



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0051269
 (43) 공개일자 2009년05월21일

- | | |
|---|---|
| (51) Int. Cl.
C09K 3/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7007113
(22) 출원일자 2009년04월07일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2009년04월07일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/019570
국제출원일자 2007년09월07일
(87) 국제공개번호 WO 2008/030576
국제공개일자 2008년03월13일
(30) 우선권주장
11/517,909 2006년09월08일 미국(US) | (71) 출원인
캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션
미국 60504 일리노이주 오로라 노스 코몬스 드라이브 870
(72) 발명자
화이트, 마이클
미국 60504 일리노이주 오로라 노스 코몬스 드라이브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션 리갈 디파트먼트 내
첸, 잔
미국 60504 일리노이주 오로라 노스 코몬스 드라이브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션 리갈 디파트먼트 내
(74) 대리인
김영, 양영준 |
|---|---|

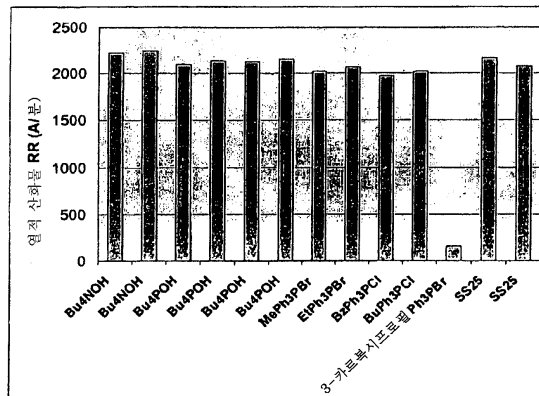
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 오늄-함유 CMP 조성물 및 그의 이용 방법

(57) 요약

본 발명은 반도체 물질을 연마하는데 적합한 기계 화학적 연마 (CMP) 조성물을 제공한다. 상기 조성물은 pH가 5 이하이고, 콜로이달 실리카; 포스포늄 염, 술폰늄 염, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 오늄 화합물; 및 이를 위한 수성 담체를 포함한다. 또한, 본 발명은 상기 조성물을 이용하여 반도체 물질의 표면을 연마하는 CMP 방법을 개시한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 콜로이드 실리카;
 - (b) 포스포늄 염, 술폴늄 염, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 오늄 화합물;
 - (c) 이를 위한 수성 담체를 포함하고,
- pH가 5 이하인 화학 기계적 연마 (CMP) 조성물.

청구항 2

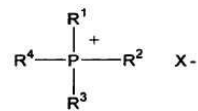
제1항에 있어서, 콜로이드 실리카가 조성물 중에 0.05 내지 35 중량% 범위의 양으로 존재하는 것인 CMP 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 적어도 하나의 오늄 염이 조성물 중에 조성물의 그램 당 0.04 내지 200 μM 범위의 양으로 존재하는 것인 CMP 조성물.

청구항 4

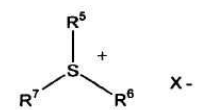
제1항에 있어서, 적어도 하나의 오늄 화합물이 하기 화학식을 갖는 포스포늄 염을 포함하는 것인 CMP 조성물:



상기 식에서, 각각의 R¹, R², R³ 및 R⁴는 독립적으로 선형 C₁-C₁₆ 알킬, 분지형 C₃-C₁₆ 알킬, C₆-C₁₀ 아릴, 선형 C₁-C₁₆ 알킬-치환된 C₆-C₁₀ 아릴, 및 분지형 C₃-C₁₆ 알킬-치환된 C₆-C₁₀ 아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 치환 또는 비치환된 탄화수소 라디칼이고, 여기서 탄화수소 라디칼은 히드록실 치환기, 할로 치환기, 에테르 치환기, 에스테르 치환기, 카르복시 치환기, 및 아미노 치환기로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 관능성 치환기에 의해 임의로 치환될 수 있고; 임의로는, R¹ 및 R²는 함께 인(P)을 함유하는 포화, 불포화 또는 방향족 헤테로시클릭 고리를 형성할 수 있되, 단 헤테로시클릭 고리가 방향족인 경우 R⁴는 존재하지 않고; X-는 무기산 또는 유기산의 짝염기이다.

청구항 5

제1항에 있어서, 적어도 하나의 오늄 화합물이 하기 화학식을 갖는 술폴늄 염을 포함하는 것인 CMP 조성물:



상기 식에서, 각각의 R⁵, R⁶, 및 R⁷은 독립적으로 선형 C₁-C₁₆ 알킬, 분지형 C₃-C₁₆ 알킬, C₆-C₁₀ 아릴, 선형 C₁-C₁₆ 알킬-치환된 C₆-C₁₀ 아릴, 및 분지형 C₃-C₁₆ 알킬-치환된 C₆-C₁₀ 아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 치환 또는 비치환된 탄화수소 라디칼이고, 여기서 탄화수소 라디칼은 히드록실 치환기, 할로 치환기, 에테르 치환기, 에스테르 치환기, 카르복시 치환기, 및 아미노 치환기로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 관능성 치환기에 의해 임의로 치환될 수 있고; 임의로는, R⁵ 및 R⁶은 함께 황(S)을 함유하는 포화, 불포화, 또는 방향족 헤테로시클릭 고리를 형성할 수 있되, 단 헤테로시클릭 고리가 방향족인 경우 R⁷은 존재하지 않고; X-는 무기산 또는 유기산의 짝염기이다.

청구항 6

제1항에 있어서, pH가 2 내지 5 범위인 CMP 조성물.

청구항 7

- (a) 콜로이드 실리카를 0.1 내지 10 중량%;
- (b) 적어도 하나의 포스포늄 염을 그램 당 0.4 내지 20 μM ;
- (c) 이를 위한 수성 담체를 포함하고,
pH가 5 이하인 화학 기계적 연마 (CMP) 조성물.

청구항 8

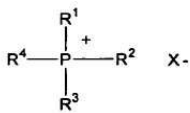
제7항에 있어서, 콜로이드 실리카가 조성물 중에 1 내지 6 중량% 범위의 양으로 존재하는 것인 CMP 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서, 적어도 하나의 포스포늄 염이 조성물 중에 조성물의 그램 당 1 내지 10 μM 범위의 양으로 존재하는 것인 CMP 조성물.

