



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0107522
 (43) 공개일자 2014년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
CO9K 3/14 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7020125
 (22) 출원일자(국제) 2011년12월21일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2014년07월18일
 (86) 국제출원번호 PCT/IB2011/055862
 (87) 국제공개번호 WO 2013/093556
 국제공개일자 2013년06월27일

(71) 출원인
바스프 에스이
 독일 데-67056 루드비히스펜
 (72) 발명자
벤카타라만 시얌 순다르
 독일 67061 루드비히스펜 관 레이텐 슈트라쎄 28
수 이슨 유-선
 대만 220 뉴 타이페이 시티 방차오 디스트릭트 산
 민 로드 섹션 2 라인 138 넘버 11 2층
 (74) 대리인
특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **CMP 조성물의 제조 방법 및 그의 적용**

(57) 요약

하기를 포함하는 화학적 기계 연마 (CMP) 조성물의 존재 하의 보로포스포실리케이트 유리 (BPSG) 물질의 화학적 기계 연마를 포함하는 반도체 소자의 제조 방법이 제공된다:

- (A) 무기 입자, 유기 입자 또는 이의 혼합물 또는 복합체,
- (B) 분산제 또는 전하 반전제로서의 하나 이상 유형의 음이온성 포스페이트 또는 포스포네이트,
- (C) 하나 이상 유형의 계면활성제, 및
- (D) 수성 매질.

특허청구의 범위

청구항 1

하기를 포함하는 화학적 기계 연마 (CMP) 조성물의 존재 하의 보로포스포실리케이트 유리 (BPSG) 물질의 화학적 기계 연마를 포함하는 반도체 소자의 제조 방법:

- (A) 무기 입자, 유기 입자 또는 이의 혼합물 또는 복합체,
- (B) 분산제 또는 전하 반전제 (charge reversal agent)로서의 하나 이상 유형의 음이온성 포스페이트 또는 포스포네이트,
- (C) 하나 이상 유형의 계면활성제, 및
- (D) 수성 매질.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 입자 (A) 가 무기 입자인 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 입자 (A) 가 세리아 입자인 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 입자 (A) 가 동적 광 산란에 의한 측정시 50 내지 250 nm 의 평균 입자 크기를 갖는 방법.

청구항 5

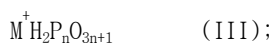
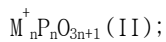
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 음이온성 포스페이트 또는 포스포네이트 (B) 가 수-용해성 축합 포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 수-용해성 축합 포스페이트 (B) 가 하기 일반식 (I) 의 메타포스페이트:



및 하기 일반식 (II) 및 (III) 의 폴리포스페이트:



(식 중, M 은 암모늄, 나트륨 및/또는 칼륨이고, 인덱스 n 은 2 내지 10,000 임)

로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 음이온성 포스페이트 또는 포스포네이트 (B) 가 폴리비닐 포스포네이트, 및/또는 단량체 단위로서 비닐 포스포산 및 또다른 단량체를 포함하는 공중합체의 탈양성자화 형태인 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 음이온성 포스페이트 또는 포스포네이트 (B) 가 겔 투과 크로마토그래피에 의한 측정시 1,000 내지 70,000 달톤의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리비닐 포스포네이트인 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 계면활성제 (C) 가 수-용해성 중합체 계면활성제인 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 수-용해성 중합체 계면활성제 (C) 가 선형 또는 분지형 알킬렌 옥시드 단일중합체 또는 공중합체인 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 선형 또는 분지형 알킬렌 옥시드 단일중합체 또는 공중합체 (C) 가 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드 단량체 단위를 포함하는 블록 공중합체인 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, CMP 조성물의 pH 값이 4 내지 10 인 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서, CMP 조성물이 하기를 포함하는 방법:

- (A) CMP 조성물의 0.05 내지 1.5 중량% 의 양으로, 동적 광 산란에 의한 측정시 평균 입자 크기가 50 내지 250 nm 인 세리아 입자,
- (B) CMP 조성물의 2 내지 150 중량ppm 의 양으로, 분산제 또는 전하 반전제로서의 수-용해성 축합 포스페이트,
- (C) CMP 조성물의 50 내지 5000 중량ppm 의 양으로, 선형 또는 분지형 알킬렌 옥시드 단일중합체 또는 공중합체인 수-용해성 중합체 계면활성제, 및
- (D) 수성 매질.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 보로포스포실리케이트 유리 (BPSG) 층 및 테트라에틸 오르토실리케이트 (TEOS) 층의 화학적 기계 연마를 포함하고, 이때 BPSG 대 TEOS 의 선택성이 0.5:1 내지 1:1 인 방법.

청구항 15

보로포스포실리케이트 유리 (BPSG) 물질을 포함하는 기관의 화학적-기계 연마를 위한, 제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 CMP 조성물의 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 본질적으로, 화학적 기계 연마 (CMP) 조성물 및 반도체 산업의 기관 연마에 있어서의 이의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따른 방법은 특정 CMP 조성물의 존재 하의 보로포스포실리케이트 유리 (이하 "BPSG" 로서 지칭함) 물질의 화학적 기계 연마를 포함한다.

배경기술

[0002] 반도체 산업에서, 화학적 기계 연마 (CMP 로서 축약) 는 진보된 광자성, 마이크로전자기계적 및 마이크로전자적 재료 및 소자, 예컨대 반도체 웨이퍼를 제작하는데 있어서 적용하는 널리 공지된 기술이다.

[0003] 반도체 산업에서 사용되는 재료 및 소자의 제작시, CMP 는 금속 및/또는 산화물 표면을 평면화시키는데 이용된다. CMP 는 화학적 작용과 기계적 작용의 상호 작용을 이용하여, 연마할 표면의 평탄화를 달성한다. CMP 조성물 또는 CMP 슬러리로도 또한 지칭되는, 화학적 조성물에 의해 화학적 작용이 제공된다. 기계적 작용은 통상, 연마할 표면에 압착되고 이동식 플래튼 (moving platen) 에 장착되는 연마 패드에 의해 실시된다. 플래튼의 이동은 통상 선형식, 회전식 또는 궤도식이다.

