(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년10월05일
(11) 등록번호 10-0985609
(24) 등록일자 2010년09월29일

(51) Int. Cl.
C09K 3/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7015719(분할)
(22) 출원일자(국제출원일자) 2005년09월27일
심사청구일자 2008년06월27일
(85) 번역문제출일자 2008년06월27일
(65) 공개번호 10-2008-0067715
(43) 공개일자 2008년07월21일
(62) 원출원 특허 10-2007-7005762
원출원일자(국제출원일자) 2005년09월27일
심사청구일자 2007년03월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/017764
(87) 국제공개번호 WO 2006/035779
국제공개일자 2006년04월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00281508 2004년09월28일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP13358100 A*
KR1020020015697 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
히다치 가세고교 가부시끼가이샤
일본국 토쿄도 신쥬구구 니시신주구 2쵸오메 1반 1고
(72) 발명자
후카사와 마사토
일본국 이바라기켄 히다치시 히가시쵸 4쵸메 13반 1고히다치가세고교 가부시끼가이샤 덴시자이료켄큐쇼나이
코야마 나오유키
일본국 이바라기켄 히다치시 히가시쵸 4쵸메 13반 1고히다치가세고교 가부시끼가이샤 덴시자이료켄큐쇼나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 원전

전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 오세주

(54) CMP연마제

(57) 요 약

본 발명의 CMP연마제는, 산화세륨 입자, 물, 및, 메타크릴산 및 그 염의 적어도 한쪽이 중합해서 이루어지는 중합체, 및/또는, 메타크릴산 및 그 염의 적어도 한쪽과 불포화 이중결합을 갖는 단량체가 중합해서 이루어지는 중합체를 함유하고, 분산제, 또는, 아크릴산 및 그 염의 적어도 한쪽을 포함하는 단량체가 중합해서 이루어지는 중합체를 더 포함하는 것이 바람직하다. 이들에 의해, 연마후의 피연마막의, 패턴 밀도 차이에 의한 잔막 두께 차이가 작은 CMP연마제 및 연마방법을 제공할 수 있다.

(72) 발명자

하가 코우지

일본국 이바라기켄 히다치시 히가시쵸 4쵸메 13반 1고히다치가세고교 가부시끼가이샤 야마자키지교쇼나이

아쿠츠 토시아키

일본국 이바라기켄 히다치시 히가시쵸 4쵸메 13반 1고히다치가세고교 가부시끼가이샤 야마자키지교쇼나이

특허청구의 범위

청구항 1

요철이 존재하고, 패턴 밀도차이가 있는 피연마면을 연마하기 위한 CMP연마제로서,

상기 CMP연마제는, 적어도 (A) 산화세륨 입자, (B) 분산제, (C) 물을 함유하여 이루어지는 산화세륨 슬러리와,

적어도 (D) 메타크릴산 및 그 염의 적어도 한쪽을 단량체 성분으로서 포함하는 중합체를 포함하는 첨가액

을 포함하는 2액식 세트이며,

상기 (D) 중합체를 구성하는 메타크릴산 및 그 염의 비율이, 전체 단량체 성분의 총량에 대하여 10～100몰%이고,

상기 (D)중합체를 중합할 때 사용하는 중합개시제가, 25℃에서, 물 99.5중량부에 대하여 0.5중량부가 되도록 첨가한 경우에 전부 용해하는 화합물, 또는, 25℃에서 물 99.5중량부에 대하여 0.5중량부가 되도록 첨가하고, 유기산 및 무기산의 적어도 한쪽을 중합개시제 1몰에 대하여 2몰의 비율로 더 첨가한 경우에 전부 용해하는 화합물인, CMP연마제.

청구항 2

제 1항에 있어서, (E) 아크릴산 및 그 염의 적어도 한쪽이 중합해서 이루어지는 중합체와, 아크릴산 및 그 염의 적어도 한쪽과 불포화 이중결합을 갖는 단량체가 중합해서 이루어지는 중합체 중의 적어도 어느 하나를 더 함유하는, CMP연마제.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 (D)중합체를 중합할 때 사용하는 중합개시제가, 25℃에서, 물 97.0중량부에 대하여 3.0중량부가 되도록 첨가한 경우에 전부 용해하는 화합물, 또는, 25℃에서 물 97.0중량부에 대하여 3.0중량부가 되도록 첨가하고, 유기산 및 무기산의 적어도 한쪽을 중합개시제 1몰에 대하여 2몰의 비율로 더 첨가한 경우에 전부 용해하는 화합물인, CMP연마제.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 (D)중합체의 배합량이, CMP연마제 100중량부에 대하여 0.01～5중량부인, CMP연마제.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 (D)중합체의 중량평균 분자량이 200～100,000인, CMP연마제.

청구항 7

제 1항에 있어서, 산화세륨 입자의 평균 입경이 1～400nm인, CMP연마제.

청구항 8

제 1항에 있어서, 산화세륨 입자의 배합량이, CMP연마제 100중량부에 대하여 0.1～5중량부인, CMP연마제.

청구항 9

제 1항에 있어서, pH가 4.5~6.0인, CMP연마제.

청구항 10

제 1항에 있어서, 제 1 해리가능 산성기의 pKa값(pK_{a1})이 3.2 이하인 강산 이온을 더 함유하고, 그 강산 이온의 함유량이 CMP연마제에 대하여 중량비로 50～10,000ppm인, CMP연마제.

청구항 11

피연마막을 형성한 기판을 연마정반의 연마포에 눌러 가압하고, 산화세륨 슬러리와 첨가액을 직전에 또는 공급배관 내에서, 혼합하여 얻어지는, 제 1항, 제 2항, 제 4항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 기재된 CMP연마제를 피연마막과 연마포와의 사이에 공급하면서, 기판과 연마정반을 상대적으로 움직여서 피연마막을 연마하는 기판의 연마방법.

청구항 12

적어도 (D) 메타크릴산 및 그 염의 적어도 한쪽을 단량체 성분으로서 포함하는 중합체를 포함하는, CMP연마제용 첨가액으로서,

상기 CMP연마제용 첨가액은, 요철이 존재하고, 패턴 밀도차이가 있는 피연마면을 연마하기 위한 CMP연마제를 얻기 위해, 적어도 (A) 산화세륨 입자, (B) 분산제, (C) 물을 함유하여 이루어지는, 산화세륨 슬러리와 혼합시킨 것이며,

상기 (D) 중합체를 구성하는 메타크릴산 및 그 염의 비율이, 전체 단량체 성분의 총량에 대하여 10～100몰%인, CMP연마제용 첨가액.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 (D)중합체를 중합할 때 사용하는 중합개시제가, 25℃에서, 물 99.5중량부에 대하여 0.5중량부가 되도록 첨가한 경우에 전부 용해하는 화합물, 또는, 25℃에서 물 99.5중량부에 대하여 0.5중량부가 되도록 첨가하고, 유기산 및 무기산의 적어도 한쪽을 중합개시제 1몰에 대하여 2몰의 비율로 더 첨가한 경우에 전부 용해하는 화합물인, CMP연마제용 첨가액.

청구항 14

제 12항에 있어서, 상기 (D)중합체를 중합할 때 사용하는 중합개시제가, 25℃에서, 물 97.0중량부에 대하여 3.0중량부가 되도록 첨가한 경우에 전부 용해하는 화합물, 또는, 25℃에서 물 97.0중량부에 대하여 3.0중량부가 되도록 첨가하고, 유기산 및 무기산의 적어도 한쪽을 중합개시제 1몰에 대하여 2몰의 비율로 더 첨가한 경우에 전부 용해하는 화합물인, CMP연마제용 첨가액.

청구항 15

제 12항에 있어서, 상기 (D)중합체의 배합량이, CMP연마제 100중량부에 대하여 0.01～5중량부인, CMP연마제용 첨가액.

청구항 16

제 12항에 있어서, 상기 (D)중합체의 중량평균 분자량이 200～100,000인, CMP연마제용 첨가액.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, CMP연마제 및 기판의 연마방법에 관한 것이다. 바람직하게는, 반도체소자 제조기술인, 기판표면의 평탄화 공정, 특히, 층간 절연막, BPSG막(붕소, 인 등을 도프한 이산화규소막)의 평탄화 공정, 샬로우트렌치 분리의 형성 공정 등에 있어서 사용된다.

배 경 기 술

[0002] 현재의 ULSI반도체소자 제조공정에서는, 고밀도·미세화를 위한 가공기술이 연구 개발되어 있다. 그 하나인 CMP(Chemical Mechanical Polishing:화학기계연마) 기술은, 반도체소자의 제조공정에 있어서, 층간 절연막의 평탄화, 샬로우트렌치 소자 분리 형성, 플러그 및 매립 금속 배선 형성 등을 행할 때에 필수적인 기술이 되고 있다.

[0003] 반도체소자의 제조공정에 있어서, 산화규소 절연막 등의 무기절연막층이, 플라즈마-CVD, 저압-CVD 등의 방법으로 형성된다. 종래, 이 무기절연막층을 평탄화하기 위한 슬러리상의 화학기계 연마제로서, 퓸드 실리카계의 연마제가 일반적으로 검토되고 있다. 퓸드 실리카계의 연마제는, 예컨대, 사염화규소를 열분해하는 방법으로 입성장시켜, pH 조정을 하는 것에 의해 제조되고 있다. 그러나, 이와 같은 퓸드 실리카계의 연마제는, 연마 속도가 낮다고 하는 기술과제가 있다.

[0004] 또한, 디자인 룰 0.25㎛ 이후의 세대에서는, 집적회로내의 소자분리에 샬로우트렌치 분리(Shallow Trench Isolation:협소자분리)가 이용되고 있다. 샬로우트렌치 분리에서는, 기판 위에 성막한 여분의 산화규소막을 제거하기 위해서 CMP가 사용되고, 연마를 정지시키기 위해서, 산화규소막 아래에 연마 속도가 작은 스토퍼막이 형성된다. 스토퍼막에는 질화규소 등이 사용되어, 산화규소막과 스토퍼막과의 연마 속도비가 큰 것이 바람직하다. 그러나, 콜로이달 실리카계의 연마제는, 상기의 산화규소막과 스토퍼막의 연마 속도비가 3 정도로 작고, 샬로우트렌치 분리용으로서는 실용에 견디는 특성을 갖고 있지 않다.

