



등록특허 10-2701367



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년08월30일

(11) 등록번호 10-2701367

(24) 등록일자 2024년08월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09G 1/02 (2006.01) B24B 37/00 (2006.01)

C09K 3/14 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09G 1/02 (2013.01)

B24B 37/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7017358

(22) 출원일자(국제) 2018년12월21일

심사청구일자 2021년11월02일

(85) 번역문제출일자 2020년06월16일

(65) 공개번호 10-2020-0101918

(43) 공개일자 2020년08월28일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/047344

(87) 국제공개번호 WO 2019/131545

국제공개일자 2019년07월04일

(30) 우선권주장

JP-P-2017-253993 2017년12월28일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2007103485 A*

JP2017190381 A*

JP2016127268 A

JP2010272733 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

카오카부시키가이샤

일본국도쿄도쥬오쿠니혼바시가야바쵸1쵸메14반10
고

(72) 발명자

우치다 요헤이

일본 와카야마켄 와카야마시 미나토 1334반치 카
오카부시키가이샤 쟁큐쇼 나이

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 유밀

(54) 발명의 명칭 산화규소막용 연마액 조성물

(57) 요 약

본 발명의 산화규소막용 연마액 조성물은, 산화세륨 입자와, 수용성 고분자 화합물, 수계 매체를 포함하고, 상기 수용성 고분자 화합물이, 베타인 구조를 포함하는 수용성 고분자 화합물 (단 카르보 베타인 호모폴리머, 술포 베타인 호모폴리머를 제외한다)이다. 상기 수용성 고분자 화합물은, 바람직하게는, 베타인 구조를 포함하는 구성 단위 A 와 상기 구성 단위 A 이외의 구성 단위로서 제 1 급 아미노기, 제 2 급 아미노기, 제 3 급 아미노기, 제 4 급 암모늄기, 및 이들의 염 중 적어도 1 개의 기를 포함하는 구성 단위 B 를 포함한 수용성 고분자 화합물이다.

(52) CPC특허분류

C09K 3/1463 (2013.01)

H01L 21/304 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

산화세륨 입자와, 수용성 고분자 화합물과, 아니온성 고분자 화합물과, 수계 매체를 포함하고,

상기 수용성 고분자 화합물이, 베탠 구조를 포함하는 수용성 고분자 화합물 (단 카르보 베탠 호모폴리머, 술포 베탠 호모폴리머를 제외한다) 인, 산화규소막용 연마액 조성물.

청구항 2

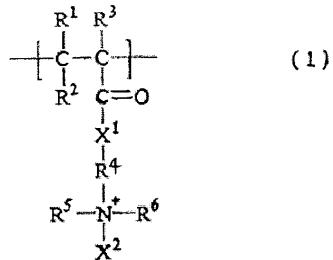
제 1 항에 있어서,

상기 수용성 고분자 화합물이, 베탠 구조를 포함하는 구성 단위 A 와 상기 구성 단위 A 이외의 구성 단위로서 제 1 급 아미노기, 제 2 급 아미노기, 제 3 급 아미노기, 제 4 급 암모늄기, 및 이들의 염 중 적어도 1 개의 기를 포함하는 구성 단위 B 를 포함한 수용성 고분자 화합물인, 산화규소막용 연마액 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 수용성 고분자 화합물이, 하기 식 (1) 로 나타내는 구성 단위 a 를 포함한 수용성 고분자 화합물인 산화규소막용 연마액 조성물.



상기 식 (1) 중,

$R^1 \sim R^3$: 동일 또는 상이하고, 수소 원자, 메틸기, 또는 에틸기

R^4 : 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬렌기, 또는 $-Y^1-OPO_3^{2-}-Y^2-$

Y^1, Y^2 : 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬렌기

R^5, R^6 : 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기

X^1 : O 또는 NR^7

X^2 : 수소 원자 또는 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기

X^2 : 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기, $-R^{17}SO_3^-$, 또는 $-R^{18}COO^-$

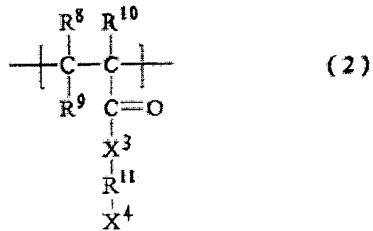
R^{17}, R^{18} : 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬렌기를 나타낸다.

단, X^2 는, R^4 가 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬렌기일 때, $-R^{17}SO_3^-$, 또는 $-R^{18}COO^-$ 이고, R^4 가 $-Y^1-OPO_3^{2-}-Y^2-$ 일 때, 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기이다.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 수용성 고분자 화합물이, 하기 식 (2)로 나타내는 구성 단위 b를 포함한 수용성 고분자 화합물인, 산화 규소막용 연마액 조성물.



단, 식 (2) 중,

$R^8 \sim R^{10}$: 동일 또는 상이하고, 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기

X^3 : O 또는 NR^{19}

R^{19} : 수소 원자 또는 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기

R^{11} : 탄소수 1 이상 22 이하의 알킬렌기 (단, 상기 알킬렌기의 수소 원자는 수산기로 치환되어 있어도 된다.)

X^4 : $N^+R^{12}R^{13}R^{14}$ 또는 $NR^{15}R^{16}$

$R^{12} \sim R^{14}$: 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기

$R^{15} \sim R^{16}$: 동일 또는 상이하고, 수소 원자 또는 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기를 나타낸다.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 수용성 고분자 화합물이,

포스포 베타인 구조를 포함하는 수용성 고분자 화합물인, 산화규소막용 연마액 조성물.

청구항 6

산화규소막용 연마액 조성물을 조제하기 위한 연마액 키트로서,

산화세륨 입자가 수계 매체에 분산된 제 1 액과,

상기 제 1 액이 수납된 용기와는 다른 용기에 수납되고, 수계 매체를 포함하는 제 2 액을 포함하고,

상기 제 1 액 및 상기 제 2 액 중 어느 일방 또는 쌍방이, 수용성 고분자 화합물과 아니온성 고분자 화합물을 추가로 함유하고,

상기 수용성 고분자 화합물이, 베타인 구조를 포함하는 수용성 고분자 화합물 (단 카르보 베타인 호모폴리머, 술포 베타인 호모폴리머를 제외한다) 인, 연마액 키트.

청구항 7

산화세륨 입자가 수계 매체에 분산된 분산액과 함께 사용되는, 산화규소막 연마용 첨가제 조성물로서,

수계 매체와, 상기 수계 매체에 용해된 수용성 고분자 화합물과, 아니온성 고분자 화합물을 포함하고,

상기 수용성 고분자 화합물이, 베타인 구조를 포함하는 수용성 고분자 화합물 (단 카르보 베타인 호모폴리머, 술포 베타인 호모폴리머를 제외한다) 인, 산화규소막 연마용 첨가제 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물을 사용하여, 산화규소막을 연마하는 공정을 포함하는, 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물을 사용하여, 산화규소막을 연마하는 공정을 포함하고, 상기 산화규소막은, 반도체 장치의 제조 과정에서 형성되는 절연막인, 산화규소막의 연마 방법.

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 산화규소막용 연마액 조성물, 이것을 조제하기 위한 연마 키트 및 산화규소막 연마용 침가제 조성물, 그리고 당해 산화규소막용 연마액 조성물을 사용한 반도체 장치의 제조 방법 및 요철 단차면의 연마 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 케미컬 메커니컬 폴리싱 (CMP) 기술이란, 가공하고자 하는 피연마 기판의 표면과 연마 패드를 접촉시킨 상태에서 연마액 조성물을 이들 접촉 부위에 공급하면서 피연마 기판 및 연마 패드를 상대적으로 이동시킴으로써, 피연마 기판의 표면 요철 부분을 화학적으로 반응시킴과 함께 기계적으로 제거하여 평탄화시키는 기술이다.

[0003] 현재는, 반도체 소자의 제조 공정에 있어서의 충간 절연막의 평탄화, 셀로우 트렌치 소자 분리 구조 (이하 「소자 분리 구조」라고도 한다)의 형성, 플러그 및 매립 금속 배선의 형성 등을 실시할 때에는, 이 CMP 기술이 필수의 기술이 되고 있다. 최근, 반도체 소자의 다층화, 고정세화가 비약적으로 진행되어, 보다 평탄성이 양호하면서, 고속으로 연마할 수 있는 것이 요망되게 되었다.

[0004] 특허문헌 1에는, 산화규소막의 고연마 속도의 확보와 스크래치 저감을 목적으로 하여, 특정한 베타인 구조 화합물 또는 당해 베타인 구조 화합물의 중합체를 포함하는 CMP 용의 연마제가 개시되어 있다. 특허문헌 2에는, 텅스텐 등의 금속 성분의 연마에 적합한 CMP 조성물로서, 제 4 급 암모늄 화합물 (예를 들어 제 4 급 암모늄 치환 폴리머) 등의 아미노 화합물을 포함하는 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2009-260236호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2015-195391호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 특허문헌 1 등에 개시된 종래의 산화규소막용의 연마액 조성물을 사용하는 경우보다, 보다 고속으로 산화규소막을 연마 가능하게 하는 연마제 조성물의 제공이 요망되고 있다.

[0007] 본 발명은, 산화규소막을 고속으로 연마 가능한 산화규소막용 연마액 조성물, 이것을 조제하기 위한 연마 키트 및 산화규소막 연마용 침가제 조성물, 그리고 당해 산화규소막용 연마액 조성물을 사용한 반도체 장치의 제조 방법 및 요철 단차면의 연마 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 산화규소막용 연마액 조성물은, 산화세륨 입자와, 수용성 고분자 화합물과, 수계 매체를 포함하고, 상기 수용성 고분자 화합물이, 베타인 구조를 포함하는 수용성 고분자 화합물 (단 카르보 베타인 호모폴리머, 술포 베타인 호모폴리머를 제외한다) 인 산화규소막용 연마액 조성물에 관한 것이다.
- [0009] 본 발명의 산화규소막용 연마액 조성물을 조제하기 위한 연마액 키트는, 산화세륨 입자가 수계 매체에 분산된 제 1 액과,
- [0010] 상기 제 1 액이 수납된 용기와는 다른 용기에 수납되고, 수계 매체를 포함하는 제 2 액을 포함하고,
- [0011] 상기 제 1 액 및 상기 제 2 액 중 어느 일방 또는 쌍방이, 수용성 고분자 화합물을 추가로 함유하고,
- [0012] 상기 수용성 고분자 화합물이, 베타인 구조를 포함하는 수용성 고분자 화합물 (단 카르보 베타인 호모폴리머, 술포 베타인 호모폴리머를 제외한다) 인, 연마액 키트에 관한 것이다.
- [0013] 본 발명의 산화규소막 연마용 첨가제 조성물은, 산화세륨 입자가 수계 매체에 분산된 분산액과 함께 사용되는, 산화규소막 연마용 첨가제 조성물로서,
- [0014] 수계 매체와, 상기 수계 매체에 용해된 수용성 고분자 화합물을 포함하고,
- [0015] 상기 수용성 고분자 화합물이, 베타인 구조를 포함하는 수용성 고분자 화합물 (단 카르보 베타인 호모폴리머, 술포 베타인 호모폴리머를 제외한다) 인, 산화규소막 연마용 첨가제 조성물에 관한 것이다.
- [0016] 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법은, 본 발명의 산화규소막용 연마액 조성물을 사용하여, 산화규소막을 연마하는 공정을 포함한다.
- [0017] 본 발명의 산화규소막의 연마 방법은, 본 발명의 산화규소막용 연마액 조성물을 사용하여, 산화규소막을 연마하는 공정을 포함하고, 상기 산화규소막은, 반도체 장치의 제조 과정에서 형성되는 절연막이다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명의 산화규소막용 연마액 조성물, 연마 키트, 또는 산화규소막 연마용 첨가제 조성물을 사용하여 조제되는 본 발명의 산화규소막용 연마액 조성물을, 산화규소막의 연마에 사용하면, 산화규소막을 고속 연마할 수 있다. 따라서, 본 발명의 산화규소막용 연마액 조성물을 사용하는, 반도체 장치의 제조 방법 및 산화규소막의 연마 방법은, 반도체 장치의 생산성의 향상에 기여할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명은, 일 양태에 있어서, 산화세륨 입자와, 수용성 고분자 화합물과, 수계 매체를 포함하고, 상기 수용성 고분자 화합물이, 베타인 구조를 포함하는 수용성 고분자 화합물 (단 카르보 베타인 호모폴리머, 술포 베타인 호모폴리머를 제외한다) 인, 산화규소막용 연마액 조성물이다. 본 발명의 산화규소막용 연마액 조성물 (이하, 「본 발명의 연마액 조성물」 이라고 약칭하는 경우도 있다.) 을, 산화규소막의 연마에 사용하면, 산화규소막을 고속으로 연마할 수 있다.
- [0020] 본원에 있어서, 베타인 구조란, 정전하와 부전하를 동일 분자 내에 갖고, 전하가 중화되어 있는 구조를 나타낸다. 상기 베타인 구조는, 상기 정전하와 부전하를, 바람직하게는 이웃하지 않는 위치에 갖고, 그리고 바람직하게는 1 개 이상의 원자를 개재하는 위치에 갖는다. 또, 카르보 베타인 호모폴리머란, 카르보 베타인 구조를 포함하는 구성 단위를 포함하는 호모폴리머이고, 카르보 베타인 구조란, 베타인 구조의 부전하가, 해리된 카르복시기에 의한 것이다. 술포 베타인 호모폴리머란, 술포 베타인 구조를 포함하는 구성 단위를 포함하는 호모폴리머이고, 술포 베타인 구조란, 베타인 구조의 부전하가, 해리된 술폰산기에 의한 것이다.

