



등록특허 10-2625476



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년01월17일  
(11) 등록번호 10-2625476  
(24) 등록일자 2024년01월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09G 1/02* (2006.01) *C09G 1/04* (2006.01)  
*C09K 3/14* (2006.01) *H01L 21/3105* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C09G 1/02* (2013.01)  
*C09G 1/04* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7024277
- (22) 출원일자(국제) 2016년01월26일  
심사청구일자 2021년01월06일
- (85) 번역문제출일자 2017년08월30일
- (65) 공개번호 10-2017-0109642
- (43) 공개일자 2017년09월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/014858
- (87) 국제공개번호 WO 2016/126458  
국제공개일자 2016년08월11일
- (30) 우선권주장  
14/612,736 2015년02월03일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현  
KR1020130126536 A\*  
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 유밀

(54) 발명의 명칭 **질화규소 제거를 위한 CMP 조성물**

**(57) 요 약**

본 발명은, 화학-기계적 연마 조성물로서, (a) Mg, Ca, Al, B, Be, 및 이들의 조합물로부터 선택된 금속 이온을 사용하여 표면 개질되는 콜로이드 실리카 입자로서, 상기 콜로이드 실리카 입자가 약 1.5개 하이드록실/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$  내지 약 8개 하이드록실/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$ 의 표면 하이드록실 기 밀도를 갖는, 콜로이드 실리카 입자, (b) 음이온성 계면활성제, (c) 완충제, 및 (d) 물을 포함하며, 상기 연마 조성물이 약 2 내지 약 7의 pH를 가지며, 상기 연마 조성물이 금속을 산화시키는 산화제를 실질적으로 함유하지 않는, 화학-기계적 연마 조성물을 제공한다. 본 발명은, 본 발명의 화학-기계적 연마 조성물을 사용하여 기판을 화학-기계적으로 연마시키는 방법을 추가로 제공한다. 전형적으로, 상기 기판은 질화규소, 산화규소, 및/또는 다결정규소를 함유한다.

(52) CPC특허분류

*C09K 3/1463* (2013.01)

*H01L 21/31053* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

US20080057716 A1

KR1020070079055 A

US20070054495 A1

JP2009289885 A

JP2007258606 A

JP2008112970 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

화학-기계적 연마 조성물로서,

(a) Mg, Ca, Al, B, Be, 및 이들의 조합물로부터 선택된 금속 이온을 사용하여 표면 개질되는 콜로이드 실리카 입자로서, 상기 콜로이드 실리카 입자가 1.5개 하이드록실/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$  내지 8개 하이드록실/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$ 의 표면 하이드록실 기 밀도를 갖고, 상기 콜로이드 실리카 입자가 0.1개 내지 0.2개 금속 이온/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$ 을 포함하고, 상기 금속 이온이 알루미늄 이온인, 콜로이드 실리카 입자,

(b) 음이온성 계면활성제,

(c) 완충제, 및

(d) 물

을 포함하고,

2 내지 7의 pH를 가지며,

금속을 산화시키는 산화제를 함유하지 않는, 화학-기계적 연마 조성물.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 콜로이드 실리카 입자가 0.1 중량% 내지 5 중량%의 양으로 존재하는, 화학-기계적 연마 조성물.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 콜로이드 실리카 입자가 20  $\text{nm}$  내지 100  $\text{nm}$ 의 평균 입자 직경을 갖는, 화학-기계적 연마 조성물.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 음이온성 계면활성제가 카복실산, 설폰산, 인산, 및 이들의 조합물로부터 선택된 작용기를 포함하는 모노머의 폴리머 또는 코폴리머이고, 상기 음이온성 계면활성제가 100,000 달톤 이하의 평균 분자량을 가지며, 그리고 상기 음이온성 계면활성제가 5  $\text{ppm}$  내지 200  $\text{ppm}$ 의 양으로 존재하는, 화학-기계적 연마 조성물.

#### 청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 음이온성 계면활성제가 폴리(아크릴산-코-말레산) 코폴리머인, 화학-기계적 연마 조성물.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 음이온성 계면활성제가 적어도 1종의 설폰산 기를 포함하는 모노머성 계면활성제인, 화학-기계적 연마 조성물.

#### 청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 연마 조성물이 비이온성 계면활성제를 추가로 포함하는, 화학-기계적 연마 조성물.

#### 청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 완충제가 유기 카복실산을 포함하는, 화학-기계적 연마 조성물.

**청구항 9**

청구항 1에 있어서, 상기 연마 조성물이 과산화수소, 질산제2철, 요오드산칼륨, 과아세트산, 및 과망간산칼륨을 함유하지 않는, 화학-기계적 연마 조성물.

**청구항 10**

기판을 화학 기계적으로 연마하는 방법으로서,

(i) 기판을,

(a) Mg, Ca, Al, B, Be, 및 이들의 조합물로부터 선택된 금속 이온을 사용하여 표면 개질되는 콜로이드 실리카 입자로서, 상기 콜로이드 실리카 입자가 1.5개 하이드록실/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$  내지 8개 하이드록실/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$ 의 표면 하이드록실 기 밀도를 갖고, 상기 콜로이드 실리카 입자가 0.1 내지 0.2개의 금속 이온/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$ 를 포함하고, 상기 금속 이온이 알루미늄 이온인, 콜로이드 실리카 입자,

(b) 음이온성 계면활성제,

(c) 완충제, 및

(d) 물

을 포함하는 화학-기계적 연마 조성물, 및 연마 패드와 접촉시키는 단계로서,

상기 연마 조성물이 2 내지 7의 pH를 가지며, 상기 연마 조성물이 금속을 산화시키는 산화제를 함유하지 않는, 단계;

(ii) 상기 연마 패드 및 상기 화학-기계적 연마 조성물을 상기 기판에 대하여 이동시키는 단계, 및

(iii) 상기 기판의 적어도 일부를 마멸시켜(abrading) 상기 기판을 연마시키는 단계를 포함하는, 화학 기계적 연마 방법.

**청구항 11**

청구항 10에 있어서, 상기 콜로이드 실리카 입자가 0.1 중량% 내지 5 중량%의 양으로 존재하는, 화학 기계적 연마 방법.

**청구항 12**

청구항 10에 있어서, 상기 콜로이드 실리카 입자가 20  $\text{nm}$  내지 100  $\text{nm}$ 의 평균 입자 직경을 갖는, 화학 기계적 연마 방법.

**청구항 13**

청구항 10에 있어서, 상기 음이온성 계면활성제가 카복실산, 셀론산, 인산, 및 이들의 조합물로부터 선택된 작용 기를 포함하는 모노머의 폴리머 또는 코폴리머이고, 상기 음이온성 계면활성제가 100,000 달톤 이하의 평균 분자량을 가지며, 상기 음이온성 계면활성제가 5 ppm 내지 200 ppm의 양으로 존재하는, 화학 기계적 연마 방법.

**청구항 14**

청구항 13에 있어서, 상기 음이온성 계면활성제가 폴리(아크릴산-코-말레산) 코폴리머인, 화학 기계적 연마 방법.

**청구항 15**

청구항 13에 있어서, 상기 음이온성 계면활성제가 적어도 1종의 셀론산 기를 포함하는 모노머성 계면활성제인, 화학 기계적 연마 방법.

**청구항 16**

청구항 10에 있어서, 상기 연마 조성물이 비이온성 계면활성제를 추가로 포함하는, 화학 기계적 연마 방법.

**청구항 17**

청구항 10에 있어서, 상기 완충제가 유기 카복실산을 포함하는, 화학 기계적 연마 방법.

**청구항 18**

청구항 10에 있어서, 상기 연마 조성물이 과산화수소, 질산제2철, 요오드산칼륨, 과아세트산, 및 과망간산칼륨을 함유하지 않는, 화학 기계적 연마 방법.

**청구항 19**

청구항 10에 있어서, 상기 기판이 질화규소를 포함하고, 상기 질화규소의 적어도 일부가 마멸되어 상기 기판을 연마시키는, 화학 기계적 연마 방법.

**청구항 20**

청구항 19에 있어서, 상기 기판이 산화규소를 추가로 포함하고, 상기 산화규소의 적어도 일부가 마멸되어 상기 기판을 연마시키는, 화학 기계적 연마 방법.

**청구항 21**

청구항 19에 있어서, 상기 기판이 다결정규소를 추가로 포함하고, 상기 다결정규소의 적어도 일부가 마멸되어 상기 기판을 연마시키는, 화학 기계적 연마 방법.

