



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월04일

(11) 등록번호 10-1718814

(24) 등록일자 2017년03월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C09K 3/14** (2006.01) **C09G 1/02** (2006.01)  
**C09G 1/04** (2006.01) **H01L 21/3105** (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-0095266  
(22) 출원일자 2011년09월21일  
심사청구일자 2016년02월24일  
(65) 공개번호 10-2012-0031148  
(43) 공개일자 2012년03월30일  
(30) 우선권주장  
12/887,963 2010년09월22일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020020040636 A\*  
KR1020080079214 A\*  
KR1020100014849 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**룸 앤드 하스 일렉트로닉 머티리얼스 씨애플 홀딩스 인코포레이티드**  
미국 19713 델라웨어 뉴아크 벨레부 로드 451  
(72) 발명자  
**루 제동**  
미국 펜실베이니아 19406 킹 오브 프러시아 아파트 비209 어메리칸 애비뉴 580  
**구오 이**  
미국 델라웨어 19702 뉴워크 더블유. 크리스티나 플래스 16  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
**특허법인한성, 이은선**

전체 청구항 수 : 총 9 항

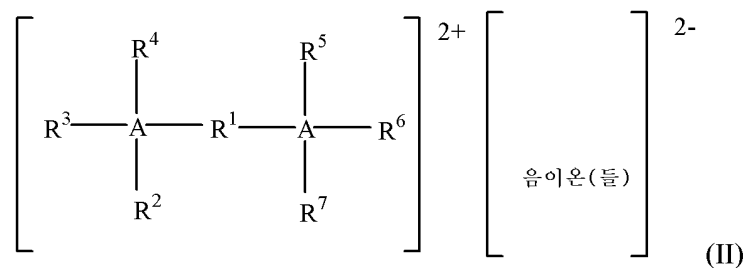
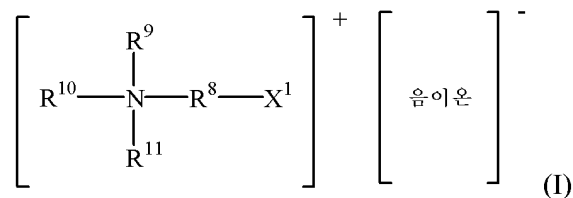
심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 **가변형 유전체 연마 선택성을 갖는 슬러리 조성물 및 기판의 연마방법**

**(57) 요약**

본 발명은, 초기 성분으로서, 물; 연마제; 하기 화학식 (I)의 할로겐화 4급 암모늄 화합물; 및 임의로, 하기 화학식 (II)의 다-4급(diquaternary) 물질을 포함하는 화학 기계적 연마 슬러리 조성물을 제공한다.

또한, 본 발명은 화학 기계적 연마 슬러리 조성물의 제조방법 및 화학 기계적 연마 조성물을 사용하여 기판을 연마하는 방법을 제공한다.



상기 식에서,

$R^8$ 은  $C_{1-10}$  알킬 그룹 및  $C_{1-10}$  하이드록시알킬 그룹으로부터 선택되고;

$X^1$ 은 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드 및 플루오라이드로부터 선택되는 할라이드이며;

$R^9$ ,  $R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 각각 독립적으로 포화 또는 불포화  $C_{1-10}$  알킬 그룹,  $C_{1-10}$  할로알킬 그룹,  $C_{6-15}$  아릴 그룹,  $C_{6-15}$

(뒷면에 계속)

할로아릴 그룹, C<sub>6-15</sub> 아릴알킬 그룹 및 C<sub>6-15</sub> 할로아릴알킬로부터 선택되고;

화학식 (I)의 음이온은 화학식 (I)의 양이온상의 + 전하와 균형을 이루는 임의의 음이온일 수 있으며;

각 A는 독립적으로 N 및 P로부터 선택되고;

R<sup>1</sup>은 포화 또는 불포화 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 알킬 그룹, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> 아릴 그룹 및 C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> 아르알킬 그룹으로부터 선택되며;

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 독립적으로 수소, 포화 또는 불포화 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 알킬 그룹, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> 아릴 그룹, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> 아르알킬 그룹 및 C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> 알크아릴 그룹으로부터 선택되고;

화학식 (II)의 음이온은 화학식 (II)의 양이온상의 2+ 전하와 균형을 이루는 임의의 음이온 또는 음이온들의 조합일 수 있다.

(72) 발명자

**칸차를라-아룬 쿠마르 레디**

미국 델라웨어 19701 베어 라크 로몬드 스트리트  
47

**장광윤**

미국 펜실베이니아 18925 퍼롱 더비셔 로드 2075

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

초기 성분으로서,

물;

콜로이드성 실리카 연마제;

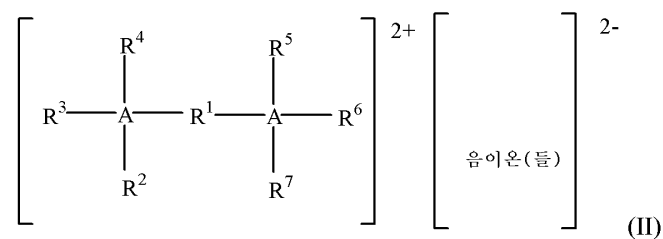
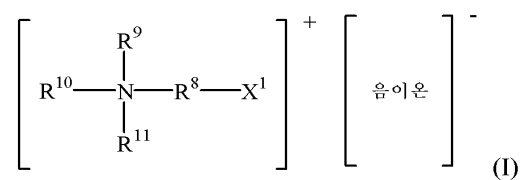
하기 화학식 (I)의 할로젠화 4급 암모늄 화합물;

임의로, 하기 화학식 (II)의 디-4급(di-quaternary) 물질; 및

임의로, 인산, 질산, 황산, 염산, 수산화암모늄 및 수산화칼륨으로부터 선택되는 pH 조정제로 구성되고,

2 내지 7 미만의 pH를 가지는,

화학 기계적 연마 슬러리 조성물:



상기 식에서,

$R^8$ 은  $-(CH_2)_2-$  그룹,  $-CH_2CHOH$  그룹,  $-(CH_2)_3-$  그룹 및  $-(CH_2)_2-CHOH$  그룹으로부터 선택되고;

$X^1$ 은 클로라이드 및 브로마이드로부터 선택되는 할라이드이며;

$R^9$ ,  $R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 각각 독립적으로  $-CH_3$  그룹 및  $-CH_2CH_3$  그룹으로부터 선택되고;

화학식 (I)의 음이온은 화학식 (I)의 양이온상의 + 전하와 균형을 이루는 음이온일 수 있으며;

A는 N이고;

$R^1$ 은  $-(CH_2)_4-$  그룹이며;

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  및  $R^7$ 은 각각  $-(CH_2)_3CH_3$  그룹이고;

화학식 (II)의 음이온은 화학식 (II)의 양이온상의 2+ 전하와 균형을 이루는 음이온 또는 음이온들의 조합일 수 있다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 초기 성분으로서,

물;

콜로이드성 실리카 연마제 0.1 내지 40 wt%;

화학식 (I)의 할로겐화 4급 암모늄 화합물 0.001 내지 1 wt%;

화학식 (II)의 다-4급 물질 0 내지 1 wt%; 및

임의로, 인산, 질산, 황산, 염산, 수산화암모늄 및 수산화칼륨으로부터 선택되는 pH 조정제로 구성되는, 화학 기계적 연마 슬러리 조성물.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 초기 성분으로서,

물;

콜로이드성 실리카 연마제 0.1 내지 10 wt%;

화학식 (I)의 음이온이 클로라이드 음이온 및 브로마이드 음이온으로부터 선택되는, 화학식 (I)의 할로겐화 4급 암모늄 화합물 0.002 내지 0.5 wt%;

화학식 (II)의 다-4급 물질 0.002 내지 0.2 wt%; 및

임의로, 인산, 질산, 황산, 염산, 수산화암모늄 및 수산화칼륨으로부터 선택되는 pH 조정제로 구성되는, 화학 기계적 연마 슬러리 조성물.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 초기 성분으로서,

물;

평균 입자 크기가 20 내지 50 nm인 콜로이드성 실리카 연마제 0.1 내지 10 wt%;

화학식 (I)의 음이온이 클로라이드 음이온 및 브로마이드 음이온으로부터 선택되는, 화학식 (I)의 할로겐화 4급 암모늄 화합물 0.01 내지 0.2 wt%;

화학식 (II)의 양이온상의 2+ 전하와 균형을 이루는 음이온(들)이 할라이드 음이온(들) 및 하이드록시드 음이온(들)로부터 선택되는, 화학식 (II)의 다-4급 물질 0.01 내지 0.05 wt%; 및

임의로, 인산, 질산, 황산, 염산, 수산화암모늄 및 수산화칼륨으로부터 선택되는 pH 조정제로 구성되는, 화학 기계적 연마 슬러리 조성물.