[0005] 한편, 포토마스크, 렌즈 등의 유리 표면 연마제로서, 산화세륨계 연마제가 이용되고 있다. 산화세륨 입자는 실리카 입자 및 알루미늄 입자에 비하여 경도가 낮고, 따라서, 연마 표면에 손상이 들어가기 어려운 것으로부터, 마무리 경면 연마에 유용하다. 또한, 실리카 연마제에 비하여, 연마 속도가 빠른 이점이 있다. 최근, 고순도 산화세륨 지립을 이용한 반도체용 CMP연마제가 사용되고 있다(예컨대, 일본국특개평 10-106994호 공보 참조.).

[0006] 또한, 산화세륨 CMP연마제의 연마 속도를 제어하고, 글로벌한 평탄성을 향상시키기 위해서, 카르복실기 또는 카르복실기의 염으로 이루어지는 친수기를 갖는 수용성 고분자를, 첨가제로서 산화세륨 CMP연마제에 가하는 것이 알려져 있다(예컨대, 일본국특허 제 3278532호 공보 참조.).

[0007] 상기 첨가제의 단량체로서는, 아크릴산, 이타콘산, 말레인산, 그들의 염 등을 이용하게 되어 있어, 상당히 중합하기 쉬운 아크릴산이 가장 적당하다고 간주 되고 있다. 그러나, 그들을 단량체로서 이용한 수용성 고분자의 첨가제를 가한 산화세륨 CMP연마제는, 피연마막의 패턴 밀도 차이에 의한 잔막 두께 차이를 반드시 만족하게 저감할 수 없었다.

[0008] 한편, 메타크릴산은, 물에 실온에서 18%밖에 용해하지 않고 소수성이 높으며, 중합했을 때에 고분자량의 중합체가 얻어지기 어려운 것으로부터, 메타크릴산의 중합체의 연구예 자체가 적다. 따라서, 상기 첨가제에 사용되는 중합체의 단량체로서 적당하다고는 간주되고 있지 않았다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0009] 본 발명은, 연마후에, 패턴 밀도 차이에 의한 잔막 두께 차이가 작은 피연마막을 얻는 CMP연마제 및 연마방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0010] 본 발명은, 다음 (1)~(13)에 관한 것이다.

[0011] (1) (A) 산화세륨 입자, (B) 분산제, (C) 물, 및, (D) 메타크릴산 및 그 염의 적어도 한쪽이 중합해서 이루어지는 중합체와, 메타크릴산 및 그 염의 적어도 한쪽과 불포화 이중결합을 갖는 단량체가 중합해서 이루어지는 중합체 중의 적어도 어느 하나를 함유하는 CMP연마제.

[0012] (2) (A) 산화세륨 입자, (C) 물, 및, (D) 메타크릴산 및 그 염의 적어도 한쪽이 중합해서 이루어지는 중합체와, 메타크릴산 및 그 염의 적어도 한쪽과 불포화 이중결합을 갖는 단량체가 중합해서 이루어지는 중합체 중의 적어도 어느 하나를 함유하는 CMP연마제.

[0013] (3) (A) 산화세륨 입자, (C) 물, (D) 메타크릴산 및 그 염의 적어도 한쪽이 중합해서 이루어지는 중합체와, 메타크릴산 및 그 염의 적어도 한쪽과 불포화 이중결합을 갖는 단량체가 중합해서 이루어지는 중합체 중의 적어도 어느 하나, 및, (E) 아크릴산 및 그 염의 적어도 한쪽이 중합해서 이루어지는 중합체와, 아크릴산 및 그 염의 적어도 한쪽과 불포화 이중결합을 갖는 단량체가 중합해서 이루어지는 중합체 중의 적어도 어느 하나를 함유하는 CMP연마제.

[0014] (4) 상기의 중합체(D)를 구성하는 메타크릴산 및 그 염의 비율이, 전체 단량체 성분의 총량에 대하여 10~100몰

%인 상기 (1)~(3)의 어느 하나에 기재된 CMP연마제.

[0015] (5) 중합체의 중합시에 사용하는 중합개시제가, 25℃에서, 물 99.5중량부에 대하여 0.5중량부로 되도록 첨가한 경우에 전부 용해하는 화합물, 또는, 25℃에서 물 99.5중량부에 대하여 0.5중량부로 되도록 첨가하고, 유기산 및 무기산의 적어도 한쪽을 중합개시제 1몰에 대하여 2몰의 비율로 더 첨가한 경우에 전부 용해하는 화합물인 상기 (1)~(4)의 어느 하나에 기재된 CMP연마제.

[0016] (6) 중합체의 중합시에 사용하는 중합개시제가, 25℃에서, 물 97.0중량부에 대하여 3.0중량부로 되도록 첨가한 경우에 전부 용해하는 화합물, 또는, 25℃에서 물 97.0중량부에 대하여 3.0중량부로 되도록 첨가하고, 유기산 및 무기산의 적어도 한쪽을 중합개시제 1몰에 대하여 2몰의 비율로 더 첨가한 경우에 전부 용해하는 화합물인 상기 (1)~(5)의 어느 하나에 기재된 CMP연마제.

[0017] (7) 중합체의 배합량이, CMP연마제 100중량부에 대하여 0.01~5중량부인 상기 (1)~(6)의 어느 하나에 기재된 CMP연마제.

[0018] (8) 중합체의 중량평균 분자량이 200~100,000인 상기 (1)~(7)의 어느 하나에 기재된 CMP연마제.

[0019] (9) 산화세륨 입자의 평균 입경이 1~400nm인 상기 (1)~(8)의 어느 하나에 기재된 CMP연마제.

[0020] (10) 산화세륨 입자의 배합량이, CMP연마제 100중량부에 대하여 0.1~5중량부인 상기 (1)~(9)의 어느 하나에 기재된 CMP연마제.

[0021] (11) pH가 4.5~6.0인 상기 (1)~(10)의 어느 하나에 기재된 CMP연마제.

[0022] (12) 강산 이온을 더 함유하고, 그 강산 이온의 함유량이 CMP연마제에 대하여 중량비로 50~10,000ppm인 상기 (1)~(11)의 어느 하나에 기재된 CMP연마제.

[0023] (13) 피연마막을 형성한 기판을 연마정반의 연마포에 눌러 가압하고, 상기 (1)~(12)의 어느 하나에 기재된 CMP연마제를 피연마막과 연마포와의 사이에 공급하면서, 기판과 연마정반을 상대적으로 움직여서 피연마막을 연마하는 기판의 연마방법.

[0024] 본 발명의 CMP연마제 및 연마방법은, 연마후의 피연마막의, 패턴 밀도 차이에 의한 잔막 두께 차이가 작다.

[0025] 본원의 개시는, 2004년 9월 28일에 출원된 일본국특원 2004-281508호에 기재된 주제와 관련되어 있고, 그들의 개시 내용은 인용에 의해 여기에 원용된다.

효 과

[0026] 본 발명에 의해, 층간절연막, BPSG막, 샬로우트렌치 분리용 절연막 등을 평탄화하는 CMP기술에 있어서, 패턴 밀도 차이에 의한 막두께 차이를 저감하고, 고속으로, 또한 프로세스 관리도 용이하게, 산화규소막 등을 연마할 수 있는 연마제 및 연마방법을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명의 CMP연마제는, 예컨대, 산화세륨 입자, 분산제 및 물을 포함하는 산화세륨 슬러리와, 첨가제 및 물을 포함하는 첨가액을 제작하고, 그들을 혼합하는 것에 의해 얻어질 수 있다.

[0028] 본 발명에 있어서의 (A) 산화세륨 입자는, 예컨대, 탄산염, 질산염, 황산염, 옥살산염 등의 세륨 화합물을 산화하는 것 등에 의해 얻을 수 있다. TEOS-CVD법 등에서 형성되는 산화규소막의 연마에 사용하는 산화세륨 연마제는, 입자의 결정자 지름이 크고, 또한 결정 변형이 적을수록, 즉 결정성이 좋을수록 고속연마가 가능하지만, 피연마막에 연마 손상이 들어가기 쉬운 경향이 있다. 따라서, 본 발명에 있어서의 산화세륨 입자는, 그 제조방법을 한정하는 것은 아니지만, 산화세륨의 결정자 지름이 1~400nm인 것이 바람직하다. 또한, 반도체소자의 제조에 관한 연마에 사용할 경우에는, 예컨대, 산화세륨 입자중의 알칼리 금속 및 할로겐류의 함유율을 중량비로 10ppm 이하로 억제하는 것이 바람직하다.

[0029] 본 발명에 있어서, 산화세륨 입자를 제작하는 방법으로서는, 예컨대, 소성 또는 과산화수소 등에 의한 산화법 등을 사용할 수 있다. 상기 소성 온도는, 350~900℃가 바람직하다.

[0030] 상기의 방법에 의해 제조된 산화세륨 입자가 응집하고 있는 경우는, 기계적으로 분쇄하는 것이 바람직하다. 분쇄 방법으로서는, 예컨대, 제트 밀 등에 의한 건식분쇄나 유성 비즈 밀 등에 의한 습식분쇄 방법이 바람직하다.

제트 밀은, 예컨대, 「화학공학논문집」 제 6권 제 5호(1980) 527~532페이지에 설명되어 있는 것을 사용할 수 있다.

[0031] 이와 같은 산화세륨 입자를, 주된 분산매인 물 중에 분산시키는 방법으로서는, 예컨대, 통상의 교반기에 의한 분산처리 이외에, 호모지나이저, 초음파분산기, 습식 볼 밀 등을 사용할 수 있다.

