



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월04일  
(11) 등록번호 10-1672816  
(24) 등록일자 2016년10월31일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>H01L 21/304</i> (2006.01) <i>B24B 37/24</i> (2012.01)<br/> <i>B24D 18/00</i> (2006.01) <i>C09G 1/02</i> (2006.01)<br/> <i>H01L 21/02</i> (2006.01) <i>H01L 21/306</i> (2006.01)<br/> <i>H01L 21/3105</i> (2006.01)<br/> (21) 출원번호 10-2011-0022827<br/> (22) 출원일자 2011년03월15일<br/> 심사청구일자 2016년02월24일<br/> (65) 공개번호 10-2011-0104444<br/> (43) 공개일자 2011년09월22일<br/> (30) 우선권주장<br/> 12/724,990 2010년03월16일 미국(US)<br/> (56) 선행기술조사문헌<br/> JP2005101545 A*<br/> JP2009290126 A*<br/> *는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자<br/> 롭 앤드 하스 일렉트로닉 머티리얼스 씨엠펜 홀딩스 인코포레이티드<br/> 미국 19713 델라웨어 뉴아크 벨레부 로드 451<br/> (72) 발명자<br/> 구오 이<br/> 미국 델라웨어주 19702 뉴워크 더블유. 크리스티나 플레이스 16<br/> 루 젠동<br/> 미국 펜실베이니아주 킹 오브 프러시아 아파트 비209 어메리칸 애비뉴 580<br/> (뒷면에 계속)<br/> (74) 대리인<br/> 특허법인한성, 이은선</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김정진

(54) 발명의 명칭 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드층 적어도 하나와 폴리실리콘을 포함하는 기판의 연마 방법

(57) 요약

본 발명은 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 하나 이상과 폴리실리콘을 포함하는 기판을 제공하는 단계; 초기 성분으로서, 물; 마모제; 및 아릴 환에 결합된 알킬기를 가지는 소수성 부분 및 4 내지 100개의 탄소 원자를 갖는 비이온성 비환식 친수성 부분을 갖는 알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트 화합물을 포함하는 화학 기계적 연마 조성물을 제공하는 단계; 연마 표면을 갖는 화학 기계적 연마 패드를 제공하는 단계; 기판에 대해 연마 표면을 이동시키는 단계; 화학 기계적 연마 조성물을 연마 표면에 분배하는 단계; 및 최소한 기판 일부를 마모하여 기판을 연마하는 단계를 포함하며, 이때, 기판에서 최소한 일부 폴리실리콘이 제거되며; 기판에서 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 하나 이상의 최소한 일부가 제거되는, 기판의 화학 기계적 연마 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

**칸차를라-아룬 쿠마르 레디**

미국 델라웨어주 19701 베어 로크 로몬드 스트리트  
47

---

**장 광윤**

미국 펜실베이니아주 18925 퍼롱 더비셔 로드 2075

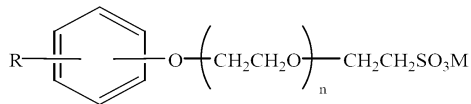
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 하나 이상과 폴리실리콘을 포함하는 기판을 제공하는 단계;

초기 성분으로서, 물; 마모제; 하기 식의 알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트 화합물:



(상기 식에서, R은 분지형 C<sub>6-10</sub> 알킬기이고; n은 2 내지 8이며; M은 H, Na, K, Li 및 NH<sub>4</sub>로 구성된 군으로부터 선택된다); 및

임의로 무기산인 pH 조절제로 이루어지는 화학 기계적 연마 조성물을 제공하는 단계;

연마 표면을 갖는 화학 기계적 연마 패드를 제공하는 단계;

기판에 대해 연마 표면을 이동시키는 단계;

화학 기계적 연마 조성물을 연마 표면에 분배하는 단계; 및

기판을 마모하여 기판을 연마하는 단계를 포함하고,

이때, 기판에서 폴리실리콘이 제거되고;

기판에서 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 하나 이상이 제거되며,

알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트 화합물이 폴리실리콘의 제거 속도를 억제하는,

기판의 화학 기계적 연마 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 기판이 실리콘 옥사이드 존재하에 폴리실리콘을 포함하며, 화학 기계적 연마 조성물이 5:1 이상의 실리콘 옥사이드:폴리실리콘 제거 속도 선택성을 나타내는, 기판의 화학 기계적 연마 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 플레튼 속도가 93 rpm이고, 캐리어 속도가 87 rpm이며, 화학 기계적 연마 조성물의 유속이 200 ml/분이고, 200 mm 연마기상에서의 공칭 하향력(nominal down force) 3 psi에서 화학 기계적 연마 조성물이 500Å/분 이상의 실리콘 옥사이드 제거 속도를 나타내고; 화학 기계적 연마 패드는 폴리머성 중공 코어 마이크로 입자를 함유하는 폴리우레탄 연마층 및 폴리우레탄 함침 부직 서브패드를 포함하는 것인, 기판의 화학 기계적 연마 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 화학 기계적 연마 조성물이 5:1 이상의 실리콘 옥사이드:폴리실리콘 제거 속도 선택성을 나타내는, 기판의 화학 기계적 연마 방법.