### 청구항 5

실리콘 옥사이드 및  $\text{Si}_3\text{N}_4$  중 적어도 하나를 포함하는 기판을 제공하는 단계;

실리콘 옥사이드 및  $\text{Si}_3\text{N}_4$  중 적어도 하나에 대하여 화학 기계적 연마 슬러리 조성물이 나타내는 제거 속도에 맞도록, 화학식 (I)의 할로겐화 4급 암모늄 화합물의 농도 및 화학식 (II)의 다-4급 물질의 농도를 선택하여, 제1항의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물을 제공하는 단계;

연마 표면을 갖는 화학 기계적 연마 패드를 제공하는 단계;

0.69 내지 34.5 kPa의 다운 포스(down force)로 화학 기계적 연마 패드와 기판 사이의 인터페이스에 동적 접촉을 발생시키는 단계; 및

화학 기계적 연마 패드와 기판 사이의 인터페이스 또는 그 부근의 화학 기계적 연마 패드상에 화학 기계적 연마 슬러리 조성물을 분배하는 단계를 포함하고;

여기에서, 상기 제공되는 화학 기계적 연마 조성물의 pH는 7 미만이며, 기판이 연마되고, 실리콘 옥사이드 및  $\text{Si}_3\text{N}_4$  중 적어도 하나의 일부가 기판으로부터 제거되는,

기판의 화학 기계적 연마방법.

## 청구항 6

제5항에 있어서, 제공되는 화학 기계적 연마 슬러리 조성물이 초기 성분으로서,  
물;

평균 입자 크기가 20 내지 50 nm인 콜로이드성 실리카 연마제 0.1 내지 10 wt%;

화학식 (I)의 음이온이 클로라이드 음이온 및 브로마이드 음이온으로부터 선택되는, 화학식 (I)의 할로젠화 4급 암모늄 화합물 0.01 내지 0.2 wt%;

화학식 (II)의 다-4급 물질 0.01 내지 0.05 wt%를 포함하고;

상기 제공되는 화학 기계적 연마 슬러리 조성물의 pH가 2 내지 4인 방법.

## 청구항 7

제6항에 있어서, 기관이 실리콘 옥사이드를 포함하고, 화학 기계적 연마 슬러리 조성물은 실리콘 옥사이드 제거 속도가 200 내지 3,000 Å/분을 나타내도록 조절되는 방법.

## 청구항 8

제6항에 있어서, 기관이  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 포함하고, 화학 기계적 연마 슬러리 조성물은  $\text{Si}_3\text{N}_4$  제거 속도가 300 내지 2,000 Å/분을 나타내도록 조절되는 방법.

## 청구항 9

제6항에 있어서, 기관이 실리콘 옥사이드 및  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 모두 포함하고, 화학 기계적 연마 슬러리 조성물은 실리콘 옥사이드 대  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 제거 속도 선택성이 1:2 내지 10:1을 나타내도록 조절되는 방법.

## 청구항 10

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 화학 기계적 연마 분야에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 화학 기계적 연마 슬러리 조성물 및 반도체 물질의 화학 기계적 연마 방법, 더욱 특히, 예를 들면, 하이-k 메탈 게이트(high-k metal gate), 구리 배리어, 층간 유전체(ILD) 및 쉘로우 트렌치 분리(shallow trench isolation; STI) 공정에서, 반도체 구조로부터 유전층을 화학 기계적 연마용으로서 실리콘 옥사이드 및  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 같은 유전체 필름에 대한 맞춤형(tailorable) 제거 속도 및 제거 속도 선택성을 나타내는 화학 기계적 연마 슬러리에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 집적 회로 및 기타 전자 디바이스를 제작함에 있어서, 도체, 반도체 및 유전체 물질의 다중층을 반도체 웨이퍼의 표면상에 침착시키거나 이로부터 제거한다. 도체, 반도체 및 유전체 물질의 얇은 층을 많은 침착 기술로 침착할 수 있다. 현대의 공정에서 통상적인 침착 기술로는 물리적 증착(PVD)(스퍼터링(sputtering)이라고도 함), 화학적 증착(CVD), 플라즈마-증강 화학 증착(PECVD) 및 전기화학적 도금(ECP)을 들 수 있다.

[0003] 물질의 층들을 순차적으로 침착하고 제거하면, 웨이퍼의 최상부 표면은 비평면(non-planar)이 된다. 후속 반도체 공정(예: 금속화)을 위해서는 웨이퍼 표면이 평평해야 하므로, 웨이퍼를 평탄화하는 것이 필요하다. 평탄화는, 원치않는 표면 요철(topography) 및 표면 결함, 예컨대, 거친 표면, 응집 물질, 결정 격자 손상, 스크래치 및 오염층 또는 오염물질을 제거하는데 유용하다.

[0004] 화학 기계적 평탄화 또는 화학 기계적 연마(CMP)는, 반도체 웨이퍼와 같은 기관을 평탄화하는데 사용되는 통상적인 기술이다. 통상적인 CMP에 있어서, 웨이퍼를 캐리어 어셈블리(carrier assembly) 상에 올려놓고, CMP 장치 내의 연마 패드에 접촉하여 위치시킨다. 캐리어 어셈블리는 연마 패드를 향해 웨이퍼를 누름으로써, 웨이퍼에

제어가능한 압력을 제공하게 된다. 외부 추진력으로 웨이퍼에 대하여 패드를 움직인다(예: 회전). 이와 동시에, 웨이퍼와 연마 패드 사이에 연마 조성물("슬러리") 또는 기타 연마 용액을 제공한다. 따라서, 패드 표면과 슬러리의 화학적, 기계적 작용으로 웨이퍼 표면을 연마하여 평탄화시킨다.

[0005] 반도체 디바이스의 소자들을 분리하기 위해 사용되는 하나의 방법, 즉, 셀로우 트렌치 분리(STI) 공정은, 통상적으로, 실리콘 기판에 실리콘 니트라이드( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 층을 형성하고, 실리콘 니트라이드 층에 셀로우 트렌치를 형성하는 것을 포함하고, 유전체 물질(예: 산화물)을 침착시켜 트렌치를 채운다. 전형적으로, 기판의 상부에 과량의 유전체 물질을 침착시켜, 트렌치를 완전하게 메우도록 한다. 그 후, 실리콘 니트라이드 층이 노출되도록 화학 기계적 평탄화 기술을 사용하여 과량의 유전체 물질 층을 제거한다.

[0006] 종래 디바이스 디자인은 실리콘 니트라이드에 대한 실리콘 옥사이드의 화학 기계적 평탄화 선택성을 강조하였다(즉, 실리콘 니트라이드의 제거 속도에 비해 실리콘 옥사이드의 제거 속도를 높임). 상기 디바이스 디자인에 있어서, 실리콘 니트라이드 층은 화학 기계적 평탄화 공정의 중단층으로 제공된다.

[0007] 최근의 일부 디바이스 디자인은 화학 기계적 평탄화 공정에 사용함에 있어서, 폴리실리콘보다 실리콘 옥사이드에 대한 선택성을 제공(즉, 폴리실리콘의 제거 속도에 비해 실리콘 옥사이드의 제거 속도를 높임)하는 연마 조성물을 요한다.