청구항 10

제7항에 있어서, 적어도 하나의 포스포늄 염이 하기 화학식을 갖는 것인 CMP 조성물:



상기 식에서, 각각의 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 독립적으로 선형 $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ 알킬, 분지형 $\text{C}_3\text{-C}_{16}$ 알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴, 선형 $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ 알킬-치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴, 및 분지형 $\text{C}_3\text{-C}_{16}$ 알킬-치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 치환 또는 비치환된 탄화수소 라디칼이고, 여기서 탄화수소 라디칼은 히드록실 치환기, 할로 치환기, 및 아미노 치환기로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 관능성 치환기에 의해 임의로 치환될 수 있고; X^- 는 무기산 또는 유기산의 짝염기이다.

청구항 11

제7항에 있어서, pH가 2 내지 5 범위인 CMP 조성물.

청구항 12

기판의 표면을 제1항에 따른 CMP 조성물로 연삭하는 것을 포함하는, 기판을 연마하기 위한 화학 기계적 연마 (CMP) 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 적어도 하나의 오염 화합물이 적어도 하나의 포스포늄 염을 포함하는 것인 CMP 방법.

청구항 14

기판의 표면을 제7항에 따른 CMP 조성물로 연삭하는 것을 포함하는, 기판을 연마하기 위한 화학 기계적 연마 (CMP) 방법.

청구항 15

(a) 반도체 기판의 표면을, pH가 5 이하이고, 콜로이드 실리카; 포스포늄 염, 술포늄 염, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 오염 화합물; 및 이를 위한 수성 담체를 포함하는 수성 CMP 조성물 및 연마 패드와 접촉시키는 단계; 및

(b) 반도체 표면의 적어도 일부가 연삭되기에 충분한 시간 동안 CMP 조성물의 일부를 패드 및 기판 사이의 표면과 계속 접촉시키면서 연마 패드와 기판 사이에 상대적인 운동을 유발시키는 단계를 포함하는,

반도체 기판을 연마하기 위한 화학 기계적 연마 (CMP) 방법.

청구항 16

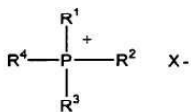
제15항에 있어서, 콜로이달 실리카가 조성물 중에 0.05 내지 35 중량% 범위의 양으로 존재하는 것인 CMP 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 적어도 하나의 포스포늄 염이 조성물 중에 조성물의 그램 당 0.04 내지 200 μM 범위의 양으로 존재하는 것인 CMP 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 적어도 하나의 포스포늄 염이 하기 화학식을 갖는 것인 CMP 방법:



상기 식에서, 각각의 R¹, R², R³ 및 R⁴는 독립적으로 선형 C₁-C₁₆ 알킬, 분지형 C₃-C₁₆ 알킬, C₆-C₁₀ 아릴, 선형 C₁-C₁₆ 알킬-치환된 C₆-C₁₀ 아릴, 및 분지형 C₃-C₁₆ 알킬-치환된 C₆-C₁₀ 아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 치환 또는 비치환된 탄화수소 라디칼이고, 여기서 탄화수소 라디칼은 히드록실 치환기, 할로 치환기, 에테르 치환기, 에스테르 치환기, 카르복시 치환기, 및 아미노 치환기로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 관능성 치환기에 의해 임의로 치환될 수 있고; 임의로는, R¹ 및 R²는 함께 인(P)을 함유하는 포화, 불포화 또는 방향족 헤테로시클릭 고리를 형성할 수 있되, 단 헤테로시클릭 고리가 방향족인 경우 R⁴는 존재하지 않고; X-는 무기산 또는 유기산의 짝염기이다.

청구항 19

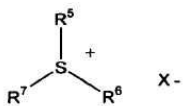
제15항에 있어서, CMP 조성물의 pH가 2 내지 5 범위인 CMP 방법.

청구항 20

제15항에 있어서, 적어도 하나의 오늄 화합물이 술포늄 염을 포함하는 것인 CMP 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 술포늄 염이 하기 화학식을 갖는 것인 CMP 방법:



상기 식에서, 각각의 R⁵, R⁶, 및 R⁷은 독립적으로 선형 C₁-C₁₆ 알킬, 분지형 C₃-C₁₆ 알킬, C₆-C₁₀ 아릴, 선형 C₁-C₁₆ 알킬-치환된 C₆-C₁₀ 아릴, 및 분지형 C₃-C₁₆ 알킬-치환된 C₆-C₁₀ 아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 치환 또는 비치환된 탄화수소 라디칼이고, 여기서 탄화수소 라디칼은 히드록실 치환기, 할로 치환기, 에테르 치환기, 에스테르 치환기, 카르복시 치환기, 및 아미노 치환기로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 관능성 치환기에 의해 임의로 치환될 수 있고; 임의로는, R⁵ 및 R⁶은 함께 황(S)을 함유하는 포화, 불포화, 또는 방향족 헤테로시클릭 고리를 형성할 수 있되, 단 헤테로시클릭 고리가 방향족인 경우 R⁷은 존재하지 않고; X-는 무기산 또는 유기산의 짝염기이다.

청구항 22

제15항에 있어서, 기관이 이산화 규소를 포함하는 것인 CMP 방법.