#### 청구항 5

제3항에 있어서, 화학 기계적 연마 조성물이 10:1 이상의 실리콘 옥사이드:폴리실리콘 제거 속도 선택성을 나타내는, 기판의 화학 기계적 연마 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 기판이 실리콘 니트라이드 존재하에 폴리실리콘을 포함하며, 화학 기계적 연마 조성물이 5:1 이상의 실리콘 니트라이드:무정형 폴리실리콘 제거 속도 선택성을 나타내는, 기판의 화학 기계적 연마 방법.

## 청구항 7

제6항에 있어서, 플레튼 속도가 93 rpm이고, 캐리어 속도가 87 rpm이며, 화학 기계적 연마 조성물의 유속이 200 ml/분이고, 200 mm 연마기상에서의 공칭 하향력이 3 psi에서 화학 기계적 연마 조성물이 500Å/분 이상의 실리콘 니트라이드 제거 속도를 나타내고; 화학 기계적 연마 패드는 폴리머성 중공 코어 마이크로입자를 함유하는 폴리우레탄 연마층 및 폴리우레탄 함침 부직 서브패드를 포함하는 것인, 기판의 화학 기계적 연마 방법.

## 청구항 8

제7항에 있어서, 화학 기계적 연마 조성물이 10:1 이상의 실리콘 니트라이드:결정성 폴리실리콘 제거 속도 선택성을 나타내는, 기판의 화학 기계적 연마 방법.

## 청구항 9

삭제

## 청구항 10

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 화학 기계적 연마 조성물 및 그의 사용방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 적어도 하나의 존재하에 폴리실리콘을 갖는 기판을 연마하기 위한 화학 기계적 연마 조성물에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 집적 회로 및 기타 전자 장비의 처리공정에 있어서, 전도성, 반도체성 및 유전체 물질의 복수층이 반도체 웨이퍼의 표면에 침착되거나 이로부터 제거된다. 전도성, 반도체성 및 유전체 물질의 박층들은 다수의 침착 기술에 의해 침착될 수 있다. 현재 공정에서 일반적으로 사용되는 증착 기술은 스퍼터링으로도 알려져 있는 물리적 증기 증착법(PVD), 화학적 증기증착법(CVD), 플라즈마-증강 화학적 증기증착법 (PECVD) 및 전기화학적 도금법(ECP)이다.

[0003] 재료층들이 순차적으로 침착되거나 제거됨에 따라, 웨이퍼의 최상층 표면은 점차 비-평탄화(non-planar)된다. 후속하는 반도체 공정(예, 금속화)은 웨이퍼의 표면이 평면일 것을 요구하므로, 웨이퍼는 평탄화될 필요가 있다. 평탄화는 원하지 않는 표면 형태(topography) 및 표면 결함, 예를 들어 거친 표면, 집괴 물질, 결정 격자 손상, 스크래치 및 오염된 층 또는 물질을 제거하는데 유용하다.

[0004] 화학 기계적 평탄화 또는 화학 기계적 연마(CMP)는 반도체 웨이퍼와 같은 기판을 평탄화하는데 일반적으로 사용되는 기술이다. 통상적인 CMP에서는, 웨이퍼를 캐리어 어셈블리에 마운팅하고 CMP 장치내 연마 패드와 접촉하도록 위치시킨다. 캐리어 어셈블리는 연마패드에 대해 웨이퍼를 누르면서, 웨이퍼에 조절가능한 압력을 제공한다. 외부 구동력에 의해 패드가 웨이퍼에 대해 이동된다(예, 회전). 이와 동시에, 연마 조성물("슬러리") 또는 다른 연마액이 웨이퍼와 연마 패드 사이에 제공된다. 따라서 웨이퍼 표면은 패드 표면과 슬러리의 화학적이면서 기계적인 작동에 의해 연마되어 평탄화된다.

[0005] 반도체 장비 소자 분리에 사용되는 한 방법은, 셸로우 트렌치 분리(shallow trench isolation; STI) 공정으로도 지칭되는데, 통상 실리콘 기판상에 형성된 실리콘 니트라이드층, 실리콘 니트라이드층에 형성된 셸로우 트렌치를 사용하고, 유전체 물질(예, 옥사이드)이 증착되어 트렌치들을 채운다. 통상 파잉의 유전체 물질을 기판 상부에 증착하여 트렌치가 완전히 충전되도록 한다. 파잉의 유전체층은 이후 화학 기계적 평탄화 기술을 사용하여 제거되어 실리콘 니트라이드층이 노출된다.