[0032] 상기의 방법에 의해 분산된 산화세륨을 더욱 미립자화하는 방법으로서는, 예컨대, 산화세륨 분산액을 장시간 정치시켜 큰 입자를 침강시켜, 상등액을 펌프로 퍼내는 것에 의한, 침강 분급법을 사용할 수 있다. 그 밖에, 분산매 중의 산화세륨 입자끼리를 고압에서 충돌시키는 고압 호모지나이저를 이용해도 좋다.

[0033] 이와 같이 하여 제작된, 산화세륨 입자의 CMP연마제 중의 평균 입경은, 1~400nm인 것이 바람직하고, 1~300nm인 것이 보다 바람직하고, 1~200nm인 것이 특히 바람직하다. 이 평균 입경이 1nm 미만이면, 연마 속도가 저하하는 경향이 있고, 400nm를 넘으면, 피연마막에 연마 손상이 나기 쉬워지는 경향이 있다.

[0034] 본 발명에서, 산화세륨 입자의 평균 입경은, 레이저 회절식 입도분포계로 측정한 D50의 값(부피분포의 메디안 지름, 누적 중앙치)을 말한다.

[0035] 산화세륨 입자의 농도는, CMP연마제 100중량부당 0.1~5중량부인 것이 바람직하고, 0.2~2중량부인 것이 보다 바람직하고, 0.5~1.5중량부인 것이 특히 바람직하다. 이 농도가 0.1중량부 미만이면, 연마 속도가 저하하는 경향이 있고, 5중량부를 넘으면, 산화세륨 입자가 응집하는 경향이 있다.

[0036] 본 발명의 CMP연마제는 (B) 분산제를 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서 분산제로서는, 예컨대, 수용성 음이온성 분산제, 수용성 비이온성 분산제, 수용성 양이온성 분산제, 수용성 양성 분산제 등을 들 수 있고, 후술하는 폴리카본산형 고분자 분산제가 바람직하고, 공중합 성분으로서 아크릴산 암모늄염을 구성 단위로 한 고분자 분산제가 보다 바람직하다.

[0037] 상기 공중합 성분으로서 아크릴산 암모늄염을 구성 단위로 한 고분자 분산제로서는, 예컨대, 폴리아크릴산 암모늄, 아크릴산 아미드와 아크릴산 암모늄의 공중합체 등을 들 수 있다. 또한, 공중합 성분으로서 아크릴산 암모늄염을 구성 단위로 한 고분자 분산제의 적어도 1종류와, 그 밖의 분산제의 적어도 1종류, 예컨대 수용성 음이온성 분산제, 수용성 비이온성 분산제, 수용성 양이온성 분산제 및 수용성 양성 분산제로부터 선택된 적어도 1종류를 포함하는 2종류 이상의 분산제로서 사용 할 수도 있다.

[0038] 반도체소자의 제조에 관한 연마에 사용하는 경우에는, 예컨대, 전체 분산제중의 나트륨 이온, 칼륨 이온 등의 알칼리 금속, 할로겐 원자 및 유황 원자의 함유율은, CMP연마제에 대하여 중량비로 10ppm 이하로 억제하는 것이 바람직하다.

[0039] 상기 수용성 음이온성 분산제로서는, 예컨대, 라우릴황산트리에탄올아민, 라우릴황산암모늄, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산트리에탄올아민, 폴리카본산형 고분자 분산제 등을 들 수 있다.

[0040] 상기 폴리카본산형 고분자 분산제로서는, 예컨대, 아크릴산, 메타크릴산, 말레인산, 푸마르산, 이타콘산 등의 불포화 이중결합을 갖는 카본산 단량체의 중합체, 불포화 이중결합을 갖는 카본산 단량체와 다른 불포화 이중결합을 갖는 단량체와의 공중합체, 및 그들의 암모늄염이나 아민염 등을 들 수 있다.

[0041] 상기 수용성 비이온성 분산제로서는, 예컨대, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌 고급 알코올에테르, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 폴리옥시알킬렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 유도체, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노올리에이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리올리에이트, 테트라올레인산폴리옥시에틸렌소르비트, 폴리에틸렌글리콜모노라우레이트, 폴리에틸렌글리콜모노스테아레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트, 폴리에틸렌글리콜모노올리에이트, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 폴리옥시에틸렌경화 피마자유, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 알킬알칸올아미드 등을 들 수 있다.

[0042] 상기 수용성 양이온성 분산제로서는, 예컨대, 폴리비닐피롤리돈, 코코넛아민아세테이트, 스테아릴아민아세테이트 등을 들 수 있다.

[0043] 상기 수용성 양성 분산제로서는, 예컨대, 라우릴베타인, 스테아릴베타인, 라우릴디메틸아민옥사이드, 2-알킬-N-카복시메틸-N-히드록시에틸이미다졸륨베타인 등을 들 수 있다.

[0044] 이들은, 단독으로 또는 2종류 이상을 조합시켜서 사용된다.

[0045] 상기 분산제는, 산화세륨 입자를 (C) 물 등의 분산매 중에 안정적으로 분산시키기 위해서 적합하다.

[0046] 연마제 중의 입자의 분산성 및 침강 방지, 및 연마 손상의 저감의 견지로부터, 상기 분산제의 첨가량은, 산화세륨 입자 100중량부에 대하여 0.01～10중량부가 바람직하고, 0.05～8중량부가 보다 바람직하고, 0.1～5중량부가 특히 바람직하다. 이 첨가량이 0.01중량부 미만이면, 입자의 분산성이 불충분하게 되어, 피연마막에 연마 손상이 생긱 쉽게 되는 경향이 있고, 10중량부를 넘으면, 입자가 응집해서 침강이 일어나고, 피연마막에 연마 손상이 생기기 쉬워지는 경향이 있다.

[0047] 또한, 연마 속도 및 보존 안정성의 견지로부터, 상기 분산제의 중량평균 분자량은 100～50,000이 바람직하고, 1,000～10,000이 보다 바람직하다. 이 중량평균 분자량이 100 미만이면, 충분한 연마 속도를 얻기 어려운 경향이 있고, 50,000을 넘으면, 점도가 높아지게 되고, 연마제의 보존 안정성이 저하하는 경향이 있다. 이 중량평균 분자량은, 시차굴절계(주식회사히타치제작소제, 형식번호 L-3300)를 구비한 HPLC펌프(주식회사히타치제작소제, 형식번호 L-7100)에 GPC컬럼(히다치화성공업주식회사제, 형식번호 Gelpack GL-W550)을 접속하고, 50mM 인산수소이나트륨 수용액/아세토니트릴=90/10(V/V) 혼합액을 이동상으로서 이용하여 측정하고, 폴리에틸렌글리콜 환산한 값을 이용한 것이다.

[0048] 본 발명의 CMP연마제는, (D) 메타크릴산 및 그 염의 적어도 한쪽이 중합해서 이루어지는 중합체 및/또는 메타크릴산 및 그 염의 적어도 한쪽과 불포화 이중결합을 갖는 단량체가 중합해서 이루어지는 중합체를 포함한다. 이 중합체(D)를 포함하는 것에 의해, 평탄화 특성을 향상할 수 있다. 또한, 주된 피연마막인 산화규소막보다도, 스토퍼막인 질화규소막의 연마 속도를 억제하기 때문에, 연마의 프로세스 관리가 용이하게 된다.

[0049] 상기 중합체(D)를 구성하는 메타크릴산 및 그 염의 비율은, 글로벌 평탄화 특성의 견지로부터, 전체 단량체 성분의 총량에 대하여 10～100몰%가 바람직하고, 30～100몰%가 보다 바람직하고, 50～100몰%가 더욱 바람직하고, 60～100몰%가 특히 바람직하고, 70～100몰%가 상당히 바람직하고, 80～100몰%가 극히 바람직하고, 90～100몰%가 가장 바람직하다. 이 메타크릴산 및 그 염의 비율이 10몰% 미만이면, 패턴 밀도 차이에 의한 피연마막의 잔막 두께 차이가 커지게 되는 경향이 있다.

[0050] 또한, 중합체(D)에는, 단량체로서 메타크릴산의 암모늄염, 칼륨염, 알킬아민염 등의 염도, 단독으로 또는 메타크릴산과 병용해서 사용할 수 있다. 중합체(D)는, 단량체의 일부가 메타크릴산 및 그 염의 적어도 한쪽인 중합체이어도, 단량체의 전부가 메타크릴산 및 그 염의 적어도 한쪽인 중합체이어도, 쌍방의 중합체를 병용한 것이어도 좋다.

[0051] 또, 중합체는 분산제로서의 기능을 갖는 경우도 있다.

[0052] 상기 불포화 이중결합을 갖는 단량체로서는, 예컨대, 아크릴산, 크로톤산, 비닐아세트산, 치글릭산, 2-트리플루오로메틸아크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 말레인산, 시트라콘산, 메사콘산, 글루콘산 등의 카본산류; 2-아크릴아미드-2-메틸프로판설폰산 등의 설폰산류 등을 들 수 있다. 또한, 이들의 암모늄염, 칼륨염, 알킬 아민염 등의 염도 사용할 수 있다.

[0053] 또, 그 이외에도, 예컨대, C_1～C_{18}의 아크릴산 에스테르, C_1～C_{18}의 메타크릴산 에스테르, 아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드, N-iso-프로필아크릴아미드, 아크로일몰포린, 비닐알코올, 아크릴로니트릴, 비닐피롤리돈, 비닐피리딘 등의 라디칼 중합가능한 단량체도 불포화 이중결합을 갖는 단량체로서 사용할 수 있다.

[0054] 이들은, 단독으로 또는 2종류 이상을 조합시켜서 사용된다.

