

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2023-0070232

(43) 공개일자 2023년05월22일

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>C01B 33/146</i> (2006.01) <i>C01B 33/149</i> (2006.01)<br/> <i>C09G 1/02</i> (2006.01) <i>H01L 21/321</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/> <i>C01B 33/146</i> (2013.01)<br/> <i>C01B 33/149</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-7011384</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2021년09월21일<br/>         심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2023년04월03일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2021/075868</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2022/063742<br/>         국제공개일자 2022년03월31일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>         20306085.0 2020년09월23일<br/>         유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>메르크 파텐트 게엠베하</b><br/>         독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세<br/>         250</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>자꾸노 에릭</b><br/>         프랑스 60350 트로슬리 브뤼이유 뒤 뒤 플로파주<br/>         1 비피15 메르크 퍼포먼스 머티리얼즈 에스.에<br/>         이.에스. 씨/오</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>특허법인코리아나</b></p> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **표면 개질된 실리카 입자 및 이러한 입자를 포함하는 조성물****(57) 요약**

본 발명은 알콕시 유기실란을 포함하는 표면-개질된 실리카 입자 및 이러한 입자를 포함하는 조성물, 뿐만 아니라 이러한 표면-개질된 실리카 입자 및 이러한 입자를 포함하는 조성물의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C09G 1/02* (2013.01)

*H01L 21/3212* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

표면 상에 알콕시 유기실란을 포함하는 개질된 실리카 입자.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 실리카 입자는 콜로이드성 실리카 입자인, 개질된 실리카 입자.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 실리카 입자는 물유리계인, 개질된 실리카 입자.

#### 청구항 4

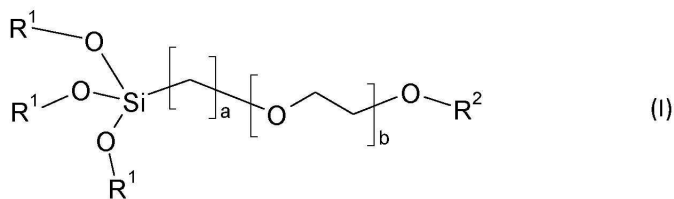
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 알콕시 유기실란은 친수성 알콕시 유기실란인, 개질된 실리카 입자.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 알콕시 실란은 폴리(알콕시) 유기실란인, 개질된 실리카 입자.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 알콕시 유기실란은 하기 식 (I) 의 것인, 개질된 실리카 입자



식에서,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$  는 각각의 경우 서로 독립적으로 메틸, 에틸 및 프로필로 이루어지는 군으로부터 선택되고; a 는 적어도 1 및 최대 5 의 정수이고; b 는 적어도 1 및 최대 20 의 정수이고;

식에서, 바람직하게는  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$  는 모두 메틸이고, a 는 3 이고, b 는 11 이다.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 실리카 입자는 알칼리 금속 알루미늄네이트로 도핑되는 것인, 개질된 실리카 입자.

#### 청구항 8

물 및 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항의 개질된 실리카 입자를 포함하는 조성물로서, 산성인 조성물.

#### 청구항 9

제 8 항에 있어서, 적어도 1.0 및 최대 5.0, 바람직하게는 적어도 2.0 및 최대 4.0 의 pH 를 갖는 조성물.

#### 청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 살생물제, pH-조절제, pH-완충제, 산화제, 킬레이트화제, 부식 억제제 및 계면활성제로 이루어지는 군 중 어느 하나 이상을 추가로 포함하는 조성물.

#### 청구항 11

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항의 개질된 실리카 입자의 제조 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법:

- (a) 실리카 입자의 수성 분산액을 제공하는 단계;
- (b) 알콕시 유기실란을 제공하는 단계;
- (c) 상기 수성 분산액이 아직 산성이 아닌 경우, 후속적으로 실리카 입자의 수성 분산액을 산성화시키는 단계; 및
- (d) 그 후 실리카 입자와 알콕시 유기실란을 서로 접촉시켜 개질된 실리카 입자를 수득하는 단계.

#### 청구항 12

제 11 항에 있어서, 단계 (a) 이후 및 단계 (c) 이전에, 실리카 입자가 알루미늄에이트로 도핑되는 것인, 개질된 실리카 입자의 제조 방법.

#### 청구항 13

하기 단계를 포함하는 화학적 기계적 연마 방법

- (A) 하기를 포함하는 기관을 제공하는 단계
  - (i) 산화규소를 포함하는, 바람직하게는 산화규소로 본질적으로 이루어지는 적어도 하나의 층; 및
  - (ii) 하나 이상의 금속 또는 금속 합금을 포함하는, 바람직하게는 하나 이상의 금속 또는 금속 합금으로 본질적으로 이루어지는 적어도 하나의 층;
- (B) 제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항의 조성물을 제공하는 단계;
- (C) 연마 표면을 갖는 화학적 기계적 연마 패드를 제공하는 단계;
- (D) 화학적 기계적 연마 패드의 연마 표면을 기관과 접촉시키는 단계; 및
- (E) 기관의 적어도 일부가 제거되도록 기관을 연마하는 단계.

#### 청구항 14

제 13 항에 있어서, 다음과 같은 방법

- (i) 산화규소는 보로포스포실리케이트 유리 (BPSG), 플라즈마-강화 테트라에틸 오르토 실리케이트 (PETEOS), 열 산화물, 도핑되지 않은 실리케이트 유리, 고밀도 플라즈마 (HDP) 산화물, 및 실란 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되고/선택되거나;
- (ii) 하나 이상의 금속 또는 금속 합금은 텅스텐, 탄탈륨, 구리, 티탄, 질화티탄, 알루미늄 규소 및 이들의 임의의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 텅스텐이다.

