되는 경우, "사용 지점으로의 전달 직전"에 조합된다. 구성 성분들은 또한, 이들이 사용 지점 5 m 이내에, 예를 들어 사용 지점 1 m 이내에 또는 심지어 사용 지점 10 cm 이내에(예를 들어, 사용 지점 1 cm 이내에) 조합되는 경우, "사용 지점으로의 전달 직전에" 조합된다.
- [0060] 상기 연마 조성물의 2개 이상의 구성 성분들이 사용 지점에 도달하기 전에 조합되는 경우, 상기 구성 성분들은 유선에서 조합될 수 있으며, 혼합 장치를 사용하지 않고 사용 지점에 전달될 수 있다. 대안적으로, 하나 이상의 유선은 2개 이상의 구성 성분들의 조합을 용이하게 하는 혼합 장치로 연결될 수 있다. 임의의 적절한 혼합 장치가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 혼합 장치는 2개 이상의 구성 성분들이 흐르는 노즐 또는 분출구(jet)(예를 들어, 고압 노즐 또는 분출구)일 수 있다. 대안적으로, 상기 혼합 장치는, 상기 연마 조성물의 2개 이상의 구성 성분들이 혼합기에 도입되는 하나 이상의 유입구 및 혼합된 성분들이 상기 혼합기로부터 유출되어, 상기 장치의 다른 부재를 통하거나(예를 들어, 하나 이상의 유선을 통하거나) 또는 직접적으로 사용 지점에 전달되는 적어도 하나의 유출구를 포함하는 용기형 혼합 장치일 수 있다. 또한, 상기 혼합 장치는, 각각의 챔버가 적어도 하나의 유입구 및 적어도 하나의 유출구를 가지고, 두 개 이상의 구성 성분들이 각 챔버에서 조합되는 하나 초과의 챔버를 포함할 수 있다. 용기형 혼합 장치가 사용되는 경우, 상기 혼합 장치는 바람직하게는 구성 성분들의 조합을 더욱 용이하게 하기 위한 혼합 메커니즘을 포함한다. 혼합 메커니즘은 당 업계에 일반적으로 공지되어 있으며, 교반기, 분쇄기, 교반기, 패들 배풀(paddled baffles), 가스 분출 시스템, 진동기 등을 포함한다.
- [0061] 본 발명은 또한 (i) 기판을 제공하는 단계; (ii) 연마 패드를 제공하는 단계; (iii) 전술한 화학 기계적 연마 조성물을 제공하는 단계; (iv) 상기 기판을 연마 패드 및 화학 기계적 연마 조성물과 접촉시키는 단계; 및 (v) 상기 연마 패드 및 화학 기계적 연마 조성물을 기판에 대하여 이동시켜, 기판의 적어도 일부분을 연마하여 기판을 연마하는 단계를 포함하는 기판의 연마 방법을 제공한다.
- [0062] 또한, 본 발명은 (i) 기판을 제공하는 단계로서, 상기 기판이 실리콘 층을 포함하는 단계; (ii) 연마 패드를 제공하는 단계; (iii) 전술한 화학 기계적 연마 조성물을 제공하는 단계; (iv) 기판을 연마 패드 및 화학 기계적 연마 조성물과 접촉시키는 단계; 및 (v) 상기 연마 패드 및 화학 기계적 연마 조성물을 기판에 대하여 이동시켜, 상기 기판의 표면상의 실리콘 층의 적어도 일부분을 연마하여 기판을 연마하는 단계를 포함하는 기판의 연마 방법을 제공한다.
- [0063] 더욱 구체적으로는, 본 발명은 (i) 기판을 제공하는 단계로서, 상기 기판이 실리콘 층을 포함하는 단계; (ii) 연마 패드를 제공하는 단계; (iii) (a) 약 25 nm 내지 약 150 nm의 메디언 입자 크기 및 약 300 nm 이상의 입자 크기 분포를 가지는 습식 세리아 입자, 및 (b) 수성 담체를 포함하는 화학 기계적 연마 조성물을 제공하는 단계, (iv) 기판을 상기 연마 패드 및 상기 화학 기계적 연마 조성물과 접촉시키는 단계; 및 (v) 상기 연마 패드 및 화학 기계적 연마 조성물을 기판에 대하여 이동시켜, 상기 기판의 표면상의 실리콘 층의 적어도 일부분을

연마하여 기판을 연마하는 단계를 포함하는 기판의 연마 방법을 제공한다.

