

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0071353 (43) 공개일자 2014년06월11일
---	------------------------------------	--

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B24B 29/02 (2006.01) B24D 3/04 (2006.01)	(71) 출원인 바스프 에스이 독일 데-67056 루트빅샤펜
(21) 출원번호 10-2014-7005643	(72) 발명자 놀러 바슈티안 마르텐 독일 64653 로르쉬 아인헤우저 란트슈트라쎄 50
(22) 출원일자(국제) 2012년07월30일 심사청구일자 없음	드레슈어 베티나 독일 67061 루트비히샤펜 게오르크-뷔히너-슈트라쎄 29
(85) 번역문제출일자 2014년02월28일	(뒷면에 계속)
(86) 국제출원번호 PCT/IB2012/053878	(74) 대리인 특허법인코리아나
(87) 국제공개번호 WO 2013/018016 국제공개일자 2013년02월07일	
(30) 우선권주장 61/513,691 2011년08월01일 미국(US)	

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 pH 값이 3.0 내지 5.5 인 화학적 기계적 연마 조성물의 존재시의 원소 게르마늄 및/또는 Si_{1-x}Ge_x 재료의 화학적 기계적 연마를 포함하는 반도체 디바이스들의 제조 방법

(57) 요약

(A) 무기 입자들, 유기 입자들, 또는 이들의 혼합물 또는 복합물, (B) 적어도 1 종류의 산화제, 및 (C) 수성 매질을 포함하고, pH 값이 3.0 내지 5.5 의 범위에 있는 화학적 기계적 연마 (CMP) 조성물의 존재시의 원소 게르마늄 및/또는 Si_{1-x}Ge_x 재료 (단, 0.1 ≤ x < 1) 의 화학적 기계적 연마를 포함하는, 반도체 디바이스들의 제조 공정.

(72) 발명자

길로 크리스토퍼

벨기에 3360 비르백 베르크슈트라트 37

리 유주오

사 망

특허청구의 범위

청구항 1

- (A) 무기 입자들, 유기 입자들, 또는 이들의 혼합물 또는 복합물,
- (B) 적어도 1 종류의 산화제, 및
- (C) 수성 매질

을 포함하고, pH 값이 3.0 내지 5.5 의 범위에 있는 화학적 기계적 연마 (CMP) 조성물의 존재시의 원소 게르마늄 및/또는 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 재료 (단, $0.1 \leq x < 1$) 의 화학적 기계적 연마를 포함하는, 반도체 디바이스들의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 CMP 조성물에 포함되는 추가 첨가제들의 전체 양은 상기 CMP 조성물의 전체 중량에 대하여 1 wt.% 이하이고,

상기 추가 첨가제는 입자들 (A), 산화제 (B), 또는 수성 매질 (C) 이외의 첨가제이며, 상기 CMP 조성물에 pH 값 조절만을 위해서 첨가되는 첨가제가 아닌, 반도체 디바이스들의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 CMP 조성물에 포함되는 추가 첨가제들의 전체 양은 상기 CMP 조성물의 전체 중량에 대하여 0.1 wt.% 이하이고,

상기 추가 첨가제는 입자들 (A), 산화제 (B), 또는 수성 매질 (C) 이외의 첨가제이며, 상기 CMP 조성물에 pH 값 조절만을 위해서 첨가되는 첨가제가 아닌, 반도체 디바이스들의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

원소 게르마늄의 화학적 기계적 연마를 포함하는 반도체 디바이스들의 제조를 위한, 반도체 디바이스들의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 원소 게르마늄은, 이산화 규소, 규소, 또는 반도체 산업에서 사용되는 다른 절연성 (isolating) 및 반도체성 재료 사이의 트렌치들에서 매립 또는 성장된, 반도체 디바이스들의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 원소 게르마늄은, 층 및/또는 과성장 (overgrowth) 의 형상을 가지며, 대응하는 층 및/또는 과성장의 전체 중량에 대하여 98 % 초과 의 게르마늄 함량을 갖는, 반도체 디바이스들의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 입자들 (A) 은 실리카 입자들인, 반도체 디바이스들의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 산화제 (B) 는 과산화 수소인, 반도체 디바이스들의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 입자들 (A) 의 양은 상기 CMP 조성물의 전체 중량에 대하여 0.01 내지 5 wt.% 의 범위에 있는, 반도체 디바이스들의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 산화제 (B) 의 양은 상기 CMP 조성물의 전체 중량에 대하여 0.4 내지 5 wt.% 의 범위에 있는, 반도체 디바이스들의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 CMP 조성물의 pH 값은 3.7 내지 4.3 의 범위에 있는, 반도체 디바이스들의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 CMP 조성물은, pH 값이 3.0 내지 5.5 이고,
(A) 상기 CMP 조성물의 전체 중량에 대하여 0.01 내지 5 wt.% 의 양의 콜로이드성 실리카 입자들,
(B) 상기 CMP 조성물의 전체 중량에 대하여 0.4 내지 5 wt.% 의 양의 과산화 수소, 및
(C) 물을 포함하고:
상기 CMP 조성물에 포함되는 추가 첨가제들의 전체 양은 상기 CMP 조성물의 전체 중량에 대하여 1 wt.% 이하이고,
상기 추가 첨가제는 입자들 (A), 산화제 (B), 또는 수성 매질 (C) 이외의 첨가제이며, 상기 CMP 조성물에 pH 값 조절만을 위해서 첨가되는 첨가제가 아닌, 반도체 디바이스들의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,
게르마늄의 이산화 규소에 대한 선택도는 재료 제거율과 관련하여 4.5:1 초과인, 반도체 디바이스들의 제조 방법.

청구항 14

원소 게르마늄 층 및/또는 과성장을 포함하는 기관의 화학적 기계적 연마를 위해
(A) 무기 입자들, 유기 입자들, 또는 이들의 혼합물 또는 복합물,
(B) 적어도 1 종류의 산화제, 및
(C) 수성 매질을 포함하고, pH 값이 3.5 내지 4.5 의 범위에 있는 화학적 기계적 연마 (CMP) 조성물의 사용.

청구항 15

제 14 항에 있어서,
상기 입자들 (A) 은 콜로이드성 실리카 입자들이며, 상기 산화제 (B) 는 과산화 수소이고,
상기 CMP 조성물에 포함되는 추가 첨가제들의 전체 양은 상기 CMP 조성물의 전체 중량에 대하여 1 wt.% 이하인

고,

상기 추가 첨가제는 입자들 (A), 산화제 (B), 또는 수성 매질 (C) 이외의 첨가제이며, 상기 CMP 조성물에 pH 값 조절만을 위해서 첨가되는 첨가제가 아닌, 화학적 기계적 연마 (CMP) 조성물의 사용.

명세서

기술분야

[0001] 이 발명은 본질적으로 반도체 산업의 기관 연마시의 화학적 기계적 연마 (CMP) 조성물 및 그 사용에 관한 것이다. 본 발명에 따른 공정은 특정한 CMP 조성물의 존재시의 원소 게르마늄의 화학적 기계적 연마를 포함한다.

배경기술

[0002] 반도체 산업에서, 화학적 기계적 연마 (CMP 라고 약기함) 는, 진보된 포토닉, 마이크로전자기계적 그리고 마이크로전자 재료들 및 디바이스들, 이를테면 반도체 웨이퍼들을 제조할 때에 적용되는 주지된 기술이다.

[0003] 반도체 산업에서 사용되는 재료들 및 디바이스들의 제조 동안, CMP 는 금속 및/또는 산화물 표면들을 평탄화하기 위해 채용된다. CMP 는 화학적 및 기계적 작용의 상호작용을 이용하여 연마될 표면들의 평면성을 달성한다. 화학적 작용은, CMP 조성물 또는 CMP 슬러리라고도 지칭되는 화학적 조성물에 의해 제공된다. 기계적 작용은 일반적으로, 연마될 표면 상으로 통상 가압되고 이동식 플레튼 상에 탑재되는 연마 패드에 의해 실시된다. 플레튼의 이동은 일반적으로 선형, 회전형 또는 궤도형이다.