[0008] 미국 특허 출원 공보 제2007/0077865호(Dysard 외)에는 폴리실리콘에 대하여 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 적어도 하나의 선택성을 제공하는 것으로서, 화학 기계적 평탄화 공정에 사용하는 연마 제제가 개시되어 있다. 상기 문헌에는, (i) (a) 연마제, (b) 액체 캐리어, (c) 액체 캐리어 및 그 안에 용해되거나 현탁된 임의의 성분들의 중량을 기준으로, HLB가 약 15 이하인 폴리에틸렌 옥사이드/폴리프로필렌 옥사이드 코폴리머 약 1 ppm 내지 약 100 ppm 및 (d) 연마 패드를 포함하는 화학 기계적 연마 시스템을 갖고, 폴리실리콘을 포함하는 기판과 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드로부터 선택되는 물질을 접촉시키는 단계; (ii) 기판에 대하여 연마 패드를 움직이는 단계; 및 (iii) 기판의 적어도 일부를 문질러 기판을 연마하는 단계를 포함하는, 화학적, 기계적으로 기판을 연마하는 방법이 개시되어 있다.

[0009] 미국 특허 제6,626,968호(Park 외)에는 폴리실리콘에 대하여 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 적어도 하나의 선택성을 제공하는 것으로서, 화학 기계적 평탄화 공정에 사용하는 또 다른 연마 제제가 개시되어 있다. 상기 문헌에는, 실리콘 옥사이드 층을 갖는 표면과 폴리실리콘 층을 동시에 연마하기 위한, pH 7 내지 11인 슬러리 형태의 화학 기계적 연마 조성물이 개시되어 있다. 상기 슬러리 조성물은 필수적으로, 물; 실리카( $\text{SiO}_2$ ), 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 산화세륨( $\text{CeO}_2$ ), 산화망간( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택되는 연마제 알갱이; 및 폴리 비닐 메틸 에테르(PVME), 폴리 에틸렌 글리콜(PEG), 폴리 옥시에틸렌 23 라우릴 에테르(POLE), 폴리 프로파노익산(PPA), 폴리 아크릴산(PAA), 폴리 에테르 글리콜 비스 에테르(PEGBE), 이들의 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택되는 폴리머 첨가제 약 0.001 중량% 내지 약 5 중량%로 구성되고, 상기 폴리머 첨가제는 폴리실리콘 층의 제거에 대해 실리콘 옥사이드 층 제거의 선택성 비율을 향상시킨다.

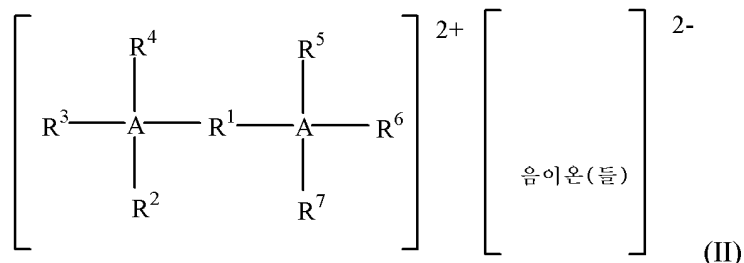
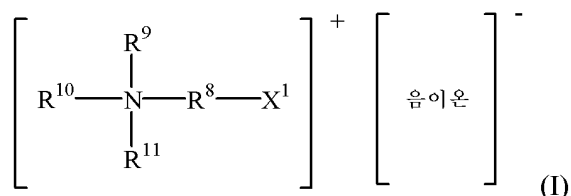
## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 상기와 같은 종래 기술에도 불구하고, 반도체 시스템의 제조에 사용하기 위한 디바이스 디자인의 역학적 분야를 지탱하기 위하여, 변화하는 디자인 필요성을 만족시키기 위한 바람직한 밸런스의 연마 특성을 제공하도록 조제된 화학 기계적 연마 조성물에 대한 필요성이 계속적으로 존재한다. 예를 들면, 실리콘 옥사이드 및  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 같은 유전체 필름에 대한 맞춤형 제거 속도 및 제거 속도 선택성을 나타내는 화학 기계적 연마 슬러리 조성물이 필요하다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 초기 성분으로서, 물; 연마제; 하기 화학식 (I)의 할로겐화 4급 암모늄 화합물; 및 임의로, 하기 화학식 (II)의 디-4급(di-quaternary) 물질을 포함하는 화학 기계적 연마 슬러리 조성물을 제공한다:



상기 식에서,

$R^8$ 은  $C_{1-10}$  알킬 그룹 및  $C_{1-10}$  하이드록시알킬 그룹으로부터 선택되고;

$X^1$ 은 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드 및 플루오라이드로부터 선택되는 할라이드이며;

$R^9$ ,  $R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 각각 독립적으로 포화 또는 불포화  $C_{1-10}$  알킬 그룹,  $C_{1-10}$  할로알킬 그룹,  $C_{6-15}$  아릴 그룹,  $C_{6-15}$  할로아릴 그룹,  $C_{6-15}$  아릴알킬 그룹 및  $C_{6-15}$  할로아릴알킬로부터 선택되고;

화학식 (I)의 음이온은 화학식 (I)의 양이온상의 + 전하와 균형을 이루는 임의의 음이온일 수 있으며;

각 A는 독립적으로 N 및 P로부터 선택되고;

$R^1$ 은 포화 또는 불포화  $C_1-C_{15}$  알킬 그룹,  $C_6-C_{15}$  아릴 그룹 및  $C_6-C_{15}$  아르알킬 그룹으로부터 선택되며;

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  및  $R^7$ 은 각각 독립적으로 수소, 포화 또는 불포화  $C_1-C_{15}$  알킬 그룹,  $C_6-C_{15}$  아릴 그룹,  $C_6-C_{15}$  아르알킬 그룹 및  $C_6-C_{15}$  알크아릴 그룹으로부터 선택되고;

화학식 (II)의 음이온은 화학식 (II)의 양이온상의 2+ 전하와 균형을 이루는 임의의 음이온 또는 음이온들의 조합일 수 있다.

본 발명은 초기 성분으로서, 물; 연마제 0.1 내지 40 wt%; 상기 화학식 (I)에서,  $R^8$ 이  $C_{1-10}$  알킬 그룹 및  $C_{1-10}$  하이드록시알킬 그룹으로부터 선택되고,  $X^1$ 이 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드 및 플루오라이드로부터 선택되는 할라이드이며,  $R^9$ ,  $R^{10}$  및  $R^{11}$ 이 각각 독립적으로 포화 또는 불포화  $C_{1-10}$  알킬 그룹,  $C_{1-10}$  할로알킬 그룹,  $C_{6-15}$  아릴 그룹,  $C_{6-15}$  할로아릴 그룹,  $C_{6-15}$  아릴알킬 그룹 및  $C_{6-15}$  할로아릴알킬로부터 선택되고, 화학식 (I)의 음이온이 화학식 (I)의 양이온상의 + 전하와 균형을 이루는 임의의 음이온일 수 있는, 상기 화학식 (I)의 할로겐화 4급 암모늄 화합물 0.001 내지 1 wt%; 상기 화학식 (II)에서, 각 A가 독립적으로 N 및 P로부터 선택되고,  $R^1$ 이 포화 또는 불포화  $C_1-C_{15}$  알킬 그룹,  $C_6-C_{15}$  아릴 그룹 및  $C_6-C_{15}$  아르알킬 그룹으로부터 선택되며,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  및  $R^7$ 이 각각 독립적으로 수소, 포화 또는 불포화  $C_1-C_{15}$  알킬 그룹,  $C_6-C_{15}$  아릴 그룹,  $C_6-C_{15}$  아르알킬 그룹 및  $C_6-C_{15}$  알크아릴 그룹으로부터 선택되고, 화학식 (II)의 음이온이 화학식 (II)의 양이온상의 2+ 전하와 균형을 이루는 임의의 음이온 또는 음이온들의 조합일 수 있는, 상기 화학식 (II)의 디-4급 물질 0 내지 1 wt%를 포함하는 화학 기계적 연마 슬러리 조성물을 제공한다.