[0021] [산화세륨 입자]

- [0022] 본 발명의 연마액 조성물은, 연마 지립으로서 산화세륨 입자 (CeO_2 입자) 를 함유한다. 상기 산화세륨 입자의 제법에 대해서는, 특별히 제한은 없고, 습식 합성으로 얻어진 세륨 화합물을 소성, 분쇄하여 얻어지는 분쇄 산화세륨, 콜 웰법 등의 빌드업 프로세스로 얻어지는 콜로이달 산화세륨 등이, 상기 산화세륨 입자로서 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서, 산화세륨 입자는, 산화세륨을 주성분으로 하는 복합 산화물 입자 등이어도 된다.

- [0023] 본 발명의 연마액 조성물에 포함되는 상기 산화세륨 입자의 함유량은, 산화규소막의 연마 속도 향상의

관점에서, 0.01 질량% 이상이 바람직하고, 0.05 질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.1 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.15 질량% 이상이 더욱 더 바람직하고, 0.2 질량% 이상이 더욱 더 바람직하고, 그리고, 연마 흠집 발생 억제의 관점에서, 10 질량% 이하가 바람직하고, 8 질량% 이하가 보다 바람직하고, 7 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 6 질량% 이하가 더욱 더 바람직하고, 5 질량% 이하가 더욱 더 바람직하다.

[0024] 산화세륨 입자의 평균 일차 입자경은, 산화규소막의 연마 속도 향상의 관점에서, 5 nm 이상이 바람직하고, 10 nm 이상이 보다 바람직하고, 15 nm 이상이 더욱 바람직하고, 그리고, 연마 흠집 발생 억제의 관점에서, 300 nm 이하가 바람직하고, 250 nm 이하가 보다 바람직하고, 200 nm 이하가 더욱 바람직하다.

[0025] 여기서, 평균 일차 입자경 (nm) 은, BET (질소 흡착) 법에 의해 산출되는 비표면적 S (m^2/g) 를 사용하여 하기 식으로 산출되는 입경 (진구 환산) 을 의미한다.

$$\text{평균 일차 입자경 (nm)} = 820/S$$

[0027] 본 발명의 연마액 조성물에 포함되는 상기 산화세륨 입자의 평균 결정자경은, 산화규소막의 연마 속도 확보의 관점에서, 5 nm 이상이 바람직하고, 10 nm 이상이 보다 바람직하고, 15 nm 이상이 더욱 바람직하고, 그리고, 연마 흠집 발생 억제의 관점에서, 100 nm 이하가 바람직하고, 80 nm 이하가 보다 바람직하고, 50 nm 이하가 더욱 바람직하다.

[0028] 본 발명의 연마액 조성물에 포함되는 상기 산화세륨 입자의 체적 평균 입자경 (D50) 은, 연마 속도 향상의 관점에서, 10 nm 이상이 바람직하고, 20 nm 이상이 보다 바람직하고, 30 nm 이상이 더욱 바람직하고, 50 nm 이상이 더욱 더 바람직하고, 그리고, 연마 흠집 발생 억제의 관점에서, 500 nm 이하가 바람직하고, 400 nm 이하가 보다 바람직하고, 300 nm 이하가 더욱 바람직하다.

[0029] 여기서, 체적 평균 입자경 (D50) 은, 체적 분율로 계산한 누적 체적 빈도가 입경이 작은 쪽에서부터 계산하여 50 % 가 되는 입경을 의미한다. 체적 평균 입자경 (D50) 은, 각각, 레이저 회절/산란식 입도 분포계 (예를 들어, 상품명 LA-920, 호리바 제작소 제조) 로 측정하여 얻어진다.

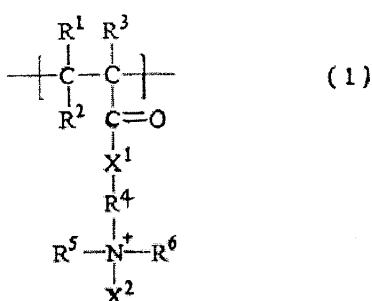
[0030] [베타인 구조를 포함하는 수용성 고분자 화합물]

[0031] 본 발명의 연마액 조성물은, 연마 속도 향상의 관점에서, 베타인 구조를 포함하는 수용성 고분자 화합물 (단 카르보 베타인 호모폴리머, 술포 베타인 호모폴리머를 제외한다) (이하, 「고분자 X」 라고 약칭하는 경우도 있다.) 을 포함한다. 여기서, 「수용성」 이란, 물 (20 °C) 에 대해 2 g/100 mL 이상의 용해도를 갖는 것을 말한다. 고분자 X 로는, 연마 속도 향상의 관점에서, 베타인 구조를 포함하는 구성 단위를 포함하는 호모폴리머 (단 카르보 베타인 호모폴리머, 술포 베타인 호모폴리머를 제외한다), 베타인 구조를 포함하는 구성 단위를 포함하는 코폴리머를 들 수 있지만, 바람직하게는, 하기 구성 단위 A 를 포함하는 호모폴리머 또는 코폴리머이다.

[0032] (구성 단위 A)

[0033] 고분자 X 는, 연마 속도 향상의 관점에서, 구성 단위 A 로서, 바람직하게는 하기 식 (1) 로 나타내는 구성 단위를 포함한다. 구성 단위 A 는, 예를 들어, 베타인기를 포함하는 불포화 단량체를 유래로 하는 구성 단위이다.

[0034] [화학식 1]



[0035]

[0036] 상기 식 (1) 중,

[0037] $R^1 \sim R^3$: 동일 또는 상이하고, 수소 원자, 메틸기, 또는 에틸기

[0038] R^4 : 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬렌기, 또는 $-Y^1-OPO_3^- -Y^2-$

[0039] Y^1, Y^2 : 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬렌기

[0040] R^5, R^6 : 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기

[0041] X^1 : 0 또는 NR^7

[0042] R^7 : 수소 원자 또는 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기

[0043] X^2 : 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기, $-R^{17}SO_3^-$, 또는 $-R^{18}COO^-$

[0044] R^{17}, R^{18} : 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬렌기를 나타낸다.

[0045] 단, X^2 는, R^4 가 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬렌기일 때, $-R^{17}SO_3^-$, 또는 $-R^{18}COO^-$ 이고, R^4 가 $-Y^1-OPO_3^- -Y^2-$ 일 때, 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기이다.

[0046] R^1 및 R^2 는, 불포화 단량체의 입수 용이성, 단량체의 중합성 및 연마 속도 향상의 관점에서, 각각, 수소 원자가 바람직하다.

[0047] R^3 은, 불포화 단량체의 입수 용이성, 단량체의 중합성 및 연마 속도 향상의 관점에서, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0048] X^1 은, 불포화 단량체의 입수 용이성, 단량체의 중합성 및 연마 속도 향상의 관점에서, 0 (산소 원자) 가 바람직하다.

[0049] R^4 는, 연마 속도 향상의 관점에서, 탄소수 2 또는 3 의 알킬렌기, 또는 $-Y^1-OPO_3^- -Y^2-$ 가 바람직하고, 탄소수 2 의 알킬렌기, 또는 $-Y^1-OPO_3^- -Y^2-$ 가 보다 바람직하고, $-Y^1-OPO_3^- -Y^2-$ 가 더욱 바람직하고, 그리고, 불포화 단량체의 입수 용이성 및 단량체의 중합성의 관점에서는, 탄소수 2 의 알킬렌기가 바람직하다.

[0050] Y^1, Y^2 는, 불포화 단량체의 입수 용이성, 단량체의 중합성 및 연마 속도 향상의 관점에서, 각각, 탄소수 2 또는 3 의 알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 2 의 알킬렌기가 보다 바람직하다.

[0051] R^5, R^6 은, 불포화 단량체의 입수성, 단량체의 중합성 및 연마 속도 향상의 관점에서, 각각, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0052] X^2 는, R^4 가 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬렌기일 때, $-R^{17}SO_3^-$, 또는 $-R^{18}COO^-$ 이고, 연마 속도 향상의 관점에서, $-R^{18}COO^-$ 가 바람직하다. X^2 는, R^4 가 $-Y^1-OPO_3^- -Y^2-$ 일 때, 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기이고, 연마 속도 향상의 관점에서, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0053] R^{17} 의 탄소수는, 불포화 단량체의 입수 용이성, 단량체의 중합성 및 연마 속도 향상의 관점에서, 1 이상 3 이하가 바람직하고, 2 이상 3 이하가 보다 바람직하다. R^{18} 의 탄소수는, 불포화 단량체의 입수 용이성의 관점, 단량체의 중합성의 관점 및 연마 속도 향상의 관점에서, 1 이상 3 이하가 바람직하고, 1 이상 2 이하가 보다 바람직하다.

[0054] 구성 단위 A의 베타인 구조는, 연마 속도 향상의 관점에서, 바람직하게는, 술포 베타인 구조, 카르보 베타인 구조, 또는 포스포 베타인 구조이고, 보다 바람직하게는 카르보 베타인 구조, 또는 포스포 베타인 구조이고, 더욱 바람직하게는 포스포 베타인 구조이다. 또한, 포스포 베타인 구조란 베타인 구조의 부전하가 해리된 인산기에 의한 것이고, 술포 베타인 구조 및 카르보 베타인 구조에 대해서는 상기와 같다.

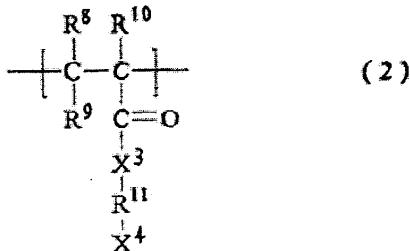
[0055] 구성 단위 A 로는, 연마 속도 향상의 관점에서, 바람직하게는, 술포 베타인 메타크릴레이트, 메타크릴로일옥시에틸포스포릴콜린, 및 카르복시 베타인 메타크릴레이트에서 선택되는 적어도 1 종의 단량체에서 유래하는 구성 단위가 바람직하고, 메타크릴로일옥시에틸포스포릴콜린 및 카르복시 베타인 메타크릴레이트에서 선택되는 적어도 1 종의 단량체에서 유래하는 구성 단위가 보다 바람직하고, 메타크릴로일옥시에틸포스포릴콜린에서 유래하는 구성 단위가 더욱 바람직하다.

[0056] (구성 단위 B)

[0057] 고분자 X 가, 구성 단위 A 이외의 구성 단위 B 를 추가로 포함하는 코폴리머인 경우, 연마 속도 향상의 관점에서, 구성 단위 B 는, 바람직하게는, 연마액 조성물 중에 있어서, 카티온성을 나타내는, 제 1 급 아미노기, 제 2 급 아미노기, 제 3 급 아미노기, 제 4 급 암모늄기, 및 이들의 염 중 적어도 1 개의 기를 포함하는 구성 단위이다. 이들 기를 구성하는 질소 원자는, 바람직하게는 알킬렌기 (단, 상기 알킬렌기의 수소 원자는 수산기로 치환되어 있어도 된다.) 의 탄소 원자에 인접하고, 보다 바람직하게는 탄소가 2 이상인 알킬렌기 (단, 상기 알킬렌기의 수소 원자는 수산기로 치환되어 있어도 된다.) 의 탄소 원자에 인접하고 있다. 구성 단위 B 는, 연마 속도 향상의 관점에서, 바람직하게는 제 2 급 아미노기, 제 3 급 아미노기, 제 4 급 암모늄기, 및 이들의 염 중 적어도 1 개의 기를 포함하고, 보다 바람직하게는, 제 4 급 암모늄기, 및 그 염 중 적어도 1 개의 기를 포함한다. 상기 고분자 X 가, 베타인 구조를 포함하는 구성 단위 A 와 연마액 조성물 중에서 카티온성을 나타내는 구성 단위 B 를 포함하는 공중합체이면, 구성 단위 A 가, 산화규소막의 친수화에 기여하여 산화세륨 입자가 산화규소막 표면에 효율적으로 공급됨과 함께, 구성 단위 B 가, 부전하를 띤 산화규소막에 대한 상기 고분자 X 로의 흡착, 나아가서는, 산화규소막의 친수화를 촉진함으로써, 산화규소막의 연마 속도가 향상되는 것으로 추찰된다.