[0055] 더욱이 (E)아크릴산 및 그 염의 적어도 한쪽이 중합해서 이루어지는 중합체, 및/또는, 아크릴산 및 그 염의 적어도 한쪽과 불포화 이중결합을 갖는 단량체가 중합해서 이루어지는 중합체를 (D)의 중합체와 병용해도 좋다. 이 중합체(E)는 물로의 용해성을 제어할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0056] 이들 단량체를 중합시켜, 중합체를 얻기 위한 중합개시제로서는, 예컨대, 수용성을 갖는 화합물이 바람직하다. 이 중합개시제의 수용성은, 예컨대, 25℃에서 물에 중합개시제를 첨가해서 교반한 경우에 있어서, 물 99.5중량부에 대하여 0.5중량부로 되도록 첨가한 경우에 전부 용해하는 정도의 수용성, 또는, 물 99.5중량부에 대하여 0.5중량부로 되도록 첨가하고 더욱이 유기산 및/또는 무기산을 중합개시제 1몰에 대하여 2몰의 비율로 첨가한 경우에 전부 용해하는 정도의 수용성인 것이 바람직하다. 전부 용해할 것인가 여부는, 예컨대, 25℃에서, 내용적 50ml의 캡 부착 폴리프로필렌제 원심관에, 중합개시제 0.15g, 순수 29.85g을 채취해서 치밀하게 막고, 다음에 시험관 믹서를 이용해서 2500rpm에서 3분간 교반후, 육안으로 불용물의 유무를 확인하는 것에 의해 판단할

수 있다.

[0057] 더욱이, 중합개시제는, 물 97.0중량부에 대하여 3.0중량부로 되도록 첨가한 경우에 전부 용해하는 정도의 수용성, 또는, 물 97.0중량부에 대하여 3.0중량부로 되도록 첨가하고 더욱이 유기산 및/또는 무기산을 중합개시제 1몰에 대하여 2몰의 비율로 첨가한 경우에 전부 용해하는 정도의 수용성인 것이 보다 바람직하다. 전부 용해하는지 여부는, 예컨대, 25℃에서, 내용적 50ml의 캡 부착 폴리프로필렌제 원심관에, 중합개시제 0.9g, 순수 29.1g을 채취해서 치밀하게 막고, 다음에 시험관 믹서를 이용해서 2500rpm에서 3분간 교반후, 육안으로 불용물의 유무를 확인하는 것에 의해 판단할 수 있다.

[0058] 상기 중합개시제로서는, 예컨대, 이하의 것을 들 수 있다. 과황산암모늄, 과황산칼륨, 과황산나트륨 등의 과산화물; 아황산암모늄, 아황산수소암모늄, 아황산칼륨, 아황산수소칼륨, 아황산나트륨, 아황산수소나트륨 등의 아황산염과, 산소, 공기 또는 과산화물 등을 조합시킨 레독스 개시제; 2,2'-아조비스[N-(2-카복시에틸)-2-메틸프로피온아미드] 등의 양성 아조화합물; 1-[(1-시아노-1-메틸에틸)아조]포름아미드, 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸]프로피온아미드}, 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[2-(1-히드록시부틸)]-프로피온아미드, 2,2-아조비스[2-메틸-N-(1-히드록시에틸)]-프로피온아미드, 2,2'-아조비스[2-(5-메틸-2-이미다졸린-2-일)프로판]염산염, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판], 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-1일)프로판]염산염, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]황산염 수화물, 2,2'-아조비스[2-(3,4,5,6-테트라히도로피리미딘-2-일)프로판]염산염, 2,2'-아조비스{2-[1-(2-히드록시에틸)-2-이미다졸린-2-일]프로판}염산염, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)염산염, 2,2-아조비스[N-(2-카복시에틸)-2-메틸프로피오나미딘], 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미독심) 등의 양이온성 아조화합물 등. 또한, 상술한 중합개시제의 수용성을 향상시키기 위해서, 예컨대,아세트산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 말산, 타르타르산, 시트르산 등의 유기산염, 인산, 브롬화 수소산, 요오드화 수소산, 불화 수소산, 질산, 황산 등의 무기산염 등을 가해서 사용해도 좋다. 이들의 유기산 및/또는 무기산은, 중합개시제 1몰에 대하여 2몰의 비율로 첨가하는 것이 바람직하다. 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸]프로피온아미드}, 2,2-아조비스[2-메틸-N-(1-히드록시에틸)]-프로피온아미드 및 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]은, 상기 유기산 및/또는 무기산을 가해서 사용하는 것이 바람직하다.

[0059] 또한, 상기 수용성을 갖는 화합물 이외의 중합개시제로서, 예컨대, 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산) 등의 음이온성 아조화합물 등을 사용할 수도 있다.

[0060] 이들은, 단독으로 또는 2종류 이상을 조합시켜 사용된다.

[0061] 중합시의 용매로서는, 특별히 제한은 없지만, 예컨대, 메탄올, 이소프로판올, 프로판올, 부탄올 등의 C_1로부터 C_4의 알코올, 물 등이 바람직하다. 이들은, 단독으로 또는 2종류 이상을 조합시켜서 사용된다.

[0062] 이와 같이 해서 얻어진 상기 중합체의 중량평균 분자량(폴리에틸렌글리콜 환산값)은, 200～100,000이 바람직하고, 300～70,000이 보다 바람직하고, 500～50,000이 특히 바람직하다. 이 중량평균 분자량이 200 미만이면, 충분한 글로벌 평탄화 특성이 얻어지기 어렵게 되는 경향이 있고, 분자량이 100,000을 넘으면, 충분한 연마 속도를 얻기 어렵게 되는 경향이 있다. 이 중량평균 분자량은, 시차굴절계 (주식회사히다치제작소제, 형식번호 L-3300)를 구비한 HPLC펌프(주식회사히다치제작소제, 형식번호 L-7100)에 GPC컬럼(히다치화성공업주식회사제, 형식번호Gelpack GL-W550)을 접속하고, 50mM 인산수소이나트륨 수용액/아세토니트릴=90/10(V/V) 혼합액을 이동상으로서 이용해서 측정하고, 폴리에틸렌글리콜 환산한 값을 이용한 것이다. 중합시의 중량평균 분자량의 제어에는, 예컨대, 메르캅토에탄올 등의 메르캅토 화합물계 분자량 조절제를 사용해도 좋다.

[0063] 본 발명에 있어서의 상기 중합체의 배합량(상기 중합체(E)도 이용하는 경우는 중합체(D)와 중합체(E)와의 합계 배합량)은, CMP연마제 100중량부에 대하여, 0.01～5중량부가 바람직하고, 0.05～3중량부가 보다 바람직하고, 0.10～1중량부가 특히 바람직하다. 이 첨가량이 0.01 중량부 미만이면, 고글로벌 평탄화 특성이 얻어지기 어렵게 되는 경향이 있고, 5중량부를 넘으면, 산화세륨 입자의 응집이 일어나는 경향이 있다.

[0064] 요철이 존재하는 피연마막, 예컨대, 산화규소막 등의 글로벌 평탄화를 달성하기 위해서는, 볼록부가 선택적으로 연마되는 것이 필요하다. 상기 중합체를 함유하는 연마제를 이용하면, 산화세륨 입자 및 피연마막의 표면에, 상기 중합체에 의한 보호막이 형성된다고 생각된다. 그리고, 실효 연마 하중이 작은 오목부 피연마막은 이 보호막에 의해 보호되지만, 실효 연마 하중의 큰 볼록부 피연마막 위의 보호막은 배제되는 것에 의해, 볼록부가 선택적으로 연마된다고 생각된다. 그러나, 종래 첨가제로서 사용되어 온 폴리아크릴산 등의 수용성 고분자는, 수용성이 높기 때문에, 피연마막 위에 형성되는 보호막이 두껍고 거칠게 되어버린다고 생각되고, 그 때문에 충분히

선택적인 연마가 되지 않고, 패턴 밀도 차이에 의한 피연마막의 잔막 두께 차이가 발생하기 쉽다고 하는 문제가 있었다. 한편, 상기 중합체(D)는, 종래 이용되는 폴리아크릴산의 단량체인 아크릴산보다 소수성이 큰 메타크릴산을 단량체로서 이용하기 위해서, 피연마막에 대하여 얇고 치밀한 흡착층을 형성한다고 생각된다. 그 결과, 피연마막의 표면에 강고한 보호막을 형성하기 위해서, 패턴 밀도 의존성이 적은 글로벌 평탄화가 달성가능하다고 생각된다. 또한, 본 발명에 있어서의 중합체는 분산제로서도 기능한다고 생각된다.

[0065] 또한, 본 발명에 있어서의 첨가액에는, 전술한 중합체 이외의 다른 수용성 고분자를 병용해도 좋다. 다른 수용성 고분자로서는, 특별히 제한은 없고, 예컨대, 아르긴산, 펙틴산, 카복시메틸셀룰로오스, 한천, 카드란, 플루란 등의 다당류; 폴리아스파라긴산, 폴리글루타민산, 폴리리신, 폴리말산, 폴리아미드산, 폴리아미드산 암모늄염, 폴리아미드산 나트륨염, 폴리글리옥실산 등의 폴리카본산 및 그 염; 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크롤레인 등의 비닐계 폴리머 등을 들 수 있다.

[0066] 본 발명의 CMP연마제는, 예컨대, 산화세륨 슬러리와 첨가액을 나눈 2액식 CMP연마제로서 저장해도, 또한 미리 산화세륨 슬러리와 첨가액을 혼합한 1액식 CMP연마제로서 저장해도 좋다. 산화세륨 슬러리와 첨가액을 나눈 2액식 CMP연마제로서 보존하는 경우, 이들 2액의 배합을 임의로 바꿀 수 있는 것에 의해, 글로벌 평탄화 특성 및 연마 속도의 조정이 가능하게 된다. 2액식 CMP연마제로 연마하는 경우, 예컨대, 산화세륨 슬러리와 첨가액을 별개의 배관에서 송액하고, 이들의 배관을 합류시켜 공급 배관 출구의 직전에서 혼합해서 연마정반 위에 공급하는 방법이나, 연마 직전에 산화세륨 슬러리와 첨가액을 혼합하는 방법 등이 취해진다. 더욱이, 2액의 산화세륨 슬러리와 첨가제를 상기한 바와 같이 직전에 또는 배관 내에서, 혼합하는 경우에, 필요에 따라 탈이온수를 혼합해서 연마 특성을 조정할 수도 있다.

