



등록특허 10-2307728



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월05일  
(11) 등록번호 10-2307728  
(24) 등록일자 2021년09월27일

- (51) 국제특허분류 (Int. Cl.)  
*C09G 1/02* (2006.01) *C09K 3/14* (2006.01)  
*H01L 21/3105* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C09G 1/02* (2013.01)  
*C09K 3/1436* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7018177
- (22) 출원일자(국제) 2014년12월04일  
심사청구일자 2019년11월14일
- (85) 번역문제출일자 2016년07월06일
- (65) 공개번호 10-2016-0095123
- (43) 공개일자 2016년08월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/068524
- (87) 국제공개번호 WO 2015/088871  
국제공개일자 2015년06월18일

(30) 우선권주장  
14/100,339 2013년12월09일 미국(US)

- (56) 선행기술조사문헌  
KR1020110076969 A\*  
WO2012142374 A2\*  
KR1020150037814 A  
KR1020160013077 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 18 항

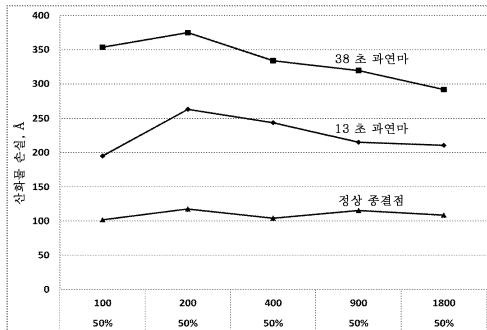
심사관 : 유밀

- (54) 발명의 명칭 질화규소의 선택적 제거를 위한 CMP 조성물 및 방법

**(57) 요약**

본 발명은 패턴화된 웨이퍼 상에서 산화규소 (예를 들어, PETEOS)에 비하여 SiN의 선택적 제거를 제공하는, 이산화규소와 질화규소를 포함하는 기판을 연마하는 방법 및 화학 기계적 연마 조성물을 제공한다. 한 실시양태에서, CMP 방법은 기판으로부터 적어도 일부 SiN을 제거하도록 CMP 조성물로 SiN 및 산화규소를 포함하는 기판의 표면을 마모시키는 것을 포함한다. CMP 조성물은 조성물이 3 초과의 pH를 갖고, 4급화된 질소-헥테로방향족 펜던트 모이어티를 보유하는 양이온성 중합체를 함유하고 수성 캐리어에 혼탁된 미립자 연마제 (예를 들어, 세리아)를 포함하거나, 이것으로 필수적으로 이루어지거나, 이것으로 이루어진다.

**대 표 도** - 도1



(52) CPC특허분류

*C09K 3/1463* (2013.01)

*H01L 21/31053* (2013.01)

(72) 발명자

**지아, 런허**

미국 60504 일리노이주 오로라 노스 커먼스 드라이  
브 870 리걸 디파트먼트 내

**마테야, 다니엘**

미국 60504 일리노이주 오로라 노스 커먼스 드라이  
브 870 리걸 디파트먼트 내

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

기판으로부터 적어도 일부 질화규소를 제거하도록 화학 기계적 연마 (CMP) 조성물로 기판의 표면을 마모시키는 것을 포함하고,

여기서 CMP 조성물이 4급화된 질소-헵테로아릴 펜던트(pendant) 모이어티를 보유하는 양이온성 중합체를 함유하는 수성 캐리어에 혼탁된 미립자 연마제를 포함하는 것이고;

상기 조성물은 7.1 내지 9.5의 pH를 갖는 것이고, 양이온성 중합체는 염기성 pH에서 미립자 연마제의 입자 표면 상에 +20 mV 이상의 제타전위를 유지하도록 적어도 중합체의 일부가 연마제 입자의 표면 상에 흡착하는 데 충분한 농도로 존재하는 것인,

질화규소 및 산화규소를 포함하는 기판으로부터 산화규소에 비하여 질화규소를 선택적으로 제거하는 화학 기계적 연마 (CMP) 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 미립자 연마제는 콜로이드 세리아를 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 미립자 연마제는 10 내지 200 nm의 평균 입자 크기를 갖는 것인 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 연마제는 CMP 조성물에서 0.1 내지 0.5 중량 퍼센트 (wt%)의 농도로 존재하고, 양이온성 중합체는 CMP 조성물에서 20 내지 100 백만분율 (ppm)의 농도로 존재하는 것인 방법.

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 양이온성 중합체는 R이 4급화된 질소 헵테로아릴 모이어티인 화학식  $-\text{CH}_2\text{CHR}-$ 의 복수의 반복 단위를 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 양이온성 중합체는 4급화된 폴리(비닐피리딘), 4급화된 폴리(비닐이미다졸) 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 양이온성 중합체는 폴리(비닐-N-메틸피리디늄) 단독중합체, 폴리(N1-비닐-N3-메틸이미다졸륨) 단독중합체, 또는 이의 조합을 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 양이온성 중합체는 할라이드, 니트레이트 및 메틸술페이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 반대-이온을 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 마모는 CMP 연마 장치에서의 연마 패드와 함께 달성되는 것인 방법.

**청구항 11**

화학 기계적 연마 (CMP) 조성물이 4급화된 질소-헵테로아릴 펜던트 모이어티를 보유하는 양이온성 중합체를 함유하고;

상기 조성물은 7.1 내지 9.5의 pH를 갖고, 양이온성 중합체는 염기성 pH에서 미립자 연마제의 입자 표면 상에 +20 mV 이상의 제타전위를 유지하도록 적어도 중합체의 일부가 연마제 입자의 표면 상에 흡착하는 데 충분한 농도로 존재하는,

질화규소 및 산화규소를 포함하는 기판으로부터 산화규소에 비하여 질화규소를 선택적으로 제거하는 데 적합한 화학 기계적 연마 (CMP) 조성물.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 미립자 연마제는 콜로이드 세리아를 포함하는 것인 CMP 조성물.

**청구항 13**

제11항에 있어서, 미립자 연마제는 10 내지 200 nm의 평균 입자 크기를 갖는 것인 CMP 조성물.

**청구항 14**

제11항에 있어서, 미립자 연마제는 조성물에서 0.1 내지 2 wt%의 농도로 존재하는 CMP 조성물.

**청구항 15**

제11항에 있어서, 양이온성 중합체는 조성물에서 20 내지 500 ppm의 농도로 존재하는 CMP 조성물.

**청구항 16**

제11항에 있어서, 양이온성 중합체는 R이 4급화된 질소 헵테로아릴 모이어티인 화학식  $-\text{CH}_2\text{CHR}-$ 의 복수의 반복 단위를 포함하는 것인 CMP 조성물.

**청구항 17**

제11항에 있어서, 양이온성 중합체는 4급화된 폴리(비닐피리딘), 4급화된 폴리(비닐이미다졸) 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 CMP 조성물.

**청구항 18**

제11항에 있어서, 양이온성 중합체는 폴리(비닐-N-메틸피리디늄) 단독중합체, 폴리(N1-비닐-N3-메틸이미다졸륨) 단독중합체, 또는 이의 조합을 포함하는 것인 CMP 조성물.

**청구항 19**

제11항에 있어서, 양이온성 중합체는 할라이드, 니트레이트 및 메틸슬레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 반대-이온을 포함하는 것인 CMP 조성물.

**청구항 20**

삭제

**발명의 설명****기술 분야**

[0001] 본 발명은 화학 기계적 연마 (CMP) 조성물 및 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 산화규소에 비하여 질화규소의 선택적 제거를 위한 CMP 방법 및 이를 위한 CMP 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 진보된 반도체 디바이스 (메모리 및 로직 모두)의 제조에서 소정의 집적 방식은 화학 기계적 연마 (CMP)에 의해

아래에 있는 산화규소 패턴으로부터 질화규소 (SiN) 층의 선택적 제거를 필요로 한다. 이러한 가공은 산화규소가 질화규소의 상부로부터 제거되는 보통의 STI (shallow trench isolation) 공정과는 대조적으로 흔히 "리버스 (reverse) STI"로 지칭된다. 리버스 STI CMP 슬러리의 전형적인 조건은 높은 SiN 제거 속도 및 그 아래에 있는 산화규소의 최소한의 손실이다.

[0003] 기판의 표면의 CMP를 위한 방법 및 조성물은 기술분야에 널리 공지되어 있다. 반도체 기판의 표면의 CMP를 위한 (예를 들어, 집적 회로 제조를 위한) 연마 조성물 (연마 슬러리, CMP 슬러리 및 CMP 조성물로도 공지됨)은 전형적으로 연마제, 다양한 첨가제 화합물 등을 포함한다.