**청구항 22**

삭제

**청구항 23**

삭제

**발명의 설명****기술 분야****배경 기술**

[0001] 가능한 기술로서, 성능 개선을 위해 현대 논리 소자 (45 nm 및 이를 능가하는 기술의 노드)에 높은-K 금속 게이트 모듈이 도입되었다. 대체 금속 게이트 (게이트 라스트) 방법이, 특히 20 nm 및 이를 능가하는 진보된 소자 제작에서 높은-k 금속 게이트 모듈에 대한 주류 기술이 되었다. 대체 금속 게이트 모듈에 대해서는, 선택적인 산화물/질화물 연마, 다중 개방 연마 (Poly Open Polishing: POP) 및 자가 정렬 접촉 (SAC)을 포함하는 다수의 중요한 CMP 공정이, 엄격한 평탄성 및 결합 요구를 충족하도록 최적화되어야 한다. 소자를 제작하기 위한 다수의 공정이 존재하지만, 빈번하게는 질화규소가 덮개 층(capping layer)으로 그리고 식각 정지 층으로 사용된다. POP 및 SAC 단계에 대해서는, 덮개용의 질화규소 층을 선택적으로 제거하고, 정확한 게이트 높이 조절을 위해 다결정규소 게이트 또는 산화물 층 위의 구멍(well)을 막고, 상기 게이트 주변의 산화물 손실 또는 부식을 최소화시키는 것은 매우 도전적이다. 한편, POP 단계에 대한 부식은, 금속 층의 증착 및 차후 금속 연마하여 게이트를 형성시킨 후에 금속 잔여물, 예컨대 알루미늄을 생성시킬 수 있다.

[0002] 대체 금속 게이트 (RMG) 공정에서 CMP 연마의 전형적인 2단계는 다음과 같다: (i) 벌크 산화물 제거, 지형 평탄화, 및 질화물 응력 및 덮개 층에 대한 선택적 정지, 및 (ii) 산화물에 대한 조정가능한 선택성을 갖는, 더 높은 질화물 연마 속도. 전형적으로, 상기 제1 단계에 대한 실리카 기반 또는 세리아 기반의 슬러리는 산화물:질화물의 선택성이 더 높아야 한다. 실제로, 질화물 손실 및 주변의 산화물 디싱(dishing)에 대한 불균일성이 있을 것이다. POP 연마에 대해서는 이러한 표면 지형을 최소화시키는 것이 중요하거나, 이는 후속 금속화 단계에서 불량한 게이트 높이 조절 및 결합성을 초래할 수도 있다. 일반적으로, RMG 공정에서의 엄격한 요건을 충족하기 위해서는 POP 연마에 대해 유연한 질화물:산화물 선택성이 필요하다. SAC에서의 도전에서는 유사하게, 탁월

한 평탄화 효율 및 지형을 제공하는 더 높은 질화물:산화물 선택성이 필요하다.

[0003] 따라서, 당해 분야에서는, 질화규소, 산화규소, 및 다결정규소의 바람직한 조정가능한 선택성을 제공할 수 있고, 적합한 제거율을 갖는 연마 조성물 및 방법이 계속해서 필요하다.

### 발명의 내용

[0004] 본 발명은, 화학-기계적 연마 조성물로서, (a) Mg, Ca, Al, B, Be, 및 이들의 조합물로부터 선택된 금속 이온을 사용하여 표면 개질되는 콜로이드 실리카 입자로서, 상기 콜로이드 실리카 입자가 약 1.5개 하이드록실/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$  내지 약 8개 하이드록실/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$ 의 표면 하이드록실 기 밀도를 갖는, 콜로이드 실리카 입자, (b) 음이온성 계면활성제, (c) 완충제, 및 (d) 물을 포함하고, 상기 연마 조성물이 약 2 내지 약 7의 pH를 가지며, 상기 연마 조성물이 금속을 산화시키는 산화제를 함유하지 않거나 실질적으로 함유하지 않는, 화학-기계적 연마 조성물을 제공한다.

[0005] 본 발명은 또한, 기판의 화학 기계적 연마 방법으로서, (i) 기판을, (a) Mg, Ca, Al, B, Be, 및 이들의 조합물로부터 선택된 금속 이온을 사용하여 표면 개질되는 콜로이드 실리카 입자로서, 상기 콜로이드 실리카 입자가 약 1.5개 하이드록실/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$  내지 약 8개 하이드록실/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$ 의 표면 하이드록실 기 밀도를 갖는, 콜로이드 실리카 입자, (b) 음이온성 계면활성제, (c) 완충제, 및 (d) 물을 포함하는 화학-기계적 연마 조성물 및 연마 패드와 접촉시키는 단계로서, 상기 연마 조성물이 약 2 내지 약 7의 pH를 가지며, 상기 연마 조성물이 금속을 산화시키는 산화제를 함유하지 않거나 실질적으로 함유하지 않는, 접촉 단계; (ii) 연마 패드 및 화학-기계적 연마 조성물을 기판에 대하여 이동시키는 단계, 및 (iii) 기판의 적어도 일부를 마멸시켜서(abrade) 기판을 연마시키는 단계를 포함하는, 기판의 화학 기계적 연마 방법을 제공한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 본 발명은, 화학-기계적 연마 조성물로서, (a) Mg, Ca, Al, B, Be, 및 이들의 조합물로부터 선택된 금속 이온을 사용하여 표면 개질되는 콜로이드 실리카 입자로서, 상기 콜로이드 실리카 입자가 약 1.5개 하이드록실/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$  내지 약 8개 하이드록실/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$ 의 표면 하이드록실 기 밀도를 갖는, 콜로이드 실리카 입자, (b) 음이온성 계면활성제, (c) 완충제, 및 (d) 물을 포함하고 이들로 필수적으로 이루어지거나 이들로 이루어지며, 상기 연마 조성물이 약 2 내지 약 7의 pH를 가지며, 상기 연마 조성물이 금속을 산화시키는 산화제를 함유하지 않거나 실질적으로 함유하지 않는, 화학-기계적 연마 조성물을 제공한다.

[0007] 상기 연마 조성물은 Mg, Ca, Al, B, Be, 및 이들의 조합물로부터 선택된 금속 이온을 사용하여 표면 개질되는 콜로이드 실리카 입자로 이루어지는 연마제를 포함한다. 바람직한 구현예에서, 금속 이온은 알루미늄 이온(즉, Al(III))이다. 콜로이드 실리카 입자는 임의의 적합한 콜로이드 실리카 입자일 수 있고, 전형적으로 "습식 공정" 콜로이드 실리카 입자이다. 본원에 사용된 "습식-공정" 실리카는, 침전, 축합-중합, 또는 유사한 공정에 의해 제조된 (예를 들면, 건식 또는 발열 실리카에 반대되는) 실리카이다. 콜로이드 실리카 입자는 금속 이온의 부재 하에서 제조되어, Mg, Ca, Al, B, 및/또는 Be로부터 선택된 금속 이온을 사용하여 표면 개질되기 전 콜로이드 실리카 입자는 금속 이온을 함유하지 않거나 실질적으로 함유하지 않는다. 바람직하게는, 콜로이드 실리카 입자는  $\text{Si(OH)}_4$ 의 축합-중합에 의해서 제조된다. 전구물질  $\text{Si(OH)}_4$ 는 예를 들면, 고순도 알록시실란, 예컨대 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS)의 가수분해에 의해서 얻어질 수 있다. 그와 같은 콜로이드 실리카는 다양한 상업적으로 입수가능한 제품, 예컨대 Fuso PL-1, PL-1H, PL-1SL, PL-2, PL-2L, PL-3, PL-3H, PL-3L, PL-5, PL-6L, PL-7, PL-7H, PL-10H, PL-SH3 및 PL-20 제품, 및 Nalco 1050, 2327, 및 2329 제품 뿐만 아니라, DuPont, Bayer, Applied Research, Nissan Chemical, 및 Clariant로부터 입수가능한 다른 유사한 제품으로서 얻어질 수 있다.

[0008] 콜로이드 실리카 입자는 약 1.5개 이상의 하이드록실/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$ , 예를 들면, 약 1.6개 이상의 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 1.7개 이상의 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 1.8개 이상의 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 1.9개 이상의 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 2.0개 이상의 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 2.2개 이상의 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 2.4개 이상의 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 2.6개 이상의 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 2.8개 이상의 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 3개 이상의 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 4개 이상의 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 또는 약 5개 이상의 하이드록실/ $\text{nm}^2$ 의 표면 하이드록실 기 밀도를 가질 수 있다. 대안적으로 또

는 추가적으로, 콜로이드 실리카 입자는 약 8개 이하의 하이드록실/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$ , 예를 들면, 약 7.5 개 이하의 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 7개 이하의 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 6.5개 이하의 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 6개 이하의 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 5.5개 이하의 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 또는 약 5개 이하의 하이드록실/ $\text{nm}^2$ 의 표면 하이드록실 기 밀도를 가질 수 있다. 따라서, 콜로이드 실리카 입자는 상기 언급된 종료점 중 임의의 2개에 의해서 경계지어지는 표면 하이드록실 기 밀도를 가질 수 있다. 예를 들면, 콜로이드 실리카 입자는 약 1.5개 하이드록실/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$  내지 약 8개 하이드록실/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$ , 약 1.6개 하이드록실/ $\text{nm}^2$  내지 약 8개 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 1.7개 하이드록실/ $\text{nm}^2$  내지 약 8개 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 1.8개 하이드록실/ $\text{nm}^2$  내지 약 8개 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 1.9개 하이드록실/ $\text{nm}^2$  내지 약 8개 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 2.0개 하이드록실/ $\text{nm}^2$  내지 약 8개 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 2.2개 하이드록실/ $\text{nm}^2$  내지 약 8개 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 2.4개 하이드록실/ $\text{nm}^2$  내지 약 8개 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 2.6개 하이드록실/ $\text{nm}^2$  내지 약 8개 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 2.8개 하이드록실/ $\text{nm}^2$  내지 약 8개 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 3개 하이드록실/ $\text{nm}^2$  내지 약 8개 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 3개 하이드록실/ $\text{nm}^2$  내지 약 7개 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 3개 하이드록실/ $\text{nm}^2$  내지 약 6.5개 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 약 3개 하이드록실/ $\text{nm}^2$  내지 약 6개 하이드록실/ $\text{nm}^2$ , 또는 약 4개 하이드록실/ $\text{nm}^2$  내지 약 6개 하이드록실/ $\text{nm}^2$ 의 표면 하이드록실 기 밀도를 가질 수 있다.