[0067] 본 발명의 CMP연마제는 원하는 pH로 조정해서 연마에 이바지하게 하는 것이 바람직하다. pH조정제에 제한은 없지만, 반도체 연마에 사용하는 경우에는, 알칼리 금속류보다도, 암모니아수 또는 산성분이 바람직하다. 또한, 전술한 중합체나 수용성 고분자를 미리 암모니아로 부분적으로 중화한 암모늄염을 pH조정제로서 사용해도 좋다. CMP 연마제의 pH는 4.5~6.0이 바람직하고, 4.8~5.6이 보다 바람직하다. pH가 4.5 미만이면, 연마 속도가 저하하는 경향이 있고, pH가 6.0을 넘으면, 피연마막의 평탄성이 저하하는 경향이 있다.

[0068] 본 발명에 있어서 CMP연마제의 pH는, 예컨대, pH미터(예컨대, 요코가와전기주식회사제의 Model PH81)를 이용해서 측정할 수 있고, 표준완충액(프탈산염 pH완충액:pH4.21(25℃), 중성 인산염 pH완충액:pH6.86(25℃))을 이용하여, 2점 교정한 후, 전극을 CMP연마제에 넣고, 2분간 이상 경과해서 안정한 후의 값을 측정한다.

[0069] 또한, 본 발명의 CMP연마제는, 강산 이온을 더 함유함으로써, 패턴 밀도 차이에 의한 피연마막의 잔막 두께 차이를 보다 저감할 수 있다. 본 발명에 있어서, 강산이란, 제 1 해리가능 산성기의 pKa값(pK_{a1})이 3.2 이하인 산으로 하고, 예컨대, 이하의 산이 예시된다. 또 괄호내는 pKa값이며, 문헌:「화학편람기초편」개정 4판(사단법인 일본화학회저, 평성 5년 9월 30일 발행, 마루젠주식회사발행)II-317~322페이지로부터 인용했다.

[0070] 황산(pK_{a1}<0, pK_{a2}:1.96, 이하 pK_{a1}만 나타낸다.), 염산(-3.7), 질산(-1.8), 인산(2.15), 옥살산(1.04), 말레인산(1.75), 피크린산(0.33), 아황산(1.86), 티오황산(0.6), 아미드황산(0.99), 염소산, 과염소산(<0), 아염소산(2.31), 요오드화수소산(-10), 과요오드산, 요오드산(0.77), 브롬화 수소산(-9), 과브롬산, 브롬산, 크롬산(-0.2), 아질산(3.15), 2인산(0.8), 트리폴리인산(2.0), 피크린산(0.33), 피코인산(1.03), 포스핀산(1.23), 포스폰산(1.5), 이소니코틴산(1.79), 니코틴산(2.05), 트리클로로아세트산(0.66), 디클롤로아세트산(1.30), 클로로아세트산(2.68), 시아노아세트산(2.47), 옥살로아세트산(2.27), 니트로아세트산(1.46), 브로모아세트산(2.72), 플루오로아세트산(2.59), 페녹시아세트산(2.99), o-브로모벤조산(2.85), o-니트로벤조산(2.17), o-클로로벤조산(2.92), p-아미노벤조산(2.41), 안트라닐산(2.00), 프탈산(2.75), 푸마르산(2.85), 말론산(2.65), d-타르타르산(2.83), 시트르산(2.90), 2,6-피리딘디카본산(2.09), 피르빈산(2.26), 폴리스티렌설폰산(<3.0), 폴리설폰산(<3.0), 글루타민산(2.18), 살리실산(2.81), 아스파라긴산(1.93), 2-아미노에틸포스폰산(1.1), 글리신(2.36), 아르기닌(2.05), 이소로이신(2.21), 살코신(2.15), 오르니틴(1.9), 구아노신(1.8), 시트룰린(2.43), 티로신(2.17), 발린(2.26), 히폭산틴(2.04), 메티오닌(2.15), 리신(2.04), 류신(2.35) 등. 이들은, 단독으로 또는 2종류 이상을 조합시켜서 사용된다.

[0071] 상기 강산으로서는, 제 1 해리가능 산성기의 pKa값이 낮은 것일 수록 효과가 높다고 하는 견지로부터, 제 1 해리가능 산성기의 pKa값이 2.0 이하인 산이 바람직하고, pKa 값이 1.5 이하인 산이 보다 바람직하다. 제 1 해리가능 산성기의 pKa값이 3.2를 넘으면, 충분한 효과가 얻어지기 어려운 경향이 있다. 본 발명에서 사용되는 강산의 첨가 방법에 제한은 없고, 예컨대, 상기 중합체나 수용성 고분자와는 별개로 첨가해도 좋고, 미리 중합개시

제 중에 함유해도 좋다. 또한, 강산은 염의 형태로 연마제에 첨가되어도 좋다.

[0072] 첨가된 강산 이온은, 상기 중합체나 다른 수용성 고분자보다도 우선적으로 분해함으로써, 상기 중합체나 다른 수용성 고분자의 카르복실기의 해리를 억제하고, 해리가 억제된 상기 중합체나 다른 수용성 고분자는, 피연마막 표면에 흡착해서 보호막을 형성하기 쉬워지게 된다고 생각된다. 그 결과, 패턴 밀도 차이를 갖는 웨이퍼의 피연마막의 잔막 두께 차이를 더욱 저감할 수 있는 것이라 생각된다.

[0073] 상기 강산 이온의 함유량은, CMP연마제 중, 중량비로 50～10,000ppm이 바람직하고, 100～1,000ppm이 보다 바람직하고, 200～600ppm이 특히 바람직하다. 이 함유량이 50ppm 미만이면, 패턴 밀도 의존성의 저감 효과가 얻어지기 어려운 경향이 있고, 10,000ppm을 넘으면, 산화세륨 입자의 분산 안정성이 저하하는 경향이 있다.

[0074] (C) 물은 주된 분산매이며, 특별히 제한은 없고, 탈이온수가 바람직하다.

[0075] 본 발명의 연마방법은, 피연마막을 형성한 기판을 연마정반의 연마포에 밀어 붙여 가압하고, 상기 본 발명의 CMP연마제를 피연마막과 연마포와의 사이에 공급하면서, 기판과 연마정반을 상대적으로 움직여서 피연마막을 연마하는 것을 특징으로 한다.

[0076] 상기 기판으로서는, 예컨대, 회로소자와 배선 패턴이 형성된 단계의 반도체기판, 반도체기판 위에 무기절연층이 형성된 기판 등의 반도체소자 제조에 관한 기판 등을 들 수 있다. 피연마막으로서는, 예컨대, 산화규소막층, 질화규소막층 등의 무기절연층 등을 들 수 있다. 이와 같은 반도체기판 위에 형성된 산화규소막층, 질화규소막층 등을 상기 CMP연마제로 연마하는 것에 의해, 기판표면의 요철을 해소하고, 기판 전면에 걸쳐 평활한 면으로 할 수 있다.

[0077] 또한, 본 발명의 연마방법은, 샬로우트렌치 분리에도 사용할 수 있다. 샬로우트렌치 분리에 사용하기 위해서는, 산화규소막 연마 속도와 질화규소막 연마 속도의 비, 산화규소막 연마 속도/질화규소막 연마 속도가 10 이상인 것이 바람직하다. 이 비가 10 이상이면, 질화규소막 노출후의 연마 속도의 감소가 커지게 되므로, 연마의 정지가 용이하게 된다. 이 비가 10 미만이면, 소정의 위치에서 연마를 정지하기 어려워지게 되는 경향이 있다. 또한, 샬로우트렌치 분리에 사용하기 위해서는, 연마시에 손상의 발생이 적은 것이 바람직하다.

[0078] 이하, 산화규소막과 같은 무기절연층이 형성된 반도체기판의 경우를 예로 들어서 연마방법을 설명한다.

[0079] 본 발명의 연마방법에 있어서, 연마하는 장치로서는, 예컨대, 연마포(패드)를 첩부 가능해서, 회전수가 변경가능한 모터 등을 설치하고 있는 연마정반과, 반도체기판 등의 피연마막을 갖는 기판을 유지할 수 있는 홀더를 갖는 일반적인 연마장치 등을 사용할 수 있다. 상기 연마장치로서는, 예컨대, 에바라제작소주식회사제 연마장치, 형식번호:EPO-111 등을 들 수 있다. 연마포로서는, 특별히 제한이 없고, 예컨대, 일반적인 부직포, 발포 폴리우레탄, 다공질 불소수지 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 연마포에는, CMP연마제가 모이도록 한 홈가공이 실시되어 있는 것이 바람직하다. 연마 조건으로서는, 특별히 제한은 없지만, 반도체기판이 튀어 나가지 않도록 한다는 견지로부터, 정반의 회전속도는 200rpm 이하의 저회전이 바람직하고, 반도체기판에 걸리는 압력(가공 하중)은, 연마후에 손상이 발생하지 않도록 하는 견지로부터, 100kPa 이하가 바람직하다. 연마하고 있는 사이, 연마포에는, CMP연마제를 펌프 등에서 연속적으로 공급하는 것이 바람직하다. 이 공급량에 제한은 없지만, 연마포의 표면이 항상 CMP연마제로 덮여 있는 것이 바람직하다.

[0080] 연마 종료후의 반도체기판은, 유수중에서 잘 세정후, 스핀 드라이어 등을 이용해서 반도체기판 위에 부착된 물방울을 떨어뜨려 건조시키는 것이 바람직하다. 이와 같이, 피연마막인 무기절연층을 상기 연마제로 연마하는 것에 의해, 표면의 요철을 해소하고, 반도체기판 전면에 걸쳐 평활한 면을 얻을 수 있다. 이와 같이 하여 평탄화된 샬로우트렌치를 형성한 후, 무기절연막층 위에, 알루미늄 배선을 형성하고, 그 배선간 및 배선 위에 후술하는 방법에 의해 무기절연막을 형성후, 상기 CMP연마제를 이용해서 동일하게 연마해서 평활한 면으로 한다. 이 공정을 소정수 반복하는 것에 의해, 원하는 층수를 갖는 반도체기판을 제조할 수 있다.