[0006] 과거의 장비 디자인은 실리콘 옥사이드 대 실리콘 니트라이드에 대한 화학 기계적 평탄화 선택성(예, 실리콘 니트라이드의 제거 속도에 비해 더 높은 실리콘 니트라이드에 대한 제거 속도)을 강조하였다. 이러한 장비 디자인에서, 실리콘 니트라이드층은 화학 기계적 평탄화 공정에 대한 중단층(stopping layer)으로 기능하였다.

- [0007] 최근 어떤 장비 디자인은 폴리실리콘보다 우선적으로 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 하나 이상에 대한 선택성(즉, 폴리실리콘에 대한 제거속도에 비해 더 높은 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 하나 이상에 대한 제거속도)을 제공하는 화학 기계적 평탄화 공정에 사용하기 위한 연마 조성물을 필요로 한다.
- [0008] 폴리실리콘에 비하여 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 하나 이상에 대한 선택성을 제공하는 화학 기계적 평탄화 공정에 사용되는 연마 조성물이 미국 특허 출원 공개 제 2007/0077865 호(Dysard 등)에 개시되었다. Dysard 등은 기판을 화학 기계적으로 연마하는 방법을 개시하였으며, 이는 (i) 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드에서 선택되는 물질 및 폴리실리콘을 포함하는 기판을 (a) 마모제(abrasive), (b) 액체 캐리어, (c) 액체 캐리어 및 이에 용해되거나 현탁되어 있는 성분들의 중량을 기준으로, 약 1 ppm 내지 100 ppm의 약 15 이하의 HLB를 갖는 폴리에틸렌옥사이드/폴리프로필렌 옥사이드 코폴리머 및 (d) 연마 패드를 포함하는 화학 기계적 연마 시스템과 접촉시키는 단계, (ii) 연마 패드를 기판에 대해 이동시키는 단계, 및 (iii) 기판의 최소한 일부를 마모하여 기판을 연마하는 단계를 포함한다.
- [0009] 폴리실리콘에 비하여 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 하나 이상에 대한 선택성을 제공하는 화학 기계적 평탄화 공정에 사용되는 다른 연마 조성물이 미국 특허 제 6,626,968호(Park 등)이 개시되었다. Park 등은 실리콘 옥사이드층 및 폴리실리콘층을 갖는 표면을 동시에 연마하기 위해, 7 내지 11의 pH를 갖는 슬러리 형태의 화학 기계적 연마 조성물을 개시하였으며, 이 슬러리 조성물은 본질적으로, 물, 실리카( $\text{SiO}_2$ ), 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 세리아( $\text{CeO}_2$ ), 마가니아( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 마모 입자, 및 약 0.001 중량% 내지 5 중량%의 폴리비닐메틸에테르(PVME), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리옥시에틸렌 23 라우릴 에테르 (POLE), 폴리 프로파노산(PPA), 폴리아크릴산(PAA), 폴리에테르글리콜비스에테르 (PEGBE) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 폴리머 첨가제로 이루어지고, 여기에서 폴리머 첨가제는 폴리실리콘층의 제거에 비해 실리콘 옥사이드층의 제거에 대한 선택율을 개선한다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0010] 그럼에도 불구하고, 반도체 시스템 제조에 사용되는 역동적인 장비 디자인 분야를 뒷받침하기 위해, 변화하는 디자인 요구에 맞추어 원하는 균형의 연마 성질을 제공하도록 포물레이션된 화학 기계적 연마 조성물이 계속적으로 요구된다. 예를 들어, 폴리실리콘에 비해 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 하나 이상을 더 잘 제거할 수 있는 제거 속도 선택성 및 맞춤형된 제거속도를 나타내는 화학 기계적 연마 조성물에 대한 요구가 존재한다.

### 과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 화학 기계적인 기판 연마 방법을 제공하며, 이는
- [0012] 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 하나 이상과 폴리실리콘을 포함하는 기판을 제공하는 단계;
- [0013] 초기 성분으로서, 물; 마모제; 및 아릴 환에 결합된 알킬기를 가지는 소수성 부분 및 4 내지 100개의 탄소 원자를 갖는 비이온성 비환식 친수성 부분을 갖는 알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트 화합물을 포함하는 화학 기계적 연마 조성물을 제공하는 단계;
- [0014] 연마 표면을 갖는 화학 기계적 연마 패드를 제공하는 단계;
- [0015] 기판에 대해 연마 표면을 이동시키는 단계;
- [0016] 화학 기계적 연마 조성물을 연마 표면에 분배하는 단계; 및
- [0017] 기판의 최소한 일부를 마모하여 기판을 연마하는 단계를 포함하며,
- [0018] 이때, 기판에서 폴리실리콘의 최소한 일부가 제거되며; 기판에서 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 하나 이상의 최소한 일부가 제거된다.
- [0019] 또한 본 발명은
- [0020] 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 하나 이상과 폴리실리콘을 포함하는 기판을 제공하는 단계;
- [0021] 초기 성분으로서, 물; 마모제; 및 아릴 환에 결합된 알킬기를 가지는 소수성 부분 및 4 내지 100개의 탄소