[0004] 종래의 CMP 기술에서, 기판 캐리어 또는 연마 헤드는 캐리어 조립체에 장착되고 CMP 장치에서 연마 패드와 접촉하여 배치된다. 캐리어 조립체는 기판에 제어 가능한 압력을 제공하고, 연마 패드에 대해서 기판을 힘을 가해 누른다. 패드 및 캐리어는, 그의 부착된 기판과 함께, 서로 상대적으로 이동한다. 패드 및 기판의 상대적 이동은 기판의 표면을 마모시켜 재료의 일부분을 기판 표면으로부터 제거함으로써, 기판을 연마하는 역할을 한다. 기판 표면의 연마는 전형적으로 연마 조성물 (예를 들어, CMP 조성물에 존재하는 산화제, 산, 염기, 또는 다른 첨가제에 의해)의 화학적 활성 및(또는) 연마 조성물에 혼탁된 연마제의 기계적 활성에 의해 추가로 보조된다. 전형적인 연마제 재료는 이산화규소, 산화세륨, 산화알루미늄, 산화지르코늄 및 산화주석을 포함한다.

[0005] 낮은 pH에서 양이온성 연마제를 사용하는 이전에 기재된 모든 방법은 SiN 및 산화규소의 별개의 블랭킷 필름 (블랭킷 웨이퍼)의 연마에 의해 평가될 때 SiN 제거에 대한 높은 선택성이 보고되었다. 그러나 실제로, 이러한 방법은 예를 들어, 현실의 반도체 제조에서 두 필름 모두를 함유하는 패턴화된 웨이퍼를 연마할 때 원하는 수준의 선택성을 달성하지 못한다. 동일한 CMP 슬러리를 사용하는 블랭킷 웨이퍼 연마 대 패턴 웨이퍼 연마에 대한 상이한 제거 선택성 프로파일을 얻기 위한 가능성은 기술분야에 널리 공지되어 있다. 따라서, 패턴화된 웨이퍼 상에서 진정한 선택적 SiN 제거를 달성하는 CMP 조성물 및 방법에 대한 계속 진행 중인 필요성이 있다. 본원에서 기재되는 발명은 패턴화된 웨이퍼를 연마할 때 산화물에 비하여 질화물의 선택적 제거를 보이는 방법 및 조성물을 제공함에 의해 이러한 필요성을 다룬다.

### 발명의 내용

[0006] 본 발명은 패턴화된 웨이퍼 상에서 산화규소 (예를 들어, PETEOS)에 비하여 SiN의 선택적 제거를 제공하는, 이 산화규소와 질화규소를 포함하는 기판을 연마하는 방법 및 화학 기계적 연마 조성물을 제공한다. 한 실시양태에서, CMP 방법은 기판으로부터 적어도 일부 SiN을 제거하도록 CMP 조성물로 SiN 및 산화규소를 포함하는 기판의 표면을 마모시키는 것을 포함한다. CMP 조성물은 4급화된 질소-헥테로아릴 펜던트(pendant) 기를 보유하는 양이온성 중합체를 함유하고 수성 캐리어에 혼탁된 미립자 연마제 (바람직하게 세리아)를 포함하거나, 이것으로 필수적으로 이루어지거나, 이것으로 이루어진다. 일부 실시양태에서, 양이온성 중합체는 예를 들어, 폴리(비닐- $N$ -알킬파리디늄) 중합체 또는 4급화된 폴리(비닐이미다졸) 중합체 예를 들어 폴리(N1-비닐-N3-알킬이미다졸류) 중합체와 같은 4급화된 질소-헥테로아릴 펜던트 기를 보유하는 탄화수소 주체를 포함한다. 적합한 4급화 알킬기의 예시는 일반적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬 기 (예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소프로필 등) 및 아릴알킬 기 (예를 들어, 벤질, 2-페닐에틸 등)를 포함한다. 양이온성 중합체는 질화규소의 연마 동안 연마 패드의 표면에서 전개하는 염기성 pH에서도 적어도 중합체의 일부가 연마제 입자의 표면 상에 흡착하고 그리하여 미립자 연마제의 입자 표면 상에 +20 mV 이상의 제타전위를 유지하는 데 충분한 농도로 존재한다. 임의적으로, 하나 이상의 다른 양이온성 재료 (예를 들어, 양이온성 계면활성제) 및(또는) 다른 첨가제는 양이온성 중합체에 추가로 조성물에 포함될 수 있다. 조성물은 3 초과의 pH를 갖는다. 일부 바람직한 실시양태에서 CMP 조성물은 염기성 pH (즉, pH > 7)를 갖는다. 일부 바람직한 실시양태에서 CMP 조성물은 3 또는 3.1 초과 (예를 들어, 3.2 내지 9.5)의 pH, 일부 경우에서, 염기성 pH (바람직하게 약 pH 7.1 내지 9.5)를 갖는다.

[0007] 사용시, 연마제는 CMP 조성물에서 바람직하게 0.1 내지 0.5 (0.1 내지 0.4) 중량 퍼센트 (wt%)의 농도로 존재하고/존재하거나, 양이온성 중합체는 CMP 조성물에서 바람직하게 20 내지 100 백만분율 (ppm)의 농도로 존재한다. 바람직하게, 미립자 연마제는 특히 세리아가 연마제로서 이용될 때, 1차 연마제 입자에 대하여 10 내지 200 nm, 예를 들어, 60 nm의 평균 입자 크기를 갖는다. 바람직한 실시양태에서, 마모시키는 것은 연마 패드와 함께 CMP 연마 장치에서 수행된다.

[0008] 또 다른 측면에서, 본 발명은 질화규소 및 산화규소를 포함하는 패턴화된 기판으로부터 질화규소를 선택적으로 제거하는 데 유용한 CMP 조성물 (슬러리)을 제공한다. CMP 슬러리는 상기한 바와 같이 양이온성 중합체를 함유하는 수성 캐리어에 혼탁된 미립자 연마제 (예를 들어, 세리아)를 포함하거나, 이것으로 필수적으로 이루어지거나,

나, 이것으로 이루어진다. 양이온성 중합체는 염기성 pH에서 연마제 입자 상에 +20 mV 이상의 제타전위를 유지하도록 적어도 중합체의 일부가 연마제 입자의 표면 상에 흡착하는 데 충분한 농도로 존재한다. 바람직하게, 연마제 (예를 들어, 콜로이드 세리아)는 공급 또는 판매된 것으로, 조성물에서 0.1 내지 2 wt% (예를 들어, 0.4 내지 2 wt%)의 농도로 존재한다. CMP 조성물의 양이온성 중합체는 바람직하게 CMP 조성물에서 20 내지 500 ppm (예를 들어, 100 내지 500 ppm)의 농도로 존재한다. 임의적으로, 상기한 것과 같이, 양이온성 계면활성제와 같은, 다른 양이온성 재료는 슬러리에 또한 포함될 수 있다. 일부 바람직한 실시양태에서 이 측면에서 CMP 조성물은 3 또는 3.1 초과 (예를 들어, 3.2 내지 9.5)의 pH, 일부 경우에서, 염기성 pH (바람직하게 약 pH 7.1 내지 9.5)를 갖는다.

[0009] 사용시, 조성물은 필요하면, 사용시에 연마제의 농도가 바람직하게 0.1 내지 0.5 wt%이고, 양이온성 중합체의 농도가 20 내지 100 ppm이 되도록 물 또는 또 다른 적합한 수성 캐리어로 희석될 수 있다.

[0010] 한 실시양태에서, 본 방법에서 유용한 CMP 조성물은 4급화된 폴리(비닐피리딘) 양이온성 중합체, 4급화된 폴리(비닐이미다졸) 양이온성 중합체, 또는 이의 조합의 20 내지 500 ppm을 함유하는 수성 캐리어에 혼탁된 미립자 콜로이드 세리아 연마제의 0.1 내지 2 wt%를 포함하거나, 이것으로 필수적으로 이루어지거나, 이것으로 이루어진다. 임의적으로, CMP 조성물은 7 초과, 및 예를 들어, 11, 10, 9, 8, 또는 7.5 이하의 pH를 갖는다. 바람직하게 CMP 조성물은 3.1 초과 (예를 들어, 3.2 내지 9.5, 또는 7.1 내지 9.5)의 pH를 갖는다.