#### 청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서, 기관은 평판 디스플레이, 집적 회로 (IC), 메모리 또는 리지드 디스크, 금속, 층간 유전체 디바이스 (ILD), 반도체, 마이크로 전자 기계 시스템, 강유전체 및 자기 헤드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 알콕시 유기실란을 포함하는 표면-개질된 실리카 입자 및 이러한 입자를 포함하는 조성물, 뿐만 아니라 이러한 표면-개질된 실리카 입자 및 이러한 입자를 포함하는 조성물의 용도에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 현대의 반도체 디바이스, 메모리 디바이스, 집적 회로 등은 도전층, 반도체층, 및 유전 (또는 절연) 층의 교번하는 층을 포함하고, 유전층은 도전층을 서로 절연시킨다. 도전층 사이의 연결은, 예를 들어, 금속 비아에

의해 확립될 수 있다. 그러한 디바이스를 제조함에 있어서, 도전, 반도체, 및/또는 유전 재료가 반도체 웨이퍼의 표면 상에 연속적으로 디포짓되고 반도체 웨이퍼의 표면으로부터 다시 부분적으로 제거된다.

[0003] 그러한 디바이스가 점점더 작아짐에 따라 그에 따라 제조되는 디바이스가 기대에 따라 수행하는 것을 보장하기 위해 디포지션의 정확도 및 다양한 층의 두께가 훨씬 더 중요해진다. 따라서, 후속 층이 위에 디포짓될 평면 표면을 갖는 것이 중요하다. 요구되는 평탄성이 디포지션에 의해 달성될 수 없기 때문에, 그러한 층의 일부 또는 어떤 경우에는 전부를 제거함으로써 웨이퍼 (각각, 제조될 디바이스) 가 평탄화될 필요가 있다.

[0004] 화학적 기계적 연마 (Chemical Mechanical Polishing) (CMP) 는 반도체 디바이스 등의 제조 공정에서 층의 일부 또는 전부를 평탄화 혹은 제거하기 위해 널리 사용되는 방법이다. CMP 공정에서, 연마제 및/또는 부식성 화학물질 슬러리, 예를 들어 실리카 입자의 슬러리가 연마 패드와 함께 사용된다. 패드 및 기관 또는 표면, 예를 들어 웨이퍼는 함께 가압되고, 일반적으로 비-동심적으로, 즉 상이한 회전축들로 회전되며, 이에 의해 표면 또는 기관으로부터 재료를 연마 및 제거한다.

[0005] CMP 는 금속 또는 금속 합금 (예를 들어, 알루미늄, 구리 또는 텅스텐과 같은), 산화 금속, 이산화규소, 또는 심지어 중합체 재료와 같은 광범위한 재료를 연마하는데 사용될 수 있다. 각각의 물질에 대해, 연마 슬러리는 그 성능을 최적화하도록 구체적으로 조절될 필요가 있다. 예를 들어, 이산화규소 층 상에 디포짓된 텅스텐 층이 연마되는 경우, 연마 슬러리는 바람직하게는 텅스텐을 효율적으로 제거하지만 이산화규소 층은 대체로 온전한 상태로 남기도록 텅스텐에 대해서는 높은 제거율을 갖지만 이산화규소 층에 대해서는 더 낮은 제거율을 갖는다.

[0006] 또한, 연마는 바람직하게는 기계적 연마 및 화학적 부식의 조합에 의해 수행되기 때문에, 실리카 입자는 제형과 완전히 상용성하도록 특정 요건을 충족시킬 필요가 있다. 예를 들어, 실리카 입자의 조성은 입자가 음이온성인지 또는 양이온성인지에 따라 조정될 필요가 있다.

[0007] 그러나, 생산 공정의 개선된 효율을 위해, 산업계에서 한편으로는 도전 및/또는 반도체 물질과 다른 한편으로는 유전 물질 사이의 양호한 선택성을 허용하는 실리카 입자를 제공할 필요가 여전히 있다.

[0008] 따라서, 본 출원은, 바람직하게는 유전 재료에 대한 제거율이 금속 및 금속 합금, 특히 텅스텐에 대한 제거율보다 상당히 더 낮은 방식으로, 금속, 금속 합금, 폴리실리콘, 및 임의의 다른 적합한 재료 중 임의의 하나 이상을 포함할 수 있는 하나 이상의 도전층과 하나 이상의 유전층 사이의 양호한 선택성을 허용하는 실리카 입자 및 그러한 실리카 입자를 포함하는 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] US 2020/0239737 A1 은 물, 콜로이드성 실리카 연마제 입자 및 폴리알콕시 유기실란을 포함하는 화학적 기계적 연마 조성물을 개시하며, 상기 화학적 기계적 연마 조성물은 pH 가 7 초과이다.

## 발명의 내용

[0010] 본 발명자들은 이제 놀랍게도 상기 목적들이 본 발명의 표면-개질된 실리카 입자 및 조성물에 의해 개별적으로 또는 임의의 조합으로 달성될 수 있다는 것을 발견했다.

[0011] 따라서, 본 출원은 표면에 알콕시 유기실란을 포함하는 개질된 실리카 입자를 제공한다.

[0012] 또한, 본 출원은 물 및 이러한 개질된 실리카 입자를 포함하는 조성물로서, 산성인 조성물을 제공한다.

[0013] 본 출원은 또한, 하기 단계를 포함하는, 이러한 개질된 실리카 입자의 제조 방법을 제공한다:

[0014] (a) 실리카 입자의 수성 분산액을 제공하는 단계;

[0015] (b) 알콕시 유기실란을 제공하는 단계;

[0016] (c) 상기 수성 분산액이 아직 산성이 아닌 경우, 후속적으로 실리카 입자의 수성 분산액을 산성화시키는 단계;

[0017] (d) 그 후 실리카 입자와 알콕시 유기실란을 서로 접촉시켜 개질된 실리카 입자를 수득하는 단계.

