



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년09월03일
 (11) 등록번호 10-0856171
 (24) 등록일자 2008년08월27일

(51) Int. Cl.

H01L 21/304 (2006.01) *C09K 3/14* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7001589

(22) 출원일자 2007년01월23일

심사청구일자 2007년01월23일

번역문제출일자 2007년01월23일

(65) 공개번호 10-2007-0026843

(43) 공개일자 2007년03월08일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/013283

국제출원일자 2005년07월20일

(87) 국제공개번호 WO 2006/009160

국제공개일자 2006년01월26일

(30) 우선권주장

JP-P-2004-00216039 2004년07월23일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP12315667 A*

JP12323444 A

JP15303791 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

히타치 가세고교 가부시끼가이샤

일본국 토쿄도 신쥬구구 니시신주구 2쵸오메 1반
1고

(72) 발명자

후카사와 마사토

일본국 이바라기켄 히타치시 히가시쵸 4쵸메 13반
1고히타치가세고교 가부시끼가이샤 덴시자이료켄
큐쇼나이

코야마 나오유키

일본국 이바라기켄 히타치시 히가시쵸 4쵸메 13반
1고히타치가세고교 가부시끼가이샤 덴시자이료켄
큐쇼나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 원전

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 이창용

(54) CMP연마제 및 기판의 연마방법

(57) 요약

본 발명은, 산화세륨 입자, 분산제, 수용성 고분자 및 물을 함유하고, 상기 수용성 고분자가, 양이온성 아조 화합물 및 그 염의 적어도 한쪽을 중합개시제로서 이용하고, 불포화 이중결합을 갖는 카본산 및 그 염의 적어도 한쪽을 포함하는 단량체가 중합해서 이루어지는 중합체인 CMP연마제에 관한 것이다. 이것에 의해, 층간 절연막, BPSG막, 살로우트렌치 분리용 절연막을 평탄화하는 CMP기술에 있어서, 연마를 연마 손상 없이, 효율적, 고속, 균일하게 또한 연마 프로세스 관리도 용이하게 행할 수 있는 연마제 및 연마방법을 제공한다.

(72) 발명자

쿠라타 야스시

일본국 이바라기켄 히타치나카시 오아자타라사키
아자니시하라1380번치 1 히다치가세고교 가부시키
가이샤기노우세자이료켄큐쇼나이

하가 쿄우지

일본국 이바라기켄 히타치시 히가시쵸 4쵸메 13반
1고히다치가세고교 가부시끼가이샤 야마자키지교쇼
나이

아쿠츠 토시아키

일본국 이바라기켄 히타치시 히가시쵸 4쵸메 13반
1고히다치가세고교 가부시끼가이샤 야마자키지교쇼
나이

오오츠키 유우토

일본국 이바라기켄 히타치시 히가시쵸 4쵸메 13반
1고히다치가세고교 가부시끼가이샤 야마자키지교쇼
나이

특허청구의 범위

청구항 1

산화세륨 입자, 분산제, 수용성 고분자 및 물을 함유하고, 상기 수용성 고분자가, 양이온성 아조 화합물 및 그 염의 적어도 한쪽을 중합개시제로 하여, 불포화 이중결합을 갖는 카본산 및 그 염의 적어도 한쪽을 포함하는 단량체가 중합해서 이루어지는 중합체인 CMP연마제.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 수용성 고분자의 배합량이, CMP연마제 100중량부에 대하여 0.01중량부 이상 5중량부 이하인 CMP연마제.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 수용성 고분자의 중량평균 분자량이 200이상 50,000 이하인 CMP연마제.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 산화세륨 입자의 평균 입경이 1nm 이상 400nm 이하인 CMP연마제.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 산화세륨 입자의 배합량이, CMP연마제 100중량부에 대하여 0.1중량부 이상 5중량부 이하인 CMP연마제.

청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서, pH가 4.5 이상 6.0 이하인 CMP연마제.

청구항 7

피연마막을 형성한 기판을 연마정반의 연마포에 눌러 가압하고, 제 1항에 기재된 CMP연마제를 피연마막과 연마포와의 사이에 공급하면서, 기판과 연마정반을 상대적으로 움직여서 피연마막을 연마하는 기판의 연마방법.

청구항 8

양이온성 아조 화합물 및 그 염의 적어도 한쪽을 중합개시제로 하여, 불포화 이중결합을 갖는 카본산 및 그 염의 적어도 한쪽을 포함하는 단량체가 중합해서 이루어지는 중합체 및 물을 함유하여 이루어지는 CMP연마제용 첨가액.

명세서

기술 분야

<1>

본 발명은, 반도체소자 제조기술인, 기판표면의 평탄화 공정, 특히, 충간 절연막, BPSG(보론, 인을 도프한 이산화규소막)막의 평탄화 공정, 살로우트렌치 분리의 형성공정 등에 있어서 사용되는 CMP연마제 및 이 CMP연마제를 사용한 기판의 연마방법에 관한 것이다.

배경 기술

<2>

현재의 ULSI 반도체소자 제조공정에서는, 고밀도·미세화를 위한 가공기술이 연구 개발되고 있다. 그 하나인 CMP(케미칼미캐니컬폴리싱:화학기계연마)기술은, 반도체소자의 제조공정에 있어서, 충간 절연막의 평탄화, 살로우트렌치 소자 분리형성, 플러그 및 매립 금속배선 형성 등을 행할 때에 필수의 기술로 되어 있다.

<3>

종래, 반도체소자의 제조공정에 있어서, 플라즈마-CVD, 저압-CVD 등의 방법으로 산화규소절연막 등의 무기절연막층이 형성된다. 이 무기절연막층을 평탄화하기 위한 화학기계연마제로서 품드 실리카계의 연마제가 일반적으로 검토되고 있다. 품드 실리카계의 연마제는, 사염화규산을 열분해하는 등의 방법으로 입자성장시키고, pH 조정을 행하여 제조하고 있다. 그러나, 이와 같은 연마제는, 연마속도가 낮다고 하는 기술과제가 있다.