[0009] 콜로이드 실리카 입자의 표면 하이드록실 기 밀도는 임의의 적합한 방법을 사용하여 측정될 수 있다. 구현예에서, 콜로이드 실리카 입자의 수성 분산물은 적정 샘플을 제조하도록 4.0의 pH를 갖게끔 조정될 수 있다. 적정 샘플은 pH 9.0까지의 알려진 농도를 갖는 수성 수산화나트륨 용액을 사용하여 적정되어, 적정 샘플 중에 존재하는 하이드록실 기의 수를 측정할 수 있다. 콜로이드 실리카 입자의 표면적은 임의의 적합한 방법을 사용하여, 예를 들면, BET 방법에 의해 측정될 수 있다. 따라서, 하이드록실 기의 수/ $\text{nm}^2$ 가 측정될 수 있다.

[0010] 콜로이드 실리카 입자는 임의의 적합한 방법을 사용하여 표면 개질될 수 있다. 구현예에서, 콜로이드 실리카 입자는 담체, 예컨대 물 중에 분산된 다음, 금속 이온의 적합한 공급원을 사용하여 표면 처리된다. 구현예에서, 금속 이온의 공급원은 수용성 금속 염이다. 예를 들면, 콜로이드 실리카 입자의 수성 분산물은, 콜로이드 실리카 입자의 표면이 금속 이온과 회합되게 되도록 금속 염의 수용액으로 처리될 수 있다. 금속 이온과 콜로이드 실리카 입자 표면의 회합은, 콜로이드 실리카 입자의 표면 상에서 발견된 실라놀 기와의 결합을 포함하는 것으로 생각된다. 금속 이온은 콜로이드 실리카 입자의 표면과 회합되며, 상기 입자의 내부에는 있지 않다.

[0011] 콜로이드 실리카 입자는 약 0.1개 이상, 예를 들면, 약 0.11개 이상, 약 0.12개 이상, 약 0.13개 이상, 약 0.14 개 이상, 또는 약 0.15개 이상의 금속 이온/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$ 를 포함한다. 대안적으로, 또는 추가적으로, 콜로이드 실리카 입자는 약 0.2개 이하, 예를 들면, 약 0.19개 이하, 약 0.18개 이하, 약 0.17개 이하, 또는 약 0.16개 이하)의 금속 이온/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$ 를 포함한다. 따라서, 콜로이드 실리카 입자는 상기 언급된 종료점 중 임의 2개에 의해서 경계지어지는 양(amount)의 금속 이온/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$ 을 포함할 수 있다. 예를 들면, 콜로이드 실리카 입자는 약 0.1 내지 약 0.2개, 약 0.1 내지 약 0.19개, 약 0.1 내지 약 0.18개, 약 0.1 내지 약 0.17개, 약 0.1 내지 약 0.16개, 약 0.11 내지 약 0.2개, 약 0.12 내지 약 0.2개, 약 0.13 내지 약 0.2개, 약 0.14 내지 약 0.2개, 또는 약 0.15 내지 약 0.2개의 금속 이온/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$ 을 포함할 수 있다.

[0012] 금속 이온의 수/콜로이드 실리카 입자의 표면적  $\text{nm}^2$ 은 임의의 적합한 방법을 사용하여 측정될 수 있다. 구현예에서, 상기 표면적은 예를 들면, BET 방법을 사용하여 측정될 수 있다. 콜로이드 실리카 입자의 분산물은 공지된 농도의 금속 이온을 갖는 수용액을 사용하여 처리될 수 있다. 적합한 처리 기간 후에, 용액 중에 남아있는 금속 이온의 농도가 측정될 수 있다. 출발 금속 이온 농도와 처리 후 농도에서의 차는 콜로이드 실리카 입자의 표면과 회합된 금속 이온의 양을 나타내어서, 금속 이온의 수/상기 입자의 표면적  $\text{nm}^2$ 를 계산할 수 있다.

[0013] 콜로이드 실리카 입자는 임의의 적합한 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 콜로이드 실리카 입자는 약 20  $\text{nm}$  이상, 약 25  $\text{nm}$  이상, 약 30  $\text{nm}$  이상, 약 35  $\text{nm}$  이상, 약 40  $\text{nm}$  이상, 약 45  $\text{nm}$  이상, 또는 약 50  $\text{nm}$  이상의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 대안적으로, 또는 추가적으로, 콜로이드 실리카 입자는 약 100  $\text{nm}$  이하, 예를

들면, 약 90 nm 이하, 약 80 nm 이하, 약 70 nm 이하, 또는 약 60 nm 이하의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 따라서, 콜로이드 실리카 입자는 상기 언급된 종료점 중 임의의 2개에 의해서 경계지어지는 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 예를 들면, 콜로이드 실리카 입자는 약 20 nm 내지 약 100 nm, 약 20 nm 내지 약 90 nm, 약 20 nm 내지 약 80 nm, 약 20 nm 내지 약 70 nm, 약 20 nm 내지 약 60 nm, 약 30 nm 내지 약 100 nm, 약 30 nm 내지 약 90 nm, 약 30 nm 내지 약 80 nm, 약 30 nm 내지 약 70 nm, 또는 약 30 nm 내지 약 60 nm의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 콜로이드 실리카는 임의의 적합한 형태를 가질 수 있다. 콜로이드 실리카는 구체 형태, 타원 형태, 또는 비구체 "고치(cocoon)" 형태를 가질 수 있다. 상기 입자의 크기는 이 입자를 포함하는 최소 구체의 직경이다. 콜로이드 실리카 입자의 입자 크기는 임의의 적합한 기술을 사용하여, 예를 들면, 레이저 회절 기술을 사용하여 측정될 수 있다. 적합한 입자 크기 측정 기계는 예를 들면, 말번 인스트루먼츠 (영국, 말번)로부터 입수 가능하다.

[0014] 콜로이드 실리카 입자는 바람직하게는 본 발명의 연마 조성물 중에서 콜로이드적으로 안정하다. 용어 콜로이드는, 액체 담체 (예를 들면, 물) 중의 입자 혼탁액을 칭한다. 콜로이드 안정성은, 시간을 통한 그 혼탁액의 유지를 칭한다. 본 발명의 맥락에서, 연마제는, 상기 연마제가 100 mL의 눈금 있는 실린더 내로 놓이고 2시간의 시간 동안 교반되지 않은 채로 방치될 수 있는 경우에, 연마 조성물 내 입자의 초기 농도 (g/mL로 표시된 [C])로 나눈, 상기 눈금 표시된 실린더의 최하부 50 mL 내 입자의 농도 (g/mL로 표시된 [B])와 상기 눈금 표시된 실린더의 최상부 50 mL 내 입자의 농도 (g/mL로 표시된 [T])의 차가 0.5 이하 (즉, {[B]-[T]}/[C] ≤ 0.5)이면 콜로이드적으로 안정한 것으로 간주된다. 더 바람직하게는, [B]-[T]/[C]의 값은 0.3 이하이고, 가장 바람직하게는 0.1 이하이다.

[0015] 연마 조성물은 임의의 적합한 양의 콜로이드 실리카 입자를 포함할 수 있다. 연마 조성물은 약 5 중량% 이하, 예를 들면, 약 4 중량% 이하, 약 3 중량% 이하, 약 2 중량% 이하, 약 1 중량% 이하, 약 0.9 중량% 이하, 약 0.8 중량% 이하, 약 0.7 중량% 이하, 약 0.6 중량% 이하, 또는 약 0.5 중량% 이하의 콜로이드 실리카 입자를 포함할 수 있다. 대안적으로, 또는 추가적으로, 연마 조성물은 약 0.1 중량% 이상, 예를 들면, 약 0.2 중량% 이상, 약 0.3 중량% 이상, 약 0.4 중량% 이상, 약 0.5 중량% 이상, 또는 약 1 중량% 이상의 콜로이드 실리카 입자를 포함할 수 있다. 따라서, 연마 조성물은 상기 언급된 종료점 중 임의의 2개에 의해서 경계지어지는 양으로 콜로이드 실리카 입자를 포함할 수 있다. 예를 들면, 연마 조성물은 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%의 콜로이드 실리카 입자, 약 0.1 중량% 내지 약 4 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 2 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%, 약 0.2 중량% 내지 약 2 중량%, 또는 약 0.2 중량% 내지 약 1 중량%의 콜로이드 실리카 입자를 포함할 수 있다.

