



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0092109
(43) 공개일자 2007년09월12일

(51) Int. Cl.

C09K 3/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0020879

(22) 출원일자 2007년03월02일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

11/372,321 2006년03월08일 미국(US)

(71) 출원인

룸 앤드 하스 일렉트로닉 머티리얼스 씨엠펜 홀딩스
인코포레이티드

미합중국 19899 델라웨어 월링톤 노쓰 마켓 스트리트 1105 슈트 1300

(72) 발명자

레인 사라 제이.

미국 메릴랜드주 21921 엘크톤 루셀 로드 162

유 찰스

미국 델라웨어주 19808 월링턴 #24 리머릭 씨클 5514

(74) 대리인

이은선, 최규팔

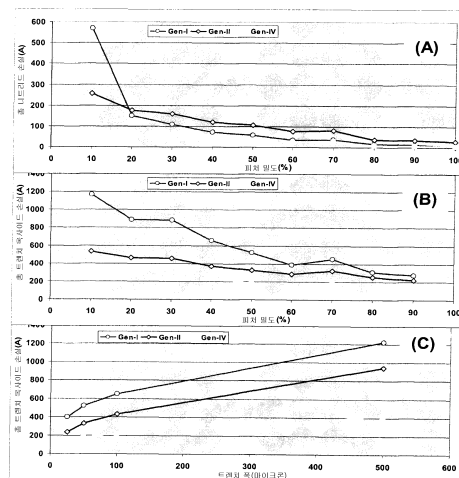
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 실리콘 다이옥사이드 및 실리콘 니트리를 화학적 기계적폴리싱하기 위한 조성물

(57) 요약

본 발명은 0.01 내지 5 중량%의 카르복실산 폴리머, 0.02 내지 6 중량%의 연마제, 0.01 내지 10 중량%의 폴리비닐피롤리돈, 0.005 내지 5 중량%의 양이온 화합물, 0.005 내지 5 중량%의 켄비터이온 화합물 및 잔량 물을 포함하며, 폴리비닐피롤리돈의 평균분자량이 100 g/몰 내지 1,000,000 g/몰인, 반도체 웨이퍼 위의 실리카 및 실리콘 니트리를 폴리싱하는데 유용한 수성 조성물을 제공한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

0.01 내지 5 중량%의 카르복실산 폴리머, 0.02 내지 6 중량%의 연마제, 0.01 내지 10 중량%의 폴리비닐피롤리돈, 0.005 내지 5 중량%의 양이온 화합물, 0.005 내지 5 중량%의 쯔비터이온 화합물 및 잔량의 물을 포함하며, 폴리비닐피롤리돈의 평균 분자량이 100 g/몰 내지 1,000,000 g/몰인, 반도체 웨이퍼 상의 실리카 및 실리콘 니트리를 폴리싱(polishing) 하는데 유용한 수성 조성물.

청구항 2

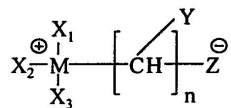
제 1 항에 있어서, 조성물이 0.02 내지 1 중량%의 폴리비닐피롤리돈을 포함하는 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 폴리비닐피롤리돈의 평균 분자량이 1,500 g/몰 내지 10,000 g/몰인 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 쯔비터이온 화합물이 다음 화학식을 가지고 있는 조성물:



상기 식에서,

n은 정수이며,

Y는 수소 또는 알킬 그룹을 포함하고,

Z는 카르복실, 설페이트 또는 산소를 포함하며,

M은 질소, 인 또는 황 원자를 포함하고,

X₁, X₂ 및 X₃은 독립적으로 수소, 알킬 그룹 및 아릴 그룹을 포함하는 그룹 중에서 선택된 치환체를 포함한다.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 카르복실산 폴리머가 폴리아크릴산인 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 양이온 조성물이 알킬 아민, 아릴 아민, 4차 암모늄 화합물 및 알코올 아민을 포함하는 그룹 중에서 선택되는 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 연마제가 세리아(ceria)인 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, pH가 4 내지 9인 조성물.