[0058] 구성 단위 B 로는, 연마 속도 향상의 관점에서, 예를 들어, 하기 식 (2) 로 나타내는 구성 단위가 바람직하다.

[0059] [화학식 2]



[0060]

[0061] 단, 식 (2) 중,

[0062] R^8 ~ R^10 : 동일 또는 상이하고, 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기

[0063] X^3 : O 또는 NR^19

[0064] R^19 : 수소 원자 또는 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기

[0065] R^11 : 탄소수 1 이상 22 이하의 알킬렌기 (단, 상기 알킬렌기의 수소 원자는 수산기로 치환되어 있어도 된다.)

[0066] X^4 : NR^12 R^13 R^14 또는 NR^15 R^16

[0067] R^12 ~ R^14 : 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기

[0068] R^15 ~ R^16 : 동일 또는 상이하고, 수소 원자 또는 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기

[0069] 를 나타낸다.

[0070] R^8 및 R^9 는, 불포화 단량체의 입수 용이성, 단량체의 중합성 및 연마 속도 향상의 관점에서, 각각, 수소 원자가 바람직하다.

[0071] R^10 은, 불포화 단량체의 입수 용이성, 단량체의 중합성 및 연마 속도 향상의 관점에서, 수소 원자 또는 메틸기

가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0072] X^3 은, 불포화 단량체의 입수 용이성, 단량체의 중합성 및 연마 속도 향상의 관점에서, 0 가 바람직하다.

[0073] X^4 는, 불포화 단량체의 입수 용이성, 단량체의 중합성 및 연마 속도 향상의 관점에서, $N^+R^{12}R^{13}R^{14}$ 가 바람직하고, $R^{12} \sim R^{14}$ 는, 동일한 관점에서, 각각, 동일 또는 상이하고, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다. 구성 단위 B 는, 중화된 염의 형태를 취해도 된다. 카운터 이온으로는, 염화물 이온 등의 할로겐 이온, 메틸황산 이온, 에틸황산 이온 등을 들 수 있고, 입수성의 관점에서 염화물 이온이 바람직하다.

[0074] R^{11} 은, 불포화 단량체의 입수 용이성, 단량체의 중합성 및 연마 속도 향상의 관점에서, 탄소수 1 이상 22 이하의 알킬렌기 (단, 상기 탄화수소기의 수소 원자는 수산기로 치환되어 있어도 된다.) 가 바람직하고, 상기 알킬렌기의 탄소수는, 동일한 관점에서, 2 이상이 바람직하고, 3 이하가 바람직하고, 그리고, 3 이 보다 바람직하다.

[0075] 구성 단위 B 로는, 불포화 단량체의 입수 용이성, 단량체의 중합성 및 연마 속도 향상의 관점에서, 구조 중에 1 급 아민, 2 급 아민, 3 급 아민을 갖는 메타크릴레이트 등의 아미노기를 갖는 불포화 단량체, 구조 중에 4 급 암모늄 카티온을 갖는 메타크릴레이트 등의 카티온기를 갖는 불포화 단량체, 메타크릴로일옥시에틸디메틸에틸아미늄 (MOEDES), 메타크릴산2-하이드록시-3-(트리메틸아미니오)프로필 (THMPA), 메타크릴로일에틸트리메틸아미늄 (MOETMA), 메타크릴산2-아미노에틸 (MOEA) 및 메타크릴산2-(디에틸아미노)에틸 (MOEDEA) 에서 선택되는 적어도 1 종의 단량체에서 유래하는 구성 단위가 보다 바람직하고, THMPA, MOEA 및 MOEDEA 에서 선택되는 적어도 1 종의 단량체에서 유래하는 구성 단위가 더욱 바람직하고, THMPA 에서 유래하는 구성 단위가 더욱 더 바람직하다.

[0076] (구성 단위 B 와 구성 단위 A 의 몰비)

[0077] 고분자 X 에 있어서의 구성 단위 B 와 구성 단위 A 의 몰비 (구성 단위 B/구성 단위 A) 는, 연마 속도 향상의 관점에서, 바람직하게는 90/10 이하, 보다 바람직하게는 70/30 이하, 더욱 바람직하게는 40/60 이하이고, 동일한 관점에서, 바람직하게는 5/95 이상, 보다 바람직하게는 15/85 이상이다.

[0078] (구성 단위 A 및 구성 단위 B 이외의 구성 단위)

[0079] 고분자 X 는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 구성 단위 A 및 구성 단위 B 이외의 구성 단위를 함유해도 된다. 구성 단위 A 및 구성 단위 B 이외의 구성 단위로는, 스티렌 등의 소수성 불포화 단량체에서 유래하는 구성 단위가 바람직하다.

[0080] 고분자 X 중의 구성 단위 A 및 구성 단위 B 의 합계의 함유량은, 바람직하게는 99 질량% 이상, 보다 바람직하게는 99.5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 99.9 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 99.95 질량% 이상이고, 100 질량% 이어도 된다.

[0081] (고분자 X 의 중량 평균 분자량)

[0082] 고분자 X 의 중량 평균 분자량은, 연마 속도 향상의 관점에서, 바람직하게는 1,000 이상, 보다 바람직하게는 5,000 이상, 더욱 바람직하게는 10,000 이상이고, 그리고, 동일한 관점에서, 바람직하게는 3,000,000 이하, 보다 바람직하게는 2,000,000 이하, 더욱 바람직하게는 1,000,000 이하이다. 또한, 고분자 X 의 중량 평균 분자량은, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0083] (고분자 X 의 함유량)

[0084] 연마액 조성물에 있어서의 고분자 X 의 함유량은, 연마 속도 향상의 관점에서, 바람직하게는 0.0005 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.001 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.002 질량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 0.003 질량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 0.005 질량% 이상이고, 그리고, 동일한 관점에서, 바람직하게는 1.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.7 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.4 질량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 0.2 질량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 0.08 질량% 이하이다.

[0085] 연마액 조성물에 있어서의 산화세륨 입자와 고분자 X 의 질량비 (산화세륨 입자/고분자 X) 는, 연마 속도 향상의 관점에서, 바람직하게는 0.1 이상, 보다 바람직하게는 1.0 이상, 더욱 바람직하게는 5.0 이상이고, 그리고, 동일한 관점에서, 바람직하게는 500 이하, 보다 바람직하게는 200 이하, 더욱 바람직하게는 80 이하이다.

[0086] [수계 매체]

본 발명의 연마액 조성물은, 매체로서, 수계 매체를 함유한다. 수계 매체로는, 물, 및 물과 물에 가용인 용매의 혼합물을 들 수 있다. 상기 물에 가용인 용매로는, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올을 들 수 있고, 산화규소막의 연마시의 안전성 향상의 관점에서 에탄올이 바람직하다. 또, 상기 수계 매체로는, 반도체 장치의 품질 향상, 및 휘발성이 낮은 것에 의한 연마액 조성물의 헨들링성의 향상 그리고 산화규소막의 연마시의 안전성 향상의 관점에서, 이온 교환수, 중류수, 초순수 등의 물이 보다 바람직하다.

[0088] 본 발명의 연마액 조성물에 있어서의 수계 매체의 함유량은, 산화세륨 입자, 고분자 X 및 하기 임의 성분을 제외한 잔여로 할 수 있다.

[임의 성분]

[0089] 본 발명의 연마액 조성물은, 연마 속도 향상의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 그 밖의 성분을 함유할 수 있다. 그 밖의 성분으로는, pH 조정제, 고분자 X 이외의 연마 보조제, 질화규소 연마 억제제, 증점제, 분산제, 방청제, 염기성 물질, 계면 활성제 등을 들 수 있다. 이들 임의 성분의 함유량은, 0.001 질량% 이상이 바람직하고, 0.0025 질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.01 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 그리고, 연마 속도의 확보의 관점에서, 5 질량% 이하가 바람직하고, 3 질량% 이하가 보다 바람직하고, 2 질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0090] 상기 pH 조정제로는, 예를 들어, 산성 화합물, 알칼리 화합물 및 이들의 염 등을 들 수 있다. 상기 산성 화합물의 염으로는, 바람직하게는, 알칼리 금속염, 암모늄염, 및 아민염에서 선택되는 적어도 1 종이고, 보다 바람직하게는, 암모늄염이다. 염기성 화합물이 염의 형태를 취하는 경우의 카운터 이온으로는, 바람직하게는 수산화물 이온, 염화물 이온 및 요오드화물 이온에서 선택되는 적어도 1 종이고, 보다 바람직하게는 수산화물 이온 및 염화물 이온에서 선택되는 적어도 1 종이다.

[0091] 산성 화합물로는, 예를 들어, 염산, 질산, 황산 등의 무기산 ; 아세트산, 옥살산, 시트르산, 및 말산 등의 유기산 ; 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 범용성의 관점에서, 염산, 질산 및 아세트산에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하고, 염산 및 아세트산에서 선택되는 적어도 1 종이 보다 바람직하다.

[0092] 알칼리 화합물로는, 예를 들어, 암모니아, 및 수산화칼륨 등의 무기 알칼리 화합물 ; 알킬아민, 및 알칸올아민 등의 유기 알칼리 화합물 ; 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 반도체 기판의 품질 향상의 관점에서, 암모니아 및 알킬아민에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하고, 암모니아가 보다 바람직하다.

[0093] 상기 고분자 X 이외의 연마 보조제로는, 아니온성 계면 활성제 및 논이온성 계면 활성제 등을 들 수 있다. 아니온성 계면 활성제로는, 예를 들어, 알킬에테르아세트산염, 알킬에테르인산염, 및 알킬에테르황산염 등을 들 수 있다. 논이온성 계면 활성제로는, 예를 들어, 폴리아크릴아미드 등의 논이온성 폴리머, 및 폴리옥시알킬렌알킬에테르 등을 들 수 있다. 당해 연마 보조제는, 분기 고분자, 또는 가교 고분자이어도 되지만, 본 발명의 연마액 조성물에는, 연마 속도 향상의 관점에서, 분기 고분자 및 가교 고분자를 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0094] 본 발명의 연마액 조성물이, 질화규소막 상의 산화규소막의 연마에 사용되는 경우, 당해 연마액 조성물은, 일양태로서, 질화규소막의 연마를 억제하는 연마 보조제로서, 아니온성 고분자 화합물 Y (이하, 「고분자 Y」라고도 한다)를 함유하는 것이 바람직하다. 고분자 Y를 포함하는 본 발명의 연마액 조성물의 일례에서는, 산화규소막을 고속 연마하고 또한 질화규소막의 연마를 억제 가능하게 하여 높은 연마 선택성을 실현할 수 있다. 따라서, 당해 연마액 조성물을 사용하는 반도체 장치의 제조 방법 및 산화규소막의 연마 방법은, 반도체 장치의 품질 향상 및 생산성의 향상에 기여할 수 있다.

[0095] 고분자 Y의 아니온성기로는, 카르복시기, 술폰산기, 황산에스테르기, 인산에스테르기, 포스폰산기 등을 들 수 있고, 바람직하게는, 카르복시기, 술폰산기, 인산기, 및 포스폰산기를 들 수 있다. 이들 아니온성기는 중화된 염의 형태를 취해도 된다. 아니온성기가 염의 형태를 취하는 경우의 카운터 이온으로는, 금속 이온, 암모늄 이온, 알킬암모늄 이온 등을 들 수 있고, 반도체 장치의 품질 향상의 관점에서, 암모늄 이온이 바람직하다.