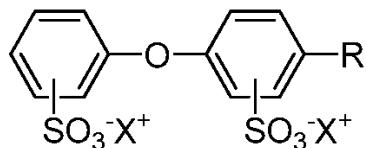
[0016] 연마 조성물은 음이온성 계면활성제를 포함한다. 음이온성 계면활성제는 카복실산, 세론산, 인산, 및 이들의 조합물로부터 선택된 작용 기를 포함하는 모노머의 폴리머 또는 코폴리머일 수 있다. 구현예에서, 음이온성 계면활성제는 아크릴산 모노머를 포함하는 폴리머 또는 코폴리머이다. 바람직한 구현예에서, 음이온성 계면활성제는 폴리(아크릴산-코-말레산) 코폴리머이다.

[0017] 연마 조성물은 임의의 적합한 양의 음이온성 계면활성제를 포함한다. 연마 조성물은 약 1 ppm 이상, 예를 들면, 5 ppm 이상, 약 10 ppm 이상, 약 25 ppm 이상, 또는 약 50 ppm 이상의 음이온성 계면활성제를 포함할 수 있다. 대안적으로, 또는 추가적으로, 연마 조성물은 약 1000 ppm 이하, 예를 들면, 약 900 ppm 이하, 약 800 ppm 이하, 약 700 ppm 이하, 약 600 ppm 이하, 약 500 ppm 이하, 약 400 ppm 이하, 약 300 ppm 이하, 또는 약 200 ppm 이하의 음이온성 계면활성제를 포함할 수 있다. 따라서, 연마 조성물은 상기 언급된 종료점 중 임의의 2개에 의해서 경계지어지는 양으로 음이온성 계면활성제를 포함할 수 있다. 예를 들면, 연마 조성물은 약 1 ppm 내지 약 1000 ppm, 약 5 ppm 내지 약 500 ppm, 약 5 ppm 내지 약 400 ppm, 약 5 ppm 내지 약 300, 약 5 ppm 내지 약 200 ppm, 또는 약 10 ppm 내지 약 200 ppm 등의 음이온성 계면활성제를 포함할 수 있다.

[0018] 음이온성 계면활성제가 폴리머 또는 코폴리머인 경우에, 음이온성 계면활성제는 임의의 적합한 분자량을 가질 수 있다. 전형적으로, 음이온성 계면활성제는 약 100,000 달톤 이하, 예를 들면, 약 90,000 달톤 이하, 약 80,000 달톤 이하, 약 70,000 달톤 이하, 약 60,000 달톤 이하, 또는 약 50,000 달톤 이하의 분자량을 가질 수 있다.

[0019] 다른 구현예에서, 음이온성 계면활성제는 세론산 기를 포함하는 폴리머 또는 코폴리머일 수 있다. 세론산 기를 포함하는 폴리머 또는 코폴리머의 비제한적인 예는 폴리스티렌세론산 및 WE001을 포함한다.

[0020] 다른 구현예에서, 음이온성 계면활성제는 세론산 기를 포함하는 모노머성 계면활성제일 수 있다. 계면활성제는 하기 구조를 갖는 알킬디페닐옥사이드 세포네이트 계면활성제일 수 있다:



[0021]

상기 식에서, R은 C<sub>1</sub>–C<sub>30</sub>, 바람직하게는 C<sub>6</sub>–C<sub>30</sub>, 더 바람직하게는 C<sub>6</sub>–C<sub>22</sub>, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 알킬 기이며, 여기서 알킬 기는 O 및 N으로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 함유하고, 여기서 X<sup>+</sup>는 H 또는 양이온, 예를 들면, 알칼리 금속 양이온 또는 알칼리 토금속 양이온 (예를 들면, 나트륨, 칼륨, 리튬, 칼슘, 마그네슘 등)이다. 적합한 알킬디페닐옥사이드 설포네이트 계면활성제의 예에는, 상품명 다우팩스(Dowfax)<sup>TM</sup> 2A1, 다우팩스<sup>TM</sup> 3B2, 다우팩스<sup>TM</sup> 8390, 다우팩스<sup>TM</sup> C6L, 다우팩스<sup>TM</sup> C10L, 및 다우팩스<sup>TM</sup> 30599로 다우케미칼 컴퍼니(the Dow Chemical Company) (Midland, MI)로부터 상업적으로 입수 가능한 계면활성제가 포함된다.

[0023] 다른 구현예에서, 음이온성 계면활성제는 선형 또는 분지형 알킬벤젠설포네이트, 예컨대 도데실벤젠 설포네이트 일 수 있다.

[0024] 음이온성 계면활성제는 유리 산, 그의 염 (예를 들면, 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 염)의 형태일 수 있거나, 음이온성 계면활성제가 하나 초과의 산성 기를 보유하는 경우에는 그의 부분 염 형태임이 이해될 것이다.

[0025] 특정 구현예에서, 연마 조성물은 비이온성 계면활성제를 추가로 포함할 수 있다. 비이온성 계면활성제는 임의의 적합한 비이온성 계면활성제일 수 있다. 적합한 비이온성 계면활성제의 비제한적인 예에는 BRIJ<sup>TM</sup> 및 폴리에틸렌 옥사이드 계면활성제, PLURONIC<sup>TM</sup> L-64, 폴리비닐메틸에테르, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리옥시에틸렌 23 라우릴 에테르, 폴리프로판산, 폴리아크릴산, 및 폴리에테르 글리콜 비스(에테르)가 포함된다.

[0026] 화학-기계적 연마 조성물은 하나 이상의 완충제 (즉, 연마 조성물의 pH를 조정할 수 있는 화합물)를 포함할 수 있다. 연마 조성물의 pH는, 연마 조성물의 pH를 조정할 수 있는 임의의 적합한 완충제를 사용하여 조정될 수 있다. 상기 완충제는 임의의 적합한 완충제일 수 있고 유기 완충제 또는 무기 완충제일 수 있다. 구현예에서, 완충제는 유기 카복실산, 예를 들면, 아세트산일 수 있다. 완충제는 바람직하게는 수용성이며 연마 조성물의 다른 성분과 양립 가능하다. 전형적으로, 화학-기계적 연마 조성물은 사용 시점에서 약 2 내지 약 7의 pH를 갖는다. 바람직하게는, 화학-기계적 연마 조성물은 사용 시점에서 약 3 내지 약 4의 pH를 갖는다.

[0027] 전형적으로, 완충제는 연마 조성물의 산성 pH를 완충시킬 수 있다. 따라서, 연마 조성물의 pH가 7.0 미만, 예를 들면, 6.5 +/- 0.5, 6.0 +/- 0.5, 5.5 +/- 0.5, 5.0 +/- 0.5, 4.5 +/- 0.5, 4.0 +/- 0.5, 3.5 +/- 0.5, 3.0 +/- 0.5, 2.5 +/- 0.5, 또는 2.0 +/- 0.5인 것이 바람직하다. 완충제는 전형적으로, 25°C에서 측정하였을 때 약 3 내지 약 7의 pKa를 갖는 적어도 1종의 이온 가능한 기를 갖는다.

[0028] 연마 조성물은, 금속을 산화시키는 산화제를 함유하지 않거나 실질적으로 함유하지 않는다. 본원에서 사용된 표현 "산화제를 함유하지 않는"은, 연마 조성물이 단지 미량의 오염물질 양의 산화 물질을 포함함을 의미하는데, 상기 양은 CMP 동안 상기 조성물을 사용하여 얻을 수 있는 임의의 금속 제거율에 영향을 미치기에는 불충분하다. 특수한 구현예에서, 연마 조성물은 과산화수소, 질산제2철, 요오드산칼륨, 과아세트산, 및 과망간산칼륨을 함유하지 않거나 실질적으로 함유하지 않는다.

[0029] 화학-기계적 연마 조성물은 하나 이상의 첨가제를 임의로 추가로 포함한다. 예시적인 첨가제는 컨디셔너, 친화제, 퀄레이트제, 살생물제, 스케일 방지제, 분산제 등을 포함한다.

[0030] 살생물제는 존재하는 경우 임의의 적합한 살생물제일 수 있으며, 연마 조성물 중에 임의의 적합한 양으로 존재할 수 있다. 적합한 살생물제는 이소티아졸리논 살생물제이다. 연마 조성물에 사용된 살생물제의 양은 전형적으로 약 1 내지 약 50 ppm, 바람직하게는 약 10 내지 약 20 ppm이다.

[0031] 산, 염기 또는 염인 연마 조성물의 성분 중 임의의 것 (예를 들면, 음이온성 계면활성제, 완충제 등)은, 연마 조성물의 물에 용해되는 경우에 양이온 및 음이온으로 해리된 형태로 존재할 수 있음이 이해될 것이다. 본원에서 언급된 연마 조성물 중에 존재하는 그와 같은 화합물의 양은, 연마 조성물의 제조에 사용된 해리되지 않은 화합물의 중량을 칭하는 것으로 이해될 것이다.

[0032] 연마 조성물은 임의의 적합한 기술에 의해 생산될 수 있는데, 상기 기술의 다수는 당업자에게 공지되어 있다.