명세서

기술분야

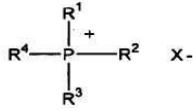
- <1> 본 발명은 연마 조성물 및 이를 이용하여 기관을 연마하는 방법에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은 반도체 표면을 연마하는데 적합한 화학 기계적 연마 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 반도체 웨이퍼에는 전형적으로 규소 또는 비화 갈륨과 같은 기관이 포함되며, 그 위에 복수의 트랜지스터가 형성되어 왔다. 트랜지스터는 기관 내의 영역 및 기관 상의 층의 패터닝에 의해 화학적으로 그리고 물리적으로 기관과 연결된다. 상기 트랜지스터와 층은 주로 어떤 형태의 산화 규소 (SiO_2)로 구성된 층간 유전막 (ILD)에 의해 분리된다. 트랜지스터는 널리 알려진 다층 상호접속을 통해 상호접속된다. 전형적인 다층 상호접속은 1 이상의 다음과 같은 물질, 즉 티타늄 (Ti), 질화 티타늄 (TiN), 탄탈 (Ta), 알루미늄-구리 (Al-Cu), 알루미늄-규소 (Al-Si), 구리 (Cu), 텅스텐 (W), 도핑된 다결정규소 (폴리-Si), 및 그의 다양한 조합으로 이루어진 적층 박막으로 구성된다. 또한, 트랜지스터 또는 트랜지스터 균은 종종 이산화 규소, 질화 규소, 및/또는 다결정규소와 같은 절연 물질로 채워진 트렌치에 의해 서로 단리된다.
- <3> 반도체 기관의 표면을 화학 기계적 연마 (CMP)하기 위한 조성물 및 방법은 당업계에 널리 알려져 있다. 반도체 기관 (예를 들어, 집적 회로)의 표면을 CMP하기 위한 연마 조성물 (또한 연마 슬러리, CMP 슬러리, 및 CMP 조성물이라고도 알려짐)은 전형적으로 연삭재, 다양한 첨가 화합물 등을 함유한다.
- <4> 일반적으로 CMP는 제1층이 상부에 형성된 비-평면인 제2층의 표면을 노출시키기 위해, 겹쳐진 제1층을 동시에 화학적 및 기계적으로 연마하는 것을 포함한다. 그러한 방법 중 하나가 베이에르(Beyer) 등의 미국 특허 제 4,789,648호에 개시되어 있다. 간단히 말하면, 베이에르 등은 물질의 겹쳐진 제1층의 표면이 피복된 제2층의 상부 표면과 동일 평면상에 있게 될 때까지 제2층보다 빠른 속도로 제1층을 제거하기 위해 연마 패드 및 슬러리를 이용하는 CMP 방법을 개시한다. 화학 기계적 연마에 대한 보다 상세한 설명은 미국 특허 제4,671,851호, 동 제4,910,155호 및 동 제4,944,836호에서 확인된다.
- <5> 통상적인 CMP 기술에서는, 기관 캐리어 또는 연마 헤드를 캐리어 조립체에 실장하고 CMP 장치 내에서 연마 패드에 접하여 위치시킨다. 캐리어 조립체는 기관에 대해 제어가능한 압력을 제공하여, 기관을 연마 패드로 압박한다. 기관이 부착된 캐리어와 패드는 서로 상대적으로 움직인다. 패드와 기관의 상대적인 움직임은 기관의 표면을 연삭시켜 기관 표면으로부터 물질의 일부를 제거함으로써 기관을 연마한다. 기관 표면의 연마는 전형적으로 (예를 들어, CMP 조성물 중에 존재하는 산화제 또는 그 밖의 첨가제에 의한) 연마 조성물의 화학적 활성 및/또는 연마 조성물 중에 현탁된 연삭재의 기계적 활성에 의해 추가로 조력된다. 전형적인 연삭재로는 이산화 규소, 산화 세륨, 산화 알루미늄, 산화 지르코늄, 및 산화 주석이 포함된다.
- <6> 네빌(Neville) 등의 미국 특허 제5,527,423호에는, 예를 들어 금속층의 표면을 수성 매질 중에 현탁된 고 순도의 미세 산화 금속 입자를 포함하는 연마 슬러리와 접촉시켜 금속층을 화학 기계적으로 연마하는 방법이 기재되어 있다. 이와 달리, 연삭재가 연마 패드에 도입될 수 있다. 쿡(Cook) 등의 미국 특허 제5,489,233호는 표면 조직 또는 패터를 갖는 연마 패드의 이용을 개시하며, 브룩스부르트(Bruxvoort) 등의 미국 특허 제5,958,794호는 고정 연삭 연마 패드를 개시한다.
- <7> 많은 공지된 CMP 슬러리 조성물들이 한정된 목적에는 적합하다 하더라도, 상기에 기재된 슬러리들은 이산화 규소와 같은 다양한 성분 물질에 대해 허용불가한 연마 속도를 나타내고, 웨이퍼 제조에 사용되는 물질의 제거에 있어서 이에 상응하는 선택성을 나타내는 경향이 있다.
- <8> 이산화 규소와 같은 반도체 물질에 대해 유용한 제거 속도를 나타내는 신규한 CMP 조성물의 개발에 대한 요구가 여전히 존재한다. 본 발명은 그와 같은 개선된 CMP 조성물을 제공한다. 본 발명의 이와 같은, 그리고 다른 이 점들과 추가의 발명상 특징은 본원에서 제공하는 발명의 상세한 설명으로부터 분명해질 것이다.
- <9> **발명의 개요**
- <10> 본 발명은 이산화 규소를 함유하는 반도체 물질을 연마하는데 적합한 화학 기계적 연마 (CMP) 조성물을 제공한다. 본 조성물은 pH가 5 이하이며, 콜로이드 실리카, 적어도 하나의 오늄 염 (이는 포스포늄 염, 술폴늄 염,

또는 그의 조합일 수 있음), 및 수성 담체 (예를 들면, 물)를 포함한다. 바람직하게는, 오늄 염은 포스포늄 염이다.

<11> 바람직한 실시양태에서, 본 조성물은 pH가 5 이하이고, 콜로이달 실리카를 0.05 내지 35 중량%, 적어도 하나의 오늄 화합물을 그램 당 0.04 내지 200 μM ($\mu\text{mol/g}$), 및 수성 담체, 예컨대 물을 포함한다. 바람직하게는, 오늄 화합물은 다음과 같은 구조를 갖는 포스포늄 염이다:



<12>

<13> 상기 식에서, 각각의 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 독립적으로 선형 $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ 알킬, 분지형 $\text{C}_3\text{-C}_{16}$ 알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴, 선형 $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ 알킬-치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴, 및 분지형 $\text{C}_3\text{-C}_{16}$ 알킬-치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 치환 또는 비치환된 탄화수소 라디칼이고, 여기서 탄화수소 라디칼은 히드록실 치환기, 할로 치환기, 에테르 치환기, 에스테르 치환기, 카르복시 치환기, 및 아미노 치환기로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 관능성 치환기에 의해 임의로 치환될 수 있고; X-는 산의 짝염기이다. 이와 달리, R^1 및 R^2 는 함께 인(P)을 함유하는 포화, 불포화 또는 방향족 헤테로시클릭 고리를 형성할 수 있다. 상기 헤테로시클릭 고리가 방향족인 경우 R^4 는 존재하지 않는다.

<14> 임의로는, 포스포늄 화합물 대신 또는 포스포늄 화합물과 함께 술포늄 화합물을 사용할 수 있다.

<15> 또한 본 발명은 기관을 연마하는 화학 기계적 연마 방법을 제공한다. 본 방법은 본 발명의 CMP 조성물로 기관의 표면을 연삭하는 것을 포함한다. 바람직한 CMP 방법은 반도체 기관의 표면을 연마 패드 및 본 발명의 수성 CMP 조성물과 접촉시키는 단계, 및 상기 표면의 적어도 일부가 연삭되기에 충분한 시간 동안 CMP 조성물의 일부를 패드 및 기관 사이의 표면과 계속 접촉시키면서 연마 패드와 기관 사이에 상대적인 운동을 유발시키는 단계를 포함한다.