[0081] 본 발명의 CMP연마제를 사용하는 산화규소막과 같은 무기절연막의 제작방법으로서는, 예컨대, 저압CVD법, 플라즈마CVD법 등을 들 수 있다.

[0082] 저압CVD법에 의한 산화규소막 형성은, Si원으로서 모노실란(SiH_4), 산소원으로서 산소(O_2)를 이용한다. 이 SiH_4-O_2계 산화반응을 400℃ 이하에서 행하는 것에 의해, 산화규소막을 얻을 수 있다. 경우에 따라서는, 상기 산화규소막은, CVD후 1000℃ 또는 그 이하의 온도에서 열처리된다. 고온 리플로우에 의한 표면평탄화를 도모하기 위해서 인(P)을 도프할 때에는, SiH_4-O_2-PH_3계 반응 가스를 이용하는 것이 바람직하다. 플라즈마 CVD법은, 통상의

열평형하에서는 고온을 필요로 하는 화학반응을, 저온에서 행할 수 있는 이점을 갖는다. 플라즈마 발생법에는, 예컨대, 용량결합형과 유도 결합형의 2가지를 들 수 있다. 반응 가스로서는, Si원으로서 SiH_4, 산소원으로서 N_2O를 이용한 SiH_4-N_2O계 가스와 테트라에톡시실란(TEOS)을 Si원으로 이용한 TEOS-O계 가스(TEOS-플라즈마 CVD법)를 들 수 있다. 기판온도는 250℃～400℃, 반응 압력은 67～400Pa의 범위가 바람직하다. 이와 같이, 본 발명에서 이용되는 산화규소막에는, 인, 붕소 등의 원소가 도프되어 있어도 좋다. 동일하게, 저압CVD법에 의한 질화규소막 형성은, Si원으로서 디클로로실란(SiH_2Cl_2), 질소원으로서 암모니아(NH_3)을 이용한다. 이 SiH_2Cl_2-NH_3계 산화반응을, 900℃의 고온에서 행하게 하는 것에 의해, 질화규소막을 얻을 수 있다. 플라즈마 CVD법에 의한 질화규소막 형성에 있어서, 반응가스로서는, Si원으로서 SiH_4, 질소원으로서 NH_3를 이용한 SiH_4-NH_3계 가스를 들 수 있다. 기판온도는 300℃～400℃가 바람직하다.

[0083] 본 발명의 CMP연마제 및 연마방법은, 반도체기판에 형성된 산화규소막 뿐만 아니라, 각종 반도체장치의 제조 프로세스 등에도 적용할 수 있다. 예컨대, 소정의 배선을 갖는 배선판에 형성된 산화규소막, 유리, 질화규소 등의 무기절연막; 폴리실리콘, Al, Cu, Ti, TiN, W, Ta, TaN 등을 주로 함유하는 막; 포토마스크·렌즈·프리즘 등의 광학 유리; ITO 등의 무기도전막; 유리 및 결정질 재료로 구성되는 광집적회로·광스위칭 소자·광도파로, 광화이버의 단면, 신틸레이터 등의 광학용 단결정; 고체 레이저 단결정, 청색 레이저 LED용 사파이어 기판, SiC, GaP, GaAs 등의 반도체 단결정; 자기 디스크용 유리기판; 자기 헤드 등을 연마할 수 있다.

[0084] **[실시예]**

[0085] 실시예 1

[0086] (첨가액의 제작)

[0087] 탈이온수 1000g과 2-프로판올 200g을 3L의 합성용 플라스크에 투입하고, 질소 가스 분위기하에서 교반하면서 90℃로 승온후, 메타크릴산 561g과 탈이온수 64g과의 혼합물과, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]이황산염 이수화물 64g을 탈이온수 536g에 용해시킨 것을, 각각 2시간 걸려서 플라스크 중에 주입했다. 이어서, 90℃에서 3시간 보온후, 냉각해서 꺼내고, 중합체(D)를 포함하는 첨가액인 폴리메타크릴산 용액을 얻었다.

[0088] 그 불휘발분을 측정한 바, 25중량%이었다. 더욱이, 시차굴절계(주식회사히다치제작소제, 형식번호 L-3300)를 구비한 HPLC펌프(주식회사히타치제작소제, 형식번호 L-7100)에 GPC컬럼(히다치화성공업주식회사제, 형식번호 Gelpack GL-W550)을 접속하고, 50mM 인산수소이나트륨 수용액/아세토니트릴=90/10(V/V) 혼합액을 이동상으로 하여 이용하고, 상기에서 얻어진 폴리메타크릴산의 중량평균 분자량 측정을 행한 바, 그 중량평균 분자량은 25,000(폴리에틸렌글리콜 환산값)이었다.

[0089] (산화세륨 슬러리의 제작)

[0090] 탄산세륨 수화물 40kg을 알루미나제 용기에 넣고, 830℃에서 2시간, 공기 중에서 소성하는 것에 의해, 황백색의 분말을 20kg 얻었다. 이 분말을 X선 회절법으로 상동정을 행한 바, 산화세륨인 것을 확인했다. 입도분포계로 측정한 소성 분말입자경은 30～100㎛이었다. 이어서, 상기 산화세륨 입자분말 20kg을, 제트 밀을 이용해서 건식분쇄를 행하였다. 다결정체의 비표면적을 BET법에 의해 측정한 결과, 9㎡/g이었다.

[0091] 상기에서 얻은 산화세륨 분말 20kg과 탈이온수 79.750kg을 혼합하고, 분산제로서 시판 폴리아크릴산 암모늄 수용액(중량평균 분자량 8000, 중량 40%) 250g을 첨가하고, 교반하면서 초음파분산을 행하여 산화세륨 분산액을 얻었다. 초음파 주파수는, 400kHz에서, 분산 시간 20분에서 행하였다. 그 후, 10L 용기에 5kg의 산화세륨 분산액을 넣어서 정치하고, 침강 분급을 행하였다. 분급시간 200시간 후, 용기밑바닥으로부터의 높이 110mm 이상의 상등액을 펌프로 퍼올렸다. 이어서, 얻어진 산화세륨 분산액의 상등액을, 고형분 농도가 5중량%으로 되도록 탈이온수에서 희석하여, 산화세륨 슬러리를 얻었다.

[0092] 산화세륨 슬러리중의 평균 입경을 측정하기 위해서 적당한 농도로 더 희석하고, 레이저 회절식 입도분포계(Malvern사제, 상품명:Master Sizer Microplus)를 이용하고, 굴절율 1.93, 흡수 0으로 하여 측정한 바, D50의 값은 170nm이었다. 또한, 원자흡광 광도계(주식회사시마즈제작소제, 형식번호:AA-670G)를 이용해서 측정한 산화세륨 슬러리 중의 불순물 이온(Na, K, Fe, Al, Zr, Cu, Si, Ti)은, 중량비로 1ppm 이하였다.

[0093] (CMP연마제의 제작)

[0094] 상기에서 얻어진 첨가액인 폴리메타크릴산 용액(25중량%) 36g과 탈이온수 2364g을 혼합하고, 암모니아수(25중량%)로서 pH4.7로 조정했다. 상기의 산화세륨 슬러리(고형분:5중량%) 600g을 더 첨가하여, 산화세륨계 CMP연마제

(고형분:1.0중량%)를 제작했다. 연마제 pH는 5.0이었다.

[0095] 또한, 연마제 중의 입자를 레이저 회절식 입도분포계로 측정하기 위해서, 적당한 농도로 희석해서 측정한 결과, 입경의 평균값이 170nm이었다. 이어서, 상기 연마제를 원심분리해서 상등액을 얻었다. 캐피러리 전기영동 측정장치(오오츠카전자주식회사제, 형식번호:CAPI-3300)를 이용하여, 상기 상등액으로부터, 연마제 중의 황산 이온 농도, 염산 이온 농도 및 질산 이온 농도를 측정했다. 영동 전압 -30kV, 버퍼, 시료주입은 낙차법(낙차 25mm), 주입 시간 90초에서 행하였다. 각 강산 이온 농도가 중량비로 300, 600 및 1000ppm의 3점에서 검량선을 작성하고, 농도를 산출했다. 그 결과, 황산 이온이 중량비로 130ppm 검출되었다.

[0096] (절연막층의 연마)

[0097] 샬로우트렌치 소자분리 절연막 CMP평가용 시험 웨이퍼로서, 인터내셔널·세마테크(International SEMATECH)제 864웨이퍼(φ200mm, SiN 막두께 150nm, SiO_2 막두께 볼록부 610nm, 오목부 610nm, 트렌치 깊이 320nm)를 이용했다. 연마장치(에바라제작소제, 상품명:EPO-111)의, 유지하는 기판설치용 흡착 패드를 첩부한 홀더에게 상기 시험 웨이퍼를 세트하고, 한편, φ600mm의 연마정반에 다공질 우레탄 수지제의 연마 패드(파홀레이트 홈, 로델사제, 형식번호:IC-1000)를 첩부했다. 상기 연마 패드 위에, 절연막면을 아래로 한 상기 홀더를 얹고, 더욱이 가공 하중 및 백 사이드 압력을 각각 30kPa, 15kPa로 설정했다. 정반상에 상기에서 조제한 CMP연마제를 200mL/분의 속도로 적하하면서, 정반과 웨이퍼를 각각 50rpm, 50rpm에서 작동시켜, 상기 샬로우트렌치 소자분리 절연막 CMP평가용 시험 웨이퍼를 연마했다. 연마정반 토크 전류값을 모니터함으로써, 연마의 종점 검출을 행하였다. 연마후의 웨이퍼를 순수로 잘 세정후, 건조했다. 그 후, 광간섭식 막두께장치(나노메트릭스사제, 상품명:Nanospec AFT-5100)를 이용하여, 고밀도부(볼록부 패턴 밀도 70%) 및 저밀도부(볼록부 패턴 밀도 10%)에 있어서, 볼록부 SiN막의 잔막 두께 및 오목부 SiO_2막의 잔막 두께를 측정했다. 표 1에서 얻어진 각 측정결과를 나타낸다. 볼록부 패턴 밀도 10%는, 볼록부와 오목부가 폭 10:90에서 교대로 배치된 패턴을 의미하고, 볼록부 패턴 밀도 70%는, 볼록부와 오목부가 폭 70:30에서 교대로 배치된 패턴을 의미한다.

