



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년04월10일

(11) 등록번호 10-2794696

(24) 등록일자 2025년04월08일

| | |
|--|--|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09G 1/02 (2006.01) C09K 3/14 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01) H01L 21/3105 (2006.01) | (73) 특허권자 버숨머트리얼즈 유에스, 엘엘씨 미국 아리조나 템피 사우스 리버 파크웨이 8555 (우: 85284) |
| (52) CPC특허분류 C09G 1/02 (2013.01) C09K 3/1436 (2013.01) | (72) 발명자 시 시아오보 미국 85284 애리조나주 템피 사우스 리버 파크웨이 8555 |
| (21) 출원번호 10-2019-0079028 | 머렐라 크리스나 피 미국 85284 애리조나주 템피 사우스 리버 파크웨이 8555 |
| (22) 출원일자 2019년07월01일 심사청구일자 2022년04월07일 | (74) 대리인 김진희, 김태홍 |
| (65) 공개번호 10-2020-0002709 | |
| (43) 공개일자 2020년01월08일 | |
| (30) 우선권주장 62/692,633 2018년06월29일 미국(US) (뒷면에 계속) | |
| (56) 선행기술조사문헌 KR1020120025585 A* (뒷면에 계속) | |
| 전체 청구항 수 : 총 31 항 | 심사관 : 유밀 |

(54) 발명의 명칭 낮은 산화물 트렌치 디싱 화학 기계적 연마

(57) 요약

산화물 트렌치 디싱(dishing)을 감소시키고 과잉 연마 윈도우 안정성을 향상시키는 화학 기계적 평탄화(CMP: Chemical mechanical planarization) 연마 조성물, 방법 및 시스템이 제공된다. 높고 조정 가능한 실리콘 산화물 제거 속도, 낮은 실리콘 질화물 제거 속도, 및 조정 가능한 SiO₂:SiN 선택비 또한 제공된다. 조성물은 세리아 코팅된 실리카 입자와 같은 연마제와; 산화물 트렌치 디싱 감소 첨가제로서 말티톨, 락티톨, 말토티리톨, 리비톨, D-소르비톨, 만니톨, 둘시톨, 이디톨, D-(-)-프룩토오스, 소르비탄, 수크로오스, 리보오스, 이노시톨, 글루코오스, D-아라비노오스, L-아라비노오스, D-만노오스, L-만노오스, 메소-에리트리톨, 베타-락토오스, 아라비노오스, 또는 이들의 조합과 같은 화학 첨가제와의 고유한 조합을 사용한다.

- (52) CPC특허분류
C09K 3/1454 (2013.01)
H01L 21/304 (2013.01)
H01L 21/31051 (2013.01)
- (72) 발명자
로즈 조셉 디
 미국 85284 애리조나주 템피 사우스 리버 파크웨이
 8555
조우 홍준
 미국 85284 애리조나주 템피 사우스 리버 파크웨이
 8555
오닐 마크 레오나드
 미국 85284 애리조나주 템피 사우스 리버 파크웨이
 8555
- (56) 선행기술조사문헌
 KR1020130133174 A*
 WO2003101665 A1
 KR1020130133175 A
 WO2018062401 A1
 KR1020140107447 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (30) 우선권주장
 62/692,639 2018년06월29일 미국(US)
 16/450,753 2019년06월24일 미국(US)
-

명세서

청구범위

청구항 1

화학 기계적 연마(CMP: Chemical Mechanical Polishing) 조성물로서,

세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자, 세리아 코팅된 고순도 콜로이드 실리카 입자, 세리아 코팅된 알루미늄 입자, 세리아 코팅된 티타니아 입자, 세리아 코팅된 지르코니아 입자, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 세리아 코팅된 무기 산화물 입자,

세리아 코팅된 폴리스티렌 입자, 세리아 코팅된 폴리우레탄 입자, 세리아 코팅된 폴리아크릴레이트 입자, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 세리아 코팅된 유기 중합체 입자, 및

이들의 조합

으로 이루어진 군으로부터 선택된 연마 입자;

화학 첨가제;

탈이온(DI: deionized)수, 증류수, 및 알코올성 유기 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 용매; 및

경우에 따라

살생물제; 및

pH 조절제

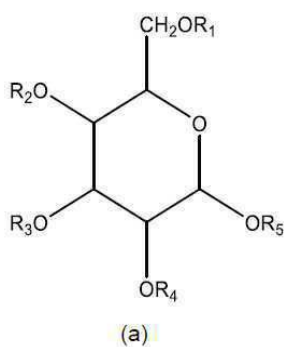
를 포함하며;

상기 조성물은 2 내지 12의 pH를 가지며;

상기 연마 입자는 20 내지 60℃범위의 온도에서 보관 시간(shelf time) ≥ 30 일에 걸쳐 평균 입자 크기 MPS(mean particle size)(nm) 및 D99(nm)의 변화 $\leq 5.0\%$ 를 가지며, 여기서 D99(nm)는 입자의 99 중량%가 해당되는 입자 크기이며;

상기 화학 첨가제는 하기 (A)로부터 선택되는 것인 화학 기계적 연마(CMP) 조성물:

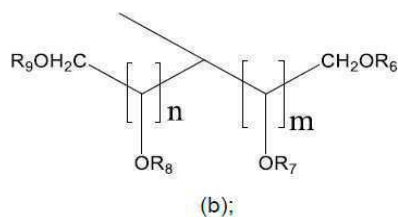
(A) 분자 구조 (a):



[상기에서,

R1, R2, R3, R4 및 R5(R1 내지 R5의 기에서 R)은 하기 (1) 및 (2)로 이루어진 군으로부터 선택되며;

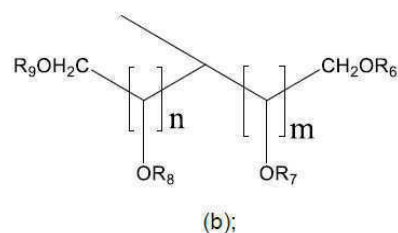
(1) (i) R1 내지 R5의 기에서 적어도 하나의 R은 하기 (b)에 나타낸 구조를 갖는 폴리올 분자 단위이며;



상기에서, m 또는 n은 독립적으로 1 내지 5로부터 선택되며; R6, R7, R8 및 R9 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

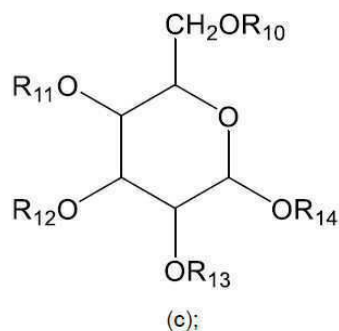
(ii) R1 내지 R5의 기에서 나머지 R 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

(2) (i) R1 내지 R5의 기에서 적어도 하나의 R은 하기 (b)에 나타낸 구조를 갖는 폴리올 분자 단위이며;



상기에서, m 또는 n은 독립적으로 1 내지 5로부터 선택되며; R6, R7, R8 및 R9 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

(ii) R1 내지 R5의 기에서 적어도 하나의 R은 하기 (c)에 나타낸 6원 고리 폴리올이며;



상기에서, OR11, OR12, OR13, 및 OR14의 기에서 OR 중 하나는 구조 (a)에서 O에 의해 치환되며; R10, 및 R11, R12, R13 및 R14의 기에서 다른 R 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

(iii) R1 내지 R5의 기에서 나머지 R 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.]

청구항 2

제1항에 있어서,

연마 입자는 0.05 중량% 내지 10 중량%의 범위이며, 5nm 내지 500nm 범위의 평균 입자 크기를 가지며;

화학 첨가제는 0.01 중량% 내지 20.0 중량%의 범위이며, 그 분자 구조에 적어도 4개의 히드록실 작용기를 가지며;

조성물은 3 내지 10의 pH를 갖는 것인 화학 기계적 연마(CMP) 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

연마 입자는 5nm 내지 500nm 범위의 평균 입자 크기를 가지며, 0.05 중량% 내지 10 중량%의 농도를 가지며;

분자 구조 (a)는 그 분자 구조에 적어도 6개의 히드록실 작용기 및 (1)로부터 선택된 R1, R2, R3, R4 및 R5(기 R1 내지 R5에서 R)를 가지며, 0.05 중량% 내지 5 중량% 범위이며;

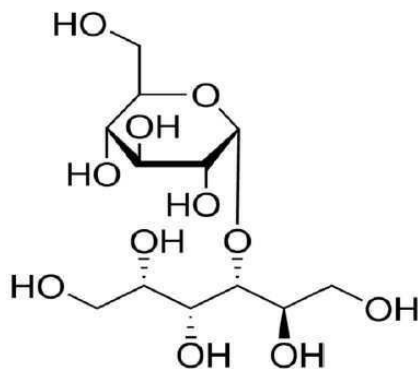
조성물은 3 내지 10의 pH를 가지며;

세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자는 20 내지 60℃ 범위의 온도에서 보관 시간 \geq 30일에 걸쳐 평균 입자 크기 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 \leq 3.0%를 가지며, 여기서 D99(nm)는 입자의 99 중량%가 해당되는 입자 크기인 화학 기계적 연마(CMP) 조성물.

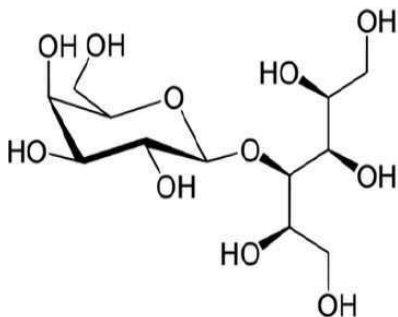
청구항 5

제4항에 있어서,

폴리올 분자 단위 (b)는, 하기에 나타낸 바와 같이, $n = 2$ 및 $m = 1$ 을 가지며; R1 내지 R9의 기에서 나머지 R은 모두 수소 원자이며;



말티톨; 또는



락티톨;

용매는 탈이온(DI)수이며;

세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자는 평균 입자 크기 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 \leq 2.0%를 갖는 것인 화학

기계적 연마(CMP) 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

연마 입자는 5nm 내지 500nm 범위의 평균 입자 크기를 가지며, 0.05 중량% 내지 10 중량%의 농도를 가지며;

분자 구조 (a)는 그 분자 구조에 적어도 6개의 히드록실 작용기 및 (2)로부터 선택된 R1, R2, R3, R4 및 R5(기 R1 내지 R5에서 R)를 가지며, 0.05 중량% 내지 5 중량% 범위이며;

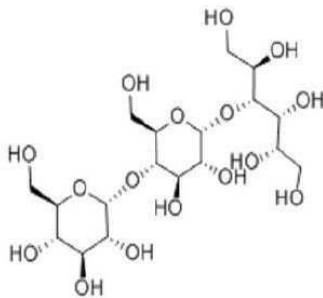
조성물은 3 내지 10의 pH를 가지며;

세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자는 20 내지 60℃ 범위의 온도에서 보관 시간 \geq 30일에 걸쳐 평균 입자 크기 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 \leq 3.0%를 가지며, 여기서 D99(nm)는 입자의 99 중량%가 해당되는 입자 크기인 화학 기계적 연마(CMP) 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

폴리올 분자 단위 (b)는, 하기에 나타낸 바와 같이, $n = 2$ 및 $m = 1$ 을 가지며; R1 내지 R14의 기에서 나머지 R은 모두 수소 원자이며;



말토티리톨;

용매는 탈이온(DI)수이며;

세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자는 평균 입자 크기 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 \leq 2.0%를 갖는 것인 화학 기계적 연마(CMP) 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

연마 입자는 0.05 중량% 내지 10 중량%의 범위이며, 5nm 내지 500nm 범위의 평균 입자 크기를 가지며;

화학 첨가제는 0.01 중량% 내지 20.0% 중량% 범위이며, 말티톨, 락티톨, 말토티리톨, 및 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택되며;

조성물은 3 내지 10의 pH를 갖는 것인 화학 기계적 연마(CMP) 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

연마 입자는 5nm 내지 500nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자이며, 0.05 중량% 내지 10 중량%의 농도를 가지며;

화학 첨가제는 0.05 중량% 내지 5 중량%의 범위이며, 말티톨, 락티톨, 말토티리톨, 및 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택되며;

조성물은 3 내지 10의 pH를 가지며;

세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자는 20 내지 60℃ 범위의 온도에서 보관 시간 ≥ 30 일에 걸쳐 평균 입자 크기 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 $\leq 3.0\%$ 를 가지며, 여기서 D99(nm)는 입자의 99 중량%가 해당되는 입자 크기인 화학 기계적 연마(CMP) 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 조성물은

5nm 내지 500nm 범위의 입자 크기를 가지며, 0.05 중량% 내지 10 중량%의 농도를 갖는 세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자;

말티톨, 락티톨, 말토트리톨, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학 첨가제
를 포함하며;

세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자는 20 내지 60℃ 범위의 온도에서 보관 시간 ≥ 30 일에 걸쳐 평균 입자 크기 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 $\leq 2.0\%$ 를 가지며, 여기서 D99(nm)는 입자의 99 중량%가 해당되는 입자 크기인 화학 기계적 연마(CMP) 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 조성물은

5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-3-온, 2-메틸-이소티아졸린-3-온, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 활성 성분을 갖는 0.0001 중량% 내지 0.05 중량%의 살생물제;

산성 pH 조건을 위해 질산, 염산, 황산, 인산, 상기 무기산과는 상이한 다른 무기산 또는 유기산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 알칼리성 pH 조건을 위해 수소화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄, 수산화테트라알킬 암모늄, 유기 4차 수산화암모늄 화합물, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 0 중량% 내지 1 중량%의 pH 조절제; 및

이들의 조합

으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것인 화학 기계적 연마(CMP) 조성물.

청구항 12

실리콘 산화물 막을 포함하는 적어도 하나의 표면을 갖는 반도체 기판의 화학 기계적 연마(CMP) 방법으로서,

(a) 반도체 기판을 제공하는 단계;

(b) 연마 패드를 제공하는 단계;

(c) 화학 기계적 연마(CMP) 조성물을 제공하는 단계로서, 화학 기계적 연마(CMP) 조성물은

세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자, 세리아 코팅된 고순도 콜로이드 실리카 입자, 세리아 코팅된 알루미늄 입자, 세리아 코팅된 티타니아 입자, 세리아 코팅된 지르코니아 입자, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 세리아 코팅된 무기 산화물 입자,

세리아 코팅된 폴리스티렌 입자, 세리아 코팅된 폴리우레탄 입자, 세리아 코팅된 폴리아크릴레이트 입자, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 세리아 코팅된 유기 중합체 입자, 및

이들의 조합

으로 이루어진 군으로부터 선택된 0.05 중량% 내지 10 중량%의 연마 입자;

0.01 중량% 내지 20.0 중량%의 화학 첨가제;

탈이온(DI)수, 증류수, 및 알코올성 유기 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 용매; 및

경우에 따라

살생물제; 및

pH 조절제

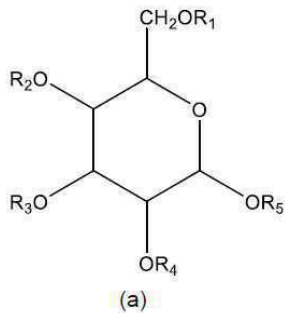
를 포함하며;

상기 조성물은 2 내지 12의 pH를 가지며;

상기 연마 입자는 20 내지 60℃범위의 온도에서 보관 시간(shelf time) ≥ 30 일에 걸쳐 평균 입자 크기 MPS(mean particle size)(nm) 및 D99(nm)의 변화 $\leq 5.0\%$ 를 가지며, 여기서 D99(nm)는 입자의 99 중량%가 해당 되는 입자 크기이며;

상기 화학 첨가제는 하기 (A)로부터 선택되는 것인 단계;

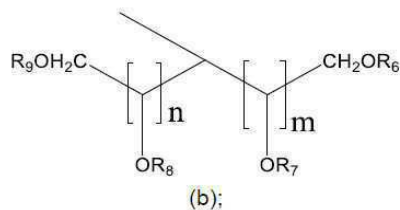
(A) 분자 구조 (a):



[상기에서,

R1, R2, R3, R4 및 R5(R1 내지 R5의 기에서 R)은 하기 (1) 및 (2)로 이루어진 군으로부터 선택되며;

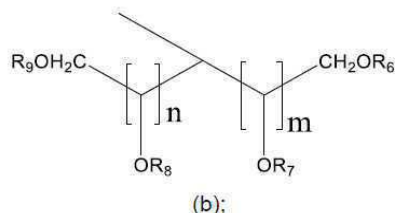
(1) (i) R1 내지 R5의 기에서 적어도 하나의 R은 하기 (b)에 나타낸 구조를 갖는 폴리올 분자 단위이며;



상기에서, m 또는 n은 독립적으로 1 내지 5로부터 선택되며; R6, R7, R8 및 R9 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

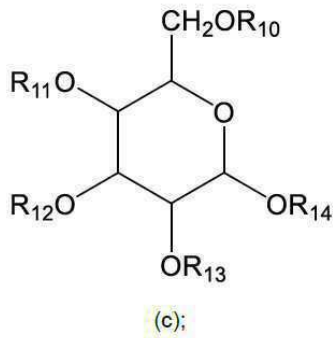
(ii) R1 내지 R5의 기에서 나머지 R 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

(2) (i) R1 내지 R5의 기에서 적어도 하나의 R은 하기 (b)에 나타낸 구조를 갖는 폴리올 분자 단위이며;



상기에서, m 또는 n은 독립적으로 1 내지 5로부터 선택되며; R6, R7, R8 및 R9 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

(ii) R1 내지 R5의 기에서 적어도 하나의 R은 하기 (c)에 나타낸 6원 고리 폴리올이며;



상기에서, OR11, OR12, OR13, 및 OR14의 기에서 OR 중 하나는 구조 (a)에서 O에 의해 치환되며; R10, 및 R11, R12, R13 및 R14의 기에서 다른 R 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

(iii) R1 내지 R5의 기에서 나머지 R 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.]

(d) 반도체 기판의 표면을 연마 패드 및 화학 기계적 연마 조성물과 접촉시키는 단계; 및

(e) 실리콘 이산화물 막을 포함하는 하나 이상의 표면을 연마하는 단계

를 포함하며;

상기 실리콘 이산화물 막은 화학 기상 증착(CVD: chemical vapor deposition), 플라즈마 강화 CVD(PECVD: Plasma Enhanced CVD), 고밀도 증착 CVD(HDP: High Density Deposition CVD), 스펀 온 실리콘 산화물 막, 유동성 CVD 산화물 막, 탄소 도핑된 산화물 막, 질소 도핑된 산화물 막, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

화학 기계적 연마(CMP) 조성물은

5nm 내지 500nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 연마 입자로서, 세리아 코팅된 무기 산화물 입자는 20 내지 60℃ 범위의 온도에서 보관 시간 ≥ 30 일에 걸쳐 평균 입자 크기 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 $\leq 5.0\%$ 를 가지며, 여기서 D99(nm)은 입자의 99 중량%가 해당되는 입자 크기인 연마 입자;

분자 구조에 적어도 4개의 히드록실 작용기를 갖는 화학 첨가제

를 포함하며;

화학 기계적 연마(CMP) 조성물은 3 내지 10의 pH를 갖는 것인 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

화학 기계적 연마(CMP) 조성물은 5nm 내지 500nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 연마 입자로서, 세리아 코팅된 무기 산화물 입자는 20 내지 60℃ 범위의 온도에서 보관 시간 ≥ 30 일에 걸쳐 평균 입자 크기 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 $\leq 3.0\%$ 를 가지며, 여기서 D99(nm)은 입자의 99 중량%가 해당되는 입자 크기인 연마 입자를 포함하고;

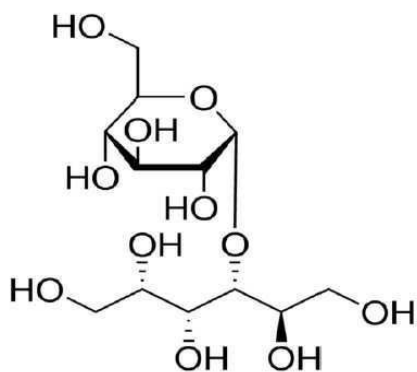
분자 구조 (a)는 그 분자 구조에 적어도 6개의 히드록실 작용기 및 (1)로부터 선택된 R1, R2, R3, R4 및 R5(기 R1 내지 R5에서 R)를 가지며, 0.05 중량% 내지 5 중량% 범위이며;

조성물은 3 내지 10의 pH를 갖는 것인 방법.