원자를 갖는 비이온성 비환식 친수성 부분을 갖는 알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트 화합물을 포함하는(바람직하게 본질적으로 이들로 이루어지는) 화학 기계적 연마 조성물을 제공하는 단계;

[0022] 연마 표면을 갖는 화학 기계적 연마 패드를 제공하는 단계;

[0023] 기관에 대해 연마 표면을 이동시키는 단계;

[0024] 화학 기계적 연마 조성물을 연마 표면에 분배하는 단계; 및

[0025] 기관의 최소한 일부를 마모하여 기관을 연마하는 단계를 포함하며,

[0026] 이때, 기관에서 폴리실리콘의 최소한 일부가 제거되며; 기관에서 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 하나 이상의 최소한 일부가 제거되며; 화학 기계적 연마 조성물은 2 내지 5의 연마 pH를 나타내는,

[0027] 화학 기계적인 기관 연마 방법을 제공한다.

[0028] 또한, 본 발명은

[0029] 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 하나 이상과 폴리실리콘을 포함하는 기관을 제공하는 단계;

[0030] 초기 성분으로서, 물; 마모제; 및 하기 식의 알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트 화합물을 포함하는(바람직하게 본질적으로 이들로 이루어지는) 화학 기계적 연마 조성물을 제공하는 단계;

[0031] 연마 표면을 갖는 화학 기계적 연마 패드를 제공하는 단계;

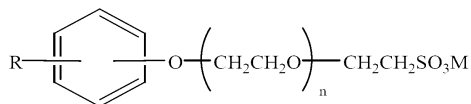
[0032] 기관에 대해 연마 표면을 이동시키는 단계;

[0033] 화학 기계적 연마 조성물을 연마 표면에 분배하는 단계; 및

[0034] 기관의 최소한 일부를 마모하여 기관을 연마하는 단계를 포함하며,

[0035] 이때, 기관에서 폴리실리콘의 최소한 일부가 제거되며; 기관에서 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 하나 이상의 최소한 일부가 제거되며; 화학 기계적 연마 조성물은 무기산으로 조정되어 2 내지 5의 연마 pH를 나타내는,

[0036] 화학 기계적인 기관 연마 방법을 제공한다:



[0037]

[0038] 상기 식에서,

[0039] R은 분지형 C<sub>6-10</sub> 알킬기이고;

[0040] n은 2 내지 8이며;

[0041] M은 H, Na, K, Li 및 NH<sub>4</sub>로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0042] 상세한 설명

[0043] 본 발명의 화학 기계적 연마 방법은 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 하나 이상과 조합하여 폴리실리콘을 포함하는 기관을 연마하는데 유용하다. 본 발명의 방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물은 폴리실리콘의 제거 속도를 억제하는 양의 알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트 화합물을 포함하며, 상기 알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트 화합물은 하나 이상의 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드의 제거속도에 감소된 영향력을 미친다.

[0044] 본 명세서 및 청구항에서 화학 기계적 연마 조성물에 알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트 화합물의 첨가로 일어나게 되는 폴리실리콘 제거속도 억제(제거속도는 Å/분으로 측정)에 대해 사용되는 용어 "실질적으로 더 낮은"은 폴리실리콘의 제거속도가 50% 이상 더 낮아지는 것을 의미한다. 즉, 폴리실리콘 제거속도가 실질적으로 더 낮은 경우, 하기식을 만족할 것이다:

[0045]  $((A_0-A)/A_0) \times 100 \geq 50$

[0046] 상기 식에서, A는 알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트 화합물을 함유하는 본 발명의 방법에서 사용되는 화학 기계적 연마 조성물에 대한 폴리실리콘 제거속도( $\text{\AA}/\text{분}$ )이고;  $A_0$ 는 화학 기계적 연마 조성물에서 알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트 화합물이 없는 것을 제외하고는 동일한 조건에서 수득된 폴리실리콘 제거속도( $\text{\AA}/\text{분}$ )이다.

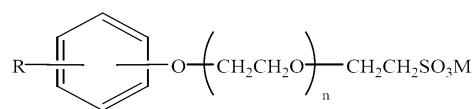
[0047] 본 발명의 화학 기계적 연마 방법에 이용되는 화학 기계적 연마 조성물에 사용되는 알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트 화합물은 일반식  $R-SO_3H$  또는 염  $R-SO_3^-$ 으로 나타내어질 수 있으며, 여기에서 R은 소수성 부분 및 비이온성 비환식 친수성 부분을 나타낸다. 설포산 부분(즉,  $-SO_3H$ ) 및 설포네이트 부분( $-SO_3^-$ )은 본 원에서 상호 교환적으로 사용된다.