[0098] 실시예 2

[0099] (첨가액의 제작)

[0100] 탈이온수 600g과 2-프로판올 600g을 3L의 합성용 플라스크에 투입하고, 질소 가스 분위기하에서 교반하면서 85℃로 승온후, 메타크릴산 536g과 아크릴산 45g과의 혼합물과, 탈이온수 600g에 과황산암모늄 32g을 용해시킨 것을, 각각 2시간 걸려서 플라스크 중에 주입했다. 이어서, 85℃에서 3시간 보온후, 냉각해서 꺼내고, 첨가액인 폴리아크릴산-90몰% 메타크릴산 공중합체 용액(메타크릴산:아크릴산=9:1)을 얻었다. 그 불휘발분을 측정한 바, 25중량%이었다. 더욱이, 실시예 1과 동일한 방법으로, 상기에서 얻어진 폴리아크릴산-90몰% 메타크릴산 공중합체의 중량평균 분자량 측정을 행한 바, 그 중량평균 분자량은 23,000(폴리에틸렌글리콜 환산값)이었다.

[0101] (연마제의 제작)

[0102] 상기에서 얻어진 첨가액인 폴리아크릴산-90몰% 메타크릴산 공중합체 용액(25중량%) 36g과 탈이온수 2364g을 혼합하고, 암모니아수(25중량%)에서 pH4.6으로 조정했다. 상기의 산화세륨 슬러리(고형분:5중량%) 600g을 더 첨가하여, 산화세륨계 CMP연마제(고형분:1.0중량%)를 제작했다. 연마제 pH는 5.0이었다. 또한, 연마제 중의 입자를 레이저 회절식 입도분포계로 측정하기 위해서, 적당한 농도로 희석해서 측정한 결과, 입경의 평균값이 170nm이었다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 강산 이온 농도를 측정한 결과, 황산 이온이 중량비로 100ppm 검출되었다.

[0103] (절연막층의 연마)

[0104] 상기에서 제작한 연마제를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 샬로우트렌치 소자분리 절연막 CMP평가용 시험 웨이퍼의 연마를 행하여, 표 1에 나타내는 결과를 얻었다.

[0105] 실시예 3

[0106] (첨가액의 제작)

[0107] 탈이온수 1000g과 2-프로판올 200g을 3L의 합성용 플라스크에 투입하고, 질소 가스 분위기하에서 교반하면서 90℃로 승온후, 메타크릴산 401g과 아크릴산 134g과의 혼합물과, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 59g을 5중량% 황산수 589g에 용해시킨 것을, 각각 2시간 걸려서 플라스크 중에 주입했다. 이어서 90℃에서 3시간 보온후, 냉각해서 꺼내고, 첨가액인 폴리아크릴산-70몰% 메타크릴산 공중합체 용액을 얻었다. 그 불휘발분을

측정한 바, 25중량%이었다. 실시예 1과 동일한 방법으로, 상기에서 얻어진 폴리아크릴산-70몰% 메타크릴산 공중합체의 중량평균 분자량 측정을 행한 바, 그 중량평균 분자량은 22,000(폴리에틸렌글리콜 환산값)이었다.

[0108] (연마제의 제작)

[0109] 상기에서 얻어진 첨가액인 폴리아크릴산-70몰% 메타크릴산 공중합체 용액(25중량%) 36g과 탈이온수 2364g을 혼합하고, 암모니아수(25중량%)에서 pH4.6로 조정했다. 상기의 산화세륨 슬러리(고형분:5중량%) 600g을 더 첨가하여, 산화세륨계 CMP연마제(고형분:1.0중량%)를 제작했다. 연마제 pH는 5.0이었다. 또한, 연마제 중의 입자를 레이저 회절식 입도분포계로 측정하기 위해서, 적당한 농도로 희석해서 측정한 결과, 입경의 평균값이 170nm이었다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 강산 이온 농도를 측정한 결과, 황산 이온이 중량비로 150ppm 검출되었다.

[0110] (절연막층의 연마)

[0111] 상기에서 제작한 연마제를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 샬로우트렌치 소자분리 절연막 CMP평가용 시험 웨이퍼의 연마를 행하여, 표 1에 나타내는 결과를 얻었다.

[0112] 실시예 4

[0113] (첨가액의 제작)

[0114] 탈이온수 1000g과 2-프로판올 200g을 3L의 합성용 플라스크에 투입하고, 공기를 약 3L/분에서 플라스크내의 탈이온수 중에 넣어서 교반하면서 25℃에서, 메타크릴산 279g, 아크릴산 232g 및 탈이온수 89g의 혼합물과, 아황산이암모늄-수화물 89g을 탈이온수 511g에 용해시킨 것을, 각각 2시간 걸려서 플라스크 중에 주입했다. 이어서, 25℃에서 3시간 보온후, 냉각해서 꺼내고, 첨가액인 폴리아크릴산 -50몰% 메타크릴산 공중합체 용액을 얻었다. 그 불휘발분을 측정한 바, 25중량%이었다. 실시예 1과 동일한 방법으로, 상기에서 얻어진 폴리아크릴산-50몰% 메타크릴산 공중합체의 중량평균 분자량 측정을 행한 바, 그 중량평균 분자량은 29,000(폴리에틸렌글리콜 환산값)이었다.

[0115] (연마제의 제작)

[0116] 상기에서 얻어진 첨가액인 폴리아크릴산-50몰% 메타크릴산 공중합체 용액(25중량%) 36g과 탈이온수 2364g을 혼합하고, 암모니아수(25중량%)에서 pH4.6로 조정했다. 상기의 산화세륨 슬러리(고형분:5중량%) 600g을 더 첨가하여, 산화세륨계 CMP연마제(고형분:1.0중량%)를 제작했다. 연마제 pH는 5.0이었다. 또한, 연마제 중의 입자를 레이저 회절식 입도분포계로 측정하기 위해서, 적당한 농도로 희석해서 측정한 결과, 입경의 평균값이 170nm이었다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 강산 이온 농도를 측정한 결과, 황산 이온이 중량비로 230ppm 검출되었다.

[0117] (절연막층의 연마)

[0118] 상기에서 제작한 연마제를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 샬로우트렌치 소자분리 절연막 CMP평가용 시험 웨이퍼의 연마를 하고, 표 1에 나타내는 결과를 얻었다.

[0119] 실시예 5

[0120] (첨가액의 제작)

[0121] 탈이온수 1000g과 2-프로판올 200g을 3L의 합성용 플라스크에 투입하고, 공기를 약 3L/분에서 플라스크내의 탈이온수 중에 넣어서 교반하면서 25℃에서, 메타크릴산 180.4g, 아크릴산 352.3g 및 탈이온수 69.3g의 혼합물과, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]이황산염 이수화물 69.4g을 탈이온수 532.6g에 용해시킨 것을, 각각 2시간 걸려서 플라스크 중에 주입했다. 이어서, 25℃에서 3시간 보온후, 냉각해서 꺼내고, 첨가액인 폴리아크릴산-30몰% 메타크릴산 공중합체 용액을 얻었다. 그 불휘발분을 측정한 바, 25중량%이었다. 실시예 1과 동일한 방법으로, 상기에서 얻어진 폴리아크릴산-30몰% 메타크릴산 공중합체의 중량평균 분자량 측정을 행한 바, 그 중량평균 분자량은 25,000(폴리에틸렌글리콜 환산값)이었다.

[0122] (연마제의 제작)

[0123] 상기에서 얻어진 첨가액인 폴리아크릴산-30몰% 메타크릴산 공중합체 용액(25중량%) 36g과 탈이온수 2364g을 혼합하고, 암모니아수(25중량%)에서 pH4.6으로 조정했다. 상기의 산화세륨 슬러리(고형분:5중량%) 600g을 더 첨가하여, 산화세륨계 CMP연마제(고형분:1.0중량%)를 제작했다. 연마제 pH는 5.0이었다. 또한, 연마제 중의 입자를

레이저 회절식 입도분포계로 측정하기 위해서, 적당한 농도로 희석해서 측정한 결과, 입경의 평균값이 170nm이었다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 강산 이온 농도를 측정한 결과, 황산 이온이 중량비로 272ppm검출되었다.

[0124] (절연막층의 연마)

[0125] 상기에서 제작한 연마제를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 샬로우트렌치 소자분리 절연막 CMP평가용 시험 웨이퍼의 연마를 행하고, 표 1에 나타내는 결과를 얻었다.

[0126] 실시예 6

[0127] (첨가액의 제작)

[0128] 탈이온수 1000g과 2-프로판올 200g을 3L의 합성용 플라스크에 투입하고, 공기를 약 3L/분에서 플라스크내의 탈이온수 중에 넣어서 교반하면서 25℃에서, 메타크릴산 62.2g, 아크릴산 468.2g 및 탈이온수 69.6g의 혼합물과, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]이황산염 이수화물 69.7g을 탈이온수 530.3g에 용해시킨 것을, 각각 2시간 걸려서 플라스크 중에 주입했다. 이어서, 25℃에서 3시간 보온후, 냉각해서 꺼내고, 첨가액인 폴리아크릴산-10몰% 메타크릴산 공중합체 용액을 얻었다. 그 불휘발분을 측정한 바, 25중량%이었다.

[0129] 실시예 1과 동일한 방법으로, 상기에서 얻어진 폴리아크릴산-10몰% 메타크릴산 공중합체의 중량평균 분자량 측정을 행한 바, 그 중량평균 분자량은 46,000(폴리에틸렌글리콜 환산값)이었다.