청구항 9

0.01 내지 5 중량%의 카르복실산 폴리머, 0.02 내지 6 중량%의 세리아, 0.01 내지 10 중량%의 폴리비닐피롤리돈, 0.005 내지 5 중량%의 에탄올아민, 0.005 내지 5 중량%의 베타인 및 잔량의 물을 포함하며, 폴리비닐피롤리돈의 평균 분자량이 100 g/몰 내지 1,000,000 g/몰인, 반도체 웨이퍼 상의 실리카와 실리콘 니트리를 폴리싱하는데 유용한 수성 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 0.02 내지 1 중량%의 폴리비닐피롤리돈을 포함하는 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <6> 본 발명은 반도체 웨이퍼 재료의 화학적 기계적 평탄화(CMP)에 관한 것이며, 보다 구체적으로는, 셀로우 트렌치 분리(shallow trench isolation, STI) 공정에서 반도체 웨이퍼로부터 실리카와 실리콘 니트ريد를 폴리싱(polishing) 하기 위한 CMP 조성물 및 방법에 관한 것이다.
- <7> 디바이스(device) 치수의 감소와 마이크로일렉트로닉 회로에서 집적 밀도 증가는 분리 구조의 크기에서 상응하는 감소가 필요하다. 이러한 감소는, 최소량의 기관 표면을 점유하면서, 효과적인 분리를 제공하는 재현가능한 구조 형성에 대해 중요하다.
- <8> STI 기술은 집적 회로에 형성된 다양한 활성 성분을 전기적으로 분리하는 분리 구조를 형성하기 위해 널리 사용된 반도체 조립 방법이다. 종래의 LOCOS(Local Oxidation of Silicon; 실리콘의 국소 산화) 기술에 비해 STI 기술을 사용하는 주요 장점 하나는 서브마이크론 수준의 집적도에서 조립하기 위한 CMOS(보충 산화금속 반도체, Complementary Metal-Oxide Semiconductor) IC 디바이스에 대한 높은 범위성(scalability)이다. 다른 장점은 STI 기술이 소위 새부리 침식(bird's beak encroachment) 발생을 방지하는데 도움이 된다는 것이다. 새부리 침식은 분리 구조를 형성하기 위한 LOCOS 기술에 대한 특징이다.
- <9> STI 기술에서, 제 1 단계는 통상 이방성 에칭에 의해 기관 내 미리 정한 위치에 복수의 트렌치(trench)를 형성하는 것이다. 다음에, 이들 트렌치 각각에 실리카를 침착시킨다. 그 후 실리카를 CMP에 의해 실리콘 니트ريد(정지층)까지 하방으로 폴리싱하여 STI 구조를 형성한다.
- <10> 현재, STI 응용예에 이용되는 슬러리는 다양하다. 제 1 세대 슬러리("Gen-I")는 전형적으로 세리아 연마제와 분산제로 구성된다. Gen-I 슬러리는 비용이 낮고 시스템이 단순하여, 높은 제거 속도와 처리량을 제공한다. 그러나, Gen-I 슬러리는 과도한 니트ريد 부식과 트렌치 디싱으로 인해 130 nm 이하의 기술 노드에 적합하지 않다. 제 2 세대 슬러리("Gen-II")는 전형적으로 Gen I에서처럼 세리아와 분산제에 더해 화학 첨가제를 함유한다. 화학 첨가제는 실리콘 옥사이드 대 실리콘 니트ريد 제거 선택성을 향상시키는 역할이 있어서, 우수한 제거 능력을 제공하지만, 반면에 니트ريد 부식을 완화하며 트렌치 디싱을 억제한다. 이 Gen-II 슬러리는 130 nm 및 서브-130 nm 노드를 위해 오늘날 가장 널리 실행된 STI이다. 그럼에도, 슬러리의 제거 작용에서 패턴 의존 때문에 디싱 및 니트ريد 부식과 같은 영역에서 더 향상된 기술 노드(예, 서브-90 nm)에 접근할 때 도전이 요구된다. 제 3 세대 슬러리("Gen-III")는 소위 "스톱-온-플래너" 또는 "리버스 프레스토니안(reverse Prestonian) 슬러리이다. Gen-III 슬러리는 전형적으로 수성 환경에서 실리콘 옥사이드 표면에 강한 친화성을 가진 화학 첨가제를 함유하며, "동역학" 흡착 작용을 나타낸다. Gen-III 슬러리는 현저한 옥사이드 제거 역가를 가질 수 있으나(non-Prestonian) 그의 산화물 제거 속도는 시간에 따라 줄어들 수 있다. Gen-III 슬러리는 처음에 선택적으로 토포그래피(topography)를 제거함으로써 폴리싱 중에 패턴 의존성을 처리하는 향상된 STI 응용예를 위해 설계되어 있다. 그러나, 이러한 디자인 수단은 실행 중에 자체의 과제를 생성한다. 예를 들어, Gen-III 슬러리는 활성 피처(feature)를 제거하는데 그의 무능력으로 널리 채택되고 있지 못하다. 그 결과, Gen-III 슬러리는 전형적으로 제거를 위해 다른 슬러리(예, Gen-II 슬러리)와 조합하여 사용할 필요가 있다.
- <11> 미국특허출원 공개 제 2002/0045350 호에서 키도 등(Kido, et al.)은 세륨 옥사이드와 수용성 유기 화합물을 포함하는 반도체 디바이스를 폴리싱하기 위한 공지의 연마제 조성물을 개시하고 있다. 임의로, 조성물은 점도 조절제, 완충제, 계면활성제 및 킬레이트제를 함유할 수 있다. 그렇지만, 어느 것도 특정화되어 있지 않다. 키도의 조성물이 적절한 디싱(dishing) 성능을 제공하지만, 마이크로일렉트로닉 회로에서 집적 밀도가 항상 증가하여 개선된 조성물과 방법을 요구하고 있다.
- <12> 따라서, 폴리싱 공정 중에 향상된 선택도와 제어성을 제공하면서 향상된 제거 성능 둘 다 가진 셀로우 트렌치 분리 공정을 위한 실리콘 디옥사이드("실리카")와 실리콘 니트ريد의 화학적-기계적 폴리싱용 조성물이 필요한 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <13> 제 1 일예에서, 본 발명은 0.01 내지 5 중량%의 카르복실산 폴리머, 0.02 내지 6 중량%의 연마제, 0.01 내지 10 중량%의 폴리비닐피롤리돈, 0.005 내지 5 중량%의 양이온 화합물, 0.005 내지 5 중량%의 쯔비터이온 화합물 및 잔량 물을 포함하며, 폴리비닐피롤리돈의 평균분자량이 100 g/몰 내지 1,000,000 g/몰인, 반도체 웨이퍼 위의 실리카 및 실리콘 니트리를 폴리싱하는데 유용한 수성 조성물을 제공한다.
- <14> 제 2 일예에서, 본 발명은 0.01 내지 5 중량%의 카르복실산 폴리머, 0.02 내지 6 중량%의 연마제, 0.01 내지 10 중량%의 폴리비닐피롤리돈, 0.005 내지 5 중량%의 에탄올아민, 0.005 내지 5 중량%의 베타인 및 잔량 물을 포함하며, 폴리비닐피롤리돈의 평균분자량이 100 g/몰 내지 1,000,000 g/몰인, 반도체 웨이퍼 위의 실리카 및 실리콘 니트리를 폴리싱하는데 유용한 수성 조성물을 제공한다.