<4> 또한, 디자인 률 $0.25\mu\text{m}$ 이후의 세대에서는, 집적회로내의 소자분리에 샬로우트렌치 분리가 이용되고 있다. 샬로우트렌치 분리에서는, 기판 위에 성막한 여분의 산화규소막을 제외하기 위해서 CMP가 사용되고, 연마를 정지시키기 위해서, 산화규소막 아래에 연마속도가 느린 스토퍼막이 형성된다. 스토퍼막에는 질화규소 등이 사용되고, 산화규소막과 스토퍼막과의 연마속도비가 큰 것이 바람직하다. 종래의 콜로이달 실리카계의 연마제는, 상기의 산화규소막과 스토퍼막의 연마속도비가 3정도로 작아, 샬로우트렌치 분리용으로서는 실용에 견디는 특성을 갖고 있지 않았다.

<5> 한편, 포토마스크이나 렌즈 등의 유리 표면연마제로서, 산화세륨 연마제가 이용되고 있다. 산화세륨 입자는 실리카 입자나 알루미늄 입자에 비해 경도가 낮고, 따라서, 연마 표면에 손상이 생기기 어렵기 때문에, 마무리 경면연마에 유용하다. 또한, 실리카 연마제에 비하여, 연마속도가 빠르다는 이점이 있다. 최근, 고순도 산화세륨 지립을 이용한 반도체용 CMP연마제가 사용되고 있다. 예컨대, 그 기술은 일본국특개평 10-106994호 공보에 개시되어 있다.

<6> 또한, 산화세륨 연마액의 연마속도를 제어하고, 글로벌한 평탄성을 향상시키기 위해서 첨가제를 가하는 것이 알려져 있다. 예컨대, 이 기술은 일본국특개평 8-22970호 공보에 개시되어 있다.

발명의 상세한 설명

발명의 개시

<8> 그러나, 상기와 같은 산화세륨을 이용한 연마제는, 연마 프로세스의 관리와 고속연마와의 양립이 용이하지 않다고 하는 문제가 있다. 본 발명은, 층간절연막, BPSG막, 샬로우트렌치 분리용 절연막을 평탄화하는 CMP기술에 있어서, 산화규소막 등의 연마를 연마 손상 없이, 고속으로, 또한 프로세스 관리도 용이하게 행할 수 있는 연마제 및 연마방법을 제공하는 것이다.

<9> 본 발명은, (1) 산화세륨 입자, 분산제, 수용성 고분자 및 물을 함유하고, 상기 수용성 고분자가, 양이온성 아조 화합물 및 그 염의 적어도 한쪽을 중합개시제로 하여, 불포화 이중결합을 갖는 카본산 및 그 염의 적어도 한쪽을 포함하는 단량체가 중합해서 이루어지는 중합체인 CMP연마제에 관한 것이다.

<10> 본 발명은, (2) 상기 수용성 고분자의 배합량이, CMP연마제 100중량부에 대하여 0.01중량부 이상 5중량부 이하인 상기 (1)기재의 CMP연마제에 관한 것이다.

<11> 본 발명은, (3) 상기 수용성 고분자의 중량평균 분자량이 200이상 50,000 이하인 상기 (1) 또는 (2) 기재의 CMP연마제에 관한 것이다.

<12> 본 발명은, (4) 상기 산화세륨 입자의 평균 입경이 1nm 이상 400nm 이하인 상기 (1)~(3)의 어느 하나에 기재된 CMP연마제에 관한 것이다.

<13> 본 발명은, (5) 상기 산화세륨 입자의 배합량이, CMP연마제 100중량부에 대하여 0.1중량부 이상 5중량부 이하인 상기 (1)~(4)의 어느 하나에 기재된 CMP연마제에 관한 것이다.

<14> 본 발명은, (6) pH가 4.5 이상 6.0 이하인 상기 (1)~(5)의 어느 하나에 기재된 CMP연마제에 관한 것이다.

<15> 본 발명은, (7) 피연마막을 형성한 기판을 연마정반의 연마포에 눌러 가압하고, 상기 (1)~(6)의 어느 하나에 기재된 CMP연마제를 피연마막과 연마포와의 사이에 공급하면서, 기판과 연마정반을 상대적으로 움직여서 피연마막을 연마하는 기판의 연마방법에 관한 것이다.

<16> 본 발명에 의해, 층간절연막, BPSG막, 샬로우트렌치 분리용 절연막 등을 평탄화하는 CMP기술에 있어서, 산화규소막 등의 연마를 손상 없이, 고속으로, 균일하게, 또한 프로세스 관리도 용이하게 행할 수 있는 연마제 및 연마방법을 제공할 수 있다.

<17> 본원의 개시는, 2004년 7월 23일에 출원된 일본국특원 2004-2-6039호에 기재된 주제와 관련되어 있고, 그들의 개시 내용은 인용에 의해 여기에 원용된다.

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

<19> 일반적으로 산화세륨은, 탄산염, 질산염, 황산염, 옥살산염의 세륨 화합물을 산화하는 것에 의해 얻어진다. TEOS-CVD법 등으로 형성되는 산화규소막의 연마에 사용하는 산화세륨 연마제는, 입자의 결정자 지름이 크고, 또한 결정 변형이 적을수록, 즉 결정성이 좋을수록 고속연마가 가능하지만, 연마 손상이 생기기 쉬운 경향이 있다. 따라서, 본 발명에서 이용하는 산화세륨 입자는, 그 제조방법을 한정하는 것은 아니지만, 산화세륨 결정

자 지름은 5nm 이상 300nm이하인 것이 바람직하다. 또한, 반도체소자의 제조에 관한 연마에 사용하는 것으로부터, 알칼리 금속 및 할로겐류의 함유율은 산화세륨 입자중 10ppm이하로 억제하는 것이 바람직하다.