[0018] 또한, 본 출원은 하기 단계를 포함하는 화학적 기계적 연마 방법을 제공한다:

[0019] (A) 하기를 포함하는 기관을 제공하는 단계

[0020] (i) 산화규소를 포함하는, 바람직하게는 산화규소로 본질적으로 이루어지는 적어도 하나의 층; 및

[0021] (ii) 하나 이상의 금속 또는 금속 합금을 포함하는, 바람직하게는 하나 이상의 금속 또는 금속 합금으로 본질적

으로 이루어지는 적어도 하나의 층;

(B) 상기 조성물을 제공하는 단계;

(C) 연마 표면을 갖는 화학적 기계적 연마 패드를 제공하는 단계;

(D) 상기 화학적 기계적 연마 패드의 연마 표면을 기관과 접촉시키는 단계; 및

(E) 기관의 적어도 일부가 제거되도록 기관을 연마하는 단계.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

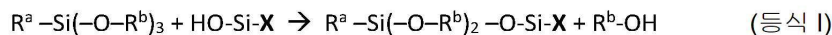
본 출원 전체에서, "Me" 는 메틸기 ( $\text{CH}_3$ ) 를 나타내고, "Et" 는 에틸기 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) 를 나타낸다.

본 출원에서, 용어 "사용 시점" 은 화학적 기계적 연마 (CMP) 공정을 지칭한다. 예를 들어, 표현 "사용 시점의 조성물" 은 화학적 기계적 연마 (CMP) 공정에서 사용되는 조성물을 지칭하기 위해 사용된다.

본 출원은 개질된 실리카 입자, 보다 구체적으로 표면에 알콕시 유기실란을 포함하는 표면 개질된 실리카 입자 및 이의 제조 방법, 및 상기 개질된 실리카 입자를 포함하는 조성물, 및 상기 조성물을 이용한 화학적 기계적 연마 방법에 관한 것이다.

본 출원 전반에 걸쳐 용어 "개질된 실리카 입자" 및 "표면 개질된 실리카 입자" 는 상호교환적으로 사용될 수 있다는 것이 주목된다.

표면 개질된 실리카 입자는 이하에서 간단히 "실리카 입자" 로 언급되는 (개질되지 않은) 실리카 입자를 하나 이상의 알콕시 유기실란과 접촉시킴으로써 제조된다. 이론에 구속되기를 바라지 않으면서, 본원에 사용되고 이하에서 기재되는 조건 하에서, 이는 알콕시 유기실란이 실리카 입자의 표면에 공유 결합되게 하여, 본 발명의 표면-개질된 실리카 입자를 생성하게 할 것으로 여겨진다. 이론에 구속되기를 바라지 않으면서, 이러한 반응과 이러한 표면 개질된 실리카 입자의 표면에 결합된 알콕시 유기실란은, 예를 들어, 다음과 같이 표시될 수 있다:



여기서,  $\text{R}^a$  는 알칸디일기에 의해 Si 에 공유 결합된 알콕시기이고;  $\text{R}^b$  는 오르가닐기, 예를 들어 알킬기이고; X 는 실리카 입자를 나타낸다. 대안적으로, 알콕시 유기실란의 2개 또는 심지어 3개의  $\text{R}^b\text{O-}$ 기는 이러한 방식으로 실리카 입자의 표면 상의 하이드록실 기와 반응할 수 있다.

본 출원의 목적을 위해, 실리카 입자의 선택은 특별히 제한되지 않는다. 본원에서 사용되는 실리카 입자는, 예를 들어 임의의 유형의 콜로이드성 실리카 입자일 수 있다. 본 발명의 실리카 입자는 임의의 적합한 출발 물질로부터 생성되었을 수 있고, 예를 들어 물유리계 또는 TMOS/TEOS 계열 수 있다.

본원에서 사용되는 용어 "물유리 (water glass)" 는 일반적으로 규산  $\text{Si}(\text{OH})_4$  의 알칼리 염, 바람직하게는 나트륨 및 칼륨 염을 지칭하는데 사용된다. 각각의 나트륨 및 칼륨 염은 식  $\text{M}_{2x}\text{Si}_y\text{O}_{2y+x}$  또는  $(\text{M}_2\text{O})_x \cdot (\text{SiO}_2)_y$  로 나타낼 수 있으며, 식에서 M = Na 또는 K 이고, 예를 들어, x = 1 이고 y 는 2 내지 4 의 정수이다.

본원에서 사용되는 용어 "물유리계 (water glass-based)" 는 본 발명의 실리카 입자가 바람직하게는 출발 물질로서 규산의 알칼리 염으로부터 생성되는 것을 나타내기 위해 사용된다.

본원에서 사용되는 용어 "TMOS / TEOS 계" 는 일반적으로 출발 물질로서  $\text{Si}(\text{OMe})_4$  ("TMOS") 및/또는  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  ("TEOS") 를 사용하여 생성된 실리카 입자를 지칭하는데 사용된다.

일반적으로, 본원에서 사용되는 실리카 입자는 당업자에게 잘 알려져 있고, 예를 들어, R.K. Iler, "The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica", Wiley, 1979 에 개시되어 있는 바와 같이 상기 출발 물질로부터 습식 공정으로 수득될 수 있다. 본 발명의 실리카 슬러리에 포함된 본 발명의 실리카 입자를 제조하기 위해, 실리카 입자는 알칼리성 실리카이트로부터 습식 공정으로 수득되는 것이 바람직하다.

[0038] 일반적으로 모든 유형의 실리카 입자가 본원에서 사용될 수 있지만, 그럼에도 불구하고 본원에서 사용되는 실리카 입자 및 특히 본 발명의 개질된 실리카 입자는 음이온성이며, 즉 영구 음전하를 갖는 것이 바람직하다.