발명의 구성 및 작용

- <15> 본 조성물 및 방법은 셀로우 트렌치 분리 공정을 위해 반도체 웨이퍼 상의 활성 층에 대한 제거의 예상하지 못한 억제와 청소(clearing)를 모두 제공한다. 본 조성물은 유용하게도 연마제, 분산제, 평탄화 조제 및 폴리싱 공정 중에 향상된 선택성과 제어성을 위한 성능 향상제를 포함한다. 특히, 본 발명은 세리아, 카르복실산 폴리머, 폴리비닐피롤리돈 및 잔량 물을 포함하는 반도체 웨이퍼 상의 실리카 및 실리콘 니트리를 폴리싱하는데 유용한 수성 조성물을 제공한다. 본 발명의 화합물은 추가로 평탄화를 촉진하고, 웨이퍼-처리 시간과 실리카 제거를 조절하는 양이온 화합물을 함유한다. 또한, 본 조성물은 평탄화를 촉진하고 니트ريد 제거에 대한 억제제로서 작용하는 쯔비터이온 화합물을 함유한다.
- <16> 유용하게는, 신규 폴리싱 조성물은 산화물 제거 중에 압력 역(threshold) 반응을 제공하는 약 0.01 내지 10 중량%의 폴리비닐피롤리돈을 함유한다. 바람직하게는, 폴리비닐피롤리돈은 0.015 내지 5 중량%의 양으로 존재한다. 더 바람직하게는, 폴리비닐피롤리돈은 0.02 내지 0.5 중량%의 양으로 존재한다. 또한, 수평균분자량이 더 높고 더 낮은 폴리비닐피롤리돈 블렌드가 사용될 수 있다.
- <17> 또한, 폴리비닐피롤리돈의 중량 평균분자량은 겔침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하여 100 내지 1,000,000 g/몰이다. 바람직하게는, 폴리비닐피롤리돈의 중량 평균분자량은 500 내지 500,000 g/몰이다. 더 바람직하게는, 폴리비닐피롤리돈의 중량 평균분자량은 약 1,500 내지 약 10,000 g/몰이다.
- <18> 폴리비닐피롤리돈에 더하여, 조성물은 유용하게는 연마제 입자용 분산제로서 작용하는 0.01 내지 5 중량%의 카르복실산 폴리머를 함유한다(이후 설명함). 바람직하게는, 조성물은 0.05 내지 1.5 중량%의 카르복실산 폴리머를 함유한다. 또한, 폴리머는 바람직하게는 수평균분자량이 4,000 내지 1,500,000이다. 또한, 수평균분자량이 더 높고 더 낮은 카르복실산 폴리머가 사용될 수 있다. 이들 카르복실산 폴리머는 일반적으로 용액으로 존재하지만 수분산액으로 존재할 수 있다. 카르복실산 폴리머는 유용하게는 연마제 입자용 분산제로서 작용할 수 있다(이후 설명함). 이전에 언급된 폴리머의 수평균분자량은 GPC에 의해 측정된다.
- <19> 카르복실산 폴리머는 바람직하게는 불포화 모노카르복실산과 불포화 디카르복실산으로부터 형성된다. 전형적인 불포화 모노카르복실산 모노머는 3 내지 6 개의 탄소 원자를 함유하며 아크릴산, 올리고머릭 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 및 비닐 아세트산을 포함한다. 전형적인 불포화 디카르복실산은 4 내지 8 개의 탄소 원자를 함유하며 그의 무수물을 포함하고, 예를 들어 말레산, 무수 말레산, 푸마르산, 글루타르산, 이타콘산, 무수 이타콘산, 및 사이클로헥센 디카르복실산이다. 또한, 이전에 언급된 산의 수용성 염이 사용될 수 있다.
- <20> 수평균분자량이 약 1,000 내지 1,500,000, 바람직하게는 3,000 내지 250,000 및 더 바람직하게는, 20,000 내지 200,000인 "폴리(메트)아크릴산"이 특히 유용하다. 본 발명에서 사용된, "폴리(메트)아크릴산"이란 아크릴산의 폴리머, 메타크릴산의 폴리머 또는 아크릴산과 메타크릴산의 코폴리머로서 정의된다. 다양한 수평균분자량의 폴리(메트)아크릴산의 블렌드가 특히 바람직하다. 이들 폴리(메트)아크릴산의 블렌드 또는 혼합물에서, 수평균분자량이 1,000 내지 100,000 및 바람직하게는 4,000 내지 40,000인 더 낮은 수평균분자량의 폴리(메트)아크릴산이 수평균분자량이 150,000 내지 1,500,000, 바람직하게는 200,000 내지 300,000인 더 높은 수평균분자량의 폴리(메트)아크릴산과 조합하여 사용된다. 전형적으로는, 수평균분자량이 더 낮은 폴리(메트)아크릴산 대 수평균분자량이 더 높은 폴리(메트)아크릴산의 중량% 비가 약 10:1 내지 1:10, 바람직하게는 5:1 내지 1:5, 및 더 바람직하게는 3:1 내지 2:3이다. 바람직한 블렌드는 수평균분자량이 약 20,000인 폴리(메트)아크릴산과 수평균분자량이 약 200,000인 폴리(메트)아크릴산을 2:1 중량비로 포함한다.
- <21> 또한, 카르복실산 성분이 폴리머의 5 내지 75 중량%를 포함하는, 카르복실산 함유 코폴리머와 터폴리머가 사용