<20> 본 발명에 있어서, 산화세륨 분말을 제작하는 방법으로서 소성 또는 과산화 수소 등에 의한 산화법을 사용할 수 있다. 소성 온도는 350°C 이상 900°C 이하가 바람직하다.

<21> 상기의 방법에 의해 제조된 산화세륨 입자는 응집하고 있기 때문에, 기계적으로 분쇄하는 것이 바람직하다. 분쇄방법으로서, 제트밀 등에 의한 건식분쇄나 유성 비즈밀 등에 의한 습식분쇄방법이 바람직하다. 제트밀은, 예컨대 화학공학논문집 제 6권 제 5호(1980) 527~532페이지에 설명되어 있다.

<22> 이와 같은 산화세륨 입자를 주된 분산매인 물중에 분산시키는 방법으로서는, 통상의 교반기 의한 분산처리 이외에 호모지나이저, 초음파분산기, 습식 볼 밀 등을 이용할 수 있다.

<23> 상기의 방법에 의해 분산된 산화세륨을 더욱 미립자화하는 방법으로서, 산화세륨 분산액을 장시간 정치시켜 대입자를 침강시키고, 상등액을 펌프로 퍼내는 것에 의한 침강 분급법이 이용된다. 그 밖에, 분산매중의 산화세륨 입자끼리를 고압력으로 충돌시키는 고압호모지나이저를 사용하는 방법도 사용된다.

<24> 이와 같이 해서 제작된, CMP연마제중의 산화세륨 입자의 평균 입경은, 1~400nm인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 1~300nm이고, 더욱 바람직하게는 1~200nm이다. 산화세륨 입자의 평균 입경이 1nm 미만이면 연마속도가 낮아지는 경향이, 400nm를 넘으면 연마하는 막에 손상이 일어나기 쉬워지는 경향이 있다. 본 발명에서, 산화세륨 입자의 평균 입경은, 레이저 회절식 입도분포계로 측정한 D50의 값(부피분포의 미디언 지름, 누적 중간치)을 말한다.

<25> 본 발명에 있어서의 CMP연마제는, 예컨대, 상기의 특징을 갖는 산화세륨 입자와 분산제와 물을 배합해서 입자를 분산시키고, 수용성 고분자를 더 첨가함으로써 얻어진다. 산화세륨 입자의 농도는 CMP연마제 100중량부당 0.1중량부 이상 5중량부 이하의 범위가 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.2중량부 이상 2중량부 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.5중량부 이상 1.5중량부 이하이다. 농도가 지나치게 낮으면 연마속도가 낮아지는 경향이, 지나치게 높으면 응집하는 경향이 있기 때문이다.

<26> 분산제로서, 예컨대, 수용성 음이온성 분산제, 수용성 비이온성 분산제, 수용성 양이온성 분산제, 수용성 양성 분산제 등을 들 수 있다. 또한, 공중합 성분으로서 아크릴산 암모늄염을 포함하는 고분자 분산제가 바람직하다. 예컨대, 폴리아크릴산 암모늄, 아크릴산 아미드와 아크릴산 암모늄의 공중합체 등을 들 수 있다.

<27> 더욱이, 공중합 성분으로서 아크릴산 암모늄염을 포함하는 고분자 분산제의 적어도 1종류와, 수용성 음이온성 분산제, 수용성 비이온성 분산제, 수용성 양이온성 분산제, 수용성 양성 분산제로부터 선택된 적어도 1종류를 포함하는 2종류 이상의 분산제를 병용해도 좋다. 반도체소자의 제조에 관한 연마에 사용하는 것으로부터, 분산제중의 나트륨 이온, 칼륨 이온 등의 알칼리 금속 및 할로겐, 유황의 함유율은 10ppm 이하로 억제하는 것이 바람직하다.

<28> 수용성 음이온성 분산제으로서는, 예컨대, 라우릴황산트리에탄올아민, 라우릴황산암모늄, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산트리에탄올아민, 특수 폴리카본산형 고분자 분산제 등을 들 수 있다.

<29> 수용성 비이온성 분산제로서는 예컨대 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레이일에테르, 폴리옥시에틸렌 고급 알코올에틸, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 폴리옥시알킬렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 유도체, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리스테아레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노올리에이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리올리에이트, 테트라올레인산폴리옥시에틸렌솔비트, 폴리에틸렌글리콜모노라우레이트, 폴리에틸렌글리콜모노스테아레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트, 폴리에틸렌글리콜모노올리에이트, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 알킬알칸올아미드 등을 들 수 있다.

<30> 수용성 양성 분산제으로서는, 예컨대, 폴리비닐피롤리돈, 코코넛아민아세테이트, 스테아릴아민아세테이트 등을 들 수 있다.

<31> 수용성 양이온성 분산제로서는, 예컨대, 라우릴베타인, 스테아릴베타인, 라우릴디메틸아민옥사이드, 2-알킬-N-카복시메틸-N-히드록시에틸이미다졸루베타인 등을 들 수 있다.

<32> 이들 분산제 첨가량은, 슬러리상의 연마제 중의 입자의 분산성 및 침강방지, 더욱이 연마 손상과 분산제 첨가량

과의 관계로부터 산화세륨 입자 100중량부에 대하여, 0.01중량부 이상 10중량부 이하의 범위가 바람직하다. 분산제의 분자량은, 100~50,000이 바람직하고, 1,000~10,000이 보다 바람직하다. 분산제의 분자량이 100 미만의 경우는, 산화규소막 혹은 질화규소막을 연마할 때에, 충분한 연마속도가 얻어지기 어렵고, 분산제의 분자량이 50,000을 넘은 경우는, 점도가 높아지게 되고, CMP연마제의 보존 안정성이 저하하는 경우가 있기 때문이다.