[0130] (연마제의 제작)

[0131] 상기에서 얻어진 첨가액인 폴리아크릴산-10몰% 메타크릴산 공중합체 용액(25중량%) 36g과 탈이온수 2364g을 혼합하고, 암모니아수(25중량%)에서 pH4.6으로 조정했다. 상기의 산화세륨 슬러리(고형분:5중량%) 600g을 더 첨가하여, 산화세륨계 CMP연마제(고형분:1.0중량%)를 제작했다. 연마제 pH는 5.0이었다. 또한, 연마제 중의 입자를 레이저 회절식 입도분포계로 측정하기 위해서, 적당한 농도로 희석해서 측정한 결과, 입경의 평균값이 170nm이었다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 강산 이온 농도를 측정한 결과, 황산 이온이 중량비로 275ppm 검출되었다.

[0132] (절연막층의 연마)

[0133] 상기에서 제작한 연마제를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 샬로우트렌치 소자분리 절연막 CMP평가용 시험 웨이퍼의 연마를 행하여, 표 1에 나타내는 결과를 얻었다.

표 1

[0134]

항목		실시예					
		1	2	3	4	5	6
산화세륨 배합량(질량%)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
중합체	메타크릴산 :아크릴산	100 : 0 (몰%) 중합체	90 : 10 (몰%) 공중합체	70 : 30 (몰%) 공중합체	50 : 50 (몰%) 공중합체	30 : 70 (몰%) 공중합체	10 : 90 (몰%) 공중합체
	중합 개시제	(1) *	과황산 암모늄	(2) *	아황산 이암모늄 수화물	(1) *	(1) *
	중량평균 분자량	25,000	23,000	22,000	29,000	25,000	46,000
	첨가량 (질량%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
볼록부70%부분SiN막 노출연마시간(초)		185	210	200	210	240	260
볼록부SiN 잔막두께 (nm)	볼록부70%	150	150	145	150	148	153
	볼록부10%	140	136	133	127	122	118
	잔막두께차이	10	14	12	23	26	35
볼록부SiO2 잔막두께 (nm)	볼록부70%	486	490	490	490	480	482
	볼록부10%	390	354	361	360	347	340
	잔막두께차이	96	136	129	130	133	142

[0135] (1)＊ : 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]이황산염 이수화물

[0136] (2)＊ : 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]

[0137] 이상과 같이 실시예 1~6에서 조제한 각 CMP연마제를 이용해서 평가용 웨이퍼를 연마한 결과, 표 1에 나타낸 바와 같이, 고밀도부(볼록부 70%)에 있어서는, 185~260초에서 볼록부 SiO_2막을 다 깎아내어, SiN막이 노출했다. 또한, 저밀도부(볼록부 10%)의 볼록부 SiN 잔막 두께는 118~140nm, 오목부 SiO_2 잔막 두께는 340~390nm이었다. 그리고, 고밀도부(볼록부 70%)와 저밀도부(볼록부 10%)의 볼록부 SiN 잔막 두께의 차이는 10~35nm, 오목부 SiO_2 잔막 두께의 차이는 96~142nm이며, 패턴 밀도 차이에 의한 영향이 적은 균일한 연마가 행해지고 있었다. 또한, 광학현미경을 이용해서 연마후의 절연막 표면을 관찰한 바, 어느 실시예에 있어서도 명확한 연마 손상은 관찰되지 않았다.

[0138] 특히, 실시예 1~4에서 조제한 각 CMP연마제를 이용해서 평가용 웨이퍼를 연마한 결과, 고밀도부(볼록부 70%)에 있어서는, 185~210초에서 볼록부 SiO_2막을 다 깎아내어, 연마 속도가 양호했다. 또한, 저밀도부(볼록부 10%)의 볼록부 SiN 잔막 두께는 127~140nm, 오목부 SiO_2 잔막 두께는 354~390nm이며, 고밀도부(볼록부 70%)와 저밀도부(볼록부 10%)의 볼록부 SiN 잔막 두께의 차이는 10~23nm, 오목부 SiO_2 잔막 두께의 차이는 96~136nm이며, 보다 패턴 밀도 차이에 의한 영향이 적은 균일한 연마가 행해지고 있었다.

[0139] 비교예 1

[0140] (첨가액의 제작)

[0141] 이소프로판올 480g, 탈이온수 480g을 3L의 합성용 플라스크에 투입하고, 질소 가스 분위기하에서 교반하면서 75℃로 승온후, 아크릴산 560g, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 40g을 이소프로판올 500g에 용해시킨 것을 2시간 걸려서 플라스크 중에 주입했다. 이어서, 75℃에서 3시간 보온후, 냉각해서 꺼내고, 첨가액인 폴리아크릴산 수용액을 얻었다. 그 불휘발분을 측정한 바, 25중량%이었다. 실시예 1과 동일하게, 얻어진 폴리아크릴산의 중량평균 분자량 측정을 행한 바, 그 중량평균 분자량은 10,000(폴리에틸렌글리콜 환산값)이었다.

[0142] (연마제의 제작)

[0143] 상기에서 제작한 첨가액인 폴리아크릴산 수용액(25중량%) 48g과 탈이온수2352g을 혼합하고, 암모니아수(25중량%)에서 pH6.9로 조정했다. 상기의 산화세륨 슬러리(고형분:5중량%) 600g을 더 첨가하여, 산화세륨 연마제(고형분:1.0중량%)를 제작했다. 연마제 pH는 7.0이었다. 또한, 연마제 중의 입자를 레이저 회절식 입도분포계로 측정하기 위해서, 적당한 농도로 희석해서 측정한 결과, 입경의 평균값이 170nm이었다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 강산 이온 농도를 측정한 결과, 검출된 황산 이온은 중량비로 10ppm 이하였다.

[0144] (절연막층의 연마)

[0145] 상기에서 제작한 연마제를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 샬로우트렌치 소자분리 절연막 CMP평가용 시험 웨이퍼의 연마를 행하여, 표 2에 나타내는 결과를 얻었다.

[0146] 비교예 2

[0147] (연마제의 제작)

[0148] 시판 폴리이타콘산 분말 12g과 탈이온수 2388g을 혼합하고, 암모니아수(25중량%)에서 pH4.3로 조정했다. 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이타콘산의 분자량을 측정한 결과, 중량평균 분자량은 14,000(폴리에틸렌글리콜 환산값)이었다. 상기의 산화세륨 슬러리(고형분:5중량%) 600g을 더 첨가하여, 산화세륨 연마제(고형분:1.0중량%)를 제작했다. 연마제 pH는 5.0이었다. 또한, 연마제 중의 입자를 레이저 회절식 입도분포계로 측정하기 위해서, 적당한 농도로 희석해서 측정한 결과, 입경의 평균값이 170nm이었다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 강산 이온 농도를 측정한 결과, 검출된 황산 이온은 중량비로 10ppm 이하였다.

[0149] (절연막층의 연마)

[0150] 상기에서 제작한 연마제를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 샬로우트렌치 소자분리 절연막 CMP평가용 시험 웨이퍼의 연마를 행하여, 표 2에 나타내는 결과를 얻었다.

[0151] 비교예 3

[0152] (연마제의 제작)

[0153] 앨드리치(Aldrich)사제 폴리아크릴산-50몰% 말레인산 공중합체 수용액(50중량%) 24g과 탈이온수 2376g을 혼합하고, 암모니아수(25중량%)에서 pH4.3로 조정했다. 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리아크릴산-50몰% 말레인산 공중합체의 중량평균 분자량을 측정한 결과, 중량평균 분자량은 8,000(폴리에틸렌글리콜 환산값)이었다. 상기의 산화세륨 슬러리(고형분:5중량%) 600g을 더 첨가하여, 산화세륨 연마제(고형분:1.0중량%)를 제작했다. 연마제 pH는 5.0이었다. 또한, 연마제 중의 입자를 레이저 회절식 입도분포계로 측정하기 위해서, 적당한 농도로 희석해서 측정한 결과, 입경의 평균값이 170nm이었다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 강산 이온 농도를 측정한 결과, 검출된 황산 이온은 중량비로 10ppm 이하였다.

[0154] (절연막층의 연마)

[0155] 상기에서 제작한 연마제를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 샬로우트렌치 소자분리 절연막 CMP평가용 시험 웨이퍼의 연마를 행하고, 표 2에 나타내는 결과를 얻었다.

표 2

항목		비교예		
		1	2	3
산화세륨 배합량(질량%)		1.0	1.0	1.0
중합체	종류	폴리 아크릴산	폴리 이타콘산	폴리아크릴산-50몰% 폴리말레인산 공중합체
	중합 개시제	2,2'-아조 비스이소 부티로 니트릴	없음	없음
	중량평균 분자량	10,000	14,000	8,000
	첨가량 (질량%)	0.4	0.4	0.4
볼록부70%부분SiN막 노출연마시간(초)		240	210	265
볼록부SiN 잔막두께 (nm)	볼록부70%	145	143	155
	볼록부10%	88	82	91
	잔막두께차이	57	61	64
볼록부SiO2 잔막두께 (nm)	볼록부70%	507	487	499
	볼록부10%	342	305	313
	잔막두께차이	165	182	186

[0156]

[0157] 이상과 같이 비교예 1~3에서 조제한 각 CMP연마제를 이용해서 평가용 웨이퍼를 연마한 결과, 표 2에 나타낸 바와 같이, 고밀도부(볼록부 70%) 볼록부 SiN막이 노출하는데 210~265초를 필요로 했다. 또한, 저밀도부(볼록부 10%)의 볼록부 SiN 잔막 두께는 82~91nm, 오목부 SiO_2 잔막 두께는 305~342nm이며, 고밀도부(볼록부 70%)와 저밀도부(볼록부 10%)의 볼록부 SiN 잔막두께의 차이는 57~64nm, 오목부 SiO_2 잔막 두께의 차이는 165~186nm이며, 패턴 밀도 차이에 의한 영향이 발생하고 있어, 연마의 진행이 불균일했다.

[0158] 이상의 실험 결과로부터, 실시예 1~6은, 패턴 밀도 차이에 의한 영향이 적은 균일한 연마를 달성할 수 있다. 특히, 실시예 1~4는, 연마 속도가 양호하고, 또한, 패턴 밀도 차이에 의한 영향이 보다 적은 균일한 연마를 충분히 달성할 수 있다.