[0004] 일반적인 CMP 공정 단계에서, 회전 웨이퍼 홀더는 연마될 웨이퍼를 연마 패드와 접촉시킨다. CMP 조성물은 통상 연마될 웨이퍼 및 연마 패드 사이에 적용된다.

[0005] 종래 기술에서, 게르마늄 함유 층들의 화학적 기계적 연마를 위한 공정들이 예를 들어, 하기 참조문헌들에 공지 및 기재되어 있다.

[0006] US 2010/0130012 A1 에는, 입자 사이즈가 $0.55 \mu\text{m}$ 이하인 고정적으로 본딩된 연마 재료들을 함유하는 연마 패드를 사용하여 연마 머신에서 반도체 웨이퍼의 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 층을 기계적 머시닝하는 제 1 단계, 및 연마 재료들을 함유하는 연마제 슬러리의 공급을 통해 연마 패드를 사용하여 반도체 웨이퍼의 미리 기계적으로 머시닝된 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 층을 화학적 기계적 머시닝하는 제 2 단계를 포함하는, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 의 변형 완화된 (strained-relaxed) 층이 제공된 반도체 웨이퍼를 연마하는 방법이 개시되어 있다. 연마제 용액은 탄산 나트륨 (Na_2CO_3), 탄산 칼륨 (K_2CO_3), 수산화 나트륨 (NaOH), 수산화 칼륨 (KOH), 수산화 암모늄 (NH_4OH), 수산화 테트라메틸암모늄 (TMAH) 또는 그들의 임의의 원하는 혼합물들과 같은 화합물들을 함유할 수 있다.

[0007] US 2008/0265375 A1 에는, 연마 런이 적어도 하나의 연마 단계를 포함하고 복수의 반도체 웨이퍼들 중 적어도 하나가 각각의 연마 런의 말단에서 연마된 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 층을 얻는, 복수의 반도체 웨이퍼들을 복수의 연마 런들로 연마하는 단계; 및 적어도 하나의 연마 단계 동안 연마 압력을 가하면서 연마포가 제공된 회전 연마판 위로 적어도 하나의 반도체 웨이퍼를 이동시키고, 그리고 알칼리성 성분 및 게르마늄을 용해하는 성분을 함유하여 제공되는 연마제를, 연마포와 적어도 하나의 반도체 웨이퍼 사이에 공급하는 단계를 포함하는, 완화된 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 층이 제공되는 반도체 웨이퍼들의 단일면 연마를 위한 방법이 개시되어 있다. 게르마늄을 용해하는 성분은 과산화수소, 오존, 하이포아염소산 나트륨 또는 그 혼합물을 포함할 수 있다. 알칼리성 성분은 탄산 칼륨 (K_2CO_3), 수산화 칼륨 (KOH), 수산화 나트륨 (NaOH), 수산화 암모늄 (NH_4OH), 수산화 테트라메틸암모늄 ($\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$), 또는 그들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0008] FR 2876610 A1 에는, 게르마늄에 대한 순한 식각 용액 및 적어도 하나의 연마제를 이용하는 연마 동작을 포함하는 게르마늄 표면의 연마 공정이 개시되어 있다. 식각 용액은 과산화수소 용액, 물, H_2SO_4 용액의 용액, HCl 의 용액, HF 의 용액, NaOCl 의 용액, NaOH 의 용액, NH_4OH 의 용액, KOH 용액의 용액, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 의 용액, 또는 이들 용액들 중 2 종 이상의 혼합물로부터 선택된 용액일 수 있다.

[0009] US 2006/0218867 A1 에는, 하이포아염소산 나트륨, 콜로이드성 실리카 및 물을 포함하는, 게르마늄 또는 규소-

게르마늄 단결정의 연마시에 사용하기 위한 연마 조성물이 개시되어 있고, 여기서 연마 조성물에서의 유효 염소 농도는 0.5 내지 2.5% 이고, 연마 조성물에서의 콜로이드성 실리카의 함량은 1 내지 13 중량% 이다.

- [0010] US 2011/0045654 A1 에는, 산성 pH 인 제 1 연마 용액으로 게르마늄 층 (121) 의 표면 (121a) 을 화학적 기계적 연마하는 제 1 단계, 및 알칼리성 pH 인 제 2 연마 용액으로 게르마늄 층 (121) 의 표면을 화학적 기계적 연마하는 제 2 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 게르마늄 (121) 의 적어도 하나의 표면 층을 포함하는 구조 (12) 를 연마하는 방법이 개시되어 있다.
- [0011] 종래 기술에서, 게르마늄 함유 합금들, 이를테면 게르마늄-안티몬-텔루륨 (GST) 합금들의 화학적 기계적 연마를 위한 공정들이, 예를 들어 하기 참조문헌들에 공지 및 기재되어 있다.
- [0012] US 2009/0057834 A1 에는, 칼코겐화물 재료를 포함하는 적어도 하나의 피처를 갖는 표면의 화학적 기계적 평탄화 방법이 개시되어 있으며, 상기 방법은: A) 칼코겐화물 재료를 포함하는 적어도 하나의 피처를 갖는 표면을 갖는 기판을 연마 패드와 접촉시켜 배치하는 단계; B) a) 연마재; 및 b) 산화제를 포함하는 연마 조성물을 전달하는 단계; 및 C) 기판을 연마 조성물로 연마하는 단계를 포함한다. 칼코겐화물 재료는 예를 들어 게르마늄, 안티몬 및 텔루륨의 합금이다.
- [0013] US 2009/0057661 A1 에는, 칼코겐화물 재료를 포함하는 적어도 하나의 피처를 갖는 표면의 화학적 기계적 평탄화 방법이 개시되어 있으며, 상기 방법은: A) 칼코겐화물 재료를 포함하는 적어도 하나의 피처를 갖는 표면을 갖는 기판을 연마 패드와 접촉시켜 배치하는 단계; B) a) 양성 체타 전위를 갖는 표면 개질된 연마재; 및 b) 산화제를 포함하는 연마 조성물을 전달하는 단계; 및 C) 기판을 연마 조성물로 연마하는 단계를 포함한다. 칼코겐화물 재료는, 예를 들어 게르마늄, 안티몬 및 텔루륨의 합금이다.
- [0014] US 2009/0001339 A1 에는, 탈이온수 및 질소 화합물을 포함하는, 상변화 메모리 디바이스의 화학적 기계적 연마 (CMP) 를 위한 슬러리 조성물이 개시되어 있다. 상변화 메모리 디바이스는 바람직하게 InSe, Sb₂Te₃, GeTe, Ge₂Sb₂Te₅, InSbTe, GaSeTe, SnSb₂Te₄, InSbGe, AgInSbTe, (GeSn)SbTe, GeSb(SeTe) 또는 Te₈₁Ge₁₅Sb₂S₂ 로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함한다. 질소 화합물은 지방족 아민류, 방향족 아민류, 암모늄 염들, 암모늄 염기들, 또는 그 조합물로부터 선택된 하나의 화합물일 수 있다.
- [0015] US 2007/0178700 A1 에는, 상변화 합금 함유 기판을 연마하기 위한 화학적 기계적 연마 (CMP) 조성물이 개시되어 있으며, 그 조성물은 (a) 양이 약 3 중량% 이하인 미립자 연마 재료; (b) 화학적 기계적 연마 동안 상변화 합금, 그 성분, 또는 상변화 합금 재료로부터 형성된 물질을 킬레이트할 수 있는 적어도 하나의 킬레이트제; 및 (c) 이들의 수성 캐리어를 포함한다. 상변화 합금은 예를 들어 게르마늄-안티몬-텔루륨 (GST) 합금이다. 킬레이트제는 디카르복실산, 폴리카르복실산, 아미노 카르복실산, 포스페이트, 폴리포스페이트, 아미노 포스포네이트, 및 포스포노카르복실산, 중합성 킬레이트제, 및 그 염으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명의 목적들 중 하나는 원소 게르마늄의 화학적 기계적 연마에 적절하고, 그리고 개선된 연마 성능, 특히 게르마늄 및/또는 Si_{1-x}Ge_x 재료 (단, 0.1 ≤ x < 1) 의 높은 재료 제거율 (MRR), 또는 게르마늄의 이산화 규소에 대한 높은 선택도 (Ge:SiO₂ 선택도), 또는 게르마늄의 낮은 정적 식각율 (SER, static etching rate), 또는 높은 게르마늄 MRR 및 높은 Ge:SiO₂ 선택도 및/또는 낮은 게르마늄 SER 의 조합을 나타내는, CMP 조성물 및 CMP 공정을 제공하는 것이었다. 또한, 본 발명의 목적들 중 하나는, STI (shallow-trench isolation) 이산화 규소 사이의 트랜치들에서 매립 또는 성장된 원소 게르마늄의 화학적 기계적 연마에 적절한 CMP 조성물 및 CMP 공정을 제공하는 것이었다. 본 발명의 다른 목적은, 층 및/또는 과성장 (overgrowth) 의 형상을 가지며 그 리고 대응하는 층 및/또는 과성장의 98 중량% 초과 의 게르마늄 함량을 갖는, 원소 게르마늄의 화학적 기계적 연마에 적절한 CMP 조성물 및 CMP 공정을 제공하는 것이었다. 게다가, CMP 공정은 적용이 용이하고, 가능한 한 적은 단계들을 필요로 하며, 가능한 한 간단한 CMP 조성물을 필요로 하도록 추구되었다.