[0048] 알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트 화합물에서 소수성 부분은 아릴 환에 결합된 알킬기를 포함한다. 특히, 소수성 부분은 아릴 환, 바람직하게는 벤젠 환에 결합된 탄소원자수 4 내지 24의 알킬기를 포함한다. 바람직하게, 소수성 부분은 벤젠 환에 결합된 탄소원자수 4 내지 15의 알킬기를 포함한다. 더욱 바람직하게, 소수성 부분은 벤젠 환에 결합된 탄소원자수 6 내지 10의 알킬기를 포함한다. 아릴 환에 결합된 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 아릴 환에 결합된 알킬기는 포화 또는 불포화될 수 있다. 가장 바람직하게, 아릴 환에 결합된 알킬기는 탄소원자수 6 내지 10의 포화 분지쇄 알킬기이다.

[0049] 알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트 화합물내 비이온성 비환식 친수성 부분은 4 내지 100개의 탄소원자를 함유한다. 바람직하게, 비이온성 비환식 친수성 부분은 6 내지 50개의 탄소원자를 함유한다. 더욱 바람직하게, 비이온 비환 친수성 부분은 6 내지 20개의 탄소원자를 함유한다. 비이온성 비환식 친수성 부분은 직쇄이거나 분지쇄일 수 있다. 비이온성 비환 소수성 부분은 포화되거나 불포화될 수 있다. 바람직하게는, 비이온성 비환 소수성 부분은 포화되거나 불포화된 직쇄 폴리알킬렌 옥사이드이다. 가장 바람직하게는, 비이온성 비환식 친수성 부분은 직쇄 폴리에틸렌 옥사이드이다.

[0050] 알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트 화합물은 본 발명의 방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물내에, 임의로 암모늄, 포타슘, 사급 암모늄, 소듐 또는 리튬 염으로서 첨가될 수 있다. 바람직하게, 알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트 화합물은 본 발명의 방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물내 소듐염으로서 추가된다.

[0051] 바람직하게는, 알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트 화합물은 하기 식을 갖는다:



[0052]

[0053] 상기 식에서,

[0054] R은 분지형  $C_{6-10}$  알킬기이고;

[0055] n은 2 내지 8이며;

[0056] M은 H, Na, K, Li 및  $NH_4$ (바람직하게 H 및 Na; 가장 바람직하게는 Na)로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0057] 본 발명의 화학 기계적 연마 방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물에 사용되는 알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트 화합물의 양은 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 하나 이상의 제거속도에 대한 폴리실리콘 제거속도를 조정하도록 선택된다. 사용되는 화학 기계 연마 조성물은 바람직하게 초기 성분으로서, 0.0001 내지 1 wt%의 알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트 화합물을 포함한다. 더욱 바람직하게, 사용되는 화학 기계 연마 조성물은 바람직하게 초기 성분으로서, 0.01 내지 1 wt%, 더욱 바람직하게 0.01 내지 0.1 wt %, 가장 바람직하게 0.01 내지 0.05 wt%의 알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트 화합물을 포함한다.

[0058] 본 발명의 화학 기계적 연마 방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물내 함유되는 물은 바람직하게 부수되는 불순물을 제한하기 위해 탈이온수나 증류수 중 하나 이상이다.

[0059] 본 발명의 화학 기계적 연마 방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물은 0.1 내지 40 wt% 마모제; 바람직하게는 5 내지 25 wt% 마모제를 포함한다. 사용되는 마모제는 바람직하게 100 nm 이하; 더 바람직하게는 10 내지 100 nm; 가장 바람직하게는 25 내지 60 nm의 평균 입자 크기를 가진다.

[0060] 본 발명의 화학 기계적 연마 방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물에서 사용하기에 적합한 마모제는 예를

들면, 무기 옥사이드, 무기 하이드록사이드, 무기 하이드록사이드 옥사이드, 금속 보라이드, 금속 카바이드, 금속 니트라이드, 폴리머 입자 및 하나 이상의 전술한 물질을 함유하는 혼합물을 포함한다. 적합한 무기 옥사이드는, 예를 들면, 실리카 ( $\text{SiO}_2$ ), 알루미나 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 지르코니아 ( $\text{ZrO}_2$ ), 세리아 ( $\text{CeO}_2$ ), 망간 옥사이드 ( $\text{MnO}_2$ ), 티타늄 옥사이드 ( $\text{TiO}_2$ ) 또는 전술한 옥사이드 중 하나 이상을 포함하는 조합을 포함한다. 유기 폴리머 코팅된 무기 옥사이드 입자 및 무기 코팅된 입자와 같은 무기 옥사이드의 개질된 형태도 필요한 경우 사용될 수 있다. 적합한 금속 카바이드, 보라이드 및 니트라이드는, 예컨대, 실리콘 카바이드, 실리콘 니트라이드, 실리콘 카보니트라이드 ( $\text{SiCN}$ ), 보론 카바이드, 텅스텐 카바이드, 지르코늄 카바이드, 알루미늄 보라이드, 탄탈륨 카바이드, 티타늄 카바이드 또는 전술한 금속 카바이드, 보라이드 및 니트라이드 중 하나 이상을 포함하는 조합을 포함한다.