- [0004] 전형적인 CMP 방법 단계에서, 회전식 웨이퍼 홀더는 연마할 웨이퍼를 연마 패드와 접촉시킨다. CMP 조성물은 통상 연마할 웨이퍼와 연마 패드 사이에 적용된다.
- [0005] 선행 기술에서, 보로포스포실리케이트 유리 (BPSG) 물질의 화학적-기계 연마 방법이 공지되어 있으며 예컨대 하기 참고문헌에 기재되어 있다.
- [0006] US 2004/0029375 A1 은 배합물이 추가로 특정되어 있지 않은 실리카- 또는 세리아계 슬러리를 이용하거나 또는 암모늄 폴리카르복실레이트 (APC) 등의 음이온성 계면활성제를 포함하는 실리카계 슬러리를 이용하는 BPSG 물질의 화학적-기계 연마 방법을 개시하고 있다.
- [0007] US 2009/0081927 A1 은 (i) 액체 담체, (ii) 액체 담체에 현탁된 마모체로서, 상기 마모체가 아미노 실란 화합물, 포스포노늄실란 화합물, 및 술포늄 실란 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물로 처리된 표면을 갖는 금속 산화물 입자를 포함하는 것, 및 (iii) 포스폰산 및 보론 함유 산으로 이루어진 군으로부터 선택된 산을 포함하는, 기관, 예컨대 BPSG 연마용 CMP 조성물을 개시하고 있다.
- [0008] US 2007/176141 A1 은 카르복실산 중합체, 마모제, 폴리비닐피롤리돈, 양이온성 화합물, 양쪽성 화합물 및 나머지 물을 포함하는 반도체 웨이퍼 상의 실리카 및 보로포스페이트-실리케이트-유리를 연마하는데 유용한 수성 조성물로서, 상기 폴리비닐피롤리돈이 100 그램/몰 내지 1,000,000 그램/몰의 평균 분자량을 갖는 수성 조성물을 개시하고 있다.
- [0009] JP 2006/041033 A2 는 중간층 절연 필름, BPSG 필름, 또는 셸로우-트렌치 (shallow-trench) 절연용 절연 필름을 평탄화시키는 CMP 기법을 개시하고 있다. CMP 조성물은 세륨 산화물 입자, 분산제, 수 용해성 중합체, 및 물을 함유한다. 수 용해성 중합체는 중합 개시제로서 아조 화합물 - 음이온성이든 양쪽성이든 - 또는 그의 염을 이용한 불포화 카르복실산 또는 그의 염을 함유하는 단량체의 중합에 의해 수득된다.

발명의 내용

- [0010] 본 발명의 목적 중 하나는 BPSG 의 화학적-기계 연마에 적절하며, 개선된 연마 성능, 특히 BPSG 의 높은 재료 제거율 (MRR), 또는 1:1 미만의 MRR 과 관련한 BPSG 대 산화규소의 적절한 선택성 (이후 "BPSG:산화물 선택성" 로 칭함) - 예를 들어 0.5:1 내지 1:1 의 범위의 MRR 과 관련한 BPSG 대 테트라에틸 오르토실리케이트 (TEOS) 의 선택성 -, 또는 높은 BPSG-MRR 및 1:1 미만의 MRR 과 관련한 적절한 BPSG:산화물 선택성의 조합을 나타내는 CMP 조성물 및 CMP 방법을 제공하는 것이었다. 또한, 본 발명의 목적 중 하나는 산화규소 - 예를 들어 TEOS -, 질화규소, 및 폴리실리콘을 포함하는 기관의 일부로서의 BPSG 물질의 화학적-기계 연마에 적절한 CMP 조성물 및 CMP 방법을 제공하는 것이었다. 더욱이, CMP 방법은 적용하기 쉽고 가능한 적은 단계를 필요로 하는 것이 추구되었다.
- [0011] 따라서, 하기를 포함하는 CMP 조성물의 존재 하의 보로포스포실리케이트 유리 (BPSG) 물질의 화학적 기계 연마를 포함하는 반도체 소자의 제조 방법이 발견되었다:
- [0012] (A) 무기 입자, 유기 입자 또는 이의 혼합물 또는 복합체,
- [0013] (B) 분산제 또는 전하 반전제 (charge reversal agent) 로서의 하나 이상 유형의 음이온성 포스페이트 또는 포스포네이트,
- [0014] (C) 하나 이상 유형의 계면활성제, 및
- [0015] (D) 수성 매질.
- [0016] 상기 CMP 조성물을 하기에서 (Q) 또는 CMP 조성물 (Q) 로서 지칭한다.
- [0017] 또한, BPSG 물질을 포함하는 기관의 화학적-기계 연마를 위한 CMP 조성물 (Q) 의 용도를 발견하였다.
- [0018] 바람직한 구현예를 특허청구범위 및 명세서에서 설명한다. 바람직한 구현예의 조합이 본 발명의 범주 내에 있는 것으로 이해된다.
- [0019] 반도체 소자는 CMP 조성물 (Q) 의 존재 하의 BPSG 물질의 화학적 기계 연마를 포함하는 본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있다. 바람직하게는, 상기 방법은 (Q) 의 존재 하의 BPSG 및 산화규소의 화학적 기계 연마를 포함한다. 보다 바람직하게는, 상기 방법은 (Q) 의 존재 하에 BPSG, 산화규소, 질화규소, 및 폴리실리콘을 포함하는 기관의 일부로서의 BPSG 및 산화규소의 화학적 기계 연마를 포함한다. 가장 바람직하게는, 상기 방법은 (Q) 의 존재 하에 BPSG, TEOS, 질화규소, 및 폴리실리콘을 포함하는 기관의 일부로서의 BPSG 및 TEOS 의

화학적 기계 연마를 포함한다. 일반적으로, 이러한 BPSG 는 BPSG 의 임의의 유형, 형태, 또는 형상의 것일 수 있다. 이 BPSG 는 바람직하게는 층 및/또는 과성장물 (overgrowth) 의 형상을 가진다. 이 BPSG 가 층 및/또는 과성장물의 형상을 갖는 경우, BPSG 함량은 바람직하게는 이러한 상응하는 층 및/또는 과성장물의 90 중량% 초과, 보다 바람직하게는 95 중량% 초과, 가장 바람직하게는 98 중량% 초과, 특히 99 중량% 초과, 예컨대 99.9 중량% 초과이다. 일반적으로 이 BPSG 는 상이한 방식으로 제조 또는 수득될 수 있다. 예를 들어, BPSG 는 W02003/008665 에 또는 M. Kirchhoff, M. Ilg, D. Cote 의, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, Volume 100, Issue 9, pages 1434-1437, September 1996 에서 Application of borophosphosilicate glass (BPSG) in microelectronic processing 에 기재된 바와 같은 방식으로 수득될 수 있다.