<33> 또한, 본 발명에 있어서의 수용성 고분자는, 양이온성 아조 화합물 및 그 염의 적어도 한쪽을 중합성 개시제로서 이용하고, 불포화 이중결합을 갖는 카본산 및 그 염의 적어도 한쪽을 포함하는 모노머의 라디칼 중합에 의해 얻어지는 중합체이며, 상기 중합체는 공중합체이어도 좋다.

<34> 불포화 이중결합을 갖는 카본산으로서는, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 비닐 아세트산, 티글릭산(tiglic acid), 2-트리플루오로메틸아크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 말레인산, 시트라콘산, 메사콘산, 글루콘산 등을 들 수 있고, 이들은 2종류 이상을 병용할 수도 있다. 또한 이들 카본산의 염으로서는 암모늄염, 칼륨염, 알킬아민염 등을 들 수 있다.

<35> 또한, 상기 중합체는, 상기 카본산 및/또는 그 염이, C₁~C₁₈의 아크릴산 에스테르, C₁~C₁₈의 메타크릴산 에스테르, 아크릴아미드, 비닐알코올, 아크릴로니트릴, 비닐피롤리돈, 비닐피리딘 등의 라디칼 중합가능한 모노머와 공중합한 것이어도 좋다.

<36> 본 발명에 있어서의 양이온성 아조 화합물 및 그 염으로서는, 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-일)프로판]염산염, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]황산염수화물, 2,2'-아조비스[2-(3,4,5,6-테트라하이드로파리미딘-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(2-메틸프로파온아미도옥심) 등을 들 수 있다. 이들은 2종류 이상을 병용하는 것도 가능하고, 또한 아세트산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 말산, 타르타르산, 시트르산 등의 유기산염이나 인산, 브롬화수소산, 요오드화수소산, 플루오르화수소산 등의 무기산염도 사용할 수 있다.

<37> 중합시의 용매로서는 특별히 제한은 없지만, 물, 메탄올, 이소프로판올, 프로판올, 부탄올 등의 C₁ 내지 C₄의 알코올 등이 바람직하고, 이들을 병용해도 좋다.

<38> 이렇게 하여 얻어진 상기 수용성 고분자의 중량평균 분자량은, 200 이상 50,000 이하의 범위가 바람직하고, 300 이상 20,000 이하의 범위가 보다 바람직하고, 500 이상 10,000 이하의 범위가 가장 바람직하다. 분자량이 200 미만인 경우는, 충분한 평탄화 특성을 얻기 어렵고, 분자량이 50,000을 넘었을 경우는, 산화세륨 입자의 응집이 일어나는 경우가 있기 때문이다. 또한 메르캅토에탄올등의 메르캅토 화합물계 분자량 조절제를 사용해도 좋다. 본 발명에 있어서의 수용성 고분자의 배합량은, CMP연마제 100중량부에 대하여, 0.01중량부 이상 5중량부 이하의 범위가 바람직하고, 0.05중량부 이상 3중량부 이하의 범위가 더욱 바람직하고, 0.1중량부 이상 1중량부 이하의 범위가 가장 바람직하다. 첨가량이 지나치게 적으면 고령탄화 특성을 얻기 어렵고, 지나치게 많으면 산화세륨 입자의 응집이 일어나는 경향이 있다.

<39> 또한, 본 발명의 연마제는 다른 수용성 고분자를 병용해도 좋다. 다른 수용성 고분자로서는, 특별히 제한은 없고, 예컨대 아르진산, 페틴산, 카복시메틸셀룰로오스, 한천, 카드란 및 플루란 등의 다당류; 폴리아스파라긴산, 폴리글루탐산, 폴리리신, 폴리말산, 폴리아미드산, 폴리아미드산 암모늄염, 폴리아미드산 나트륨 염 및 폴리글리옥실산 등의 폴리카본산 및 그 염; 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈 및 폴리아크릴레이트 등의 비닐계 폴리머 등을 들 수 있다. 이들 수용성 고분자의 중량평균 분자량은 500 이상이 바람직하다. 또한, 이들의 배합량은 CMP연마제 100중량부에 대하여, 0.01중량부 이상 5중량부 이하의 범위가 바람직하다.

<40> 본 발명의 연마제는, 산화세륨 입자, 분산제, 및 물로 이루어지는 산화세륨 슬러리와, 수용성 고분자 및 물을 포함하는 첨가액을 나눈 2액식 CMP연마제로서 보존해도, 또한 미리 수용성 고분자가 포함된 연마제로서 저장해도, 안정한 특성이 얻어진다. 산화세륨 슬러리와 첨가액을 나눈 2액식 연마제로서 보존하는 경우, 이를 2액의 배합을 임의로 바꿀 수 있는 것에 의해 평탄화 특성과 연마속도의 조정이 가능하게 된다. 2액식 연마제로 연마하는 경우, 첨가액은, 산화세륨 슬러리와 별개의 배관으로 송액(送液)하고, 이들의 배관을 합류시켜 공급 배관 출구의 바로 앞에서 혼합해서 연마정반상에 공급하는 방법이거나, 연마 직전에 산화세륨 슬러리와 혼합하는 방법이 취해진다.

<41> 본 발명에 있어서 CMP연마제는 원하는 pH로 조정해서 연마에 제공된다. pH조정제에 제한은 없지만, 반도체 연마에 사용되는 경우에는 알칼리 금속류보다도, 암모니아수, 산성분이 적당하게 사용된다. pH조정은 미리 암모니아

로 부분적으로 중화된 상기 수용성 고분자의 암모늄염을 사용할 수 있다. CMP연마제의 pH는 4.5 이상, pH6.0 이하가 바람직하고, pH4.8 이상, pH5.6 이하가 보다 바람직하다. pH가 지나치게 낮으면 연마속도가 저하하는 경향이, 지나치게 높으면 평탄성이 저하하는 경향이 있다.