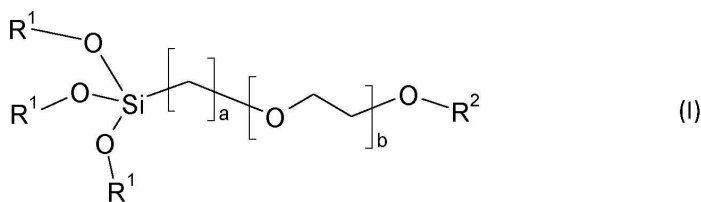
[0039] 본원에서 사용되는 실리카 입자의 형상 및 치수는 특별히 제한되지 않으며, 단 이러한 실리카 입자는 CMP 용도에 사용하기에 적합하다. 이러한 실리카 입자는, 예를 들어, 구형, 타원형, 만곡형, 굴곡형, 세장형, 분지형 또는 고치 (cocoon) 형상일 수 있다.

[0040] 구형 실리카 입자의 경우, 평균 직경은 바람직하게는 적어도 5 nm, 보다 바람직하게는 적어도 10 nm, 가장 바람직하게는 적어도 15 nm 이다. 구형 입자의 경우, 평균 직경은 바람직하게는 최대 200 nm, 보다 바람직하게는 최대 150 nm 또는 100 nm, 보다 더 바람직하게는 최대 90 nm 또는 80 nm 또는 70 nm 또는 60 nm, 보다 더 바람직하게는 최대 50 nm 또는 45 nm 또는 40 nm 또는 35 nm 또는 30 nm, 가장 바람직하게는 최대 25 nm 이다. 예를 들어, 특히 바람직한 실리카 입자는 적어도 15 nm 및 최대 25 nm 의 평균 직경을 갖는다.

[0041] 세장형, 만곡형, 굴곡형, 분지형 및 타원형 실리카 입자의 경우, 이들의 평균 직경은 바람직하게는 구형 콜로이드성 실리카 입자에 대해 상기 기재된 바와 같다. 바람직하게는, 이러한 세장형 또는 타원형 콜로이드성 실리카 입자는 종횡비, 즉 길이 대 평균 직경의 비가 적어도 1.1, 보다 바람직하게는 적어도 1.2 또는 1.3 또는 1.4 또는 1.5, 보다 더 바람직하게는 적어도 1.6 또는 1.7 또는 1.8 또는 1.9, 가장 바람직하게는 적어도 2.0 이다. 상기 종횡비는 바람직하게는 최대 10, 보다 바람직하게는 최대 9 또는 8 또는 7 또는 6, 가장 바람직하게는 최대 5 이다.

[0042] 본원에서 사용되는 알콕시 유기실란은 바람직하게는 친수성이다.

[0043] 본원에서 사용되는 알콕시 유기실란은 바람직하게는 폴리(알콕시) 유기실란이다. 보다 바람직하게는, 상기 알콕시 유기실란은 하기 식 (I) 을 갖는다



[0044]

[0045] 식에서

[0046]  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$  는 각각 독립적으로 메틸, 에틸 및 프로필로 이루어지는 군으로부터 선택되고;

[0047] a 는 적어도 1 및 최대 5 의 정수이고;

[0048] b 는 적어도 1 및 최대 30, 바람직하게는 최대 25, 더욱 더 바람직하게는 최대 20 의 정수이다.

[0049] 식 (I) 의 알콕시 유기실란의 바람직한 예는  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$  가 모두 Me 또는 Et 이고, a 가 3이고, b 가 적어도 6 및 최대 12 인 것이다. 예를 들어, b 는 적어도 6 및 최대 9, 또는 적어도 9 및 최대 12, 또는 적어도 8 및 최대 12 일 수 있다.

[0050] 가장 바람직하게는, 본원에서 사용되는 알콕시 유기실란은 식에서  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$  는 모두 메틸이고, a 는 3 이고, b 는 11 인 식 (I) 중 하나를 갖는다.

[0051] 이러한 알콕시 유기실란은, 예를 들어, Momentive Performance Materials, Albany, NY, USA 로부터 수득될 수 있다.

[0052] 바람직하게는, 본원에서 정의된 바와 같은 알콕시 유기실란은 적어도 0.001, 더 바람직하게는 적어도 0.005, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 0.010, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 0.015, 가장 바람직하게는 적어도 0.020 의 실리카 입자에 대한 알콕시 유기실란의 중량비로 본 발명의 실리카 입자와 반응한다.

[0053] 바람직하게는, 본원에서 정의된 바와 같은 알콕시 유기실란은 최대 0.50, 더욱 바람직하게는 최대 0.40 또는 0.30, 더욱 더 바람직하게는 최대 0.20, 더욱 더 바람직하게는 최대 0.15 또는 0.10, 가장 바람직하게는 최대 0.050 의 실리카 입자에 대한 알콕시 유기실란의 중량비로 본 발명의 실리카 입자와 반응한다.

[0054] 바람직하게는, 본 발명의 실리카 입자는 알루미네이트, 보다 바람직하게는 알칼리 금속 알루미네이트

( $M[Al(OH)_4]$ , 여기서 M 은 알칼리 금속임) 와 접촉시킴으로써 도핑된다. 이러한 알칼리 금속 알루미늄에이트의 바람직한 예는 나트륨 알루미늄에이트 또는 칼륨 알루미늄에이트이고, 나트륨 알루미늄에이트가 가장 바람직하다.

[0055] 바람직하게는, 본원에서 사용되는 실리카 입자를 이러한 알루미늄에이트로 도핑하면, 도핑된 실리카 입자의 중량에 대해 적어도 10 ppm, 보다 바람직하게는 적어도 20 ppm 또는 30 ppm 또는 40 ppm 또는 50 ppm, 보다 더 바람직하게는 적어도 60 ppm 또는 70 ppm, 보다 더 바람직하게는 적어도 80 ppm 또는 90 ppm, 가장 바람직하게는 적어도 100 ppm 의 알루미늄을 포함하는 도핑된 실리카 입자가 얻어진다.

[0056] 바람직하게는, 본원에서 사용되는 실리카 입자를 이러한 알루미늄에이트로 도핑하면, 도핑된 실리카 입자의 중량에 대해 최대 1000 ppm, 더 바람직하게는 최대 900 ppm 또는 800 ppm 또는 700 ppm, 더욱 더 바람직하게는 최대 600 ppm 또는 500 ppm, 가장 바람직하게는 최대 400 ppm 의 알루미늄을 포함하는 도핑된 실리카 입자가 얻어진다.