본 발명은 초기 성분으로서, 물; 연마제 0.1 내지 10 wt%; 상기 화학식 (I)에서,  $R^8$ 이  $-(CH_2)_2-$  그룹,  $-CH_2CHOH$

그룹,  $-(CH_2)_3-$  그룹 및  $-(CH_2)_2-CHOH$ 로부터 선택되고,  $X^1$ 이 클로라이드 및 브로마이드로부터 선택되는 할라이드이며,  $R^9$ ,  $R^{10}$  및  $R^{11}$ 이 각각 독립적으로  $-CH_3$  그룹 및  $-CH_2CH_3$  그룹으로부터 선택되고, 화학식 (I)의 음이온이 클로라이드 음이온 및 브로마이드 음이온으로부터 선택되는, 상기 화학식 (I)의 할로겐화 4급 암모늄 화합물 0.002 내지 0.5 wt%; 상기 화학식 (II)에서, 각 A가 N이고,  $R^1$ 이  $-(CH_2)_4-$  그룹이며,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  및  $R^7$ 이 각각  $-(CH_2)_3CH_3$  그룹인, 상기 화학식 (II)의 디-4급 물질 0.002 내지 0.2 wt%를 포함하는 화학 기계적 연마 슬러리 조성물을 제공한다.

[0025] 본 발명은 초기 성분으로서, 물; 평균 입자 크기가 20 내지 50 nm인 콜로이드성 실리카 연마제 0.1 내지 10 wt%; 상기 화학식 (I)에서,  $R^8$ 이  $-(CH_2)_2-$  그룹,  $-CH_2CHOH$  그룹,  $-(CH_2)_3-$  그룹 및  $-(CH_2)_2-CHOH$ 로부터 선택되고,  $X^1$ 이 클로라이드 및 브로마이드로부터 선택되는 할라이드이며,  $R^9$ ,  $R^{10}$  및  $R^{11}$ 이 각각 독립적으로  $-CH_3$  그룹 및  $-CH_2CH_3$  그룹으로부터 선택되고, 화학식 (I)의 음이온이 클로라이드 음이온 및 브로마이드 음이온으로부터 선택되는, 상기 화학식 (I)의 할로겐화 4급 암모늄 화합물 0.01 내지 0.2 wt%; 상기 화학식 (II)에서, 각 A가 N이고,  $R^1$ 이  $-(CH_2)_4-$  그룹이며,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  및  $R^7$ 이 각각  $-(CH_2)_3CH_3$  그룹이고, 화학식 (II)의 양이온상의 2+ 전하와 균형을 이루는 음이온(들)이 할라이드 음이온(들) 및 하이드록시드 음이온(들)로부터 선택되는, 상기 화학식 (II)의 디-4급 물질 0.01 내지 0.05 wt%를 포함하는 화학 기계적 연마 슬러리 조성물을 제공한다.

[0026] 본 발명은, 물을 제공하는 단계; 연마제를 제공하는 단계; 상기 화학식 (I)에서,  $R^8$ 이  $C_{1-10}$  알킬 그룹 및  $C_{1-10}$  하이드록시알킬 그룹으로부터 선택되고,  $X^1$ 이 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드 및 플루오라이드로부터 선택되는 할라이드이며,  $R^9$ ,  $R^{10}$  및  $R^{11}$ 이 각각 독립적으로 포화 또는 불포화  $C_{1-10}$  알킬 그룹,  $C_{1-10}$  할로알킬 그룹,  $C_{6-15}$  아릴 그룹,  $C_{6-15}$  할로아릴 그룹,  $C_{6-15}$  아릴알킬 그룹 및  $C_{6-15}$  할로아릴알킬로부터 선택되고, 화학식 (I)의 음이온이 화학식 (I)의 양이온상의 + 전하와 균형을 이루는 임의의 음이온일 수 있는, 상기 화학식 (I)의 할로겐화 4급 암모늄 화합물을 제공하는 단계; 임의로, 상기 화학식 (II)에서, 각 A가 독립적으로 N 및 P로부터 선택되고,  $R^1$ 이 포화 또는 불포화  $C_1-C_{15}$  알킬 그룹,  $C_6-C_{15}$  아릴 그룹 및  $C_6-C_{15}$  아르알킬 그룹으로부터 선택되며,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  및  $R^7$ 이 각각 독립적으로 수소, 포화 또는 불포화  $C_1-C_{15}$  알킬 그룹,  $C_6-C_{15}$  아릴 그룹,  $C_6-C_{15}$  아르알킬 그룹 및  $C_6-C_{15}$  알크아릴 그룹으로부터 선택되고, 화학식 (II)의 음이온이 화학식 (II)의 양이온상의 2+ 전하와 균형을 이루는 임의의 음이온 또는 음이온들의 조합일 수 있는, 상기 화학식 (II)의 디-4급 물질을 제공하는 단계; pH 조정제를 제공하는 단계; 물, 연마제, 상기 화학식 (I)의 할로겐화 4급 암모늄 화합물 및 임의의 상기 화학식 (II)의 디-4급 물질을 배합하여, 화학 기계적 연마 슬러리 조성물을 생성하는 단계; 및 pH 조정제를 필요에 따라 슬러리에 첨가하여, 화학 기계적 연마 슬러리 조성물의 pH를 7 미만으로 조정하는 단계를 포함하는 화학 기계적 연마 슬러리 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0027] 본 발명은, 실리콘 옥사이드 및  $Si_3N_4$  중 적어도 하나를 포함하는 기판을 제공하는 단계; 실리콘 옥사이드 및  $Si_3N_4$  중 적어도 하나에 대하여 화학 기계적 연마 슬러리 조성물이 나타내는 제거 속도에 맞도록, 상기 화학식 (I)의 할로겐화 4급 암모늄 화합물의 농도 및 임의의 상기 화학식 (II)의 디-4급 물질의 농도를 선택하여, 본 발명의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물을 제공하는 단계; 연마 표면을 갖는 화학 기계적 연마 패드를 제공하는 단계; 0.69 내지 34.5 kPa의 다운 포스(down force)로 화학 기계적 연마 패드와 기판 사이의 인터페이스에 동적 접촉을 발생시키는 단계; 및 화학 기계적 연마 패드와 기판 사이의 인터페이스 또는 그 부근의 화학 기계적 연마 패드상에 화학 기계적 연마 슬러리 조성물을 분배하는 단계를 포함하고; 여기에서, 상기 제공되는 화학 기계적 연마 조성물의 pH가 7 미만이며, 기판이 연마되고, 실리콘 옥사이드 및  $Si_3N_4$  중 적어도 하나의 일부가 기판으로부터 제거되는, 기판의 화학 기계적 연마방법을 제공한다.

### 발명의 효과

[0028] 본 발명은 가변형 유전체 연마 선택성을 갖는 슬러리 조성물 및 기판의 연마방법을 제공한다.



**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

**상세한 설명**

본 발명의 화학 기계적 연마 방법에 사용되는 본 발명의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물의 특정 제제를 선택하는 것은, 실리콘 옥사이드,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  및 폴리실리콘 중 적어도 하나에 대하여 목적하는 제거 속도를 제공하는데 있어서, 바람직하게 실리콘 옥사이드,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  및 폴리실리콘 중 적어도 둘(보다 바람직하게, 실리콘 옥사이드와  $\text{Si}_3\text{N}_4$ )의 목적하는 제거 속도 선택성을 제공하는데 있어서 결정적인 것이다.

본 발명의 화학 기계적 연마 방법에 사용하기 적합한 기판은 실리콘 옥사이드,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  및 폴리실리콘 중 적어도 하나가 위에 침착된 반도체 기판을 포함한다. 바람직하게, 사용되는 기판은 실리콘 옥사이드 및  $\text{Si}_3\text{N}_4$  중 적어도 하나를 포함할 것이다. 보다 바람직하게, 사용되는 기판은  $\text{SiC}$ ,  $\text{SiCN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiCO}$  및 폴리실리콘 중 적어도 하나(가장 바람직하게는  $\text{Si}_3\text{N}_4$ )가 침착된 실리콘 디옥사이드를 가질 것이다.