[0020] 본 발명의 방법이 BPSG 및 이산화규소를 포함하는 기판의 화학적 기계 연마를 포함하는 경우, MRR 과 관련한 BPSG 대 이산화규소의 선택성이 바람직하게는 1:1 미만, 보다 바람직하게는 0.98:1 미만, 가장 바람직하게는 0.95:1 미만, 특히 0.9:1 미만, 예를 들어 0.85:1 미만이고, MRR 과 관련한 BPSG 대 이산화규소의 선택성이 바람직하게는 0.1:1 초과, 보다 바람직하게는 0.25:1 초과, 가장 바람직하게는 0.4:1 초과, 특히 0.55:1 초과, 예컨대 0.65:1 초과이다. 이 선택성은 CMP 조성물 (Q) 의 성분 (B) 및/또는 (C) 의 유형 및 농도에 의해, 그리고 pH 값과 같은 기타 매개변수를 설정함으로써 조정될 수 있다.

[0021] CMP 조성물 (Q) 는 BPSG 물질을 포함하는 기판의 화학적-기계 연마, 바람직하게는 BPSG 및 산화규소를 포함하는 기판의 화학적-기계 연마, 가장 바람직하게는 BPSG, 산화규소, 질화규소, 및 폴리실리콘을 포함하는 기판의 일부로서의 BPSG 및 산화규소의 화학적-기계 연마, 특히 BPSG, TEOS, 질화규소 및 폴리실리콘을 포함하는 기판의 일부로서의 BPSG 및 TEOS 의 화학적 기계 연마에 사용된다.

[0022] CMP 조성물 (Q) 는 BPSG 및 이산화규소를 포함하는 기판의 연마에 사용되는 경우, MRR 과 관련한 BPSG 대 이산화규소의 선택성은 바람직하게는 1:1 미만, 보다 바람직하게는 0.98:1 미만, 가장 바람직하게는 0.95:1 미만, 특히 0.9:1 미만, 예를 들어 0.85:1 미만이고, MRR 과 관련한 BPSG 대 이산화규소의 선택성은 바람직하게는 0.1:1 초과, 보다 바람직하게는 0.25:1 초과, 가장 바람직하게는 0.4:1 초과, 특히 0.55:1 초과, 예를 들어 0.65:1 초과이다.

[0023] CMP 조성물 (Q) 는 하기 기재하는 바와 같은 성분 (A), (B), (C) 및 (D) 를 포함한다.

[0024] CMP 조성물 (Q) 는 무기 입자, 유기 입자, 또는 이의 혼합물 또는 복합체 (A) 를 포함한다. (A) 는:

[0025] - 한 유형의 무기 입자,

[0026] - 상이한 유형의 무기 입자의 혼합물 또는 복합체,

[0027] - 한 유형의 유기 입자,

[0028] - 상이한 유형의 유기 입자의 혼합물 또는 복합체, 또는

[0029] - 하나 이상 유형의 무기 입자 및 하나 이상 유형의 유기 입자의 혼합물 또는 복합체

[0030] 일 수 있다.

[0031] 복합체는 둘 이상 유형의 입자가 기계적으로, 화학적으로 또는 또다른 방식으로 서로 결합되는 식으로 포함하는 복합 입자이다. 복합체에 대한 예는 외부 구체 (셸) 내에 한 유형의 입자를 포함하고 내부 구체 (코어) 내에 또 다른 유형의 입자를 포함하는 코어-셸 입자이다.

[0032] 일반적으로, 입자 (A) 는 CMP 조성물 (Q) 중에 가변량으로 함유될 수 있다. 바람직하게는, (A) 의 양은 조성물 (Q) 의 총 중량을 기준으로 7 중량% 이하 (중량% 는 "중량 백분율" 을 나타냄), 보다 바람직하게는 3 중량% 이하, 가장 바람직하게는 1.5 중량% 이하, 특히 0.7 중량% 이하, 예를 들어 0.3 중량% 이하이다. 바람직하게는, (A) 의 양은 조성물 (Q) 의 총 중량을 기준으로 0.002 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.01 중량% 이상, 가장 바람직하게는 0.05 중량% 이상, 특히 0.1 중량% 이상, 예를 들어 0.2 중량% 이상이다.

[0033] 일반적으로, 입자 (A) 는 가변적인 입자 크기 분포로 포함될 수 있다. 입자 (A) 의 입자 크기 분포는 단봉형 (monomodal) 또는 다봉형 (multimodal) 일 수 있다. 다봉형 입자 크기 분포의 경우, 이봉형 (bimodal) 이 종종 바람직하다. 본 발명의 CMP 방법 동안 쉽게 재현가능한 특성 프로파일 및 쉽게 재현가능한 상태를 갖기 위해서, 단봉형 입자 크기 분포가 (A) 에 대해 바람직하다. 단봉형 입자 크기 분포를 갖는 것이 (A) 에 대해 가장 바람직하다.