[0011] 본원에서 기재되는 조성물 및 방법은 유리하게 및 예상외로 블랭킷 웨이퍼 상의 수행보다 실제 반도체 칩 제조에서의 수행에서 더 대표적인, 패턴화된 웨이퍼의 CMP에서 산화규소에 비하여 질화규소에 대하여 예상외로 높은 제거 선택성을 제공한다. 비록 블랭킷 웨이퍼 평가에서의 선택성은 이러한 재료에 대하여 관찰되었지만, 지방 족 4차 기를 포함하는 중합체 및 비-4급화 질소-헵테로아릴 기 (예를 들어, 피리딜 기)를 포함하는 중합체가 산화물 제거에 비하여 질화물 제거에 대해 필요한 패턴 웨이퍼 연마 선택성을 제공하지 못하기 때문에, 중합체 상에 양전하를 공급하도록 하는 4급화된 질소-헵테로아릴 기 (예를 들어, N-알킬피리디늄 및 N-알킬이미다졸륨 기)의 사용은 놀랍게도 관찰된 선택성에서 중요한 인자인듯 하다.

### 도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 실시예 2에 기재된 것과 같이 4급화된 폴리(비닐피리딘) 중합체를 포함하는 CMP 조성물로 패턴화된 웨이퍼를 연마할 시 관찰되는 다양한 과연마(over-polishing) 시간에서 패턴화된 산화규소 제거의 그래프를 제공한다; 나타난 총 두께 값 (Å 단위로)은 50 %의 선 밀도에서 100, 200, 400, 900 및 1800  $\mu\text{m}$ 의 피치의 선 특징에 대하여 측정되었다.

도 2는 실시예 3에 기재된 것과 같이 pH 3.2에서 4급화된 폴리(비닐피리딘) 중합체를 포함하는 CMP 조성물로 패턴화된 웨이퍼를 연마할 시 관찰되는 예비-연마 질화물 두께와 비교하여 15 내지 40 초의 OP 시간에서 남아있는 패턴화된 질화규소의 그래프를 제공한다; 나타난 총 두께 값 (Å 단위로)은 50 %의 선 밀도에서 2, 20, 100, 200, 400, 900 및 1800  $\mu\text{m}$ 의 피치의 선 특징, 90 %, 50 % 및 10 %의 선 밀도에서 50  $\mu\text{m}$ 의 피치의 선 특징, 38 %의 밀도에서 D-셀 특징에 대하여 측정되었다.

도 3은 실시예 3에 기재된 것과 같이 pH 3.2에서 4급화된 폴리(비닐피리딘) 중합체를 포함하는 CMP 조성물로 패턴화된 웨이퍼를 연마할 시 관찰되는 예비-연마 산화물 두께와 비교하여 15 내지 40 초의 OP 시간에서 남아있는 패턴화된 산화규소의 그래프를 제공한다; 나타난 총 두께 값 (Å 단위로)은 50 %의 선 밀도에서 2, 20, 100, 200, 400, 900 및 1800  $\mu\text{m}$ 의 피치의 선 특징, 90 %, 50 % 및 10 %의 선 밀도에서 50  $\mu\text{m}$ 의 피치의 선 특징 및 38 %의 밀도에서 D-셀 특징에 대하여 측정되었다.

도 4는 실시예 4에 기재된 것과 같이 예비-연마 질화물 두께와 비교하여 10 초의 OP 시간에서, 4급화된 폴리(비닐이미다졸) 중합체를 포함하는 CMP 조성물로 패턴화된 웨이퍼를 연마할 시 관찰되는 남아있는 패턴화된 질화규소의 그래프를 제공한다; 정상적인 연마 종결점은 55 초였다; 나타난 총 두께 값 (Å 단위로)은 50 %의 선 밀도에서 0.8, 1, 2, 200, 400 및 1800  $\mu\text{m}$ 의 피치의 선 특징, 10 %, 30 %, 50 %, 70 % 및 90 %의 선 밀도에서 50  $\mu\text{m}$ 의 피치의 선 특징, 37.5 %의 밀도에서 D-셀 특징에 대하여 측정되었다.

도 5는 실시예 4에 기재된 것과 같이 예비-연마 산화물 두께와 비교하여 10 초의 OP 시간에서, 4급화된 폴리(비닐이미다졸) 중합체를 포함하는 CMP 조성물로 패턴화된 웨이퍼를 연마할 시 관찰되는 남아있는 패턴화된 산화규소 제거의 그래프를 제공한다; 정상적인 연마 종결점은 55 초였다; 나타난 총 두께 값 (Å 단위로)은 50 %의 선 밀도에서 0.8, 1, 2, 200, 400 및 1800  $\mu\text{m}$ 의 피치의 선 특징, 10 %, 30 %, 50 %, 70 % 및 90 %의 선 밀도에서

50  $\mu\text{m}$ 의 피치의 선 특징, 37.5 %의 밀도에서 D-셀 특징에 대하여 측정되었다.

도 6은 비교예 5에 기재된 것과 같이 0 (예비(PRE)), 60 및 90 초의 연마 시간에서, 비-4급화된 폴리(비닐피리딘) 중합체를 포함하는 CMP 조성물로 패턴화된 웨이퍼를 연마할 시 관찰되는 남아있는 패턴화된 질화규소의 그래프를 제공한다; 나타난 총 두께 값 ( $\text{\AA}$  단위로)은 50 %의 선 밀도에서 2, 20, 100, 200, 400, 900 및 1800  $\mu\text{m}$ 의 피치의 선 특징, 90 %, 50 % 및 10 %의 선 밀도에서 50  $\mu\text{m}$ 의 피치의 선 특징, 38 %의 밀도에서 D-셀 특징에 대하여 측정되었다.

도 7은 비교예 5에 기재된 것과 같이 0 (예비), 60, 90 및 120 초의 연마 시간에서, 비-4급화된 폴리(비닐피리딘) 중합체를 포함하는 CMP 조성물로 패턴화된 웨이퍼를 연마할 시 관찰되는 남아있는 패턴화된 산화규소의 그래프를 제공한다; 나타난 총 두께 값 ( $\text{\AA}$  단위로)은 50 %의 선 밀도에서 2, 20, 100, 200, 400, 900 및 1800  $\mu\text{m}$ 의 피치의 선 특징, 90 %, 50 % 및 10 %의 선 밀도에서 50  $\mu\text{m}$ 의 피치의 선 특징, 38 %의 밀도에서 D-셀 특징에 대하여 측정되었다.

도 8은 비교예 6에 기재된 것과 같이 예비-연마 질화물 두께와 비교하여 10 초의 OP 시간에서, 폴리MADQUAT 양이온성 중합체를 포함하는 CMP 조성물로 패턴화된 웨이퍼를 연마할 시 관찰되는 남아있는 패턴화된 질화규소의 그래프를 제공한다; 정상적인 연마 종결점은 155 초였다; 나타난 총 두께 값 ( $\text{\AA}$  단위로)은 50 %의 선 밀도에서 2, 20, 100, 200, 400, 900 및 1800  $\mu\text{m}$ 의 피치의 선 특징, 90 %, 50 % 및 10 %의 선 밀도에서 50  $\mu\text{m}$ 의 피치의 선 특징, 38 %의 밀도에서 D-셀 특징에 대하여 측정되었다.