- [0064] 본 발명의 연마 조성물은 임의의 적절한 기판을 연마하는데 유용하다. 상기 연마 조성물은 실리콘 층을 포함하는 기판의 연마에 특히 유용하다. 예를 들면, 실리콘 층은 실리콘 산화물 층, 실리콘 니트라이드 층, 폴리실리콘 층 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 연마 조성물은 실리콘 산화물 층을 포함하는 기판을 연마하는데 특히 유용하며, 여기서 상기 실리콘 산화물 층은 테트라에톡시실란(TEOS) 층이다.
- [0065] 적절한 기판은, 이로 제한되는 것은 아니나, 평면 패널 디스플레이, 접적 회로, 메모리 또는 강성 디스크, 금속, 반도체, 중간 절연막(inter-layer dielectric, ILD) 장치, 마이크로전기기계 시스템 (microelectromechanical system, MEMS), 강유전체 및 자기 헤드(magnetic head)가 포함된다. 상기 연마 조성물은 얇은 트렌치 분리(shallow trench isolation, STI) 공정을 거친 기판을 평탄화 또는 연마하는데 특히 적합하다. 기판은 적어도 하나의 다른 층, 예를 들어, 절연 층을 추가로 포함할 수 있다. 상기 절연 층은 산화 금속, 다공성 산화 금속, 유리, 유기 중합체, 플루오르화 유기 중합체 또는 임의의 다른 적절한 고 또는 저-κ 절연층일 수 있다. 상기 절연 층에는 실리콘 산화물, 실리콘 질화물 또는 이들의 조합이 포함되거나, 이들로 필수적으로 구성되거나 또는 이들로 구성될 수 있다. 상기 실리콘 산화물 층에는 많은 것들이 당 업계에 공지되어 있는 임의의 적절한 실리콘 산화물이 포함되거나, 이들로 필수적으로 구성되거나 또는 이들로 구성될 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘 산화물 층에는 테트라에톡시실란(TEOS), 고밀도 플라즈마(HDP) 산화물, 보로포스포실리케이트 유리(BPSG), 고 종횡비 공정(HARP) 산화물, 스펜 온 유전체(SOD) 산화물, 화학 기상 증착(CVD) 산화물, 플라즈마 강화 테트라에틸 오르소 실리케이트(PETEOS), 열 산화물 또는 비 도핑 규산염 유리가 포함될 수 있다. 상기 기판에는 금속 층이 추가로 포함될 수 있다. 상기 금속에는, 예를 들어, 구리, 탄탈, 텉스텐, 티탄, 백금, 루테늄, 이리듐, 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합과 같이 많은 것들이 당 업계에 공지된 임의의 적절한 금속이 포함되거나, 이들로 필수적으로 구성되거나 또는 이들로 구성될 수 있다.
- [0066] 본 발명에 따르면, 기판은 임의의 적절한 기술에 의해 본 명세서에 기술된 연마 조성물을 사용하여 평탄화되거나 연마될 수 있다. 본 발명의 연마 방법은 특히 화학 기계적 연마(CMP) 장치와 함께 사용하기에 적합하다. 전형적으로, CMP 장치는, 사용시에 운동 중에 있고 궤도, 선형 또는 원운동으로부터 유래하는 속도를 가지는 플래턴, 플래턴과 접촉되어 있고 운동 중에 플래턴과 함께 이동하는 연마 패드, 및 상기 연마 패드의 표면에 접촉하여 이에 대해 이동함으로써 연마될 기판을 유지하는 캐리어가 포함된다. 기판의 연마는, 기판을 본 발명의 연마 조성물 및 전형적으로 연마 패드와 접촉되도록 배치시킨 다음, 상기 연마 조성물 및 전형적으로 상기 연마 패드를 사용하여, 본 발명에 기술된 기판, 예를 들어 실리콘 층 또는 하나 이상의 기판 재료의 적어도 일부분을 연마시킴으로써, 이루어진다. 본 발명에 따른 기판의 연마를 위해, 임의의 적절한 연마 조건이 사용될 수 있다.
- [0067] 기판은 임의의 적절한 연마 패드(예를 들어, 연마 표면)와 함께 상기 화학 기계적 연마 조성물에 의해 평탄화되거나 연마될 수 있다. 적절한 연마 패드에는, 예를 들어, 직포 및 부직포 연마 패드가 포함된다. 또한, 적절한 연마 패드에는 밀도, 경도, 두께, 압축률, 압축시 반발력 및 압축 탄성률이 다른 임의의 적절한 중합체가 포함될 수 있다. 적절한 중합체에는, 예를 들어, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 나일론, 플루오로카본, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리에테르, 폴리에틸렌, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 이들의 공성형물 및 이들의 혼합물이 포함된다.
- [0068] 바람직하게는, CMP 장치에는 많은 것들이 당 업계에 공지되어 있는 현장 연마 종말점 검출 시스템이 추가로 포함된다. 가공물의 표면으로부터 반사된 빛 또는 다른 방사선을 분석함으로써 연마 공정을 검사 및 모니터링하기 위한 기술은 당 업계에 공지되어 있다. 이러한 방법은, 예를 들어, 미국 특허 제5,196,353호, 미국 특허 제5,433,651호, 미국 특허 제5,609,511호, 미국 특허 제5,643,046호, 미국 특허 제5,658,183호, 미국 특허 제5,730,642호, 미국 특허 제5,838,447호, 미국 특허 제5,872,633호, 미국 특허 제5,893,796호, 미국 특허 제5,949,927, 및 미국 특허 제5,964,643호에 기술되어 있다. 바람직하게는, 연마되는 가공물에 대한 연마 공정의 진행의 검사 또는 모니터링은 연마 종말점의 측정, 즉 특정 가공물에 대한 연마 공정이 종료되는 시점의 측정을 가능하게 한다.
- [0069] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 설명하지만, 물론, 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.
- [0070] 실시예 1
- [0071] 이 실시예는 약 25 nm 내지 약 150 nm의 메디언 입자 크기 및 약 300 nm 이상의 입자 크기 분포를 가지는 습식 세리아 입자를 포함하는 연마 조성물의 효과를 입증한다.
- [0072] 테트라에톡시실란(TEOS) 블랭킷 웨이퍼를 2개의 연마 조성물(즉, 연마 조성물 A 및 B)로 연마하였다. 연마 조성