- [0034] 입자 (A) 의 평균 입자 크기는 넓은 범위 내에서 가변적일 수 있다. 평균 입자 크기는 수성 매질 (D) 중의 (A) 의 입자 크기 분포의 d_{50} 값이며, 동적 광 산란 기술을 사용하여 측정될 수 있다. 그 다음, 입자가 본질적으로 구체라는 가정 하에 d_{50} 값을 계산한다. 평균 입자 크기 분포의 폭은, 상기 입자 크기 분포 곡선이 상대적 입자 카운트의 50% 높이를 교차하는 2 개 교차점 사이의 거리 (x-축의 단위로 주어짐) 이며, 이때 최대 입자 카운트의 높이를 100% 높이로서 표준화한다.
- [0035] 바람직하게는, 입자 (A) 의 평균 입자 크기는 Horiba LB550 또는 Malvern Instruments, Ltd. 사제 High Performance Particle Sizer (HPPS) 와 같은 기기를 사용하여 동적 광 산란 기법에 의해 측정시, 바람직하게는 1000 nm 이하, 보다 바람직하게는 500 nm 이하, 가장 바람직하게는 300 nm 이하, 특히 250 nm 이하, 예를 들어 220 nm 이하이고, 입자 (A) 의 평균 입자 크기는 바람직하게는 5 nm 이상, 보다 바람직하게는 20 nm 이상, 가장 바람직하게는 40 nm 이상, 특히 60 nm 이상, 예를 들어 80 nm 이상이다.
- [0036] 입자 (A) 는 다양한 형상의 것일 수 있다. 그로 인해, 입자 (A) 는 1 개 또는 본질적으로 오직 한 유형의 형상의 것일 수 있다. 한편, 또한 입자 (A) 는 상이한 형상을 가질 수도 있다. 예를 들어, 두 유형의 상이한 형상의 입자 (A) 가 존재할 수 있다. 예를 들어, (A) 는 돌출부 또는 압입 자국을 갖거나 갖지 않는 큐브, 모따기된 모서리 (chamfered edge) 를 갖는 큐브, 8 면체, 20 면체, 노뿔 또는 구체의 형상을 가질 수 있다. 바람직하게는, 이들은 돌출부 또는 압입 자국을 갖지 않거나 매우 소수만을 갖는 구체이다.
- [0037] 입자 (A) 의 화학적 성질은 특별히 제한되지 않는다. (A) 는 동일한 화학적 성질의 것이거나 상이한 화학적 성질의 입자의 혼합물 또는 복합체일 수 있다. 보통, 동일한 화학적 성질의 입자 (A) 가 바람직하다. 일반적으로, (A) 는
- [0038] - 무기 입자 예컨대 금속, 금속 산화물 또는 탄화물, 예를 들어 메탈로이드, 메탈로이드 산화물 또는 탄화물, 또는
- [0039] - 유기 입자 예컨대 중합체 입자,
- [0040] - 무기 및 유기 입자의 혼합물 또는 복합체
- [0041] 일 수 있다.
- [0042] 입자 (A) 는 바람직하게는 무기 입자이다. 이들 중에서, 금속 또는 메탈로이드의 산화물 및 탄화물이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 입자 (A) 는 알루미늄, 세리아, 산화구리, 산화철, 산화니켈, 산화망간, 실리카, 질화규소, 탄화규소, 산화주석, 티타니아, 탄화티탄, 텅스텐 산화물, 이트륨 산화물, 지르코니아, 또는 이의 혼합물 또는 복합체이다. 가장 바람직하게는, 입자 (A) 는 알루미늄, 세리아, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 또는 이의 혼합물 또는 복합체이다. 특히, (A) 는 세리아 입자이다. 예를 들어, (A) 는 콜로이드성 세리아 입자이다. 통상, 콜로이드성 세리아 입자는 습식 침전 방법에 의해 생성된다.
- [0043] (A) 가 유기 입자, 또는 무기 및 유기 입자의 혼합물 또는 복합체인 또 다른 구현예에서, 중합체 입자가 유기 입자로서 바람직하다. 중합체 입자는 단일중합체 또는 공중합체일 수 있다. 공중합체는 예를 들어 블록-공중합체 또는 통계 공중합체일 수 있다. 단일중합체 또는 공중합체는 다양한 구조, 예를 들어 선형, 분지형, 빗형, 덴드리머형, 얽힘형 또는 가교결합 구조를 가질 수 있다. 중합체 입자는 음이온성, 양이온성, 제이 라디칼, 자유 라디칼 메커니즘에 따라, 그리고 현탁액 또는 유액 중합 방법에 의해 수득될 수 있다. 바람직하게는, 중합체 입자는 폴리스티렌, 폴리에스테르, 알키드 수지, 폴리우레탄, 폴리락톤, 폴리카르보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리에테르, 폴리(N-알킬아크릴아미드), 폴리(메틸 비닐 에테르), 또는 비닐방향족 화합물, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 말레산 무수물 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴산, 또는 메타크릴산 중 하나 이상을 단량체성 단위로서 포함하는 공중합체, 또는 이의 혼합물 또는 복합체 중 하나 이상이다. 이들 중에서, 가교 구조를 갖는 중합체 입자가 바람직하다.
- [0044] CMP 조성물 (Q) 는 분산제 또는 전하 반전제로서의 하나 이상 유형의 음이온성 포스페이이트 또는 포스포네이트 (B), 바람직하게는 1 내지 2 개 유형의 (B), 보다 바람직하게는 1 개 유형의 (B) 를 포함한다. 일반적으로, CMP 조성물에 사용된 분산제는 표면-활성 화합물이며 이는 - 현탁액에 첨가되는 경우 - 입자의 분리를 향상시키고 침강 또는 응집을 방지할 수 있다. 일반적으로, CMP 조성물 중의 전하 반전제는 CMP 조성물에 존재하는 연마제 입자의 전하를 반전시킬 수 있는 화합물이다.
- [0045] 분산제 또는 전하 반전제로서의 음이온성 포스페이이트 또는 포스포네이트 (B) 는 CMP 조성물 (Q) 에 가변량으로

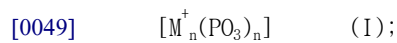
함유될 수 있다. 바람직하게는, (B)의 양은 조성물 (Q)의 총 중량을 기준으로 4000 ppm 이하 ("ppm"은 "백만분율"을 나타냄), 보다 바람직하게는 1000 ppm 이하, 가장 바람직하게는 300 ppm 이하, 특히 150 ppm 이하, 예를 들어 80 ppm 이하이다. 바람직하게는, (B)의 양은 조성물 (Q)의 총 중량을 기준으로 0.1 ppm 이상, 보다 바람직하게는 1 ppm 이상, 가장 바람직하게는 3 ppm 이상, 특히 6 ppm 이상, 예를 들어 10 ppm 이상이다.

[0046] 조성물 (Q)의 총 중량을 기준으로 한 입자 (A)의 중량% 대 조성물 (Q)의 총 중량을 기준으로 한 분산제 또는 전하 반전제로서의 포스페이트 또는 포스포네이트 (B)의 중량%의 비는 넓은 범위 내에서 가변적일 수 있다.

이러한 비를 하기에서 "(A/B)-비"로 지칭한다. 바람직하게는, (A/B)-비는 2000:1 이하, 보다 바람직하게는 1000:1 이하, 가장 바람직하게는 600:1 이하, 특히 400:1 이하, 예를 들어 250:1 이하이다. 바람직하게는, (A/B)-비는 적어도 3:1, 보다 바람직하게는 적어도 15:1, 가장 바람직하게는 적어도 60:1, 특히 적어도 100:1, 예를 들어 적어도 150:1이다.

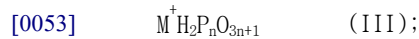
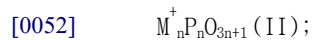
[0047] 바람직하게는, (B)는 수-용해성 축합 포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0048] 수-용해성 축합 포스페이트에 대한 예는 하기 일반식 (I)의 메타포스페이트:



[0050] 및

[0051] 하기 일반식 (II) 및 (III)의 폴리포스페이트:

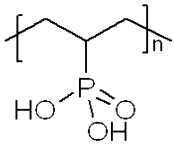


[0054] (식 중, M은 암모늄, 나트륨 및/또는 칼륨이고, 인덱스 n은 2 내지 10,000임)

[0055] 의 염, 특히 암모늄, 나트륨 및 칼륨 염이다. 식 (I), (II) 및 (III)의 폴리포스페이트와 관련하여, 인덱스 n은 바람직하게는 2 내지 2,000, 보다 바람직하게는 2 내지 300, 가장 바람직하게는 2 내지 50, 특히 2 내지 15, 예를 들어 3 내지 8이다.