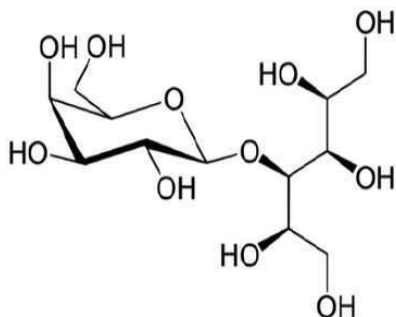
청구항 15

제14항에 있어서,

화학 첨가제에서 폴리올 분자 단위 (b)는, 하기에 나타낸 바와 같이, $n = 2$ 및 $m = 1$ 을 가지며; R1 내지 R9의 기에서 나머지 R은 모두 수소 원자이며;



말티톨; 또는



락티톨;

용매는 탈이온(DI)수이며;

세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자는 평균 입자 크기 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 $\leq 2.0\%$ 를 가지며;

산화물 트렌치 디싱(dishing) 속도($\text{\AA}/\text{min.}$) 대 블랭킷 HDP 막 제거 속도($\text{\AA}/\text{min.}$)의 비율은 ≤ 0.1 인 방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

화학 기계적 연마(CMP) 조성물은 5nm 내지 500nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자 또는 세리아 입자인 연마 입자를 포함하며;

화학 첨가제는 그 분자 구조에 적어도 6개의 히드록실 작용기 및 (2)로부터 선택된 R1, R2, R3, R4 및 R5(기 R1 내지 R5에서 R)를 가지며;

세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자는 20 내지 60°C 범위의 온도에서 보관 시간 ≥ 30 일에 걸쳐 평균 입자 크기 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 $\leq 3.0\%$ 를 가지며, 여기서 D99(nm)는 입자의 99 중량%가 해당되는 입자 크기이며;

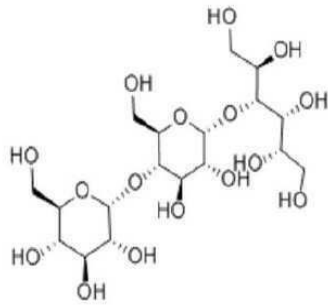
조성물은 3 내지 10의 pH를 갖는 것인 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

화학 첨가제에서 폴리올 분자 단위 (b)는, 하기에 나타낸 바와 같이, $n = 2$ 및 $m = 1$ 을 가지며; R1 내지 R14의

기에서 나머지 R은 모두 수소 원자이며;



말토트리톨;

용매는 탈이온(DI)수이며;

세리아 코팅된 콜로이드 실리카는 평균 입자 크기 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 $\leq 2.0\%$ 를 가지며;

산화물 트렌치 디싱 속도($\text{\AA}/\text{min.}$) 대 블랭킷 HDP 막 제거 속도($\text{\AA}/\text{min.}$)의 비율은 ≤ 0.1 인 방법.

청구항 18

제12항에 있어서,

화학 기계적 연마(CMP) 조성물은 5nm 내지 500nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 연마 입자로서, 20 내지 60℃ 범위의 온도에서 보관 시간 ≥ 30 일에 걸쳐 평균 입자 크기 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 $\leq 5.0\%$ 를 가지며, 여기서 D99(nm)은 입자의 99 중량%가 해당되는 입자 크기인 연마 입자를 포함하며;

화학 첨가제는 말티톨, 락티톨, 말토트리톨, 및 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택되며;

조성물은 3 내지 10의 pH를 갖는 것인 방법.

청구항 19

제12항에 있어서, 화학 기계적 연마(CMP) 조성물은

5nm 내지 500nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자로서, 20 내지 60℃ 범위의 온도에서 보관 시간 ≥ 30 일에 걸쳐 평균 입자 크기 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 $\leq 3.0\%$ 를 가지며, 여기서 D99(nm)은 입자의 99 중량%가 해당되는 입자 크기인 세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자;

분자 구조에 적어도 5개의 히드록실 작용기를 가지며; 말티톨, 락티톨, 말토트리톨, 및 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택된 화학 첨가제;

물

을 포함하며;

조성물은 3 내지 10의 pH를 갖는 것인 방법.

청구항 20

제12항에 있어서, 화학 기계적 연마(CMP) 조성물은

5nm 내지 500nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자로서, 20 내지 60℃ 범위의 온도에서 보관 시간 ≥ 30 일에 걸쳐 평균 입자 크기 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 $\leq 2.0\%$ 를 가지며, 여기서 D99(nm)은 입자의 99 중량%가 해당되는 입자 크기인 세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자;

말티톨, 락티톨, 말토트리톨, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학 첨가제; 및

물

을 포함하며;

조성물은 3 내지 10의 pH를 갖는 것인 방법.

청구항 21

제12항에 있어서, 화학 기계적 연마(CMP) 조성물은

5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-3-온, 2-메틸-이소티아졸린-3-온, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 활성 성분을 갖는 0.0001 중량% 내지 0.05 중량%의 살생물제;

산성 pH 조건을 위해 질산, 염산, 황산, 인산, 상기 무기산과는 상이한 다른 무기산 또는 유기산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되거나 알칼리성 pH 조건을 위해 수소화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄, 수산화테트라알킬 암모늄, 유기 4차 수산화암모늄 화합물, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 0 중량% 내지 1 중량%의 pH 조절제; 및

이들의 조합

으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 22

제12항에 있어서, 반도체 기판은 실리콘 질화물 표면을 추가로 포함하며; 실리콘 산화물:실리콘 질화물의 제거 선택비는 ≥ 20 인 방법.

청구항 23

실리콘 산화물 막을 포함하는 적어도 하나의 표면을 갖는 반도체 기판의 화학 기계적 연마(CMP) 시스템으로서,

a. 반도체 기판;

b. 연마 패드; 및

c. 화학 기계적 연마(CMP) 조성물로서,

세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자, 세리아 코팅된 고순도 콜로이드 실리카 입자, 세리아 코팅된 알루미늄 입자, 세리아 코팅된 티타니아 입자, 세리아 코팅된 지르코니아 입자, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 세리아 코팅된 무기 산화물 입자,

세리아 코팅된 폴리스티렌 입자, 세리아 코팅된 폴리우레탄 입자, 세리아 코팅된 폴리아크릴레이트 입자, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 세리아 코팅된 유기 중합체 입자, 및

이들의 조합

으로 이루어진 군으로부터 선택된 0.05 중량% 내지 10 중량%의 연마 입자;

0.01 중량% 내지 20.0 중량%의 화학 첨가제;

탈이온(DI)수, 증류수, 및 알코올성 유기 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 용매; 및

경우에 따라

살생물제; 및

pH 조절제

를 포함하며;

상기 조성물은 2 내지 12의 pH를 가지며;

상기 연마 입자는 20 내지 60℃ 범위의 온도에서 보관 시간 ≥ 30 일에 걸쳐 평균 입자 크기 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 $\leq 5.0\%$ 를 가지며, 여기서 D99(nm)는 입자의 99 중량%가 해당되는 입자 크기이며;

상기 화학 첨가제는 적어도 4개의 히드록실 작용기를 가지며, 하기 (A)로부터 선택되는 것인 화학 기계적 연마(CMP) 조성물

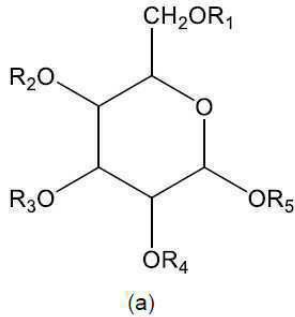
을 포함하며;

상기 실리콘 산화물 막은 화학 기상 증착(CVD), 플라즈마 강화 CVD(PECVD), 고밀도 증착 CVD(HDP), 스핀 온 실

리콘 산화물 막, 유동성 CVD 산화물 막, 탄소 도핑된 산화물 막, 질소 도핑된 산화물 막, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

실리콘 산화물 막을 포함하는 적어도 하나의 표면은 연마 패드 및 화학 기계적 연마(CMP) 조성물과 접촉되는 것인 화학 기계적 연마(CMP) 시스템:

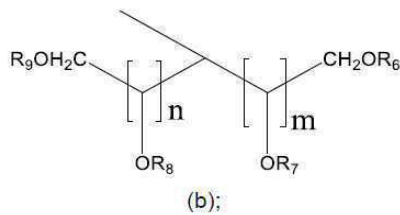
(A) 분자 구조 (a):



[상기에서,

R1, R2, R3, R4 및 R5(R1 내지 R5의 기에서 R)은 하기 (1) 및 (2)로 이루어진 군으로부터 선택되며;

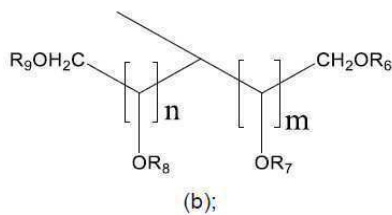
(1) (i) R1 내지 R5의 기에서 적어도 하나의 R은 하기 (b)에 나타낸 구조를 갖는 폴리올 분자 단위이며;



상기에서, m 또는 n은 독립적으로 1 내지 5로부터 선택되며; R6, R7, R8 및 R9 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

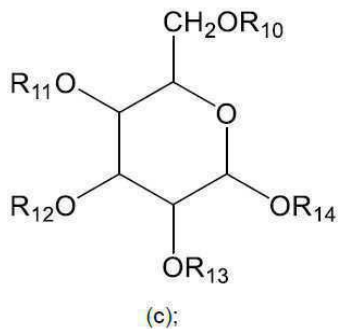
(ii) R1 내지 R5의 기에서 나머지 R 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

(2) (i) R1 내지 R5의 기에서 적어도 하나의 R은 하기 (b)에 나타낸 구조를 갖는 폴리올 분자 단위이며;



상기에서, m 또는 n은 독립적으로 1 내지 5로부터 선택되며; R6, R7, R8 및 R9 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

(ii) R1 내지 R5의 기에서 적어도 하나의 R은 하기 (c)에 나타낸 6원 고리 폴리올이며:



상기에서, OR11, OR12, OR13, 및 OR14의 기에서 OR 중 하나는 구조 (a)에서 O에 의해 치환되며; R10, 및 R11, R12, R13 및 R14의 기에서 다른 R 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

(iii) R1 내지 R5의 기에서 나머지 R 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다]

청구항 24

제23항에 있어서,

화학 기계적 연마(CMP) 조성물은

5nm 내지 500nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 연마 입자;

분자 구조에 적어도 4개의 히드록실 작용기를 갖는 화학 첨가제

를 포함하며;

화학 기계적 연마(CMP) 조성물은 3 내지 10의 pH를 갖는 것인 시스템.

청구항 25

제23항에 있어서,

화학 기계적 연마(CMP) 조성물은 5nm 내지 500nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 연마 입자로서, 20 내지 60℃ 범위의 온도에서 보관 시간 ≥ 30 일에 걸쳐 평균 입자 크기 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 $\leq 5.0\%$ 를 가지며, 여기서 D99(nm)는 입자의 99 중량%가 해당되는 입자 크기인 연마 입자를 포함하며;

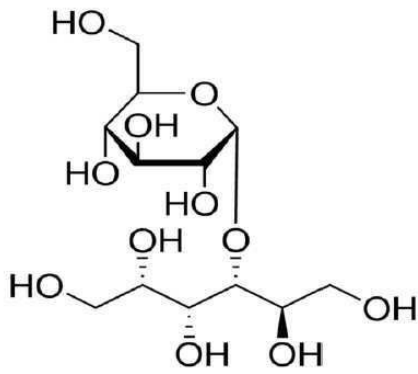
분자 구조 (a)는 그 분자 구조에 적어도 6개의 히드록실 작용기 및 (1)로부터 선택된 R1, R2, R3, R4 및 R5(기 R1 내지 R5에서 R)를 가지며, 0.05 중량% 내지 5 중량% 범위이며;

조성물은 3 내지 10의 pH를 갖는 것인 시스템.

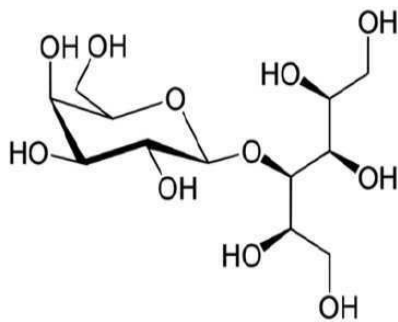
청구항 26

제25항에 있어서,

화학 첨가제에서 폴리올 분자 단위 (b)는, 하기에 나타낸 바와 같이, $n = 2$ 및 $m = 1$ 을 가지며; R1 내지 R9의 기에서 나머지 R은 모두 수소 원자이며;



말티톨; 또는



락티톨;

용매는 탈이온(DI)수이며;

세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자는 평균 입자 크기 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 $\leq 2.0\%$ 를 갖는 것인 시스템.

청구항 27

제23항에 있어서,

화학 기계적 연마(CMP) 조성물은 5nm 내지 500nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자인 연마 입자로서, 20 내지 60℃ 범위의 온도에서 보관 시간 ≥ 30 일에 걸쳐 평균 입자 크기 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 $\leq 5.0\%$ 를 가지며, 여기서 D99(nm)는 입자의 99 중량%가 해당되는 입자 크기인 연마 입자를 포함하며;

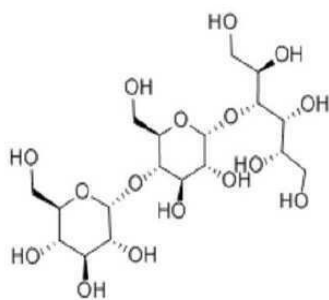
분자 구조 (a)는 그 분자 구조에 적어도 6개의 히드록실 작용기 및 (2)로부터 선택된 R1, R2, R3, R4 및 R5(기 R1 내지 R5에서 R)를 가지며;

조성물은 3 내지 10의 pH를 갖는 것인 시스템.

청구항 28

제27항에 있어서,

화학 첨가제에서 폴리올 분자 단위 (b)는, 하기에 나타낸 바와 같이, $n = 2$ 및 $m = 1$ 을 가지며; R1 내지 R14의 기에서 나머지 R은 모두 수소 원자이며;



말토트리톨

용매는 탈이온(DI)수이며,

세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자는 평균 입자 크기 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 $\leq 2.0\%$ 를 가지며;

산화물 트렌치 디싱 속도($\text{\AA}/\text{min.}$) 대 블랭킷 HDP 막 제거 속도($\text{\AA}/\text{min.}$)의 비율은 ≤ 0.1 인 시스템.

청구항 29

제23항에 있어서,

화학 기계적 연마(CMP) 조성물은 5nm 내지 500nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 연마 입자로서, 20 내지 60℃ 범위의 온도에서 보관 시간 ≥ 30 일에 걸쳐 평균 입자 크기 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 $\leq 3.0\%$ 를 가지며, 여기서 D99(nm)는 입자의 99 중량%가 해당되는 입자 크기인 연마 입자를 포함하며;

화학 첨가제는 말티톨, 락티톨, 말토트리톨, 및 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택되며;

조성물은 3 내지 10의 pH를 갖는 것인 시스템.

청구항 30

제23항에 있어서, 화학 기계적 연마(CMP) 조성물은

5nm 내지 500nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자로서, 20 내지 60℃ 범위의 온도에서 보관 시간 ≥ 30 일에 걸쳐 평균 입자 크기 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 $\leq 3.0\%$ 를 가지며, 여기서 R99(nm)은 입자의 99 중량%가 해당되는 입자 크기인 세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자;

분자 구조에 적어도 5개의 히드록실 작용기를 가지며; 말티톨, 락티톨, 말토트리톨, 및 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택된 화학 첨가제;

물

을 포함하며;

조성물은 3 내지 10의 pH를 갖는 것인 시스템.

청구항 31

제23항에 있어서, 화학 기계적 연마(CMP) 조성물은

5nm 내지 500nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자로서, 20 내지 60℃ 범위의 온도에서 보관 시간 ≥ 30 일에 걸쳐 평균 입자 크기 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 $\leq 2.0\%$ 를 가지며, 여기서 D99(nm)는 입자의 99 중량%가 해당되는 입자 크기인 세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자;

말티톨, 락티톨, 말토트리톨, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학 첨가제; 및

물

을 포함하며;

조성물은 3 내지 10의 pH를 갖는 것인 시스템.

청구항 32

제23항에 있어서, 화학 기계적 연마(CMP) 조성물은

5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-3-온, 2-메틸-이소티아졸린-3-온, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 활성 성분을 갖는 0.0001 중량% 내지 0.05 중량%의 살생물제;

산성 pH 조건을 위해 질산, 염산, 황산, 인산, 상기 무기산과는 상이한 다른 무기산 또는 유기산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 알칼리성 pH 조건을 위해 수소화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄, 수산화테트라알킬 암모늄, 유기 4차 수산화암모늄 화합물, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 0 중량% 내지 1 중량%의 pH 조절제; 및

이들의 조합

으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것인 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 특허 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 미국 특허법(35 U.S.C.) 제119조 (e)항에 따라 2018년 6월 29일자로 우선 출원된 미국 특허 출원 연속 번호 제62/692,633호 및 제62/692,639호에 우선권의 이익을 주장하며, 이는 전체가 본원에 참고로 포함된다.

배경 기술

[0003] 본 발명은 산화물 및 도핑된 산화물 막을 연마하기 위한 화학 기계적 평탄화(CMP: chemical mechanical planarization)에 관한 것이다.

[0004] 마이크로전자 디바이스의 제조에서, 수반되는 중요한 단계는, 연마 단계, 특히 선택된 재료를 회수하고/거나 구조를 평탄화하기 위한 화학 기계적 연마를 위해 표면을 연마하는 단계이다.

[0005] 예를 들어, SiO₂ 층 아래에 SiN 층이 침착되어 연마 스톱(polish stop)으로서 기능을 한다. 이러한 연마 스톱의 역할은 얇은 트렌치 절연(STI: Shallow Trench Isolation) 구조물에서 특히 중요하다. 선택비는 질화물 연마 속도에 대한 산화물 연마 속도의 비율로서 특징적으로 표현된다. 예는 실리콘 질화물(SiN)과 비교하여 실리콘 이산화물(SiO₂)의 증가된 연마 선택 비율이다.

[0006] 패터닝된 구조물의 광역 평탄화에서, 산화물 트렌치 디싱(dishing)을 감소시키는 것은 고려되어야 할 중요한 요소이다. 트렌치 산화물 손실이 낮을수록 인접한 트랜지스터 사이에서의 전류 누설을 방지할 것이다. 다이에 걸쳐(다이 내에서) 비균일한 트렌치 산화물 손실은 트랜지스터 성능과 디바이스 제조 수율에 영향을 미칠 것이다. 심한 트렌치 산화물 손실(높은 산화물 트렌치 디싱)은 트랜지스터의 절연을 불량하게 만들어 디바이스 고장을 일으킬 것이다. 따라서, CMP 연마 조성물에서 산화물 트렌치 디싱을 감소시켜 트렌치 산화물 손실을 감소시키는 것이 중요하다.

[0007] 미국 특허 제5,876,490호는 연마 입자를 함유하고 정상 응력 효과를 나타내는 연마 조성물을 개시한다. 슬러리는 비연마 입자를 추가로 함유하여 리세스에서 연마 속도를 감소시키는 한편, 연마 입자는 상승부에서 높은 연마 속도를 유지한다. 이는 개선된 평탄화를 유도한다. 더 구체적으로, 슬러리는 세럼 산화물 입자 및 고분자 전해질을 포함하며, 얇은 트렌치 절연(STI) 연마 용도에 사용될 수 있다.

[0008] 미국 특허 제6,964,923호는 얇은 트렌치 절연(STI) 연마 용도를 위한 세럼 산화물 입자 및 고분자 전해질을 함유하는 연마 조성물을 교시한다. 사용되고 있는 중합체 전해질은 미국 특허 제5,876,490호에서와 유사한 폴리아크릴산의 염을 포함한다. 세리아, 알루미늄, 실리카 및 지르코니아가 연마제로 사용된다. 상기 열거된 고분자 전해질의 분자량은 300 내지 20,000이지만 전체적으로는 < 100,000이다.

[0009] 미국 특허 제6,616,514호는 화학 기계적 연마에 의해 제품의 표면으로부터 제1 물질을 실리콘 질화물보다 우선적으로 제거하는데 사용하기 위한 화학 기계적 연마 슬러리를 개시한다. 본 발명에 따른 화학 기계적 연마 슬러리는 연마제, 수성 매질, 및 양성자를 해리하지 않는 유기 폴리올을 포함하며, 상기 유기 폴리올은 수성 매질에서 해리되지 않는 적어도 3개의 히드록실 기를 갖는 화합물, 또는 수성 매질에서 해리되지 않는 적어도 3개의 히드록실 기를 갖는 하나 이상의 단량체로 형성된 중합체를 포함한다.

[0010] 그러나, 앞서 개시된 얇은 트렌치 절연(STI) 연마 조성물은 산화물 트렌치 디싱 감소의 중요성을 다루지 않았다.

[0011] 전술한 바로부터, 실리콘 이산화물의 높은 제거 속도뿐만 아니라 실리콘 질화물에 대한 실리콘 이산화물의 높은 선택비 이외에도 화학적 및 기계적 연마(CMP) 공정에서 감소된 산화물 트렌치 디싱 및 개선된 과잉 연마 윈도우 안정성을 제공할 수 있는 화학 기계적 연마 조성물, 방법 및 시스템이 당 업계에 여전히 요구된다는 것은 이의 없이 명백하다.