본 발명의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물에 사용하기에 적합한 연마제로는, 예를 들어, 무기 산화물, 무기 수산화물, 무기 수산화 산화물, 금속 붕소화물, 금속 탄화물, 금속 질화물, 폴리머 입자 및 이들 적어도 하나를 포함하는 혼합물을 들 수 있다. 적합한 무기 산화물에는, 예를 들어, 실리카( $\text{SiO}_2$ ), 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ), 산화세륨( $\text{CeO}_2$ ), 산화망간( $\text{MnO}_2$ ), 산화티탄( $\text{TiO}_2$ ) 또는 이들 산화물의 적어도 하나를 포함하는 혼합물이 포함된다. 이들 무기 산화물의 개질 형태, 예컨대 유기 폴리머-코팅된 무기 산화물 입자 및 무기 코팅 입자가 또한 필요에 따라 이용될 수 있다. 적합한 금속 탄화물, 붕소화물 및 질화물에는, 예를 들어, 탄화규소, 질화규소, 실리콘 탄소질화물( $\text{SiCN}$ ), 탄화붕소, 탄화텅스텐, 탄화지르콘, 붕소화알루미늄, 탄화탄탈륨, 탄화티탄 또는 적어도 하나의 상기 금속 탄화물, 붕소화물 및 질화물을 포함하는 조합물이 포함된다. 바람직하게, 사용되는 연마제는 콜로이드성 실리카 연마제이다.

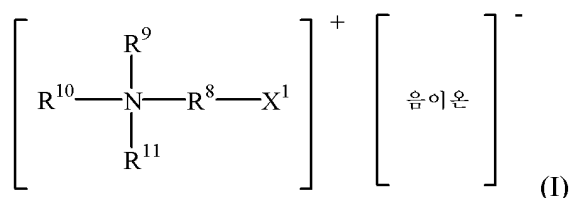
본 발명의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물에 사용되는 연마제의 평균 입자 크기는 바람직하게 5 내지 200 nm; 더욱 바람직하게는 20 내지 100 nm; 더욱 더 바람직하게는 20 내지 60 nm; 가장 바람직하게는 20 내지 50 nm이다.

본 발명의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물은, 바람직하게는 연마제를 0.1 내지 40 wt%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 20 wt %, 더욱 더 바람직하게는 1 내지 20 wt%, 가장 바람직하게는 1 내지 10 wt% 함유한다.

본 발명의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물은 바람직하게 평균 입자 크기가 20 내지 100 nm인 콜로이드성 실리카 연마제를 포함한다. 보다 더 바람직하게, 본 발명의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물은 평균 입자 크기가 20 내지 60 nm인 콜로이드성 실리카 연마제를 1 내지 10 wt% 포함한다. 가장 바람직하게, 본 발명의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물은 평균 입자 크기가 20 내지 50 nm인 콜로이드성 실리카 연마제를 1 내지 10 wt% 포함한다.

본 발명의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물에 함유되는 물은 바람직하게는 우발적인 불순물을 제한하기 위한 탈이온수 및 증류수 중 적어도 하나이다.

본 발명의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물은 초기 성분으로서, 하기 화학식 (I)의 할로젠화 4급 암모늄 화합물을 포함한다:



상기 식에서,

$\text{R}^8$ 은  $\text{C}_{1-10}$  알킬 그룹 및  $\text{C}_{1-10}$  하이드록시알킬 그룹(바람직하게,  $\text{C}_{1-5}$  알킬 그룹 및  $\text{C}_{1-5}$  하이드록시알킬 그룹; 보다 바람직하게,  $\text{C}_{1-4}$  알킬 그룹 및  $\text{C}_{1-4}$  하이드록시알킬 그룹; 가장 바람직하게,  $-(\text{CH}_2)_2-$  그룹,  $-\text{CH}_2\text{CHOH}$  그룹,  $-(\text{CH}_2)_3-$  그룹 및  $-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOH}$ )으로부터 선택되고;

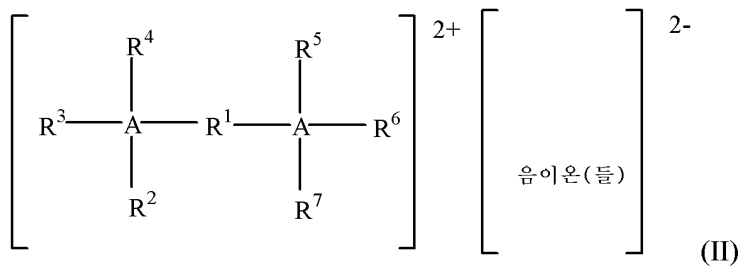
[0041]  $X^1$ 은 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드 및 플루오라이드(바람직하게, 클로라이드, 브로마이드 및 요오다이드; 가장 바람직하게, 클로라이드 및 브로마이드)로부터 선택되는 할라이드이며;

[0042]  $R^9$ ,  $R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 각각 독립적으로 포화 또는 불포화  $C_{1-10}$  알킬 그룹,  $C_{1-10}$  할로알킬 그룹,  $C_{6-15}$  아릴 그룹,  $C_{6-15}$  할로아릴 그룹,  $C_{6-15}$  아릴알킬 그룹 및  $C_{6-15}$  할로아릴알킬(바람직하게,  $C_{1-5}$  알킬 그룹,  $C_{1-5}$  할로알킬; 보다 바람직하게,  $C_{1-4}$  알킬 그룹; 가장 바람직하게,  $-CH_3$  그룹 및  $-CH_2CH_3$  그룹)로부터 선택되고;

[0043] 화학식 (I)의 음이온은 화학식 (I)의 양이온상의 + 전하와 균형을 이루는 임의의 음이온(바람직하게, 할라이드 음이온, 하이드록시드 음이온 및 니트라이트 음이온; 보다 바람직하게, 할라이드 음이온 및 하이드록시드 음이온; 가장 바람직하게, 클로라이드 음이온 및 브로마이드 음이온으로부터 선택됨)일 수 있다.

[0044] 바람직하게, 본 발명의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물은 초기 성분으로서, 상기 화학식 (I)의 할로겐화 4급 암모늄 화합물을 0.001 내지 1 wt%(보다 바람직하게 0.002 내지 0.5 wt%, 보다 더 바람직하게 0.005 내지 0.2 wt%, 가장 바람직하게 0.01 내지 0.2 wt%) 함유한다. 가장 바람직하게, 본 발명의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물은 초기 성분으로서, (2-브로모에틸)트리메틸암모늄 브로마이드; (2-클로로에틸)트리메틸암모늄 클로라이드; (3-브로모프로필)트리메틸암모늄 브로마이드; (3-클로로에틸)트리메틸암모늄 클로라이드; (3-브로모프로필)트리에틸암모늄 브로마이드 및 (3-클로로-2-하이드록시프로필)트리에틸암모늄 클로라이드로부터 선택되는 상기 화학식 (I)의 할로겐화 4급 암모늄 화합물을 0.01 내지 0.2 wt% 함유한다. 실시예에 제시된 연마 조건하에서, 화학식 (I)의 할로겐화 4급 암모늄 화합물에 포함되는 것은 폴리실리콘, 실리콘 옥사이드 및  $Si_3N_4$ 의 제거 속도를 증가시키고; 실리콘 옥사이드 및  $Si_3N_4$ 의 제거 속도에 가변 선택성을 갖는다.