될 수 있다. 전형적인 이러한 폴리머는 (메트)아크릴산 및 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드의 폴리머; (메트)아크릴산 및 스티렌 및 다른 비닐 방향족 모노머의 폴리머; 알킬(메트)아크릴레이트(아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르) 및 모노 또는 디카르복실산, 이를테면 아크릴산 또는 메타크릴산 또는 이타콘산의 폴리머; 치환체, 이를테면 할로겐(즉, 염소, 불소, 브롬), 니트로, 시아노, 알콕시, 할로알킬, 카르복시, 아미노, 아미노 알킬을 가진 치환된 비닐 방향족 모노머 및 불포화 모노 또는 디카르복실산 및 알킬(메트)아크릴레이트의 폴리머; 질소 환, 이를테면 비닐 피리딘, 알킬 비닐 피리딘, 비닐 부티로락탐, 비닐 카프로락탐을 함유한 비에틸렌성 불포화 모노머, 및 불포화 모노 또는 디카르복실산의 폴리머; 올레핀, 이를테면 프로필렌, 이소부틸렌, 또는 10 내지 20 개의 탄소 원자를 가진 장쇄 알킬 올레핀 및 불포화 모노 또는 디카르복실산의 폴리머; 비닐 알코올 에스테르, 이를테면 비닐 아세테이트 및 비닐 스테아레이트 또는 비닐 할라이드, 이를테면 비닐 플루오라이드, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 플루오라이드 또는 비닐 니트릴, 이를테면 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴 및 불포화 모노 또는 디카르복실산의 폴리머; 알킬 그룹에 1-24 개의 탄소 원자를 가진 알킬(메트)아크릴레이트와 불포화 모노카르복실산, 이를테면 아크릴산 또는 메타크릴산의 폴리머이다. 이들은 본 발명의 신규 폴리싱 조성물에 사용될 수 있는 다양한 폴리머의 몇몇 일예일 뿐이다. 또한, 생분해성, 광분해성 또는 다른 수단에 의한 분해성이 있는 폴리머를 사용할 수 있다. 생분해성이 있는 이러한 조성물의 일예는 폴리(아크릴레이트 코메틸 2-시아노아크릴레이트)의 세그먼트를 함유한 폴리(아크릴산 폴리머)이다.

<22> 유용하게는, 폴리싱 조성물은 실리카 제거를 용이하게 하도록 0.2 내지 6 중량%의 연마제를 함유한다. 이 범위 내에서, 0.5 중량%와 같거나 큰 양으로 연마제가 존재하는 것이 바람직하다. 또한, 이 범위 내에서 2.5 중량%와 같거나 적은 양이 바람직하다.

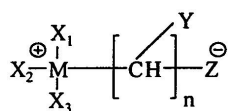
<23> 연마제의 평균 입도는 50 내지 200 나노미터(nm)이다. 본 명세서의 취지를 위해, 입도는 연마제의 평균 입도를 의미한다. 더 바람직하게는, 평균 입도가 80 내지 150 nm인 연마제를 사용하는 것이 바람직하다. 연마제의 크기를 80 nm와 같거나 적게 줄이면, 폴리싱 조성물의 평탄화를 개선하는 경향이 있지만, 또한 제거 속도를 감소시키는 경향도 있다.

<24> 연마제의 일예는 무기 산화물, 무기 수산화물, 금속 붕소화물, 금속 탄화물, 금속 질화물, 폴리머 입자 및 이들 중 적어도 하나를 포함하는 혼합물을 들 수 있다. 적합한 무기 산화물은 예를 들어, 실리카(SiO₂), 알루미늄(Al₂O₃), 지르코니아(ZrO₂), 세리아(CeO₂), 산화망간(MnO₂), 또는 이전 산화물 중 적어도 하나를 포함하는 조합물을 들 수 있다. 이들 무기 산화물의 변형된 형태, 이를테면 폴리머-코팅된 무기 산화물 입자 및 무기 코팅된 입자가 또한 바람직하다면 이용될 수 있다. 적합한 금속 탄화물, 붕소화물 및 질화물은 예를 들어, 실리콘 카바이드, 실리콘 니트ريد, 실리콘 카르보니트ريد(SiCN), 보론 카바이드, 텅스텐 카바이드, 지르코늄 카바이드, 알루미늄 보라이드, 탄탈륨 카바이드, 티타늄 카바이드, 또는 이전 금속 탄화물, 붕소화물 및 질화물 중 적어도 하나를 포함하는 조합물을 들 수 있다. 다이아몬드가 또한 바람직하다면 연마제로서 이용될 수 있다. 별도의 연마제는 또한 폴리머 입자와 코팅된 폴리머 입자를 포함한다. 바람직한 연마제는 세리아이다.