발명의 내용

[0012] 본 발명은 산성, 중성 및 알칼리성 pH 조건을 포함한 광범위한 pH 범위에서 조성물에 산화물 트렌치 디싱 감소 첨가제로서 화학 첨가제를 도입함으로써 감소된 산화제 트렌치 디싱 및 이에 따른 개선된 과잉 연마 윈도우 안정성을 위한 화학 기계적 연마(CMP) 조성물, 방법 및 시스템을 제공한다.

[0013] 본 발명은 또한 높은 산화물 막 제거 속도, 낮은 SiN 막 제거 속도, 높고 조정 가능한 산화물:SiN 선택비, 연마 후 낮은 총 결함 수, 및 우수한 평균 입자 크기(nm) 안정성을 달성하는 이점을 제공한다.

[0014] 한 양태에서, CMP 연마 조성물로서,

[0015] 세리아 코팅된 무기 산화물 입자, 세리아 코팅된 유기 중합체 입자, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 연마 입자;

[0016] 산화물 트렌칭 디싱 감소제로서 화학 첨가제;

[0017] 용매; 및

[0018] 경우에 따라

[0019] 살생물제; 및

[0020] pH 조절제

[0021] 를 포함하며;

[0022] 조성물은 2 내지 12, 바람직하게는 3 내지 10, 더 바람직하게는 4 내지 9의 pH를 갖는 조성물이 제공된다.

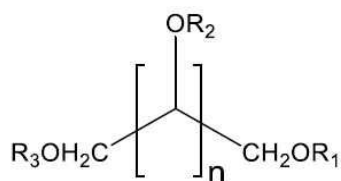
[0023] 세리아 코팅된 무기 산화물 입자는 세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자, 세리아 코팅된 고순도 콜로이드 실리카 입자, 세리아 코팅된 알루미나 입자, 세리아 코팅된 티타니아 입자, 세리아 코팅된 지르코니아 입자, 또는 임의의 다른 세리아 코팅된 무기 산화물 입자를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

[0024] 세리아 코팅된 유기 중합체 입자는 세리아 코팅된 폴리스티렌 입자, 세리아 코팅된 폴리우레탄 입자, 세리아 코팅된 폴리아크릴레이트 입자, 또는 임의의 다른 세리아 코팅된 유기 중합체 입자를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

[0025] 용매는 탈이온(DI: deionized)수, 증류수, 및 알콜성 유기 용매를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

[0026] 산화물 트렌칭 디싱 감소제로서 화학 첨가제는 그 분자 구조에 적어도 2개 이상, 바람직하게는 4개 이상, 더 바람직하게는 6개 이상의 히드록실 작용기를 함유한다.

[0027] 한 실시양태에서, 화학 첨가제는 하기에 나타낸 바와 같은 일반적인 분자 구조를 갖는다:



[0028]

[0029] 일반적인 분자 구조에서, n은 2 내지 5,000, 3 내지 12, 바람직하게는 4 내지 7로부터 선택된다.

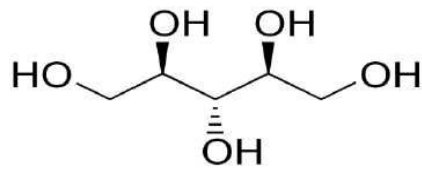
[0030] R1, R2 및 R3은 동일하거나 상이한 원자 또는 작용기일 수 있다.

[0031] R1 내지 R3의 기에서 R 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환

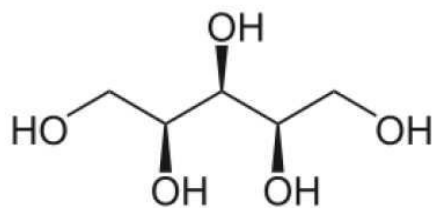
된 유기 술폰산, 치환된 유기 술폰산 염, 치환된 유기 카복실산, 치환된 유기 카복실산 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민 기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며; 이들 중 적어도 2개 이상, 바람직하게는 4개는 수소 원자이다.

[0032] R1, R2 및 R3이 동일하고 수소 원자일 경우, 화학 첨가제는 다수의 히드록실 작용기를 갖는다.

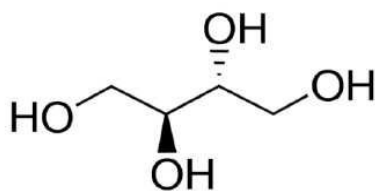
[0033] 이러한 화학 첨가제의 일부 예의 분자 구조는 하기에 열거한다:



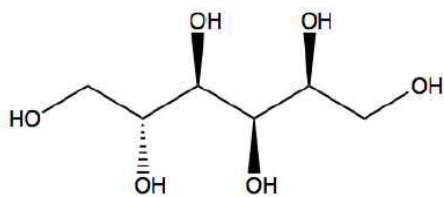
리비톨,



자일리톨,

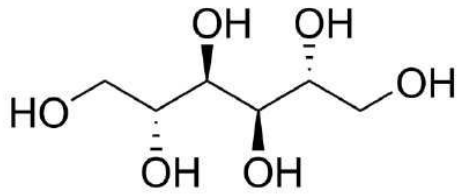


메소-에리트리톨,

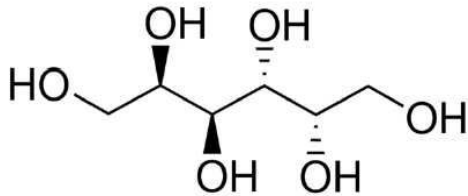


D-소르비톨,

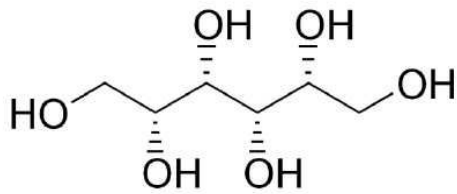
[0034]



만니톨,



둘시톨,

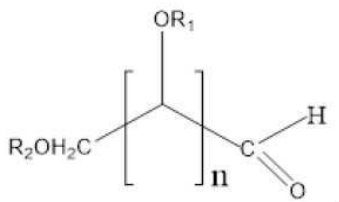


이디톨.

[0035]

[0036]

또 다른 실시양태에서, 화학 첨가제는 하기에 나타낸 구조를 갖는다:



[0037]

[0038]

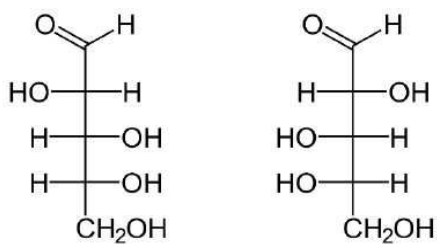
이 구조에서, 하나의 -CHO 작용기는 말단 작용기로서 분자의 한 말단에 위치하며; n은 2 내지 5,000, 3 내지 12, 바람직하게는 4 내지 7로부터 선택된다.

[0039]

R1 및 R2 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산, 치환된 유기 술폰산 염, 치환된 유기 카복실산, 치환된 유기 카복실산 염, 유기 카복실 에스테르, 유기 아민 기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0040]

R1 및 R2가 모두 수소 원자이고, n = 3일 경우, 화학 첨가제는 하기 D-아라비노오스 또는 L-아라비노오스이다:

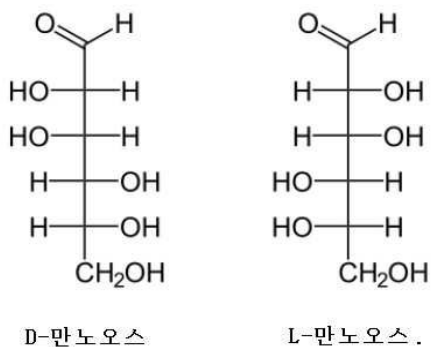


D-아라비노오스

L-아라비노오스.

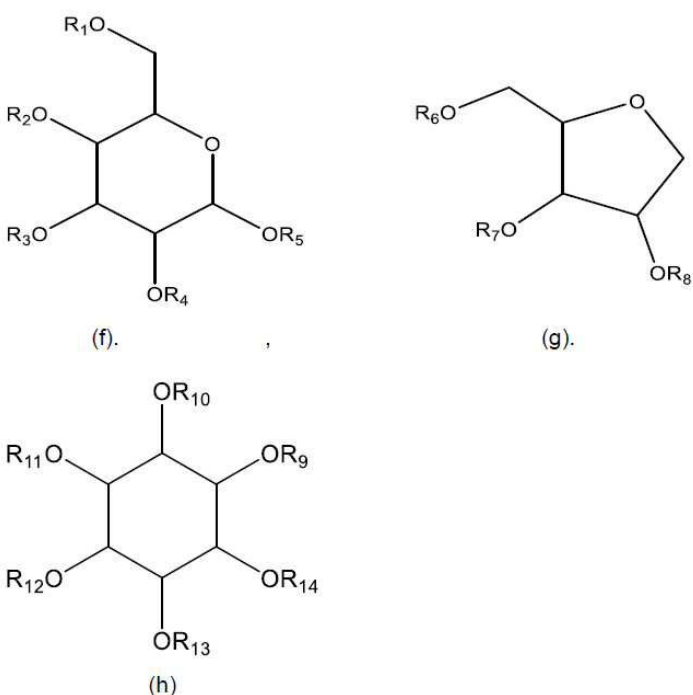
[0041]

[0042] R1 및 R2가 모두 수소 원자이고, n = 4일 경우, 화학 첨가제는 하기 D-만노오스 또는 L-만노오스이다:



[0043]

[0044] 또 다른 실시양태에서, 화학 첨가제는 하기 적어도 하나의 (f), 적어도 하나의 (g), 적어도 하나의 (h) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 분자 구조를 갖는다:



[0045]

[0046] 이들 일반적인 분자 구조에서, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13, 및 R14는 동일하거나 상이한 원자 또는 작용기일 수 있다.

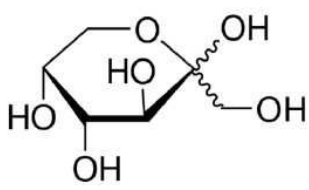
[0047]

이들은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산, 치환된 유기 술폰산 염, 치환된 유기 카복실산, 치환된 유기 카복실산 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민 기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며; 이들 중 적어도 2개 이상, 바람직하게는 4개 이상은 수소 원자이다.

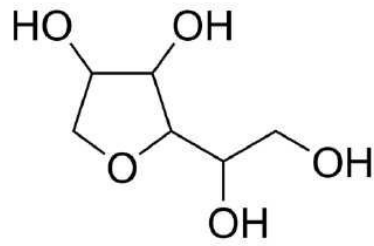
[0048]

R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13, 및 R14가 모두 수소 원자일 경우, 이는 다수의 히드록실 작용기를 갖는 화학 첨가제를 제공한다.

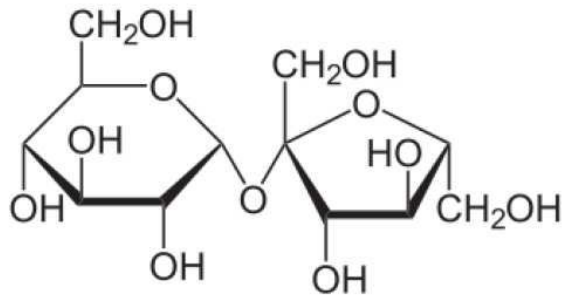
[0049] 이러한 화학 첨가제의 일부 예의 분자 구조를 하기에 열거한다:



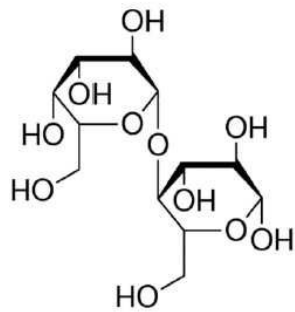
D-(-)-프룩토오스,



소르비탄,

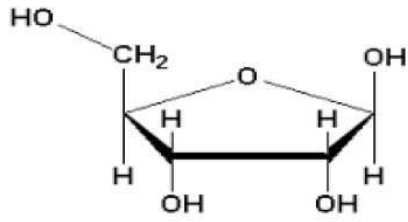


수크로오스,

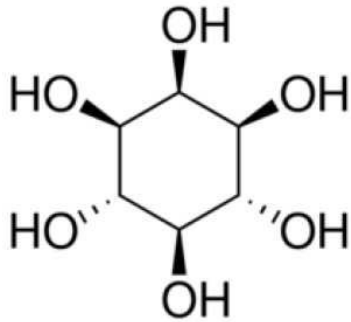


베타-락토오스,

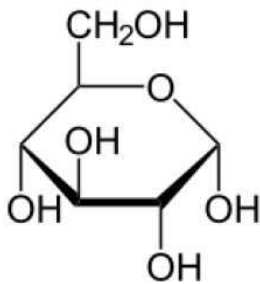
[0050]



D-리보오스,



이노시톨, 및



글루코오스.

[0051]

[0052]

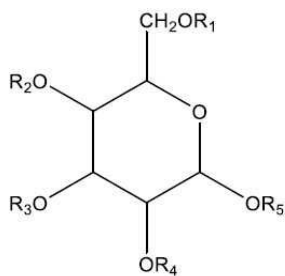
또한, 다른 실시양태에서, 화학 첨가제는 분자 단위 구조에 다수의 히드록실 작용기를 함유하는 적어도 하나의 폴리올 분자 단위와 결합된 적어도 하나의 6원 고리 구조 모티프 에테르 또는 분자 단위 구조에 다수의 히드록실 작용기를 함유하는 적어도 하나의 폴리올 분자 단위 및 적어도 하나의 6원 고리 폴리올을 함유한다. 폴리올은 히드록실 기를 함유하는 유기 화합물이다.

[0053]

산화물 트렌칭 디싱 감소제로서 화학 첨가제는 그 분자 구조에 적어도 2개, 적어도 4개, 또는 적어도 6개의 히드록실 작용기를 함유한다.

[0054]

화학 첨가제에 대한 일반적인 분자 구조는 하기 (a)에 나타낸다:



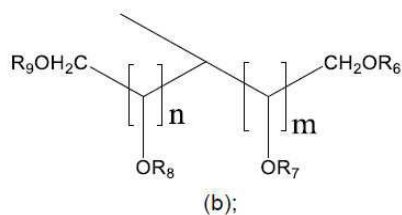
(a).

[0055]

[0056]

한 실시양태에서, 일반적인 분자 구조에서 R1 내지 R5의 기에서 적어도 하나의 R은 하기 (b)에 나타낸 구조를

갖는 폴리올 분자 단위이다:



[0057]

[0058]

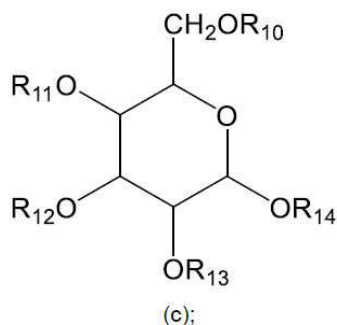
상기에서, n 및 m은 동일하거나 상이할 수 있다. m 또는 n은 독립적으로 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 4, 더 바람직하게는 1 내지 3, 가장 바람직하게는 1 내지 2로부터 선택되며, R6 내지 R9는 동일하거나 상이한 원자 또는 작용기일 수 있으며;

[0059]

R1 내지 R5의 기에서 나머지 R은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0060]

또 다른 실시양태에서, 일반적인 분자 구조에서 R1 내지 R5의 기에서 적어도 하나의 R은 (b)에 나타난 구조를 갖는 폴리올 분자 단위이며; 일반적인 분자 구조에서 R1 내지 R5의 기에서 적어도 하나의 R은 하기 (c)에 나타난 바와 같은 6원 고리 폴리올이다:



[0061]

[0062]

상기에서, OR11, OR12, OR13, 및 OR14의 기에서 OR 중 하나는 구조 (a)에서 O에 의해 치환되며;

[0063]

R10, 및 R11, R12, R13 및 R14의 기에서 다른 R 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

[0064]

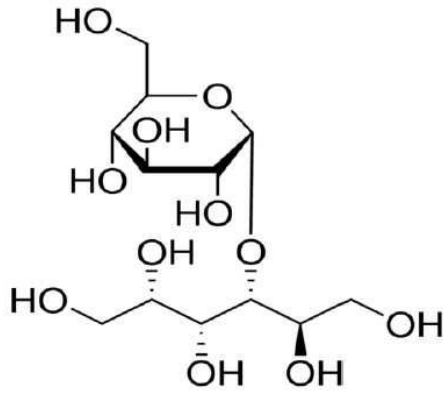
R1 내지 R5의 기에서 나머지 R은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0065]

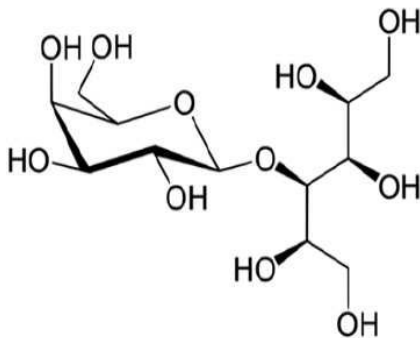
일반적인 분자 구조에서, R1 내지 R9의 기에서 R 중 적어도 2개, 바람직하게는 4개, 더 바람직하게는 6개는 수소 원자이다.

[0066]

일반적인 분자 구조에서, R1 내지 R5의 기에서 단지 하나의 R, 예를 들어 R5가 n = 2 및 m = 1인 폴리올 분자 단위 (b)이고; R1 내지 R9의 기에서 나머지 모든 R이 모두 수소 원자이면, 하기의 두 가지 화학 첨가제가 수득된다:



말티톨

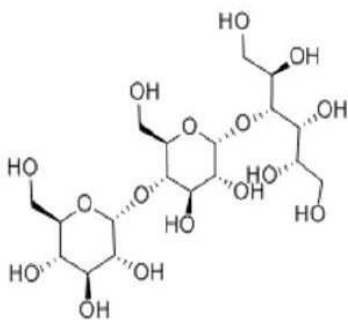


락티톨

[0067]

[0068]

하나의 R, 예를 들어 R5가 $n = 2$ 및 $m = 1$ 인 폴리올 분자 단위 (b)이고; 하나의 R, 예를 들어 R2가 6원 고리 폴리올이고; R1 내지 R14의 기에서 나머지 모든 R이 모두 수소 원자이면, 하기의 화학 첨가제가 수득된다:



말토티리톨

[0069]

[0070]

화학 첨가제는 말티톨, 락티톨, 말토티리톨, 리비톨, D-소르비톨, 만니톨, 둘시톨, 이디톨, D-(-)-프룩토오스, 소르비탄, 수크로오스, 리보오스, 이노시톨, 글루코오스, D-아라비노오스, L-아라비노오스, D-만노오스, L-만노오스, 메소-에리트리톨, 베타-락토오스, 아라비노오스, 및 이들의 조합을 포함한다. 바람직한 화학 첨가제는 말티톨, 락티톨, 말토티리톨, D-소르비톨, 만니톨, 둘시톨, 이디톨, D-(-)-프룩토오스, 수크로오스, 리보오스, 이노시톨, 글루코오스, D-(+)-만노오스, 베타-락토오스, 및 이들의 조합이다. 더 바람직한 화학 첨가제는 말티톨, 락티톨, 말토티리톨, D-소르비톨, 만니톨, 둘시톨, D-(-)-프룩토오스, 베타-락토오스, 및 이들의 조합이다.

[0071]

일부 실시양태에서, CMP 연마 조성물은 둘 이상의 부분으로 제조되고 사용 시점에서 혼합될 수 있다.

[0072]

또 다른 양태에서, 상기 기재된 화학 기계적 연마(CMP) 조성물을 사용한 실리콘 이산화물(예를 들어, 테트라에틸 오르토실리케이트 또는 TEOS)을 포함하는 하나 이상의 표면을 갖는 기판의 화학 기계적 연마(CMP) 방법이 제공된다.

[0073]

또 다른 양태에서, 상기 기재된 화학 기계적 연마(CMP) 조성물을 사용한 실리콘 이산화물을 포함하는 하나 이상

의 표면을 갖는 기판의 화학 기계적 연마(CMP) 시스템이 제공된다.

[0074] 연마된 산화물 막은 화학 기상 증착(CVD: chemical vapor deposition), 플라즈마 강화 CVD(PECVD: Plasma Enhanced CVD), 고밀도 증착 CVD(HDP: High Density Deposition CVD), 스핀 온 산화물 막, 또는 유동성 CVD 산화물 막, 탄소 도핑된 산화물 막, 또는 질소 도핑된 산화물 막일 수 있다.

[0075] 상기 개시된 기판은 실리콘 질화물(SiN) 표면을 추가로 포함할 수 있다. SiO₂:SiN의 제거 선택비는 10 초과, 바람직하게는 20 초과, 더 바람직하게는 30 초과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0076] 본 발명은 산화물을 연마하기 위한 화학 기계적 연마(CMP) 조성물, 방법 및 시스템에 관한 것이다.