<42> 본 발명에 있어서 CMP연마제의 pH는, pH미터(예컨대, 요코가와전기주식회사제의 Model PH81)로 측정했다. 표준 완충액(프탈산염 pH 완충액 pH:4.21(25°C), 중성 인산염 pH완충액 pH6.86(25°C))을 이용하여, 2점 교정한 후, 전극을 CMP연마제에 넣고, 2분 이상 경과해서 안정한 후의 값을 측정했다.

<43> 본 발명의 연마방법은, 피연마막을 형성한 기판을 연마정반의 연마포에 눌러 붙여서 가압하고, 상기 본 발명의 CMP연마제를 피연마막과 연마포과의 사이에 공급하면서, 기판과 연마정반을 상대적으로 움직여서 피연마막을 연마하는 것을 특징으로 한다.

<44> 기판으로서, 반도체소자 제조에 관한 기판, 예컨대 회로소자와 배선 패턴이 형성된 단계의 반도체기판, 회로소자가 형성된 단계의 반도체기판 등의 반도체기판 위에 무기질연층이 형성된 기판을 들 수 있다. 그리고, 피연마막은, 상기 무기질연층, 예컨대 산화규소막층 또는 질화규소막층 및 산화규소막층 등을 들 수 있다. 이와 같은 반도체기판 위에 형성된 산화규소막층 또는 질화규소막층을 상기 CMP연마제로 연마하는 것에 의해, 산화규소막층 표면의 요철을 해소하고, 반도체기판 전면에 걸쳐 평활한 면으로 할 수 있다. 또한, 샬로우트렌치 분리에도 사용할 수 있다. 샬로우트렌치 분리에 사용하기 위해서는, 산화규소막 연마속도와 질화규소막 연마속도의 비, 산화규소막 연마속도/질화규소막 연마속도가 10 이상인 것이 바람직하다. 이 비가 10 미만에서는, 산화규소막 연마속도와 질화규소막 연마속도의 차이가 작고, 샬로우트렌치 분리를 할 때, 소정의 위치에서 연마를 정지하기 어려워지기 때문이다. 이 비가 10 이상의 경우는 질화규소막의 연마속도가 더욱 작아져서 연마의 정지가 용이하게 되어, 샬로우트렌치 분리에 보다 적합하다. 또한, 샬로우트렌치 분리에 사용하기 위해서는, 연마시에 손상의 발생이 적은 것이 바람직하다.

<45> 이하, 무기질연층이 형성된 반도체기판의 경우를 예로 들어서 연마방법을 설명한다.

<46> 본 발명의 연마방법에 있어서, 연마하는 장치로서는, 반도체기판 등의 피연마막을 갖는 기판을 유지하는 훌더와, 연마포(패드)을 첨부하기가 가능하고, 회전수가 변경가능한 모터 등을 설치하는 연마정반을 갖는 일반적인 연마장치를 사용할 수 있다. 예컨대, 주식회사에바라제작소제 연마장치:형번호EPO-111 등을 사용할 수 있다. 연마포로서는, 일반적인 부직포, 발포 폴리우레탄, 다공질 불소수지 등을 사용할 수 있고, 특별히 제한이 없다. 또한, 연마포에는 CMP연마제가 고이도록 하는 흡가공을 실시하는 것이 바람직하다. 연마 조건에 제한은 없지만, 정반의 회전속도는 반도체기판이 튀어나가지 않도록 200rpm 이하의 저회전이 바람직하고, 반도체기판에 걸리는 압력(가공 하중)은 연마후에 손상이 발생하지 않도록 100kPa 이하가 바람직하다. 연마하고 있는 사이, 연마포에는 CMP연마제를 펌프 등으로 연속적으로 공급한다. 이 공급량에 제한은 없지만, 연마포의 표면이 항상 CMP연마제로 덮어져 있는 것이 바람직하다.

<47> 연마 종료후의 반도체기판은, 유수중에서 잘 세정후, 스픈 드라이어 등을 이용해서 반도체기판 위에 부착한 물방울을 떨어뜨려 건조시키는 것이 바람직하다. 이와 같이 피연마막인 무기질연층을 상기 연마제로 연마하는 것에 의해, 표면의 요철을 해소하고, 반도체기판 전면에 걸쳐 평활한 면이 얻어진다. 이와 같이 하여 평탄화된 샬로우트렌치를 형성한 뒤, 산화규소질연막층 위에, 알루미늄 배선을 형성하고, 그 배선간 및 배선 위에 다시 상기 방법에 의해 산화규소 절연막을 형성후, 상기 CMP연마제를 이용해서 동일하게 연마해서 평활한 면으로 한다. 이 공정을 소정수 반복하는 것에 의해, 원하는 충수를 갖는 반도체기판을 제조할 수 있다.

<48> 요철이 존재하는 피연마막(산화규소막)의 글로벌 평탄화를 달성하기 위해서는, 볼록부가 선택적으로 연마되는 것이 필요하다. 본 발명의 수용성 고분자를 함유하는 연마제를 이용하면, 산화세륨 입자 및 피연마막의 표면에 보호막을 형성한다. 즉, 실효연마 하중이 작은 오목부의 피연마막은 보호되지만, 실효연마 하중이 큰 볼록부의 피연마막은 수용성 고분자에 의해 보호막이 배제되는 것으로 선택적으로 연마된다. 이것에 의해, 패턴 의존성이 적은 글로벌 평탄화가 달성가능하다. 본 발명에 있어서의 수용성 고분자는 중합개시제인 양이온성 아조 화합물이 말단에 도입됨으로써 약산성~중성 영역에 있어서 마이너스에 대전한 산화규소막에 대하여, 정전적으로 흡착한다. 그 결과, 균일하고 또한 효율적으로 피연마막의 표면에 보호 막을 형성하고, 웨이퍼 면내를 균일하게 연마가능하다.