[0096] 고분자 Y로는, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리비닐포스폰산, 폴리비닐술폰산, 폴리스티렌술폰산, (메트)아크릴산과 모노메톡시폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트의 공중합체, 아니온기를 갖는 (메트)아크릴레이트와 모노메톡시폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트의 공중합체, 알킬(메트)아크릴레이트와 (메트)아크릴

산과 모노메톡시폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산과 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산 (AMPS) 의 공중합체, 이들의 알칼리 금속염, 및 이들의 암모늄염에서 선택되는 적어도 1 종을 들 수 있고, 반도체 기판의 품질 향상의 관점에서, 폴리비닐포스폰산, 폴리비닐술폰산, 폴리아크릴산, (메트)아크릴산과 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산 (AMPS) 의 공중합체 및 이들의 암모늄염에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하고, 폴리비닐포스폰산, 폴리아크릴산, (메트)아크릴산과 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산 (AMPS) 의 공중합체 및 이들의 암모늄염에서 선택되는 적어도 1 종이 보다 바람직하다.

[0098] 고분자 Y 의 중량 평균 분자량은, 연마 속도의 확보 및 질화규소막쪽이 산화규소막보다 연마되기 어렵다는 연마의 선택성 (연마 선택성) 의 향상의 관점에서, 1,000 이상이 바람직하고, 3,000 이상이 보다 바람직하고, 5,000 이상이 더욱 바람직하고, 그리고, 550 만 이하가 바람직하고, 100 만 이하가 보다 바람직하고, 10 만 이하가 더욱 바람직하다. 고분자 Y 의 중량 평균 분자량은, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0099] 본 발명의 연마액 조성물 중의 고분자 Y 의 함유량은, 연마 속도의 확보 및 연마 선택성의 향상의 관점에서, 0.001 질량% 이상이 바람직하고, 0.0015 질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.0025 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 그리고, 5 질량% 이하가 바람직하고, 3 질량% 이하가 보다 바람직하고, 2 질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0100] 본 발명의 연마액 조성물 중의 산화세륨 입자의 함유량에 대한 고분자 Y 의 함유량의 비 (산화세륨 입자/고분자 Y) 는, 산화규소막의 연마 속도의 확보 및 연마 선택성의 향상의 관점에서, 0.05 이상이 바람직하고, 0.08 이상이 보다 바람직하고, 0.12 이상이 더욱 바람직하고, 그리고, 500 이하가 바람직하고, 250 이하가 보다 바람직하고, 150 이하가 더욱 바람직하다.

[연마액 조성물]

[0102] 본 발명의 연마액 조성물은, 산화세륨 입자 및 수계 매체를 포함하는 분산액 (슬러리) 과, 고분자 X 와, 필요에 따라 그 밖의 임의 성분을 공지된 방법으로 배합하는 공정을 포함하는 제조 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 연마액 조성물은, 산화세륨 입자 및 수계 매체를 포함하는 슬러리, 고분자 X 와 수계 매체를 포함하는 고분자 수용액과, 필요에 따라 그 밖의 임의 성분을 배합하여 이루어지는 것이다. 본 발명에 있어서 「배합한다」 란, 산화세륨 입자, 고분자 X 및 수계 매체, 그리고 필요에 따라 그 밖의 임의 성분을 동시에 또는 순서대로 혼합하는 것을 포함한다. 혼합하는 순서는 특별히 한정되지 않는다. 상기 배합은, 예를 들어, 호모믹서, 호모게나이저, 초음파 분산기 및 습식 볼 밀 등의 혼합기를 사용하여 실시할 수 있다.

본 발명의 연마액 조성물의 제조 방법에 있어서의 각 성분의 배합량은, 상기 서술한 본 발명의 연마액 조성물 중의 각 성분의 함유량과 동일하게 할 수 있다.

[0103] 본 발명의 연마액 조성물의 실시형태는, 모든 성분이 미리 혼합된 상태로 시장에 공급되는, 이른바 1 액형이어도 되고, 사용시에 혼합되는, 이른바 2 액형이어도 된다.

[0104] 본 발명의 연마액 조성물의 pH 는, 연마 속도 향상의 관점에서, 바람직하게는 2.5 이상, 보다 바람직하게는 3.0 이상, 더욱 바람직하게는 3.5 이상, 더욱 더 바람직하게는 4.0 이상, 더욱 더 바람직하게는 5.5 이상이고, 보존 안정성의 관점에서 바람직하게는 12.0 이하, 보다 바람직하게는 11.5 이하, 더욱 바람직하게는 11.0 이하이다.

본 발명의 연마액 조성물이 질화규소막 상의 산화규소막의 연마에 사용되는 경우, 본 발명의 연마액 조성물의 pH 는, 산화규소막의 연마 속도의 확보 및 연마 선택성의 향상의 관점에서, 바람직하게는 2.5 이상, 보다 바람직하게는 3.0 이상, 더욱 바람직하게는 3.5 이상, 더욱 더 바람직하게는 4.0 이상, 더욱 더 바람직하게는 5.5 이상이고, 그리고, 바람직하게는 9.5 이하, 보다 바람직하게는 8.0 이하, 더욱 바람직하게는 7.5 이하이다.

본 발명에 있어서, 연마액 조성물의 pH 는, 25 °C 에 있어서의 값으로서, pH 미터를 사용하여 측정한 값이다.

본 발명의 연마액 조성물의 pH 는, 구체적으로는, 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.

[0105] 본 발명의 「연마액 조성물 중의 각 성분의 함유량」 이란, 연마액 조성물을 연마에 사용하는 시점에서의 상기 각 성분의 함유량을 말한다. 본 발명의 연마액 조성물은, 그 안정성이 저해되지 않는 범위에서 농축된 상태로 보존 및 공급되어도 된다. 이 경우, 제조 · 수송 비용을 낮게 할 수 있는 점에서 바람직하다. 그리고 이 농축액은, 필요에 따라 전술한 수계 매체로 적절히 희석시켜 연마 공정에서 사용할 수 있다. 희석 비율로는 5 ~ 100 배가 바람직하다.

[피연마막]

[0107] 본 발명의 연마액 조성물을 사용하면, 산화규소막의 고속 연마가 가능하므로, 3 차원적으로 기록 소자가 배치된 3 차원 NAND 형 플래시 메모리 등을 구성하는 산화규소막의 연마나, 반도체 장치 등의 소자 분리 구조를 형성하

는 공정에서 실시되는 산화규소막의 연마에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0108] [연마액 키트]

본 발명은, 다른 양태에 있어서, 연마액 조성물을 제조하기 위한 연마액 키트 (2 액형 연마액 조성물) 이다.

당해 연마액 키트는, 예를 들어, 산화세륨 입자가 수계 매체에 분산된 산화세륨 입자 분산액 (제 1 액) 과, 그 잔여 (제 2 액) 로 구성되고, 각각이 다른 용기에 수용되고, 서로 혼합되어 있지 않은 상태에서 보존되어 있고, 사용시에 혼합된다.

산화세륨 입자 분산액 (제 1 액) 과, 그 잔여 (제 2 액) 로 구성되고, 각각이 다른 용기에 수용되고, 서로 혼합되어 있지 않은 상태에서 보존되어 있고, 사용시에 혼합된다. 고분자 X 는, 제 1 액 및 제 2 액 중 어느 일방 또는 쌍방에 포함되어 있어도 된다. 상기 제 1 액 및 제 2 액에는, 각각, 필요에 따라 임의 성분으로서, 상기한 [임의 성분] 이 포함되어 있어도 된다. 제 1 액과 제 2 액의 혼합은, 연마 대상의 표면으로의 공급 전에 실시되어도 되고, 이들은 따로따로 공급되어 피연마 기판의 표면 상에서 혼합되어도 된다.

제 1 액 및 제 2 액에 있어서의 각 성분의 함유량은, 제 1 액과 제 2 액을 혼합했을 때, 연마액 조성물을 연마에 사용하는 시점에서의 연마액 조성물에 있어서의 바람직한 함유량이 되도록 설정해도 되고, 제 1 액과 제 2 액과 물을 혼합했을 때, 연마액 조성물을 연마에 사용하는 시점에서의 연마액 조성물에 있어서의 바람직한 함유량이 되도록 설정해도 된다.

[0112] [산화규소막 연마용 첨가제 조성물]

본 발명은, 다른 양태에 있어서, 산화세륨 입자가 수계 매체에 분산된 분산액 (제 1 액) 과 함께 사용되고, 수계 매체와, 수계 매체에 용해된 고분자 X 를 포함하는 산화규소막 연마용 첨가제 조성물 (이하, 「첨가제 조성물」 이라고 약칭한다.) 에 관한 것이다. 첨가제 조성물에는, 필요에 따라 임의 성분으로서, 상기한 [임의 성분] 이 포함되어 있어도 된다. 첨가제 조성물은, 첨가제 조성물과는 별도로 공급되는 산화세륨 입자의 수분산액과, 사용시에 혼합되고, 필요에 따라 수계 매체나 임의 성분이 혼합됨으로써, 산화규소막의 연마 속도의 향상이 가능한 연마액 조성물이 얻어진다.

첨가제 조성물에 있어서의 고분자 X 의 함유량은, 첨가제 조성물의 농축학의 관점에서, 바람직하게는 0.005 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.03 질량% 이상이고, 그리고, 산화세륨 입자의 수분산액과의 혼합시의 취급 용이성의 관점에서, 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하이다.

[0115] [반도체 장치의 제조 방법]

본 발명은, 다른 양태에 있어서, 본 발명의 연마액 조성물을 사용하여, 산화규소막의 질화규소막과 접하는 면의 반대면, 예를 들어, 산화규소막의 요철 단차면을 연마하는 공정 (이하, 「본 발명의 연마액 조성물을 사용한 연마 공정」 이라고도 한다) 을 포함하는, 반도체 장치의 제조 방법 (이하, 「본 발명의 반도체 기판의 제조 방법」 이라고도 한다.) 에 관한 것이다. 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법에 의하면, 산화규소막의 고속 연마가 가능하므로, 반도체 장치를 효율적으로 제조할 수 있다는 효과가 발휘될 수 있다.

산화규소막의 요철 단차면은, 예를 들어, 산화규소막을 화학 기상 성장법 등의 방법으로 형성했을 때에 산화규소막의 하층의 요철 단차에 대응하여 자연스럽게 형성된 것이어도 되고, 리소그래피법 등을 사용하여 요철 패턴을 형성함으로써 얻어진 것이어도 된다.

본 개시의 반도체 기판의 제조 방법의 구체예로는, 먼저, 실리콘 기판을 산화로 내에서 산소에 노출시킴으로써 그 표면에 이산화 실리콘층을 성장시키고, 이어서, 당해 이산화 실리콘층 상에 질화규소 (Si_3N_4) 막 또는 폴리실리콘막 등의 연마 스토퍼막을, 예를 들어 CVD 법 (화학 기상 성장법) 으로 형성한다. 다음으로, 실리콘 기판과 상기 실리콘 기판의 일방의 주면측에 배치된 연마 스토퍼막을 포함하는 기판, 예를 들어, 실리콘 기판의 이산화 실리콘층 상에 연마 스토퍼막이 형성된 기판에, 포토리소그래피 기술을 사용하여 트렌치를 형성한다. 이어서, 예를 들어, 실란 가스와 산소 가스를 사용한 CVD 법에 의해, 트렌치 매립용의 피연마막인 산화규소 (SiO_2) 막을 형성하여, 연마 스토퍼막이 피연마막 (산화규소막) 으로 덮인 피연마 기판을 얻는다. 산화규소막의 형성에 의해, 상기 트렌치는 산화규소막의 산화규소로 채워지고, 연마 스토퍼막의 상기 실리콘 기판측의 면의 반대면은 산화규소막에 의해 피복된다. 이와 같이 하여 형성된 산화규소막의 실리콘 기판측의 면의 반대면은, 하층의 요철에 대응하여 형성된 단차를 갖는다. 이어서, CMP 법에 의해, 산화규소막을, 적어도 연마 스토퍼막의 실리콘 기판측의 면의 반대면이 노출될 때까지 연마하고, 보다 바람직하게는, 산화규소막의 표면

과 연마 스토퍼막의 표면이 면밀 (面一) 이 될 때까지 산화규소막을 연마한다. 본 개시의 연마액 조성물은, 이 CMP 법에 의한 연마를 실시하는 공정에 사용할 수 있다.

[0119] 본 발명의 연마액 조성물을 사용한 연마 공정에 있어서, 연마 패드의 회전수는, 예를 들어, 30 ~ 200 r/분, 피연마 기판의 회전수는, 예를 들어, 30 ~ 200 r/분, 연마 패드를 구비한 연마 장치에 설정되는 연마 하중은, 예를 들어, 20 ~ 500 g 중/cm², 연마액 조성물의 공급 속도는, 예를 들어, 10 ~ 500 ml/분 이하로 설정할 수 있다.