<25> 화합물은 잔량의 물을 함유한 용액에서 광범위한 pH에 걸쳐 효능을 제공한다. 이 용액의 유용한 pH 범위는 적어도 4 내지 9로 확대된다. 또한, 용액은 유용하게는 부수 불순물을 한정하는 잔량의 탈이온수에 의존한다. 본 발명의 폴리싱 유체의 pH는 바람직하게는 4.5 내지 8이며, 더 바람직하게는 pH 5.5 내지 7.5이다. 본 발명의 조성물의 pH를 조정하는데 사용된 산은 예를 들어, 질산, 황산, 염산, 인산 등이다. 본 발명의 조성물의 pH를 조정하는데 사용된 염기의 예는 예를 들어, 암모늄 히드록시드 및 포타슘 히드록시드이다.

<26> 또한, 조성물은 유용하게는 평탄화를 촉진하고 니트ريد 제거에 대한 억제제로서 작용하는 0.005 내지 5 중량%의 쯔비터이온성 화합물을 함유한다. 유용하게는, 조성물은 0.01 내지 1.5 중량%의 쯔비터이온성 화합물을 함유한다.

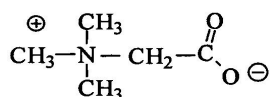
<27> "쯔비터이온성 화합물"이란 화합물이 전체적으로 순수한 중성을 띠도록, 물리적 브리지, 예를 들어, CH₂ 그룹에 의해 대략 동일 비율로 결합된 양이온성 및 음이온성 치환체를 함유한 화합물을 의미한다. 본 발명의 쯔비터이온성 화합물은 다음 구조를 포함한다:



<28>

<29> 상기 식에서,

- <30> n은 정수이며,
- <31> Y는 수소 또는 알킬 그룹을 포함하고,
- <32> Z는 카르복실, 설페이트 또는 산소를 포함하며,
- <33> M은 질소, 인 또는 황 원자를 포함하고,
- <34> X_1 , X_2 및 X_3 는 독립적으로 수소, 알킬 그룹 및 아릴 그룹을 포함하는 그룹 중에서 선택된 치환체를 포함한다.
- <35> 본 발명에서 정의된, "알킬"(또는 알킬- 또는 알크-)이란 바람직하게는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 함유하는, 치환되거나 비치환된, 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 탄화수소 사슬을 의미한다. 알킬 그룹은 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 사이클로프로필, 부틸, 이소-부틸, tert-부틸, sec-부틸, 사이클로부틸, 펜틸, 사이클로펜틸, 헥실 및 사이클로헥실을 포함한다.
- <36> "아릴"이란 바람직하게는 6 내지 20 개의 탄소 원자를 함유하는 치환되거나 비치환된 방향족 카르보사이클릭 그룹을 의미한다. 아릴 그룹은 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭일 수 있다. 아릴 그룹은 예를 들어, 페닐, 나프틸, 바이페닐, 벤질, 톨일, 크실일, 페닐에틸, 벤조에이트, 알킬벤조에이트, 아닐린, 및 N-알킬아닐리노를 포함한다.
- <37> 바람직한 쯔비테이온성 화합물은 예를 들어, 베타인(betaine)을 포함한다. 본 발명의 바람직한 베타인은 다음 구조식으로 표시된, N,N,N-트리메틸암모니오아세테이트이다:



- <38> CH₃

<39> 유용하게는, 본 발명의 조성물은 0.005 내지 5 중량%의 양이온성 화합물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 조성물은 임의로 0.01 내지 1.5 중량%의 양이온성 화합물을 포함한다. 본 발명의 양이온성 화합물은 유용하게는 평탄화를 촉진할 수 있고, 웨이퍼-청소 시간을 조절할 수 있으며 산화물 제거를 억제하는 역할을 수행할 수 있다. 바람직한 양이온성 화합물은 알킬 아민, 아릴 아민, 사차 암모늄 화합물 및 알코올 아민을 포함한다. 양이온성 화합물의 일례는 메틸아민, 에틸아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 아닐린, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 에탄올아민 및 프로판올아민을 포함한다.

<40> 따라서, 본 발명은 셀로우 트렌치 분리 공정을 위한 반도체 웨이퍼 상의 실리카 및 실리콘 니트ρί드를 폴리싱하는데 유용한 조성물을 제공한다. 특히, 본 발명은 0.01 내지 5 중량%의 카르복실산 폴리머, 0.02 내지 6 중량%의 연마제, 0.01 내지 10 중량%의 폴리비닐피롤리돈, 0.005 내지 5 중량%의 양이온성 화합물, 0.005 내지 5 중량%의 썬비터이온성 화합물 및 잔량의 물을 포함하며, 폴리비닐피롤리돈의 평균 분자량이 100 g/몰 내지 1,000,000 g/몰인, 반도체 웨이퍼 상의 실리카 및 실리콘 니트ρί드를 폴리싱하는데 유용한 수성 조성물을 제공한다. 조성물은 pH 4 내지 9에서 특히 개선된 역 압력 반응과 청소 성능을 나타낸다.