과제의 해결 수단

- [0017] 이에 따라, pH 값이 3.0 내지 5.5 의 범위에 있고,
- [0018] (A) 무기 입자들, 유기 입자들, 또는 이들의 혼합물 또는 복합물,
- [0019] (B) 적어도 1 종류의 산화제, 및
- [0020] (C) 수성 매질
- [0021] 을 포함하는 화학적 기계적 연마 (CMP) 조성물 (아래에서 (S) 또는 CMP 조성물 (S) 로 지칭됨) 의 존재시의 원소 게르마늄 및/또는 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 재료 (단, $0.1 \leq x < 1$) 의 화학적 기계적 연마를 포함하는 반도체 디바이스들의 제조 공정이 발견되었다.
- [0022] 또한, 원소 게르마늄 층 및/또는 과성장을 포함하는 기관의 화학적 기계적 연마를 위한 CMP 조성물 (S) 의 사용이 발견되었다.
- [0023] 바람직한 실시형태들이 청구항들 및 명세서에 설명되어 있다. 바람직한 실시형태들의 조합은 본 발명의 범주 내에 있다는 것을 알 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 반도체 디바이스는 본 발명의 공정에 의해 제조될 수 있고, 상기 공정은 CMP 조성물 (S) 의 존재시의 원소 게르마늄 및/또는 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 재료 (단, $0.1 \leq x < 1$) 의 화학적 기계적 연마를 포함하고, 바람직하게, 상기 공정은 CMP 조성물 (S) 의 존재시의 원소 게르마늄의 화학적 기계적 연마를 포함한다. 일반적으로, 이 원소 게르마늄은 원소 게르마늄의 임의의 종류, 형태 또는 형상일 수 있다. 이 원소 게르마늄은 바람직하게 층 및/또는 과성장의 형상을 갖는다. 이 원소 게르마늄이 층 및/또는 과성장의 형상을 갖는 경우, 게르마늄 함량은, 대응하는 층 및/또는 과성장 중의 90 중량% 초과인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게 95 중량% 초과이고, 가장 바람직하게 98 중량% 초과이고, 특히 99 중량% 초과이고, 예를 들어 99.9 중량% 초과이다. 일반적으로, 이 원소 게르마늄은 상이한 방식으로 제조되거나 또는 획득될 수 있다. 이 원소 게르마늄은 바람직하게 다른 기관들 사이의 트렌치들에서 매립 또는 성장되고, 보다 바람직하게 이산화 규소, 규소, 또는 반도체 산업에서 사용되는 다른 절연성 (isolating) 및 반도체성 재료 사이의 트렌치들에서 매립 또는 성장되고, 가장 바람직하게 STI (shallow-trench isolation) 이산화 규소 사이의 트렌치들에서 매립 또는 성장되며, 특히 선택적 에피택셜 성장 공정으로 STI 이산화 규소 사이의 트렌치들에서 성장된다. 이 원소 게르마늄이 STI 이산화 규소 사이의 트렌치들에서 매립 또는 성장된 경우, 상기 트렌치들의 깊이는 바람직하게 20 내지 500 nm, 보다 바람직하게 150 내지 400 nm, 그리고 가장 바람직하게 250 내지 350 nm, 특히 280 내지 320 nm 이다. 다른 실시형태에서, 이 원소 게르마늄이 이산화 규소, 규소, 또는 반도체 산업에서 사용되는 다른 절연성 및 반도체성 재료 사이의 트렌치들에서 매립 또는 성장된 경우, 상기 트렌치들의 깊이는 바람직하게 5 내지 100 nm, 보다 바람직하게 8 내지 50 nm, 그리고 가장 바람직하게 10 내지 35 nm, 특히 15 내지 25 nm 이다.
- [0025] 원소 게르마늄은 그 화학적 원소의 형태에서의 게르마늄이고, 대응하는 합금 중의 90 중량% 미만의 게르마늄 함량을 갖는 게르마늄 염들 또는 게르마늄 합금들을 포함하지 않는다.
- [0026] 상기 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 재료 (단, $0.1 \leq x < 1$) 는 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 재료 (단, $0.1 \leq x < 1$) 의 임의의 종류, 형태 또는 형상일 수 있다. 일반적으로, x 는 $0.1 \leq x < 1$ 범위의 임의의 값일 수 있다. 바람직하게, x 는 $0.1 \leq x < 0.8$ 의 범위에 있고, 보다 바람직하게, x 는 $0.1 \leq x < 0.5$ 의 범위에 있고, 가장 바람직하게, x 는 $0.1 \leq x < 0.3$ 의 범위에 있고, 예를 들어 x 는 0.2 이다. 상기 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 재료는 바람직하게 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 층이고, 보다 바람직하게 변형 완료된 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 층이다. 이 변형 완료된 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 층은 US 2008/0265375 A1 의 단락 [0006] 에 기재된 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 공정이 원소 게르마늄 및/또는 이산화 규소를 포함하는 기관의 화학적 기계적 연마를 포함한다면, 재료 제거율과 관련하여 게르마늄의 이산화 규소에 대한 선택도는 바람직하게 4.5:1 보다 높고, 보다 바람직하게 10:1 보다 높고, 가장 바람직하게 25:1 보다 높고, 특히 50:1 보다 높고, 특별히 75:1 보다 높고, 예를 들어 100:1 보다 높다.
- [0028] CMP 조성물 (S) 은 원소 게르마늄 및/또는 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 재료 (단, $0.1 \leq x < 1$) 를 포함하는 기관의 화학적 기계적 연마에 사용되고, 바람직하게 원소 게르마늄 층 및/또는 과성장을 포함하는 기관의 화학적 기계적 연마에 사용된다. 상기 원소 게르마늄 층 및/또는 과성장의 게르마늄 함량은 대응하는 층 및/또는 과성장의 90중량% 초

과인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게 95중량% 초과이고, 가장 바람직하게 98중량% 초과이고, 특히 99중량% 초과이고, 예를 들어 99.9 중량% 초과이다. 원소 게르마늄 층 및/또는 과성장층은 상이한 방식으로 획득될 수 있고, 바람직하게 다른 기판들 사이의 트렌치들에서 매립 또는 성장함으로써, 보다 바람직하게 이산화 규소, 규소, 또는 반도체 산업에서 사용되는 다른 절연성 및 반도체성 재료 사이의 트렌치들에서 매립 또는 성장함으로써, 가장 바람직하게 STI (shallow-trench isolation) 이산화 규소 사이의 트렌치들에서 매립 또는 성장함으로써, 특히 선택적 에피택셜 성장 공정으로 STI 이산화 규소 사이의 트렌치들에서 성장함으로써 획득될 수 있다.