도 9는 비교예 6에 기재된 것과 같이 예비-연마 산화물 두께와 비교하여 10 초의 OP 시간에서, 폴리MADQUAT 양이온성 중합체를 포함하는 CMP 조성물로 패턴화된 웨이퍼를 연마할 시 관찰되는 패턴화된 산화규소 제거의 그래프를 제공한다; 정상적인 연마 종결점은 155 초였다; 나타난 총 두께 값 ( $\text{\AA}$  단위로)은 50 %의 선 밀도에서 2, 20, 100, 200, 400, 900 및 1800  $\mu\text{m}$ 의 피치의 선 특징, 90 %, 50 % 및 10 %의 선 밀도에서 50  $\mu\text{m}$ 의 피치의 선 특징, 38 %의 밀도에서 D-셀 특징에 대하여 측정되었다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본원에서 기재되는 방법에 유용한 CMP 조성물은 수성 캐리어에서 양이온성 중합체 성분 및 미립자 연마제 성분을 포함한다. 양이온성 중합체는 사용 동안 염기성 pH에서도 연마제 입자상에 양전하를 유지하도록 돋는다.
- [0014] 양이온성 중합체 성분은 복수의 4급화된 질소-헤테로아릴 기, 즉, 고리 내 질소 원자 중 하나 이상이 헤테로아릴 고리 상에 (예를 들어, 고리 내 질소 상에) 양의 형식 전하를 부여하도록 알킬화된 방향족 고리에서 하나 이상의 질소를 포함하는 헤테로방향족 화합물을 포함한다. 바람직하게 헤테로아릴 기는 탄소-탄소 결합(예를 들어, 4급화된 폴리(비닐피리딘) 중합체에서와 같이) 또는 탄소-질소 결합(예를 들어, 4급화된 폴리(비닐이미다졸) 중합체에서와 같이)으로 직접 방향족 고리에 또는 알킬렌 스페이서 기 (예를 들어, 메틸렌 ( $\text{CH}_2$ ) 또는 에틸렌 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) 기)를 통하여 중합체의 주쇄에 부착된다. 4급화된 질소 상의 양전하는 예를 들어, 할라이드 (예컨대, 클로라이드), 니트레이트, 메틸су페이트, 또는 음이온의 임의의 조합일 수 있는, 반대 음이온에 의해 균형이 유지된다. 양이온성 중합체는 CMP 조성물에서 바람직하게 20 내지 500 ppm의 농도로 존재한다. 본원에서 기재되는 연마 방법에서 사용시, 양이온성 중합체는 바람직하게 20 내지 100 ppm의 농도로 존재한다.
- [0015] 일부 실시양태에서, 본원에서 기재하는 CMP 조성물 및 방법의 양이온성 중합체 성분의 반복 단위는 R이 4급화된 질소 헤테로아릴 모이어티 (예를 들어, 4급화된 피리딜, 이미다졸릴, 옥사졸릴, 퀴놀리닐, 피라지닐)인 화학식  $-\text{CH}_2\text{CHR}-$ 로 나타낼 수 있다. 전형적으로, 중합체는 20 초과 또는 50 초과의 이러한 반복 단위 (예를 들어, 2 내지 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 또는 5000의 범위)를 포함할 것이다. 일부 실시양태에서, 양이온성 중합체는 폴리(비닐-N-알킬피리디늄) 중합체, 예를 들어 폴리(2-비닐-N-알킬피리디늄) 중합체, 폴리(4-비닐-N-알킬피리디늄) 중합체, 비닐-N-알킬피리디늄 공중합체, 폴리(N1-비닐-N3-알킬이미다졸륨) 중합체 등을 포함하거나, 이것으로 필수적으로 이루어지거나, 이것으로 이루어진다. 임의적으로, 양이온성 중합체는 일부 (바람직하게 50 % 미만) 비이온성 단량체 단위를 포함할 수 있다.
- [0016] 양이온성 중합체의 분자량은 제한되지 않으나, 전형적으로 양이온성 중합체는 5 kDa 이상 (예를 들어, 10 kDa 이상, 20 kDa 이상, 30 kDa 이상, 40 kDa 이상, 50 kDa 이상, 또는 60 kDa 이상) 양이온성 중합체의 중량 평균 분자량을 갖는다. 연마 조성물은 바람직하게 100 kDa 이하 (예를 들어, 80 kDa 이하, 70 kDa 이하, 60 kDa 이하, 또는 50 kDa 이하)의 분자량을 갖는 양이온성 중합체를 포함한다. 바람직하게, 연마 조성물은 5 kDa 내지 100 kDa (예를 들어, 10 kDa 내지 80 kDa, 10 kDa 내지 70 kDa, 또는 15 kDa 내지 70 kDa)의 분자량을 갖는 양

이온성 중합체를 포함한다.

[0017] 미립자 연마제는 염기성 pH에서 입자의 표면 상에 흡착된 양이온성 중합체에 양전하를 띤 수 있는, 집적 회로 재료 및 반도체의 CMP에서의 사용에 적합한 임의의 연마제 재료를 포함할 수 있다. 이러한 물질의 예시는 예를 들어, 실리카, 세리아, 지르코니아 및 티타니아를 포함한다. 바람직한 미립자 연마제는 세리아 (예를 들어, 콜로이드 세리아)이다. 바람직하게, 미립자 연마제는 10 내지 200 nm의 평균 입자 크기를 갖는다. 바람직하게, 세리아 연마제는 10 내지 200 nm, 보다 바람직하게 40 내지 80 nm (예를 들어, 60 nm)의 평균 입자 크기를 갖는 1차 세리아 입자를 포함한다. 세리아 연마제는 보다 큰 입자 크기 (예를 들어, 150 내지 170 nm)를 갖는 2차 세리아 입자를 또한 포함할 수 있다. 바람직하게, 연마제 (예를 들어, 콜로이드 세리아)는 CMP 조성물에서 0.1 내지 2 wt% (예를 들어, 0.4 내지 2 wt%)의 농도로 존재한다. 본원에서 기재하는 것과 같은 연마 방법 동안 사용시 연마제 (예를 들어, 콜로이드 세리아)는 CMP 조성물에서 바람직하게 0.1 내지 0.5 wt% (예를 들어, 0.1 내지 0.4 wt%)의 농도로 존재한다.

[0018] 본 발명의 CMP 조성물은 임의의 pH를 가질 수 있으나, 바람직하게 3.1 초과, 예를 들어 3.15 내지 11 (바람직하게 3.2 내지 9.5)의 범위 내 pH를 갖는다. 일부 바람직한 실시양태에서, 조성물은 염기성 pH, 즉 7 초과의 pH를 갖는다. 일부 실시양태에서, pH는 7.1 내지 11의 범위 내일 수 있다. 일부 바람직한 실시양태에서, pH는 7.1 내지 9.5의 범위 내이다. 조성물의 pH는 임의의 무기 또는 유기 염기가 될 수 있는, 염기성 성분을 포함하는 완충 물질의 포함에 의해 달성되고/달성되거나 유지될 수 있다. 일부 바람직한 실시양태에서, 염기성 성분은 무기 염기 (예를 들어, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨) 또는 염기성 무기 염 (예를 들어, 인산나트륨 또는 인산칼륨, 인산수소염 또는 인산이수소염과 같은 인산 염, 또는 이러한 인산염의 조합; 붕산염, 탄산염), 아민과 같은 유기 염기 (예를 들어, 1차, 2차 또는 3차 아민 (예를 들어, 메틸아민, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올 (AMP), 글리신, 피페라진, 피페리딘, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 피리딘 등과 같은 방향족 질소 헤테로사이클))일 수 있다. 바람직하게, 염기성 pH는 원하는 pH를 달성하는 데 적합한 양 및 비율의 염기성 및 산성 성분을 포함하는 유기 또는 무기 완충제에 의해 유지될 수 있다. 염기성 완충제는 화학 분야에서의 통상의 지식을 가진 자에게 널리 공지되어 있다.

[0019] 본 발명의 연마 조성물은 금속 착화제, 분산제, 부식 억제제, 점도 개질제, 살생물제, 양이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 무기 염 등과 같은 연마 조성물에 흔히 포함되는 하나 이상의 다른 첨가제 재료의 적합한 양을 임의적으로 포함할 수도 있다. 예를 들어, 조성물은 카thon(KATHON), 코르텍(KORDEK), 네올론(NEOLONE) 살생물제와 같은 살생물제; 아세트산, 히스티딘, 리신, 글리신, 피콜린산, 타르타르산, 이미노디아세트산, 알라닌, 벤조산, 니트릴로트리아세트산 (NTA), 글루탐산, 글루타르산, 베타-알라닌, 아스파르트산, 오르니틴, 또는 프롤린과 같은 착화제; 벤조트리아졸 (BTA), 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 테트라졸, 5-아미노테트라졸, 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 페닐포스폰산, 메틸포스폰산과 같은 부식 억제제; 등을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, CMP 조성물은 프로파일 제어 및 전도성을 위해 수용성 염, 예를 들어, 암모늄 니트레이트를 포함할 수 있다. 예를 들어, 조성물은 수용성 염 50 내지 2000 ppm을 포함할 수 있다. CMP 조성물은 질화규소 제거 선택성을 추가로 보조하도록 질화규소에 비하여 산화규소에 선택적으로 결합할 수 있는 양이온성 계면활성제를 포함할 수도 있다.

[0020] 수성 캐리어는 임의의 수성 용매, 예를 들어, 물, 수성 메탄올, 수성 에탄올, 이의 조합 등일 수 있다. 바람직하게, 수성 캐리어는 우세하게 탈이온수를 포함한다.

[0021] 본원에서 기재되는 방법에서 사용되는 연마 조성물은 이 중 많은 것이 기술분야에 통상의 지식을 가진 자에게 공지된, 임의의 적합한 기술에 의해 제조될 수 있다. 연마 조성물은 배치 또는 연속 공정에서 제조될 수 있다. 일반적으로, 연마 조성물은 이의 성분을 임의의 순서로 조합하여 제조될 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "성분"은 개별적인 구성 요소 (예를 들어, 연마제, 중합체, 퀼레이트제, 완충제 등)뿐만 아니라, 구성 요소의 임의의 조합을 포함한다. 예를 들어, 세리아 연마제는 물에서 분산되고, 중합체 성분과 결합하고, 연마 조성물로 성분을 흡입할 수 있는 임의의 방법에 의해 혼합될 수 있다. 전형적으로, 산화제는 이용시, 조성물이 CMP 공정에서의 사용을 위해 준비될 때까지 연마 조성물에 첨가되지 않았고, 예를 들어, 산화제는 연마의 개시 바로 이전에 첨가될 수 있다. pH는 필요에 따라, 산 또는 염기의 첨가에 의해 임의의 적합한 시간에서 추가로 조절될 수 있다.