<41> 실시예

<42> 모든 실시예의 용액은 1.8 중량%의 세리아, 0.27 중량%의 폴리아크릴산, 0.5 중량%의 베타인 및 0.15 중량%의 에탄올아민을 함유하였다. 본 발명의 실시예는 0.1 중량%의 폴리비닐피롤리돈을 함유하였다. 연마제 패키지를 화학제 패키지와 결합하여 슬러리를 제조하였다. 블레이드 믹서를 이용하여 폴리아크릴산 농축액을 탈이온수에 용해시키고 세리아 농축액을 폴리아크릴산 용액에 첨가하여 연마제 패키지를 제조하였다. 그 후, 세리아-폴리아크릴산-물 혼합물을 질산 또는 수산화암모늄을 이용하여 적정하였다. 그 후, 혼합물을 고전단 카디 밀(Kady Mill)에 넣었다. 남아 있는 모든 화학제를 탈이온수에 적합한 양으로 용해시키고, 블레이드 믹서로 혼합한 다음 질산 또는 수산화암모늄을 이용하여 원하는 최종 pH로 적정하였다. 연마제 패키지를 화학제 패키지와 혼합하고 원하는 pH로 적정함으로써 최종 슬러리를 제조한다.

<43> 패터닝 웨이퍼는 HDP 및 LPCVD-SiN 필름으로서 Praesagus, Inc. 제 STI-MIT-864TM 마스크이었다. MIT-864 마스크 디자인은 4 mm×4 mm 피처로 구성된 20 mm×20 mm 다이로 갖고 있다. 마스크에서 피처는 100 μm 피치를 가지며 그 밀도는 각각 10% 내지 100%이고, 50% 밀도는 피치가 1 내지 1000 μm이었다. 여기서, 50% 밀도는 스페이스 폭/(스페이스 폭+ 라인 폭)×100%=50%인 박막 구조의 배열에서 스페이스로서 정의된다. 예를 들어, 스페이스 폭+라인 폭=1000 마이크로미터면, 50% 스페이스는 500 마이크로미터의 폭을 가진다. IC1000TM 연마 패드가 모든

시험에 사용되었다. IC1000™ 폴리우레탄 폴리싱 패드(롬 앤드 하스 일렉트로닉 머티리얼스 씨애플 인코포레이티드)를 사용한 Applied Materials Mirra® 200 mm 폴리싱기로서 1.5 psi의 연마 압력(downforce) 조건 및 150 cc/분의 폴리싱 용액 유속, 52 RPM의 플레튼 속도 및 50 RPM의 캐리어 속도하에 샘플을 평탄화하였다. 폴리싱 용액의 pH를 질산 또는 수산화암모늄으로 6.5로 조정하였다. 모든 용액은 잔량의 탈이온수를 함유하였다. Therma-Wave, Inc.제 Opti-probe® 2600 계측기를 이용하여 옥사이드 및 니트ريد 필름 두께를 측정하였다.

<44> 실시예 1: 청소 성능의 비교

<45> 도 1A, 1B 및 1C에 도시한 바와 같이, Gen-I, Gen-II 및 Gen-IV 슬러리를 1800Å/분의 제거 속도에서 비교하여 이들의 청소 성능을 평가하였다. Gen-III 슬러리는 청소 능력의 결핍으로 배제하였다. 도 1에 제시된 데이터는 웨이퍼 스케일 균일성 정보의 보유도에 대해 중심, 중간 및 가장자리 다이로부터 폴리싱 후 결과의 평균이다. 이들 3개 중에서, Gen-IV는 니트ريد 손실이 가장 낮았다(도 1A). Gen-I는 Gen-I 니트ريد 손실이 더 높은 10% 피처를 제외하고, 전체 니트ريد 손실이 Gen-II보다 낮았다. 또한, MIT 웨이퍼 상의 넓은 트렌치 뿐만 아니라, 다양한 밀도 피처에 대한 디싱 및 부식 면에서, Gen-IV는 가장 좋은 성능의 슬러리였고, 이어서 Gen-II이었다(도 1B 및 1C). 총 트렌치 옥사이드 손실은 디싱과 부식의 조합을 반영한다.

<46> 실시예 2: 스톱-온-플래너 능력의 비교

<47> 도 2 및 3에 도시한 바와 같이, Gen-III 및 Gen-IV 슬러리의 스톱-온-플래너 능력에 대해 평가하였다. Gen I 및 Gen II 슬러리는 이들의 스톱-온-플래너 능력의 결핍으로 배제하였다. 도 2는 2 개 슬러리에 대해 남아 있는 폴리싱 후(스톱-온-플래너 모드하) 옥사이드 오버필(overfill)을 나타낸다. 제공된 데이터는 중심, 중간, 및 가장자리다이 결과의 평균이었다. 평탄화 면에서 양쪽 슬러리를 잘 수행하였다. Gen-III 슬러리는 폴리싱 후 오버필 두께에 의해 도시한 바와 같이, "하드" 스톱(hard stop)을 제공하였고, 이것은 이들의 프리-CMP 레벨에 가깝다. Gen-IV는 폴리싱 후 오버필 두께에 의해 도시한 바와 같이, "소프트"(soft) 스톱을 제공하였고 이것은 프리-CMP 두께와 깨끗한(제로) 두께 사이에서 중간에 놓인다. Gen-IV에 대해, 스톱핑 두께(남은 폴리싱 후 오버필)는 폴리싱 조건의 적극성에 의해 조절될 수 있다. 도 3은 MIT 웨이퍼 상의 100 μm 피치 50% 피치의 폴리싱 후 AFM 토포그래피를 보여주며, Gen-III 및 Gen-IV 슬러리에 대해 남은 스텝-높이를 보여준다. 도시한 바와 같이, Gen-IV 슬러리는 훨씬 양호한 스텝 높이의 감소 성능을 제공하였다.