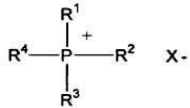
발명의 상세한 설명

<23> 본 발명은 기관 (예를 들면, 반도체 기관)을 연마하는데 유용한 CMP 조성물을 제공한다. 본 CMP 조성물은 연삭재로서 콜로이달 실리카, 적어도 하나의 오늄 화합물, 및 물과 같은 수성 담체를 함유한다. 오늄 화합물은 포스포늄 염, 술포늄 염, 또는 그의 조합일 수 있다. 본 발명의 CMP 조성물은 통상적인 CMP 조성물에 비해 균일하고 신속하게 이산화 규소를 제거한다. 콜로이달 실리카의 존재하에 포스포늄 염을 포함하는 본 발명의 CMP 조성물은 고체 농도가 유사하고 pH가 11 근처인, 표준 흙드 실리카-기재의 CMP 슬러리인 SS25와 같은 통상적인 흙드 실리카 슬러리에 비해 훨씬 빠른 제거 속도를 제공한다. 또한, 본 발명의 포스포늄 염/콜로이달 실리카-기재의 조성물은 암모늄 염을 함유하는 통상적인 콜로이달 실리카 슬러리와 비교하여 현저하게 높은 BPSG 제거 속도, 향상된 열적 및 콜로이드 안정성, 및 뛰어난 평탄화 효율을 나타낸다. 이들 이점은 특히 낮은 오늄 농도에서 분명하며, 이는 통상적인 조성물에 비해 현저한 경제적인 이점을 제공할 수 있다.

<24> 바람직한 실시양태에서, 콜로이달 실리카는 조성물 중에 0.05 내지 35 중량% 범위의 양으로 존재한다. 다른 바람직한 실시양태에서, 콜로이달 실리카는 CMP 조성물 중에 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 1 내지 6 중량% 범위의 양으로 존재한다. 콜로이달 실리카 입자는 당업계에 널리 알려진 레이저 빛 산란 기술로 측정하였을 때, 바람직하게는 평균 입자 크기가 1 nm 내지 200 nm, 보다 바람직하게는 2 nm 내지 100 nm의 범위이다.

<25> 바람직하게는, 콜로이달 실리카는 CMP 조성물, 보다 구체적으로는 CMP 조성물의 수성 담체 성분 중에 현탁된다. 콜로이달 실리카가 CMP 조성물 중에 현탁될 경우, 바람직하게는 콜로이드적으로 안정하다. 용어 "콜로이드"는 액체 담체 중의 연삭재 입자의 현탁액을 말한다. "콜로이드 안정성"은 시간의 경과에 따른 현탁액의 지속성을 말한다. 본 발명의 내용 중, 연삭재는 이를 100 ml의 메스 실린더에 넣고 2시간 동안 교반하지 않고 방치하였을 때, 메스 실린더의 하부 50 ml의 입자 농도 ($[B]$, g/ml)와 메스 실린더의 상부 50 ml의 입자 농도 ($[T]$, g/ml) 사이의 차이를 연삭재 조성물 중의 입자의 초기 농도 ($[C]$, g/ml)로 나누었을 때 그 값이 0.5 이하 (즉, $([B]-[T])/[C] \leq 0.5$)일 경우 콜로이드적으로 안정하다고 여겨진다. 바람직하게는, $([B]-[T])/[C]$ 값은 0.3 이하이며, 0.1 이하인 것이 보다 바람직하다.

<26> 본 발명의 조성물 및 방법에 사용하는데 유용한 바람직한 포스포늄 염은 다음과 같은 화학식을 갖는다:



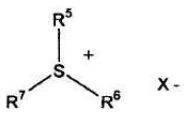
<27>

<28> 상기 식에서, 각각의 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 독립적으로 선형 C_1-C_{16} 알킬, 분지형 C_3-C_{16} 알킬, C_6-C_{10} 아릴, 선형 C_1-C_{16} 알킬-치환된 C_6-C_{10} 아릴, 및 분지형 C_3-C_{16} 알킬-치환된 C_6-C_{10} 아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 치환 또는 비치환된 탄화수소 라디칼이고, 여기서 탄화수소 라디칼은 히드록실 치환기, 할로 치환기, 에테르 치환기, 에스테르 치환기, 카르복시 치환기, 및 아미노 치환기로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 관능성 치환기에 의해 임의로 치환될 수 있다. 이와 달리, R^1 및 R^2 는 함께 인(P)을 함유하는 포화, 불포화 또는 방향족 헤테로시클릭 고리를 형성할 수 있다. 상기 헤테로시클릭 고리가 방향족인 경우, R^4 는 존재하지 않는다.

<29> X-는 무기산 또는 유기산의 짝염기이다. 무기산의 짝염기의 비제한적인 예에는 히드록실, 할로겐화물 (예를 들어, 불화물, 염화물, 브롬화물, 및 요오드화물), 황산염, 황산수소염, 질산염, 인산염, 2수소인산염, 수소인산염, 술폰산염, 과염소산염 등이 포함된다. 유기산의 짝염기의 비제한적인 예에는 카르복실산염 (예를 들어, 포름산염, 아세트산염, 프로피온산염, 벤조산염, 글리신산염, 락트산염, 시트르산염, 타르타르산염, 및 3불소아세트산염), 유기술폰산염 (메탄술폰산염, 3불소메탄술폰산염, 벤젠술폰산염, 및 톨루엔술폰산염), 유기포스포산염 (예를 들어, 메틸포스포산염, 벤젠포스포산염, 및 톨루엔포스포산염), 유기인산염 (예를 들어, 에틸인산염) 등이 포함된다.

<30> 본 발명의 조성물 및 방법에 사용하는데 적합한 포스포늄 염의 비제한적인 예에는 브롬화 테트라페닐포스포늄 (Ph_4PBr), 브롬화 메틸트리페닐포스포늄 ($MePh_3PBr$), 브롬화 에틸트리페닐포스포늄 ($EtPh_3PBr$), 브롬화 부틸트리페닐포스포늄 ($BuPh_3PBr$), 브롬화 헥실트리페닐포스포늄 ($HexPh_3PBr$), 브롬화 벤질트리페닐포스포늄 ($BzPh_3PBr$), 브롬화 테트라부틸포스포늄 (Bu_4PBr), 염화 테트라페닐포스포늄 (Ph_4PCl), 및 수산화 테트라부틸포스포늄 (Bu_4POH) 등이 포함된다.

<31> 임의로는, 포스포늄 염 대신 또는 포스포늄 염과 함께 술포늄 염을 사용할 수 있다. 유용한 술포늄 염의 비제한적인 예는 다음과 같은 화학식을 갖는다.