연마 조성물은 회분 또는 연속 공정으로 제조될 수 있다. 일반적으로, 연마 조성물은, 연마 조성물의 성분들을 조합시켜서 제조된다. 본원에서 사용된 용어 "성분"은, 개별 성분 (예를 들면, 금속 이온을 사용하여 표면 개질되는 콜로이드 실리카 입자, 음이온성 계면활성제, 완충제, 및/또는 임의의 임의적 첨가제) 뿐만 아니라 성분 (예를 들면, 금속 이온을 사용하여 표면 개질되는 콜로이드 실리카 입자, 음이온성 계면활성제, 완충제 등)의 임의의 조합물을 포함한다.

[0033] 예를 들면, 연마 조성물은 (i) 액체 담체의 전부 또는 일부를 제공하고, (ii) 금속 이온을 사용하여 표면 개질되는 콜로이드 실리카 입자, 음이온성 계면활성제, 완충제, 및/또는 임의의 임의적 첨가제를, 그와 같은 분산물을 제조하기에 적합한 임의의 수단을 사용하여 분산시키고, (iii) 적절한 경우 상기 분산물의 pH를 조정하고, (iv) 적합한 양의 임의의 다른 임의적 성분 및/또는 첨가제를 상기 혼합물에 임의적으로 추가함에 의해 제조될 수 있다.

[0034] 대안적으로, 연마 조성물은 (i) 금속 이온을 사용하여 표면 개질되는 콜로이드 실리카 입자의 슬러리 중에 하나 이상의 성분 (예를 들면, 액체 담체, 음이온성 계면활성제, 완충제, 및/또는 임의의 임의적 첨가제)을 제공하고, (ii) 첨가제 용액 중에 하나 이상의 성분 (예를 들면, 액체 담체, 음이온성 계면활성제, 완충제, 및/또는 임의의 임의적 첨가제)을 제공하고, (iii) 금속 이온을 사용하여 표면 개질되는 콜로이드 실리카 입자의 슬러리를 첨가제 용액과 조합시켜서 혼합물을 형성시키고, (iv) 적합한 양의 임의의 다른 임의적 첨가제를 상기 혼합물에 임의로 첨가하고, (v) 적절한 경우 상기 혼합물의 pH를 조정함에 의해 제조될 수 있다.

[0035] 연마 조성물은, 금속 이온을 사용하여 표면 개질되는 콜로이드 실리카 입자, 음이온성 계면활성제, 완충제, 및/또는 임의의 임의적 첨가제, 및 물을 포함하는 1-패키지 시스템으로서 공급될 수 있다. 대안적으로, 본 발명의 연마 조성물은, 금속 이온을 사용하여 표면 개질되는 콜로이드 실리카 입자의 슬러리 및 첨가제 용액을 포함하는 2-패키지 시스템으로서 공급되며, 여기서 상기 금속 이온을 사용하여 표면 개질되는 콜로이드 실리카 입자의 슬러리는 금속 이온을 사용하여 표면 개질되는 콜로이드 실리카 입자 및 물로 필수적으로 이루어지거나 이루어지며, 여기서 상기 첨가제 용액은 음이온성 계면활성제, 완충제, 및/또는 임의의 임의적 첨가제로 필수적으로 이루어지거나 이루어진다.

[0036] 그와 같은 2-패키지 연마 시스템을 사용하기 위해서는 다양한 방법이 이용될 수 있다. 예를 들면, 금속 이온을 사용하여 표면 개질되는 콜로이드 실리카 입자의 슬러리 및 첨가제 용액은, 공급 파이프의 출구에서 결합되고 연결되는 다양한 파이프에 의해 연마 테이블로 전달될 수 있다. 금속 이온을 사용하여 표면 개질되는 콜로이드 실리카 입자의 슬러리 및 첨가제 용액은 연마 직전에 혼합될 수 있거나, 연마 테이블 상에 동시에 공급될 수 있다. 더욱이, 상기 2-패키지를 혼합시키는 경우에, 탈이온수가 원하는 대로 첨가되어, 연마 조성물 및 생성되는 기판 연마 특징을 조정할 수 있다.

[0037] 유사하게, 3-, 4-, 또는 그 이상의 패키지 시스템이 본 발명의 맥락에서 사용될 수 있으며, 여기서 다수 용기의 각각은 본 발명의 화학-기계적 연마 조성물의 상이한 성분, 하나 이상의 임의적 성분, 및/또는 상이한 농도의 하나 이상의 동일 성분을 함유한다.

[0038] 2개 이상의 보관 장치 중에 함유된 성분을 혼합시켜서 사용 지점에서 또는 그 근방에서 연마 조성물을 생산하기 위해, 상기 보관 장치에는 전형적으로, 각각의 보관 장치로부터 연마 조성물의 사용 지점 (예를 들면, 정반 (platens), 연마 패드, 또는 기판 표면)까지 이어지는 하나 이상의 유동 라인이 제공된다. 본원에서 사용된 용어 "사용 지점"은, 연마 조성물이 기판 표면에 적용되는 지점 (예를 들면, 연마 패드 또는 기판 표면 자체)을 칭한다. 용어 "유동 라인"은, 개별 보관 용기로부터 그 내에 보관된 성분의 사용 지점까지의 유동 경로를 의미한다. 유동 라인은 각각 사용 지점으로 직접 이어질 수 있거나, 둘 이상의 유동 라인이 임의의 지점에서, 사용 지점으로 이어지는 하나의 유동 라인으로 합쳐질 수 있다. 더욱이, 유동 라인 중 임의의 것 (예를 들면, 개별 유동 라인 또는 합쳐진 유동 라인)이 성분(들)의 사용 지점에 도달하기 전에 하나 이상의 다른 장치 (예를 들면, 펌핑 장치, 측정 장치, 혼합 장치 등)로 먼저 이어질 수 있다.

[0039] 연마 조성물의 성분은 독립적으로 사용 지점으로 전달될 수 있고 (예를 들면, 상기 성분이 기판 표면으로 전달되고, 그 후 이 성분이 연마 공정 동안에 혼합되고), 또는 하나 이상의 성분은 사용 지점으로의 전달 전에, 예를 들면, 사용 지점으로의 전달 직전에 조합될 수 있다. 성분은, 이 성분이 조합된 형태로 정반 위로 첨가되기 전 약 5분 이하, 예를 들면, 혼합된 형태로 정반 위로 첨가되기 약 4분 이하, 약 3분 이하, 약 2분 이하, 약 1분 이하, 약 45초 이하, 약 30초 이하, 약 10초 이하에, 또는 사용 지점에서 성분의 전달과 동시에 조합 (예를 들면, 성분이 분배기에서 조합) 되면, "사용 지점으로의 전달 직전"에 조합된다. 성분은, 이 성분이 혼합된 형태로 정반 위로 첨가되기 약 5분 이하에 조합되면, "사용 지점으로의 전달 직전"에 조합된다. 성분은 또한, 이

성분이 사용 지점의 5 m 이내, 예컨대 사용 지점의 1 m 이내 또는 심지어는 사용 지점의 10 cm 이내 (예를 들면, 사용 지점의 1 cm 이내)에서 조합되면, "사용 지점으로의 전달 적전"에 조합된다.

[0040]

연마 조성물의 둘 이상의 성분이 사용 지점으로 도달하기 전에 조합되는 경우에, 상기 성분은 혼합 장치를 사용하지 않고 유동 라인 내에서 조합되어 사용 지점으로 전달될 수 있다. 대안적으로, 하나 이상의 유동 라인이 혼합 장치 내로 이어져서, 둘 이상의 성분의 조합을 용이하게 할 수 있다. 임의의 적합한 혼합 장치가 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 혼합 장치는 노즐 또는 젯 (예를 들면, 고압 노즐 또는 젯)일 수 있고, 상기 노즐 또는 젯을 통하여 둘 이상의 성분이 유동한다. 대안적으로, 혼합 장치는, 연마 슬러리의 둘 이상의 성분이 혼합기로 도입되는 하나 이상의 입구, 및 혼합된 성분이 혼합기를 빠져나와 사용 지점으로 직접 또는 장치의 다른 요소를 통해 (예를 들면, 하나 이상의 유동 라인을 통해) 전달될 적어도 하나의 출구를 포함하는, 용기-유형의 혼합 장치일 수 있다. 더욱이, 혼합 장치는, 각각의 챔버가 하나 이상의 입구 및 하나 이상의 출구를 갖는 하나 초과의 챔버를 포함할 수 있고, 여기서 둘 이상의 성분이 각각의 챔버 중에서 조합된다. 용기-유형의 혼합 장치가 사용되는 경우에, 혼합 장치는 성분의 조합을 추가로 용이하게 하는 혼합 메커니즘을 바람직하게 포함한다. 혼합 메커니즘은 당해 분야에 일반적으로 공지되어 있고, 교반기, 배합기, 진탕기, 패들형 배플, 기체 살포기 시스템, 진동기 등을 포함한다.