[0057] 본 발명의 개질된 실리카 입자는 하기 단계를 포함하는 공정에 의해 제조될 수 있다:

[0058] (a) 상기 정의된 바와 같은 실리카 입자의 수성 분산액을 제공하는 단계, 및

[0059] (b) 상기 정의된 바와 같은 알콕시 유기실란을 제공하는 단계.

[0060] 본 발명의 방법에서, 실리카 입자의 수성 분산액은 산성인 것이 필요하다. 바람직하게는, 상기 수성 분산액은 적어도 1.0, 보다 바람직하게는 적어도 2.0 의 pH 를 갖는다. 바람직하게는, 상기 수성 분산액은 최대 5.0, 보다 바람직하게는 최대 4.0 의 pH 를 갖는다.

[0061] 따라서, 본 발명의 방법은 또한 하기 단계를 포함한다

[0062] (c) 실리카 입자의 수성 분산액이 아직 산성이 아닌 경우 이를 산성화시키고, 바람직하게는 실리카 입자의 수성 분산액에 대해 상기 나타난 바와 같은 범위로 pH 를 조정하는 단계.

[0063] 이하에서는 이제 실리카 입자의 산성 수성 분산액과 앞서 정의된 알콕시 유기실란을 접촉시켜, 개질된 실리카 입자를 수득한다. 이는 실리카 입자의 산성 수성 분산액 및 알콕시 유기실란을 혼합하고, 선택적으로 특정 시간 동안, 가능하게는 상승된 온도에서 교반함으로써 간단히 수행될 수 있다.

[0064] 따라서, 본 발명의 방법은 하기 단계를 포함한다

[0065] (d) 그 후 실리카 입자와 알콕시 유기실란을 서로 접촉시켜 개질된 실리카 입자를 수득하는 단계.

[0066] 선택적으로, 상기 수성 분산액에 포함된 실리카 입자는 전술한 바와 같이 알루미늄에이트로 도핑될 수 있으며, 이러한 도핑은 바람직하게는 단계 (a) 다음에 그러나 단계 (c) 전에 수행된다.

[0067] 본 발명의 표면 개질된 실리카 입자는 물을 추가로 포함하는 조성물에서 사용될 수 있다. 따라서, 이러한 조성물은 본 발명의 표면 개질된 실리카 입자 및 물을 포함한다. 물은 바람직하게는 탈이온수이다.

[0068] 물 및 전술한 개질된 실리카 입자를 포함하는 본 발명의 조성물은 산성이며, 즉 산성 pH 를 특징으로 한다. 본 발명의 조성물은 바람직하게는 적어도 1.0, 보다 바람직하게는 적어도 2.0 의 pH 를 갖는다. 본 발명의 조성물은 바람직하게는 최대 5.0, 보다 바람직하게는 최대 4.0 의 pH 를 갖는다.

[0069] 화학적 기계적 연마 공정에 사용하기 전에 물, 바람직하게는 탈이온수로 희석될 수 있는 농축물로서 공급되는 경우, 본 발명의 조성물은 개질된 실리카 입자를 본 발명의 조성물의 총 중량에 대해 20 중량% 이하, 바람직하게는 25 중량% 이하, 더 바람직하게는 30 중량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 35 중량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 40 중량% 이하, 가장 바람직하게는 50 중량% 이하로 포함할 수 있다.

[0070] 대안적으로, 사용 시점에서, 즉 화학적 기계적 연마 공정에 사용될 때, 본 발명의 조성물은 바람직하게는 개질된 실리카 입자를 본 발명의 조성물의 총 중량에 대한 중량% 로, 적어도 0.1 중량% (예를 들어, 적어도 0.2 중량% 또는 0.3 중량% 또는 0.4 중량%), 더 바람직하게는 적어도 0.5 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 1.0 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 1.5 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 2.0 중량% 로 포함한다. 이 경우, 본 발명의 조성물은 바람직하게는 개질된 실리카 입자를 본 발명의 조성물의 총 중량에 대해 최대 10 중량%, 더욱 바람직하게는 최대 5.0 중량%, 더욱더 바람직하게는 최대 4.0 중량%, 더더욱더 바람직하게는 최대 3.5 중량%, 가장 바람직하게는 최대 3.0 중량% 로 포함한다.

[0071] 선택적으로, 본 발명의 조성물은 살생물제, pH-조절제, pH-완충제, 산화제, 킬레이트화제, 부식 억제제 및 계면

활성제로 이루어지는 군 중 임의의 하나 이상을 추가로 포함한다.