- [0061] 본 발명의 화학 기계적 연마 방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물에서 사용하기에 바람직한 마모제는 콜로이드성 실리카이다. 바람직하게 사용되는 콜로이드성 실리카는 흙드 실리카(fumed silica), 침강(precipitated) 실리카 및 응집(agglomerated) 실리카 중 하나 이상을 포함한다. 바람직하게, 사용되는 콜로이드성 실리카는 100 nm 이하, 더 바람직하게 10 내지 100 nm, 가장 바람직하게 25 내지 60 nm의 평균 입자 크기를 가지며; 화학 기계적 연마 조성물의 0.1 내지 40 wt%, 바람직하게 1 내지 30 wt%; 가장 바람직하게는 15 내지 25 wt%를 차지한다.
- [0062] 본 발명의 화학 기계적 연마 방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물은 임의로 분산제, 계면활성제, 완충제, 소포제 및 살생물제(biocides)에서 선택되는 부가적인 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0063] 본 발명의 화학 기계적 연마 방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물은 5 이하, 바람직하게는 2 내지 4, 더 바람직하게는 2 내지 3의 pH를 갖는다. 사용되는 화학 기계적 조성물은 무기 및 유기 pH 조절제를 포함할 수 있다. 임의로, pH 조절제는 무기산(예, 질산, 황산, 염산 및 인산)에서 선택된다.
- [0064] 본 발명의 화학 기계적 연마 방법에서 연마되는 기판은 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 하나 이상과 조합하여 폴리실리콘을 포함한다.
- [0065] 기판내 폴리실리콘은 본 기술분야에서 공지된 모든 적합한 폴리실리콘 물질일 수 있다. 폴리실리콘은 임의의 적합한 상으로 존재할 수 있으며, 무정형, 결정성 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0066] 기판내 실리콘 옥사이드는, 존재하는 경우, 본 기술분야에 공지된 모든 적합한 실리콘 옥사이드 물질일 수 있다; 예를 들면, 보로포스포실리케이트 유리 (BPSG), 플라즈마-에칭된 테트라에틸 오르토실리케이트 (PETEOS), 열 옥사이드(thermal oxide), 도핑되지 않은 실리케이트 유리(undoped silicate glass), 고밀도 플라즈마 옥사이드(HDP oxide)를 들 수 있다.
- [0067] 기판내 실리콘 니트라이드는, 존재하는 경우, 본 기술분야에 공지된 모든 적합한 실리콘 니트라이드 물질일 수 있다; 예를 들면,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 들 수 있다.
- [0068] 본 발명의 화학 기계적 연마 방법에서 사용되는 화학 기계적 연마 패드는 본 기술분야에 공지된 모든 적합한 연마 패드일 수 있다. 화학 기계적 연마 패드는 직조 및 부직 연마 패드에서 임의로 선택될 수 있다. 화학 기계적 연마 패드는 다양한 밀도, 경도, 두께, 압축성 및 모듈러스를 갖는 모든 적합한 폴리머로 제조될 수 있다. 화학 기계적 연마 패드는 원하는 경우, 흠이 파지거나 천공될 수 있다.
- [0069] 본 발명의 화학 기계적 연마 방법에서 사용되는 화학 기계적 연마 조성물에 함유되는 알킬 아릴 폴리메테르 설포네이트 화합물은 바람직하게 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 하나 이상의 제거 속도를 억제하는 것보다 더 큰 차등속도로 폴리실리콘의 제거속도( $\text{\AA}/\text{분}$ 로 측정)를 억제한다. 필름 X의 제거속도의 상대적 억제( $\Delta X$ )는  $\Delta X = (X_0 - X)/X_0$ 로 정의되며,  $X_0$  및 X는 알킬 아릴 폴리메테르 설포네이트 화합물을 추가(X) 및 비추가( $X_0$ )한 연마 조성물을 사용하여  $\text{\AA}/\text{분}$ 으로 측정된 필름 X의 제거 속도를 나타낸다. 본 발명의 화학 기계적 연마 방법에서 사용되는 화학 기계적 연마 조성물에서의 알킬 아릴 폴리메테르 설포네이트 화합물의 포함은 바람직하게 하기 식 중 하나 이상을 만족한다: (i)  $\Delta \text{폴리실리콘} > \Delta \text{실리콘 옥사이드}$  및 (ii)  $\Delta \text{폴리실리콘} > \Delta \text{Si}_3\text{N}_4$  (하기 실시예에 제시한 연마 조건하에서 측정). 예를 들면, 알킬 아릴 폴리메테르 설포네이트 화합물이 없는 조성물로 실시예에 제시된 조건하에서 연마하였을 때, 폴리실리콘에 대한 대조 제거 속도  $X_0 = 500 \text{ \AA}/\text{분}$ 이고 실리콘 디옥사이드 및 실리콘 니트라이드에 대해  $500 \text{ \AA}/\text{분}$ 이고; 연마 조성물에 알킬 아릴 폴리메테르 설포네이트 화합물을 첨가하였을 때 폴리실리콘의 제거속도  $X = 300 \text{ \AA}/\text{분}$ 으로 감소된 경우, 실리콘 디옥사이드 및 실리콘 니트라이

드 중 하나 이상의 제거 속도는 반드시 300 Å/분 보다 더 크다.