물 A 및 B 각각은 표 2에 열거된 유형의 습식 세리아 입자 0.4 중량%를 함유하였으며, 트리에탄올아민을 사용하여 pH 4.0으로 pH 조절하였다. 특히, 표 2는 디스크 원심 분리기, 즉 CPS 디스크 원심 분리기 모델 DC24000UHR에 의해 결정되는 습식 세리아 입자의 메디안 입자 크기("MPS") 및 입자 크기 분포("PSD")를 열거한다.

[0073] 표 2는 또한 연마 조성물 A 및 B에 포함된 습식 세리아 입자("표면 세 자리 하이드록실기")의 표면상에 존재하는 세 자리 하이드록시기의 표면 피복율을 열거한다. 더욱 구체적으로, 연마 조성물 A 및 B에 포함되는 연마 입자는 입자 표면상에 존재하는 세 자리 하이드록실기의 함량에 따라 특징화된다. 입자의 표면상에 존재하는 세 자리 하이드록시기의 양을 본 명세서에 기술된 절차에 따라 측정하였다. 특히, 산/염기 적정을 사용하여 입자 표면상에 존재하는 세 자리 하이드록시기의 양을 근사화하였다. 상기 입자를 HClO_4 로 pH 2.5로 조절한 후, KOH로 적정하였다. pH 6 바로 아래의 준 피크의 면적을 계산하여, 상기 입자 표면상에 존재하는 세 자리 하이드록시기의 양을 측정하는데 사용하였다. 상기 입자의 표면상에 존재하는 세 자리 하이드록시기의 양을 상기 입자의 BET 표면적으로 나누어서, 세 자리 하이드록시기의 표면 피복률(m^2/m^3)을 측정하였다. 연마 조성물 A에 포함된 습식 세리아 입자는 약 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가졌고; 연마 조성물 B에 포함된 습식 세리아 입자는 약 $30.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가졌다.