<49> 본 발명의 CMP연마제가 사용되는 무기질연막의 제작방법으로서, 저압 CVD법, 플라즈마 CVD법 등을 들 수 있다. 저압 CVD법에 의한 산화규소막 형성은, Si원으로서 모노실란:SiH₄, 산소원으로서 산소:O₂를 이용한다. 이 SiH₄-O₂계 산화반응을 400°C 이하의 저온에서 행하게 하는 것에 의해 얻어진다. 경우에 따라서는, CVD후 1000°C 또는

그 이하의 온도에서 열처리된다. 고온리플로우에 의한 표면평탄화를 도모하기 위해서 인:P을 도프할 때에는, SiH₄-O₂-PH₃계 반응가스를 이용하는 것이 바람직하다. 플라즈마 CVD법은, 통상의 열평형하에서는 고온을 필요로 하는 화학반응이 저온에서 할 수 있는 이점을 갖는다. 플라즈마 발생법에는, 용량 결합형과 유도 결합형의 2개를 들 수 있다. 반응가스로서는, Si원으로서 SiH₄, 산소원으로서 N₂O를 이용한 SiH₄-N₂O계 가스와 테트라에톡시실란(TEOS)을 Si원으로 이용한 TEOS-0계 가스(TEOS-플라즈마 CVD법)를 들 수 있다. 기판온도는 250°C~400°C, 반응압력은 67~400Pa의 범위가 바람직하다. 이와 같이, 본 발명에 있어서 산화규소막에는 인, 붕소 등의 원소가 도프되어 있어도 좋다. 동일하게, 저압 CVD법에 의한 질화규소막 형성은, Si원으로서 디클로로실란:SiH₂Cl₂, 질소원으로서 암모니아:NH₃를 이용한다. SiH₂Cl₂-NH₃계 산화반응을 900°C의 고온에서 행하게 하는 것에 의해 얻어진다. 플라즈마 CVD법은, 반응가스로서는, Si원으로서 SiH₄, 질소원으로서 NH₃를 이용한 SiH₄-NH₃계 가스를 들 수 있다. 기판온도는 300°C~400°C가 바람직하다.

<50> 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 해서 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, 자기디스크용 유리기판, 자기헤드 등을 연마할 수 있다.

실시예

<51> 실시예 1

<52> (수용성 고분자의 합성)

<53> 탈이온수 960g을 3리터의 합성용 플라스크에 투입하고, 질소가스 분위기하에서 교반하면서 90°C로 승온후, 아크릴산 497g과 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 53g을 메탄올 500g에 용해시킨 것을 2시간에 걸쳐 플라스크 중에 주입했다. 그 후 90°C에서 3시간 보온후, 냉각해서 취출하여 수용성 고분자 용액을 얻었다. 그 불휘발분을 측정한 바, 25중량%이었다. 더욱이, 시차굴절계(주식회사히타치제작소제 형번호 L-3300)를 구비한 HPLC펌프(주식회사히타치제작소제 형번호 L-7100)에 GPC컬럼(히타치화성공업주식회사제 형번호 W550)을 접속하고, 0.3M NaCl을 이동상으로서 이용하고, 상기에서 얻어진 폴리아크릴산의 분자량 측정을 행한 바, 그 중량평균 분자량은 5,000(폴리에틸렌글리콜 환산값)이었다.

<54> (산화세륨 입자의 제작 및 CMP연마제의 제작)

<55> 탄산세륨 수화물 40kg을 알루미늄제 용기에 넣고, 830°C에서 2시간 공기중에서 소성하는 것에 의해 황백색의 분말을 약 20kg 얻었다. 이 분말을 X선 회절법에서 상동정을 행한 바 산화세륨인 것으로 확인했다. 소성분말 입경은 30~100μm이었다. 산화세륨 입자분말 15kg을 제트밀을 이용해서 건식분쇄를 행했다. 건식분쇄후의 다결정체의 비표면적을 BET법에 의해 측정한 결과, 9m²/g이었다.

<56> 이 산화세륨 분말 10kg과 탈이온수 39.875kg을 혼합하고, 시판의 폴리아크릴 산 암모늄 수용액(중량평균 분자량 8000)(40중량%)125g을 첨가하고, 교반하면서 초음파 분산을 행했다. 초음파 주파수는, 400kHz에서, 분산시간 20분에서 행했다. 그 후, 10리터 용기에 5kg의 산화세륨 분산액을 넣어서 정지하고, 침강분급을 행했다. 분급시간 200시간 후, 용기바닥으로부터의 높이 110mm 이상의 상등액을 펌프로 펴냈다. 얻어진 상등액의 산화세륨 분산액을, 다음에 고형분 농도가 5중량%으로 되도록, 탈이온수로 희석해서 산화세륨 슬러리를 얻었다. 산화세륨 슬러리중의 평균 입경을 측정하기 위해서 적당한 농도로 희석하고, 레이저 회절식 입도분포계 Master Sizer Microplus(Malvern사제 상품명)을 이용하고, 굴절율 1.93, 흡수 0으로서, 측정한 바, D50의 값은 170nm이었다. 또한, 원자흡광광도계 AA-670G(주식회사시마즈제작소제 형번호)를 이용해서 측정한 불순물 이온(Na, K, Fe, Al, Zr, Cu, Si, Ti)은 1ppm 이하이었다.