[0070] 바람직하게, 본 발명의 화학 기계적 연마 방법에서 알킬 아릴 폴리테트라플루오로에테르 설포네이트 화합물을 포함하는 화학 기계적 연마 조성물에 의해 나타나는 폴리실리콘 연마 제거 속도는 알킬 아릴 폴리테트라플루오로에테르 설포네이트 화합물이 존재하지 않는 것을 제외하고는 동일한 조건에서 수득된 폴리실리콘 제거 속도보다 실질적으로 더 낮다. 바람직하게, 알킬 아릴 폴리테트라플루오로에테르 설포네이트 화합물을 본 발명의 방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물에 첨가함으로써 얻어지는 폴리실리콘 제거 속도의 억제율은 실시예에 제시된 연마 조건에서 측정할 때, 50% 이상; 더 바람직하게는 60% 이상; 가장 바람직하게는 70% 이상 (즉, 제거 속도 억제율 =  $((A_0-A)/A_0) \times 100$ )이다. 전형적으로, 본 발명의 방법에 사용된 화학 기계적 연마 조성물에 알킬 아릴 폴리테트라플루오로에테르 설포네이트 화합물을 첨가함으로써 수득되는 폴리실리콘 제거 속도 억제율은 실시예에 제시된 연마 조건하에서 측정시 200% 이하이다.

[0071] 바람직하게, 본 발명의 화학 기계적 연마 방법에서 사용되는 화학 기계적 연마 조성물은 폴리실리콘에 대한 연마제거억제율이 실시예에서 제시된 연마 조건하에서 측정시 50% 이상, 더욱 바람직하게는 60% 이상 및 가장 바람직하게는 70% 이상이고(즉, 제거속도 억제율 =  $((A_0-A)/A_0) \times 100$ ); 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 중 하나 이상에 대한 연마 제거속도 변화율은 실시예에서 제시된 연마 조건하에서 측정시 50% 미만; 더 바람직하게는 25% 이하이다(즉 제거속도변화율= $((B_0-B)/B_0) \times 100$ ), 식에서 B 는 알킬 아릴 폴리테트라플루오로에테르 설포네이트 화합물을 함유하는 본 발명의 방법에서 사용되는 화학 기계적 연마 조성물에 대한 실리콘 옥사이드나 실리콘 니트라이드의 제거속도(Å/분)이고; B<sub>0</sub>는 화학 기계적 연마 조성물에서 알킬 아릴 폴리테트라플루오로에테르 설포네이트 화합물이 없는 것을 제외하고는 동일한 조건하에서 수득된 실리콘 옥사이드나 실리콘 니트라이드의 제거속도이다).

[0072] 바람직하게는, 본 발명의 화학 기계적 연마 방법은 실시예에서 제시된 연마 조건하에서 측정시 실리콘 니트라이드 제거 속도가 500 Å/분 이상, 바람직하게는 800 Å/분 이상, 더욱 바람직하게는 1,000 Å/분 이상, 가장 바람직하게는 1,200 Å/분 이상이고, 실리콘 니트라이드 대 무정형 폴리실리콘에 대한 제거 속도 선택성이 실시예에서 제시된 연마 조건하에서 측정시 5:1 이상, 바람직하게는 6:1 이상, 더욱 바람직하게는 8:1 이상 (즉, 실리콘 니트라이드 제거속도:무정형 폴리실리콘의 제거속도); 및 실리콘 니트라이드 대 결정성 폴리실리콘에 대한 제거 속도 선택성이 실시예에서 제시된 연마 조건하에서 측정시 10:1 이상, 바람직하게는 15:1 이상, 더욱 바람직하게는 20:1 이상 (즉, 실리콘 니트라이드 제거속도:결정성 폴리실리콘의 제거속도)으로 기판을 연마하는데 사용될 수 있다.

[0073] 바람직하게, 본 발명의 화학 기계적 연마 방법은 실시예에서 제시된 연마 조건하에서 측정시 실리콘 옥사이드 제거 속도가 500 Å/분 이상, 바람직하게는 800 Å/분 이상, 더욱 바람직하게는 1,000 Å/분 이상이고, 실리콘 옥사이드 대 무정형 폴리실리콘에 대한 제거 속도 선택성이 실시예에서 제시된 연마 조건하에서 측정시 5:1 이상, 바람직하게는 6:1 이상, 더욱 바람직하게는 7:1 이상 (즉, 실리콘 옥사이드 제거속도:폴리실리콘의 제거속도); 및 실리콘 니트라이드 대 결정성 폴리실리콘에 대한 제거 속도 선택성이 실시예에서 제시된 연마 조건하에서 측정시 10:1 이상, 바람직하게는 15:1 이상, 더욱 바람직하게는 18:1 이상 (즉, 실리콘 니트라이드 제거속도:결정성 폴리실리콘의 제거속도)으로 기판을 연마하는데 사용될 수 있다.