[0077] 패턴화된 구조물의 광역 평탄화에서, 산화물 트렌치 디싱을 감소시키는 것은 고려되어야 할 중요한 요소이다. 트렌치 산화물 손실이 낮을수록 인접한 트랜지스터 사이에서의 전류 누설을 방지할 것이다. 다이에 걸쳐고/거나 다이 내에서 비균일한 트렌치 산화물 손실은 트랜지스터 성능과 디바이스 제조 수율에 영향을 미칠 것이다. 심한 트렌치 산화물 손실(높은 산화물 트렌치 디싱)은 트랜지스터의 절연을 불량하게 만들어 디바이스 고장을 일으킬 것이다. 따라서, CMP 연마 조성물에서 산화물 트렌치 디싱을 감소시켜 트렌치 산화물 손실을 감소시키는 것이 중요하다.

[0078] CMP 조성물은 연마제와 적합한 화학 첨가제의 고유한 조합을 포함한다.

[0079] 본 발명은 산성, 중성 및 알칼리성 pH 조건을 포함한 광범위한 pH 범위에서 화학 기계적 연마(CMP) 조성물에 산화물 트렌치 디싱 감소 첨가제로서 화학 첨가제를 도입함으로써 감소된 산화물 트렌치 디싱 및 이에 따른 개선된 과잉 연마 윈도우 안정성을 제공한다.

[0080] 화학 기계적 연마(CMP) 조성물은 높은 산화물 막 제거 속도, 낮은 SiN 막 제거 속도 및 높은 SiO₂:SiN 선택비를 제공한다.

[0081] 화학 기계적 연마(CMP) 조성물은 또한 연마 입자에 대해 우수한 평균 입자 크기 및 크기 분포 안정성을 추가로 제공하며, 이는 연마 성능 편차를 최소화하면서 견고한 CMP 연마 성능을 유지하는데 매우 중요하다.

[0082] 한 양태에서, CMP 연마 조성물로서,

[0083] 세리아 코팅된 무기 산화물 입자, 세리아 코팅된 유기 중합체 입자, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 연마 입자;

[0084] 산화물 트렌칭 디싱 감소제로서 화학 첨가제;

[0085] 용매; 및

[0086] 경우에 따라

[0087] 살생물제; 및

[0088] pH 조절제

[0089] 를 포함하며;

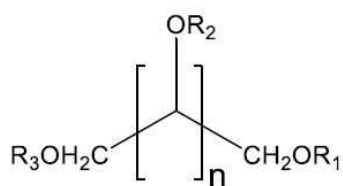
[0090] 조성물은 2 내지 12, 바람직하게는 3 내지 10, 더 바람직하게는 4 내지 9의 pH를 갖는 조성물이 제공된다.

[0091] 세리아 코팅된 금속 코팅된 무기 산화물 입자는 세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자, 세리아 코팅된 고순도 콜로이드 실리카 입자, 세리아 코팅된 알루미늄 입자, 세리아 코팅된 티타니아 입자, 세리아 코팅된 지르코니아 입자, 또는 임의의 다른 세리아 코팅된 무기 산화물 입자를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

[0092] 세리아 코팅된 유기 중합체 입자는 세리아 코팅된 폴리스티렌 입자, 세리아 코팅된 폴리우레탄 입자, 세리아 코팅된 폴리아크릴레이트 입자, 또는 임의의 다른 세리아 코팅된 유기 중합체 입자를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

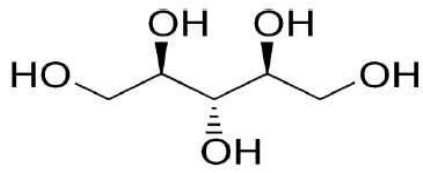
[0093] 연마 입자의 평균 입자 크기(average mean particle size) 또는 평균 입자 크기(MPS: mean particle size)는 2 내지 1,000nm, 5 내지 500nm, 15 내지 400nm 또는 25 내지 250nm 범위이다. MPS는 입자의 직경을 말하며 동적 광 산란(DLS: dynamic light scattering) 기술을 사용하여 측정된다.

- [0094] 연마 입자의 농도는 0.01 중량% 내지 20 중량% 범위이고, 바람직한 농도는 0.05 중량% 내지 10 중량% 범위이고, 더 바람직한 농도는 0.1 중량% 내지 5 중량% 범위이다.
- [0095] 바람직한 연마 입자는 세리아 코팅된 무기 산화물 입자이며; 더 바람직한 연마 입자는 세리아 코팅된 실리카 입자이다.
- [0096] 용매는 탈이온(DI)수, 증류수, 및 알콜성 유기 용매를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.
- [0097] 바람직한 용매는 DI 수이다.
- [0098] CMP 슬러리는 살생물제를 0.0001 중량% 내지 0.05 중량%; 바람직하게는 0.0005 중량% 내지 0.025 중량%, 더 바람직하게는 0.001 중량% 내지 0.01 중량%로 함유할 수 있다.
- [0099] 살생물제는 듀폰/다우 케미칼(Dupont/Dow Chemical Co.)의 케톤(Kathon)TM, 케톤TM CG/ICP II, 듀폰/다우 케미칼의 바이오벤(Bioban)을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 이들은 5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-3-온 또는 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온의 활성 성분을 갖는다.
- [0100] CMP 슬러리는 pH 조절제를 함유할 수 있다.
- [0101] 산성 또는 염기성 pH 조절제를 사용하여 연마 조성물을 최적화된 pH 값으로 조정할 수 있다.
- [0102] pH 조절제는 질산, 염산, 황산, 인산, 다른 무기산, 또는 유기산, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.
- [0103] pH 조절제는 또한 염기성 pH 조절제, 예를 들어 수소화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄, 수산화테트라알킬 암모늄, 유기 4차 수산화암모늄 화합물, 유기 아민, 및 pH를 더 알칼리성 방향으로 조절하기 위해 사용될 수 있는 다른 화학 시약을 포함한다.
- [0104] CMP 슬러리는 0 중량% 내지 1 중량%; 바람직하게는 0.01 중량% 내지 0.5 중량%; 더 바람직하게는 0.1 중량% 내지 0.25 중량%의 pH 조절제를 함유한다.
- [0105] CMP 슬러리는 산화물 트렌칭 디싱 및 총 결합 수 감소제로서 0.01 중량% 내지 20 중량%, 0.025 중량% 내지 10 중량%, 0.05 중량% 내지 5 중량% 또는 0.1 내지 3.0 중량%의 화학 첨가제를 함유한다.
- [0106] 산화물 트렌칭 디싱 감소제로서 화학 첨가제는 그 분자 구조에 적어도 2개 이상, 바람직하게는 4개 이상, 더 바람직하게는 6개 이상의 히드록실 작용기를 함유한다.
- [0107] 하나의 실시양태에서, 화학 첨가제는 하기 나타낸 바와 같은 일반적인 분자 구조를 갖는다:

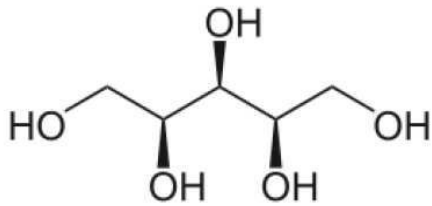


- [0108]
- [0109] 일반적인 분자 구조에서, n은 2 내지 5,000, 3 내지 12, 바람직하게는 4 내지 7로부터 선택된다.
- [0110] R1, R2 및 R3은 동일하거나 상이한 원자 또는 작용기일 수 있다.
- [0111] R1 내지 R3의 기에서 R 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산, 치환된 유기 술폰산 염, 치환된 유기 카복실산, 치환된 유기 카복실산 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민 기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며; 이들 중 적어도 2개 이상, 바람직하게는 4개는 수소 원자이다.
- [0112] R1, R2 및 R3이 동일하고 수소 원자일 경우, 화학 첨가제는 다수의 히드록실 작용기를 갖는다.

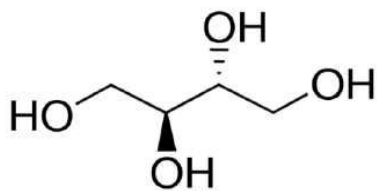
[0113] 이러한 화학 첨가제의 일부 예의 분자 구조는 하기에 열거한다:



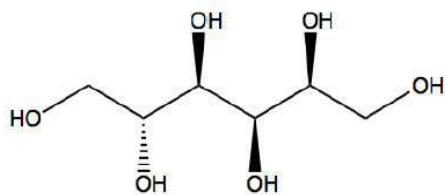
리비톨,



자일리톨,

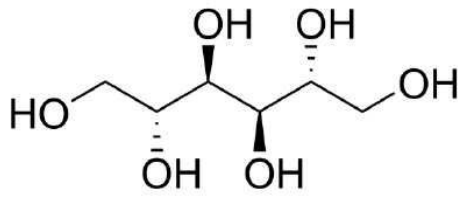


메소-에리트리톨,

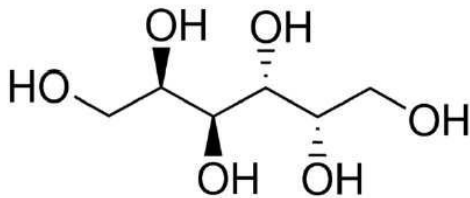


D-소르비톨,

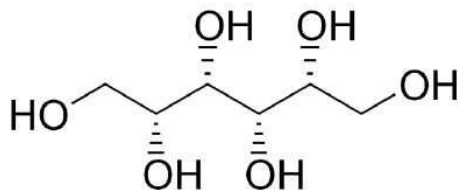
[0114]



만니톨,



둘시톨,

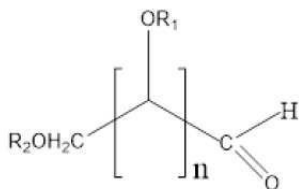


이디톨.

[0115]

[0116]

또 다른 실시양태에서, 화학 첨가제는 하기에 나타낸 구조를 갖는다:



[0117]

[0118]

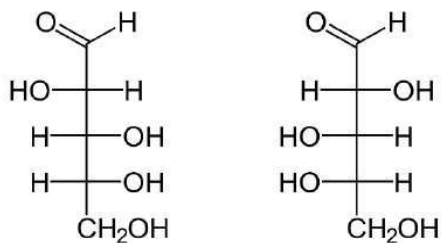
이 구조에서, 하나의 -CHO 작용기는 말단 작용기로서 분자의 한 말단에 위치하며; n은 2 내지 5,000, 3 내지 12, 바람직하게는 4 내지 7로부터 선택된다.

[0119]

R1 및 R2는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산, 치환된 유기 술폰산 염, 치환된 유기 카복실산, 치환된 유기 카복실산 염, 유기 카복실 에스테르, 유기 아민 기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0120]

R1 및 R2가 모두 수소 원자이고, n = 3일 경우, 화학 첨가제는 하기 D-아라비노오스 또는 L-아라비노오스이다:

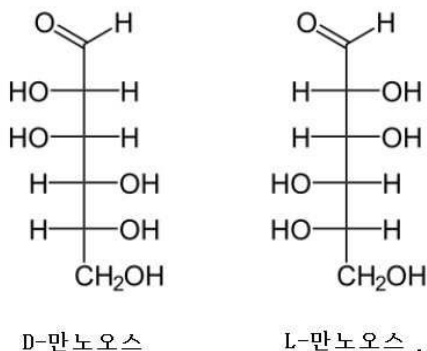


D-아라비노오스

L-아라비노오스.

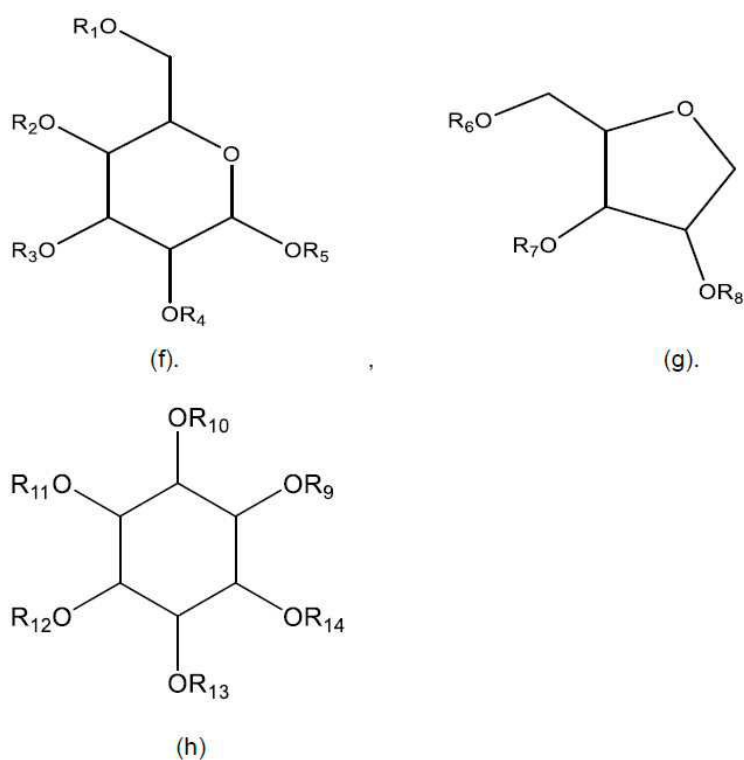
[0121]

[0122] R1 및 R2 및 R3이 모두 수소 원자이고, n = 4일 경우, 화학 첨가제는 하기 D-만노오스 또는 L-만노오스이다.



[0123]

[0124] 또 다른 실시양태에서, 화학 첨가제는 하기 적어도 하나의 (f), 적어도 하나의 (g), 적어도 하나의 (h) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 분자 구조를 갖는다:



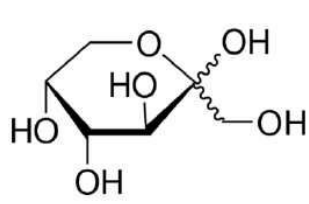
[0125]

[0126] 이들 일반적인 분자 구조에서, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13, 및 R14는 동일하거나 상이한 원자 또는 작용기일 수 있다.

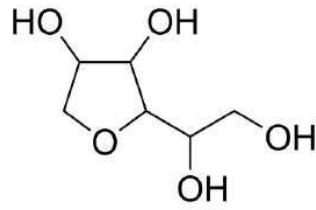
[0127] 이들은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산, 치환된 유기 술폰산 염, 치환된 유기 카복실산, 치환된 유기 카복실산 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민 기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며; 이들 중 적어도 2개 이상, 바람직하게는 4개 이상은 수소 원자이다.

[0128] R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13, 및 R14가 모두 수소 원자일 경우, 이는 다수의 히드록실 작용기를 갖는 화학 첨가제를 제공한다.

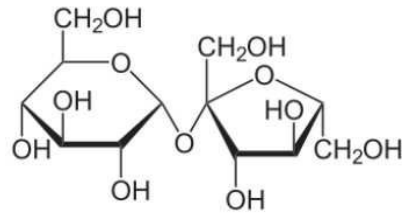
[0129] 이러한 화학 첨가제의 일부 예의 분자 구조를 하기에 열거한다:



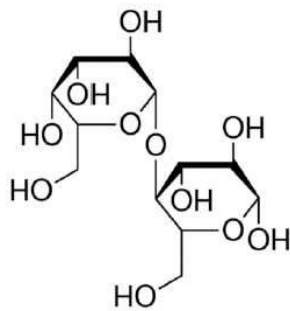
D-(-)-프루토오스,



소르비탄,

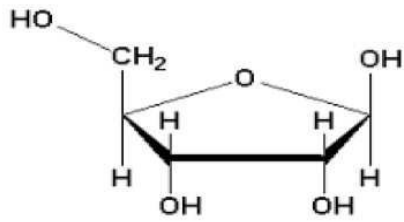


수크로오스,

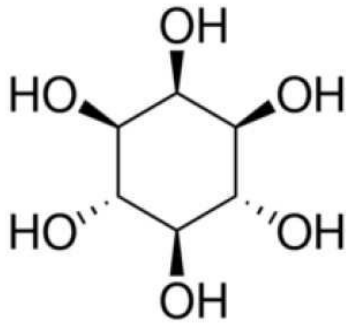


베타-락토오스,

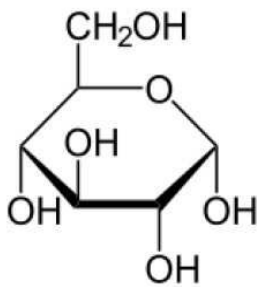
[0130]



D-리 보오스 ,



이노시톨 , 및



글루코오스 .

[0131]

[0132]

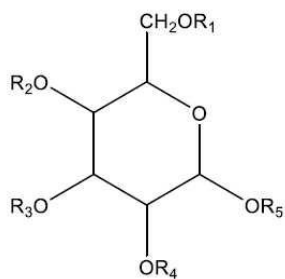
또한, 다른 실시양태에서, 화학 첨가제는 분자 단위 구조에 다수의 히드록실 작용기를 함유하는 적어도 하나의 폴리올 분자 단위와 결합된 적어도 하나의 6원 고리 구조 모티프 에테르 또는 분자 단위 구조에 다수의 히드록실 작용기를 함유하는 적어도 하나의 폴리올 분자 단위 및 적어도 하나의 6원 고리 폴리올을 함유한다. 폴리올은 히드록실 기를 함유하는 유기 화합물이다.

[0133]

산화물 트렌칭 디싱 감소제로서 화학 첨가제는 그 분자 구조에 적어도 2개, 적어도 4개, 또는 적어도 6개의 히드록실 작용기를 함유한다.

[0134]

화학 첨가제에 대한 일반적인 분자 구조는 하기 (a)에 나타낸다:



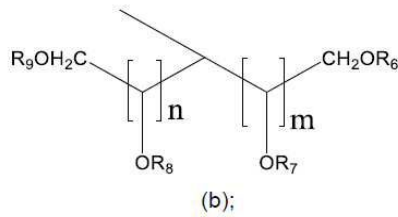
(a).

[0135]

[0136]

한 실시양태에서, 일반적인 분자 구조에서 R1 내지 R5의 기에서 적어도 하나의 R은 하기 (b)에 나타낸 구조를

갖는 폴리올 분자 단위이다:



[0137]

[0138]

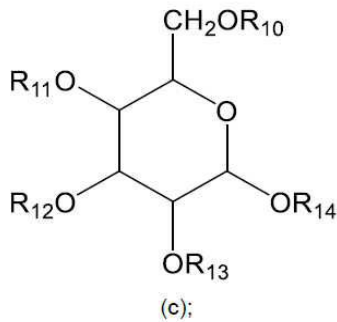
상기에서, n 및 m은 동일하거나 상이할 수 있다. m 또는 n은 독립적으로 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 4, 더 바람직하게는 1 내지 3, 가장 바람직하게는 1 내지 2로부터 선택되며; R6 내지 R9는 동일하거나 상이한 원자 또는 작용기일 수 있으며;

[0139]

R1 내지 R5의 기에서 나머지 R은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0140]

또 다른 실시양태에서, 일반적인 분자 구조에서 R1 내지 R5의 기에서 적어도 하나의 R은 (b)에 나타난 구조를 갖는 폴리올 분자 단위이며; 일반적인 분자 구조에서 R1 내지 R5의 기에서 적어도 하나의 R은 하기 (c)에 나타난 바와 같은 6원 고리 폴리올이다:



[0141]

[0142]

상기에서, OR11, OR12, OR13, 및 OR14의 기에서 OR 중 하나는 구조 (a)에서 O에 의해 치환되며;

[0143]

R10, 및 R11, R12, R13 및 R14의 기에서 다른 R 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

[0144]

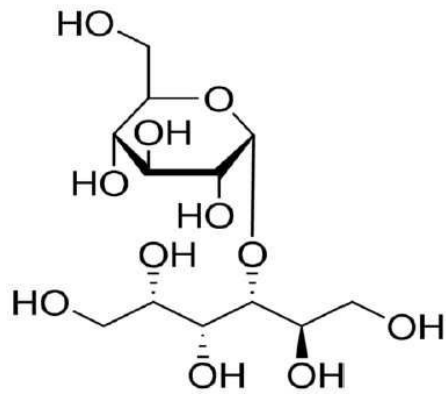
R1 내지 R5의 기에서 나머지 R은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0145]

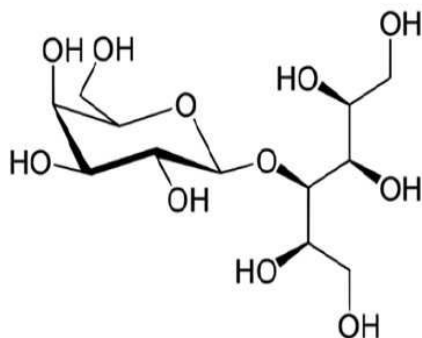
일반적인 분자 구조에서, R1 내지 R9의 기에서 R 중 적어도 2개, 바람직하게는 4개, 더 바람직하게는 6개는 수소 원자이다.