[0056] 특히 적합한 수-용해성 축합 포스페이트 (B)의 예는 Graham 염 $(NaPO_3)_{40-50}$, Calgon™ $(NaPO_3)_{15-20}$, Kurrol 염 $(NaPO_3)_n$ (여기서 n = 약 5000), 및 암모늄 헥사메타포스페이트, 나트륨 헥사메타포스페이트 및 칼륨 헥사메타포스페이트이다.

[0057] 또다른 구현예에서, 폴리비닐 포스페이트 및/또는 단량체 단위로서 비닐 포스폰산 및 또다른 단량체를 포함하는 공중합체의 탈양성자화 형태가 (B)로서 바람직하다. 폴리비닐 포스페이트가 (B)로서 사용되는 경우, 이는 식 (IV)의 n이 5 내지 1000의 정수인 하기 식 (IV)에 따른 폴리비닐포스폰산의 탈양성자화 형태로서의 폴리비닐 포스페이트가 바람직하다. 폴리비닐 포스페이트 및/또는 단량체 단위로서 비닐 포스폰산 및 또다른 단량체를 포함하는 공중합체의 탈양성자화 형태가 (B)로서 사용되는 경우, 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의한 측정시 바람직하게는 120000 달톤 이하, 보다 바람직하게는 70000 달톤 이하, 가장 바람직하게는 40000 달톤 이하, 특히 20000 달톤 이하, 예를 들어 13000 달톤 이하이고, 중량 평균 분자량은 바람직하게는 500 달톤 이상, 보다 바람직하게는 1500 달톤 이상, 가장 바람직하게는 4000 달톤 이상, 특히 7000 달톤 이상, 예를 들어 9000 달톤 이상이다. 단량체 단위로서 비닐 포스폰산 및 또다른 단량체를 포함하는 공중합체의 탈양성자화 형태가 (B)로서 사용되는 경우, 이 공중합체는 바람직하게는 단량체 단위로서 비닐 포스폰산 및 아크릴산을 포함하는 공중합체, 및 예를 들어 비치환 비닐 포스폰산 및 비치환 아크릴산의 공중합에 의해 수득되는 폴리(비닐포스폰산-아크릴산)공중합체이다.



식 (IV)

- [0058]
- [0059] CMP 조성물 (Q) 는 하나 이상 유형의 계면활성제 (C), 바람직하게는 1 내지 2 개 유형의 (C), 보다 바람직하게는 1 개 유형의 (C) 를 포함한다. 일반적으로 CMP 조성물에 사용되는 계면활성제는 액체의 표면 장력, 두 액체 간의 계면 장력 또는 액체와 고체 간의 계면 장력을 감소시키는 표면-활성 화합물이다. 계면활성제 (C) 는 바람직하게는 수-용해성 중합체 계면활성제, 보다 바람직하게는 선형 또는 분지형 알킬렌 옥시드 단일중합체 또는 공중합체, 가장 바람직하게는 단량체 단위로서 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드를 포함하는 블록 공중합체, 특히 에틸렌 디아민의 에틸렌-옥시드/프로필렌-옥시드 공중합체, 특히 바람직하게는 BASF 에 의해 제공되는 "Tetronic[®] 304", "Tetronic[®] 904" 또는 "Pluronic[®] PE 3500", 예를 들어 BASF 에 의해 제공되는 "Tetronic[®] 304" 또는 "Tetronic[®] 904" 이다.
- [0060] 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드를 단량체 단위로서 함유하는 블록 공중합체가 계면활성제 (C) 로서 사용되는 경우, 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 에 의한 측정시, 바람직하게는 200000 달톤 이하, 보다 바람직하게는 70000 달톤 이하, 가장 바람직하게는 20000 달톤 이하, 특히 10000 달톤 이하, 예를 들어 7000 달톤 이하이고, 중량 평균 분자량은 바람직하게는 500 달톤 이상, 보다 바람직하게는 1000 달톤 이상, 가장 바람직하게는 1300 달톤 이상, 특히 1600 달톤 이상, 예를 들어 1900 달톤 이상이다.
- [0061] 본 발명에 따르면, CMP 조성물 (Q) 는 수성 매질 (D) 를 함유한다. (D) 는 하나의 유형이거나 상이한 유형의 수성 매질의 혼합물일 수 있다.
- [0062] 일반적으로, 수성 매질 (D) 는 물을 함유하는 임의의 매질일 수 있다. 바람직하게는, 수성 매질 (D) 는 물 및 물과 혼화성인 유기 용매 (예를 들어 알코올, 바람직하게는 C₁ 내지 C₃ 알코올, 또는 알킬렌 글리콜 유도체) 의 혼합물이다. 보다 바람직하게는, 수성 매질 (D) 는 물이다. 가장 바람직하게는, 수성 매질 (D) 는 탈이온수이다.
- [0063] (D) 외의 성분의 양이 합계로 CMP 조성물의 y 중량% 인 경우, (D) 의 양은 CMP 조성물의 (100-y) 중량% 이다.
- [0064] CMP 조성물 (Q) 는 추가로 임의로 하나 이상의 살생물제 (E), 예를 들어 하나의 살생물제를 함유할 수 있다. 일반적으로, 살생물제는 화학적 또는 생물학적 수단에 의해 임의의 유해 유기체를 막고, 무해하게 만들거나, 이에 대한 방제 효과를 가하는 화합물이다. 바람직하게는, (E) 는 4 급 암모늄 화합물, 이소티아졸리논계 화합물, N-치환 디아제늄 디옥시드, 또는 N'-히드록시-디아제늄 옥시드 염이다. 보다 바람직하게는, (E) 는 N-치환 디아제늄 디옥시드, 또는 N'-히드록시-디아제늄 옥시드 염이다.
- [0065] 살생물제 (E) 는, 존재하는 경우, 가변량으로 함유될 수 있다. 존재하는 경우, (E) 의 양은 상응하는 조성물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.05 중량% 이하, 특히 0.02 중량% 이하, 예를 들어 0.008 중량% 이하이다. 존재하는 경우, (E) 의 양은 상응하는 조성물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.0001 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.0005 중량% 이상, 가장 바람직하게는 0.001 중량% 이상, 특히 0.003 중량% 이상, 예를 들어 0.006 중량% 이상이다.
- [0066] CMP 조성물 (Q) 의 특성 및 (Q) 의 존재 하의 방법의 특성, 예컨대 안정성 및 연마 성능은, 상응하는 조성물의 pH 에 따라 달라질 수 있다. 조성물 (Q) 의 pH 값은 바람직하게는 4 이상, 보다 바람직하게는 5 이상, 가장 바람직하게는 5.5 이상, 특히 6 이상이다. 조성물 (Q) 의 pH 값은 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 9 이하, 가장 바람직하게는 8.5 이하, 특히 8 이하이다.
- [0067] CMP 조성물 (Q) 는 추가로 임의로 하나 이상의 pH 조절제 (G) 를 함유할 수 있다. 일반적으로, pH 조절제 (G) 는 pH 값이 원하는 값으로 조정되도록 CMP 조성물 (Q) 에 첨가되는 화합물이다. 바람직하게는, CMP 조성물 (Q) 는 하나 이상의 pH 조절제 (G) 를 함유한다. 바람직한 pH 조절제는 무기산, 카르복실산, 아민 염기, 알칼리 수산화물, 수산화암모늄, 예를 들어 테트라알킬암모늄 수산화물이다. 예를 들어, pH 조절제 (G) 는 질산, 황산, 암모니아, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨이다.