[0022] 본 발명의 연마 조성물은 사용 전에 수성 용매 (예를 들어, 물)의 적절한 양으로 희석되도록 의도된, 농축물로서 제공될 수도 있다. 이러한 실시양태에서, 연마 조성물 농축물은 수성 용매의 적절한 양으로 농축물의 희석시, 연마 조성물의 각각의 성분이 적절한 사용 범위 내인 양으로 연마 조성물에 존재할 양으로 수성 용매에 분

산 또는 용해된 다양한 성분을 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 조성물 및 방법은 놀랍게도, 연마 동안 패턴화된 웨이퍼의 표면에서 전개하는 염기성 pH에서 산화규소에 비하여 질화규소의 선택적 제거를 제공한다. 이론에 얹매일 의도 없이, 본 발명자들은 패턴화된 웨이퍼 상에서 평가된 종래의 슬러리의 상당한 SiN 제거 속도를 달성하기 위하여, 연마 패드의 표면에서, 연마 슬러리의 pH는 반드시 염기성이어야 한다는 것을 알아냈다. 만약 슬러리의 초기 pH가 산성이면, 표면에서의 pH는 상당한 연마가 시작되기 위하여 > 7로 바뀌어야 한다. 이는 예를 들어, 질화물 제거의 부산물로서 패드 표면 근처 암모니아의 축적 때문에 일어날 수 있다. 전형적으로, 질화물 제거 속도는 패드 표면에서의 pH가 8.5 내지 9.5의 범위 내일 때까지 낮게 (예를 들어, < 100 Å/min) 유지될 것이다. 대조적으로, 산화규소 제거는 pH에 의하여 적게 영향을 받는다.

[0024] 양이온성 중합체의 소정의 유형을 함유하는 CMP 조성물에 대하여 종래 기술에 개시된 바와 같이, 적용되는 종래의 슬러리의 pH가 산성이라면, 패턴화된 웨이퍼 (이뿐만 아니라 패턴화된 웨이퍼가 시뮬레이션하는, 현실의 반도체 기판)의 연마는 일반적으로 상당한 질화물 제거 선택성으로 이어지지 않는다. 만약 산성 pH가 전체 연마 시간 동안 연마 패드 상에서 유지된다면 (예를 들어, 강한 완충제의 사용에 의해) 질화물 제거 속도는 산화물 제거 속도와 비교하여 낮을 것이다 (예를 들어, 100 Å/min 미만). 이에 반하여, 만약 산성 pH가 연마 동안 패드 표면 상에서 천천히 염기성 pH로 이동한다면, 염기성 pH로의 이동은 중성 또는 염기성 슬러리와 비교하여 불필요하게 긴 질화물 연마 개시 기간으로 이어질 것이다. 이는 적어도 일부분은, 연마 패드 표면에서의 필요로 하는 염기성 pH로의 더 느린 이동 때문일 수 있다. 연마 동안 표면 pH에 대한 상이한 조건은 기술분야에서 기재된 많은 양이온성 중합체를 함유하는 산성 슬러리가 패턴화된 웨이퍼가 연마될 때 질화물-대-산화물 선택성이 없거나, 질화물에 비하여 산화물에 대한 제거 속도가 심지어 더 클 수 있다는 전형적인 관찰로 이어졌다 (예를 들어, 하기 비교예 5 및 6으로 입증됨). 본원에서 기재되는 조성물 및 방법에서 놀랍게도, 슬러리의 pH는 적용 시 산성 내지 염기성 범위 내일 수 있고, 질화물 연마를 촉진하는 4급화된 헤테로사이클릭 양이온성 중합체의 독특한 능력 때문에, 패턴화된 웨이퍼 연마에서 높은 선택성을 여전히 달성할 수 있다.

[0025] 본 발명의 CMP 방법은 바람직하게 화학-기계적 연마 장치를 사용하여 달성된다. 전형적으로, CMP 장치는 사용 시 움직이고 궤도, 선형 및(또는) 원형 운동에서 기인하는 속도를 갖는 압반, 압반과 접촉하여 이동시 압반에 대하여 상대적으로 이동하는 연마 패드 및 기판을 연마 패드의 표면과 접촉시키고 그 표면에 대하여 상대적으로 이동시킴으로써 연마되는 기판을 고정하는 캐리어를 포함한다. 기판의 연마는 기판을 연마하도록 기판의 적어도 일부분을 마모시키기 위하여, 기판을 연마 패드 및 본 발명의 연마 조성물과 접촉하도록 놓은 후 이어서 연마 패드를 기판에 대하여 상대적으로 이동시킴으로써 수행한다.

[0026] 하기 실시예는 발명의 특정 측면을 추가로 나타내나, 물론, 어떠한 방식으로도 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본원에서 및 하기 실시예 및 청구범위에서 사용된 바와 같이, 백만분율 (ppm) 또는 중량 퍼센트 (wt%)로 보고된 농도는 관심 있는 활성 성분의 중량을 조성물의 중량으로 나눈 것을 기준으로 한다. 달리 언급이 없으면, 본원에서 사용되는 CMP 조성물의 평가에 대하여 사용된 산화규소 및 질화규소 패턴화된 웨이퍼는 예를 들어, 50 %의 선 밀도에서 피치 값 0.36 µm 내지 1800 µm (피치는 선 및 스페이싱 리세스부의 결합된 너비)를 갖는 선 특징, 10 % 내지 90 %의 밀도에서 피치 50 µm를 갖는 선 특징, 이뿐만 아니라 37 % 내지 38 %의 패턴 밀도에서 0.36 µm x 1.0 µm의 크기를 갖는 메모리-유형 구조 (D-셀 구조)를 포함하는, 여러 패턴 특징을 포함한다.

[0027] 실시예 1

[0028] 이 실시예는 물에서 0.4 wt% 콜로이드 세리아 (평균 1차 입자 크기 60 nm) 및 폴리(2-비닐-N-메틸파리디늄 클로라이드) 47 ppm을 포함하고 상이한 시작 슬러리 pH 값을 갖는 슬러리에 대하여 패드 표면에서의 pH에 미치는 질화물 제거의 효과를 나타낸다. 질화규소 블랭킷 웨이퍼를 150 mL/분 슬러리 유속; 연마 시간: 60 초, 2 psi 하향 힘, 85 rpm 캐리어 속도, 100 rpm 압반 속도에서, 어플라이드 머티리얼스(Applied Materials) 미라(MIRRA) 연마기 상의 다우(DOW) IC1010 패드를 사용하여 연마하였다. 초기 슬러리 pH 값, 관찰한 제거 속도 (RR) 및 패드 표면에서의 pH를 표 1에 기록하였다. 표 1의 데이터로부터 명백하듯이, 3.2 내지 4.5의 초기 pH 값을 갖는 산성 슬러리는 800 Å/min 초과의 제거 속도를 제공하였고, 궁극적으로 패드 표면에서 8.8 내지 9.3의 범위 내 pH를 제공하였다. 3.05의 초기 pH를 갖는 슬러리는 단지 43 Å/min 질화물 제거 속도를 가졌고, 패드 표면에서의 pH는 산성으로 남았다.

표 1

슬러리	슬러리 pH	질화물 RR	페드 표면 pH
1	4.5	830 Å/min	9.3
2	4.0	845 Å/min	9.2
3	3.5	860 Å/min	9.1
4	3.2	865 Å/min	8.8
5	3.05	43 Å/min	3.1

[0029]

[0030]

실시예 2

[0031]

이 실시예는 패턴화된 웨이퍼 상에서 산화물에 비하여 질화물의 제거에 대해 본원에서 기재되는 4급화된 질소-헵테로아릴 펜던트 기를 보유하는 양이온성 중합체를 포함하는 염기성 CMP 슬러리의 선택성을 나타낸다.

[0032]

물에서 콜로이드 세리아 (0.4 wt%, 60 nm의 1차 평균 입자 크기) 및 폴리(2-비닐-N-메틸피리디늄 클로라이드) 50 ppm을 포함하고 9.0의 pH를 갖는 수성 연마 슬러리를 질화물 및 산화물 블랭킷 웨이퍼와 패턴화된 질화규소 및 산화규소를 포함하는 패턴화된 웨이퍼를 연마하는 데 사용하였다. 150 mL/분 슬러리 유속, 2 psi 하향 힘, 85 rpm 캐리어 속도, 100 rpm 압반 속도에서, 미라 연마기 상의 다음 IC1010 패드를 사용하여 연마를 달성하였다. 도 1은 0 초 과연마(over-polish)의 과연마(over-polishing) (OP) 시간 (정상 종결점, EP, 86 초), 13 초 OP, 38 초 OP에서 산화물 제거 (손실)의 그래프를 제공하는 반면, 표 2는 관찰한 질화물 및 산화물 제거 속도 및 선택성 (질화물 RR/산화물 RR)을 제공한다.