[0029] CMP 조성물 (S) 이 원소 게르마늄 및 이산화 규소를 포함하는 기판을 연마하기 위해 사용된다면, 재료 제거율과 관련하여 게르마늄의 이산화 규소에 대한 선택도는 바람직하게 4.5:1 보다 높고, 보다 바람직하게 10:1 보다 높고, 가장 바람직하게 25:1 보다 높고, 특히 50:1 보다 높고, 특별히 75:1 보다 높고, 예를 들어 100:1 보다 높다.

[0030] CMP 조성물 (S) 은 pH 값이 3.0 내지 5.5 의 범위에 있고, 이하 기재된 바와 같은 성분들 (A), (B), (C) 를 포함한다.

[0031] CMP 조성물 (S) 는 무기 입자들, 유기 입자들, 또는 이들의 혼합물 또는 복합물 (A) 을 포함한다. (A) 는,

[0032] - 1 종류의 무기 입자들,

[0033] - 상이한 종류의 무기 입자들의 혼합물 또는 복합물,

[0034] - 1 종류의 유기 입자들,

[0035] - 상이한 종류의 유기 입자들의 혼합물 또는 복합물, 또는

[0036] - 1 종류 이상의 무기 입자들 및 1 종류 이상의 유기 입자들의 혼합물 또는 복합물

[0037] 일 수 있다.

[0038] 복합물은 기계적으로, 화학적으로 또는 다른 방식으로 서로 본딩되는 방식으로 2 종류 이상의 입자들을 포함하는 복합 입자이다. 복합물의 예는 외부 구체 (셸) 에서의 1 종류의 입자 및 내부 구체 (코어) 에서의 다른 종류의 입자를 포함하는 코어-셸 입자이다.

[0039] 일반적으로, 입자들 (A) 은 CMP 조성물 (S) 에서 가변량으로 함유될 수 있다. 바람직하게, (A) 의 양은 조성물 (S) 의 전체 중량에 대하여 10 wt.% 이하이고 (wt.% 는 "중량 퍼센트" 를 나타냄), 보다 바람직하게 5 wt.% 이하이고, 가장 바람직하게 2.5 wt.% 이하이고, 예를 들어 1.8 wt.% 이하이다. 바람직하게, (A) 의 양은 조성물 (S) 의 전체 중량에 대하여 적어도 0.002 wt.% 이고, 보다 바람직하게 적어도 0.01 wt.% 이고, 가장 바람직하게 적어도 0.08 wt.% 이고, 예를 들어 적어도 0.4 wt.% 이다. 다른 실시형태에 있어서, (A) 의 양은 조성물 (S) 의 전체 중량에 대하여 바람직하게 10 wt.% 이하이고, 보다 바람직하게 8 wt.% 이하이고, 가장 바람직하게 6.5 wt.% 이하이고, 예를 들어 5.5 wt.% 이하이고, 그리고 (A) 의 양은 조성물 (S) 의 전체 중량에 대하여 적어도 0.1 wt.% 이고, 보다 바람직하게 적어도 0.8 wt.% 이고, 가장 바람직하게 적어도 1.5 wt.% 이고, 예를 들어 적어도 3.0 wt.% 이다.

[0040] 일반적으로, 입자들 (A) 은 가변 입자 사이즈 분포들로 함유될 수 있다. 입자들 (A) 의 입자 사이즈 분포들은 모노모달 (monomodal) 또는 멀티모달 (multimodal) 일 수 있다. 멀티모달 입자 사이즈 분포들의 경우, 바이모달 (bimodal) 이 종종 바람직하다. 본 발명의 CMP 공정 동안 용이하게 재생가능한 특성 프로파일 및 용이하게 재생가능한 조건들을 갖기 위해서, (A) 에 대해 모노모달 입자 사이즈 분포가 바람직하다. (A) 는 모노모달 입자 사이즈 분포를 갖는 것이 가장 바람직하다.

[0041] 입자들 (A) 의 평균 입자 사이즈는 넓은 범위 내에서 변할 수 있다. 평균 입자 사이즈는 수성 매질 (C) 에서의 (A) 의 입자 사이즈 분포의 d_{50} 값이고, 동적 광 산란 기법들을 이용하여 결정될 수 있다. 그리하여, d_{50} 값들은 입자들이 근본적으로 구체라는 가정하에서 계산된다. 평균 입자 사이즈 분포의 폭은 2개의 교차점들 사이의 거리 (x-축의 유닛들에서 주어짐) 이고, 여기서 입자 사이즈 분포 곡선은 상대 입자수들의 50% 높이를 가로지르며, 최대 입자수들의 높이는 100% 높이로서 표준화된다.

[0042] 바람직하게, Malvern Instruments, Ltd. 제조의 HPPS (High Performance Particle Sizer) 또는 Horiba LB550 과 같은 기기들을 사용하여 동적 광 산란 기법들에 의해 측정된 바와 같이, 입자들 (A) 의 평균 입자 사이즈는 5 내지 500 nm 의 범위에 있고, 보다 바람직하게 5 내지 250 nm 의 범위에 있고, 가장 바람직하게 20 내지 150

nm 의 범위에 있고, 특히 35 내지 130 nm 의 범위에 있다.