[0045] 본 발명의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물은 초기 성분으로서, 하기 화학식 (II)의 디-4급 물질을 포함한다:



[0046]

[0047] 상기 식에서,

[0048] 각 A는 독립적으로 N 및 P(바람직하게, N)로부터 선택되고;

[0049]  $R^1$ 은 포화 또는 불포화  $C_1-C_{15}$  알킬 그룹,  $C_6-C_{15}$  아릴 그룹 및  $C_6-C_{15}$  아르알킬 그룹(바람직하게,  $C_2-C_{10}$  알킬 그룹; 보다 바람직하게,  $C_2-C_6$  알킬 그룹; 보다 더 바람직하게,  $-(CH_2)_6-$  그룹 및  $-(CH_2)_4-$  그룹; 가장 바람직하게,  $-(CH_2)_4-$  그룹)으로부터 선택되며;

[0050]  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  및  $R^7$ 은 각각 독립적으로 수소, 포화 또는 불포화  $C_1-C_{15}$  알킬 그룹,  $C_6-C_{15}$  아릴 그룹,  $C_6-C_{15}$  아르알킬 그룹 및  $C_6-C_{15}$  알크아릴 그룹(바람직하게, 수소 및  $C_1-C_6$  알킬 그룹; 보다 바람직하게, 수소 및 부틸 그룹; 가장 바람직하게, 부틸 그룹)으로부터 선택되고;

[0051] 화학식 (II)의 음이온은 화학식 (II)의 양이온상의 2+ 전하와 균형을 이루는 임의의 음이온 또는 음이온들의 조합(바람직하게, 할라이드 음이온, 하이드록시드 음이온, 니트레이트 음이온, 설페이트 음이온 및 포스페이트 음이온; 보다 바람직하게, 할라이드 음이온 및 하이드록시드 음이온; 가장 바람직하게, 하이드록시드 음이온으로부터 선택되는 음이온(들))일 수 있다.

[0052] 본 발명의 화학 기계적 연마 조성물은 초기성분으로서, 임의로, 상기 화학식 (II)의 디-4급 물질을 0 내지 1 wt%(바람직하게, 0 내지 0.5 wt%; 보다 바람직하게 0.001 내지 0.5 wt%; 보다 더 바람직하게, 0.002 내지 0.2 wt%; 보다 더 바람직하게, 0.005 내지 0.1 wt%; 가장 바람직하게, 0.01 내지 0.05 wt%) 함유한다. 가장 바람직하게, 본 발명의 화학 기계적 연마 조성물은 초기성분으로서, 상기 화학식 (II)에서, 각 A가 N이고,  $R^1$ 이

$-(CH_2)_4-$  그룹이며,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  및  $R^7$ 가 각각  $-(CH_2)_3CH_3$  그룹인, 상기 화학식 (II)의 디-4급 물질을 0.01 내지 0.05 wt% 포함한다. 실시예에 제시된 연마 조건하에서, 본 발명의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물 내에 화학식 (II)의 디-4급 물질에 포함되는 것은 실리콘 옥사이드 제거 속도를 증가시키고,  $Si_3N_4$ 의 제거 속도를 감소시키며, 폴리실리콘 제거 속도를 감소시킨다.

- [0053] 본 발명의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물은 임의로 분산제, 계면활성제, 완충제 및 살생물제중에서 선택되는 추가의 첨가제를 더 포함한다.
- [0054] 본 발명의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물은 pH 2 내지 7 미만에서 효과가 있다. 바람직하게, 사용된 화학 기계적 연마 슬러리 조성물은 2 내지 5의 pH에서 효과가 있다. 가장 바람직하게, 사용된 화학 기계적 연마 슬러리 조성물은 2 내지 4의 pH에서 효과가 있다. 화학 기계적 연마 조성물의 pH 조절을 위해 사용하기에 적합한 산으로는 예를 들어, 인산, 질산, 황산 및 염산이 포함된다. 화학 기계적 연마 슬러리 조성물의 pH 조절을 위해 사용하기에 적합한 염기로는 예를 들어, 수산화암모늄 및 수산화칼륨이 포함된다.
- [0055] 바람직하게, 본 발명의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물은, 실시예에 제시된 연마 조건하에서 측정된 것으로서, 200 내지 3,000 Å/분(바람직하게, 300 내지 2,100 Å/분)의 맞춤형 실리콘 옥사이드의 제거 속도를 나타낸다.
- [0056] 바람직하게, 본 발명의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물은, 실시예에 제시된 연마 조건하에서 측정된 것으로서, 300 내지 2,000 Å/분(바람직하게, 300 내지 1,000 Å/분)의 맞춤형  $Si_3N_4$ 의 제거 속도를 나타낸다.
- [0057] 바람직하게, 본 발명의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물은, 실시예에 제시된 연마 조건하에서 측정된 것으로서, 실리콘 옥사이드 대  $Si_3N_4$ 이 1:2 내지 10:1(보다 바람직하게, 1:2 내지 7:1)인 맞춤형 제거 속도 선택성을 나타낸다.
- [0058] 바람직하게, 본 발명의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물은 초기성분으로서,
- [0059] 물;
- [0060] 평균 입자 크기가 5 내지 200 nm(바람직하게, 20 내지 100 nm; 보다 바람직하게, 20 내지 60 nm; 가장 바람직하게, 20 내지 50 nm)인 연마제 0.1 내지 40 wt%(바람직하게, 0.1 내지 20 wt%; 보다 더 바람직하게, 1 내지 20 wt%; 가장 바람직하게, 1 내지 10 wt%);
- [0061] 상기 화학식 (I)에서,  $R^8$ 이  $C_{1-10}$  알킬 그룹 및  $C_{1-10}$  하이드록시알킬 그룹(바람직하게,  $C_{1-5}$  알킬 그룹 및  $C_{1-5}$  하이드록시알킬 그룹; 보다 바람직하게,  $C_{1-4}$  알킬 그룹 및  $C_{1-4}$  하이드록시알킬 그룹; 가장 바람직하게,  $-(CH_2)_2-$  그룹,  $-CH_2CHOH$  그룹,  $-(CH_2)_3-$  그룹 및  $-(CH_2)_2-CHOH$ )으로부터 선택되고,  $X^1$ 이 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드 및 플루오라이드(바람직하게, 클로라이드, 브로마이드 및 요오다이드; 가장 바람직하게, 클로라이드 및 브로마이드)로부터 선택되는 할라이드이며,  $R^9$ ,  $R^{10}$  및  $R^{11}$ 이 각각 독립적으로 포화 또는 불포화  $C_{1-10}$  알킬 그룹,  $C_{1-10}$  할로알킬 그룹,  $C_{6-15}$  아릴 그룹,  $C_{6-15}$  할로아릴 그룹,  $C_{6-15}$  아릴알킬 그룹 및  $C_{6-15}$  할로아릴알킬(바람직하게,  $C_{1-5}$  알킬 그룹,  $C_{1-5}$  할로알킬; 보다 바람직하게,  $C_{1-4}$  알킬 그룹; 가장 바람직하게,  $-CH_3$  그룹 및  $-CH_2CH_3$  그룹)로부터 선택되고, 화학식 (I)의 음이온이 화학식 (I)의 양이온상의 + 전하와 균형을 이루는 임의의 음이온(바람직하게, 할라이드 음이온, 하이드록시드 음이온 및 니트라이트 음이온; 보다 바람직하게, 할라이드 음이온 및 하이드록시드 음이온; 가장 바람직하게, 클로라이드 음이온 및 브로마이드 음이온)로부터 선택되는 음이온)일 수 있는, 상기 화학식 (I)의 할로젠화 4급 암모늄 화합물 0.001 내지 1 wt%(보다 바람직하게 0.002 내지 0.5 wt%, 보다 더 바람직하게 0.005 내지 0.2 wt%, 가장 바람직하게 0.01 내지 0.2 wt%);
- [0062] 상기 화학식 (II)에서, 각 A가 독립적으로 N 및 P(바람직하게, N)로부터 선택되고,  $R^1$ 이 포화 또는 불포화  $C_1-$   $C_{15}$  알킬 그룹,  $C_6-C_{15}$  아릴 그룹 및  $C_6-C_{15}$  아르알킬 그룹(바람직하게,  $C_2-C_{10}$  알킬 그룹; 보다 바람직하게,  $C_2-C_6$  알킬 그룹; 보다 더 바람직하게,  $-(CH_2)_6-$  그룹 및  $-(CH_2)_4-$  그룹; 가장 바람직하게,  $-(CH_2)_4-$  그룹)으로부터 선택되며,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  및  $R^7$ 이 각각 독립적으로 수소, 포화 또는 불포화  $C_1-C_{15}$  알킬 그룹,  $C_6-C_{15}$  아릴 그룹,  $C_6-C_{15}$  아르알킬 그룹 및  $C_6-C_{15}$  알크아릴 그룹(바람직하게, 수소 및  $C_1-C_6$  알킬 그룹; 보다 바람직하게, 수