표 2

슬러리	SiN RR	산화물 RR	N/O 선택성
블랭킷	785 Å/min	187 Å/min	4.2
페턴	685 Å/min	310 Å/min	2.2

[0033]

[0034]

표 2에서의 데이터는 블랭킷 웨이퍼로부터 패턴화된 웨이퍼로 바뀔 때 산화물과 비교되는 질화물 제거에 대한 선택성이 유지된다는 것을 분명히 나타낸다. 도 1에서의 결과는 산화물 제거가 각각의 과연마 시점에서 조사된 선 특징 (100, 200, 400, 900 및 1800 마이크론 선)에 대하여 매우 일정하였고, 200 및 400 마이크론 선에 대해 제거가 살짝 더 높았음을 보여준다.

[0035]

실시예 3

[0036]

이 실시예는 패턴화된 웨이퍼 상에서 산화물에 비하여 질화물의 제거에 대해 4급화된 질소-헵테로아릴 펜던트 기를 보유하는 양이온성 중합체를 포함하는 산성 CMP 슬러리의 선택성을 추가로 나타낸다.

[0037]

물에서 콜로이드 세리아 (0.4 wt%, 60 nm의 1차 평균 입자 크기) 및 폴리(2-비닐-N-메틸피리디늄 클로라이드) 50 ppm을 포함하고 3.2의 pH를 갖는 수성 연마 슬러리를 질화물 및 산화물 블랭킷 웨이퍼와 패턴화된 질화규소 및 산화규소를 포함하는 패턴화된 웨이퍼를 연마하는 데 사용하였다. 150 mL/분 슬러리 유속, 2 psi 하향 힘, 85 rpm 캐리어 속도, 100 rpm 압반 속도에서, 미라 연마기 상의 다음 IC1010 패드를 사용하여 연마를 달성하였다. 도 2는 시작 산화물 두께 ("예비"로 표지됨)와 비교하여 15 초 및 40 초의 OP 시간에서 남아있는 질화규소의 그래프를 제공하는 반면, 표 3은 관찰한 질화물 및 산화물 제거 속도 및 선택성 (질화물 RR/산화물 RR)을 제공한다. 도 3은 남아있는 산화물의 대응되는 그래프를 제공한다.

표 3

슬러리	SiN RR	산화물 RR	N/O 선택성
블랭킷	867 Å/min	114 Å/min	7.6
페턴	642 Å/min	102 Å/min	6.3

[0038]

[0039] 표 3에서의 데이터는 산화물에 비하여 질화물 제거에 대한 선택성이 블랭킷 및 패턴화된 웨이퍼 모두에 대해 매우 좋다는 것을 분명히 나타낸다. 도 2에서의 결과는 질화물이 시험 조건 하에서 패턴화된 웨이퍼로부터 손쉽게 제거된다는 것을 입증한다. 대조적으로, 도 3에서의 결과는 산화물이 동일한 연마 가동에 비하여 동일한 웨이퍼로부터 거의 제거되지 않아, 산화물 제거에 비하여 질화물 제거에 대한 높은 선택성을 나타낸다.

[0040]

실시예 4

[0041]

이 실시예는 패턴화된 웨이퍼 상에서 산화물에 비하여 질화물의 제거에 대해 4급화된 이미다졸 펜던트 기를 보유하는 양이온성 중합체를 포함하는 CMP 슬러리의 선택성을 나타낸다.

[0042]

물에서 콜로이드 세리아 (0.4 wt%, 60 nm의 1차 평균 입자 크기), 4급화된 폴리(비닐이미다졸) 50 ppm 및 트리에틸아민 (TEA) 650 ppm을 포함하고 7.1의 pH를 갖는 수성 연마 슬러리를 질화물 및 산화물 블랭킷 웨이퍼와 패턴화된 질화규소 및 산화규소를 포함하는 패턴화된 웨이퍼를 연마하는 데 사용하였다. 250 mL/분 슬러리 유속, 2 psi 하향 힘, 85 rpm 캐리어 속도, 100 rpm 압반 속도에서, 어플라이드 머티리얼스 리플렉션(REFLEXION) 연마기 상의 다우 IC1010 패드를 사용하여 연마를 달성하였다. 64의 질화물/산화물 선택성 (1465 Å/min 질화물 제거 속도 및 23 Å/min 산화물 제거 속도)을 블랭킷 웨이퍼에 대하여 관찰하였다. 도 4 및 도 5는 비교를 위해 표지 "예비"에 의해 나타낸 초기 질화물 및 산화물 두께와 함께, 10 초의 과연마 시간 (55 초의 정상 종결점)에서, 각각 남아있는 질화물 및 남아있는 산화물의 그래프를 제공한다. 패턴화된 웨이퍼 상에서 산화물 제거에 비하여 질화물 제거의 예측된 선택성은 5였다.

[0043]

실시예 5 (비교)

[0044]

이 실시예는 비-4급화된 폴리(4-비닐피리딘) 중합체를 포함하는 CMP 슬러리를 이용하는 패턴 웨이퍼 질화물/산화물 연마 선택성의 결핍을 나타낸다.

[0045]

물에서 콜로이드 세리아 (0.4 wt%, 60 nm의 1차 평균 입자 크기), 폴리(4-비닐피리딘) 160 ppm 및 폴리(에틸렌글리콜) (PEG1450) 1000 ppm을 포함하고 4의 pH를 갖는 수성 연마 슬러리를 질화물 및 산화물 블랭킷 웨이퍼와 패턴화된 질화규소 및 산화규소를 포함하는 패턴화된 웨이퍼를 연마하는 데 사용하였다. 150 mL/분 슬러리 유속, 2 psi 하향 힘, 85 rpm 캐리어 속도, 100 rpm 압반 속도에서, 미라 연마기 상의 다우 IC1010 패드를 사용하여 연마를 달성하였다. 블랭킷 웨이퍼를 연마하는 것으로부터의 결과는 187의 질화물/산화물 선택성 (936 Å/min 질화물 제거 속도 및 5 Å/min 산화물 제거 속도)을 나타냈다. 도 6 및 도 7은 비교를 위한 ("예비"로 표지됨) 초기 질화물 및 산화물 두께와 함께, 60, 90 및 120 초의 연마 시간에서, 각각 남아있는 질화물 및 남아있는 산화물의 그래프를 제공한다. 블랭킷 웨이퍼 결과에 대조적으로, 패턴화된 웨이퍼 상에서 연마 결과는 1200 Å/min의 예측된 질화물 제거 속도 및 2400 Å/min의 예측된 산화물 제거 속도로, 0.5 (즉, 질화물 제거보다 산화물 제거가 빠름)의 질화물/산화물 선택성을 나타낸다.

[0046]

실시예 6 (비교)

[0047]

이 실시예는 4급화된 질소-헵테로아릴 기로 관능화되지 않은 4차 아미노 양이온성 중합체를 포함하는 CMP 슬러리가 질화물 제거에 대해 원하는 선택성을 제공하는 데 실패한 것을 나타낸다.

[0048]

물에서 콜로이드 세리아 (0.4 wt%, 60 nm의 1차 평균 입자 크기) 및 "폴리MADQUAT"로도 공지된 폴리(2-메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄 클로라이드) 230 ppm을 포함하고 9의 pH를 갖는 수성 연마 슬러리를 질화물 및 산화물 블랭킷 웨이퍼와 패턴화된 질화규소 및 산화규소를 포함하는 패턴화된 웨이퍼를 연마하는 데 사용하였다. 150 mL/분 슬러리 유속, 2 psi 하향 힘, 85 rpm 캐리어 속도, 100 rpm 압반 속도에서, 미라 연마기 상의 다우 IC1010 패드를 사용하여 연마를 달성하였다. 3.3의 질화물/산화물 선택성 (924 Å/min 질화물 제거 속도 및 277 Å/min 산화물 제거 속도)을 블랭킷 웨이퍼에 대하여 관찰하였다. 패턴화된 웨이퍼에 대한 연마 결과는 질화물 및 산화물의 각각의 초기 두께 ("예비")와 비교하여, 10 초의 과연마 (정상 종결점 155초) 질화물 및 산화

물에 대해 각각 도 8 및 도 9에 나타나 있다. 패턴화된 웨이퍼에 대한 예측된 질화물 제거 속도는 800 Å/min 였고 예측된 산화물 제거 속도는 4000 Å/min으로, 0.2의 질화물/산화물 선택성 (즉, 슬러리는 산화물 제거에 대해 선택적이다)을 제공한다. 따라서, 본원에서 기재되는 결과는 4급화된 질소-헵테로아릴 양이온성 중합체만이 산화물 제거에 비하여 질화물 제거에 대한 필요로 하는 선택성을 제공하는 반면, 지방족 4차 아미노 기가 있는 4급화된 중합체는 이러한 선택성을 보이지 않는다는 것을 나타낸다.