- [0043] 입자들 (A) 은 다양한 형상들로 있을 수 있다. 이에 따라, 입자들 (A) 은 하나의 형상 또는 본질적으로 오직 1 종류의 형상으로 있을 수 있다. 하지만, 입자들 (A) 이 상이한 형상들을 갖는 것이 또한 가능하다. 예를 들면, 2 종류의 상이한 형상의 입자들 (A) 이 존재할 수도 있다. 예를 들어, (A) 는 정육면체의 형상, 챔퍼링된 에지 (chamfered edge) 를 갖는 정육면체, 팔면체, 이십면체, 흑형상 또는 돌출부들 또는 오목부들을 갖거나 또는 갖지 않는 구체의 형상을 가질 수 있다. 바람직하게, 그들은 매우 적은 돌출부들 또는 오목부들만을 갖거나 또는 갖지 않는 구체이다.
- [0044] 입자들 (A) 의 화학적 성질은 특별히 한정되지 않는다. (A) 는 동일한 화학적 성질을 가질 수도 있고 또는 상이한 화학적 성질의 입자들의 혼합물 또는 복합물일 수도 있다. 원칙적으로, 동일한 화학적 성질의 입자들 (A) 이 바람직하다. 일반적으로, (A) 는,
- [0045] - 준금속, 준금속 산화물 또는 탄화물을 포함하는, 금속, 금속 산화물 또는 탄화물과 같은 무기 입자들, 또는
- [0046] - 폴리머 입자들과 같은 유기 입자들,
- [0047] - 무기 및 유기 입자들의 혼합물 또는 복합물
- [0048] 일 수 있다.
- [0049] 입자들 (A) 은 무기 입자들인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 금속들 또는 준금속들의 산화물들 및 탄화물들이 바람직하다. 보다 바람직하게, 입자들 (A) 은 알루미늄, 세리아, 산화 구리, 산화 철, 산화 니켈, 산화 망간, 실리카, 질화 규소, 탄화 규소, 산화 주석, 티타니아, 탄화 티탄, 산화 텅스텐, 산화 이트륨, 지르코니아, 또는 그들의 혼합물들 또는 복합물들이다. 가장 바람직하게, 입자들 (A) 은 알루미늄, 세리아, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 또는 그들의 혼합물들 또는 복합물들이다. 특히, (A) 는 실리카 입자들이다. 예를 들어, (A) 는 콜로이드성 실리카 입자들이다. 일반적으로, 콜로이드성 실리카 입자들은 습식 침전 공정에 의해 제조된다.
- [0050] (A) 가 유기 입자들, 또는 무기 및 유기 입자들의 혼합물 또는 복합물인 다른 실시형태에 있어서, 폴리머 입자들이 유기 입자들로 바람직하다. 폴리머 입자들은 호모- 또는 코폴리머들일 수 있다. 그 코폴리머는 예를 들어 블록-코폴리머들, 또는 통계적 코폴리머들일 수도 있다. 그 호모- 또는 코폴리머들은 다양한 구조들, 예를 들면 선형, 분지형, 또는 빗형 (comb-like), 덴드리머형, 엉킴형 또는 가교형을 가질 수 있다. 폴리머 입자들은 음이온성, 양이온성, 제어된 라디칼, 자유 라디칼 메커니즘에 따라 그리고 현탁 또는 유화 중합의 공정에 의해 획득될 수도 있다. 바람직하게, 폴리머 입자들은, 폴리스티렌류, 폴리에스테르류, 알키드수지들, 폴리우레탄류, 폴리락톤류, 폴리카보네이트류, 폴리아크릴레이트류, 폴리메타크릴레이트류, 폴리에테르류, 폴리(N-알킬아크릴아미드)류, 폴리(메틸 비닐 에테르)류, 또는 단량체 단위들로서 비닐 방향족 화합물들, 아크릴레이트류, 메타크릴레이트류, 말레산 무수물 아크릴아미드류, 메타크릴아미드류, 아크릴산, 또는 메타크릴산 중 적어도 하나를 포함하는 공중합체, 또는 그들의 혼합물들 또는 복합물들 중 적어도 하나이다. 그 중에서도, 가교 구조를 갖는 폴리머 입자들이 바람직하다.
- [0051] CMP 조성물 (S) 은 적어도 1 종류의 산화제 (B) 를 포함하고, 바람직하게 1 내지 2 종류의 산화제 (B), 보다 바람직하게 1 종류의 산화제 (B) 를 포함한다. 일반적으로, 산화제는 연마될 기관 또는 그것의 층들 중 하나를 산화할 수 있는 화합물이다. 바람직하게, (B) 는 과-유형 (per-type) 의 산화제이다. 보다 바람직하게, (B) 는 과산화물, 과황산염, 과염소산염, 과브롬산염, 과옥소산염, 과망간산염, 또는 그들의 유도체이다. 가장 바람직하게, (B) 는 과산화물 또는 과황산염이다. 특히, (B) 는 과산화물이다. 예를 들어, (B) 는 과산화 수소이다.
- [0052] 산화제 (B) 는 CMP 조성물 (S) 에서 가변량으로 함유될 수 있다. 바람직하게, (B) 의 양은 조성물 (S) 의 전체 중량에 대하여 20 wt.% 이하이고, 보다 바람직하게 10 wt.% 이하이고, 가장 바람직하게 5 wt.% 이하이고, 특히 3.5 wt.% 이하이고, 예를 들어 2.7 wt.% 이하이다. 바람직하게, (B) 의 양은 조성물 (S) 의 전체 중량에 대하여 적어도 0.01 wt.% 이고, 보다 바람직하게 적어도 0.08 wt.% 이고, 가장 바람직하게 적어도 0.4 wt.% 이고, 특히 적어도 0.75 wt.% 이고, 예를 들어 적어도 1 wt.% 이다. 과산화 수소가 산화제 (B) 로서 사용되는 경우, (B) 의 양은 예를 들어 조성물 (S) 의 전체 중량에 대하여 2.5 wt.% 이다.
- [0053] 본 발명에 따르면, CMP 조성물 (S) 는 수성 매질 (C) 을 함유한다. (C) 는 1 종류 또는 상이한 종류의 수성 매질들의 혼합물로 있을 수 있다.

- [0054] 일반적으로, 수성 매질 (C) 은 물을 함유하는 임의의 매질일 수 있다. 바람직하게, 수성 매질 (C) 은 물 및 물과의 혼화가 가능한 유기 용매 (예컨대, 알코올, 바람직하게 C₁ 내지 C₃ 알코올, 또는 알킬렌 글리콜 유도체) 의 혼합물이다. 보다 바람직하게, 수성 매질 (C) 은 물이다. 가장 바람직하게, 수성 매질 (C) 은 탈이온수이다.
- [0055] (C) 이외의 성분들의 양이 CMP 조성물 중의 총 y 중량% 인 경우, (C) 의 양은 CMP 조성물 중의 (100-y) 중량% 이다.
- [0056] 안정성 및 연마 성능과 같은, CMP 조성물 (S) 의 특성들은 대응하는 조성물의 pH 에 의존한다. 본 발명의 공정에 사용되는 조성물 (S) 의 pH 값은 3.0 내지 5.5 의 범위에 있다. 상기 pH 값은 바람직하게 3.1 내지 5.1 의 범위에 있고, 보다 바람직하게 3.3 내지 4.8 의 범위에 있고, 가장 바람직하게 3.5 내지 4.5 의 범위에 있고, 특히 3.7 내지 4.3 의 범위에 있고, 예를 들어 3.9 내지 4.1 의 범위에 있다. 상기 pH 값은 바람직하게 적어도 3.1 이고, 보다 바람직하게 적어도 3.3 이고, 가장 바람직하게 적어도 3.5 이고, 특히 적어도 3.7 이고, 예를 들어 적어도 3.9 이다. 상기 pH 값은 바람직하게 5.1 이하이고, 보다 바람직하게 4.8 이하이고, 가장 바람직하게 4.5 이하이고, 특히 4.3 이하이고, 예를 들어 4.1 이하이다. pH 값은 pH 복합 전극 (schott, blue line 22 pH) 에 의해 측정될 수 있다.
- [0057] CMP 조성물 (S) 은 또한 선택적으로 적어도 하나의 pH 조절제 (D) 를 함유할 수도 있다. 일반적으로, pH 조절제 (D) 는 CMP 조성물 (S) 에 pH 값 조절만을 위해서 첨가되는 첨가제이다. 바람직하게, CMP 조성물 (S) 은 적어도 하나의 pH 조절제 (D) 를 함유한다. 바람직한 pH 조절제들은 무기산들, 카르복실산들, 아민 염기들, 알칼리 수산화물들, 수산화 암모늄들 (수산화 테트라알킬암모늄들을 포함함) 이다. 예를 들어, pH 조절제 (D) 는 질산, 황산, 암모니아, 수산화 나트륨, 또는 수산화 칼륨이다.
- [0058] 만약 존재한다면, pH 조절제 (D) 는 가변량으로 함유될 수 있다. 만약 존재한다면, (D) 의 양은 대응하는 조성물의 전체 중량에 대하여 10 wt.% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 wt.% 이하이고, 가장 바람직하게는 0.5 wt.% 이하이고, 특히 0.1 wt.% 이하이고, 예를 들어 0.05 wt.% 이하이다. 만약 존재한다면, (D) 의 양은 대응하는 조성물의 전체 중량에 대하여 적어도 0.0005 wt.% 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 적어도 0.005 wt.% 이고, 가장 바람직하게는 적어도 0.025 wt.% 이고, 특히 적어도 0.1 wt.% 이고, 예를 들어 적어도 0.4 wt.% 이다.
- [0059] CMP 조성물 (S) 은 또한, 필요에 따라, 다양한 추가 첨가제들을 함유할 수도 있다. 추가 첨가제는 입자들 (A), 산화제 (B), 또는 수성 매질 (C) 이외의 첨가제이고, CMP 조성물에 pH 값 조절만을 위해서 첨가되는 첨가제가 아니다. 추가 첨가제들은 살생물제들, 부식 억제제들, 안정화제들, 계면활성제들, 마찰 감소제들 등을 포함하지만 이들에 한정되지 않는다. 상기 추가 첨가제들은, 예를 들면 CMP 조성물들에서 흔히 채용되어 당업자에게 공지된 것들이다. 이러한 첨가제는, 예를 들어 분산액을 안정화하거나, 또는 상이한 층들 간의 선택도 또는 연마 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0060] 만약 존재한다면, 상기 추가 첨가제는 가변량으로 함유될 수 있다. 바람직하게, 상기 추가 첨가제들의 전체 양은, 대응하는 CMP 조성물의 전체 중량에 대하여 5 wt.% 이하이고, 보다 바람직하게는 1 wt.% 이하이고, 가장 바람직하게는 0.5 wt.% 이하이고, 특히 0.1 wt.% 이하이고, 예를 들어 0.01 wt.% 이하이다.
- [0061] CMP 조성물 (S) 은 또한 선택적으로, 적어도 하나의 살생물제 (E), 예를 들어 하나의 살생물제를 함유할 수 있다. 일반적으로, 살생물제는, 화학적 또는 생물학적 수단에 의해 임의의 유해 생물에 대한 제어 효과를 발휘하거나, 임의의 유해 생물을 예방하거나, 또는 무해하게 하는 화합물이다. 바람직하게, (E) 는 제4급 암모늄 화합물, 이소티아졸리논계 화합물, N-치환 디아제늄 디옥시드, 또는 N'-히드록시-디아제늄 옥시드 염이다. 보다 바람직하게, (E) 는 N-치환 디아제늄 디옥시드, 또는 N'-히드록시-디아제늄 옥시드 염이다.
- [0062] 만약 존재한다면, 살생물제 (E) 는 가변량으로 함유될 수 있다. 만약 존재한다면, (E) 의 양은 대응하는 조성물의 전체 중량에 대하여 0.5 wt.% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 wt.% 이하이고, 가장 바람직하게는 0.05 wt.% 이하이고, 특히 0.02 wt.% 이하이고, 예를 들어 0.008 wt.% 이다. 만약 존재한다면, (E) 의 양은 대응하는 조성물의 전체 중량에 대하여 적어도 0.0001 wt.% 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 적어도 0.0005 wt.% 이고, 가장 바람직하게는 적어도 0.001 wt.% 이고, 특히 적어도 0.003 wt.% 이고, 예를 들어 적어도 0.006 wt.% 이다.
- [0063] CMP 조성물 (S) 은 또한 선택적으로, 적어도 하나의 부식 억제제 (F), 예를 들어 2종의 부식 억제제들을 함유할 수 있다. Ge 및/또는 산화 게르마늄의 표면 상에 보호 분자층을 형성하는 모든 화합물들이 사용될 수 있다.