소 및 부틸 그룹; 가장 바람직하게, 부틸 그룹)으로부터 선택되고, 화학식 (II)의 음이온이 화학식 (II)의 양이온상의 2+ 전하와 균형을 이루는 임의의 음이온 또는 음이온들의 조합(바람직하게, 할라이드 음이온, 하이드록시드 음이온, 니트레이트 음이온, 설페이트 음이온 및 포스페이트 음이온; 보다 바람직하게, 할라이드 음이온 및 하이드록시드 음이온; 가장 바람직하게, 하이드록시드 음이온으로부터 선택되는 음이온(들))일 수 있는, 상기 화학식 (II)의 디-4급 물질 0 내지 1 wt%(바람직하게, 0 내지 0.5 wt%; 보다 바람직하게 0.001 내지 0.5 wt%; 보다 더 바람직하게, 0.002 내지 0.2 wt%; 보다 더 바람직하게, 0.005 내지 0.1 wt%; 가장 바람직하게, 0.01 내지 0.05 wt%)을 포함한다.

[0063] 본 발명의 화학 기계적 연마방법은:

[0064] 실리콘 옥사이드 및  $\text{Si}_3\text{N}_4$  중 적어도 하나를 포함하는 기판을 제공하는 단계;

[0065] 초기성분으로서, 물; 평균 입자 크기가 5 내지 200 nm(바람직하게, 20 내지 100 nm; 보다 바람직하게, 20 내지 60 nm; 가장 바람직하게, 20 내지 50 nm)인 연마제 0.1 내지 40 wt%(바람직하게, 0.1 내지 20 wt%; 보다 더 바람직하게, 1 내지 20 wt%; 가장 바람직하게, 1 내지 10 wt%); 상기 화학식 (I)에서,  $\text{R}^8$ 이  $\text{C}_{1-10}$  알킬 그룹 및  $\text{C}_{1-10}$  하이드록시알킬 그룹(바람직하게,  $\text{C}_{1-5}$  알킬 그룹 및  $\text{C}_{1-5}$  하이드록시알킬 그룹; 보다 바람직하게,  $\text{C}_{1-4}$  알킬 그룹 및  $\text{C}_{1-4}$  하이드록시알킬 그룹; 가장 바람직하게,  $-(\text{CH}_2)_2-$  그룹,  $-\text{CH}_2\text{CHOH}$  그룹,  $-(\text{CH}_2)_3-$  그룹 및  $-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOH}$ )으로부터 선택되고,  $\text{X}^1$ 이 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드 및 플루오라이드(바람직하게, 클로라이드, 브로마이드 및 요오다이드; 가장 바람직하게, 클로라이드 및 브로마이드)로부터 선택되는 할라이드이며,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$  및  $\text{R}^{11}$ 이 각각 독립적으로 포화 또는 불포화  $\text{C}_{1-10}$  알킬 그룹,  $\text{C}_{1-10}$  할로알킬 그룹,  $\text{C}_{6-15}$  아틸 그룹,  $\text{C}_{6-15}$  할로아틸 그룹,  $\text{C}_{6-15}$  아틸알킬 그룹 및  $\text{C}_{6-15}$  할로아틸알킬(바람직하게,  $\text{C}_{1-5}$  알킬 그룹,  $\text{C}_{1-5}$  할로알킬; 보다 바람직하게,  $\text{C}_{1-4}$  알킬 그룹; 가장 바람직하게,  $-\text{CH}_3$  그룹 및  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  그룹)로부터 선택되고, 화학식 (I)의 음이온이 화학식 (I)의 양이온상의 + 전하와 균형을 이루는 임의의 음이온(바람직하게, 할라이드 음이온, 하이드록시드 음이온 및 니트라이드 음이온; 보다 바람직하게, 할라이드 음이온 및 하이드록시드 음이온; 가장 바람직하게, 클로라이드 음이온 및 브로마이드 음이온으로부터 선택되는 음이온)일 수 있는, 상기 화학식 (I)의 할로겐화 4급 암모늄 화합물 0.001 내지 1 wt%(보다 바람직하게 0.002 내지 0.5 wt%, 보다 더 바람직하게 0.005 내지 0.2 wt%, 가장 바람직하게 0.01 내지 0.2 wt%); 상기 화학식 (II)에서, 각 A가 독립적으로 N 및 P(바람직하게, N)로부터 선택되고,  $\text{R}^1$ 이 포화 또는 불포화  $\text{C}_1\text{-C}_{15}$  알킬 그룹,  $\text{C}_6\text{-C}_{15}$  아틸 그룹 및  $\text{C}_6\text{-C}_{15}$  아르알킬 그룹(바람직하게,  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$  알킬 그룹; 보다 바람직하게,  $\text{C}_2\text{-C}_6$  알킬 그룹; 보다 더 바람직하게,  $-(\text{CH}_2)_6-$  그룹 및  $-(\text{CH}_2)_4-$  그룹; 가장 바람직하게,  $-(\text{CH}_2)_4-$  그룹)으로부터 선택되며,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  및  $\text{R}^7$ 이 각각 독립적으로 수소, 포화 또는 불포화  $\text{C}_1\text{-C}_{15}$  알킬 그룹,  $\text{C}_6\text{-C}_{15}$  아틸 그룹,  $\text{C}_6\text{-C}_{15}$  아르알킬 그룹 및  $\text{C}_6\text{-C}_{15}$  알크아틸 그룹(바람직하게, 수소 및  $\text{C}_1\text{-C}_6$  알킬 그룹; 보다 바람직하게, 수소 및 부틸 그룹; 가장 바람직하게, 부틸 그룹)으로부터 선택되고, 화학식 (II)의 음이온이 화학식 (II)의 양이온상의 2+ 전하와 균형을 이루는 임의의 음이온 또는 음이온들의 조합(바람직하게, 할라이드 음이온, 하이드록시드 음이온, 니트레이트 음이온, 설페이트 음이온 및 포스페이트 음이온; 보다 바람직하게, 할라이드 음이온 및 하이드록시드 음이온; 가장 바람직하게, 하이드록시드 음이온으로부터 선택되는 음이온(들))일 수 있는, 상기 화학식 (II)의 디-4급 물질 0 내지 1 wt%(바람직하게, 0 내지 0.5 wt%; 보다 바람직하게 0.001 내지 0.5 wt%; 보다 더 바람직하게, 0.002 내지 0.2 wt%; 보다 더 바람직하게, 0.005 내지 0.1 wt%; 가장 바람직하게, 0.01 내지 0.05 wt%)을 포함하는 본 발명의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물을, 실리콘 옥사이드 및  $\text{Si}_3\text{N}_4$  중 적어도 하나에 대하여 화학 기계적 연마 슬러리 조성물이 나타내는 제거 속도에 맞도록, 상기 화학식 (I)의 할로겐화 4급 암모늄 화합물의 농도 및 임의의 상기 화학식 (II)의 디-4급 물질의 농도를 선택하여 제공하는 단계;

[0066] 연마 표면을 갖는 화학 기계적 연마 패드를 제공하는 단계;

[0067] 0.69 내지 34.5 kPa(0.1 내지 5 psi), 바람직하게 0.69 내지 20.7 kPa(0.1 내지 3 psi)의 다운 포스로 화학 기계적 연마 패드와 기판 사이의 인터페이스에 동적 접촉을 발생시키는 단계; 및

[0068] 화학 기계적 연마 패드와 기판 사이의 인터페이스 또는 그 부근의 화학 기계적 연마 패드상에 화학 기계적 연마

슬러리 조성물을 분배하는 단계를 포함하고;

[0069] 여기에서, 상기 제공되는 화학 기계적 연마 조성물의 pH가 7 미만(바람직하게, 2 내지 7 미만; 보다 바람직하게, 2 내지 5; 가장 바람직하게, 2 내지 4)이며, 기판이 연마되고, 실리콘 옥사이드 및  $\text{Si}_3\text{N}_4$  중 적어도 하나의 일부가 기판으로부터 제거된다.