- [0072] 이러한 산화제는 본 발명의 조성물을 사용하여 연마될 기관의 하나 이상의 금속 또는 금속 합금에 대한 임의의 적합한 산화제일 수 있다. 예를 들어, 산화제는 브로메이트, 브로마이트, 클로레이트, 클로라이트, 과산화수소, 하이포클로라이트, 아이오데이트, 모노퍼옥시 설페이트, 모노퍼옥시 설파이트, 모노퍼옥시 포스페이트, 모노퍼옥시 하이포포스페이트, 모노퍼옥시 피로포스페이트, 유기-할로-옥시 화합물, 페리오데이트, 페망가네이트, 퍼옥시아세트산, 질산철, 및 이들 중 임의의 것의 임의의 블렌드로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 이러한 산화제는 사용 시점에서 적합한 양으로, 예를 들어, 본 발명의 조성물의 총 중량에 대한 중량%로 적어도 0.1 중량% 및 최대 6.0 중량%로 본 발명의 조성물에 첨가될 수 있다.
- [0073] 이러한 부식 억제제는, 예를 들어, 필름 형성제일 수 있으며, 임의의 적합한 부식 억제제일 수 있다. 예를 들어, 부식 억제제는 글리신일 수 있으며, 글리신은 사용 시점에서 본 발명의 조성물의 총 중량에 대한 중량%로 적어도 0.001 중량% 내지 3.0 중량%의 양으로 첨가될 수 있다.
- [0074] 이러한 킬레이트화제는 제거될 각각의 물질, 바람직하게는 금속 또는 금속 합금의 제거율을 증가시키기 위한, 또는 대안적으로 또는 조합으로 연마 공정 또는 완성된 디바이스에서 성능에 불리하게 영향을 미칠 수 있는 미량 금속 오염물질을 포획하기 위한 임의의 적합한 킬레이트화제 또는 착화제일 수 있다. 예를 들어, 킬레이트화제는 산소 (예컨대, 카보닐기, 카르복실기, 하이드록실기) 또는 질소 (예컨대, 아민기 또는 질산염)를 포함하는 하나 이상의 작용기를 포함하는 화합물일 수 있다. 적합한 킬레이트화제의 예는, 비제한적인 방식으로, 아세틸아세토네이트, 아세테이트, 아릴 카르복실레이트, 글리콜레이트, 락테이트, 글루코네이트, 갈산, 옥살레이트, 프탈레이트, 시트레이트, 석시네이트, 타르트레이트, 말레이트, 에틸렌디아민테트라아세트산 및 그의 염, 에틸렌 글리콜, 피로갈롤, 포스포네이트, 암모니아, 아미노 알코올, 디- 및 트리-아민, 질산염 (예를 들어, 질산철), 및 이들 중 임의의 것의 임의의 블렌드를 포함한다.
- [0075] 이러한 살생물제는 임의의 적합한 살생물제로부터, 예를 들어 이소티아졸린 유도체-포함 살생물제로부터 선택될 수 있다. 이러한 살생물제는 일반적으로 사용 시점에서 본 발명의 조성물의 총 중량에 대한 ppm으로, 적어도 1 ppm 및 최대 100 ppm의 양으로 첨가된다. 첨가되는 살생물제의 양은, 예를 들어, 조성 및 계획된 저장 기간에 따라 조정될 수 있다.
- [0076] 이러한 pH 조절제는 염산, 질산 또는 황산과 같은 적합한 산으로부터 선택될 수 있으며, 질산 또는 황산이 바람직하고, 질산이 특히 바람직하다.
- [0077] 이러한 계면활성제는 임의의 적합한 계면활성제, 예컨대 양이온성, 음이온성 및 비이온성 계면활성제로부터 선택될 수 있다. 특히 바람직한 예는 에틸렌디아민 폴리옥시에틸렌 계면활성제이다. 일반적으로, 계면활성제는 사용 시점에서 본 발명의 조성물의 총 중량에 대한 ppm 및 중량%로 100 ppm 내지 1 중량%의 양으로 첨가될 수 있다.
- [0078] 이들 화합물 중 일부는 염, 예컨대 금속염, 산 또는 부분적인 염의 형태로 존재할 수 있다. 마찬가지로, 이들 화합물 중 일부는 화학적 기계적 연마에 적합한 조성물에 포함되는 경우 하나 이상의 기능을 수행할 수 있다. 예를 들어, 질산철, 특히  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 은 킬레이트화제 및/또는 산화제 및/또는 촉매제로서 작용할 수 있다.
- [0079] 본원에서 사용될 수 있는 사용 시점에서의 조성물의 특히 바람직한 예는 사용 시점에서 상기 조성물의 총 중량에 대한 ppm 및 중량%로 하기를 포함한다
- [0080] (i) 적어도 1.0 중량% 및 최대 4.0 중량%의 본원에서 정의된 바와 같은 표면-개질된 실리카 입자,
- [0081] (ii) 적어도 0.001 중량% 및 최대 0.10 중량%, 바람직하게는 적어도 0.01 중량% 및 최대 0.05 중량%의  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,
- [0082] (iii) 적어도 10 ppm 및 최대 100 ppm의 Kathon ICP II 살생물제,
- [0083] (iv) 선택적으로 적어도 0.01 중량% 및 최대 0.05 중량%의 말론산,
- [0084] (v) 적어도 1.0 중량% 및 최대 8.0 중량%의 과산화수소 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 및
- [0085] (vi) 합계가 100 중량%가 되도록 하는 양의 물.
- [0086] 본 발명의 조성물은 당업자에게 잘 알려진 표준 방법에 의해 제조될 수 있다. 일반적으로 이러한 제조는 혼

합 및 교반 단계를 포함한다. 이는 연속식 또는 회분식으로 수행될 수 있다.