[0120] 본 발명의 연마액 조성물을 사용한 연마 공정에 있어서, 사용되는 연마 패드의 재질 등에 대해서는, 종래 공지된 것을 사용할 수 있다. 연마 패드의 재질로는, 예를 들어, 경질 발포 폴리우레탄 등의 유기 고분자 발포체나 무발포체 등을 들 수 있지만, 그 중에서도, 경질 발포 폴리우레탄이 바람직하다.

[산화규소막의 연마 방법]

[0122] 본 발명은, 다른 양태에 있어서, 본 발명의 산화규소막용 연마액 조성물을 사용하여, 산화규소막을 연마하는 공정을 포함하고, 상기 산화규소막은, 반도체 장치의 제조 과정에서 형성되는 절연막인, 산화규소막의 연마 방법(이하, 본 발명의 연마 방법이라고도 한다)에 관한 것이다. 상기 공정에 있어서, 예를 들어, 질화규소막상의 산화규소막을 연마하는 공정을 포함한다.

[0123] 본 발명의 연마 방법을 사용함으로써, 연마 속도를 향상시킬 수 있기 때문에, 반도체 장치의 생산성을 향상시킬 수 있다는 효과가 발휘될 수 있다. 구체적인 연마의 방법 및 조건은, 상기 서술한 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법과 동일하게 할 수 있다.

[0124] 본원은, 또한 하기 발명을 개시한다.

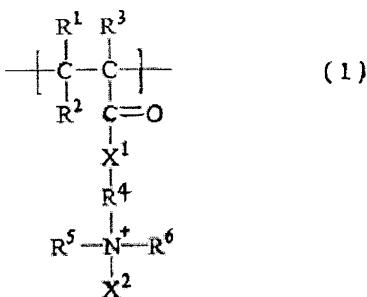
[0125] [1] 산화세륨 입자와, 수용성 고분자 화합물과, 수계 매체를 포함하고,

[0126] 상기 수용성 고분자 화합물이, 베타인 구조를 포함하는 수용성 고분자 화합물(단 카르보 베타인 호모폴리머, 술포 베타인 호모폴리머를 제외한다)인, 산화규소막용 연마액 조성물.

[0127] [2] 상기 수용성 고분자 화합물이, 베타인 구조를 포함하는 구성 단위 A 와 상기 구성 단위 A 이외의 구성 단위로서 제 1 급 아미노기, 제 2 급 아미노기, 제 3 급 아미노기, 제 4 급 암모늄기, 및 이들의 염 중 적어도 1 개의 기를 포함하는 구성 단위 B 를 포함한 수용성 고분자 화합물인, 상기 [1] 에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물.

[0128] [3] 상기 수용성 고분자 화합물이, 하기 식 (1) 로 나타내는 구성 단위 a 를 포함한 수용성 고분자 화합물인 상기 [1] 또는 [2] 에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물.

[화학식 3]



[0130]

[0131] 상기 식 (1) 중,

[0132] R¹ ~ R³ : 동일 또는 상이하고, 수소 원자, 메틸기, 또는 에틸기

[0133] R⁴ : 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬렌기, 또는 -Y¹-OPo₃⁻-Y²-

[0134] Y¹, Y² : 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬렌기

[0135] R⁵, R⁶ : 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기

[0136] X^1 : O 또는 NR^7

[0137] R^7 : 수소 원자 또는 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기

[0138] X^2 : 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기, $-R^{17}SO_3^-$, 또는 $-R^{18}COO^-$

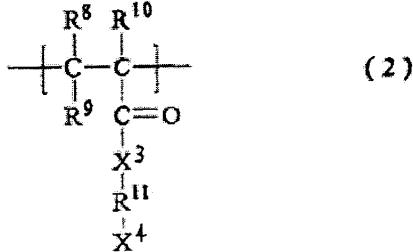
[0139] R^{17} , R^{18} : 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬렌기

[0140] 를 나타낸다.

[0141] 단, X^2 는, R^4 가 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬렌기일 때, $-R^{17}SO_3^-$, 또는 $-R^{18}COO^-$ 이고, R^4 가 $-Y^1-OPO_3^- -Y^2-$ 일 때, 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기이다.

[0142] [4] 상기 수용성 고분자 화합물이, 하기 식 (2)로 나타내는 구성 단위 b를 포함한 수용성 고분자 화합물인, 상기 [2] 또는 [3]에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물.

[0143] [화학식 4]



[0144]

[0145] 단, 식 (2) 중,

[0146] $R^8 \sim R^{10}$: 동일 또는 상이하고, 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기

[0147] X^3 : O 또는 NR^{19}

[0148] R^{19} : 수소 원자 또는 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기

[0149] R^{11} : 탄소수 1 이상 22 이하의 알킬렌기 (단, 상기 알킬렌기의 수소 원자는 수산기로 치환되어 있어도 된다.)

[0150] X^4 : $N^+R^{12}R^{13}R^{14}$ 또는 $NR^{15}R^{16}$

[0151] $R^{12} \sim R^{14}$: 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기

[0152] $R^{15} \sim R^{16}$: 동일 또는 상이하고, 수소 원자 또는 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기

[0153] 를 나타낸다.

[0154] [5] 상기 수용성 고분자 화합물이, 바람직하게는, 술포 베타인 구조, 카르보 베타인 구조, 또는 포스포 베타인 구조를 포함하는 수용성 고분자 화합물이고, 보다 바람직하게는 카르보 베타인 구조, 또는 포스포 베타인 구조를 포함하는 수용성 고분자 화합물이고, 더욱 바람직하게는 포스포 베타인 구조를 포함하는 수용성 고분자 화합물인, 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물.

[0155]

[6] 상기 구성 단위 A는, 바람직하게는, 술포 베타인 메타크릴레이트, 메타크릴로일옥시에틸포스포릴콜린, 및 카르복시 베타인 메타크릴레이트에서 선택되는 적어도 1 종의 단량체에서 유래하는 구성 단위이고, 보다 바람직하게는, 메타크릴로일옥시에틸포스포릴콜린 및 카르복시 베타인 메타크릴레이트에서 선택되는 적어도 1 종의 단량체에서 유래하는 구성 단위이고, 더욱 바람직하게는 메타크릴로일옥시에틸포스포릴콜린에서 유래하는 구성 단위인, 상기 [2]에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물.

[0156]

[7] 상기 구성 단위 B가, 바람직하게는, 제 2 급 아미노기, 제 3 급 아미노기, 제 4 급 암모늄기, 및 이들의 염 중 적어도 1 개의 기를 포함하고, 보다 바람직하게는, 제 4 급 암모늄기, 및 그 염 중 적어도 1 개의 기를

포함하고, 더욱 바람직하게는, 제 4 급 암모늄기를 포함하는, 상기 [2] 에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물.

[0157] [8] 상기 구성 단위 B 는, 바람직하게는, 구조 중에 1 급 아민, 2 급 아민, 3 급 아민을 갖는 메타크릴레이트 등의 아미노기를 갖는 불포화 단량체, 구조 중에 4 급 암모늄 카티온을 갖는 메타크릴레이트 등의 카티온기를 갖는 불포화 단량체, 메타크릴로일옥시에틸디메틸에틸아미늄 (MOEDES), 메타크릴산2-하이드록시-3-(트리메틸아미노)프로필 (THMPA), 메타크릴로일에틸트리메틸아미늄 (MOETMA), 메타크릴산2-아미노에틸 (MOEA) 및 메타크릴산2-(디에틸아미노)에틸 (MOEDEA) 에서 선택되는 적어도 1 종의 단량체에서 유래하는 구성 단위이고, 보다 바람직하게는, THMPA, MOEA 및 MOEDEA 에서 선택되는 적어도 1 종의 단량체에서 유래하는 구성 단위이고, 더욱 바람직하게는, THMPA 에서 유래하는 구성 단위인, 상기 [2] 에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물.

[0158] [9] 상기 수용성 고분자 화합물에 있어서의 구성 단위 B 와 구성 단위 A 의 몰비 (구성 단위 B/구성 단위 A) 가, 바람직하게는 90/10 이하, 보다 바람직하게는 70/30 이하, 더욱 바람직하게는 40/60 이하이고, 바람직하게는 5/95 이상, 보다 바람직하게는 15/85 이상인, 상기 [2] 에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물.

[0159] [10] 상기 수용성 고분자 화합물의 중량 평균 분자량이, 바람직하게는 1,000 이상, 보다 바람직하게는 5,000 이상, 더욱 바람직하게는 10,000 이상이고, 그리고, 바람직하게는 3,000,000 이하, 보다 바람직하게는 2,000,000 이하, 더욱 바람직하게는 1,000,000 이하인, 상기 [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물.

[0160] [11] 상기 연마액 조성물에 있어서의 상기 수용성 고분자 화합물의 함유량이, 바람직하게는 0.0005 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.001 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.002 질량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 0.003 질량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 0.005 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 1.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.7 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.4 질량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 0.2 질량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 0.08 질량% 이하인, 상기 [1] 내지 [10] 중 어느 하나에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물.

[0161] [12] 상기 연마액 조성물에 있어서의 상기 산화세륨 입자와 상기 수용성 고분자 화합물의 질량비 (산화세륨 입자/수용성 고분자 화합물) 는, 바람직하게는 0.1 이상, 보다 바람직하게는 1.0 이상, 더욱 바람직하게는 5.0 이상이고, 그리고, 바람직하게는 500 이하, 보다 바람직하게는 200 이하, 더욱 바람직하게는 80 이하인, 상기 [1] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물.

[0162] [13] 상기 연마액 조성물에 포함되는 상기 산화세륨 입자의 함유량은, 0.01 질량% 이상이 바람직하고, 0.05 질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.1 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.15 질량% 이상이 더욱 더 바람직하고, 0.2 질량% 이상이 더욱 더 바람직하고, 그리고, 10 질량% 이하가 바람직하고, 8 질량% 이하가 보다 바람직하고, 7 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 6 질량% 이하가 더욱 더 바람직하고, 5 질량% 이하가 더욱 더 바람직한, 상기 [1] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물.

[0163] [14] 추가로, 아니온성 고분자 화합물을 포함하는, 상기 [1] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물.

[0164] [15] 상기 아니온성 고분자 화합물이, 카르복시기, 술폰산기, 인산기, 포스폰산기, 및 이들의 염에서 선택되는 아니온성을 포함하는, 상기 [14] 에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물.

[0165] [16] 상기 아니온성 고분자 화합물은, 바람직하게는, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리비닐포스폰산, 폴리비닐술폰산, 폴리스티렌술폰산, (메트)아크릴산과 모노메톡시폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트의 공중합체, 아니온기를 갖는 (메트)아크릴레이트와 모노메톡시폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트의 공중합체, 알킬(메트)아크릴레이트와 (메트)아크릴산과 모노메톡시폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산과 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산 (AMPS) 의 공중합체, 이들의 알칼리 금속염, 및 이들의 암모늄염에서 선택되는 적어도 1 종이고, 보다 바람직하게는, 폴리비닐포스폰산, 폴리비닐술폰산, 폴리아크릴산, (메트)아크릴산과 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산 (AMPS) 의 공중합체, 및 이들의 암모늄염에서 선택되는 적어도 1 종이고, 더욱 바람직하게는, 폴리비닐포스폰산, 폴리아크릴산, (메트)아크릴산과 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산 (AMPS) 의 공중합체, 및 이들의 암모늄염에서 선택되는 적어도 1 종인, 상기 [14] 또는 [15] 에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물.

[0166] [17] 상기 아니온성 고분자 화합물의 중량 평균 분자량은, 1,000 이상이 바람직하고, 3,000 이상이 보다 바람직하고, 5,000 이상이 더욱 바람직하고, 그리고, 550 만 이하가 바람직하고, 100 만 이하가 보다 바람직하고, 10

만 이하가 더욱 바람직한, 상기 [14] 내지 [16] 중 어느 하나에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물.

[0167] [18] 상기 연마액 조성물에 포함되는 상기 아니온성 고분자 화합물의 함유량이, 0.001 질량% 이상이 바람직하고, 0.0015 질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.0025 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 그리고, 5 질량% 이하가 바람직하고, 3 질량% 이하가 보다 바람직하고, 2 질량% 이하가 더욱 바람직한, 상기 [14] 내지 [17] 중 어느 하나에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물.