<32>

<33> 상기 식에서, 각각의 R^5 , R^6 , 및 R^7 는 독립적으로 선형 C_1-C_{16} 알킬, 분지형 C_3-C_{16} 알킬, C_6-C_{10} 아릴, 선형 C_1-C_{16} 알킬-치환된 C_6-C_{10} 아릴, 및 분지형 C_3-C_{16} 알킬-치환된 C_6-C_{10} 아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 치환 또는 비치환된 탄화수소 라디칼이고, 여기서 탄화수소 라디칼은 히드록실 치환기, 할로 치환기, 에테르 치환기, 에스테르 치환기, 카르복시 치환기, 및 아미노 치환기로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 관능성 치환기에 의해 임의로 치환될 수 있고; X-는 포스포늄 화합물에 대해 상기에서 정의한 바와 같다. 이와 달리, R^5 및 R^6 는 함께 인(P)을 함유하는 포화, 불포화, 또는 방향족 헤테로시클릭 고리를 형성할 수 있다. 상기 헤테로시클릭 고리가 방향족인 경우 R^7 는 존재하지 않는다.

<34> 본 발명의 조성물 및 방법에 사용하는데 적합한 술포늄 염의 비제한적인 예에는 브롬화 트리메틸술포늄, 브롬화 메틸디페닐술포늄, 브롬화 트리페닐술포늄, 디부틸-2,3-디히드록시프로필술포늄 락트산염, 비스-(2-히드록시에틸)-2,3-디히드록시프로필술포늄 락트산염 등이 포함된다.

<35> 본 발명의 CMP 조성물은 1 이상의 오염 화합물, 즉 1 이상의 포스포늄 화합물, 1 이상의 술포늄 화합물, 또는 1 이상의 포스포늄 화합물과 1 이상의 술포늄 화합물의 조합을 포함할 수 있다. 일부 바람직한 실시양태에서, 오염 화합물은 조성물 중에 조성물의 그램 당 0.04 내지 200 μmol 범위의 농도로 존재한다. 다른 바람직한 실시양태에서, 오염 화합물은 0.4 내지 20 $\mu mol/g$, 바람직하게는 1 내지 10 $\mu mol/g$ 의 농도로 존재한다.

- <36> 본 발명의 CMP 조성물은 임의로는 (예를 들어, 금속 성분과 같은 반도체 표면의 성분을 산화시키기 위해) 1 이상의 산화제를 포함할 수 있다. 본 발명의 CMP 조성물 및 방법에 사용하는데 적합한 산화제에는 과산화 수소, 과황산염 (예를 들어, 모노과황산 암모늄, 디과황산 암모늄, 모노과황산 칼륨, 및 디과황산 칼륨), 과요오드산 염 (예를 들어, 과요오드산 칼륨), 높은 산화 상태의 금속염, 예컨대 세륨(IV) 염 또는 철(III) 염, 및 2 이상의 상기의 조합이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 바람직하게는 산화제는 반도체 CMP 업계에서 널리 알려져 있는, 반도체 웨이퍼 내에 존재하는 1 이상의 선택된 금속 물질 또는 반도체 물질을 산화시키는데 충분한 양으로 상기 조성물 중에 존재한다.
- <37> 본 발명의 CMP 조성물은 또한 CMP 조성물 중에 통상적으로 포함되는 적량의 1 이상의 다른 첨가제, 예컨대 부식 억제제, 점도 개질제, 살생제 등을 임의로 포함할 수 있다.
- <38> 일부 실시양태에서, CMP 조성물은 추가로 살생량의 살생제 (예를 들어, 롬 앤 하스(Rohm and Haas) 사로부터 구입가능한 캐톤(KATHON, 등록상표) 살생제와 같은 이소티아졸리논 조성물)를 포함한다.
- <39> 수성 담체는 임의의 수성 용매, 예를 들어 물, 메탄올 수용액, 에탄올 수용액, 그의 조합 등일 수 있다. 바람직하게는, 수성 담체는 탈이온수이다.
- <40> 본 발명의 CMP 조성물은 pH가 5 이하이고, 바람직하게는 2 내지 5이다. CMP 조성물은 조성물의 다른 산성 및 염기성 성분 (예를 들어, 유기 아미노 화합물 및 산성 금속 착화제)에 더하여, 1 이상의 pH 완충제, 예를 들면 염산, 아세트산 등과 같은 산, 암모니아, 수산화 나트륨, 수산화 세슘 등과 같은 염기, 또는 그의 조합을 임의로 포함할 수 있다.
- <41> 본 발명의 CMP 조성물은 임의의 적합한 기술로 제조할 수 있고, 이러한 기술 중 많은 기술이 당업자에게 알려져 있다. CMP 조성물은 회분식 공정 또는 연속식 공정으로 제조할 수 있다. 일반적으로, CMP 조성물은 그의 성분을 임의의 순서로 배합하여 제조할 수 있다. 본원에서 사용하는 용어 "성분"에는 개별 구성성분 (예를 들어, 연삭재, 오일 화합물, 산, 염기, 산화제 등) 외에도, 그 구성성분의 임의의 조합이 포함된다. 예를 들어, 연삭재를 수중에 분산시킬 수 있고, 오일 화합물을 첨가할 수 있고, CMP 조성물에 성분을 도입할 수 있는 임의의 방법으로 혼합할 수 있다. pH는 임의의 적합한 시점에 조정할 수 있다.
- <42> 또한, 본 발명의 CMP 조성물은 사용 이전에 적량의 수성 용매 (예를 들어, 물)에 의해 희석되도록 한 농축액으로서 제공될 수도 있다. 그러한 실시양태에서 CMP 조성물 농축액은 수성 용매 중에 분산되거나 용해된 다양한 성분을 포함할 수 있고, 그의 양은 상기 농축액을 적량의 수성 용매로 희석시켰을 때 연마 조성물의 각 성분이 사용하기에 적절한 범위 이내의 양으로 CMP 조성물 중에 존재할 양이다.
- <43> 또한, 본 발명은 기관을 화학 기계적으로 연마하는 방법을 제공한다. 본 방법은 기관의 표면을 본 발명의 CMP 조성물로 연삭하는 것을 포함한다. 바람직하게는, 상기 기관은 이산화 규소를 포함하는 반도체 기관이다.
- <44> 바람직한 방법은 (i) 기관의 표면을 연마 패드 및 본원에서 기재하는 바와 같은 본 발명의 CMP 조성물과 접촉시키고, (ii) 연마 패드와 기관 사이에 연마 조성물을 두고 연마 패드를 기관의 표면과 상대적으로 움직이게 하여, 표면의 적어도 일부를 연삭하여 기관을 연마하는 것을 포함한다.
- <45> 본 발명의 CMP 방법은 임의의 적합한 기관을 연마하는데 사용할 수 있고, 특히 이산화 규소를 포함하는 기관을 연마하는데 유용하다. 이산화 규소는 임의의 형태일 수 있다. 반도체 물질에 통상적으로 사용되는 이산화 규소의 비제한적인 예에는 열적 이산화 규소, 붕소-인 규산염 유리 (BPSG), 인 규산염 유리 (PSG), 도핑되지 않은 규산염 유리 (USG), 고밀도 플라즈마 산화물, 플라즈마-개선된 테트라에틸오르토규산염 (PETEOS) 등이 포함된다.
- <46> 본 발명의 조성물 및 방법의 특정 이점은 연삭재의 농도를 증가시킬 필요없이, 오일 화합물의 존재로 인해 이산화 규소의 제거 속도가 매우 개선된다는 것이다.
- <47> 본 발명의 CMP 방법은 화학 기계적 연마 장치와 함께 사용하는데 특히 적합하다. 전형적으로 상기 CMP 장치는, 사용시 작동하여 회전 운동, 선형 운동, 및/또는 원 운동으로 인한 속도를 갖는 플레튼(platen), 상기 플레튼과 접하여 작동시 플레튼과 상대적으로 움직이는 연마 패드, 및 상기 연마 패드의 표면과 접하여 상대적으로 움직이는 것에 의해 연마되는 기관을 보유하는 캐리어를 포함한다. 기관의 연마는 기관을 연마 패드 및 본 발명의 CMP 조성물과 접하도록 놓은 다음, 연마 패드를 기관과 상대적으로 움직여 기관의 적어도 일부를 연삭하여 기관을 연마하는 것에 의해 일어난다.
- <48> 기관은 임의의 적합한 연마 패드 (예를 들어, 연마 표면)를 이용하여 본 발명의 CMP 조성물에 의해 평탄화되거