[0070] 바람직하게, 본 발명의 화학 기계적 연마방법은:

[0071] 실리콘 옥사이드 및  $\text{Si}_3\text{N}_4$  중 적어도 하나를 포함하는 기판을 제공하는 단계;

[0072] 물을 제공하는 단계;

[0073] 초기성분으로서, 평균 입자 크기가 20 내지 50 nm인 콜로이드성 실리카 연마제 0.1 내지 10 wt%; 상기 화학식 (I)에서,  $\text{R}^8$ 이  $-(\text{CH}_2)_2-$  그룹,  $-\text{CH}_2\text{CHOH}$  그룹,  $-(\text{CH}_2)_3-$  그룹 및  $-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOH}$ 으로부터 선택되고,  $\text{X}^1$ 이 클로라이드 및 브로마이드로부터 선택되는 할라이드이며,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$  및  $\text{R}^{11}$ 이 각각 독립적으로  $-\text{CH}_3$  그룹 및  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  그룹로부터 선택되고, 화학식 (I)의 음이온이 클로라이드 음이온 및 브로마이드 음이온으로부터 선택되는, 상기 화학식 (I)의 할로젠화 4급 암모늄 화합물 0.01 내지 0.2 wt%; 상기 화학식 (II)에서, 각 A가 N이고,  $\text{R}^1$ 이  $-(\text{CH}_2)_4-$  그룹이며,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  및  $\text{R}^7$ 이 각각  $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  그룹인, 상기 화학식 (II)의 디-4급 물질을 0 내지 0.05 wt% 을 포함하는 본 발명의 화학 기계적 연마 슬러리 조성물을 제공하는 단계;

[0074] 연마 표면을 갖는 화학 기계적 연마 패드를 제공하는 단계;

[0075] 0.69 내지 34.5 kPa(0.1 내지 5 psi), 바람직하게 0.69 내지 20.7 kPa(0.1 내지 3 psi)의 다운 포스로 화학 기계적 연마 패드와 기판 사이의 인터페이스에 동적 접촉을 발생시키는 단계; 및

[0076] 화학 기계적 연마 패드와 기판 사이의 인터페이스 또는 그 부근의 화학 기계적 연마 패드상에 화학 기계적 연마 슬러리 조성물을 분배하는 단계를 포함하고;

[0077] 여기에서, 상기 제공되는 화학 기계적 연마 조성물의 pH가 7 미만(바람직하게, 2 내지 7 미만; 보다 바람직하게, 2 내지 5; 가장 바람직하게, 2 내지 4)이며, 기판이 연마되고, 실리콘 옥사이드 및  $\text{Si}_3\text{N}_4$  중 적어도 하나의 일부가 기판으로부터 제거된다.

[0078] 하기 실시예에서는 본 발명의 일부 구체예들을 상세히 설명한다.

# [0079] 비교예 C1 및 실시예 A1-A6

## [0080] 화학 기계적 연마 슬러리 조성물의 제조

[0081] 밸런스 탈이온수와 함께 표 1에 기술된 양으로 성분들을 배합하고, 질산을 사용하여 조성물의 pH를 표 1에 제시된 최종 pH로 조절하여, 비교 연마 실시예 PC1 및 연마 실시예 PA1-PA6에 사용되는 화학 기계적 연마 슬러리 조성물(즉, 각각 화학 기계적 연마 슬러리 조성물 C1 및 A1-A6)을 제조하였다.

**표 1**

[0082]

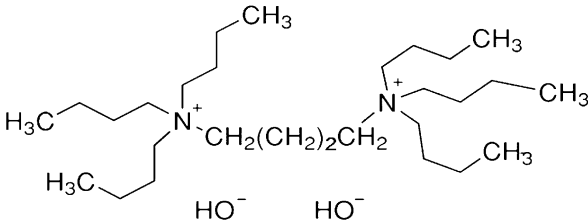
실시예 #	연마제 I* (wt%)	연마제 II <sup>ε</sup> (wt%)	화학식 (I)의 화 합물 (wt%) <sup>¶</sup>	화학식 (II)의 화합물 (wt%) <sup>ε</sup>	pH
C1	5	1	-	-	3.0
A1	5	1	0.02	-	3.0
A2	5	1	0.05	-	3.0
A3	5	1	0.08	-	3.0
A4	5	1	0.12	-	3.0
A5	5	1	0.15	-	3.0
A6	5	1	0.08	0.03	3.0

[0083] \* 연마제 I: AZ 일렉트로닉 머티리얼사(AZ Electronic Materials)에서 제조하고 다우 케미칼사(The Dow Chemical Company)에 의해 시판되는 Klebosol™ II 1598-B25 슬러리.

[0084] † 연마제 II: AZ 일렉트로닉 머티리얼사(AZ Electronic Materials)에서 제조하고 다우 케미칼사(The Dow Chemical Company)에 의해 시판되는 Klebosol™ II 30H50i 슬러리.

[0085] ‡ 시그마-알드리히사(Sigma-Aldrich Inc.)에 의해 시판되는 (3-클로로-2-하이드록시프로필)트리메틸암모늄 클로라이드

[0086] € HBBAH: 사켄사(Sachem, Inc.)의 N,N,N,N'-N'-헥사부틸-1,4-부탄디아모늄 디하이드록시드:



[0088] **비교예 PC1 및 실시예 PA1-PA6**

[0089] 화학 기계적 연마 제거 속도 실험

[0090] 비교예 C1 및 실시예 A1-A6에 따라 제조된 화학 기계적 연마 슬러리 조성물을 사용하여 실리콘 옥사이드, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 및 폴리실리콘 제거 속도 연마 시험을 수행하였다. 구체적으로, 표 1에 제시된 각 화학 기계적 연마 슬러리 조성물 C1 및 A1-A6에 대한 실리콘 옥사이드, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 및 폴리실리콘 제거 속도 시험을 실시하였다. 연마 제거 속도 실험을 8인치 블랭킷 웨이퍼상에서 실시하였다. 비교예 PC1에 대하여 Strasbaugh nSpire™ CMP 시스템 모델 6EC 회전 타입 연마 플랫폼을 사용하고, 실시예 PA1-PA6에 대하여 Applied Materials Mirra® 연마기를 사용하였다. 모든 연마 실험은 IC1010™ 폴리우레탄 연마 패드(롬앤드하스 일렉트로닉 머티리얼 씨애플피사로부터 입수가능)를 20.7 kPa(3 psi)의 다운 포스, 200 ml/분의 화학 기계적 연마 조성물 유속, 93 rpm의 테이블 회전 속도 및 87 rpm의 캐리어 회전 속도로 하여 사용하였다. KLA-Tencor FX200 계량 기구로, 연마 전과 후에 필름 두께 측정하여 제거 속도를 결정하였다. 제거 속도 실험 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

실시예 #	슬러리 조성물	SiO <sub>2</sub> 제거 속도 (Å/분)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 제거 속도 (Å/분)	폴리실리콘 제거 속도 (Å/분)
PC1	C1	233	621	810
P1	A1	340	688	1248
P2	A2	540	768	1397
P3	A3	865	807	1362
P4	A4	1143	845	1303
P4	A5	1244	832	1268
P6	A6	2068	323	1088

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 명세서

【보정세부항목】 식별번호[0082], [표 1]

【변경전】

화학식 (I)의 화합물

【변경후】

화학식 (II)의 화합물