[0146]

일반적인 분자 구조에서 R1 내지 R5의 기에서 단지 하나의 R, 예를 들어 R5가 n = 2 및 m = 1인 폴리올 분자 단위 (b)이고; R1 내지 R9의 기에서 나머지 모든 R이 모두 수소 원자이면, 하기의 두 가지 화학 첨가제가 수득된다:



말티톨

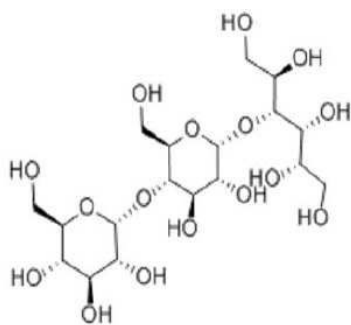


락티톨

[0147]

[0148]

하나의 R, 예를 들어 R5가 $n = 2$ 및 $m = 1$ 인 폴리올 분자 단위 (b)이고; 하나의 R, 예를 들어 R2가 6원 고리 폴리올이고; R1 내지 R14 기의 나머지 모든 R이 모두 수소 원자이면, 하기의 화학 첨가제가 수득된다:



말토티리톨

[0149]

[0150]

화학 첨가제는 말티톨, 락티톨, 말토티리톨, 리비톨, D-소르비톨, 만니톨, 둘시톨, 이디톨, D-(-)-프룩토오스, 소르비탄, 수크로오스, 이노시톨, 글루코오스, D-아라비노오스, L-아라비노오스, D-만노오스, L-만노오스, 메소-에리트리톨, 리보오스, 베타-락토오스, 및 이들의 조합을 포함한다. 바람직한 화학 첨가제는 말티톨, 락티톨, 말토티리톨, D-소르비톨, 만니톨, 둘시톨, 이디톨, D-(-)-프룩토오스, 수크로오스, 리보오스, 이노시톨, 글루코오스, D-(+)-만노오스, 베타-락토오스, 및 이들의 조합이다. 더 바람직한 화학 첨가제는 말티톨, 락티톨, 말토티리톨, D-소르비톨, 만니톨, 둘시톨, D-(-)-프룩토오스, 베타-락토오스, 및 이들의 조합이다.

[0151]

일부 실시양태에서, CMP 연마 조성물은 둘 이상의 부분으로 제조되고 사용 시점에서 혼합될 수 있다.

[0152]

또 다른 양태에서, 상기에 기재된 화학 기계적 연마(CMP) 조성물을 사용한 실리콘 이산화물을 포함하는 하나 이상의 표면을 갖는 기판의 화학 기계적 연마(CMP) 방법이 제공된다. 연마된 산화물 막은 CVD 산화물, PECVD 산화물, 고밀도 산화물, 스핀 온 산화물 막, 유동성 CVD 산화물 막, 탄소 도핑된 산화물 막, 또는 질소 도핑된 산화물 막일 수 있다.

[0153]

연마된 산화물 막은 화학 기상 증착(CVD), 플라즈마 강화 CVD(PECVD), 고밀도 증착 CVD(HDP), 또는 스핀 온 산

화물 막일 수 있다.

- [0154] 상기 개시된 기판은 실리콘 질화물 표면을 추가로 포함할 수 있다. $\text{SiO}_2:\text{SiN}$ 의 제거 선택비는 10 초과, 바람직하게는 20 초과, 더 바람직하게는 30 초과이다.
- [0155] CMP 조성물의 디싱 성능은 또한 산화물 트렌치 디싱 속도($\text{\AA}/\text{min}$) 대 블랭킷 HDP 막 제거 속도($\text{\AA}/\text{min}$)의 비율로 특성화될 수 있다.
- [0156] 이 비율의 값이 작을수록, 산화물 트렌치 디싱이 감소된다.
- [0157] 비율 ≤ 0.1 , 0.08, 0.06, 0.05, 0.03, 또는 0.02를 갖는 CMP 조성물은 양호한 산화물 디싱 성능을 제공한다.
- [0158] CMP 연마 조성물에서, 일관된 목표 CMP 연마 성능을 보장하기 위해서 연마 입자를 안정하게 유지하는 것이 매우 중요하다.
- [0159] CMP 연마 조성물에 화학 첨가제를 사용하는 경우, 이들 화학 첨가제는 조성물에서 연마 입자의 안정성에 약간의 영향을 미칠 수 있다.
- [0160] 예를 들어, 말티톨, 락티톨 또는 이들의 유도체가 연마 조성물에 산화물 트렌치 감소제로서 사용되는 경우, 이들 화학 첨가제는 CMP 연마 조성물에서 세리아 코팅된 무기 산화물 연마제의 안정성에 약간의 영향을 미칠 수 있다.
- [0161] 전형적으로, 연마 입자 안정성은 시간에 대해 또는 상승된 온도에서의 평균 입자 크기(MPS)(nm) 및 입자 크기 분포 파라미터 D99(nm) 변화를 모니터링함으로써 테스트된다.
- [0162] 입자 크기 분포는 특정 크기보다 작은 크기를 갖는 입자의 중량 백분율로 정량될 수 있다. 예를 들어, 파라미터 D99(nm)는 모든 슬러리 입자의 99 중량%가 D99(nm) 이하의 입자 직경을 갖는 입자 크기(직경)를 나타낸다. 즉, D99(nm)는 입자의 99 중량%가 해당되는 입자 크기이다.
- [0163] MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화가 작을수록, 연마 입자의 안정성이 더 커지며, 따라서 CMP 연마 조성물의 안정성이 더 커진다.
- [0164] 입자 크기 분포는 영상화, 동적 광 산란, 유체 역학 유체 분획화, 디스크 원심 분리 등과 같은 임의의 적합한 기술에 의해 측정될 수 있다.
- [0165] MPS(nm) 및 D99(nm)는 모두 본 출원에서 동적 광 산란에 의해 측정된다.
- [0166] 연마 입자 안정성을 제공하는 CMP 조성물은 20 내지 60°C , 25 내지 50°C 범위의 온도에서 적어도 30일, 40일, 50일, 60일, 70일 또는 100일의 보관 시간(shelf time) 동안 MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화 $\leq 6.0\%$, 5.0% , 3.0% , 2.0% , 1.0% , 0.5% , 0.3% 또는 0.1% 를 갖는다.
- [0167] 하기 비제한적인 실시예는 본 발명을 추가로 설명하기 위해 제시된다.
- [0168] **CMP 방법론**
- [0169] 아래에 제시된 실시예에서, CMP 실험은 아래 주어진 절차 및 실험 조건을 사용하여 수행하였다.
- [0170] **용어**
- [0171] **구성 요소**
- [0172] 세리아 코팅된 실리카: 약 100 나노 미터(nm)의 입자 크기를 갖는 연마제로서 사용되며; 이러한 세리아 코팅된 실리카 입자는 약 5 나노 미터(nm) 내지 500 나노 미터(nm) 범위의 입자 크기를 가질 수 있으며;
- [0173] 세리아 코팅된 실리카 입자(다양한 크기를 가짐)는 일본의 JGC사에서 공급받았다.
- [0174] 화학 첨가제, 예를 들어 D-소르비톨, 돌시톨, 프록토오스, 말티톨, 락티톨 및 다른 화학 원료는 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich, 미주리주 세인트 루이스 소재)에서 공급받았다.
- [0175] TEOS: 테트라에틸 오르토실리케이트
- [0176] 연마 패드: 연마 패드, IC1010 및 다른 패드를 다우(DOW, Inc.)에서 공급받아 CMP 과정에서 사용하였다.
- [0177] **파라미터**

- [0178] **일반**
- [0179] Å 또는 A: 옹스트롬 - 길이 단위
- [0180] BP: 배압, psi 단위
- [0181] CMP: 화학 기계적 평탄화 = 화학 기계적 연마
- [0182] CS: 캐리어 속도
- [0183] DF: 하향력(Down force): CMP 과정에서 적용되는 압력, 단위 psi
- [0184] min: 분
- [0185] ml: 밀리리터
- [0186] mV: 밀리 볼트
- [0187] psi: 제곱 인치당 파운드
- [0188] PS: 연마 툴의 플레튼 회전 속도, rpm (revolution per minute: 분당 회전수)
- [0189] SF: 슬러리 유량, ml/min
- [0190] 중량%: (열거된 구성 요소의) 중량 백분율
- [0191] TEOS:SiN 선택비: (TEOS의 제거 속도)/(SiN의 제거 속도)
- [0192] HDP: 고밀도 플라스마 증착된 TEOS
- [0193] TEOS 또는 HDP 제거 속도: 주어진 하향 압력에서 측정된 TEOS 또는 HDP 제거 속도. 상기 열거된 실시예에서 CMP 툴의 하향 압력은 2.0psi, 3.0psi 또는 4.3psi였다.
- [0194] SiN 제거 속도: 주어진 하향 압력에서 측정된 SiN 제거 속도. CMP 툴의 하향 압력은 열거된 실시예에서 3.0 psi였다.
- [0195] **계측법**
- [0196] 막은 크리에이티브 디자인 엔지니어링(Creative Design Engineering, Inc, 95014 캘리포니아 쿠퍼티노 알베스 드라이브 20565 소재)에서 제조한 ResMap CDE, 모델 168로 측정하였다. ResMap 툴은 4점 프로브 시트 저항 툴이다. 막에 대해 5mm 에지 제외 영역에서 49 포인트 직경 스캔을 수행하였다.
- [0197] **CMP 툴**
- [0198] 사용된 CMP 툴은 어플라이드 머티리얼스(Applied Materials, 95054 캘리포니아 산타 클라라 바우어스 애비뉴 3050 소재)에서 제조한 200mm 미라(Mirra), 또는 300mm 리플렉시온(Reflexion)이다. 다우(19713 텔라웨어 뉴워크 벨레뷰 로드 451 소재)에서 공급하는 IC1000 패드를 블랭킷 및 패턴 웨이퍼 연구를 위해 플레튼 1에 사용하였다.
- [0199] IC1010 패드 또는 다른 패드는 패드를 18분 동안 컨디셔닝함으로써 브레이크-인(break-in)되었다. 컨디셔너에 71b의 힘을 가한다. 툴 설정과 패드 브레이크-인을 확인하기 위해 기준선 조건에서 버숨 머티리얼스(Versum Materials Inc.)에서 공급하는 버숨® STI2305 슬러리로 두 개의 텅스텐 모니터와 두 개의 TEOS 모니터를 연마하였다.
- [0200] **웨이퍼**
- [0201] PECVD 또는 LECVD 또는 HD TEOS 웨이퍼를 사용하여 연마 실험을 수행하였다. 이들 블랭킷 웨이퍼는 실리콘 밸리 마이크로 일렉트로닉스(Silicon Valley Microelectronics, 95051 캘리포니아주 산타 클라라 카이퍼 로드 2985 소재)에서 구입하였다.
- [0202] **연마 실험**
- [0203] 블랭킷 웨이퍼 연구에서, 산화물 블랭킷 웨이퍼와 SiN 블랭킷 웨이퍼를 기준선 조건에서 연마하였다. 툴 기준선 조건은 테이블 속도; 87 rpm, 헤드 속도: 93 rpm, 멤브레인 압력; 3.0 psi, 튜브 간 압력; 3.1 psi, 리테이닝(retaining) 링 압력; 5.1 psi, 슬러리 유량; 200 ml/min.

[0204] SWK 어소시에이트(SWK Associates, Inc., 95054 캘리포니아주 산타 클라라 스코트 불바드 2920 소재)에서 공급하는 패터화된 웨이퍼(MIT860)에 대한 연마 실험에 슬러리를 사용하였다. 이 웨이퍼들은 비코(Veeco) VX300 프로파일러/AFM 장치에서 측정하였다. 3개의 상이한 크기의 피치 구조를 산화물 디싱 측정에 사용하였다. 웨이퍼는 중앙, 중간 및 에지 다이 위치에서 측정하였다.

[0205] TEOS:SiN 선택비: CMP 연마 조성물로부터 얻은 (TEOS의 제거 속도)/(SiN의 제거 속도)는 조정 가능하였다.

[0206] **실시예**

[0207] 하기 실시예에서, 0.2 중량%의 세륨 코팅된 실리카, 0.0001 중량% 내지 0.05 중량% 범위의 살생물제 및 탈이온수를 포함하는 연마 조성물을 기준(ref.)으로서 제조하였다.

[0208] 연마 조성물은 기준(0.2 중량%의 세륨 코팅된 실리카, 0.0001 중량% 내지 0.05 중량% 범위의 살생물제 및 탈이온수)과 0.01 중량% 내지 2.0 중량%의 화학 첨가제를 더하여 제조하였다.

[0209] pH 조건 실시예를 제외한 모든 실시예에서, 조성물은 pH가 5.35이었다.

[0210] 산성 pH 조건 및 알칼리성 pH 조건에 사용된 pH 조절제는 각각 질산 및 수산화암모늄이었다.

[0211] **실시예 1**

[0212] 작업 슬러리는 기준 슬러리에 0.15 중량%의 화학 첨가제가 첨가된다.

[0213] 선택된 다양한 화학 첨가제가 막 제거 속도 및 선택비에 미치는 영향을 관찰하였다.

[0214] 상이한 막에 대해 제거 속도(Å/min의 RR)를 테스트하였다. 테스트 결과는 표 1에 열거하였다.

[0215] 표 1에 결과를 나타낸 바와 같이, 세리아 코팅된 실리카를 기재로 하는 슬러리는 TEOS에 대해 더 높은 제거 속도를 제공하였다.

[0216] <표 1>

막 RR (Å/분) 및 TEOS:SiN 선택비에 미치는 화학 첨가제의 영향

| 샘플 | TEOS-RR (Å/min) | HDP-RR (Å/min) | SiN-RR (Å/min) | TEOS: SiN 선택비 |
|--------------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| 0.2 wt.% 세리아 코팅된 실리카 (Ref.) | 3279 | 2718 | 349 | 9 |
| Ref.+0.15 wt.% D-소르비톨 | 2394 | 2299 | 75 | 32 |
| Ref.+0.15 wt.% D-만니톨 | 2741 | 2372 | 124 | 22 |
| Ref.+0.15 wt.% D- (+)- 만노오스 | 2839 | 2104 | 148 | 19 |
| Ref.+ 0.15 wt.% 자일리톨 | 2694 | 2256 | 109 | 25 |
| Ref.+ 0.15 wt.% 메소- 에리트리톨 | 2808 | 2064 | 366 | 8 |

[0217]

[0218] 표 1에 또한 결과를 나타낸 바와 같이, 메소-에리트리톨을 제외한 화학 첨가제 D-소르비톨, D-만니톨, D-만노오스, 및 자일리톨은 여전히 높은 TEOS 및 HDP 막 제거 속도를 제공하고 높은 산화물:SiN 선택비를 제공하면서, Ref.와 비교할 때 SiN 제거 속도를 억제하였다.

[0219] **실시예 2**

[0220] 실시예 2에서, 화학 첨가제가 없는 0.2 중량%의 세리아 코팅된 실리카 연마제 기재 제제를 기준으로 사용하여 사용하였다.

[0221] 화학 첨가제는 작업 슬러리에 연마제로서 0.2 중량%의 세리아 코팅된 실리카와 함께 각각 0.15 중량%(0.15X) 농도로 사용하였다.

[0222] 테스트 결과를 표 2에 열거하였다. 표 1의 HDP RR(Å/min)도 표 2에 열거하였다.

[0223] 표 3은 산화물 트렌치 디싱 속도(Å/min) 대 블랭킷 HDP 막 제거 속도(Å/min)의 비율을 열거하였다.

<표 2>

산화물 트렌치 디싱 및 HDP RR (Å/min)에 미치는 화학 첨가제의 영향

| 조성물 | OP 시간(초) | 100um 피치 디싱 | 200um 피치 디싱 | 블랭킷 HDP RR (Å/min.) |
|-------------------------------------|----------|-------------|-------------|---------------------|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 pH5.35 | 0 | 165 | 291 | 2718 |
| | 60 | 857 | 1096 | |
| | 120 | 1207 | 1531 | |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.15X D-소르비톨 | 0 | 137 | 276 | 2299 |
| | 60 | 247 | 411 | |
| | 120 | 380 | 544 | |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.15X D-만니톨 | 0 | 162 | 285 | 2372 |
| | 60 | 368 | 580 | |
| | 120 | 563 | 816 | |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.15X D-(+)-만노오스 | 0 | 181 | 272 | 2401 |
| | 60 | 660 | 973 | |
| | 120 | 1121 | 1553 | |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.15X 자일리톨 | 0 | 144 | 258 | 2256 |
| | 60 | 485 | 800 | |
| | 120 | 760 | 1166 | |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.15X 메소-에리트리톨 | 0 | 131 | 265 | 2064 |
| | 60 | 732 | 896 | |
| | 120 | 1125 | 1392 | |

테스트 결과를 표 2에 열거하였다. 표 1의 HDP RR(Å/min)도 표 2에 열거하였다.

표 3은 산화물 트렌치 디싱 속도(Å/min) 대 블랭킷 HDP 막 제거 속도(Å/min)의 비율을 열거하였다.

<표 3>

트렌치 디싱 속도(Å)/블랭킷 HDP RR(Å/min.)의 비율

| 조성물 | P100 디싱 속도 (Å/min.) /블랭킷 HDP RR (Å/min.) | P200 디싱 속도 (Å/min.) /블랭킷 HDP RR (Å/min.) |
|-------------------------------------|--|--|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 pH 5.35 | 0.13 | 0.16 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.15X D-소르비톨 | 0.06 | 0.06 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.15X D-만니톨 | 0.08 | 0.12 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.15X D-(+)-만노오스 | 0.2 | 0.24 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.15X 자일리톨 | 0.12 | 0.16 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.15X 메소-에리트리톨 | 0.19 | 0.24 |

표 2 및 3에 결과가 나타난 바와 같이, 연마 조성물에 산화물 트렌치 디싱 감소제로서 다양한 화학 첨가제를 첨가하면 상이한 영향을 나타냈다.

D-소르비톨 및 D-만니톨을 사용한 연마 조성물은 기준과 비교하여 100 μm 피치 및 200 μm 피치 모두에 각각 현저한 산화물 트렌치 디싱 감소를 제공하였다.

자일리톨을 사용한 연마 조성물은 기준과 비교하여 연마시 산화물 트렌치 디싱에 영향을 주지 않았다. D-(+)-만노오스 또는 메소-에리트리톨을 사용한 연마 조성물은 기준보다 산화물 트렌치 디싱이 더 나뉘었다.

표 4에 산화물 트렌치 디싱 대 과잉 연마 제거량의 기울기에 미치는 화학 첨가제의 영향을 열거하였다.

[0234] <표 4>

디싱 대 OP 제거량의 기울기에 미치는 화학 첨가제의 영향

| 조성물 | P100 디싱/OP 제거량의 기울기 | P200 디싱/OP 제거량의 기울기 | P1000 디싱/OP 제거량의 기울기 |
|---|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 0.2X 세리아 코팅된 실리카 | 0.19 | 0.23 | 0.25 |
| 0.2X 세리아 코팅된 실리카 + 0.15x D-소르비톨 | 0.05 | 0.06 | 0.08 |
| 0.2X 세리아 코팅된 실리카 + 0.15x D-만니톨 | 0.08 | 0.11 | 0.40 |
| 0.2X 세리아 코팅된 실리카 + 0.15x D- (+)-만노오스 | 0.20 | 0.27 | 0.38 |
| 0.2X 세리아 코팅된 실리카 + 0.15x 자일리톨 | 0.14 | 0.20 | 0.41 |

[0235]

[0236] 표 4에 결과가 나타난 바와 같이, D-소르비톨 또는 D-만니톨을 사용한 연마 조성물은 기준과 비교할 때 100 μ m 및 200 μ m 피처에 산화 트렌치 디싱 대 과잉 연마량의 훨씬 더 낮은 기울기 값을 제공하였다.

[0237] 다른 첨가제는 기준과 비교하여 디싱 개선을 제공하지 않았다.

[0238] 실시예 3

[0239] 막 제거 속도($\text{\AA}/\text{min}$ 의 RR) 및 선택비에 미치는 선택된 다양한 화학 첨가제의 영향을 관찰하였다. 이들 화학 첨가제는 연마제로서 0.2 중량%의 세리아 코팅된 실리카와 함께 각각 0.1 중량% 농도로 사용하였다.

[0240] 테스트 결과는 표 5에 열거하였다.