- [0068] 존재하는 경우, pH 조절제 (G) 는 가변량으로 함유될 수 있다. 존재하는 경우, (G) 의 양은 상응하는 조성물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 10 중량% 이하, 보다 바람직하게는 2 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 특히 0.1 중량% 이하, 예를 들어 0.05 중량% 이하이다. 존재하는 경우, (G) 의 양은 상응하는 조성물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.0005 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.005 중량% 이상, 가장 바람직하게는 0.025 중량% 이상, 특히 0.1 중량% 이상, 예를 들어 0.4 중량% 이상이다.
- [0069] CMP 조성물 (Q) 는 또한, 필요시, 다양한 기타 첨가제, 비제한적으로, 예를 들어 안정화제, 계면활성제, 마찰저감제 등을 함유할 수 있다. 상기 기타 첨가제는 예를 들어 CMP 조성물에서 흔히 사용된 것, 즉 당업자에게 공지되어 있는 것들이다. 이러한 첨가는 예를 들어 분산액을 안정화시키거나 연마 성능, 또는 상이한 층 사이의 선택성을 향상시킬 수 있다.
- [0070] 존재하는 경우, 상기 기타 첨가제는 가변량으로 함유될 수 있다. 바람직하게는, 상기 기타 첨가제의 총량은 상응하는 CMP 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 보다 바람직하게는 2 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 특히 0.1 중량% 이하, 예를 들어 0.01 중량% 이하이다. 바람직하게는, 상기 기타 첨가제의 총량은 상응하는 조성물의 총 중량을 기준으로 0.0001 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.001 중량% 이상, 가장 바람직하게는 0.008 중량% 이상, 특히 0.05 중량% 이상, 예를 들어 0.3 중량% 이상이다.
- [0071] 한 바람직한 구현예에 따르면, BPSG 물질의 화학적 기계 연마를 포함하는 반도체 소자의 제조 방법은 하기를 포함하는 CMP 조성물의 존재 하에서 실시되었다:
- [0072] (A) 세리아 입자,
- [0073] (B) 분산제 또는 전하 반전제로서의, Graham 염 (NaPO_3)₄₀₋₅₀, Calgon™(NaPO_3)₁₅₋₂₀, Kurrol 염 (NaPO_3)_n (여기서 n = 약 5000), 및 암모늄 헥사메타포스페이트, 나트륨 헥사메타포스페이트 및 칼륨 헥사메타포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택된 수-용해성 축합 포스페이트,
- [0074] (C) 하나 이상 유형의 계면활성제, 및
- [0075] (D) 수성 매질.
- [0076] 또다른 바람직한 구현예에 따르면, BPSG 물질의 화학적 기계 연마를 포함하는 반도체 소자의 제조 방법은 하기를 포함하는 CMP 조성물의 존재 하에서 실시되었다:
- [0077] (A) 세리아 입자,
- [0078] (B) 분산제 또는 전하 반전제로서의 하나 이상 유형의 음이온성 포스페이트 또는 포스포네이트,
- [0079] (C) 선형 또는 분지형 알킬렌 옥시드 단일중합체 또는 공중합체인 수-용해성 중합체 계면활성제, 및
- [0080] (D) 수성 매질.
- [0081] 또다른 바람직한 구현예에 따르면, BPSG 물질의 화학적 기계 연마를 포함하는 반도체 소자의 제조 방법은 하기를 포함하는 CMP 조성물의 존재 하에서 실시되었다:
- [0082] (A) 세리아 입자,
- [0083] (B) 분산제 또는 전하 반전제로서의 수-용해성 축합 포스페이트,
- [0084] (C) 에틸렌 디아민의 에틸렌-옥시드/프로필렌-옥시드 공중합체인 수-용해성 중합체 계면활성제, 및
- [0085] (D) 수성 매질.
- [0086] 또다른 바람직한 구현예에 따르면, BPSG 물질의 화학적 기계 연마를 포함하는 반도체 소자의 제조 방법은 하기를 포함하는 CMP 조성물의 존재 하에서 실시되었다:
- [0087] (A) CMP 조성물의 0.05 내지 1.5 중량% 의 양으로, 동적 광 산란에 의한 측정시 평균 입자 크기가 50 내지 250 nm 인 세리아 입자,
- [0088] (B) CMP 조성물의 2 내지 150 중량ppm 의 양으로, 분산제 또는 전하 반전제로서의 수-용해성 축합 포스페이트,
- [0089] (C) CMP 조성물의 50 내지 5000 중량ppm 의 양으로, 선형 또는 분지형 알킬렌 옥시드 단일중합체 또는 공중

합체인 수-용해성 중합체 계면활성제, 및

[0090] (D) 수성 매질.

[0091] 또다른 바람직한 구현예에 따르면, BPSG 물질의 화학적 기계 연마를 포함하는 반도체 소자의 제조 방법은 하기를 포함하는 CMP 조성물의 존재 하에서 실시되었다:

[0092] (A) CMP 조성물의 0.05 내지 1.5 중량%의 양으로, 동적 광 산란에 의한 측정시 평균 입자 크기가 50 내지 250 nm 인 세리아 입자,

[0093] (B) CMP 조성물의 2 내지 150 중량ppm의 양으로, 분산제 또는 전하 반전제로서의, Graham 염 (NaPO_3)₄₀₋₅₀, Calgon™(NaPO_3)₁₅₋₂₀, Kurrol 염 (NaPO_3)_n (여기서 n = 약 5000), 및 암모늄 헥사메타포스페이트, 나트륨 헥사메타포스페이트 및 칼륨 헥사메타포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택된 수-용해성 축합 포스페이트,

[0094] (C) CMP 조성물의 50 내지 5000 중량ppm의 양으로, 선형 또는 분지형 알킬렌 옥시드 단일중합체 또는 공중합체인 수-용해성 중합체 계면활성제, 및

[0095] (D) 수성 매질.