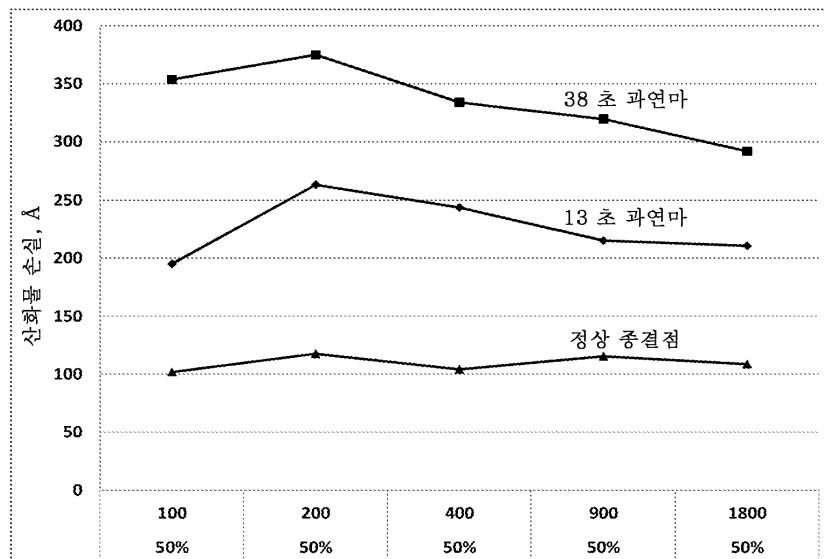
[0049] 본원에 인용된 간행물, 특히 출원 및 특허를 비롯한 모든 참고문헌은, 각각의 참고문헌이 개별적으로 및 구체적으로 참고로 포함되는 것을 나타낸 것 및 그 전문이 본원에 제시된 것과 동일한 정도로, 본원에 참조로 포함된다.

[0050] 본 발명을 기재하는 문맥 (특히 하기 청구범위의 문맥)에서의 용어 "하나" 및 "한" 및 "그" 및 유사 언급의 사용은 본원에 달리 나타내거나 문맥상 명백하게 모순되지 않는 한, 단수 및 복수 모두를 포함하는 것으로 간주되어야 한다. 용어 "포함하는," "갖는," "비롯한" 및 "함유하는"이라는 용어는 달리 언급되지 않는 한, 개방형 용어 (즉, "포함하나, 이에 제한되지는 않는 것"을 의미함)로 간주되어야 한다. 용어 "이루어지는" 및 "이루어지다"는 임의의 조성물 또는 방법을 주어진 청구범위 또는 명세서의 부분에서 나열된, 각각 명시된 성분 또는 단계로 제한하는, 폐쇄형 용어로 간주되어야 한다. 또한, 이의 개방성 때문에, 용어 "포함하는"은 주어진 청구범위 또는 명세서의 부분에서 나열된 것을 넘는 다른 성분 또는 단계를 포함하는 조성물 및 방법에 추가로, 명시된 성분 또는 단계로 "필수적으로 이루어지는" 또는 "이루어지는" 조성물 및 방법을 폭넓게 포함한다. 본원에서 값의 범위의 언급은 본원에 달리 나타내지 않는 한, 단순히 범위 내에 속하는 각 개별 값을 개별적으로 언급하는 것의 약식 방법으로서 역할을 하고자 하는 것이며, 각각의 개별 값은 그것이 본원에 개별적으로 언급된 것처럼 본 명세서에 포함된다. 측정에 의하여 얻어진 모든 수치 (예를 들어, 중량, 농도, 물리적 치수, 제거 속도, 유속 등)는 절대적으로 정확한 수로 간주되지 않아야 하고, 용어 "약"이 명시적으로 언급되었는지와 관계없이, 흔히 기술분야에서 사용하는 측정 기술의 공지된 범위 내의 값을 포함하는 것으로 고려되어야 한다. 본원에 기재된 모든 방법은 본원에 달리 나타내거나 문맥상 달리 명백하게 모순되지 않는 한, 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 본원에 제공된 임의의 및 모든 예, 또는 예시적 언어 (예컨대, "예를 들어")의 사용은 단순히 본 발명의 소정의 측면을 더 잘 예시하려는 것이며, 달리 주장되지 않는 한, 본 발명의 범주에 제한을 두는 것은 아니다. 본 명세서의 어떠한 언어도 임의의 청구되지 않은 요소를 본 발명의 실시에 필수적인 것으로 나타내는 것으로서 간주되어서는 안 된다.

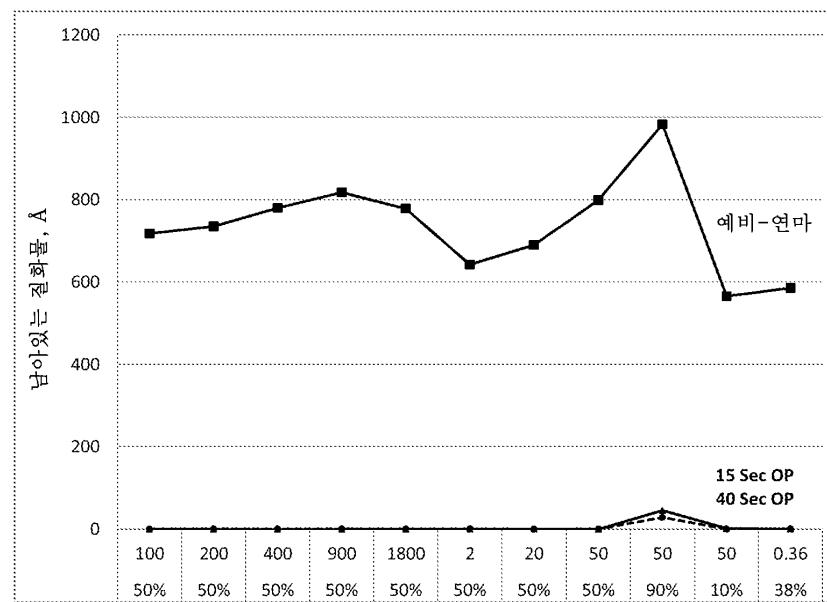
[0051] 본 발명을 수행함에 있어서 본 발명자들에게 공지된 최선의 방식을 비롯한, 본 발명의 바람직한 실시양태가 본원에 기재되어 있다. 상기 설명을 읽으면, 그러한 바람직한 실시양태의 변형이 통상의 기술자에게 명백해질 수 있다. 본 발명자들은 통상의 기술자가 적절한 경우에 이러한 변형을 사용할 것으로 예상하며, 본 발명자들은 본 발명이 본원에 구체적으로 기재된 것과 달리 실시되게 의도한다. 따라서, 본 발명은 적용 범령에 의해 허용되는 바와 같이, 본원에 첨부된 청구범위에 언급된 주제의 모든 변형 및 등가물을 포함한다. 또한, 본원에 달리 나타내거나 문맥상 달리 명백하게 모순되지 않는 한, 그의 모든 가능한 변형으로의 상기-기재된 요소의 임의의 조합이 본 발명에 의해 포함된다.