[0241] <표 5>

막 RR(A/min.) 및 TEOS:SiN 선택비에 미치는 화학 첨가제의 영향

| 샘플 | TEOS-RR (A/min) | HDP-RR (A/min) | SiN-RR (A/min) | TEOS: SiN 선택비 |
|---------------------|--------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 | 3279 | 2718 | 349 | 9.4 |
| + 0.1x D-소르비톨 | 2968 | 2814 | 92 | 32.3 |
| + 0.1x D- (-)-프록토오스 | 1662 | 1781 | 34 | 48.9 |
| + 0.1x 말티톨 | 2834 | 2679 | 38 | 74.6 |
| + 0.1x 들시톨 | 3127 | 2995 | 45 | 69.5 |

[0242]

[0243] 표 5에 결과를 나타낸 바와 같이, 이들 화학 첨가제 D-소르비톨, D-(-)-프록토오스, 말티톨 및 들시톨은 기준과 비교할 때 SiN 제거 속도를 억제했으며, 여전히 높은 TEOS 및 HDP 막 제거 속도를 제공하였다.

[0244] D-(-)-프록토오스를 가진 CMP 조성물은 SiN의 첨가시 TEOS의 제거를 억제하였지만, 여전히 높은 TEOS:SiN 선택비를 제공하였다.

[0245] 산화물 트렌칭 디싱 대 과잉 연마 시간에 미치는 선택된 다양한 화학 첨가제의 영향을 관찰하였다.

[0246] 테스트 결과를 표 6에 열거하였다. 표 5의 HDP RR(A/min)도 표 6에 열거하였다.

[0247] <표 6>

산화물 트렌치 디싱 및 HDP RR (Å/min)에 미치는 화학 첨가제의 영향

| 샘플 | OP 시간 (초) | 100um 피치 디싱 | 200um 피치 디싱 | 1000um 피치 디싱 | 블랭킷 HDP RR (Å/min.) |
|-------------------------------------|--------------|----------------|----------------|-----------------|---------------------------|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 | 0 | 165 | 291 | 1013 | 2718 |
| | 60 | 857 | 1096 | 1821 | |
| | 120 | 1207 | 1531 | 2392 | |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.1x D-소르비톨 | 0 | 98 | 184 | 432 | 2814 |
| | 60 | 261 | 383 | 1494 | |
| | 120 | 418 | 583 | 1936 | |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 1x D- (-)-프록토오스 | 0 | 123 | 229 | 694 | 1781 |
| | 60 | 315 | 372 | 962 | |
| | 120 | 458 | 527 | 1175 | |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.1x 말티톨 | 108 | 218 | 620 | 620 | 2679 |
| | 228 | 355 | 873 | 873 | |
| | 333 | 482 | 1068 | 1068 | |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.1x 들시톨 | 0 | 152 | 252 | 770 | 2995 |
| | 60 | 238 | 370 | 10 | |
| | 120 | 366 | 495 | 1081 | |

[0248]

[0249]

표 6에 산화물 트렌치 디싱 대 과잉 연마 시간 결과를 나타낸 바와 같이, 화학 첨가제를 포함한 CMP 조성물은 100 μ m 피치 및 200 μ m 피치에 각각 더 낮은 산화물 트렌치 디싱을 제공하였다. 조성물은 기준 조성물과 비교하여 상당한 산화물 트렌치 디싱 감소를 제공하였다.

[0250]

표 7은 산화물 트렌치 디싱 속도(Å/min) 대 블랭킷 HDP 막 제거 속도(Å/min)의 비율을 열거하였다.

[0251]

표 7에 결과가 나타난 바와 같이, 연마 조성물에 화학 첨가제를 첨가하면 트렌치 디싱 속도 대 블랭킷 HDP 막 제거 속도의 비율이 pH 5.35에서 기준 샘플로부터 얻은 비율보다 상당히 감소하였다.

[0252]

<표 7>

트렌치 디싱 속도(Å)/블랭킷 HDP RR(Å/min)의 비율

| 조성물 | P100 디싱 속도 (Å/min.)/블랭킷 HDP RR (Å/min.) | P200 디싱 속도 (Å/min.)/블랭킷 HDP RR (Å/min.) |
|---------------------|---|---|
| 0.2X 세리아 코팅된 실리카 | 0.13 | 0.16 |
| + 0.1x D-소르비톨 | 0.06 | 0.07 |
| + 0.1x D- (-)-프록토오스 | 0.08 | 0.09 |
| + 0.1x 말티톨 | 0.05 | 0.07 |
| + 0.1x 들시톨 | 0.04 | 0.04 |

[0253]

[0254]

다양한 크기의 피치 디싱 대 산화물 과잉 연마량의 기울기는 표 8에 열거하였다.

<표 8>

디싱 대 OP 제거량의 기울기에 미치는 화학 첨가제의 영향

| 조성물 | P100 디싱/OP 제거량의 기울기 | P200 디싱/OP 제거량의 기울기 | P1000 디싱/OP 제거량의 기울기 |
|---------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 0.2X 세리아 코팅된 실리카 | 0.19 | 0.23 | 0.25 |
| + 0.1x D-소르비톨 | 0.06 | 0.07 | 0.27 |
| + 0.1x D- (-)-프룩토오스 | 0.09 | 0.08 | 0.14 |
| + 0.1x 말티톨 | 0.04 | 0.05 | 0.08 |
| + 0.1x 들시톨 | 0.04 | 0.04 | 0.05 |

표 8에 다양한 크기의 피치 디싱 대 산화물 과잉 연마량의 기울기의 결과를 나타낸 바와 같이, 화학 첨가제 및 세리아 코팅된 실리카 연마제 기재 CMP 연마 조성물은 기준으로부터 얻은 기울기 값과 비교하여 훨씬 낮은 기울기 값을 제공하였다.

실시예 4

실시예 4에서, 제거 속도 및 TEOS:SiN 선택비를 테스트하기 위해, pH 5.35에서 농도가 상이한 화학 첨가제를 포함한 CMP 연마 조성물로 테스트를 수행하였다.

테스트 결과는 표 9에 열거하였다.

<표 9>

막 RR (A/min.) 및 산화물:SiN의 선택비에 미치는 첨가제 농도의 영향

| 샘플 | TEOS-RR (A/min) | HDP-RR (A/min) | SiN-RR (A/min) | TEOS: SiN 선택비 |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 +0.05x D-소르비톨 | 3595 | 3128 | 110 | 33 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 +0.1x D-소르비톨 | 3821 | 3425 | 112 | 34 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 +0.15x D-소르비톨 | 3651 | 3517 | 83 | 44 |

표 9에 결과를 나타낸 바와 같이, 조성물에 사용된 D-소르비톨의 농도가 증가하면 유사한 TEOS 제거 속도를 얻고, HPD 막 제거 속도가 증가하고 TEOS:SiN 선택비도 약간 또는 상당히 증가하였다.

선택된 화학 첨가제 D-소르비톨 농도로부터 산화물 트렌칭 디싱 대 과잉 연마 시간에 미치는 영향을 다양한 크기의 피치 피치에 테스트하였다.

테스트 결과는 표 10에 열거하였다.

<표 10>

산화물 트렌치 디싱 대 OP 시간(초)에 미치는 화학 첨가제 D-소르비톨 농도의 영향

| 조성물 | 연마 시간 (초) | 100um 피치 디싱 | 200um 피치 디싱 | 블랭킷 HDP RR |
|--|--------------|----------------|----------------|---------------|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.05x D- 소르비톨 | 0 | 198 | 332 | 3128 |
| | 60 | 453 | 690 | |
| | 120 | 573 | 842 | |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.1x D-소르비톨 | 0 | 182 | 288 | 3425 |
| | 60 | 355 | 551 | |
| | 120 | 499 | 736 | |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.15x D- 소르비톨 | 0 | 132 | 246 | 3517 |
| | 60 | 269 | 423 | |
| | 120 | 423 | 595 | |

표 10에 결과를 나타낸 바와 같이, D-소르비톨을 상이한 농도로 함유한 테스트된 3가지 모든 CMP 연마 조성물은 100 μ m 피치 및 200 μ m 피치 모두에 낮은 산화물 트렌치 디싱을 나타냈다.

또한, 화학 첨가제 D-소르비톨 농도가 증가함에 따라, 산화물 트렌치 디싱은 더욱 감소한다.

표 10에 결과를 나타낸 바와 같이, D-소르비톨을 상이한 농도로 함유한 테스트된 3가지 모든 CMP 연마 조성물은 100 μ m 피치 및 200 μ m 피치 모두에 낮은 산화물 트렌치 디싱을 나타냈다.

또한, 화학 첨가제 D-소르비톨 농도가 증가함에 따라, 산화물 트렌치 디싱은 더욱 감소한다.

표 11은 D-소르비톨의 농도가 상이한 조성물로부터의 트렌치 디싱 속도(\AA)/블랭킷 HDP RR ($\text{\AA}/\text{min}$)의 비율을 열거하였다.

<표 11>

트렌치 디싱 속도 (\AA)/블랭킷 HDP RR ($\text{\AA}/\text{min}$)의 비율 대 D-소르비톨의 농도

| 조성물 | P100 디싱 속도 ($\text{\AA}/\text{min}$.) / 블랭킷 HDP RR ($\text{\AA}/\text{min}$.) | P200 디싱 속도 ($\text{\AA}/\text{min}$.) / 블랭킷 HDP RR ($\text{\AA}/\text{min}$.) |
|-------------------------------------|---|---|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.05x D- 소르비톨 | 0.04 | 0.05 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.1x D- 소르비톨 | 0.04 | 0.05 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.15x D- 소르비톨 | 0.04 | 0.05 |

표 11에 결과가 나타난 바와 같이, pH 5.35에서 조성물에 사용된 D-소르비톨 모두는 테스트된 상이한 농도에 걸쳐 트렌치 디싱 속도 대 블랭킷 HDP 막 제거 속도의 비율을 상당히 감소시켰다.

따라서, D-소르비톨은 광범위한 농도 범위에서 효과적인 산화물 트렌치 디싱 감소제로서 사용될 수 있다.

다양한 크기의 피치 디싱 대 산화물 과잉 연마량의 기울기를 테스트하여 그 결과를 표 12에 열거하였다.

<표 12>

디싱 대 OP 제거량의 기울기에 미치는 첨가제 농도의 영향

| 조성물 | P100 디싱/OP 제거량의 기울기 | P200 디싱/OP 제거량의 기울기 |
|-----------------------------------|------------------------|------------------------|
| STI2305 (기준) | 0.01 | 0.01 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카+ 0.05x D-소르비톨 | 0.06 | 0.08 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카+ 0.1x D-소르비톨 | 0.05 | 0.07 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카+ 0.15x D-소르비톨 | 0.04 | 0.05 |

표 12에 다양한 크기의 피치 디싱 대 산화물 과잉 연마량의 기울기의 결과를 나타낸 바와 같이, CMP 연마 조성물에서 상이한 농도의 D-소르비톨은 모두 기준 샘플과 비교하여 유사한 기울기 값을 제공하였다.

또한, D-소르비톨 농도가 증가함에 따라, 다양한 크기의 피치 디싱 대 산화물 과잉 연마량의 기울기는 0초의 과잉 연마 시간에서 점차 감소하였다.

실시예 5

실시예 5에서, pH 값이 상이한 CMP 연마 조성물로 테스트를 수행하였다.

연마제로서 0.2 중량%의 세리아 코팅된 실리카와 화학 첨가제로서 0.1 중량%의 D-소르비톨로 구성된 조성물을 3가지 상이한 pH 조건에서 테스트하였다.

상이한 막에 대해 제거 속도($\text{\AA}/\text{min}$ 에서 RR)를 테스트하였다. 테스트 결과는 표 13에 열거하였다.

<표 13>

막 RR ($\text{\AA}/\text{min}$) 및 산화물:SiN의 선택비에 미치는 pH의 영향

| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.1% D- 소르비톨 | TEOS-RR ($\text{\AA}/\text{min}$) | HDP-RR ($\text{\AA}/\text{min}$) | SiN-RR ($\text{\AA}/\text{min}$) | TEOS: SiN 선택비 |
|---------------------------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------|
| pH 5.35 | 3821 | 3425 | 112 | 34 |
| pH 6 | 3759 | 3415 | 131 | 29 |
| pH 8 | 2932 | 3084 | 94 | 31 |

표 10에 결과를 나타낸 바와 같이, 조성물은 산성, 중성 또는 알칼리성 pH 조건에서 높은 TEOS 및 HDP 막 제거 속도, 낮은 SiN 제거 속도, 및 높은 TEOS:SiN 선택비를 제공함으로써 일관된 성능을 나타냈다.

CMP 연마 조성물을 사용한 산화물 트렌치 디싱 대 과잉 연마 시간에 미치는 pH 조건의 영향에 관한 테스트 결과는 수행하였다.

결과는 표 14에 열거하였다.

표 14에 결과를 나타낸 바와 같이, 3가지 상이한 pH 조건에서 연마제로서 동일한 농도의 세리아 코팅된 실리카와 산화물 트렌칭 디싱 감소제로서 D-소르비톨에 대해 유사한 산화물 트렌칭 디싱 대 과잉 연마 시간 및 HDP 막 제거 속도를 얻었다.

<표 14>

산화물 트렌치 디싱 대 과잉 연마 시간(초) 및 HDP 막 RR (Å/min.)에 미치는 pH 조건의 영향

| 조성물 & pH | 연마시간 (초) | 100um 피치 디싱 | 200um 피치 디싱 | 블랭킷 HDP RR |
|--|----------|-------------|-------------|------------|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.1x D-소르비톨 (pH 5.35) | 0 | 182 | 288 | 3425 |
| | 60 | 355 | 551 | |
| | 120 | 499 | 736 | |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.1x D-소르비톨 (pH 6) | 0 | 169 | 325 | 3415 |
| | 60 | 354 | 566 | |
| | 120 | 506 | 800 | |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.1x D-소르비톨 (pH 8) | 0 | 193 | 360 | 3084 |
| | 60 | 391 | 615 | |
| | 120 | 537 | 814 | |

표 15는 트렌치 디싱 속도(Å)/블랭킷 HDP RR(Å/min)의 비율의 결과를 나타냈다.

<표 15>

상이한 pH에서 트렌치 디싱 속도(Å)/블랭킷 HDP RR (Å/min.)의 비율

| 조성물 | P100 디싱 속도 (Å/min.) / 블랭킷 HDP RR (Å/min.) | P200 디싱 속도 (Å/min.) / 블랭킷 HDP RR (Å/min.) |
|--|---|---|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.1X D-소르비톨 (pH 5.35) | 0.04 | 0.05 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.1X D-소르비톨 (pH 6) | 0.04 | 0.07 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.1X D-소르비톨 (pH 7) | 0.05 | 0.06 |

표 15에 결과가 나타난 바와 같이, 상이한 pH 조건에서 연마 조성물에 산화물 트렌치 디싱 감소제로서 사용되는 화학 첨가제인 D-소르비톨을 첨가하면 비율의 상당한 감소를 보였으며, 이는 D-소르비톨이 광범위한 pH 범위에서 매우 효과적인 산화물 트렌치 디싱 감소제로서 사용될 수 있다는 것을 나타냈다.

실시예 6

실시예 6에서, 막 제거 속도 및 선택비에 미치는 상기 열거된 여러 가지 유형의 화학 첨가제로부터 선택된 다양한 화학 첨가제의 영향을 관찰하였다.

테스트되는 모든 화학 첨가제의 동일한 물 농도를 8.132mM로 각각 사용하였다.

pH 조건 테스트를 위한 실시예를 제외한 모든 실시예는 pH가 5.35였다.

pH 조건 테스트에서 사용된 실시예에 대해, 산성 pH 조건과 알칼리성 pH 조건에 사용된 pH 조절제는 각각 질산 및 수산화암모늄이었다.

상이한 막에 대해 제거 속도(Å/min의 RR) 및 제거 선택비를 테스트하였다. 테스트 결과는 표 16에 열거하였다.

표 16에 결과를 나타낸 바와 같이, 연마 조성물에서 8.132mM 농도로 사용된 경우, 이들 화학 첨가제는 기준과 비교하여 유사한 TEOS 막 제거 속도, HDP 막 제거 속도를 제공하였으며, SiN 제거 속도를 약간 또는 상당히 억제하였다.

[0305] <표 16>

막 RR (A/min.) 및 TEOS:SiN 선택비에 미치는 8.132mM 농도의 화학 첨가제의 영향

| 조성물 | TEOS RR (A/min.) | HDP RR (A/min.) | PECVD SiN RR (A/min.) | TEOS: SiN 선택비 |
|----------------------------------|------------------|-----------------|-----------------------|---------------|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 | 2754 | 1886 | 432 | 6.4 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카+8.132mM 말티톨 | 2609 | 2493 | 45 | 58.4 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카+8.132mM 리보오스 | 2862 | 2512 | 114 | 25.1 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카+8.132mM 아라비노오스 | 2963 | 1985 | 393 | 7.5 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카+8.132mM 베타-락토오스 | 2913 | 2186 | 115 | 25.3 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카+8.132mM 미오-이노시톨 | 2899 | 2028 | 201 | 14.4 |

[0306]

[0307]

산화물:SiN 선택비는 약간의 증가(아라비노오스, 미오-이노시톨)에서 상당한 증가(말티톨, 리보오스 및 베타-락토오스)까지 변동이 있었다. 이들 테스트된 화학물질 중에서, 말티톨은 가장 효율적인 SiN 제거 속도 억제 화학 첨가제로 나타났으며, 리보오스 및 베타-락토오스도 매우 효율적인 SiN 제거 속도 억제 첨가제로 나타났다.

[0308]

실시예 7

[0309]

다음의 화학 첨가제, 말티톨, D-소르비톨, 락티톨, 리보오스 및 베타-락토오스를 pH 5.35에서 0.2 중량%의 세리아 코팅된 실리카 연마제를 포함한 연마 조성물에 사용하여 산화물 패턴화된 웨이퍼 연마에 대한 연마 테스트를 수행하였다. 화학 첨가제는 조성물에 0.15 중량%로 사용하였다.

[0310]

막 제거 속도 및 선택비에 미치는 다양한 화학 첨가제의 영향을 관찰하였다.

[0311]

테스트 결과는 표 17에 열거하였다.

[0312]

표 17에 결과를 나타낸 바와 같이, 모든 조성물은 기준 샘플과 비교하여 유사하게 높은 TEOS 막 제거 속도를 제공하고, HDP 막의 높은 제거 속도를 증가시키고, SiN 제거 속도를 상당히 억제하고, 산화물: SiN 선택비를 상당히 증가시켰다.

[0313]

<표 17>

막 RR (A/min.) 및 TEOS: SiN 선택비에 미치는 화학 첨가제의 영향

| 조성물 | TEOS RR (A/min) | HDP RR (A/min) | SiN RR (A/min) | TEOS: SiN 선택비 |
|-------------------------------|-----------------|----------------|----------------|---------------|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 pH5.35 | 4310 | 3047 | 557 | 8 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카+0.15% D-소르비톨 | 3605 | 3992 | 65 | 36 |
| 0.2% CPOP+0.15% 말티톨 | 4505 | 4203 | 61 | 39 |
| 0.2% CPOP+0.15% 락티톨 | 4563 | 4183 | 85 | 41 |
| 0.2% CPOP+0.15% 리보오스 | 4517 | 4325 | 103 | 39 |
| 0.2% CPOP+0.15% 베타-락토오스 | 4716 | 4049 | 80 | 46 |

[0314]

[0315]

산화물 트랜칭 디싱 대 과잉 연마 시간에 미치는 다양한 화학 첨가제의 영향을 관찰하였다. 이들 화학 첨가제는 연마제로서 0.2 중량%의 세리아 코팅된 실리카와 함께 각각 0.15 중량%(0.15X) 농도로 사용하였으며, 모든 제제는 pH 5.35였다.

[0316]

테스트 결과는 표 18에 열거하였다.

[0317] <표 18>

산화물 트렌치 디싱 및 HDP RR(A/min)에 미치는 화학 첨가제의 영향

| 조성물 | OP 시간(초) | 100um 피치 디싱 | 200um 피치 디싱 |
|------------------------------------|----------|-------------|-------------|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 pH5.35 | 0 | 165 | 291 |
| | 60 | 857 | 1096 |
| | 120 | 1207 | 1531 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카+0.15% 소르비톨 | 0 | 94 | 222 |
| | 60 | 216 | 351 |
| | 120 | 314 | 475 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카+0.15% 말티톨 | 0 | 135 | 261 |
| | 60 | 293 | 463 |
| | 120 | 413 | 641 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카+0.15% 락티톨 | 0 | 120 | 193 |
| | 60 | 313 | 436 |
| | 120 | 468 | 646 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카+0.15% 리보오스 | 0 | 88 | 176 |
| | 60 | 290 | 409 |
| | 120 | 441 | 606 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카+ 0.15% 베타-락토오스 | 0 | 141 | 259 |
| | 60 | 387 | 587 |
| | 120 | 579 | 870 |

[0318]

[0319]

표 18에 산화물 트렌치 디싱 대 과잉 연마 시간 결과를 나타낸 바와 같이, CMP 연마 조성물에서 세리아 코팅된 실리카 연마제와 함께 사용되는 경우, 이들 화학 첨가제 모두는 100 μ m 피치와 200 μ m 피치 피처에 각각 60초 또는 120초에서의 과잉 연마 시간에 대해 크게 감소한 산물 트렌치 디싱을 제공하였으며, 기준과 비교하여 상당한 산화물 트렌치 디싱 감소를 제공하였다.