[0074] 바람직하게, 본 발명의 화학 기계적 연마 방법은 폴리실리콘에 대해 실리콘 옥사이드와 실리콘 니트라이드 양쪽의 선택적인 연마(즉, 제거)를 동시에 제공한다(즉, 실시예에 제시된 연마 조건하에서 측정시, 폴리실리콘에 대한 제거 속도에 대해, 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 양자에 대한 제거속도가 더 높다).

[0075] 본 발명의 화학 기계적 연마 방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물은 낮은 공칭 연마 패드 압력(low nominal polishing pad pressure), 예를 들면 3 내지 35 kPa로 작동될 수 있게 한다. 이러한 낮은 공칭 연마 패드 압력은 스크래치나 다른 바람직하지 못한 연마 결함을 감소함으로써 연마 성능을 개선하고 부서지기 쉬운 물질에 대한 손상을 최소화한다.

[0076] 본 발명의 일부 실시형태를 후술하는 실시예에서 더욱 상세히 기술한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0077] 실시예 1

[0078] 화학 기계적 연마 조성물

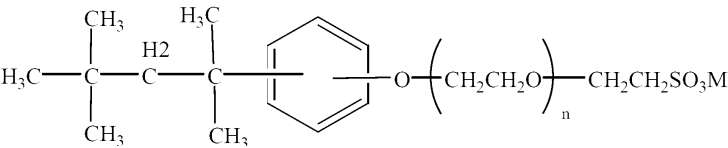
[0079] 시험될 화학 기계적 연마 조성물들(CMPC's)을 표 1에 기재하였다. 화학 기계적 연마 조성물 A는 청구된 발명의

범위에 속하지 않는 대조 포물레이션이다.

표 1

CMPC	알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트 화합물 <sup>1)</sup> (wt%)	마모제 <sup>ε</sup> (wt%)	최종 pH <sup>ㅍ</sup>
A	--	12	2.5
1	0.03	12	2.5
2	0.05	12	2.5

<sup>1)</sup> 실시예에 사용된 알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트 화합물은 하기 식에 따른 것이다(특히 다우 케미칼사(The Dow Chemical Company)에 의해 시판되는 Triton<sup>®</sup> X200):



상기 식에서,

n은 2이고;

M은 Na이다

<sup>ε</sup> 실시예에서 사용된 마모제는 AZ 일렉트로닉 머티리얼(AZ Electronic Materials)에서 제조하고 다우 케미칼사(The Dow Chemical Company)에 의해 시판되는 콜로이드성 실리카(Klebosol<sup>®</sup> PL1598B25)이었다.

<sup>ㅍ</sup> 조성물 pH 는 필요한 경우 HNO<sub>3</sub> 또는 KOH로 조절하였다.

실시예 2

연마 테스트

표 1 기재의 화학 기계적 연마 조성물들에 대하여 200 mm 블랭킷 웨이퍼(blanket wafer), 특히 (A) TEOS 유전체 웨이퍼(dielectric wafer); (B) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 유전체 웨이퍼; (C) 무정형 폴리실리콘 유전체 웨이퍼; 및 (D) 결정성 폴리실리콘 유전체 웨이퍼를 사용하여 테스트하였다. 폴리머성 증공 코어 마이크로입자를 함유하는 폴리우레탄 연마층 및 폴리우레탄 함침 부직 서브패드를 포함하는 연마 패드(즉 Rohm 및 Haas Electronic Materials CMP Inc 사 시판 IC1010<sup>™</sup> 연마 패드)를 사용하고, Applied Materials Mirra<sup>®</sup> CMP 연마 플랫폼을 사용하여 실시예내 모든 블랭킷 웨이퍼들을 연마하였다. 모든 실시예에서 사용된 연마 조건은 플레이트 속도(platen speed) 93 rpm; 캐리어 속도 87 rpm; 연마 매질 유속 200 ml/분 및 하향력(downforce) 20.7 kPa을 포함하였다. 각 연마 실험에 대한 제거 속도를 표 2에 나타내었다. 제거 속도는 연마 전후 필름 두께로부터 산출하였다. 특히 제거 속도는 KLA-Tencor사 시판 SpectraFX 200 광학 박막 계측 시스템을 사용하여 측정하였다.

표 2

CMPC	TEOS 제거속도 (Å/분)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (Å/분)	무정형 폴리실리콘 (Å/분)	결정성 폴리실리콘 (Å/분)
A	1296	1412	649	223
1	1045	1404	167	58
2	1020	651	129	54