[0168] [19] 상기 연마액 조성물에 포함되는 상기 산화세륨 입자의 함유량에 대한 상기 아니온성 고분자 화합물의 함유량의 비 (산화세륨 입자/아니온성 고분자 화합물) 는, 0.05 이상이 바람직하고, 0.08 이상이 보다 바람직하고, 0.12 이상이 더욱 바람직하고, 그리고, 500 이하가 바람직하고, 250 이하가 보다 바람직하고, 150 이하가 더욱 바람직한, 상기 [14] 내지 [18] 중 어느 하나에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물.

[0169] [20] 상기 [1] 내지 [19] 중 어느 하나에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물을 사용하여, 산화규소막을 연마하는 공정을 포함하는, 반도체 장치의 제조 방법.

[0170] [21] 상기 공정은, 질화규소막 상의 산화규소막을 연마하는 공정인, 상기 [20]에 기재된 반도체 장치의 제조 방법.

[0171] [22] 상기 [1] 내지 [19] 중 어느 하나에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물을 사용하여, 산화규소막을 연마하는 공정을 포함하고, 상기 산화규소막은, 반도체 장치의 제조 과정에서 형성되는 절연막인, 산화규소막의 연마 방법.

[0172] [23] 상기 공정은, 질화규소막 상의 산화규소막을 연마하는 공정인, 상기 [22]에 기재된 산화규소막의 연마 방법.

[0173] [24] 상기 [1] 내지 [19] 중 어느 하나에 기재된 산화규소막용 연마액 조성물의, 산화규소막의 연마를 위한 사용.

[0174] [25] 산화규소막용 연마액 조성물을 조제하기 위한 연마액 키트로서,

산화세륨 입자가 수계 매체에 분산된 제 1 액과,

상기 제 1 액이 수납된 용기와는 다른 용기에 수납되고, 수계 매체를 포함하는 제 2 액을 포함하고,

상기 제 1 액 및 상기 제 2 액 중 어느 일방 또는 쌍방이, 수용성 고분자 화합물을 추가로 함유하고,

상기 수용성 고분자 화합물이, 베타인 구조를 포함하는 수용성 고분자 화합물 (단 카르보 베타인 호모폴리머, 술포 베타인 호모폴리머를 제외한다) 인, 연마액 키트.

[0179] [26] 산화세륨 입자가 수계 매체에 분산된 분산액과 함께 사용되는, 산화규소막 연마용 첨가제 조성물로서,

수계 매체와, 상기 수계 매체에 용해된 수용성 고분자 화합물을 포함하고,

상기 수용성 고분자 화합물이, 베타인 구조를 포함하는 수용성 고분자 화합물 (단 카르보 베타인 호모폴리머, 술포 베타인 호모폴리머를 제외한다) 인, 산화규소막 연마용 첨가제 조성물.

[0182] 실시예

1. 연마액 조성물의 조제

[실시예 1 ~ 12 및 비교예 1 ~ 8의 연마액 조성물의 조제]

산화세륨 입자가 수계 매체에 분산된 산화세륨 입자 슬러리와, 고분자 X 또는 그 비교 대상물이 수계 매체에 용해되고, 필요에 따라 pH 조정제가 첨가된 고분자 용액을 혼합하여, 실시예 1 ~ 12 및 비교예 1 ~ 8의 연마액 조성물을 조제하였다. 단, 비교예 1 ~ 2의 연마액 조성물에 대해서는, 고분자 X의 비교 대상물은 미첨가이다. pH 조정제에는, 1 N 염산 수용액 또는 1 N 암모늄 수용액을 사용하였다. 실시예 1 ~ 12 및 비교예 1 ~ 8의 연마액 조성물의 25 °C에 있어서의 pH는 표 2에 나타낸 바와 같다. 각 연마액 조성물에 있어서의, 산화세륨 입자, 고분자 X 및 그 비교 대상물의 함유량은, 각각, 표 2에 기재된 바와 같이 하였다.

[실시예 13 ~ 29 및 비교예 9 ~ 16의 연마액 조성물의 조제]

산화세륨 입자가 수계 매체에 분산된 산화세륨 입자 슬러리와, 고분자 X 또는 그 비교 대상물과 아니온성 고분자 화합물 (고분자 Y)이 수계 매체에 용해되고, 필요에 따라 pH 조정제가 첨가된 고분자 용액 (첨가제 조성물)

을 혼합하여, 실시예 13 ~ 29 및 비교예 9 ~ 16 의 연마액 조성물을 조제하였다. 단, 비교예 9, 11 의 연마액 조성물에 대해서는, 고분자 X 의 비교 대상물은 미첨가, 비교예 10 의 연마액 조성물에 대해서는, 고분자 X 의 비교 대상물 및 고분자 Y 는 미첨가이다. pH 조정제에는, 1 N 염산 수용액 또는 1 N 암모늄 수용액을 사용하였다. 실시예 13 ~ 29 및 비교예 9 ~ 16 의 연마액 조성물의 25 °C 에 있어서의 pH 는 표 3 에 나타낸 바와 같다. 각 연마액 조성물에 있어서의, 산화세륨 입자, 고분자 X 또는 그 비교 대상물, 고분자 Y 의 함유량은, 각각, 표 3 에 기재된 바와 같이 하였다.

[0188] 실시예 1 ~ 29 및 비교예 1 ~ 16 의 연마액 조성물의 조제에 사용한 산화세륨 입자의 자세한 것은 하기와 같다.

[0189] 분쇄 세리아 A (분쇄 세리아, 평균 일차 입자경 = 37.9 nm, D50 = 165 nm, 평균 결정자경 = 23.2 nm)

[0190] HC-60 (콜로이달 세리아, 솔베이 · 스페셜 캠 · 재팬사 제조, 제품명 ZENUS HC-60, 평균 일차 입자경 67.7 nm, D50 = 137 nm, 평균 결정자경 = 37.6 nm)

[0191] 실시예 1 ~ 29 의 연마액 조성물의 조제에 사용한, 고분자 X 및 그 비교 대상물의 구성 모노머의 자세한 것은 하기 및 표 1 에 나타낸 바와 같다.

· MPC : 2-메타크릴로일옥시에틸포스포릴콜린

· SBMA : [2-(메타크릴로일옥시)에틸]디메틸-(3-술포프로필)암모늄하이드록사이드

· CBMA : N-(2-카르복시에틸)-N-메타크릴옥시에틸-N,N-디메틸암모늄 베타인

· THMPA : N,N,N-트리메틸-N-(2-하이드록시-3-메타크릴로일옥시프로필)-암모늄클로라이드

· MOEA : 메타크릴산2-아미노에틸염산염

· MOEDEA : 메타크릴산2-(디에틸아미노)에틸

표 1

구성 모노머	식 (1) 종의 구조	식 (2) 종의 구조
SBMA	$R^1=R^2=H$ 、 $R^3=CH_3$ 、 $R^4=C_2H_4$ 、 $R^5=R^6=CH_3$ 、 $X^1=O$ 、 $X^2=-R^{17}SO_3^-$ 、 $R^{17}=C_3H_6$	-
MPC	$R^1=R^2=H$ 、 $R^3=CH_3$ 、 $R^4=-Y^1-OPO_3^-$ 、 $Y^2=C_2H_4$ 、 $R^5=R^6=CH_3$ 、 $X^1=O$ 、 $X^2=CH_3$	-
THMPA	-	$R^8=R^9=H$ 、 $R^{10}=CH_3$ 、 $X_3=O$ $R^{11}=CH_2CH(OH)CH_2$ $X^4=N^+R^{12}R^{13}R^{14}$ 、 $R^{12}=R^{13}=R^{14}=CH_3$
CBMA	$R^1=R^2=H$ 、 $R^3=CH_3$ 、 $R^4=C_2H_4$ 、 $R^5=R^6=CH_3$ 、 $X^1=O$ 、 $X^2=-R^{18}COO^-$ 、 $R^{18}=CH_2$	-
MOEA	-	$R^8=R^9=H$ 、 $R^{10}=CH_3$ 、 $X_3=O$ $R^{11}=C_2H_4$ $X^4=NR^{15}R^{16}$ $R^{15}=R^{16}=H$
MOEDEA	-	$R^8=R^9=H$ 、 $R^{10}=CH_3$ 、 $X_3=O$ $R^{11}=C_2H_4$ $X^4=NR^{15}R^{16}$ $R^{15}=R^{16}=CH_2CH_3$

[0198]

[고분자 X1 의 제조]

[0199] 내용량 500 ml 의 4 구 플라스크에 초순수를 60 g 넣고, 65 °C 까지 승온시켰다. 거기에 2-메타크릴로일옥

시에틸포스포릴콜린 (도쿄 화성 공업 (주) 제조) 5.0 g, 브렘머 QA (니치유 (주) 제조) 2.0 g, 초순수 40 g 을 혼합시킨 용액과, V-50 (와코 순약 공업 (주) 제조) 0.057 g, 초순수 20 g 을 혼합시킨 용액을 따로따로 2 시간에 걸쳐 적하하고 중합하였다. 6 시간 숙성시킨 후에 실온으로 되돌려, 고분자 X1 을 함유하는 폴리머 수용액을 얻었다. 고분자 X1 에 있어서의 구성 단위의 몰비 (THMPA/MPC) 는 20/80 이고, 고분자 X1 의 중량 평균 분자량은 500,000 이었다.

[0201] [고분자 X2 의 제조]

내용량 500 ml 의 4 구 플라스크에 초순수를 52 g 넣고, 65 °C 까지 승온시켰다. 거기에 2-메타크릴로일옥시에틸포스포릴콜린 (도쿄 화성 공업 (주) 제조) 5.0 g, 브렘머 QA (니치유 (주) 제조) 0.42 g, 초순수 35 g 을 혼합시킨 용액과, V-50 (와코 순약 공업 (주) 제조) 0.048 g, 초순수 17 g 을 혼합시킨 용액을 따로따로 2 시간에 걸쳐 적하하고 중합하였다. 6 시간 숙성시킨 후에 실온으로 되돌려, 고분자 X2 를 함유하는 폴리머 수용액을 얻었다. 고분자 X2 에 있어서의 구성 단위의 몰비 (THMPA/MPC) 는 5/95 이고, 고분자 X2 의 중량 평균 분자량은 300,000 이었다.

[0203] [고분자 X3 의 제조]

내용량 500 ml 의 4 구 플라스크에 초순수를 90 g 넣고, 65 °C 까지 승온시켰다. 거기에 2-메타크릴로일옥시에틸포스포릴콜린 (도쿄 화성 공업 (주) 제조) 5.0 g, 브렘머 QA (니치유 (주) 제조) 8.1 g, 초순수 60 g 을 혼합시킨 용액과, V-50 (와코 순약 공업 (주) 제조) 0.092 g, 초순수 30 g 을 혼합시킨 용액을 따로따로 2 시간에 걸쳐 적하하고 중합하였다. 6 시간 숙성시킨 후에 실온으로 되돌려, 고분자 X3 을 함유하는 폴리머 수용액을 얻었다. 고분자 X3 에 있어서의 구성 단위의 몰비 (THMPA/MPC) 는 50/50 이고, 고분자 X3 의 중량 평균 분자량은 520,000 이었다.

[0205] [고분자 X4 의 제조]

내용량 1000 ml 의 4 구 플라스크에 초순수를 210 g 넣고, 65 °C 까지 승온시켰다. 거기에 2-메타크릴로일옥시에틸포스포릴콜린 (도쿄 화성 공업 (주) 제조) 5.0 g, 브렘머 QA (니치유 (주) 제조) 32.2 g, 초순수 140 g 을 혼합시킨 용액과, V-50 (와코 순약 공업 (주) 제조) 0.23 g, 초순수 70 g 을 혼합시킨 용액을 따로따로 2 시간에 걸쳐 적하하고 중합하였다. 6 시간 숙성시킨 후에 실온으로 되돌려, 고분자 X4 를 함유하는 폴리머 수용액을 얻었다. 고분자 X4 에 있어서의 구성 단위의 몰비 (THMPA/MPC) 는 80/20 이고, 고분자 X4 의 중량 평균 분자량은 150,000 이었다.

[0207] [고분자 X5 의 제조]

내용량 500 ml 의 4 구 플라스크에 초순수를 64 g 넣고, 65 °C 까지 승온시켰다. 거기에 N-(2-카르복시에틸)-N-메타크릴옥시에틸-N,N-디메틸암모늄 베타인 (오사카 유기 화학 공업 (주) 제조) 5.0 g, 브렘머 QA (니치유 (주) 제조) 2.76 g, 초순수 43 g 을 혼합시킨 용액과, V-50 (와코 순약 공업 (주) 제조) 0.079 g, 초순수 21 g 을 혼합시킨 용액을 따로따로 2 시간에 걸쳐 적하하고 중합하였다. 6 시간 숙성시킨 후에 실온으로 되돌려, 고분자 X5 를 함유하는 폴리머 수용액을 얻었다. 고분자 X5 에 있어서의 구성 단위의 몰비 (THMPA/CBMA) 는 20/80 이고, 고분자 X5 의 중량 평균 분자량은 310,000 이었다.