[0320]

표 19는 트렌치 디싱 속도(\AA)/블랭킷 HDP RR($\text{\AA}/\text{min}$)의 비율의 결과를 나타냈다.

[0321]

<표 19>

트렌치 디싱 속도(\AA)/블랭킷 HDP RR ($\text{\AA}/\text{min}$)의 비율

| 조성물 | P100 디싱 속도 ($\text{\AA}/\text{min.}$)/블랭킷 HDP RR ($\text{\AA}/\text{min.}$) | P200 디싱 속도 ($\text{\AA}/\text{min.}$)/블랭킷 HDP RR ($\text{\AA}/\text{min.}$) |
|------------------------------------|---|---|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 pH5.35 | 0.13 | 0.16 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카+0.15% 소르비톨 | 0.02 | 0.03 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카+0.15% 말티톨 | 0.05 | 0.04 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카+0.15% 락티톨 | 0.04 | 0.05 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카+0.15% 리보오스 | 0.03 | 0.05 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카+0.15% 베타- 락토오스 | 0.05 | 0.07 |

[0322]

[0323]

표 19에 결과가 나타난 바와 같이, 화학 첨가제를 사용하는 테스트된 모든 연마 조성물은 트렌치 디싱 속도 대 블랭킷 HDP 막 제거 속도의 비율의 상당한 감소를 나타냈는데, 이것으로 이들 모든 화학 첨가제가 본 발명의 CMP 연마 조성물에서 매우 효과적인 산화물 트렌치 디싱 감소제로서 사용될 수 있음을 나타냈다.

[0324]

실시예 8

[0325]

연마 조성물을 기준(0.2 중량%의 세리아 코팅된 실리카, 0.0001 중량% 내지 0.05 중량% 범위의 살생물제 및 탈이온수)으로 제조하였으며 0.2 중량%의 말티톨 또는 락티톨은 0.28 중량%로 사용하였다.

[0326]

모든 실시예 조성물은 pH가 5.35이었다.

[0327]

상이한 막에 대해 제거 속도($\text{\AA}/\text{min}$ 의 RR)를 테스트하였다. 막 제거 속도 및 선택비에 미치는 2가지 선택된 화학 첨가제, 말티톨 및 락티톨의 영향을 관찰하였다.

[0328]

테스트 결과는 표 20에 열거하였다.

[0329] <표 20>

막 RR(Å/min) 및 TEOS:SiN 선택비에 미치는 말티톨 또는 락티톨의 영향

| 조성물 | TEOS 막 RR (Å/min.) | HDP 막 RR (Å/min.) | SiN 막 RR (Å/min.) | TEOS: SiN 선택비 |
|---|-----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 pH 5.35 | 3279 | 2718 | 349 | 9.4 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 말티톨 pH 5.35 | 2623 | 2639 | 46 | 57.0 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 락티톨 pH 5.35 | 2630 | 2547 | 55 | 47.8 |

[0330]

[0331] 표 20에 결과가 나타난 바와 같이, 연마 조성물에 화학 첨가제인 말티톨 또는 첨가하면 여전히 높은 TEOS 및 HDP 막 제거 속도를 제공하면서 SiN 제거 속도를 상당히 억제하여, 산화물:SiN 막 연마 선택비를 상당히 증가시켰다.

[0332] 실시예 9

[0333] 본 실시예에서는 실시예 8에서의 실시예 조성물을 사용하였다.

[0334] 상이한 과잉 연마 시간과 함께 또는 없이 산화물 트렌칭 디싱을 테스트하였다. 산화물 트렌칭 디싱 대 과잉 연마 시간에 미치는 말티톨 또는 락티톨의 영향을 관찰하였다.

[0335] 테스트 결과는 표 21에 열거하였다.

[0336] <표 21>

산화물 트렌칭 디싱 대 OP 시간(초)에 미치는 말티톨 또는 락티톨의 영향

| 조성물 | OP 시간(초) | 100um 피치 디싱 | 200um 피치 디싱 |
|---|----------|----------------|----------------|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 pH 5.35 Ref. | 0 | 165 | 291 |
| | 60 | 857 | 1096 |
| | 120 | 1207 | 1531 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 말티톨 pH 5.35 | 0 | 408 | 616 |
| | 60 | 480 | 713 |
| | 120 | 542 | 803 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 락티톨 pH 5.35 | 0 | 349 | 563 |
| | 60 | 438 | 702 |
| | 120 | 510 | 779 |

[0337]

[0338] 표 21에 결과가 나타난 바와 같이, 화학 첨가제, 말티톨 또는 락티톨을 첨가한 연마 조성물은 60초 또는 120초의 과잉 연마 시간을 적용할 때 100 μm 피치 및 200 μm 피치에 각각 낮은 산화물 트렌칭 디싱을 제공하였다.

[0339] 조성물은 화학 첨가제, 말티톨 또는 락티톨을 갖지 않는 기준 조성물과 비교하여 상당한 산화물 트렌칭 디싱 감소를 제공하였다.

[0340] 표 22는 트렌칭 디싱 속도(Å)/블랭킷 HDP RR (Å/min)의 비율의 결과를 나타냈다.

[0341] <표 22>

트렌치 디싱 속도(A)/블랭킷 HDP RR(A/min)의 비율

| 조성물 | P100 디싱 속도 (Å/min.) /블랭킷 HDP RR (A/min.) | P200 디싱 속도 (Å/min.) /블랭킷 HDP RR (A/min.) |
|---|--|--|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 pH 5.35 | 0.13 | 0.16 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 말티톨 pH 5.35 | 0.02 | 0.03 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 락티톨 pH 5.35 | 0.03 | 0.03 |

[0342]

[0343] 표 22에 결과가 나타난 바와 같이, 연마 조성물에 산화물 트렌치 디싱 감소제로서 말티톨 또는 락티톨 중 어느 하나를 첨가하면 트렌치 디싱 속도 대 블랭킷 HDP 막 제거 속도의 비율이 상당히 감소하였으며, 이 비율이 낮을수록 산화물 트렌치 디싱이 더 감소한다.

[0344] 산화물 트렌치 디싱 대 OP 제거량의 기울기를 표 23에 나타냈다.

[0345] <표 23>

디싱 대 OP 제거량의 기울기에 미치는 말티톨 또는 락티톨의 영향

| 조성물 | P100 디싱/OP 제거량의 기울기 | P200 디싱/OP 제거량의 기울기 | P1000 디싱/OP 제거량의 기울기 |
|---|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 pH 5.35 Ref. | 0.19 | 0.23 | 0.25 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 말티톨 pH 5.35 | 0.04 | 0.05 | 0.08 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 락티톨 pH 5.35 | 0.04 | 0.06 | 0.09 |

[0346]

[0347] 표 23에 열거된 결과는 화학 첨가제, 말티톨 또는 락티톨을 포함한 조성물이 더 낮은 기울기를 나타냈으며, 이것으로 과잉 연마 단계에서 더 많은 산화물 막이 제거되더라도 낮은 산화물 트렌치 디싱을 유지하기 위한 양호한 과잉 연마 윈도우를 나타냈다.

[0348] 표 23에 나타낸 바와 같이, 이들 화학 첨가제, 말티톨 또는 락티톨, 및 세리아 코팅된 실리카 기재 CMP 연마 조성물은 또한 세리아 코팅된 실리카 연마제 기재 기준 샘플에 대해 얻은 기울기 값과 비교하여 훨씬 낮은 기울기 값을 나타냈다.

[0349] 실시예 10

[0350] 실시예 10에서, 표 24에 열거된 말티톨 또는 락티톨 및 기준을 사용한 연마 조성물에 대해 트렌치 산화물 손실 속도를 비교하였다.

[0351] <표 24>

트렌치 손실 속도(Å/min)에 미치는 말티톨 또는 락티톨의 영향

| 조성물 | P100 트렌치 손실 속도 (Å/초) | P200 트렌치 손실 속도 (Å/초) |
|---|----------------------------|----------------------------|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 pH 5.35 Ref. | 18.5 | 19.3 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 말티톨 pH 5.35 | 2.0 | 2.5 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 락티톨 pH 5.35 | 2.3 | 2.6 |

[0352]

[0353] 표 24에 결과가 나타난 바와 같이, 산화물 트렌치 디싱 감소제로서 말티톨 또는 락티톨을 연마 조성물에 첨가한 경우, 화학 첨가제를 사용하지 않은 기준 샘플에 비해 트렌치 손실 속도가 상당히 감소하였다.

[0354] 실시예 11

[0355] 조성물은 표 19에 나타난 바와 같이 제조하였다.

[0356] 조성물은 연마제로서 0.2 중량%의 세리아 코팅된 실리카, 화학 첨가제로서 0.28 중량%의 락티톨, 살생물제, DI 수, 및 상이한 pH 조건을 제공하기 위한 pH 조절제를 사용하였다.

[0357] 상이한 막에 대해 제거 속도($\text{\AA}/\text{min}$ 의 RR)를 테스트하였다. 막 제거 속도 및 선택비에 미치는 pH 조건의 영향을 관찰하였다.

[0358] 테스트 결과는 표 25에 열거하였다.

[0359] <표 25>

막 RR($\text{\AA}/\text{min}$) 및 산화물:SiN의 선택비에 미치는 pH의 영향

| 조성물 | TEOS 막 RR ($\text{\AA}/\text{min}$.) | HDP 막 RR ($\text{\AA}/\text{min}$.) | SiN 막 RR ($\text{\AA}/\text{min}$.) | TEOS: SiN 선택비 |
|--|---|--|--|---------------------|
| 0.2%세리아 코팅된 실리카 pH 5.35 | 3279 | 2718 | 349 | 9.4 |
| 0.2%세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 락티톨 pH 5.35 | 2623 | 2639 | 46 | 57.0 |
| 0.2%세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 락티톨 pH 7.0 | 2524 | 2517 | 56 | 45.1 |
| 0.2%세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 락티톨 pH 8.0 | 2401 | 2417 | 52 | 46.2 |

[0360]

[0361] 표 25에 결과가 나타난 바와 같이, 3가지 상이한 pH 조건(산성, 중성 또는 알칼리성)에서 연마 조성물에 산화물 트렌치 디싱 감소제로서 락티톨을 첨가하여 화학 첨가제로서 락티톨을 사용하지 않은 기준 샘플에 비교하여 유사한 TEOS 및 HDP 막 제거 속도를 제공하였으며, SiN 막 제거 속도를 매우 효과적으로 억제하였으며, 훨씬 더 높은 TEOS:SiN 선택비를 산출하였다.

[0362] 화학 첨가제로서 락티톨을 사용하지 않거나 사용하여 과잉 연마 시간에 대해 산화물 트렌치 디싱을 테스트하였다.

[0363] 상이한 pH 조건에서 산화물 트렌칭 디싱 대 과잉 연마 시간에 미치는 락티톨 함유 연마 조성물의 영향을 관찰하였다.

[0364] 테스트 결과는 표 26에 열거하였다.

[0365] 표 26에 결과가 나타난 바와 같이, 상이한 pH 조건에서 락티톨을 첨가한 연마 조성물은 60초 또는 120초의 과잉 연마 시간을 적용하였을 때 $100\mu\text{m}$ 피치, 및 $200\mu\text{m}$ 피치에 각각 낮은 산화물 트렌치 디싱을 제공하였다.

[0366] 산화물 트렌치 디싱 감소제로서 락티톨을 포함한 조성물은 화학 첨가제인 락티톨이 없는 기준 연마 조성물과 비교하여 상당한 산화물 트렌치 디싱 감소를 제공하였다.

[0367] <표 26>

상이한 pH 조건에서 산화물 트렌치 디싱 대 OP 시간(초)에 미치는 락티톨의 영향

| 조성물 | OP 시간 (초) | 100um 피치 디싱 | 200um 피치 디싱 |
|--|--------------|----------------|----------------|
| 0.2%세리아 코팅된 실리카 pH5.35 Ref. | 0 | 165 | 291 |
| | 60 | 857 | 1096 |
| | 120 | 1207 | 1531 |
| 0.2%세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 락티톨 pH 5.35 | 0 | 349 | 563 |
| | 60 | 438 | 702 |
| | 120 | 510 | 779 |
| 0.2%세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 락티톨 pH 7.0 | 0 | 73 | 182 |
| | 60 | 222 | 390 |
| | 120 | 346 | 532 |
| 0.2%세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 락티톨 pH 8.0 | 0 | 269 | 386 |
| | 60 | 425 | 576 |
| | 120 | 568 | 766 |

[0368]

[0369] 표 27은 상이한 pH에서 트렌치 디싱 속도(A)/블랭킷 HDP RR(A/min.)의 비율을 나타냈다.

[0370] <표 27>

상이한 pH에서 트렌치 디싱 속도(A)/블랭킷 HDP RR(A/min.)의 비율

| 조성물 | P100 디싱 속도 (Å/min.) /블랭킷 HDP RR (A/min.) | P200 디싱 속도 (Å/min.) /블랭킷 HDP RR (A/min.) |
|---|--|--|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 pH 5.35 | 0.13 | 0.16 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 락티톨 pH 5.35 | 0.03 | 0.03 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 락티톨 pH 7.0 | 0.05 | 0.06 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 락티톨 pH 8.0 | 0.06 | 0.08 |

[0371]

[0372] 표 27에 결과가 나타난 바와 같이, 연마 조성물에 산화물 트렌치 디싱 감소제로서 락티톨을 첨가하면 상이한 pH 조건에서 트렌치 디싱 속도 대 블랭킷 HDP 막 제거 속도의 비율이 pH 5.35에서 기준 샘플에 대해 얻은 비율보다 상당히 감소하였다.

[0373] 상이한 pH 조건에서 산화물 트렌치 디싱 대 OP 제거량의 기울기를 표 28에 나타냈다.

[0374] <표 28>

상이한 pH에서 디싱 대 OP 제거량의 기울기에 미치는 락티톨의 영향

| 조성물 | P100 디싱/OP 제거량의 기울기 | P200 디싱/OP 제거량의 기울기 |
|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 pH 5.35 | 0.19 | 0.23 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 락티톨 pH 5.35 | 0.04 | 0.06 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 락티톨 pH 7.0 | 0.06 | 0.08 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 락티톨 pH 8.0 | 0.06 | 0.08 |

표 28에 열거된 결과는 상이한 pH 조건에서 화학 첨가제, 락티톨을 포함한 조성물이 트렌치 디싱 대 과잉 연마 제거량의 더 낮은 기울기를 제공함을 나타냈으며, 이것으로 과잉 연마 단계에서 더 많은 산화물 막이 제거되더라도 낮은 산화 트렌치 디싱을 유지하기 위한 양호한 과잉 연마 윈도우를 나타냈다.

표 28에 나타낸 바와 같이, 락티톨 및 세리아 코팅된 실리카 기재 CMP 연마 조성물은 또한 pH 5.35에서 세리아 코팅된 실리카 연마제 기재 기준 샘플에 대해 얻은 기울기 값과 비교하여 상이한 pH 조건에서 훨씬 더 낮은 기울기 값을 나타냈다.

실시예 11에서, 상이한 pH 조건에서 락티톨을 사용하거나 pH 5.35에서 락티톨을 사용하지 않는 연마 조성물에 대해 트렌치 산화물 손실 속도를 비교하고 표 29에 열거하였다.

[0379] <표 29>

상이한 pH 조건에서 트렌치 손실 속도($\text{\AA}/\text{min.}$)에 미치는 락티톨의 영향

| 조성물 | P100 트렌치 손실 속도 ($\text{\AA}/\text{초}$) | P200 트렌치 손실 속도 ($\text{\AA}/\text{초}$) |
|--------------------------------------|--|--|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 pH 5.35 Ref. | 18.5 | 19.3 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 락티톨 pH 5.35 | 2.3 | 2.6 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 락티톨 pH 7.0 | 3.3 | 4.0 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 락티톨 pH 8.0 | 3.7 | 4.2 |

표 29에 결과가 나타난 바와 같이, 상이한 pH 조건에서 연마 조성물에 산화물 트렌치 디싱 감소제로서 락티톨을 첨가하면, 화학 첨가제로서 락티톨을 사용하지 않는 기준 샘플에 비해 트렌치 손실 속도가 상당히 감소하였다.

산화물 트렌치 디싱 감소제로서 락티톨을 사용하여 상이한 pH 조건에서 얻은 연마 테스트 결과는 CMP 연마 조성물이 산성, 중성 또는 알칼리성 pH 조건을 포함하는 광범위한 pH 범위에서 사용될 수 있음을 입증하였다.

[0383] 실시예 12

연마 조성물에 산화물 트렌치 감소제로서 말티톨 또는 락티톨 또는 이의 유도체와 같은 적합한 화학 첨가제를 사용하는 경우, 이들 화학 첨가제는 CMP 연마 조성물에서 세리아 코팅된 무기 산화물 연마제의 안정성에 약간의 영향을 미칠 수 있다. CMP 연마 조성물에서, 일정하고 바람직한 CMP 연마 성능을 보장하기 위해 양호한 연마 입자 안정성을 갖는 것이 매우 중요하다.

전형적으로, 연마 입자 안정성은 MPS(nm)(= 평균 입자 크기) 및 D99(nm) 변화를 시간 대해 또는 상승된 온도에서 모니터링하여 테스트한다. MPS(nm) 및 D99(nm)의 변화가 작을수록, 본 발명의 연마 조성물의 안정성이 더 우수

하다.

[0386] 이 실시예에서, 화학 첨가제를 가진 조성물에서 세리아 코팅된 실리카 연마 입자의 안정성은 평균 입자 크기의 변화 및 입자 크기 분포 D99의 변화를 측정하여 모니터링하였다.

[0387] 테스트 샘플은 0.2 중량% 또는 기타 중량%의 세리아 코팅된 실리카 연마제; 매우 낮은 농도의 살생물제; 산화물 트렌치 디싱 감소제로서 0.15 중량% 말티톨, 0.15 중량% 락티톨, 또는 0.0787 중량% 미오-이노시톨을 사용하여 만들었으며 pH를 5.35로 조정하였다.

[0388] 연마 조성물에 대한 연마 안정성 테스트는 50℃에서 적어도 10일 이상 동안 수행하였다.

[0389] 테스트된 연마 조성물의 MPS(nm) 또는 D99(nm)는 DLS 기술(DLS = 동적 광 산란)을 사용하여 측정하였다.

[0390] 화학 첨가제를 포함하는 사용된 세리아 코팅된 실리카 연마제의 안정성 테스트 결과는 하기 표 30에 열거하였다.

[0391] <표 30>

50℃에서의 입자 크기 안정성(MPS) 테스트 결과 - D99(nm)

| 조성물/일수 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 11 | 18 | 32 |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|-------|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.15% 말티톨 | 179.6 | 179.6 | 178.4 | 179.6 | 180 | | 183 | |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.15% 락티톨 | 180 | 178.8 | 180.9 | 179.6 | 180.6 | | | 182.3 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.0787% 미오-이노시톨 | 180.8 | 178.5 | 179.6 | 180.4 | 181.5 | 182.3 | | |

[0392]

[0393] 50℃에서 제4일까지, 0.2 중량%의 세리아 코팅된 실리카 입자는 0.15 중량% 말티톨, 0.15 중량%, 락티톨 및 0.0787 중량% 미오-이노시톨을 각각 가진 조성물에서 0.23%, 0.34% 및 0.39%의 MPS 변화를 보였다.

[0394] 0.15 중량% 말티톨을 가진 조성물에서 0.2 중량% 세리아 코팅된 실리카 입자는 50℃에서 제18일까지 1.9% 미만의 평균 입자 크기 변화를 보였다.

[0395] 0.0787 중량% 미오-이노시톨을 가진 조성물에서 0.2 중량% 세리아 코팅된 실리카 입자는 50℃에서 제11일까지 0.83% 미만의 평균 입자 크기 변화를 보였다.

[0396] 0.15 중량% 락티톨을 가진 조성물에서 0.2 중량% 세리아 코팅된 실리카 입자는 50℃에서 제32일까지 1.3% 미만의 평균 입자 크기 변화를 보였다.

[0397] 표 31에 더 많은 안정성 테스트를 열거하였다.

[0398] <표 31>

50℃에서의 입자 크기 안정성 테스트 결과 - MPS (nm) 및 D99(nm)

| 조성물 | 입자 크기 (nm) | 제0일 | 제1일 | 제4일 | 제8일 | 제15일 | 제22일 | 제33일 | 제40일 | 제62일 |
|--------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.15% 말티톨 pH 5.35 | MPS(nm) | 120 | 121.1 | 122.8 | 123 | 123.2 | 121.5 | 121.9 | 120.6 | 119.9 |
| | D99(nm) | 176.3 | 178 | 180.9 | 180.4 | 180 | 172.4 | 178.3 | 176.2 | 177.4 |

[0399]

[0400] 0.15 중량% 말티톨을 가진 조성물에서 0.2 중량% 세리아 코팅된 실리카 입자는 50℃에서 제62일까지 각각 8.34×10^{-4} 및 0.63% 미만의 평균 입자 크기 및 D99의 변화를 보였다.