[0074] 표 2에서는 또한 연마 조성물 A 및 B에 포함된 습식 세리아 입자의 라만 스펙트럼에서 약 458 cm^{-1} 에서의 피크 강도 대 약 583 cm^{-1} 에서의 피크 강도의 비("피크 비")가 열거된다. 더욱 구체적으로, 연마 조성물 1A 및 1B에 포함된 입자에 대한 약 458 cm^{-1} 에서의 피크 강도 대 약 583 cm^{-1} 에서의 피크 강도의 비를 본 명세서에 기술된 절차에 따라 측정하였다. 특히, 상기 입자를 원심분리한 후, 상청액을 제거하고, 입자를 60°C 에서 밤새 건조하였다. 532 nm 레이저를 사용하여 건조 분말의 라만 스펙트럼을 수집하였다.

[0075] TEOS 블랭킷 웨이퍼를 연마 조성물 A 및 B를 사용하여 동일한 연마 조건하에서 연마하였다. 특히, 웨이퍼를 Mirra™ 연마기(Applied Materials)에서 IC 1010™ 패드(Dow Chemical)를 사용하여 연마하였다. 연마 파라미터는 하기와 같다: 20.68 kPa(3 psi)의 다운포스(downforce), 100 rpm의 가압판 속도, 85 rpm의 헤드 속도 및 150 mL/min 의 연마 흐름. 연마 후, 블랭킷 TEOS의 제거 속도를 $\text{\AA}/\text{min}$ 으로 측정하였다. 결과는 표 2에 요약되어 있다.

표 2

습식 세리아 입자의 입자 크기 및 표면화학의 함수로서 블랭킷 실리콘 산화물 제거 속도

연마 조성물	습식 세리아 입자				블랭킷 TEOS 제거속도 ($\text{\AA}/\text{min}$)
	MPS (nm)	표면 세 자리 하이드록시기 (m^2/m^3)	피크 비	PSD (nm)	
A (비교예)	54	1.76×10^{-6}	71.4	약 200	282
B (본발명)	73	2.3×10^{-5}	54.8	약 380	1055

[0076]

이러한 결과는 본 발명에 따른 습식 세리아 입자를 포함하는 연마 조성물이 실리콘 산화물 층(즉, TEOS) 등의 실리콘 층을 포함하는 기판을 연마하는데 특히 효과적이라는 것을 입증한다. 특히, 연마 조성물 B는, 본 발명에 따른 습식 세리아 입자를 포함하지 않으나, 300 nm보다 현저히 작은 입자 크기 분포를 가지는 습식 세리아 입자를 포함하는 연마 조성물 A에 의해 제공되는 블랭킷 TEOS 제거 속도보다 3배 더 큰 블랭킷 TEOS 제거 속도를 나타내었다. 따라서, 이들 결과는 넓은 입자 크기 분포 및 최적화된 표면 화학을 가지는 습식 세리아 입자에 의해 제공되는 제거 속도의 개선을 입증한다.

[0078] 실시예 2

[0079] 이 실시예는 스텝-온-폴리(SoP) 연마 용도에서 본 발명의 연마 조성물의 효과를 입증한다.

[0080] 폴리실리콘 제거 속도를 억제하기 위한 고분자량 폴리에틸렌 글리콜 중합체를 갖는 2개의 동일한 연마 조성물을

제조하였다. 슬러리 2A는 세 자리 하이드록시기를 포함하는 표면을 가지며 세 자리 하이드록시기의 표면 피복율이 약 2.0×10^{-5} 몰/ m^2 이상인, 약 25 nm 내지 약 150 nm의 메디언 입자 크기 및 약 300 nm 이상의 입자 크기 분포를 갖는 연마 세리아 입자를 가졌다. 슬러리 2B는 일차 평균 입자 크기가 60 nm인 시판의 습식 세리아 입자 (Solvay, Houston, TX)를 가졌다. 슬러리 2B는 SoP 슬러리 조성물이고, 실리콘 산화물에 대해서는 양호한 연마 속도를 갖지만, 폴리실리콘에 대해서는 낮은 연마 속도를 갖는 것으로 설계하였다. 두 개의 슬러리 조성물을 블랭킷 실리콘 산화물 웨이퍼, 블랭킷 폴리실리콘 웨이퍼 및 100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ POP(하부에 폴리실리콘 막을 갖는 상부 산화막) 패턴 웨이퍼를 연마하는데 사용하였다. 연마 실험은 IC1010® 패드(Dow Chemical, Midland, MI) 및 Saesol C7 컨디셔너(Saesol Diamond Ind. Co., Ltd, South Korea)를 갖는 300 mm Reflexion®(Applied Materials, Inc., Santa Clara, CA) 연마기를 사용하여, 다음의 파라미터: 93 rpm 플래턴 속도, 87 rpm 헤드 속도, 250 ml/분 슬러리 플로우를 사용하여 수행하였다. 표 3에 나타낸 결과는 조성물 2A가, 조성물 2B에 비하여, 억제된 폴리실리콘 연마 속도 또는 디싱에 악영향을 미치지 않고 훨씬 더 높은 실리콘 산화물 제거 속도를 가짐을 입증한다.