[0096] CMP 조성물을 제조하는 방법은 일반적으로 공지되어 있다. 이들 방법은 CMP 조성물 (Q)의 제조에 적용될 수 있다. 이는 상기 기재한 성분 (A), (B) 및 (C)를 수성 매질 (D)에, 바람직하게는 물에 분산시키거나 용해하고, 임의로는 산, 염기, 버퍼 또는 pH 조절제의 첨가를 통해 pH 값을 조정함으로써 실시될 수 있다. 이러한 목적을 위해, 관례적이고 표준의 혼합 방법 및 혼합 장치 예컨대 교반 용기, 고전단 임펠러, 초음파 혼합기, 균질화기 노즐 또는 역류식 혼합기를 사용할 수 있다.

[0097] CMP 조성물 (Q)는 바람직하게는 수성 매질 (D)중에 입자 (A)를 분산시키고, 분산제 또는 전하 반전제로서의 하나 이상 유형의 음이온성 포스페이트 또는 포스포네이트 (B), 하나 이상 유형의 계면활성제 (C) 및 임의적으로는 다른 첨가제를 분산 및/또는 용해함으로써 제조된다.

[0098] 연마 방법은 일반적으로 공지되어 있으며 집적 회로를 갖는 웨이퍼 제작에 있어서 CMP에 관례적으로 사용되는 조건 하에 상기 방법 및 장비를 사용하여 실행될 수 있다. 연마 방법을 실시할 수 있는 장비에 대한 제한은 없다.

[0099] 당업계에 공지되어 있는 바와 같이, CMP 방법을 위한 통상적 장비는 연마 패드로 덮여진 회전 플래튼으로 이루어진다. 또한 웨도식 연마기가 사용되고 있다. 웨이퍼는 캐리어 (carrier) 또는 척 (chuck) 상에 탑재된다. 처리되는 웨이퍼 면은 연마 패드 쪽을 향한다 (단일 면 연마 방법). 멈춤 링 (retaining ring)은 웨이퍼를 수평 위치로 고정시킨다.

[0100] 캐리어 아래, 더 큰 직경의 플래튼이 또한 일반적으로 수평으로 위치하여, 연마할 웨이퍼와 평행한 표면을 제공한다. 플래튼 상의 연마 패드는 평탄화 공정시 웨이퍼 표면과 접촉된다.

[0101] 재료 손실을 생성시키기 위해, 웨이퍼를 연마 패드 상에 압착한다. 캐리어 및 플래튼 모두 통상 상기 캐리어 및 플래튼으로부터 수직으로 연장된 그의 각 축 주위를 회전하게 된다. 회전 캐리어 축은 회전 플래튼에 대해 그 위치에서 고정된 채 있을 수 있거나 플래튼에 대해 수평으로 계속 오갈 수 있다. 캐리어의 회전 방향은 반드시 그러한 것은 아니지만 통상, 플래튼의 회전 방향과 동일하다. 캐리어 및 플래튼에 대한 회전 속도는 반드시 그러한 것은 아니지만 일반적으로, 상이한 값으로 설정된다. 본 발명의 CMP 방법 동안, CMP 조성물 (Q)는 통상 연속 스트림으로서 또는 드립 방식으로 연마 패드 상에 적용된다. 관습적으로, 플래튼의 온도는 10 내지 70°C의 온도로 설정된다.

[0102] 웨이퍼 상의 적재는 예를 들어 종종 지지 필름 (backing film)으로 지칭되는 연질 패드로 덮인 강철로 만들어진 평평한 플레이트에 의해 적용될 수 있다. 보다 진보된 장비가 사용되는 경우, 공기 또는 질소압이 적재되는 가요성 멤브레인이 웨이퍼를 패드 위로 압착시킨다. 경질 연마 패드가 사용되는 경우, 이러한 멤브레인 캐리어는 로우 다운 포스 (low down force) 프로세스에 바람직한데, 이는 웨이퍼 상의 다운 압력 (down pressure) 분포가 경질 플래튼 디자인을 갖는 캐리어에 비해 더 균일하기 때문이다. 웨이퍼 상의 압력 분포를 제어하는 옵션을 갖는 캐리어를 또한 본 발명에 따라 사용할 수 있다. 이들은 통상 서로 독립적으로 특정 정도까지 적재될 수 있는 다수의 상이한 챔버로 디자인된다.

[0103] 추가 세부사항에 대해서는 WO 2004/063301 A1, 특히 16 페이지, 단락 [0036] ~ 18 페이지, 단락 [0040] 을 도

2 와 함께 참조한다.