[0401] 게다가, 더 농축된 세리아 코팅된 실리카 연마제(0.2 중량% 초과) 및 산화물 트렌치 디싱 감소제로서 더 농축된 말티톨(0.15 중량% 초과)을 포함하는 연마 조성물에 대해 50℃에서 입자 안정성 테스트를 또한 수행하였다.

[0402] 테스트 결과는 표 32에 열거하였다.

[0403] 데이터는 0.8 중량%의 세리아 코팅된 실리카 입자가 각각 0.6 중량%의 말티톨을 가진 조성물에서 50℃에서 제42일까지 각각 0.41% 미만과 0.23% 미만의 MPS 및 D99 변화를 나타냄을 보였다.

[0404] <표 32>

50℃에서의 입자 크기 안정성 테스트 결과 - MPS (nm) 및 D99(nm)

| 조성물 | 입자크기 (nm) | 제0일 | 제3일 | 제5일 | 제7일 | 제14일 | 제19일 | 제25일 | 제42일 |
|-------------------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.8% 세리아 코팅된 실리카 + 0.6% 말티톨 pH 5.35 | MPS(nm) | 122 | 122 | 121.9 | 122 | 121 | 121 | 121.4 | 122.5 |
| | D99(nm) | 180.5 | 179.5 | 180 | 179.6 | 185.3 | 185.3 | 179.6 | 180.9 |
| 1.6% 세리아 코팅된 실리카 + 1.2% 말티톨 pH 5.35 | MPS(nm) | 121.2 | 122.1 | 122.1 | 121.5 | 121.3 | 121.2 | 121.4 | 122.6 |
| | D99(nm) | 179.5 | 180 | 180 | 179.2 | 179.6 | 179.6 | 180.5 | 182.3 |
| 2.4% 세리아 코팅된 실리카 + 1.8% 말티톨 pH 5.35 | MPS(nm) | 122.1 | 121.9 | 121.5 | 121.1 | 121 | 121 | 122 | 122.5 |
| | D99(nm) | 180.5 | 180 | 179.2 | 178 | 180.1 | 180.1 | 180.5 | 180.9 |

[0405]

[0406]

데이터는 또한 0.8 중량%의 세리아 코팅된 실리카 입자가 각각 0.6 중량%의 말티톨을 가진 조성물에서 50℃에서 제42일까지 각각 0.41% 미만과 0.23% 미만의 MPS 및 D99 변화를 나타냄을 보였다.

[0407]

1.6 중량%의 세리아 코팅된 실리카 입자는 각각 1.2 중량%의 말티톨을 가진 조성물에서 50℃에서 제42일까지 각각 1.2% 미만과 1.6% 미만의 MPS 및 D99 변화를 나타냈다.

[0408]

2.4 중량%의 세리아 코팅된 실리카 입자는 각각 1.8 중량%의 말티톨을 가진 조성물에서 50℃에서 제42일까지 각각 0.33% 미만과 0.23% 미만의 MPS 및 D99 변화를 나타냈다.

[0409]

표 30 내지 32에 결과가 나타난 바와 같이, 연마제로서 세리아 코팅된 실리카 입자와 함께 산화물 트렌치 디싱 감소제로서 말티톨, 락티톨 또는 미오-이노시톨을 사용할 때, 연마 조성물은 상승된 테스트 온도에서도 MPS(nm) 및 D99 (nm)의 매우 양호한 입자 크기 안정성을 나타냈다.

[0410]

세리아 코팅된 콜로이드 실리카 연마제 및 산화물 트렌치 디싱 감소제로서 더 농축된 말티톨로 구성된 연마 조성물은 모두 상승된 온도에서 MPS(nm) 및 D99(nm)의 매우 양호한 입자 크기 안정성을 나타냈다.

[0411]

실시예 13

[0412]

본 발명의 CMP 연마 조성물을 사용하는 또 다른 주요 이점은 연마제로서 하소된 세리아 입자를 사용하는 대신 연마제로서 세리아 코팅된 콜로이드 실리카 복합 입자를 사용함으로써 생기는 연마 과정 및 연마 후 총 결함 수의 감소이다.

[0413]

결함 테스트를 위해 하기 3가지 연마 조성물을 제조하였다. 첫 번째 샘플은 0.5 중량%의 하소된 세리아 연마제, 0.05 중량%의 폴리아크릴레이트 염 및 저농도의 살생물제를 사용하여 제조하였으며; 두 번째 샘플은 0.2 중량%의 세리아 코팅된 실리카 연마제, 0.28 중량%의 말티톨 및 저농도의 살생물제를 사용하여 제조하였으며; 세 번째 샘플은 0.2 중량%의 세리아 코팅된 실리카 연마제, 0.28 중량%의 락티톨 및 저농도의 살생물제를 사용하여 제조하였다. 대조할 유사한 유전체 막 제거 속도를 얻기 위해, 고농도의 하소된 세리아 연마제를 샘플 1에 사용하였다.

[0414]

3가지 제제는 모두 pH가 5.35였다.

[0415]

상기 열거한 3가지 연마 조성물을 사용하여 연마된 TEOS 및 SiN 웨이퍼 상의 총 결함 수를 비교하였다. 총 결함 수 결과는 표 33에 열거하였다.

[0416]

표 33에 총 결함 수 결과가 나타난 바와 같이, 연마제로서 세리아 코팅된 실리카 입자와 트렌치 디싱 감소제로서 말티톨 또는 락티톨 중 하나를 사용한 연마 조성물은 하소된 세리아 연마제와 화학 첨가제로서 폴리아크릴레이트 염으로 구성된 연마 조성물을 사용하여 얻은 연마된 TEOS 및 SiN 웨이퍼 상의 전체 결함 수보다 상당히 더 낮은 총 결함 수를 제공하였다.

[0417]

<표 33>

TEOS 및 SiN 총 결함 수에 미치는 상이한 연마 조성물의 영향

| 조성물 | 0.13μm LPD 에서의 TEOS 총 결함 수 | 0.13μm LPD 에서의 SiN 총 결함 수 |
|---|----------------------------|---------------------------|
| 0.2% 하소된 세리아 + 0.05% 폴리아크릴레이트 염 pH 5.35 | 3847 | 498 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 말티톨 pH 5.35 | 438 | 73 |
| 0.2% 세리아 코팅된 실리카 + 0.28% 락티톨 pH 5.35 | 493 | 73 |

[0418]

[0419] 실시예 14

[0420] 결합 테스트를 위해 하기의 4가지 연마 조성물을 제조하였다.

[0421] 처음 2가지 연마 조성물은 하소된 세리아 연마제, 산화물 트렌칭 디싱 감소제로서 0.28 중량% 말티톨 또는 0.28 중량% 락티톨 및 저농도의 살생물제를 사용하였으며; 나머지 2가지 연마 조성물은 세리아 코팅된 실리카 연마제, 산화물 트렌칭 디싱 감소제로서 0.28 중량% 말티톨 또는 0.28 중량% 락티톨 및 저농도의 살생물제를 사용하여 제조하였다. 4가지 제제 모두 pH 값이 5.35이다.

[0422] 모든 화학 첨가제는 동일한 중량%로 사용하였지만, 상이한 유형의 연마제, 예를 들어 연마제로서 하소된 연마제 대 세리아 코팅된 실리카 입자를 사용하였다.

[0423] 막 제거 속도 및 TEOS:SiN 선택비에 미치는 상이한 유형의 연마제의 영향을 관찰하고 결과를 표 34에 열거하였다.

[0424] <표 34>

막 RR 및 TEOS:SiN 선택비에 미치는 상이한 유형의 연마제의 영향

| 조성물 | TEOS RR (Å/min.) | HDP RR (Å/min.) | SiN RR (Å/min.) | TEOS: SiN 선택비 |
|-----------------------|------------------|-----------------|-----------------|---------------|
| 하소된 세리아+0.28% 말티톨 | 1774 | 1839 | 38 | 43 |
| 하소된 세리아+0.28% 락티톨 | 1997 | 1996 | 37 | 54 |
| 세리아 코팅된 실리카+0.28% 말티톨 | 3085 | 2956 | 60 | 51 |
| 세리아 코팅된 실리카+0.28% 락티톨 | 3188 | 2885 | 69 | 46 |

[0425]

[0426] 표 34에 결과가 나타난 바와 같이, 연마제로서 세리아 코팅된 실리카를 사용한 연마 조성물은 연마제로서 하소된 세리아를 사용한 연마 조성물로부터 얻은 TEOS 및 HDP 막 제거 속도보다 훨씬 더 높은 막 제거 속도를 제공하였다.

[0427] 상기 열거한 4가지 연마 조성물을 사용하여 연마된 TEOS 및 SiN 웨이퍼 상에 정규화된 총 결합 수를 비교하였다. 정규화된 총 결합 수 결과는 표 35에 열거하였다.

[0428] <표 35>

정규화된 TEOS 및 SiN 총 결합 수에 미치는 상이한 유형의 연마제의 영향

| 조성물 | TEOS 0.07um LPD | TEOS 0.13um LPD | PECVD SiN 0.1um LPD | PECVD SiN 0.13um LPD |
|-----------------------|-----------------|-----------------|---------------------|----------------------|
| 하소된 세리아+0.28% 말티톨 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 하소된 세리아+0.28% 락티톨 | 1.03 | 0.64 | 0.96 | 1.04 |
| 세리아 코팅된 실리카+0.28% 말티톨 | 0.21 | 0.07 | 0.25 | 0.58 |
| 세리아 코팅된 실리카+0.28% 락티톨 | 0.43 | 0.10 | 0.49 | 0.58 |

[0429]

[0430] 표 35에 정규화된 전체 결합 수 결과가 나타난 바와 같이, 연마제로서 세리아 코팅된 실리카 입자와 트렌치 디싱 감소제로서 말티톨 또는 락티톨 중 어느 하나를 사용한 연마 조성물은 하소된 세리아 연마제와 산화물 트렌치 디싱 감소 화학 첨가제로서 말티톨 또는 락티톨 중 어느 하나로 구성된 연마 조성물을 사용하여 얻은 연마된 TEOS 및 SiN 웨이퍼 상에 정규화된 총 결합 수보다 상당히 더 낮은 정규화된 총 결합 수를 제공하였다.

[0431] 실시예를 포함하여 상기 열거된 본 발명의 실시양태는 본 발명으로 제조될 수 있는 수많은 실시양태의 예시이다. 다수의 다른 공정 구성이 사용될 수 있고, 공정에 사용된 재료는 구체적으로 개시된 것 이외의 수많은 재료로부터 선택될 수 있을 것으로 생각된다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 12

【변경전】

실리콘 산화물 막을 포함하는 적어도 하나의 표면을 갖는 반도체 기관의 화학 기계적 연마(CMP) 방법으로서,

(a) 반도체 기판을 제공하는 단계;

(b) 연마 패드를 제공하는 단계;

(c) 화학 기계적 연마(CMP) 조성물을 제공하는 단계로서, 화학 기계적 연마(CMP) 조성물은

세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자, 세리아 코팅된 고순도 콜로이드 실리카 입자, 세리아 코팅된 알루미나 입자, 세리아 코팅된 티타니아 입자, 세리아 코팅된 지르코니아 입자, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 세리아 코팅된 무기 산화물 입자,

세리아 코팅된 폴리스티렌 입자, 세리아 코팅된 폴리우레탄 입자, 세리아 코팅된 폴리아크릴레이트 입자, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 세리아 코팅된 유기 중합체 입자, 및

이들의 조합

으로 이루어진 군으로부터 선택된 0.05 중량% 내지 10 중량%의 연마 입자;

0.01 중량% 내지 20.0 중량%의 화학 첨가제;

탈이온(DI)수, 증류수, 및 알코올성 유기 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 용매; 및

경우에 따라

살생물제; 및

pH 조절제

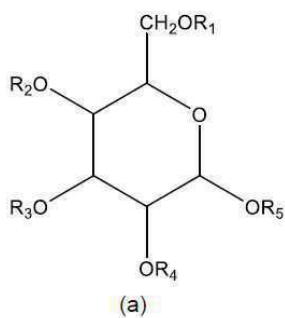
를 포함하며;

상기 조성물은 2 내지 12의 pH를 가지며;

상기 연마 입자는 20 내지 60℃범위의 온도에서 보관 시간(shelf time) ≥ 30일에 걸쳐 평균 입자 크기 MPS(mean particle size)(nm) 및 D99(nm)의 변화 ≤ 5.0%를 가지며, 여기서 D99(nm)는 입자의 99 중량%가 해당 되는 입자 크기이며;

상기 화학 첨가제는 하기 (A)로부터 선택되는 것인 단계;

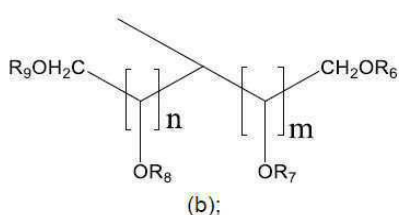
(A) 분자 구조 (a):



[상기에서,

R1, R2, R3, R4 및 R5(R1 내지 R5의 기에서 R)은 하기 (1) 및 (2)로 이루어진 군으로부터 선택되며;

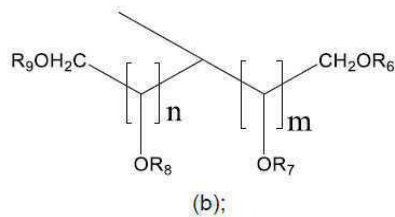
(1) (i) R1 내지 R5의 기에서 적어도 하나의 R은 하기 (b)에 나타낸 구조를 갖는 폴리올 분자 단위이며;



상기에서, m 또는 n은 독립적으로 1 내지 5로부터 선택되며; R6, R7, R8 및 R9 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

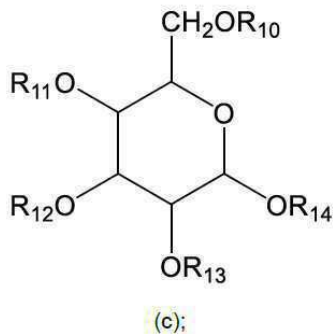
(ii) R1 내지 R5의 기에서 나머지 R 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

(2) (i) R1 내지 R5의 기에서 적어도 하나의 R은 하기 (b)에 나타낸 구조를 갖는 폴리올 분자 단위이며;



상기에서, m 또는 n은 독립적으로 1 내지 5로부터 선택되며; R6, R7, R8 및 R9 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

(ii) R1 내지 R5의 기에서 적어도 하나의 R은 하기 (c)에 나타낸 6원 고리 폴리올이며;



상기에서, OR11, OR12, OR13, 및 OR14의 기에서 OR 중 하나는 구조 (a)에서 O에 의해 치환되며; R10, 및 R11, R12, R13 및 R14의 기에서 다른 R 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

(iii) R1 내지 R5의 기에서 나머지 R 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.]

(d) 반도체 기판의 표면을 연마 패드 및 화학 기계적 연마 조성물과 접촉시키는 단계; 및

(e) 실리콘 산화물 막을 포함하는 하나 이상의 표면을 연마하는 단계

를 포함하며;

상기 실리콘 산화물 막은 화학 기상 증착(CVD: chemical vapor deposition), 플라즈마 강화 CVD(PECVD: Plasma Enhanced CVD), 고밀도 증착 CVD(HDP: High Density Deposition CVD), 스핀 온 실리콘 산화물 막, 유동성 CVD 산화물 막, 탄소 도핑된 산화물 막, 질소 도핑된 산화물 막, 및 이들의 조합으로 이루어진 군 으로부터 선택되는 것인 방법.

【변경후】

실리콘 산화물 막을 포함하는 적어도 하나의 표면을 갖는 반도체 기판의 화학 기계적 연마(CMP) 방법으로서,

(a) 반도체 기판을 제공하는 단계;

(b) 연마 패드를 제공하는 단계;

(c) 화학 기계적 연마(CMP) 조성물을 제공하는 단계로서, 화학 기계적 연마(CMP) 조성물은

세리아 코팅된 콜로이드 실리카 입자, 세리아 코팅된 고순도 콜로이드 실리카 입자, 세리아 코팅된 알루미늄 입자, 세리아 코팅된 티타니아 입자, 세리아 코팅된 지르코니아 입자, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 세리아 코팅된 무기 산화물 입자,

세리아 코팅된 폴리스티렌 입자, 세리아 코팅된 폴리우레탄 입자, 세리아 코팅된 폴리아크릴레이트 입자, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 세리아 코팅된 유기 중합체 입자, 및

이들의 조합

으로 이루어진 군으로부터 선택된 0.05 중량% 내지 10 중량%의 연마 입자;

0.01 중량% 내지 20.0 중량%의 화학 첨가제;

타이온(DI)수, 증류수, 및 알코올성 유기 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 용매; 및

경우에 따라

살생물제; 및

pH 조절제

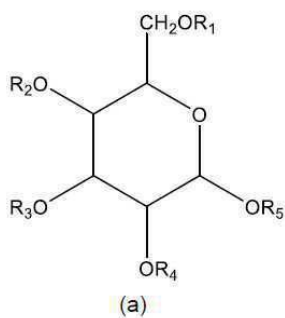
를 포함하며;

상기 조성물은 2 내지 12의 pH를 가지며;

상기 연마 입자는 20 내지 60℃범위의 온도에서 보관 시간(shelf time) ≥ 30일에 걸쳐 평균 입자 크기 MPS(mean particle size)(nm) 및 D99(nm)의 변화 ≤ 5.0%를 가지며, 여기서 D99(nm)는 입자의 99 중량%가 해당 되는 입자 크기이며;

상기 화학 첨가제는 하기 (A)로부터 선택되는 것인 단계;

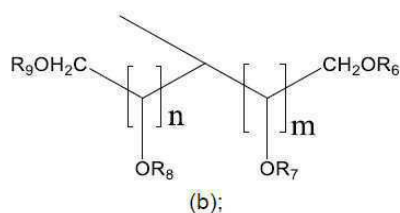
(A) 분자 구조 (a):



[상기에서,

R1, R2, R3, R4 및 R5(R1 내지 R5의 기에서 R)은 하기 (1) 및 (2)로 이루어진 군으로부터 선택되며;

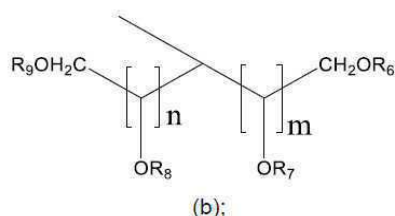
(1) (i) R1 내지 R5의 기에서 적어도 하나의 R은 하기 (b)에 나타낸 구조를 갖는 폴리올 분자 단위이며;



상기에서, m 또는 n은 독립적으로 1 내지 5로부터 선택되며; R6, R7, R8 및 R9 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

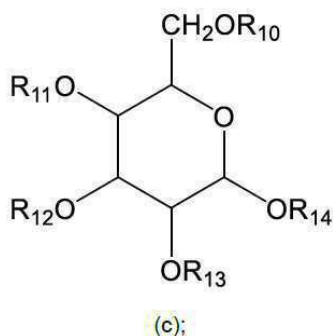
(ii) R1 내지 R5의 기에서 나머지 R 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

(2) (i) R1 내지 R5의 기에서 적어도 하나의 R은 하기 (b)에 나타낸 구조를 갖는 폴리올 분자 단위이며;



상기에서, m 또는 n은 독립적으로 1 내지 5로부터 선택되며; R6, R7, R8 및 R9 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

(ii) R1 내지 R5의 기에서 적어도 하나의 R은 하기 (c)에 나타낸 6원 고리 폴리올이며;



상기에서, OR11, OR12, OR13, 및 OR14의 기에서 OR 중 하나는 구조 (a)에서 O에 의해 치환되며; R10, 및 R11, R12, R13 및 R14의 기에서 다른 R 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

(iii) R1 내지 R5의 기에서 나머지 R 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 하나 이상의 히드록실 기를 갖는 유기 기, 치환된 유기 술폰산 또는 염, 치환된 유기 카복실산 또는 염, 유기 카복실산 에스테르, 유기 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.]

- (d) 반도체 기판의 표면을 연마 패드 및 화학 기계적 연마 조성물과 접촉시키는 단계; 및
- (e) 실리콘 이산화물 막을 포함하는 하나 이상의 표면을 연마하는 단계를 포함하며;

상기 실리콘 이산화물 막은 화학 기상 증착(CVD: chemical vapor deposition), 플라즈마 강화 CVD(PECVD: Plasma Enhanced CVD), 고밀도 증착 CVD(HDP: High Density Deposition CVD), 스펀 온 실리콘 산화물 막, 유동성 CVD 산화물 막, 탄소 도핑된 산화물 막, 질소 도핑된 산화물 막, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.