<57> 상기 합성에서 얻은 폴리아크릴산 수용액(25중량%)36g과 탈이온수 2364g을 혼합하고, 암모니아수(25중량%)에서 pH4.8로 조정했다. 더욱이 상기의 산화세륨 슬러리(고형분:5중량%)600g을 첨가해서 산화세륨계 CMP연마제(고형분:1.0중량%)를 제작했다. 이 연마제 pH는 5.0이었다. 또한, 연마제중의 입자의 평균 입경을 레이저 회절식 입도분포계로 측정하기 위해서, 적당한 농도로 희석해서 측정한 결과, D50의 값은 170nm이었다.

<58> (절연막층의 연마)

<59> 천(淺)소자분리(STI) 절연막 CMP 평가용 시험 웨이퍼로서, SEMATECH 제 864 웨이퍼(ϕ 200mm)를 이용했다(SiN 막두께 150nm, SiO₂ 막두께 볼록부 610nm, 오목부 610nm). 연마장치(Applied Materials사제 상품명 Mirra)의, 유지하는 기판 부착용 흡착 패드를 첨부한 홀더에 상기 시험 웨이퍼를 세트하고, 한편, ϕ 480mm의 연마정반에 로렐사제 다공질 우레탄 수지제의 연마 패드 형번호 IC-1000(K구)을 첨부했다. 상기 패드 위에 절연막면을 아래로 해서 상기 홀더를 얹고, 더욱이 가공 하중으로 하여 맴브레인, 리테너링, 이너튜브 압력을 각각 3.0psi, 3.5psi, 3.0psi(20.6Pa, 24.0Pa, 20.6Pa)으로 설정했다. 정반 위에 상기에서 조제한 CMP연마제를 200밀리리터/분의 속도에서 적하하면서, 정반과 웨이퍼를 각각 98rpm, 78rpm에서 작동시켜 STI 절연막 CMP 평가용 시험 웨이퍼를 연마했다. 연마정반 토크 전류값을 모니터함으로써, 연마의 종점검출을 행하였다. 연마후의 웨이퍼를 순수로 잘 세정후, 건조했다. 그 후, 광간섭식 막두께장치(나노메트릭스사제 상품명, Nanospec AFT-5100)를 이용하여, 오목부의 절연막의 천막두께, 볼록부의 절연막의 천막두께, 또는 SiN막의 천막두께를 측정했다. 더욱이 Veeco사제 단차계 Dektak 형번호 V200-Si를 이용하여, 연마후의 볼록부와 오목부의 천단차를 측정했다. 표 1에 얻어진 각 측정결과를 나타낸다.

<60> 실시예 2

<61> (수용성 고분자의 합성)

<62> 탈이온수 960g을 3리터의 합성용 플라스크에 투입하고, 질소가스 분위기하에서 교반하면서 90°C로 승온후, 아크릴산 497g과 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]이황산염 이수화물 103g을 탈이온수 500g에 용해시킨 것을 2시간에 걸쳐 플라스크중에 주입했다. 그 후 90°C에서 3시간 보온후, 냉각해서 취출하고 수용성 고분자 용액을 얻었다. 불휘발분을 측정한 바, 25중량%이었다. 실시예 1과 동일하게, 얻어진 수용성 고분자의 분자량 측정을 행한 바, 그 중량평균 분자량은 3,200(폴리에틸렌글리콜 환산값)이었다.

<63> (연마제의 제작)

<64> 상기에서 얻어진 폴리아크릴산 수용액(25중량%) 48g과 탈이온수 2352g을 혼합하고, 암모니아수(25중량%)에서 pH 5.3으로 조정했다. 더욱이 상기의 산화세륨 슬러리(고형분: 5중량%) 600g을 첨가하고, 산화세륨계 CMP연마제(고형분: 1.0중량%)를 제작했다. 연마제 pH는 5.5, 또한, 연마제중의 입자를 레이저 회절식 입도분포계로 측정하기 위해서, 적당한 농도로 희석해서 측정한 결과, 입경의 평균치가 170nm이었다.

<65> (절연막층의 연마)

<66> 상기에서 제작한 연마제를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 천소자분리(STI) 절연막 CMP 평가용 시험 웨이퍼의 연마를 행하고, 표 1에 나타내는 결과를 얻었다.

<67> 실시예 3

<68> (수용성 고분자의 합성)

<69> 탈이온수 960g을 3리터의 합성용 플라스크에 투입하고, 질소가스 분위기하에서 교반하면서 90°C로 승온후, 메타크릴산 256g, 아크릴산 255g 및 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 46g을, 메탄올 500g에 용해시킨 것을 2시간에 걸쳐 플라스크중에 주입했다. 그 후 90°C에서 3시간 보온후, 냉각해서 취출하여 수용성 고분자 용액을 얻었다. 그 불휘발분을 측정한 바, 25중량%이었다. 실시예 1과 동일하게, 얻어진 수용성 고분자의 분자량 측정을 행한 바, 그 중량평균 분자량은 4,200(폴리에틸렌글리콜 환산값)이었다.

<70> (연마제의 제작)

<71> 상기에서 얻어진 폴리아크릴산-메타크릴산 공중합체 수용액(25중량%) 36g과 탈이온수 2364g을 혼합하고, 암모니아수(25중량%)에서 pH 4.9로 조정했다. 더욱이 상기의 산화세륨 슬러리(고형분: 5중량%) 600g을 첨가하고, 산화세륨계 CMP연마제(고형분: 1.0중량%)를 제작했다. 연마제 pH는 5.1, 또한, 연마제중의 입자를 레이저 회절식 입도분포계로 측정하기 위해서, 적당한 농도로 희석해서 측정한 결과, 입경의 평균치가 170nm이었다.

<72> (절연막층의 연마)

<73> 상기에서 제작한 연마제를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 천소자분리(STI) 절연막 CMP 평가용 시험 웨이퍼의 연마를 행하여, 표 1에 나타내는 결과를 얻었다.