- [0087] 상기 조성물은 기관을 연마하는 화학적 기계적 연마 (CMP) 공정에서 사용될 수 있다. 본 발명의 CMP 공정에서 연마될 기관은 (i) 산화규소를 포함하는, 바람직하게는 산화규소로 본질적으로 이루어지는 적어도 하나의 층, 및 (ii) 하나 이상의 금속 또는 금속 합금을 포함하는, 바람직하게는 하나 이상의 금속 또는 금속 합금으로 본질적으로 이루어지는 적어도 하나의 층을 포함한다. 따라서, 화학적 기계적 연마를 위한 본 발명의 방법은 하기 단계를 포함한다
- [0088] (A) (i) 산화규소를 포함하는, 바람직하게는 산화규소로 본질적으로 이루어지는 적어도 하나의 층; 및, 바람직하게는 그 위에, (ii) 하나 이상의 금속 또는 금속 합금을 포함하는, 바람직하게는 하나 이상의 금속 또는 금속 합금으로 본질적으로 이루어지는 적어도 하나의 층을 포함하는 기관을 제공하는 단계; 및
- [0089] (B) 본원에서 정의된 바와 같은 조성물을 제공하는 단계.
- [0090] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "그 위에" 는 금속 또는 금속 합금-함유 층이 산화규소-함유 층의 상부에 본질적으로 배치/위치됨을 나타내기 위해 사용된다. 다르게 표현하면, 그리고 화학적 기계적 연마에 관하여, 상부의 층은 연마를 시작하기 전에 CMP 연마기 상에 장착된 연마 패드에 더 근접한 층이다.
- [0091] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "본질적으로 이루어진" 은 그러한 층이 소량의 상이한 재료를, 예를 들어 그러한 층의 총 중량에 대한 중량% 로 최대 5 중량% 의 양으로 (예를 들어 최대 4 중량% 또는 3 중량% 또는 2 중량% 또는 1 중량% 또는 0.5 중량% 또는 0.1 중량% 의 양으로) 포함할 수 있다는 것을 나타내기 위해 사용된다.
- [0092] 바람직하게는, 결국 기관에 포함되는 층에 포함되는 상기 산화규소는 보로포스포실리케이트 유리 (BPSG), 플라스마-강화 테트라에틸 오르토 실리케이트 (PETEOS), 열 산화물, 도핑되지 않은 실리케이트 유리, 고밀도 플라스마 (HDP) 산화물, 및 실란 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0093] 바람직하게는, 결국 기관에 포함되는 층에 포함되는 상기 금속 또는 금속 합금은 텅스텐, 탄탈륨, 구리, 티탄, 질화티탄, 알루미늄 규소 및 이들의 임의의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는 텅스텐이다.
- [0094] CMP-공정에서는, 연마 표면을 갖는 연마 패드가 기관의 실제 연마를 위해 사용된다. 이러한 연마 패드는, 예를 들어, 오픈 또는 논오픈 연마 패드일 수 있고, 적합한 중합체를 포함하거나 적합한 중합체로 본질적으로 이루어질 수 있다. 예시적인 중합체는 몇 가지만 언급하자면, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 나일론, 폴리-프로필렌, 폴리우레탄 및 이들의 임의의 블렌드를 포함한다. 연마 패드 및 연마될 기관은 일반적으로 연마 장치 상에 장착되고, 함께 가압되고, 일반적으로 비-동심적으로, 즉 상이한 회전축들로 회전되며, 이에 의해 표면 또는 기관으로부터 재료를 연마 및 제거한다. 따라서, 본 발명의 CMP 공정은 하기 단계를 더 포함한다:
- [0095] (C) 연마 표면을 갖는 화학적 기계적 연마 패드를 제공하는 단계;
- [0096] (D) 상기 화학적 기계적 연마 패드의 연마 표면을 기관과 접촉시키는 단계; 및
- [0097] (E) 기관의 적어도 일부가 제거되도록 기관을 연마하는 단계.
- [0098] 본 발명의 CMP 공정은 평판 디스플레이, 집적 회로 (IC), 메모리 또는 강성 디스크, 금속, 층간 유전체 디바이스 (ILD), 반도체, 마이크로 전자 기계 시스템, 강유전체 및 자기 헤드의 제조에 적용될 수 있다. 즉, 본 발명의 CMP 공정에서 연마될 기관은 평판 디스플레이, 집적 회로 (IC), 메모리 또는 리지드 디스크, 금속, 층간 유전체 디바이스 (ILD), 반도체, 마이크로 전자 기계 시스템, 강유전체 및 자기 헤드로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0099] **실시예**
- [0100] 실시예에서 사용되는 모든 물질은 상업적으로 입수가능하다. 나트륨 알루미늄에이트, 말론산 및 질산철 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) 은 예를 들어 SigmaAldrich 로부터 얻을 수 있다. 알콕시 실란, Silquest A-1230 은 Momentive Performance Materials, Albany, NY, USA 로부터 얻었다. Kathon ICP II 살생물제는 DuPont de Nemours, Wilmington, Delaware, USA 로부터 얻었다. 물유리계 실리카 입자는 Merck KGaA, Darmstadt, Germany 로부터 내부적으로 얻었으며, Klebosol<sup>®</sup> 상표명으로 시판된다.

[0101] 실시예는 표 1 에 나타난 실리카 입자로 수행했다.

[0102] **표 1**

| 레퍼런스 | 입자 직경<br>[nm] |
|------|---------------|
| SP-1 | 111           |
| SP-2 | 135           |
| SP-3 | 138           |
| SP-4 | 144           |
| SP-5 | 155           |

[0103]

[0104] 표시된 입자 크기는 동적 광 산란 (DLS) 에 의해 확인된 z-평균 입자 크기이다.

[0105] 실시예 1

[0106] 5.117 g 의 나트륨 알루미늄에이트 분말을 4650 g 의 탈이온수 에 교반하면서 용해하여 나트륨 알루미늄에이트 용액을 얻은 후, 이를 교반하면서 50℃ 로 가열했다.

[0107] 6081.5 g 의 실리카졸 (실리카졸의 총 중량에 대해 26.26 중량% 의 SiO<sub>2</sub> 포함) 을 교반하면서 50℃ 로 가열한 후, 90 분에 걸쳐 교반하면서 나트륨 알루미늄에이트 용액에 서서히 첨가했다.

[0108] 생성된 용액을 그 후 70℃ 로 가열하고, 추가로 60분 동안 교반한 다음, 실온으로 냉각시키면서 그 동안 내내 교반하여, 알칼리 pH 를 갖는 10646 g 의 도핑된 실리카 졸 (실리카 졸의 총 중량에 대해 15 중량% 의 SiO<sub>2</sub> 포함) 을 획득하여, 각각 도핑된 실리카 입자 SP-1-D, SP-4-D 및 SP-5-D 를 획득했다.