나 연마될 수 있다. 적합한 연마 패드에는, 예를 들어 제직물 및 부직물 연마 패드, 홈형상 또는 비-홈형상 패드, 다공성 또는 비-다공성 패드 등이 포함된다. 또한, 적합한 연마 패드는 밀도, 경도, 두께, 압축률, 압축회복력, 및 압축 계수가 다양한 임의의 적합한 중합체를 포함할 수 있다. 적합한 중합체에는, 예를 들면 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 나일론, 플루오로카본, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리에테르, 폴리에틸렌, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 그의 공형성물, 및 그의 혼합물이 포함된다.

<49> 바람직하게는, CMP 장치는 추가로 당업계에 많이 알려져 있는 동일계 연마 종말점 검출 시스템을 포함한다. 가공물의 표면으로부터 반사되는 빛 또는 다른 복사선을 분석함으로써 연마 공정을 검열하고 모니터링하는 기술은 당업계에 공지되어 있다. 그러한 기술은, 예를 들어 산두(Sandhu) 등의 미국 특허 제5,196,353호, 러스틱(Lustig) 등의 미국 특허 제5,433,651호, 탕(Tang)의 미국 특허 제5,949,927호, 및 비랭(Birang) 등의 미국 특허 제5,964,643호에 기재되어 있다. 바람직하게는, 연마되는 가공물에 관하여 연마 공정의 진행사항을 검열 또는 모니터링하는 것은 연마의 종말점, 즉 특정 가공물에 대하여 연마 공정이 종결되는 시점을 결정할 수 있게 한다.

<50> 이하의 실시예는 본 발명을 추가로 설명하지만, 이것이 본 발명의 범위를 어떤 방식으로든 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

실시예

<51> 실시예 1

<52> 본 실시예는 이산화 규소 표면의 연마에 대한 본 발명에 따른 CMP 조성물의 유효성을 보여준다.

<53> pH가 4인 수중에 평균 입자 크기가 30 nm 범위인 콜로이달 실리카를 6 중량% 및 포스포늄 화합물을 3.85 μmol/g 함유하는 본 발명의 CMP 조성물을 제조하였다. 다음과 같은 포스포늄 화합물을 이용하였다: 브롬화 테트라페닐포스포늄 (Ph₄PBr), 브롬화 메틸트리페닐포스포늄 (MePh₃Br), 브롬화 에틸트리페닐포스포늄 (EtPh₃PBr), 브롬화 부틸트리페닐포스포늄 (BuPh₃Br), 브롬화 헥실트리페닐포스포늄 (HexPh₃PBr), 브롬화 벤질트리페닐포스포늄 (BzPh₃PBr), 브롬화 테트라부틸포스포늄 (Bu₄PBr), 염화 테트라페닐포스포늄 (Ph₄PCl), 및 수산화 테트라부틸포스포늄 (Bu₄POH). 비교 목적으로, 포스포늄 화합물 대신 수산화 테트라부틸암모늄을 함유하는 제형물을 또한 제조하였다. 또한, 콜로이달 실리카 만을 6% 및 흙드 실리카 만을 12% 포함하고, 오늄 화합물은 포함하지 않는 대조군 조성물들을 제조하였다.

<54> 열적 산화물 및 BPSG 블랭킷 웨이퍼를 연마하여 상기 조성물을 평가하였다. 웨이퍼는 로지테크(Logitech) CMP 연마기 상에서 IC-1000 패드를 이용하고, 하향력을 제곱 인치 당(psi) 3.6 파운드, 플래튼 속도를 분당 회전수(rpm) 60으로, 캐리어 속도를 56 rpm으로, 그리고 슬러리 공급 속도를 분당 150 밀리리터 (mL/분)로 하여 연마하였다. 열적 산화물의 평가 결과를 도 1 및 도 2에 나타내며, 이산화 규소 제거 속도로서 분당 옹스트롬(Å/분)으로 나타내었다. 2400 Å/분 정도의 높은 열적 산화물 제거 속도가 얻어졌다. 가장 높은 열적 산화물 제거 속도는 브롬화 헥실트리페닐포스포늄 (2462 Å/분)으로 얻었다. 동일한 조성물을 이용하여 BPSG 웨이퍼를 연마하여 5596 Å/분 정도의 높은 BPSG 제거 속도를 얻었다. 콜로이달 실리카 만을 6% 함유하는 대조군 조성물은 열적 산화물 제거 속도가 70 Å/분인 반면, pH 11에서 흙드 실리카를 12% 함유하는 대조군 조성물 (오늄 화합물은 존재하지 않음)은 제거 속도가 2200 Å/분이었다.