[0041]

연마 조성물은 또한 농축물로서 제공될 수 있고, 상기 농축물은 사용 전에 적절한 양의 물을 사용하여 희석되도록 의도된다. 그와 같은 구현예에서, 연마 조성물 농축물은, 적절한 양의 물로 농축물을 희석시키자 마자, 연마 조성물의 각각의 성분이, 각각의 성분에 대하여 상기 언급된 적절한 범위 내의 양으로 연마 조성물 중에 존재하게 될 양으로, 연마 조성물의 성분을 포함한다. 예를 들면, 금속 이온을 사용하여 표면 개질되는 콜로이드 실리카 입자, 음이온성 계면활성제, 완충제, 및/또는 임의의 임의적 첨가제는 각각, 농축물을 동일한 체적의 물 (예를 들면, 각각 2개의 동일한 체적의 물, 3개의 동일한 체적의 물, 또는 4개의 동일한 체적의 물)로 희석시키는 경우에, 각각의 성분이 각각의 성분에 대하여 상기 설명된 범위 내 양으로 연마 조성물 중에 존재하게 되도록, 각각의 성분에 대하여 상기 언급된 농도보다 약 2배 (예를 들면, 약 3배, 약 4배, 또는 약 5배) 더 많은 양으로 농축물 중에 존재할 수 있다. 더욱이, 당업자에게 이해될 것이듯이, 농축물은, 금속 이온을 사용하여 표면 개질되는 콜로이드 실리카 입자, 음이온성 계면활성제, 완충제, 및/또는 임의의 임의적 첨가제가 농축물 중에 적어도 부분적으로 또는 완전히 용해되게 하기 위해서 최종의 연마 조성물 중에 존재하는 적절한 분율의 물을 함유할 수 있다.

[0042]

본 발명은 또한 기판을 화학-기계적으로 연마시키는 방법으로서, (i) 기판을 연마 패드 및 본원에 기재된 화학-기계적 연마 조성물과 접촉시키는 단계, (ii) 연마 패드와 기판 사이에 화학-기계적 연마 조성물이 위치하게 하여, 연마 패드를 기판에 대하여 이동시키는 단계, 및 (iii) 기판의 적어도 일부를 마멸시켜서 기판을 연마시키는 단계를 포함하는, 기판의 화학 기계적 연마 방법을 제공한다.

[0043]

상기 화학-기계적 연마 조성물은 임의의 적합한 기판을 연마시키는데 사용될 수 있고, 질화규소로 구성된 적어도 하나의 층 (전형적으로 표면 층)을 포함하는 기판을 연마시키는데 특히 유용하다. 적합한 기판은 반도체 산업에서 사용되는 웨이퍼를 포함한다. 상기 웨이퍼는 전형적으로 예를 들면, 금속, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 복합체, 금속 합금, 저 유전율 재료, 또는 이들의 조합물을 포함하거나 이들로 이루어진다. 본 발명의 방법은 질화규소, 산화규소, 및/또는 다결정규소, 예를 들면, 상기 언급된 재료 중 임의의 하나, 둘, 또는 특히 셋 모두를 포함하는 기판을 연마시키는데 특히 유용하다.

[0044]

특정 구현예에서, 기판은 질화규소 및/또는 산화규소와 함께 다결정규소를 포함한다. 다결정규소는 임의의 적합한 다결정규소일 수 있고, 이들의 다수는 당해 분야에 공지되어 있다. 다결정규소는 임의의 적합한 상(phase)을 가질 수 있고, 무정형, 결정성, 또는 이들의 조합일 수 있다. 산화규소는 유사하게는 임의의 적합한 산화규소일 수 있고, 이들의 다수는 당해 분야에 공지되어 있다. 적합한 유형의 산화규소는 보로포스포실리케이트 유리 (BPSG), PETEOS, 열 산화물, 도핑되지 않은 실리케이트 유리, 및 HDP 산화물을 포함하지만 이것들로 제한되지 않는다. 다른 적합한 금속 산화물은 부분적으로 안정화된 치르코니아 (PSZ)를 포함한다.

[0045]

본 발명의 화학-기계적 연마 조성물은, 질화규소를 포함하는 기판을 본 발명의 방법에 따라 연마시키는 경우에 바람직하게는 높은 제거율을 나타낸다. 예를 들면, 질화규소를 포함하는 규소 웨이퍼를 본 발명의 구현예에 따라 연마시키는 경우에, 연마 조성물은 바람직하게는, 약 100 Å/min 이상, 150 Å/min 이상, 약 200 Å/min 이상, 약 250 Å/min 이상, 약 300 Å/min 이상, 약 350 Å/min 이상, 약 400 Å/min 이상, 약 450 Å/min 이상, 또는 약 500 Å/min 이상의 질화 규소 제거율을 나타낸다.

[0046]

본 발명의 화학-기계적 연마 조성물은, 산화규소를 포함하는 기판을 본 발명의 방법에 따라 연마시키는 경우에

바람직하게는 낮은 제거율을 나타낸다. 예를 들면, 산화규소를 포함하는 규소 웨이퍼를 본 발명의 구현예에 따라 연마시키는 경우에, 연마 조성물은 바람직하게는, 약 50 Å/min 이하, 약 45 Å/min 이하, 약 40 Å/min 이하, 약 35 Å/min 이하, 약 30 Å/min 이하, 약 25 Å/min 이하, 약 20 Å/min 이하, 약 15 Å/min 이하, 약 10 Å/min 이하, 또는 심지어는 약 5 Å/min 이하의 산화규소의 제거율을 나타낸다.

[0047] 본 발명의 화학-기계적 연마 조성물은, 다결정규소를 포함하는 기판을 본 발명의 방법에 따라 연마시키는 경우에 바람직하게는 낮은 제거율을 나타낸다. 예를 들면, 다결정규소를 포함하는 규소 웨이퍼를 본 발명의 구현예에 따라 연마시키는 경우에, 연마 조성물은 바람직하게는 약 50 Å/min 이하, 약 45 Å/min 이하, 약 40 Å/min 이하, 약 35 Å/min 이하, 약 30 Å/min 이하, 약 25 Å/min 이하, 약 20 Å/min 이하, 약 15 Å/min 이하, 약 10 Å/min 이하, 또는 심지어는 약 5 Å/min 이하의 다결정규소의 제거율을 나타낸다.

[0048] 본 발명의 화학-기계적 연마 조성물은 특정한 박층 재료에 선택적인 원하는 연마 범위에서 효과적인 연마를 제공하고, 동시에 표면 결함, 흠, 부식, 침식, 및 정지 층의 제거를 최소화시키도록 조정될 수 있다. 선택성은 연마 조성물 성분의 상대 농도를 변경시켜서 어느 정도로 조절될 수 있다. 바람직한 경우에, 본 발명의 화학-기계적 연마 조성물은 약 5:1 이상 (예를 들면, 약 10:1 이상, 약 15:1 이상, 약 20:1 이상, 또는 약 25:1 또는 훨씬 더 높은)의 질화규소:산화규소 연마 선택성으로 기판을 연마시키는데 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 화학-기계적 연마 조성물은 약 2:1 이상 (예를 들면, 약 4:1 이상, 약 6:1 이상, 또는 약 8:1 이상)의 질화규소:다결정규소 연마 선택성으로 기판을 연마시키는데 사용될 수 있다.

[0049] 본 발명의 화학-기계적 연마 조성물 및 방법은 화학-기계적 연마 장치와 함께 사용하기에 특히 적합하다. 전형적으로, 상기 장치는, 사용시에 이동하며 궤도, 직선, 또는 순환 운동으로부터 초래되는 속도를 갖는 정반, 상기 정반과 접촉하며 이동 시에 정반과 함께 이동하는 연마 패드, 및 기판과 접촉하며 기판을 연마 패드의 표면에 대하여 이동시킴으로써 연마시킬 기판을 붙드는 캐리어를 포함한다. 기판의 연마는, 기판을 연마 패드 및 본 발명의 연마 조성물과 접촉하게 위치시킨 다음, 연마 패드를 기판에 대하여 이동시켜서, 기판의 적어도 일부를 마멸시켜 기판을 연마시킴에 의해 수행된다.

[0050] 기판은 임의의 적합한 연마 패드 (예를 들면, 연마 표면)를 사용하여 화학-기계적 연마 조성물로 연마될 수 있다. 적합한 연마 패드는 예를 들면, 직조 및 비직조 연마 패드를 포함한다. 또한, 적합한 연마 패드는, 다양한 밀도, 경도, 두께, 압축성, 압축 시 다시 회복되는 능력, 및 압축 탄성계수의 임의의 적합한 폴리머를 포함할 수 있다. 적합한 폴리머는, 예를 들면, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 나일론, 불화탄소, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리에테르, 폴리에틸렌, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 이들의 함께 형성된 생성물, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 연질 폴리우레탄 연마 패드가 본 발명의 연마 방법과 관련하여 특히 유용하다. 전형적인 패드는 SURFIN™ 000, SURFIN™ SSW1, SPM3100 (Eminess Technologies), POLITEX™ (Dow Chemical Company), 및 POLYPAST™ 27 (Fujibo)를 포함하지만 이것들로 제한되지 않는다. 특히 바람직한 연마 패드는 Cabot Microelectronics로부터 상업적으로 입수 가능한 EPIC™ D100 패드이다.