[0109] 실시예 2

[0110] 산성 (pH 2-3) 실리카 졸 6225 g (실리카 졸의 총 중량에 대해 15 중량% SiO<sub>2</sub> 함유) 을 탈이온수 4760 g으로 희석하여 실리카 졸 10985 g (실리카 졸의 총 중량에 대해 8.5 중량% SiO<sub>2</sub> 함유) 을 얻었다. 여기에 그 후 31.125 g 의 Silquest A-1230 을 첨가했다. 얻어진 용액을 교반하면서 90℃ 로 가열한 후, 실온으로 냉각시켜, 표면 개질된 실리카 입자 SP-5-M 을 포함하는 10861 g 의 표면 개질된 실리카 졸 (실리카 졸의 총 중량에 대해 8.6 중량% SiO<sub>2</sub> 함유) 을 얻었다.

[0111] 실시예 3

[0112] 사용된 실리카 졸이 산성화시킨 실시예 1 에서 획득된 도핑된 실리카 졸인 것을 제외하고는 실시예 2 에 대해 기재된 바와 같이 표면 개질된 도핑된 실리카 입자를 제조하여, 표면 개질된 도핑된 실리카 입자 SP-1-D-M, SP-2-D-M, SP-3-D-M, SP-4-D-M 및 SP-5-D-M 을 각각 포함하는 표면 개질된 도핑된 실리카 졸을 획득했다.

[0113] 실시예 4

[0114] 화학적 기계적 연마는 표 2 에 나타난 바와 같은 수성 조성물로, 조성물의 총 중량에 대한 중량% 및 ppm 으로 수행했다. 화학적 기계적 연마에 사용하기 전에, 조성물을 여과했다 (0.3 μm).

[0115] **표 2**

|                                        | 함량         |
|----------------------------------------|------------|
| 실리카 입자                                 | 2.5 중량%    |
| 말론산                                    | 0.0270 중량% |
| Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>      | 0.0075 중량% |
| Kathon ICP II                          | 48 ppm     |
| 과산화수소 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) | 4 중량%      |

[0116]

[0117] 8" TEOS (산화규소) 및 텅스텐 웨이퍼 상에서 IC1000™ CMP 연마 패드 (DuPont de Nemours, Wilmington, Delaware, USA 로부터 입수가가능함) 를 사용하여 Mirra® Mesa CMP 200 mm (Applied Materials Inc., Santa Clara, CA, USA 로부터 입수가가능함) 상에서 화학적 기계적 연마를 수행했다. 추가 연마 조건은 하기 표 3 에 명시되어 있다.

[0118] 표 3

|             |               |
|-------------|---------------|
| 유속          | 100 ml / 분    |
| 연마 시간       | 1 분           |
| 동적 힘        | 다운 포스로서 4 psi |
| 플래튼 속도 (PS) | 80 rpm        |
| 헤드 속도 (HS)  | 72 rpm        |

[0119]

[0120] 화학적 기계적 연마의 결과는 하기 표 4 에 나타내었고, 여기서 PC-1 내지 PC-3 은 비교예이다.

[0121] 표 4

| 레퍼런스 | 실리카        | 20°C<br>에서의<br>pH | 제타 전위<br>[mV] | 산화규소<br>제거율<br>[A/분] | 텅스텐<br>제거율<br>[A/분] |
|------|------------|-------------------|---------------|----------------------|---------------------|
| PC-1 | SP-1-D     | 2.62              | -24           | 103                  | 2217                |
| PC-2 | SP-4-D     | 2.67              | -34           | 192                  | 2890                |
| PC-3 | SP-5-D     | 2.61              | -23           | 193                  | 2333                |
| P-1  | SP-5-M     | 3.18              | -26           | 35                   | 2542                |
| P-2  | SP-1-D-M   | 2.63              | -23           | 86                   | 2201                |
| P-3  | SP-2-D-M * | 2.64              | -28           | 41                   | 2495                |
| P-4  | SP-2-D-M * | 2.65              | -24           | 35                   | 2460                |
| P-5  | SP-3-D-M   | 2.67              | -22           | 48                   | 2753                |
| P-6  | SP-4-D-M   | 2.66              | -34           | 43                   | 2307                |
| P-7  | SP-5-D-M   | 2.62              | -23           | 65                   | 2375                |

\* 두 가지 상이한 로트의 실리카 입자.

[0122]

[0123] 산화규소 및 텅스텐에 대한 제거율에 의해 나타나는 바와 같이, PC-1 내지 PC-3 의 알루미늄네이트-도핑된 실리카 입자에 비해, 예를 들어, 알콕시 유기실란을 포함하는 P-1 의 표면-개질된 실리카 입자는 텅스텐의 높은 제거율 및 산화규소에 대한 상당히 감소된 제거율을 가짐과 동시에 텅스텐에 대한 높은 수준의 제거율을 유지함으로써 개선된 선택성을 나타낸다.

[0124]

표 4 의 데이터는 또한 알루미늄네이트에 의한 도핑과 알콕시 유기실란에 의한 표면 개질의 조합 (P-2 내지 P-7 참조) 이 또한 산화규소에 대한 제거율의 감소를 초래함을 보여준다. 그러나, 놀랍게도, P-2 내지 P-7 에 사용된 조성물은 상당히 개선된 분산 안정성을 나타내고, 따라서 P-1 에 사용된 조성물보다 상당히 더 오래 저장될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0125]

일반적으로, 놀랍게도 본원에서 정의된 바와 같은 알콕시 유기실란의 사용이 산화규소 층, 즉 유전층과 금속 또는 금속 합금 층, 특히 텅스텐 층 사이의 제거율 선택성에서 상당한 개선을 초래하는 것으로 밝혀졌다. 금속 또는 금속 합금, 특히 텅스텐에 대한 높은 제거율이 수득되는 동시에 산화규소, 즉 유전 물질에 대해 매우 낮은 제거율을 허용할 수 있는 방식으로, 알콕시 유기실란이 본원에서 사용되는 실리카 입자를 개질시키는 것을 허용한다는 것은 상당히 놀라운 것이다. 따라서, 본 발명의 표면-개질된 실리카 입자는 금속 및 금속 합금 층, 특히 텅스텐 층의 화학적-기계적 연마에 사용하기에 매우 적합한 것으로 여겨진다.