## 도면

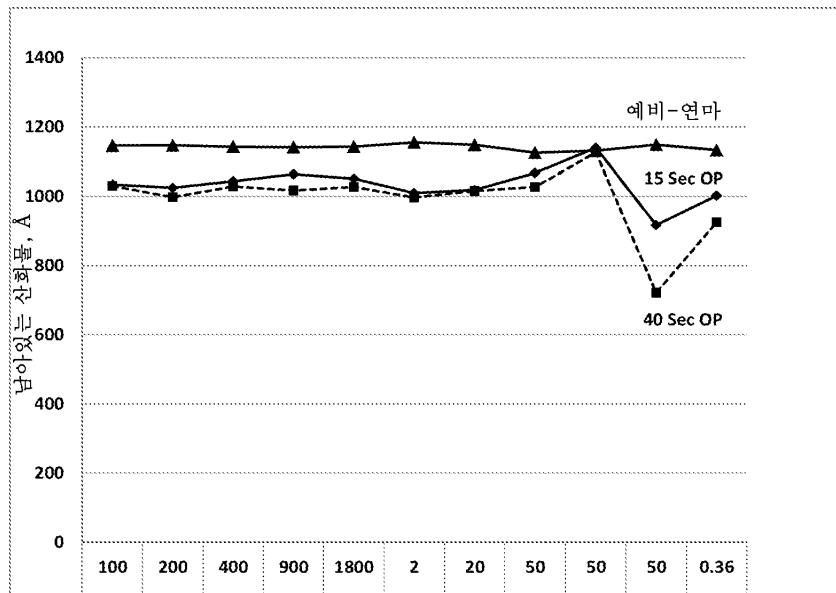
## 도면1



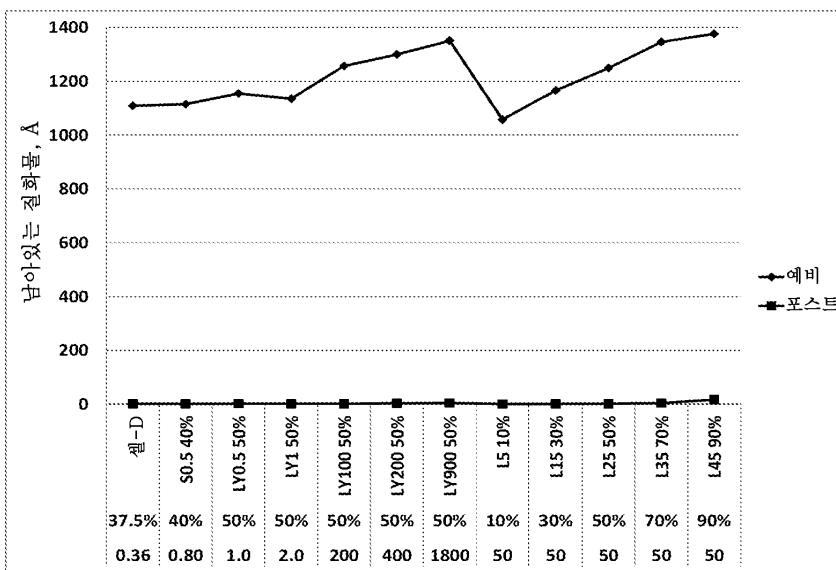
## 도면2



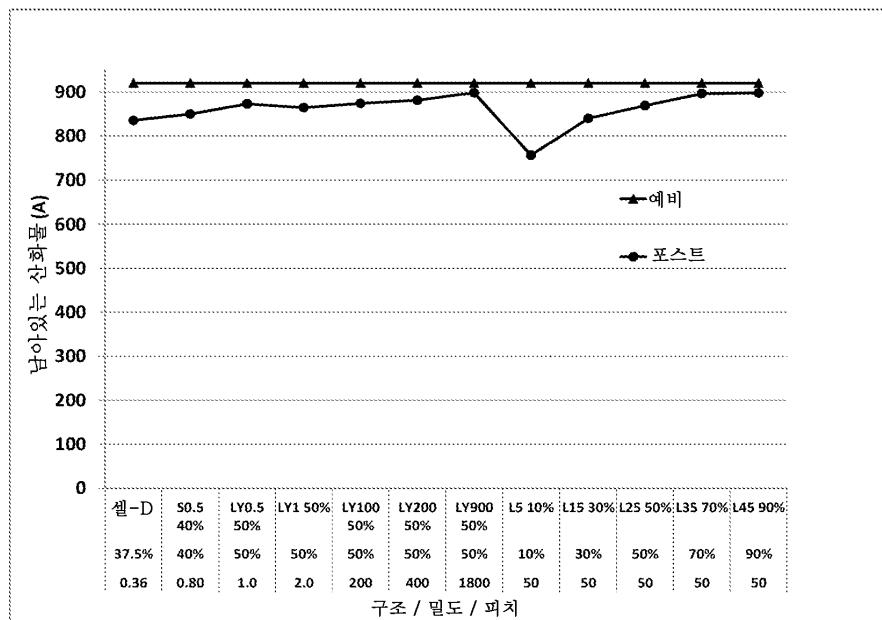
### 도면3



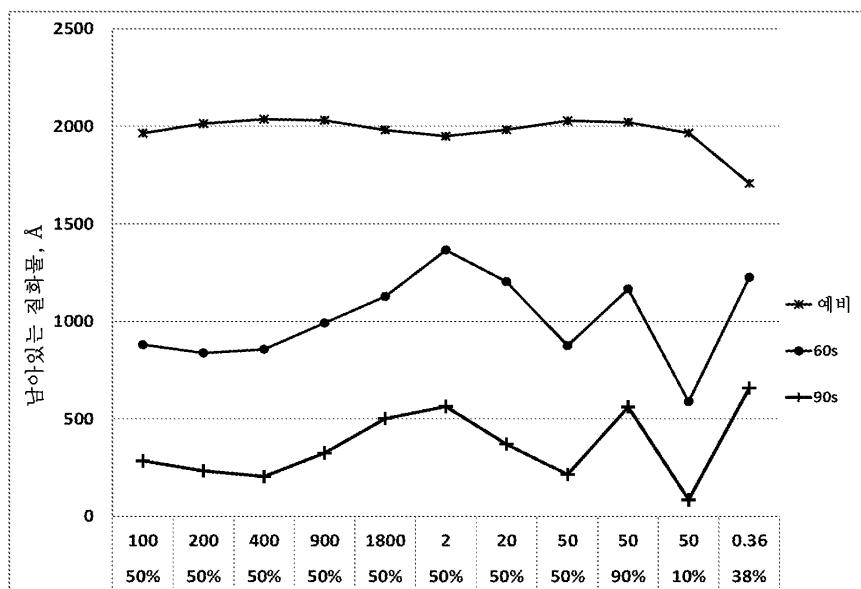
## 도면4



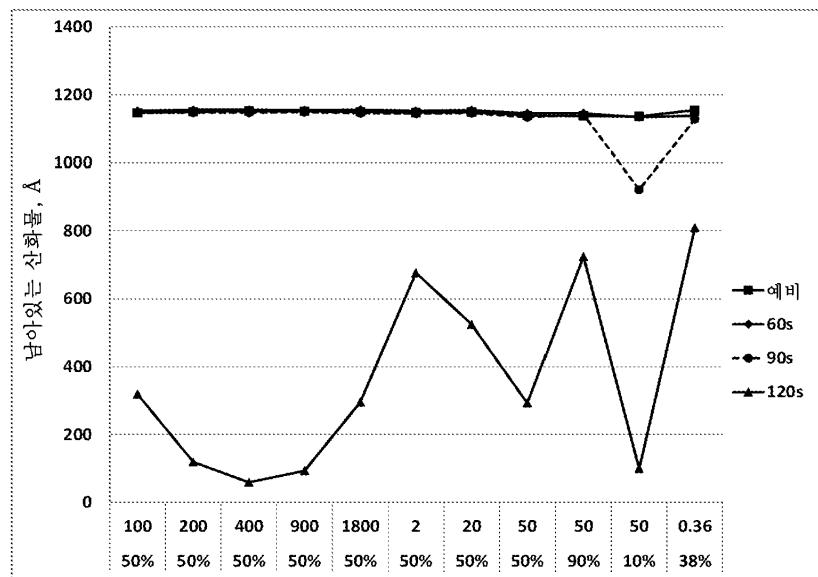
도면5



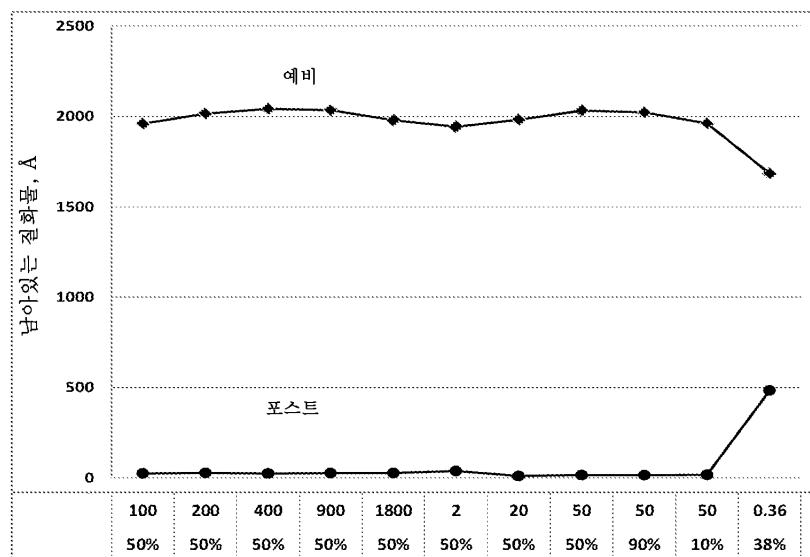
도면6



도면7



도면8



도면9