- [0104] 본 발명의 CMP 방법을 통해, 유전체 층을 포함하는 집적 회로를 갖는 웨이퍼를 수득할 수 있으며, 이는 우수한 가능성을 갖는다.
- [0105] CMP 조성물 (Q) 는 즉시 사용 가능 (ready-to-use) 슬러리로서 CMP 방법에서 사용될 수 있으며, 이들은 긴 저장 수명을 갖고 장기간에 걸쳐 안정한 입자 크기 분포를 나타낸다. 따라서, 이들은 취급하고 저장하기에 용이하다. 이들은, 특히 BPSG 의 MRR 와 관련하여, 1:1 미만의 MRR 과 관련한 적절한 BPSG:산화물 선택성 - 예를 들어 0.5:1 내지 1:1 의 범위 내의 MRR 과 관련한 BPSG 대 TEOS 의 선택성 - 과 관련하여, 그리고 높은 BPSG-MRR 및 1:1 미만의 MRR 과 관련한 적절한 BPSG:산화물 선택성의 조합과 관련하여, 우수한 연마 성능을 나타낸다. 이 성분의 양이 최소로 낮게 유지되기 때문에, 본 발명에 따른 CMP 조성물 (Q) 및 CMP 방법은 비용 효과적으로 사용 또는 적용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0106] 실시예 및 비교예
- [0107] pH 값을 pH 전극 (Schott, blue line, pH 0-14 / -5...100°C / 3 mol/L 염화나트륨) 으로 측정한다.
- [0108] 실시예에서 사용한 무기 입자 (A)
- [0109] 입자 (A) 로서 사용된 세리아 입자는 Malvern Instruments, Ltd. 사제 High Performance Particle Sizer (HPPS) 또는 Horiba LB550 과 같은 기기를 사용하여 동적 광 산란에 의해 측정시 평균 입자 크기가 100 내지 200 nm 인 콜로이드 타입의 것이다. 이들 세리아 입자를 하기에서 세리아 입자 (A1) 로서 지칭한다.
- [0110] CMP 실험에 대한 일반적 절차
- [0111] CMP 방법:
- [0112] 연마 도구: 200 mm 웨이퍼를 연마할 수 있는 AMAT Mirra
- [0113] 연마한 기관: 보로포스포실리케이트 유리 (BPSG) 산화규소, 테트라에톡시실란 (TEOS) 산화규소, LPCVD 질화규소 및 비정질 폴리실리콘을 포함하는 다층 기관. 상기 기관을 하기에서 기관 (S1) 로서 지칭한다.
- [0114] 유속: 160 ml/분
- [0115] 연마 패드: IC1010-k 그루브 패드
- [0116] 컨디셔너: 3M A166; 5 lbs 에서의 제자리 (in situ) 컨디셔닝
- [0117] 플래튼 rpm: 93 rpm
- [0118] 캐리어 rpm: 87 rpm
- [0119] 다운 포스: 2.0, 2.5 및 3.0 psi
- [0120] 연마 시간: 60 초
- [0121] 연마하는 기관의 필름 두께를 Thermawave Optiprobe 2600 을 사용하여 CMP 전후에 측정하였다. 이러한 방식으로, 재료 제거율을 측정하였다.
- [0122] 슬러리 제조를 위한 표준 절차:
- [0123] 수성 연마 조성물 Q1 내지 Q7 의 제조를 위해, 세리아 입자 (A1), 나트륨 헥사메타포스페이트 (세리아 대 나트륨 헥사메타포스페이트의 중량비 = 200:1) 를 초순수에 분산 또는 용해하였다. 나트륨 헥사메타포스페이트를 분산제로서 사용한다. 계면활성제를 1 wt% 스톡 용액을 갖는 상기 혼합물에 첨가한다.
- [0124] 표 1: CMP 조성물 Q1 내지 Q7
- [0125] 실시예의 CMP 조성물 Q1 내지 Q7 및 그의 pH 특성을 표 1 에 나타내며, 여기서의 CMP 조성물의 수성 매질 (D) 는 탈이온수이다. 성분 (A), (B), (C) 의 양을, 상응하는 CMP 조성물의 중량 퍼센트 (중량%) 또는 중량 백만분율 (ppm) 로 명시한다. (D) 외의 성분의 양이 합계로 CMP 조성물의 y 중량% 인 경우, (D) 의 양은 CMP 조성물의 (100-y) 중량% 이다.

조성물 번호	세리아 (A1)	나트륨 헥사메타포스페이트	계면활성제	pH
Q1	0.25 wt. %	12.5 ppm	없음	자연적
Q2	0.25 wt. %	12.5 ppm	500ppm PEG10k ^{a)}	자연적
Q3	0.25 wt. %	12.5 ppm	500ppm Pluronic [®] PE 3500 ^{b)}	자연적
Q4	0.25 wt. %	12.5 ppm	500ppm Tetronic [®] 304 ^{c)}	자연적
Q5	0.25 wt. %	12.5 ppm	1000ppm Tetronic [®] 304 ^{c)}	자연적
Q6	0.25 wt. %	12.5 ppm	1500ppm Tetronic [®] 304 ^{c)}	자연적
Q7	0.25 wt. %	12.5 ppm	500ppm Tetronic [®] 904 ^{d)}	자연적

[0126]

[0127] ^{a)} PEG10k 는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 에 의한 측정시 10,000 달톤의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜이다.

[0128] ^{b)} Pluronic[®] PE 3500 (BASF 사 제공) 은 저-발포성 비이온성 계면활성제이며, 중앙 폴리프로필렌 글리콜 기에 2 개의 폴리에틸렌 글리콜 기가 측면 배치되어 있는 블록 공중합체이다. Pluronic[®] PE 3500 의 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 에 의한 측정시 1900 달톤이다.

[0129] ^{c)} Tetronic[®] 304 (BASF 사 제공) 는 비이온성 계면활성제이며, 제 1 히드록실 기에서 종결하는 에틸렌 디아민의 에틸렌-옥시드/프로필렌-옥시드 공중합체이다. Tetronic[®] 304 의 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 에 의한 측정시 1650 달톤이다.

[0130] ^{d)} Tetronic[®] 904 (BASF 사 제공) 는 비이온성 계면활성제이며, 제 1 히드록실 기에서 종결하는 에틸렌 디아민의 에틸렌-옥시드/프로필렌-옥시드 공중합체이다. Tetronic[®] 904 의 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 에 의한 측정시 6700 달톤이다.

[0131] 표 2: CMP 조성물 Q1 내지 Q7 의 연마 성능

[0132] 표 2 는 CMP 조성물 Q1 내지 Q7 을 이용하는 기관 (S1) 의 화학적-기계 연마의 방법에서의 BPSG/TEOS 선택성 데이터를 나타낸다. 실시예 5, 6 및 8 내지 15 에서는, 1 미만의 BPSG/TEOS 선택성이 얻어졌다.

실시에 번호	조성물 번호	다운포스 (psi)	BPSG MRR (Å/min)	TEOS MRR (Å/min)	SiN MRR (Å/min)	PolySi MRR (Å/min)	BPSG/TEOS 선택성
비교예 C1	Q1	2.0	1559	1200	197	189	1.30
실시에 1	Q2	2.0	1240	1171	227	9	1.06
실시에 2	Q2	2.5	1739	1470	289	3	1.18
실시에 3	Q3	2.0	1523	1397	286	24	1.09
실시에 4	Q3	2.5	1609	1419	270	27	1.13
실시에 5	Q4	2.0	1305	1396	259	12	0.93
실시에 6	Q4	2.5	1894	1914	297	10	0.99
실시에 7	Q4	3.0	2252	2199	360	13	1.02
실시에 8	Q5	2.0	1015	1094	220	-	0.93
실시에 9	Q5	2.5	1297	1415	309	-	0.92
실시에 10	Q5	3.0	1116	1579	352	-	0.71
실시에 11	Q6	2.0	828	1006	189	-	0.82
실시에 12	Q6	2.5	913	1253	251	-	0.73
실시에 13	Q6	3.0	1017	1223	269	-	0.83
실시에 14	Q7	2.0	1388	1416	249	8	0.98
실시에 15	Q7	2.5	1710	2175	315	5	0.79

[0133]

[0134] CMP 조성물의 이들 실시예를 사용하는 본 발명의 CMP 방법은 향상된 연마 성능을 나타낸다.