[0209] [고분자 X6 의 제조]

내용량 500 ml 의 4 구 플라스크에 초순수를 61 g 넣고, 65 °C 까지 승온시켰다. 거기에 [2-(메타크릴로일옥시)에틸]디메틸-(3-술포프로필)암모늄하이드록사이드 (SIGMA-ALDRICH 제조) 5.0 g, 브렘머 QA (니치유 (주) 제조) 2.12 g, 초순수 40 g 을 혼합시킨 용액과, V-50 (와코 순약 공업 (주) 제조) 0.061 g, 초순수 20 g 을 혼합시킨 용액을 따로따로 2 시간에 걸쳐 적하하고 중합하였다. 6 시간 숙성시킨 후에 실온으로 되돌려, 고분자 X6 을 함유하는 폴리머 수용액을 얻었다. 고분자 X6 에 있어서의 구성 단위의 몰비 (THMPA/SBMA) 는 20/80 이고, 고분자 X6 의 중량 평균 분자량은 460,000 이었다.

[0211] [고분자 X7 의 제조]

내용량 500 ml 의 4 구 플라스크에 초순수를 57 g 넣고, 65 °C 까지 승온시켰다. 거기에 2-메타크릴로일옥시에틸포스포릴콜린 (도쿄 화성 공업 (주) 제조) 5.0 g, 메타크릴산2-아미노에틸염산염 (SIGMA-ALDRICH 제조) 0.70 g, 초순수 38 g 을 혼합시킨 용액과, V-50 (와코 순약 공업 (주) 제조) 0.057 g, 초순수 19 g 을 혼합시킨 용액을 따로따로 2 시간에 걸쳐 적하하고 중합하였다. 6 시간 숙성시킨 후에 실온으로 되돌려, 고분자 X7 을 함유하는 폴리머 수용액을 얻었다. 고분자 X7 에 있어서의 구성 단위의 몰비 (MOEA/MPC) 는 20/80 이

고, 고분자 X7 의 중량 평균 분자량은 330,000 이었다.

[0213] [고분자 X8 의 제조]

내용량 500 ml 의 4 구 플라스크에 초순수를 58 g 넣고, 65 °C 까지 승온시켰다. 거기에 2-메타크릴로일옥시에틸포스포릴콜린 (도쿄 화성 공업 (주) 제조) 5.0 g, 메타크릴산2-(디에틸아미노)에틸 (도쿄 화성 공업 (주) 제조) 0.78 g, 초순수 39 g 을 혼합시킨 용액과, V-50 (와코 순약 공업 (주) 제조) 0.057 g, 초순수 19 g 을 혼합시킨 용액을 따로따로 2 시간에 걸쳐 적하하고 중합하였다. 6 시간 숙성시킨 후에 실온으로 되돌려, 고분자 X8 을 함유하는 폴리머 수용액을 얻었다. 고분자 X8 에 있어서의 구성 단위의 몰비 (MOEDEA/MPC) 는 20/80 이고, 고분자 X8 의 중량 평균 분자량은 250,000 이었다.

[0215] [고분자 X9]

[0216] MPC (2-메타크릴로일옥시에틸포스포릴콜린) 호모폴리머 (Lipidure-HM, 니치유 (주) 제조)

[0217] 비교예 1 ~ 16 의 연마제 조성물의 조제에 사용한 고분자 X 의 비교 대상물의 자세한 것은 하기와 같다.

[0218] [비교 대상물 X11]

[0219] 카르보 베타인 모노머 (N-(2-카르복시에틸)-N-메타크릴옥시에틸-N,N-디메틸암모늄 베타인, 오사카 유기 화학 공업 (주) 제조)

[0220] [비교 대상물 X12 의 제조]

[0221] 내용량 500 ml 의 4 구 플라스크에 초순수를 50 g 넣고, 65 °C 까지 승온시켰다. 거기에 N-(2-카르복시에틸)-N-메타크릴옥시에틸-N,N-디메틸암모늄 베타인 (오사카 유기 화학 공업 (주) 제조) 5.0 g, 초순수 33 g 을 혼합시킨 용액과, V-50 (와코 순약 공업 (주) 제조) 0.063 g, 초순수 17 g 을 혼합시킨 용액을 따로따로 2 시간에 걸쳐 적하하고 중합하였다. 6 시간 숙성시킨 후에 실온으로 되돌려, 비교 대상물 X12 (CBMA 호모폴리머) 를 함유하는 폴리머 수용액을 얻었다. 비교 대상물 X12 의 중량 평균 분자량은 360,000 이었다.

[0222] [비교 대상물 X13 의 제조]

[0223] 내용량 500 ml 의 4 구 플라스크에 초순수를 50 g 넣고, 65 °C 까지 승온시켰다. 거기에 [2-(메타크릴로일옥시)에틸]디메틸-(3-솔포프로필)암모늄하이드록사이드 (SIGMA-ALDRICH 제조) 5.0 g, 초순수 33 g 을 혼합시킨 용액과, V-50 (와코 순약 공업 (주) 제조) 0.049 g, 초순수 17 g 을 혼합시킨 용액을 따로따로 2 시간에 걸쳐 적하하고 중합하였다. 6 시간 숙성시킨 후에 실온으로 되돌려, 비교 대상물 X13 (SBMA 호모폴리머) 을 함유하는 폴리머 수용액을 얻었다. 비교 대상물 X13 의 중량 평균 분자량은 440,000 이었다.

[0224] [비교 대상물 X14]

[0225] 베타인 (트리메틸글리신, 와코 순약 공업 (주) 제조)

[0226] [비교 대상물 X15 의 제조]

[0227] 내용량 500 ml 의 4 구 플라스크에 초순수를 50 g 넣고, 65 °C 까지 승온시켰다. 거기에 브램머 QA (니치유 (주) 제조) 10.0 g, 초순수 33 g 을 혼합시킨 용액과, V-50 (와코 순약 공업 (주) 제조) 0.057 g, 초순수 17 g 을 혼합시킨 용액을 따로따로 2 시간에 걸쳐 적하하고 중합하였다. 6 시간 숙성시킨 후에 실온으로 되돌려, 비교 대상물 X15 (THMPA 호모폴리머) 를 함유하는 폴리머 수용액을 얻었다. 비교 대상물 X15 의 중량 평균 분자량은 220,000 이었다.

[0228] [비교 대상물 X16 의 제조]

[0229] 내용량 500 ml 의 4 구 플라스크에 초순수를 75 g 넣고, 65 °C 까지 승온시켰다. 거기에 메타크릴산 (MAA), 도쿄 화성 공업 (주) 제조) 2.0 g, 브램머 QA (니치유 (주) 제조) 11.0 g, 초순수 50 g 을 혼합시킨 용액과, V-50 (와코 순약 공업 (주) 제조) 0.13 g, 초순수 25 g 을 혼합시킨 용액을 따로따로 2 시간에 걸쳐 적하하고 중합하였다. 6 시간 숙성시킨 후에 실온으로 되돌려, 비교 대상물 X16 을 함유하는 폴리머 수용액을 얻었다. 비교 대상물 X16 에 있어서의 구성 단위의 몰비 (THMPA/MAA) 는 50/50 이고, 비교 대상물 X16 의 중량 평균 분자량은 280,000 이었다.

[0230] 실시예 14 ~ 29, 비교예 9, 11, 12 ~ 16 의 연마제 조성물의 조제에 사용한 고분자 Y 의 자세한 것은 하기와

같다.

[0231] [PAA 의 조제]

[0232] 환류관, 교반 장치, 온도계, 질소 도입관을 장착한 세퍼러블 플라스크에, 탈이온 교환수 796.75 g 을 주입하고, 98 °C 로 승온시켰다. 여기에 아크릴산 (와코 순약 공업 (주) 제조, 특급 시약, 순도 98 %) 875.3 g 과, 개시제로서의 과황산암모늄 (와코 순약 공업 (주) 제조, 특급 시약, 순도 98 %) 116 g 을 용해시킨 용액을 2 시간에 걸쳐 적하하고, 98 °C 를 유지한 채로 중합하고, 98 °C 를 유지한 채로 숙성을 1 시간 실시하여 중량 평균 분자량 23000 의 폴리아크릴산을 얻었다. 이것을 40 °C 까지 냉각시키고, 이 온도를 유지한 채로 28 질량% 암모니아수 (와코 순약 공업 (주) 제조, 특급 시약) 721.2 g 을 1 시간에 걸쳐 적하하여, 중화도 100 % 의 폴리아크릴산 암모늄을 조제하였다.

[0233] · 폴리비닐포스폰산, 마루젠 석유 화학 (주) 제조, 중량 평균 분자량 9100

[0234] · 폴리비닐술폰산 (폴리(비닐술폰산, 나트륨염) 용액, 와코 순약 공업 (주) 제조, 중량 평균 분자량 4000-6000)

[0235] · P(AA/AMPS) : (몰비 (AA/AMPS) = 80/20, 아크릴산/아크릴아미드-2-메틸프로판슬론산 공중합체, 토아 합성 (주) 제조, 중량 평균 분자량 24000)

[0236] 2. 각종 파라미터의 측정 방법

[0237] [고분자 X 및 그 비교 대상물의 중량 평균 분자량]

[0238] 연마액 조성물의 조제에 사용한 고분자 X 및 그 비교 대상물의 중량 평균 분자량은, 젤 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 법을 하기의 조건으로 적용하여 얻은 크로마토그램 중의 피크에 기초하여 산출하였다.

[0239] 장치 : HLC-8320 GPC (토소 주식회사, 검출기 일체형)

[0240] 칼럼 : TSKgel α-M (토소 (주) 제조) 을 2 개 직렬로 연결

[0241] 용리액 : 0.15 molNa₂SO₄/1 % CH₃COOH/물

[0242] 유량 : 1.0 mL/min

[0243] 칼럼 온도 : 40 °C

[0244] 검출기 : RI 검출기

[0245] 표준 물질 : 풀루란

[0246] [고분자 Y 등의 중량 평균 분자량]

[0247] 연마액 조성물의 조제에 사용한 고분자 Y 의 중량 평균 분자량은, 젤 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 법을 하기의 조건으로 적용하여 얻은 크로마토그램 중의 피크에 기초하여 산출하였다.

[0248] 장치 : HLC-8320 GPC (토소 주식회사, 검출기 일체형)

[0249] 칼럼 : G4000PWXL 과 G2500PWXL (토소 (주) 제조) 을 직렬로 연결

[0250] 용리액 : 0.2 MMPB/CH₃CN = 90/10

[0251] 유량 : 1.0 mL/min

[0252] 칼럼 온도 : 40 °C

[0253] 검출기 : RI, UV 검출기

[0254] 표준 물질 : 폴리에틸렌글리콜

[0255] [연마액 조성물의 pH]

[0256] 연마액 조성물의 25 °C 에 있어서의 pH 값은, pH 미터 (토아 전파 공업 주식회사, HM-30G) 를 사용하여 측정한 값이고, 전극의 연마액 조성물에 대한 침지 후 1 분 후의 수치이다.