표 3

SoP 적용에 대한 연마 결과

	2A (본 발명)	2B (비교예)
TEOS 제거 속도 ($\text{\AA}/\text{min}$)	4654	2187
블랭킷 폴리 제거 속도 ($\text{\AA}/\text{min}$)	10	11
100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 폴리 손실 (\AA)	6	8
100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 디싱 (\AA)	325	262

[0081]

[0082] 본 명세서에 인용된 특허공보, 특히 출원 및 특허를 포함한 모든 참조 문헌은, 각각의 참조 문헌이 본 명세서에서 개별적이고 구체적으로 그 전문이 참조로서 포함되는 것으로 지정되고, 설명된 것과 같이, 동일한 정도로 본 명세서에서 참조로서 포함된다.

[0083]

본 발명을 기술하는 맥락에서(특히, 하기의 청구 범위의 맥락에서), 용어 "하나"(a, an) 및 "상기"(the) 및 "적어도 하나의" 및 유사한 지시 대상물은, 본 명세서에서 달리 지정되거나 맥락상 명백히 모순되지 않는 한, 단수 및 복수 형태를 모두 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 하나 이상의 항목의 목록 앞에 용어 "적어도 하나의"가 사용된 경우(예를 들어, "A 및 B 중 적어도 하나")에는 본 명세서에서 달리 지정되거나 맥락상 명백히 모순되지 않는 한, 열거 항목으로부터 선택되는 하나의 항목(A 또는 B) 또는 2개 이상의 열거 항목의 임의의 조합(A 및 B)를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 용어 "~를 포함하는", "~를 가지는", "~를 내포하는" 및 "~를 함유하는"은 달리 언급되지 않는 한, 개방형 용어로서 이해되어야 한다(즉, "이로 제한되는 것은 아니나, ~를 포함한다"를 의미함). 본 명세서에서 값의 범위가 열거된 경우, 이는 본 명세서에서 달리 지시되지 않는 한, 단지, 상기 범위 내에 속하는 각각의 개개의 값을 개별적으로 언급하는 약식 방법으로 제공되는 것이며, 각각의 개개의 값은 본 명세서에서 개별적으로 열거된 것과 같이, 본 명세서에 포함된다. 본 명세서에 기술된 모든 방법은 본 명세서에서 달리 지시되거나 맥락상 명백하게 모순되지 않는 한, 임의의 적절한 순서로 수행할 수 있다. 본 명세서에서 제공되는 임의의 예 및 모든 예 또는 예시적 용어(예를 들어, "~와 같은")의 사용은 단지 본 발명을 더 잘 설명하기 위한 것이며, 달리 청구되지 않는 한, 본 발명의 범위에 제한을 두고자 하는 것이 아니다. 본 명세서 내의 어떠한 용어도 임의의 비 청구 요소를 본 발명의 수행에 필수적인 것으로 지정하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

[0084]

본 발명의 실시를 위해, 본 발명자들이 알고 있는 최상의 방식을 포함하여, 본 발명의 바람직한 실시형태가 본 명세서에서 기술된다. 전술된 설명을 읽는다면, 당업자에게 이러한 바람직한 실시형태의 변형이 명백해질 것이다. 본 발명자들은 당업자가 이러한 변형을 적절하게 사용할 수 있을 것으로 기대하며, 본 발명자들은 본 명세서에서 구체적으로 기술된 것 이외의 방식으로 본 발명이 수행되는 것을 의도한다. 따라서, 본 발명은 적용 범위에 의해 허용되는 바와 같이, 본 명세서에 첨부된 청구 범위에 열거되는 청구 객체의 모든 변형 형태 및 균등물을 포함한다. 또한, 본 명세서에서 달리 지시되거나 맥락상 명백하게 모순되지 않는 한, 모든 가능한 변형의

전술된 요소의 임의의 조합이 본 발명에 포함된다.