바람직한 부식 억제제들은 티올류, 필름 형성 폴리머들, 폴리올류, 디아졸류, 트리아졸류, 테트라졸류, 및 그들의 유도체들, 예를 들어 벤조트리아졸 또는 톨릴트리아졸이다.

- [0064] 만약 존재한다면, 부식 억제제 (F) 는 가변량으로 함유될 수 있다. 만약 존재한다면, (F) 의 양은 대응하는 조성물의 전체 중량에 대하여 10 wt.% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 wt.% 이하이고, 가장 바람직하게는 0.5 wt.% 이하이고, 특히 0.1 wt.% 이하이고, 예를 들어 0.05 wt.% 이다. 만약 존재한다면, (F) 의 양은 대응하는 조성물의 전체 중량에 대하여 적어도 0.0005 wt.% 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 적어도 0.005 wt.% 이고, 가장 바람직하게는 적어도 0.025 wt.% 이고, 특히 적어도 0.1 wt.% 이고, 예를 들어 적어도 0.4 wt.% 이다.
- [0065] 일 바람직한 실시형태에 따르면, pH 값이 3.0 내지 5.5 이고,
- [0066] (A) 실리카 입자들,
- [0067] (B) 과산화 수소, 및
- [0068] (C) 물
- [0069] 을 포함하는 CMP 조성물의 존재시에, 원소 게르마늄 및/또는 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 재료 (단, $0.1 \leq x < 1$) 의 화학적 기계적 연마를 포함하는 반도체 디바이스들의 제조 공정이 실시되었고,
- [0070] 여기서 CMP 조성물에 포함되는 추가 첨가제들의 전체 양은 CMP 조성물의 전체 중량에 대하여 1 wt.% 이하이고, 상기 추가 첨가제는 입자들 (A), 산화제 (B), 또는 수성 매질 (C) 이외의 첨가제이며, CMP 조성물에 pH 값 조절만을 위해서 첨가되는 첨가제가 아니다.
- [0071] 다른 바람직한 실시형태에 따르면, pH 값이 3.0 내지 5.5 이고,
- [0072] (A) CMP 조성물의 전체 중량에 대하여 0.01 내지 5 wt.% 의 양의 콜로이드성 실리카 입자들,
- [0073] (B) CMP 조성물의 전체 중량에 대하여 0.4 내지 5 wt.% 의 양의 과산화 수소, 및
- [0074] (C) 물
- [0075] 을 포함하는 CMP 조성물의 존재시에, 원소 게르마늄 및/또는 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 재료 (단, $0.1 \leq x < 1$) 의 화학적 기계적 연마를 포함하는 반도체 디바이스들의 제조 공정이 실시되었고,
- [0076] 여기서 CMP 조성물에 포함되는 추가 첨가제들의 전체 양은 CMP 조성물의 전체 중량에 대하여 1 wt.% 이하이고, 상기 추가 첨가제는 입자들 (A), 산화제 (B), 또는 수성 매질 (C) 이외의 첨가제이며, CMP 조성물에 pH 값 조절만을 위해서 첨가되는 첨가제가 아니다.
- [0077] 다른 바람직한 실시형태에 따르면, pH 값이 3.0 내지 5.5 이고,
- [0078] (A) CMP 조성물의 전체 중량에 대하여 0.01 내지 5 wt.% 의 양의 콜로이드성 실리카 입자들,
- [0079] (B) CMP 조성물의 전체 중량에 대하여 0.4 내지 5 wt.% 의 양의 과산화 수소, 및
- [0080] (C) 물
- [0081] 을 포함하는 CMP 조성물의 존재시에, 이산화 규소, 규소, 또는 반도체 산업에서 사용되는 다른 절연성 및 반도체성 재료 사이의 트렌치들에서 매립 또는 성장된, 원소 게르마늄의 화학적 기계적 연마를 포함하는 반도체 디바이스들의 제조 공정이 실시되었고,
- [0082] 여기서 CMP 조성물에 포함되는 추가 첨가제들의 전체 양은 CMP 조성물의 전체 중량에 대하여 1 wt.% 이하이고, 상기 추가 첨가제는 입자들 (A), 산화제 (B), 또는 수성 매질 (C) 이외의 첨가제이며, CMP 조성물에 pH 값 조절만을 위해서 첨가되는 첨가제가 아니다.
- [0083] 다른 바람직한 실시형태에 따르면, pH 값이 3.5 내지 4.5 이고,
- [0084] (A) CMP 조성물의 전체 중량에 대하여 0.01 내지 5 wt.% 의 양의 콜로이드성 실리카 입자들,
- [0085] (B) CMP 조성물의 전체 중량에 대하여 0.4 내지 5 wt.% 의 양의 과산화 수소, 및
- [0086] (C) 물