<74> 실시예 4

<75> (수용성 고분자의 합성)

<76> 탈이온수 960g을 3리터의 합성용 플라스크에 투입하고, 질소가스 분위기하에서 교반하면서 90°C로 승온후, 메타크릴산 256g, 아크릴산 255g 및 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]이황산염 이수화물 89g을, 탈이온수 500g에 용해시킨 것을 2시간에 걸쳐 플라스크중에 주입했다. 그 후 90°C에서 3시간 보온후, 냉각해서 취출하여 수용성 고분자의 용액을 얻었다. 그 불휘발분을 측정한 바, 25중량%이었다. 실시예 1과 동일하게, 얻어진 수용성 고분자의 분자량 측정을 행한 바, 그 중량평균 분자량은 7,500(폴리에틸렌글리콜 환산값)이었다.

<77> (연마제의 제작)

<78> 상기에서 얻어진 폴리아크릴산-메타크릴산 공중합체 수용액(25중량%) 30g과 탈이온수 2370g을 혼합하고, 암모니아수(25중량%)에서 pH4.6으로 조정했다. 더욱이 상기의 산화세륨 슬러리(고형분:5중량%) 600g을 첨가하고, 산화세륨계 CMP연마제 (고형분:1.0중량%)를 제작했다. 연마제 pH는 4.8, 또한, 연마제중의 입자를 레이저 회절식 입도분포계로 측정하기 위해서, 적당한 농도로 회석해서 측정한 결과, 입경의 평균치가 170nm이었다.

<79> (절연막층의 연마)

<80> 상기에서 제작한 연마제를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 천소자분리(STI) 절연막 CMP평가용 시험 웨이퍼의 연마를 행하고, 표 1에 나타내는 결과를 얻었다.

<81> 이상과 같이 실시예 1~4에서 조제한 각 CMP연마제를 이용해서 평가용 웨이퍼를 연마한 결과, 볼록부는 표 1에 나타낸 바와 같이 연마시간 200초 이내에서 절연막을 깎아내어, SiN막이 노출했다. 또한, 고밀도부(볼록부 100%)와 저밀도부(볼록부 10%)의 천막두께의 차이는 14nm 이내이고, 균일하게 연마가 행해지고 있었다. 더욱이, 연마후의 단자는 2~10nm이며, 고풍탄화가 달성되어 있었다.

<82> 또한, 광학현미경을 이용해서 연마후의 절연막 표면을 관찰한 바, 어느 실시예에 있어서도 명확한 연마 손상은 관찰되지 않았다.

<83> 비교예

<84> (수용성 고분자의 합성)

<85> 이소프로판을 480g, 탈이온수 480g을 3리터의 합성용 플라스크에 투입하고, 질소가스 분위기하에서 교반하면서 75°C로 승온후, 아크릴산 560g과, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 40g을 이소프로판을 500g에 용해시킨 것을 2시간에 걸쳐 플라스크중에 주입했다. 그 후 75°C에서 3시간 보온후, 냉각해서 취출하여 수용성 고분자의 용액을 얻었다. 그 불휘발분을 측정한 바, 25중량%이었다. 실시예 1과 동일하게, 얻어진 수용성 고분자의 분자량 측정을 행한 바, 그 중량평균 분자량은 25,000(폴리에틸렌글리콜 환산값)이었다.

<86> (연마제의 제작)

<87> 상기 폴리아크릴산 수용액(25중량%) 30g과 탈이온수 2370g을 혼합하고, 암모니아수(25중량%)에서 pH6.9로 조정했다. 더욱이 상기의 산화세륨 슬러리(고형분:5중량%) 600g을 첨가하고, 산화세륨 연마제(고형분:1.0중량%)를 제작했다. 연마제 pH는 7.0, 또한, 연마제중의 입자를 레이저 회절식 입도분포계로 측정하기 위해서, 적당한 농도로 회석해서 측정한 결과, 입경의 평균치가 170nm이었다.

<88> (절연막층의 연마)

<89> 상기에서 제작한 연마제를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 협소자분리(STI) 절연막 CMP평가용 시험 웨이퍼의 연마를 행하였다. 그 결과, 고밀도부 (볼록부 100%) SiN막이 노출하는데 300초를 필요로 하고, 연마속도가 저속이었다. 한편, 저밀도부(볼록부 10%)는 SiN막도 깎아내어 버리고, 패턴 밀도에 의해 연마가 불균일하게 진행하고 있었다.

표 1

항목	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예
산화세륨(중량%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

수용성 고분자	폴리아크릴산 0.3% Mw=5,000	폴리아크릴산 0.4% Mw=3,200	폴리아크릴산-메타크릴산 공중합체 0.3% Mw=4,200	폴리아크릴산-메타크릴산 공중합체 0.25% Mw=7,500	폴리아크릴산 0.25% Mw=25,000
중합개시제	2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]	2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]이황산염 이수화물	2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]	2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]이황산염 이수화물	2,2'-아조비스이소부티로니트릴
연마제pH	5.0	5.5	5.1	4.8	7.0
연마시간(초)	180	165	180	200	300
볼록부 SiN 잔막 두께 (nm)	볼록부 100%	148	136	140	150
볼록부 10%	138	122	128	138	0
오목부 SiO ₂ 잔막 두께 (nm)	볼록부 10%	452	440	430	460
단차(nm)	4	10	7	2	155

산업상 이용 가능성

<91>

본 발명에 의해, 층간 절연막, BPSG막, 샬로우트렌치 분리용 절연막 등을 평탄화하는 CMP기술에 있어서, 산화규소막 등의 연마를 연마 손상 없이, 고속으로, 균일하게, 또한 프로세스 관리도 용이하게 할 수 있는 연마제 및 연마방법을 제공할 수 있다.