<48> 실시예 3: DSTI 성능의 비교

<49> 도 4A-C 및 5에 도시한 바와 같이, DSTI 성능의 직접 비교로 밀도 피처와 넓은 트렌치 둘 다에서 니트ريد 손실과 전체 옥사이드 손실에 대해 Gen-II에 비해 Gen-IV의 명확한 향상을 얻었다. 도 4A-C에서 도시한 바와 같이, MIT 웨이퍼는 양쪽(Gen-II 및 Gen-IV) 케이스에서 청소하는데 3 분보다 적게 걸렸다. 중심, 중간 및 가장자리 다이로부터 데이터를 각각 별개로 구성하여 웨이퍼 스케일 균일성 정보를 나타냈다. 최적화 안 된 공정으로서 Gen-IV 슬러리를 이용하면, 가장 힘든 피처(100 μm 피치 50% 밀도)의 후 CMP 니트ريد 손실이 약 70Å이었다. 가장 힘든 피처(500 μm 트렌치)의 후 CMP 총트렌치 옥사이드 손실은 약 350Å이었다. 도 5는 Gen-I, Gen-II 및 Gen-IV 슬러리를 이용하여 폴리싱한 MIT 마스크상의 전형적인 100 μm 피치, 50% 밀도 피치의 후 CMP AFM 토포그래피 플롯을 나타낸다. Gen-I 슬러리는 약 500Å의 후 CMP 스텝 높이를 제공하였다. Gen-II 슬러리는 약 200 Å으로 스텝 높이를 감소시켰다. Gen-IV 슬러리는 추가로 스텝 높이를 50Å 미만으로 감소시켰다.

발명의 효과

<50> 따라서, 본 발명은 셀로우 트렌치 분리 공정을 위해 반도체 웨이퍼상의 실리카 및 실리콘 니트리를 폴리싱하는데 유용한 조성물을 제공한다. 조성물은 스톱-온-플래너 및 활성 피처 청소 둘 다 가능한, "하이브리드" 작용을 제공한다. 본 조성물은 유용하게도 연마제, 분산제, 평탄화 조제 및 폴리싱 공정 중 향상된 선택성과 제어성을 위한 성능 향상제를 포함한다. 특히, 본 발명은 세리아, 카르복실산 폴리머, 폴리비닐피롤리돈 및 잔량의 물을 포함하는 반도체 웨이퍼 상의 실리카 및 실리콘 니트리를 폴리싱하는데 유용한 수성 조성물을 제공한다. 본 발명의 배합물은 추가로 평탄화를 촉진하고, 웨이퍼-청소 시간과 실리카 제거를 조절하는 양이온 화합물 및 평탄화를 촉진하고 니트ريد 제거 억제제로서 작용하는 쓰비터이온 화합물을 비롯한, 성능 향상제를 함유한다.

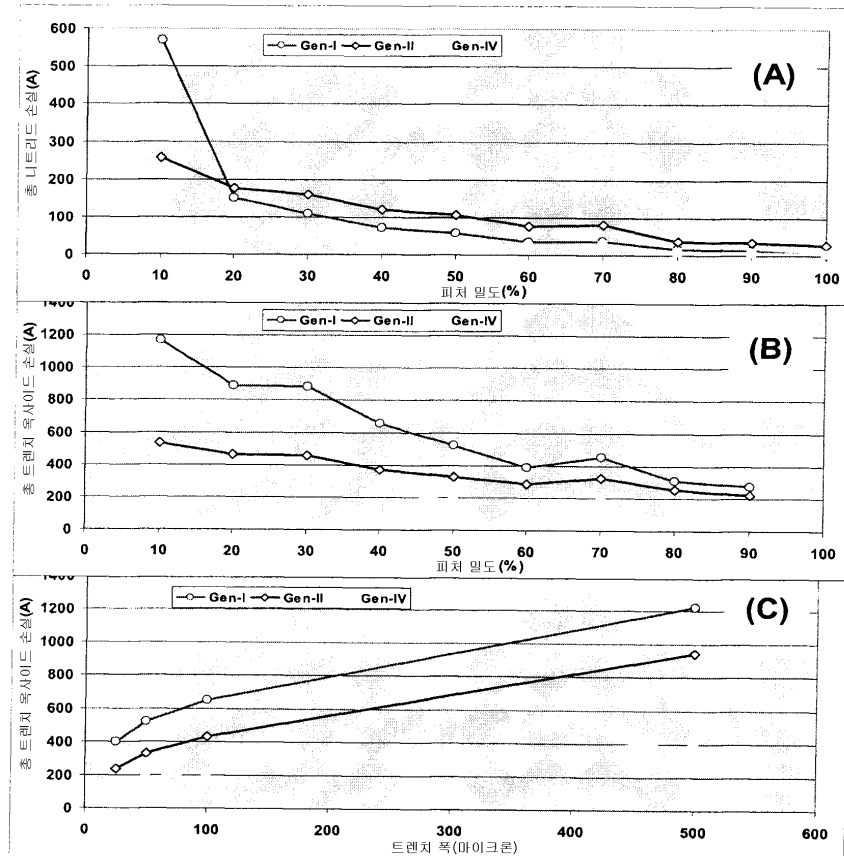
도면의 간단한 설명

<1> 도 1A, 1B, 1C는 본 발명 슬러리의 청소(clearing) 성능을 도시하며;