[0257] [산화세륨 입자의 평균 일차 입자경]

- [0258] 산화세륨 입자의 평균 일차 입자경 (nm) 은, BET (질소 흡착) 법에 의해 산출되는 비표면적 $S (\text{m}^2/\text{g})$ 를 사용하여 하기 식으로 산출되는 입경 (진구 환산) 을 의미하고, 하기 식에 의해 산출된다.
- [0259] 하기 식 중, 비표면적 S 는, 산화세륨 입자의 슬러리 10 g 을 110 °C 에서 감압 건조시켜 수분을 제거한 것을 마노 유발로 해쇄하고, 얻어진 분말을 유동식 비표면적 자동 측정 장치 플로우소브 2300 (시마즈 제작소 제조) 을 사용하여 측정함으로써 구하였다.
- [0260] 평균 일차 입자경 (nm) = 820/S
- [0261] [산화세륨 입자의 평균 결정자경]
- [0262] 평균 결정자경은, 분말 X 선 회절에 의해 구하였다. 즉, 산화세륨 입자의 슬러리를 120 °C 의 건조기로 건조시킨 후, 유발로 분쇄하여 CeO₂ 분말을 얻었다. 이 분말에 대해 X 선 회절 장치 (리가쿠 제조, RINT2500, CuK α 선, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 를 사용하여 측정 각도 10° ~ 70° 로 측정하고, 28° ~ 30° 부근에 관측되는 CeO₂ 의 주피크 (1,1,1) 면의 피크값을 사용하여, 세러식 (하기 식) 에 따라 평균 결정자경을 산출하였다.
- [0263] 평균 결정자경 = $C \times \lambda / \beta / \cos \Theta$
- [0264] λ : CuK α 선의 파장 (1.5418 Å)
- [0265] β : 반치폭 (°)
- [0266] Θ : 회절 각도 (°)
- [0267] C : 정수 (定數) = 0.9
- [0268] [산화세륨 입자의 체적 평균 입자경 (D50)]
- [0269] 산화세륨 입자의 체적 평균 입자경 (D50) 은, 이하의 조건으로 측정하였다. 분산매로서 이온 교환수를 측정 조에 주입하고, 분산매를 교반, 순환 상태로 하며, 연마액 조성물을 분산매 중에 적하고, 연마액 조성물과 분산매의 혼합액의 레이저 광 투과율이 80 ~ 90 % 가 되도록 서서히 연마액 조성물을 첨가하였다. 상기 투과율에 도달 후, 초음파에 의한 분산 처리를 실시하지 않고 입도 분포를 측정하여, 체적 평균 입자경 (D50) 을 구하였다.
- [0270] 측정 기기 : 호리바 제작소 제조 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치 LA-920
- [0271] 교반 속도 : 4
- [0272] 순환 속도 : 4
- [0273] 분산매 : 이온 교환수
- [0274] 상대 굴절률 : 1.65
- [0275] 3. 연마액 조성물 (실시예 1 ~ 29, 비교예 1 ~ 16) 의 평가
- [0276] [평가용 샘플]
- [0277] 실리콘 웨이퍼의 편면에, TEOS-플라즈마 CVD 법으로 두께 2000 nm 의 산화규소막을 형성한 것으로부터, 40 mm × 40 mm 의 정방형편을 잘라내어, 산화규소막 시험편을 얻었다.
- [0278] [연마 조건]
- [0279] 연마 시험기 : 편면 연마기 (테크노라이즈 제조 TR15M-TRK1, 정반경 38 cm) 연마 패드 : 품번 IC-1000/Suba400 (닛타·하스 (주) 제조)
- [0280] 정반 회전수 : 100 rpm
- [0281] 헤드 회전수 : 110 rpm (회전 방향은 정반과 동일)
- [0282] 연마 하중 : 300 g 중/cm²
- [0283] 연마액 공급량 : 50 mL/min (3.125 g/(cm² · min))
- [0284] 연마 시간 : 1 분

[0285] [산화규소막의 연마 속도의 측정]

표 1에 나타낸 연마액 조성물을 사용하여, 상기 연마 조건으로 평가용 샘플을 연마하였다. 연마 후, 초순 수를 사용하여 세정하고, 건조시켜, 산화규소막 시험편을 후술하는 광 간섭식 막두께 측정 장치에 의한 측정 대상으로 하였다. 연마 후의 평가용 샘플에 대해, 볼록부의 잔존 막두께를 광 간섭식 막두께계 (상품명 : VM-1230, (주) SCREEN 세미컨덕터 솔루션즈 제조)를 사용하여 측정하였다.

[0287] 연마 전 및 연마 후에 있어서, 광 간섭식 막두께 측정 장치 (상품명 : VM-1230, (주) SCREEN 세미컨덕터 솔루션즈 제조)를 사용하여, 산화규소막의 막두께를 측정하였다. 산화규소막의 연마 속도는 하기 식에 의해 산출하였다.

[0288] 산화규소막의 연마 속도 ($\text{nm}/\text{분}$) = [연마 전의 산화규소막 두께 (nm) - 연마 후의 산화규소막 두께 (nm)]/연마 시간 (분)

[0289] [질화규소막 (산화 스토퍼막)의 연마 속도의 측정]

[0290] 시험편으로서 산화규소막 시험편 대신에 질화규소막 시험편을 사용하고, 정반 및 훌더의 회전 시간 (연마 시간) 을 20 초로 한 것 이외에는, 상기 [산화규소막의 연마 속도의 측정] 과 동일하게, 질화규소막의 연마, 막두께의 측정 및 연마 속도의 산출을 실시하였다. 질화규소막의 연마 속도를 하기 표 3에 나타냈다.

[0291] [연마 속도비]

[0292] 질화규소막의 연마 속도에 대한 산화규소막의 연마 속도의 비를 연마 속도비로 하고, 하기 식에 의해 산출하여, 하기 표 2에 나타냈다. 연마 속도비의 값이 클수록, 연마 선택성이 높은 것을 나타낸다.

[0293] 연마 속도비 = 산화규소막의 연마 속도 ($\text{nm}/\text{분}$)/질화규소막의 연마 속도 ($\text{nm}/\text{분}$)

표 2

비교예	제작 일자	연마액 조성을 고른자 X 및 그 비교 대상물						pH (25°C)	산화규소막 연마 속도 (nm/min)
		산화세륨 종류	첨유량 (질량%)	종류	구성 모노머 종류	구성 모노머의 중합 비율	중합 평균 분자량		
미첨가									
비교예 1	분체 세리아A	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.001	6.5	162
실시예 1	분체 세리아A	0.3	X1	THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	6.5	201
실시예 2	분체 세리아A	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.1	6.5	572
실시예 3	분체 세리아A	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.5	6.5	253
실시예 4	분체 세리아A	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.5	6.5	187
실시예 5	분체 세리아A	0.3	X2	THMPA/MPC	5/95	300,000	0.01	6.5	524
실시예 6	분체 세리아A	0.3	X3	THMPA/MPC	50/50	520,000	0.01	6.5	411
실시예 7	분체 세리아A	0.3	X4	THMPA/MPC	80/20	150,000	0.01	6.5	243
실시예 8	분체 세리아A	0.3	X5	THMPA/CBMA	20/80	310,000	0.01	6.5	361
실시예 9	분체 세리아A	0.3	X6	THMPA/SBMA	20/80	460,000	0.01	6.5	250
실시예 10	분체 세리아A	0.3	X7	MOEA/MPC	20/80	330,000	0.01	6.5	428
실시예 11	분체 세리아A	0.3	X8	MOEDEA/MPC	20/80	250,000	0.01	6.5	455
비교예 2	HC-60	0.3		미첨가				6.5	291
실시예 12	HC-60	0.3	X1	THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	6.5	412
비교예 3	분체 세리아A	0.3	X11	CBMA 모노머	-	-	0.05	5.1	165
비교예 4	분체 세리아A	0.3	X12	CBMA 흐모풀리마	0/100	360,000	0.05	5.1	163
비교예 5	분체 세리아A	0.3	X13	SBMA 흐모풀리마	0/100	440,000	0.01	6.5	157
비교예 6	분체 세리아A	0.3	X14	비타인	-	-	0.01	6.5	169
비교예 7	분체 세리아A	0.3	X15+X12 ¹⁾	THMPA 흐모풀리마와 CBMA 흐모풀리마의 혼합물	-	-	0.01	6.5	131
비교예 8	분체 세리아A	0.3	X16	아니온기를 갖는 단량체와 카티온기를 갖는 단량체의 코폴리마	-	280,000	0.01	6.5	164

1) X15 와 X12 의 혼합비 (질량비) 는 2 : 8 이다.

[0294]

[0295]

표 2 에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 ~ 12 의 연마액 조성물은, 비교예 1 ~ 8 의 연마액 조성물에 비해, 산화규소막의 연마 속도가 빨랐다.

표 3

표 3	연마액 조성물										평가	
	세리아 임자		고분자 X 또는 그 비교 대상을		고분자 Y		산화규소막		산화규소막			
비교 예	종류	함유량 (질량%)	종류	구성 모노머 종류	비율	증량 평균 분자량	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	pH (25°C)	연마 속도 (nm/min)	연마 선택비
비교 예 1	분쇄 세리아/A	0.3						미첨가		6.5	162	6.5
비교 예 9	분쇄 세리아/A	0.3						PAA	0.4	6.5	143	9.3
실시 예 13	분쇄 세리아/A	0.3	X9	MPC 호모폴리미	-	100,000	0.01	미첨가		6.5	189	61.3
실시 예 14	분쇄 세리아/A	0.3	X9	MPO 호모폴리미	-	100,000	0.01	PAA	0.4	6.5	181	9
실시 예 2	분쇄 세리아/A	0.3		TMMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	미첨가		6.5	572	144
실시 예 15	분쇄 세리아/A	0.3	X1	TMMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	PAA	0.4	6.5	740	11.2
실시 예 16	분쇄 세리아/A	0.3		TMMPA/MPC	20/80	500,000	0.001	PAA	0.4	6.5	194	9.6
실시 예 17	분쇄 세리아/A	0.3		TMMPA/MPC	20/80	500,000	0.1	PAA	0.4	6.5	312	14.3
실시 예 18	분쇄 세리아/A	0.3	X2	TMMPA/MPC	5/95	300,000	0.01	PAA	0.4	6.5	702	12.3
실시 예 19	분쇄 세리아/A	0.3	X3	TMMPA/MPC	50/50	520,000	0.01	PAA	0.4	6.5	534	10.1
실시 예 20	분쇄 세리아/A	0.3	X4	TMMPA/MPC	80/20	150,000	0.01	PAA	0.4	6.5	277	13.1
실시 예 21	분쇄 세리아/A	0.3	X7	MOEA/MPC	20/80	330,000	0.01	PAA	0.4	6.5	592	10.4
실시 예 22	분쇄 세리아/A	0.3	X8	MOEDA/MPC	20/80	250,000	0.01	PAA	0.4	6.5	640	10.9
실시 예 23	분쇄 세리아/A	0.3		TMMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	PAA	0.01	6.5	611	22.3
실시 예 24	분쇄 세리아/A	0.3		TMMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	PAA	0.1	6.5	629	12.8
실시 예 25	분쇄 세리아/A	0.3	X1	TMMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	PAA	0.7	6.5	195	8.2
실시 예 26	분쇄 세리아/A	0.3		TMMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	풀리미닐포스포산	0.4	6.5	688	10.3
실시 예 27	분쇄 세리아/A	0.3		TMMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	풀리미닐슬포산	0.4	6.5	266	12.5
실시 예 28	분쇄 세리아/A	0.3		TMMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	P(AA/AMPS)	0.4	6.5	735	9.9
비교 예 10	HC-80	0.3				미첨가		미첨가		6.5	291	170
비교 예 11	HC-80	0.3				미첨가		PAA	0.4	6.5	63	4.8
실시 예 12	HC-80	0.3	X1	TMMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	미첨가		6.5	412	215
실시 예 29	HC-80	0.3		TMMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	PAA	0.4	6.5	313	6.5
비교 예 12	분쇄 세리아/A	0.3	X11	CEMA 모노미	-	-	0.01	PAA	0.4	5.1	87	8.4
비교 예 13	분쇄 세리아/A	0.3	X12	CBMA 호모폴리미	-	360,000	0.01	PAA	0.4	5.1	7/9	9.2
비교 예 14	분쇄 세리아/A	0.3	X13	SBMA 호모폴리미	-	440,000	0.01	PAA	0.4	6.5	142	10.3
비교 예 15	분쇄 세리아/A	0.3	X14	베타인	-	-	0.01	PAA	0.4	6.5	138	9.3
비교 예 16	분쇄 세리아/A	0.3	X16	TMMPA/MAA	50/50	280,000	0.01	PAA	0.4	6.5	131	11.6

[0296]

표 3에 나타내는 바와 같이, 고분자 X와 고분자 Y의 양방을 포함하는 실시 예 13 ~ 29의 연마액 조성물을 사용하면, 질화규소막의 연마를 억제하고 또한 산화규소막을 고속 연마 가능하게 하여 높은 연마 선택성을 실현할 수 있다.

[0297]

이상 설명한 바와 같이, 본 개시에 관련된 연마액 조성물은, 고밀도화 또는 고집적화용의 반도체 장치의 제조 방법에 있어서 유용하다.

[0298]

산업상 이용가능성

[0299]

이상 설명한 바와 같이, 본 개시에 관련된 연마액 조성물은, 고밀도화 또는 고집적화용의 반도체 장치의 제조 방법에 있어서 유용하다.