- [0087] 을 포함하는 CMP 조성물의 존재시에, 이산화 규소, 규소, 또는 반도체 산업에서 사용되는 다른 절연성 및 반도체 전성 재료 사이의 트렌치들에서 매립 또는 성장된, 원소 게르마늄의 화학적 기계적 연마를 포함하는 반도체 디바이스들의 제조 공정이 실시되었고,
- [0088] 여기서 원소 게르마늄은, 층 및/또는 과성장의 형상을 가지며, 대응하는 층 및/또는 과성장의 전체 중량에 대하여 98 % 초과인 게르마늄 함량을 가지며, CMP 조성물에 포함되는 추가 첨가제들의 전체 양은 CMP 조성물의 전체 중량에 대하여 1 wt.% 이하이고, 상기 추가 첨가제는 입자들 (A), 산화제 (B), 또는 수성 매질 (C) 이외의 첨가제이며, CMP 조성물에 pH 값 조절만을 위해서 첨가되는 첨가제가 아니다.
- [0089] 다른 바람직한 실시형태에 따르면, pH 값이 3.7 내지 4.3 이고,
- [0090] (A) 실리카 입자들,
- [0091] (B) 과산화 수소, 및
- [0092] (C) 물
- [0093] 을 포함하는 CMP 조성물의 존재시에, 원소 게르마늄 및/또는 $Si_{1-x}Ge_x$ 재료 (단, $0.1 \leq x < 1$) 의 화학적 기계적 연마를 포함하는 반도체 디바이스들의 제조 공정이 실시되었다.
- [0094] CMP 조성물들을 조제하는 공정들은 일반적으로 공지되어 있다. 이들 공정들은 CMP 조성물 (S) 의 조제에 적용될 수도 있다. 이것은, 수성 매질 (C), 바람직하게는 물에 상기 기재된 성분들 (A) 및 (B) 을 분산 또는 용해시키고, 그리고 선택적으로, 산, 염기, 완충액 또는 pH 조절제의 첨가를 통해 CMP 조성물의 pH 값을 조절함으로써 실시될 수 있다. 이러한 목적을 위해서, 일반적 및 표준 혼합 공정들 및 혼합 장치들, 이를테면 교반 용기들, 고 전단 임펠러들 (high shear impellers), 초음파 혼합기들, 균질화기 노즐 또는 역류 혼합기들이 사용될 수 있다.
- [0095] CMP 조성물 (S) 은, 수성 매질 (C) 에, 입자들 (A) 을 분산시키고, 산화제 (B) 를 분산 및/또는 용해시킴으로써 조제되는 것이 바람직하다.
- [0096] 연마 공정은, 일반적으로 공지되어 있으며, 집적 회로들을 갖는 웨이퍼들의 제조시에 CMP 에 대해 일반적으로 사용되는 조건들 하에서 장비 및 공정들로 실시될 수 있다. 연마 공정이 실시될 수 있는 장비에 제한은 없다.
- [0097] 당업자에게 공지되어 있듯이, CMP 공정에 대한 일반적인 장비는 연마 패드로 커버되는 회전 플래튼으로 이루어진다. 또한 레도 연마기들이 사용되었다. 웨이퍼는 캐리어 또는 척 상에 탑재된다. 처리될 웨이퍼의 면은 연마 패드에 대면하고 있다 (단일면 연마 공정). 유지 링이 웨이퍼를 수평 위치에 고정시킨다.
- [0098] 캐리어 아래에, 더 큰 직경 플래튼이 또한 일반적으로 수평으로 위치되고, 연마될 웨이퍼의 표면에 평행한 표면을 나타낸다. 플래튼 상의 연마 패드는 평탄화 공정 동안 웨이퍼 표면에 접촉한다.
- [0099] 재료 로스 (loss) 를 생성하기 위해, 웨이퍼는 연마 패드 상에 가압된다. 캐리어 및 플래튼 양자는 통상적으로, 캐리어 및 플래튼으로부터 수직으로 연장하는 그들 각각의 샤프트들 주위를 회전하도록 된다. 회전 캐리어 샤프트는 회전 플래튼에 대한 위치에 고정되어 유지될 수도 있고 또는 플래튼에 대해 수평으로 요동할 수도 있다. 반드시 그렇지는 않지만, 캐리어의 회전 방향은 일반적으로 플래튼의 회전 방향과 동일하다. 반드시 그렇지는 않지만, 캐리어 및 플래튼에 대한 회전 속도들은 일반적으로 상이한 값으로 설정된다. 본 발명의 CMP 공정 동안, CMP 조성물 (S) 은 일반적으로 연속 스트림으로서 또는 적하 방식으로 연마 패드 상에 제공된다. 일반적으로, 플래튼의 온도는 10 내지 70 °C 의 온도로 설정된다.
- [0100] 웨이퍼 상의 부하는 예를 들어 종종 백킹 필름 (backing film) 이라고 불리는 소프트 패드로 커버되는 스틸로 이루어진 평판에 의해 가해질 수 있다. 보다 개선된 장비가 사용되고 있는 경우, 공기 또는 질소 압력으로 부하가 가해지는 플렉시블 멤브레인이 웨이퍼를 패드 상으로 가압한다. 이러한 멤브레인 캐리어는 하드 연마 패드가 사용될 때의 낮은 하향력 공정들에 대해 바람직한데, 이는 웨이퍼 상의 하향 압력 분포가 하드 플래튼 설계를 갖는 캐리어의 경우에 비해서 더욱 균일하기 때문이다. 웨이퍼 상의 압력 분포를 제어하기 위한 옵션을 갖는 캐리어들이 또한 본 발명에 따라 사용될 수도 있다. 그들은 서로 독립적으로 어느 정도 부하가 가해질 수 있는 다수의 상이한 챔버들로 통상 설계된다.
- [0101] 더욱 상세사항에 대해서는, WO 2004/063301 A1, 특히 도 2 와 함께 16 페이지의 단락 [0036] 내지 18 페이지의

단락 [0040] 이 참조된다.

- [0102] 본 발명의 CMP 공정에 의해, 우수한 기능성을 갖는, 유전체층을 포함하는 집적 회로들을 갖는 웨이퍼들이 획득될 수 있다.
- [0103] CMP 조성물 (S) 은 바로 사용할 수 있는 슬러리로서 CMP 공정에 사용될 수 있고, 그들은 긴 유통기한을 가지며, 장기간 동안 안정한 입자 사이즈 분포를 나타낸다. 그리하여, 그들은 취급 및 저장이 용이하다. 그들은 우수한 연마 성능을 나타내며, 특히 높은 게르마늄 MRR 과 높은 Ge:SiO₂ 선택도의 조합, 및/또는 높은 게르마늄 MRR 과 낮은 게르마늄 SER 의 조합과 관련하여 우수한 연마 성능을 나타낸다. 그 성분의 양들이 최소한으로 유지되기 때문에, 본 발명에 따른 CMP 조성물 (S) 및 CMP 공정은 비용 효율적인 방식으로 사용되거나 또는 적용될 수 있다.
- [0104] 실시예들 및 비교예들
- [0105] pH 값은 pH 전극 (Schott, blue line, pH 0-14 /-5...100 °C/3 mol/L sodium chloride) 으로 측정된다.
- [0106] Ge-cSER (게르마늄 층의 콜드 정적 식각율) 은, 25°C 에서 5 분간 대응하는 조성물에 1×1 인치 게르마늄 쿠폰을 침지하고 그리고 그 침지 전후의 질량 로스를 측정함으로써 결정된다.
- [0107] Ge-hSER (게르마늄 층의 핫 정적 식각율) 은, 60°C 에서 5 분간 대응하는 조성물에 1×1 인치 게르마늄 쿠폰을 침지하고 그리고 그 침지 전후의 질량 로스를 측정함으로써 결정된다.
- [0108] 실시예들에서 사용된 무기 입자들 (A)
- [0109] 입자들 (A) 로서 사용된 실리카 입자들은 NexSil™ (Nyacol) 타입이다. NexSil™ 125K 는 85 nm 의 통상의 입자 사이즈 및 35 m²/g 의 통상의 표면적을 갖는 칼륨-안정화된 콜로이드성 실리카이다. NexSil™ 85K 는 50 nm 의 통상의 입자 사이즈 및 55 m²/g 의 통상의 표면적을 갖는 칼륨-안정화된 콜로이드성 실리카이다. NexSil™ 타입 입자들 이외에, 다른 시판되는 콜로이드성 실리카 입자들, 이를테면 FUSO PL3, Evonik EM5530K, Evonik EM7530K, Aerosil 90, Levasil 50CK 가 또한 사용될 수 있고, NexSil™ 125K 또는 NexSil™ 85K 에 비해서 필적하는 연마 성능을 나타낸다.
- [0110] CMP 실험들에 대한 일반적인 절차
- [0111] 벤치탑 연마기에 대한 평가를 위해, 다음의 파라미터들이 선정되었다:
- [0112] Powerpro 5000 **Bühler**, DF = 40 N, 테이블 속도 150 rpm, 플레이트 속도 150 rpm, 슬러리 유량 200 ml/min, 20 초 컨디셔닝, 1 분 연마 시간, IC1000 패드, 다이아몬드 컨디셔너 (3M).
- [0113] CMP 에 대해 새로운 종류의 CMP 조성물을 사용하기 전에, 패드는 몇 차례의 스왑에 의해 컨디셔닝된다. 제거율의 결정을 위해서, 적어도 3개의 웨이퍼들을 연마하고, 이 실험들로부터 획득된 데이터를 평균한다.
- [0114] CMP 조성물을 로컬 슬러리 스테이션에서 교반한다.
- [0115] CMP 조성물에 의해 연마된 2 인치 디스크들에 대한 게르마늄 재료 제거율 (Ge-MRR) 은, Sartorius LA310 S 스케일을 사용하여, CMP 전후의 코팅된 웨이퍼들 또는 블랭킷 디스크들의 중량의 차이에 의해 결정된다. 연마된 재료의 밀도 (게르마늄에 대해 5.323 g/cm³) 및 표면적이 공지되어 있기 때문에 중량의 차이는 필름 두께의 차이로 변환될 수 있다. 필름 두께의 차이를 연마 시간에 의해 나눔으로써, 재료 제거율의 값들을 구한다.
- [0116] CMP 조성물에 의해 연마된 2 인치 디스크들에 대한 이산화 규소 재료 제거율 (산화물 MRR) 은, Sartorius LA310 S 스케일을 사용하여, CMP 전후의 코팅된 웨이퍼들 또는 블랭킷 디스크들의 중량의 차이에 의해 결정된다. 연마된 재료의 밀도 (게르마늄에 대해 2.648 g/cm³) 및 표면적이 공지되어 있기 때문에 중량의 차이는 필름 두께의 차이로 변환될 수 있다. 필름 두께의 차이를 연마 시간에 의해 나눔으로써, 재료 제거율의 값들을 구한다.
- [0117] 연마 대상: 비구조화된 게르마늄 웨이퍼
- [0118] 슬러리 침전에 대한 표준 절차:
- [0119] 성분들 (A) 및 (B) - 각각 표 1 에 나타난 바와 같은 양 - 을 탈이온수에 분산 또는 용해시켰다. pH 는 암