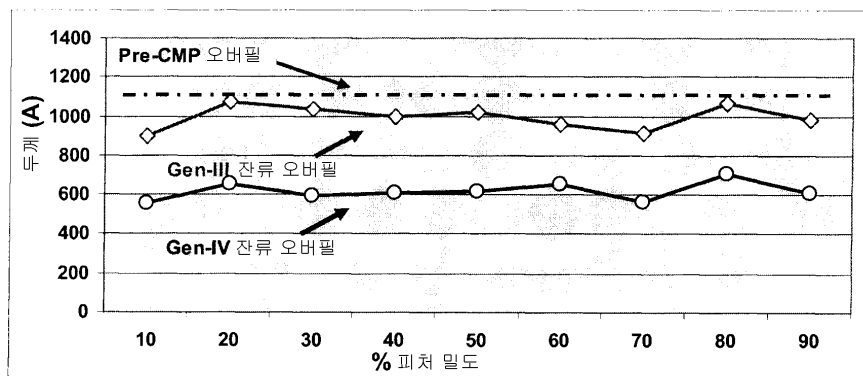
- <2> 도 2는 본 발명 슬러리의 스톱-온-플래너(stop-on-planar) 성능을 도시하고;
- <3> 도 3은 본 발명 슬러리의 스텝-높이 감소 성능을 도시하며;
- <4> 도 4A, 4B, 4C는 본 발명 슬러리의 직접 STI 성능을 도시하고;
- <5> 도 5는 추가로 본 발명 슬러리의 스텝-높이 감소 성능을 도시한다.

도면

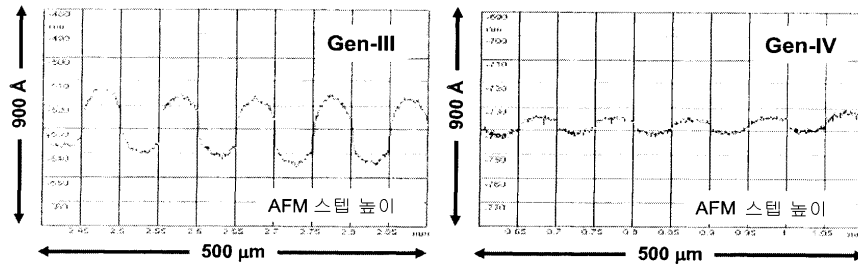
도면1



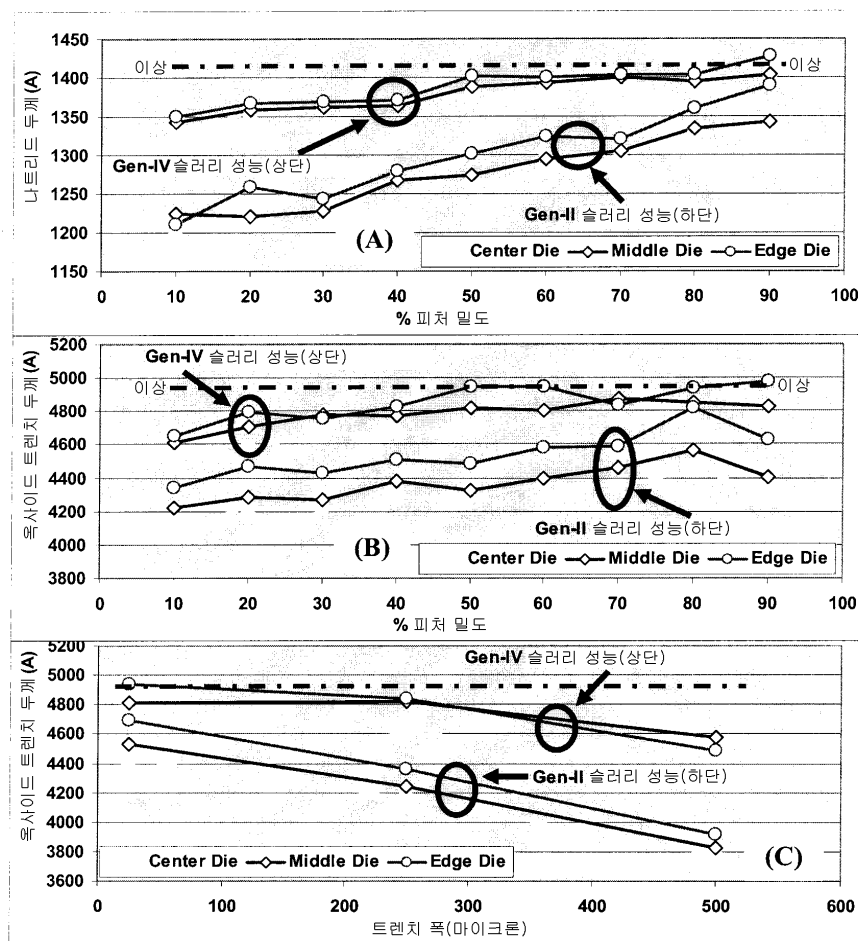
도면2



도면3



도면4



도면5