[0051] 바람직하게는, 화학-기계적 연마 장치는 제자리(*in situ*) 연마 종료점 검출 시스템을 추가로 포함하며, 상기 검출 시스템의 다수는 당해 분야에 공지되어 있다. 연마시킬 기판의 표면으로부터 반사된 빛 또는 다른 복사선을 분석하여 연마 공정을 조사하고 모니터하는 기술은 당해 분야에 공지되어 있다. 그와 같은 방법은 예를 들면, 미국 특허 5,196,353, 미국 특허 5,433,651, 미국 특허 5,609,511, 미국 특허 5,643,046, 미국 특허 5,658,183, 미국 특허 5,730,642, 미국 특허 5,838,447, 미국 특허 5,872,633, 미국 특허 5,893,796, 미국 특허 5,949,927, 및 미국 특허 5,964,643에 기재되어 있다. 바람직하게는, 연마시킬 기판에 대한 연마 공정의 과정을 조사 또는 모니터함으로써 연마 종료점을 측정, 즉 특정한 기판에 대하여 연마 공정을 언제 종결시켜야 하는지를 측정할 수 있다.

[0052] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 예시하지만, 당연히 본 발명의 범위를 어느 방식으로든 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

[0053] 실시예 1

[0054] 이 실시예는, 질화규소 및 산화규소 제거율에 대한, 알루미늄을 사용한 콜로이드 실리카 입자의 표면 개질 효과를 실증한다.

[0055] 질화규소 및 산화규소의 피복(blanket) 층을 포함하는 개별 기판을 3개의 상이한 연마 조성물, 연마 조성물 1A 내지 1C를 사용하여 연마시켰다. 모든 연마 조성물은, pH 3.5인 물에서 약 80 nm의 평균 입자 크기를 갖는 1 중

량%의 콜로이드 실리카 입자를 포함하였다. 연마 조성물 1A (대조)는 미처리 콜로이드 실리카 입자를 포함하였다. 연마 조성물 1B 및 1C (본 발명)는, 각각 400 ppm 및 800 ppm의 알루미늄 농도에서의 수 중 질산알루미늄 용액을 사용하여 표면 처리된 약 80 nm의 평균 입자 크기를 갖는 콜로이드 실리카 입자를 포함하였다. 연마 후에, 질화규소 및 산화규소에 대한 제거율을 측정하였다. 결과, 및 질화규소/산화규소 선택성이 하기 표 1에 기재되어 있다.

표 1

연마 조성물	처리 수준 (A1 로서의 ppm)	SiN 제거율(Å/min)	SiO 제거율(Å/min)	SiN/SiO 선택성
1A (대조)	None	252	1058	0.24
1B (본 발명)	400	445	111	4
1C (본 발명)	800	451	29	15

[0057] 상기 표 1에 기재된 결과로부터 명백해지듯이, 알루미늄 이온을 사용하여 표면 처리된 콜로이드 실리카 입자를 함유한 연마 조성물 1B 및 1C는, 대조 연마 조성물에 의해 나타난 질화규소 제거율보다 각각 대략 1.76배 및 1.79배 더 큰 질화규소 제거율을 나타냈다. 알루미늄 이온을 사용하여 처리된 콜로이드 실리카 입자를 함유한 연마 조성물 1B 및 1C는, 대조 연마 조성물 1A에 의해 나타난 산화규소 제거율의 각각 대략 0.10배 및 0.03배인 산화규소 제거율을 나타냈다.

[0058] 실시예 2

[0059] 이 실시예는, 알루미늄 이온을 사용하여 표면 처리한 콜로이드 실리카 입자를 포함하는 연마 조성물을 사용한 경우에 관찰된 질화규소 제거율 및 산화규소 제거율을, 입자를 통한 알루미늄 이온의 균일한 분포를 갖는 콜로이드 실리카 입자를 포함하는 연마 조성물을 사용한 경우에 관찰된 질화규소 제거율 및 산화규소 제거율과 비교한다.

[0060] 질화규소 및 산화규소의 피복 층을 포함하는 개별 기판을, 2개의 상이한 연마 조성물, 연마 조성물 2A 및 2B를 사용하여 연마시켰다. 연마 조성물 2A (비교예)는, 약 45 nm의 평균 입자 크기를 가지며 입자를 통한 알루미늄 이온의 균일한 분포를 갖는 1 중량%의 콜로이드 실리카 입자를 포함하였다. 연마 조성물 2B (본 발명)는, 알루미늄 이온을 사용하여 표면 처리되고 약 50 nm의 평균 입자 크기를 갖는 1 중량%의 콜로이드 실리카 입자를 포함하였다. 연마 후에, 질화규소 및 산화규소에 대한 제거율을 측정하였다. 결과, 및 질화규소/산화규소 선택성이 하기 표 2에 기재되어 있다.

표 2

연마 조성물	SiN 제거율(Å/min)	SiO 제거율(Å/min)	SiN/SiO 선택성
2A (비교예)	390	21	18
2B (본 발명)	512	23	22

[0062] 상기 표 2에 기재된 결과로부터 명백해지듯이, 알루미늄 이온을 사용하여 표면 처리되는 콜로이드 실리카 입자를 함유한 연마 조성물 2B는, 입자를 통한 알루미늄 이온의 균일한 분포를 갖는 콜로이드 실리카 입자를 함유한 연마 조성물 2A에 의해 나타난 질화규소 제거율의 대략 1.3배인 질화규소 제거율을 나타냈다. 또한, 연마 조성물 2B는, 연마 조성물 2A에 의해 나타난 SiN/SiO 선택성보다 대략 1.22배 더 큰 SiN/SiO 선택성을 나타냈다.

[0063] 실시예 3

[0064] 이 실시예는, 알루미늄 이온을 사용하여 표면 처리된 콜로이드 실리카 입자를 포함하는 연마 조성물을 사용한 경우에 관찰된, 패턴화된 산화규소 기판 위에 질화규소 층을 포함하는 패턴화된 기판의 연마에서 활성 산화물 손실에 대한 효과를 실증한다.

[0065] 패턴화된 산화규소 기판 위에 질화규소 층을 포함하는 패턴화된 기판을 2개의 상이한 연마 조성물, 연마 조성물 3A 및 3B를 사용하여 연마시켰다. 연마 조성물 3A (비교예)는, 약 45 nm의 평균 입자 크기를 가지며 입자를 통한 알루미늄 이온의 균일한 분포를 갖는 1 중량%의 콜로이드 실리카 입자를 포함하였다. 연마 조성물 3B (본 발명)는, 알루미늄 이온을 사용하여 표면 개질되고 약 50 nm의 평균 입자 크기를 갖는 1 중량%의 콜로이드 실리카 입자를 포함하였다. 기판은 하기 패턴을 포함하였다: (a) 100  $\mu$ m 피쳐(feature) 폭 및 50% 패턴 밀도, (b) 200

$\mu\text{m}$  피쳐 폭 및 50% 패턴 밀도, (c) 400  $\mu\text{m}$  피쳐 폭 및 50% 패턴 밀도, (d) 900  $\mu\text{m}$  피쳐 폭 및 50% 패턴 밀도, (e) 1800  $\mu\text{m}$  피쳐 폭 및 50% 패턴 밀도, (f) 2  $\mu\text{m}$  피쳐 폭 및 50% 패턴 밀도, (g) 20  $\mu\text{m}$  피쳐 폭 및 50% 패턴 밀도, (h) 50  $\mu\text{m}$  피쳐 폭 및 50% 패턴 밀도, (i) 50  $\mu\text{m}$  피쳐 폭 및 90% 패턴 밀도, (j) 50  $\mu\text{m}$  피쳐 폭 및 10% 패턴 밀도, 및 (k) 0.36  $\mu\text{m}$  피쳐 폭 및 38% 패턴 밀도. 모든 기판을 종료점까지 연마시킨 다음, 10초의 과연마를 수행하였다.

[0066] 연마 후에, 잔여 활성 산화물 (트렌치 밖의 산화물)의 두께를 측정하고, 결과를 하기 표 3에 기재한다.

표 3

피쳐 폭 및 밀도	잔여 활성 산화물		
	연마 조성물 3A (비교예)	연마 조성물 3B (본 발명)	출발 산화물 두께
100 $\mu\text{m}$ 및 50%	700	1070	1160
200 $\mu\text{m}$ 및 50%	650	1080	1160
400 $\mu\text{m}$ 및 50%	960	1100	1160
900 $\mu\text{m}$ 및 50%	1050	1120	1160
1800 $\mu\text{m}$ 및 50%	1080	1120	1160
2 $\mu\text{m}$ 및 50%	1110	1160	1160
20 $\mu\text{m}$ 및 50%	880	1140	1160
50 $\mu\text{m}$ 및 50%	600	1080	1150
50 $\mu\text{m}$ 및 90%	1060	1150	1160
50 $\mu\text{m}$ 및 10%	100	1040	1150
0.36 $\mu\text{m}$ 및 38%	1130	1130	1160

[0068] 상기 표 3에 기재된 결과로부터 명백해지듯이, 연마 조성물 3B는 잔여 활성 산화물에서 대략 2.6% 이하의 감소를 나타냈다. 연마 조성물 3A는, 50% 패턴 밀도에서의 2  $\mu\text{m}$  피쳐 폭 및 38% 패턴 밀도에서의 0.36  $\mu\text{m}$  피쳐 폭에서를 제외하고 잔여 활성 산화물에서 현격히 더 큰 감소를 나타냈다.