모니아 수용액 (0.1% - 10%), 10% KOH 용액 또는 HNO₃ (0.1 % - 10 %) 를 슬러리에 첨가함으로써 조절된다. pH 값은 pH 조합 전극 (Schott, blue line 22 pH) 으로 측정된다.

[0120] 실시예들 1-8 (본 발명의 공정에 사용되는 조성물들) 및 비교예들 V1-V7 (비교 조성물)

[0121] 표 1 에 열거된 바와 같은 성분들을 함유하는 수성 분산액을 조제하여, 실시예들 1 내지 8 및 비교예들 V1 내지 V7 의 CMP 조성물들을 공급한다.

[0122] 실시예들 1 내지 8 의 및 비교예들 V1 내지 V7 의 CMP 조성물들의 배합 및 연마 성능 데이터가 표 1 에 주어진다:

[0123] 표 1 : 실시예들 1 내지 8 의 및 비교예들 V1 내지 V7 의 CMP 조성물들, 이들 조성물들을 사용하여 2" 비구조화된 게르마늄 웨이퍼들의 화학적 기계적 연마의 공정에 있어서의 그들의 Ge-MRR 및 산화물-MRR 데이터 그리고 그들의 pH 값들, Ge-cSER, Ge-hSER 데이터 (여기서 CMP 조성물들의 수성 매질 (C) 은 탈이온수이다). 성분들 (A) 및 (B) 의 농도는 대응하는 CMP 조성물 중의 중량에 의한 중량 퍼센트 (wt.%) 로 특정된다. (C) 이외의 성분들의 양이 CMP 조성물 중의 총 y 중량% 이면, (C) 의 양은 CMP 조성물 중의 (100-y) 중량% 이다.

표 1

	비교예 V1	실시예 1	실시예 2	비교예 V2
입자들 (A)	NexSil™ 125K 5 wt. %	NexSil™ 125K 1.5 wt. %	NexSil™ 85K 5 wt. %	NexSil™ 85K 5 wt. %
산화제 (B)	H ₂ O ₂ 2.5 wt. %	H ₂ O ₂ 2.5 wt. %	H ₂ O ₂ 2.5 wt. %	H ₂ O ₂ 2.5 wt. %
pH	2	4	4	6
Ge-MRR [Å/min]	2600	859	1636	1385
Ge-cSER [Å/min]	293	135	149	189
Ge-hSER [Å/min]	1069	515	424	840
Ge-hSER 에 대한 Ge-MRR 의 비율	2.4	1.7	3.9	1.6
산화물-MRR [Å/min]	-	177	-	-
산화물-MRR 에 대한 Ge-MRR 의 비율	-	4.9	-	-

[0124]

[0125] (표 1: 계속)

	비교예 V3	비교예 V4	비교예 V5
입자들 (A)	NexSil™ 85K 5 wt. %	NexSil™ 85K 5 wt. %	NexSil™ 85K 5 wt. %
산화제 (B)	H ₂ O ₂ 2.5 wt. %	H ₂ O ₂ 2.5 wt. %	H ₂ O ₂ 2.5 wt. %
pH	8	10	12
Ge-MRR [Å/min]	1975	6510	20808
Ge-cSER [Å/min]	535	1442	2036
Ge-hSER [Å/min]	1920	6271	9928
Ge-hSER 에 대한 Ge-MRR 의 비율	1.0	1.0	2.1
산화물-MRR [Å/min]	-	-	-
산화물-MRR 에 대한 Ge-MRR 의 비율	-	-	-

[0126]

[0127] (표 1: 계속)

	비교예 V6	실시예 3	실시예 4
입자들 (A)	NexSil™ 125K 5 wt. %	NexSil™ 125K 5 wt. %	NexSil™ 85K 5 wt. %
산화제 (B)	H ₂ O ₂ 0 wt. %	H ₂ O ₂ 2.5 wt. %	H ₂ O ₂ 5 wt. %
pH	3	3	3
Ge-MRR [$\text{\AA}/\text{min}$]	170	2388	2792
Ge-cSER [$\text{\AA}/\text{min}$]	20	159	370
Ge-hSER [$\text{\AA}/\text{min}$]	27	711	1379
Ge-hSER 에 대한 Ge-MRR 의 비율	6.3	3.4	2.0

[0128]

[0129] (표 1: 계속)

	비교예 V7	실시예 5	실시예 6	실시예 7
입자들 (A)	NexSil™ 125K 0 wt. %	NexSil™ 125K 0.5 wt. %	NexSil™ 85K 1 wt. %	NexSil™ 85K 1.5 wt. %
산화제 (B)	H ₂ O ₂ 2.5 wt. %	H ₂ O ₂ 2.5 wt. %	H ₂ O ₂ 2.5 wt. %	H ₂ O ₂ 2.5 wt. %
pH	3	3	3	3
Ge-MRR [$\text{\AA}/\text{min}$]	0	1633	1935	2113
Ge-cSER [$\text{\AA}/\text{min}$]	-	-	-	-
Ge-hSER [$\text{\AA}/\text{min}$]	1109	1000	895	751
Ge-hSER 에 대한 Ge-MRR 의 비율	-	1.6	2.2	2.8
산화물-MRR [$\text{\AA}/\text{min}$]	0	98	223	334
산화물-MRR 에 대한 Ge-MRR 의 비율	-	16.7	8.7	6.3

[0130]

[0131] (표 1: 계속)

	실시예 8
입자들 (A)	NexSil™ 125K 5 wt. %
산화제 (B)	H ₂ O ₂ 2.5 wt. %
pH	3
Ge-MRR [$\text{\AA}/\text{min}$]	2396
Ge-cSER [$\text{\AA}/\text{min}$]	-
Ge-hSER [$\text{\AA}/\text{min}$]	711
Ge-hSER 에 대한 Ge-MRR 의 비율	3.4
산화물-MRR [$\text{\AA}/\text{min}$]	617
산화물-MRR 에 대한 Ge-MRR 의 비율	3.9

[0132]

[0133] 비교예 V6, 실시예들 3 및 4 는, pH 3 에서의 연마 성능에 대한 상이한 양의 H₂O₂ 의 첨가의 영향을 나타내는 것으로 열거되어 있다.

[0134] 비교예 V7, 실시예들 5 내지 8 은, pH 3 에서의 연마 성능에 대한 상이한 양의 콜로이드성 실리카 입자들의 첨가의 영향을 나타내는 것으로 열거되어 있다.

[0135] CMP 조성물들의 이 실시예들, 특히 실시예들 1 및 2 의 본 발명의 CMP 공정들은 개선된 연마 성능을 나타낸다.