<55> 실시예 2

<56> 본 실시예에서는 이산화 규소 제거 속도, 평탄화 효율, 및 저장 안정성에 있어서의 포스포늄 화합물 대 암모늄 화합물의 효과를 비교한다.

<57> pH 4의 탈이온수 중에 콜로이달 실리카 (평균 입자 크기 30 nm)를 6% 함유하고, 포스포늄 화합물로서 브롬화 테트라부틸포스포늄을 포함하는 본 발명의 조성물에 대해 포스포늄 농도 2 내지 8 μmol/g 범위에서의 BPSG 블랭킷 웨이퍼 연마 효과를 평가하였다. 웨이퍼는 실시예 1에서 열거한 조건하에서 연마하였다. 포스포늄 염 대신 수산화 테트라부틸암모늄 (TBAH)을 함유하는 조성물과 비교하였다. 그 결과를 도 3에 나타낸다.

<58> 도 3의 데이터로부터 명백하듯이, BPSG 제거 속도는 암모늄 함유 조성물로 얻은 제거 속도에 비해 놀랍도록 높았고, 포스포늄 농도에 따라 보다 다양하였다. 따라서, 암모늄 염을 함유하는 통상적인 조성물과는 달리 오늄 염의 농도를 다양하게 함으로써 본 발명의 조성물에 대한 BPSG 제거 속도를 목적하는 수준으로 조절할 수 있다.

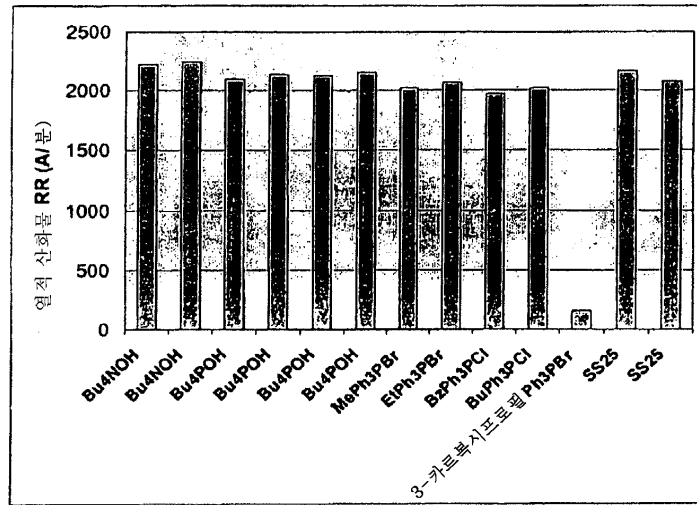
- <59> 또한, 포스포늄 염 (수산화 테트라부틸포스포늄, TBPH) 대신 암모늄 염(TBAH)을 포함하는 조성물과 비교하여, 다양한 포스포늄 염 농도에서 본 발명의 CMP 조성물의 저장 안정성을 평가하였다. 도 4는 조성물을 43.3°C (110°F)에서 5일 동안 저장한 이후의, 열적 산화물 제거 속도의 감소로서 측정된 저장 안정성에 대한 포스포늄 염의 효과를 보여준다. 초기 제거 속도 (저장 이전)에 대한 5일 저장 이후의 제거 속도의 비를 염 농도에 대해 플롯팅하였다. 도 4의 결과는 본 발명의 CMP 조성물이 평가한 전체 농도 범위에 걸쳐서 놀랍도록 안정한 반면 (그의 열적 산화물 제거 속도의 90%를 유지함), 암모늄 염을 함유하는 조성물은 허용불가한 높은 변동성을 나타내었다.
- <60> SKW-7 패턴 웨이퍼를 또한 TBPH를 함유하는 본 발명의 조성물과 TBAH를 함유하는 통상의 조성물로 평탄화하였다. 도 5는 암모늄 염을 포함하는 조성물과 비교한 패턴 평탄화 효율을 보여준다. 필드 제거 속도에 대한 단 제거 속도 (step removal rate)의 비를 SKW-7 패턴 밀도에 대해 플롯팅하였다. 도 5의 결과는 TBPH를 함유하는 본 발명의 조성물이 통상적인 암모늄 조성물에 비해 우수한 패턴 평탄화 효율을 나타냄을 보여주었다.
- <61> **실시예 3**
- <62> 본 실시예는 PETEOS 제거 속도에 대한 다양한 pH, 오늄 농도 및 콜로이드 실리카 농도 (고체) 수준의 효과를 보여준다.
- <63> pH 4에서 수산화 테트라부틸포스포늄 (TBPH)을 600 내지 1200 ppm (2.2 내지 4.4 $\mu\text{mol/g}$) 및 콜로이드 실리카를 3 내지 6 중량% 포함하는 조성물을 이용하여 실시예 1 및 2에서 사용한 연마 조건과 실질적으로 유사한 조건하에서 PETEOS 블랭킷 웨이퍼를 연마하였다. PETEOS 제거 속도를 도 6의 표면도에서 TBPH 농도 및 실리카 고체의 수준에 대해 플롯팅하였다.
- <64> 또한, 3.5 내지 4.5 범위의 pH 값에서 수산화 테트라부틸포스포늄 (TBPH)을 600 내지 1200 ppm (2.2 내지 4.4 $\mu\text{mol/g}$) 및 콜로이드 실리카를 4.5 중량% 포함하는 조성물을 이용하여 실시예 1 및 2에서 사용한 연마 조건과 실질적으로 유사한 조건하에서 PETEOS 블랭킷 웨이퍼를 연마하였다. PETEOS 제거 속도를 도 7의 표면도에서 TBPH 농도 및 pH에 대해 플롯팅하였다.
- <65> 도 6 및 7의 표면도는 적절한 pH, 실리카 고체 수준, 및 오늄 농도의 선택에 의해 PETEOS 제거 속도를 목적하는 바에 따라 다양하게 할 수 있음을 보여준다.

도면의 간단한 설명

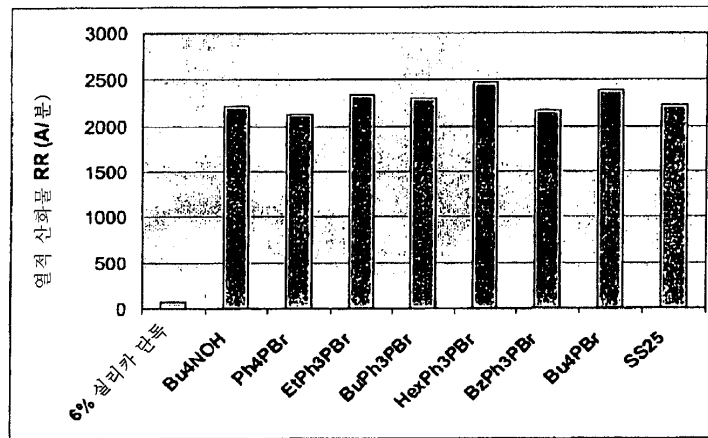
- <16> 도 1은 본 발명의 다양한 CMP 조성물을 이용하여 블랭킷 웨이퍼를 연마하여 얻은 이산화 규소 제거 속도를 보여준다.
- <17> 도 2는 본 발명의 다양한 CMP 조성물을 이용하여 블랭킷 웨이퍼를 연마하여 얻은 이산화 규소 제거 속도를 보여준다.
- <18> 도 3은 암모늄 염을 포함하는 조성물과 비교하여, 이산화 규소 제거 속도에 대한 오늄 화합물 농도의 효과를 보여준다.
- <19> 도 4는 암모늄 염을 포함하는 통상의 조성물과 비교하여, 본 발명의 조성물을 43.3°C (110°F)에서 5일 동안 저장한 이후의, 열적 산화물 제거 속도의 감소로서 측정되는 저장 안정성에 대한 오늄 화합물의 효과를 보여준다.
- <20> 도 5는 암모늄 염을 포함하는 통상의 조성물과 비교하여, 본 발명의 조성물의 패턴화된 웨이퍼 평탄화 효율에 대한 오늄 화합물의 효과를 보여준다.
- <21> 도 6은 일정한 pH에서 수산화 테트라부틸포스포늄 (TBPH) 농도 및 실리카 고체의 수준에 대한 PETEOS (TEOS) 제거 속도의 표면도를 보여준다.
- <22> 도 7은 일정한 실리카 고체 수준에서 수산화 테트라부틸포스포늄 (TBPH) 농도 및 pH에 대한 PETEOS (TEOS) 제거 속도의 표면도를 보여준다.

도면

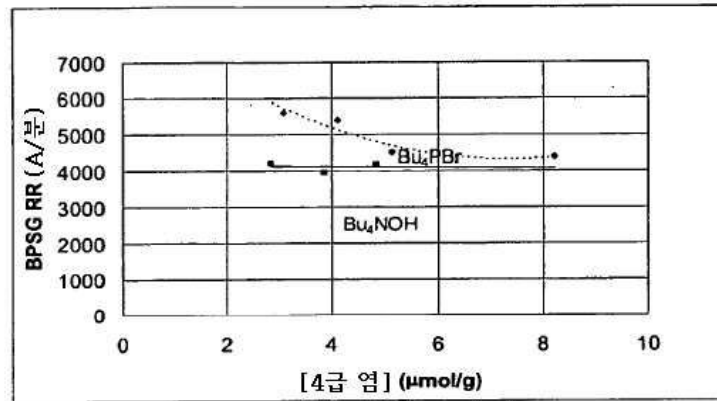
도면1



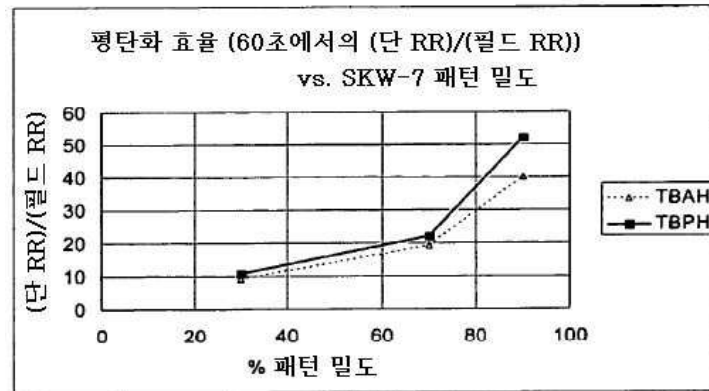
도면2



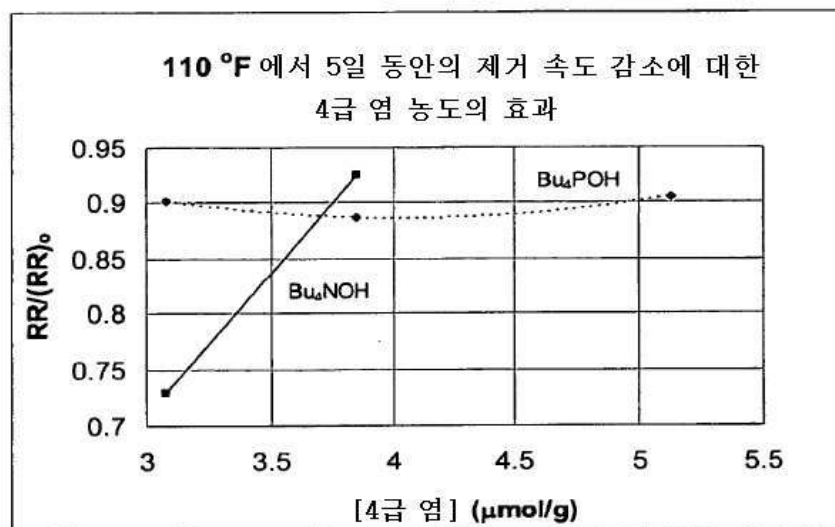
도면3



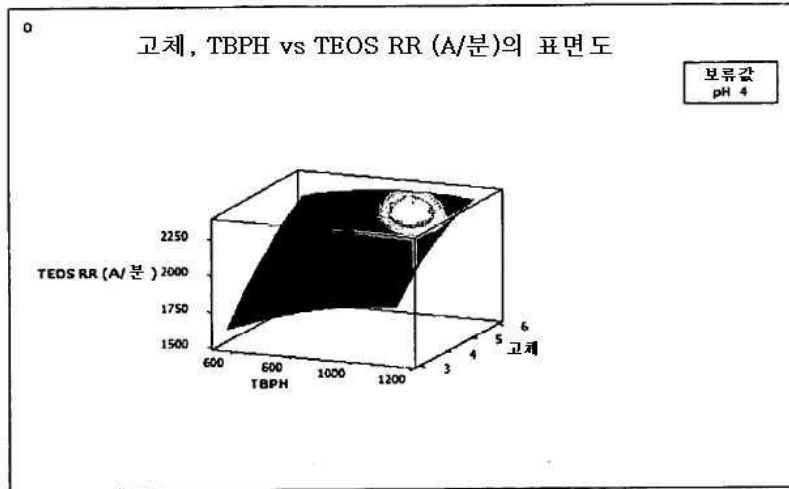
도면4



도면5



도면6



도면7