[0069] 실시예 4

[0070] 이 실시예는, 알루미늄 이온을 사용하여 표면 처리된 콜로이드 실리카 입자 및 음이온성 계면활성제를 포함하는 연마 조성물을 사용한 경우에 관찰된 질화규소 및 산화규소 제거율에 대한 효과를 실증한다.

[0071] 질화규소 및 산화규소의 피복 층을 포함하는 개별 기판을 28개의 상이한 연마 조성물, 연마 조성물 4AA 내지 4BB로 연마시켰다. 각각의 연마 조성물은, 하기 표 4에 기재된 양의 그리고 입자 크기를 갖는 알루미늄 이온을 사용하여 표면 개질된 콜로이드 실리카 입자를 함유하였다. 연마 조성물 4AB 내지 4AD, 4AF 내지 4AJ, 4AL 내지 4AP, 4AQ 내지 4AV, 및 4AX 내지 4BB는 폴리(아크릴산-코-말레산) 코폴리머를 하기 표 4에 기재된 양으로 추가로 함유하였다. 연마 후에, 질화규소 및 산화규소에 대한 제거율을 측정하였다. 결과, 및 질화규소/산화규소 선택성이 하기 표 4에 기재되어 있다.

표 4

연마 조성물	연마제 입자 크기(nm)	연마제 양 (중 량%)	음이온성 계면 활성제 양 (ppm)	SiN 제거율( Å/min)	SiO 제거율( Å/min)	SiN/SiO 선택 성
4AA	50	1	0	366	20	18
4AB	50	1	10	363	20	18
4AC	50	1	25	341	20	17
4AD	50	1	50	297	20	15
4AE	25	0.50	0	242	5	48
4AF	25	0.50	10	181	6	30
4AG	25	0.50	25	127	6	21
4AH	25	0.50	50	91	9	10
4AI	25	0.50	90	74	9	8
4AJ	25	0.50	200	36	10	4
4AK	25	1	0	293	22	13
4AL	25	1	10	251	20	13

4AM	25	1	25	183	21	9
4AN	25	1	50	117	20	6
4AO	25	1	90	87	23	4
4AP	25	1	200	43	19	2
4AQ	25	1.5	0	327	48	7
4AR	25	1.5	10	238	43	6
4AS	25	1.5	25	200	46	4
4AT	25	1.5	50	130	39	3
4AU	25	1.5	90	99	39	3
4AV	25	1.5	200	41	38	1
4AW	25	2	0	344	74	5
4AX	25	2	10	317	70	5
4AY	25	2	25	225	62	4
4AZ	25	2	50	157	76	2
4BA	25	2	90	69	78	1
4BB	25	2	200	89	75	1

[0073] 상기 표 4에 기재된 결과로부터 명백해지듯이, 25 nm 및 50 nm 입자 크기 둘 모두에서 그리고 모든 수준의 표면 처리된 콜로이드 실리카 입자에서, 질화규소 제거율은 폴리(아크릴산-코-말레산) 코폴리머의 농도가 증가함에 따라서 감소하였다. 산화규소 제거율은, 증가되는 농도의 폴리(아크릴산-코-말레산) 코폴리머에 의해 특별히 영향받지 않았다.

[0074] 실시예 5

[0075] 이 실시예는, 알루미늄 이온을 사용하여 표면 처리된 콜로이드 실리카 입자 및 음이온성 계면활성제를 포함하는 연마 조성물을 사용한 경우에 관찰된 질화규소 및 산화규소 제거율에 대한 효과를 실증한다.

[0076] 질화규소 및 산화규소의 피복 층을 포함하는 개별 기관을 9개의 상이한 연마 조성물, 연마 조성물 5A 내지 5I로 연마시켰다. 각각의 연마 조성물은, 알루미늄 이온을 사용하여 표면 개질된 약 25 nm의 평균 입자 크기를 갖는 1 중량%의 콜로이드 실리카 입자를 함유하였다. 연마 조성물 5A (대조)는 음이온성 계면활성제를 함유하지 않았다. 연마 조성물 5B는 10 ppm의 폴리(아크릴산-코-말레산) 코폴리머를 추가로 함유하였다. 연마 조성물 5C는 25 ppm의 DOWFAX™ C10L 알킬디페닐옥사이드 설포네이트 계면활성제를 추가로 함유하였다. 연마 조성물 5D는 25 ppm의 DOWFAX™ C6L 알킬디페닐옥사이드 설포네이트 계면활성제를 추가로 함유하였다. 연마 조성물 5E는 25 ppm의 폴리스티렌설포네이트 계면활성제를 추가로 함유하였다. 연마 조성물 5F는 25 ppm의 도데실벤젠설포네이트를 추가로 함유하였다. 연마 조성물 5G 내지 5I는 각각 100 ppm, 150 ppm, 및 200 ppm의, 카복실산 기 및 셀폰산 기 둘 모두를 함유하는 음이온성 계면활성제인 WE001을 추가로 함유하였다. 연마 후에, 질화규소 및 산화규소에 대한 제거율을 측정하였다. 결과, 및 질화규소/산화규소 선택성이 하기 표 5에 기재되어 있다.

표 5

연마 조성물	음이온성 계면활성제	SiN 제거율(Å/min)	SiO 제거율(Å/min)	SiN/SiO 선택성
5A (대조)	없음	293	22	13
5B (분 발명)	폴리(아크릴산-코-말레산)	251	20	13
5C (분 발명)	DOWFAX™ C10L	175	24	7
5D (분 발명)	DOWFAX™ C6L	207	14	15
5E (분 발명)	폴리스티렌설포네이트	12	17	1
5F (분 발명)	도데실벤젠설포네이트	291	18	16
5G (분 발명)	WE001	285	15	19
5H (분 발명)	WE001	291	12	24
5I (분 발명)	WE001	237	13	18

[0078] 상기 표 5에 기재된 결과로부터 명백해지듯이, 본 발명의 연마 조성물 중에 음이온성 계면활성제가 존재하면, 조정가능한 질화규소/산화규소 선택성 및 조정가능한 질화규소 제거율이 얻어진다. 폴리(아크릴산-코-말레산)을 함유한 연마 조성물 5B는 대조 연마 조성물 5A와 비교하여 동일한 SiN/SiO 선택성을 나타냈지만, SiN 제거율에서 대략 14% 감소를 나타냈다. DOWFAX™ C6L 알킬디페닐옥사이드 설포네이트 계면활성제를 함유한 연마 조성물

5D는 대조 연마 조성물 5A와 비교하여 SiN/SiO 선택성에서는 약간의 증가를 나타냈지만 SiN 제거율에서는 대략 29% 감소를 나타냈다. DOWFAX™ C10L 알킬디페닐옥사이드 설포네이트 계면활성제를 함유한 연마 조성물 5C는 대조 연마 조성물 5A와 비교하여 더 낮은 SiN/SiO 선택성 및 SiN 제거율에서의 대략 40% 감소를 나타냈다. 각각 도데실벤젠설포네이트, 100 ppm의 WE001, 및 150 ppm의 WE001을 함유한 연마 조성물 5F 내지 5H는, 대조 연마 조성물 5A와 비교하여 개선된 SiN/SiO 선택성을 나타냈다. 200 ppm의 WE001을 함유한 연마 조성물 5I는 대조 연마 조성물 5A와 비교하여 대략 38% 증가된 SiN/SiO 선택성을 나타냈지만, SiN 제거율에서 대략 19% 감소를 나타냈다.

[0079] 실시예 6

[0080] 이 실시예는, 알루미늄 이온을 사용하여 표면 개질되는 콜로이드 실리카 입자 및 음이온성 계면활성제를 포함하는 연마 조성물을 사용한 경우에 관찰된 질화규소, 산화규소, 및 다결정규소 제거율에 대한 효과를 실증한다.

[0081] 질화규소, 산화규소, 및 다결정규소의 피복 층을 포함하는 개별 기판을 4개의 상이한 연마 조성물, 연마 조성물 6A 내지 6D를 사용하여 연마시켰다. 각각의 연마 조성물은, 알루미늄 이온을 사용하여 표면 개질된 약 25 nm의 평균 입자 크기를 갖는 1 중량%의 콜로이드 실리카 입자를 함유하였다. 연마 조성물 5A (대조)는 음이온성 계면활성제를 함유하지 않았다. 연마 조성물 5B (본 발명)는 10 ppm의 폴리(아크릴산-코-말레산) 코폴리머를 추가로 함유하였다. 연마 조성물 5C (비교예)는 100 ppm의 프로필 갈레이트를 추가로 함유하였다. 연마 조성물 5D (본 발명)는 100 ppm의 WE001을 추가로 함유하였다. 연마 후에, 질화규소, 산화규소, 및 다결정규소에 대한 제거율을 측정하였다. 결과, 및 질화규소/다결정규소 선택성이 하기 표 6에 기재되어 있다.

표 6

연마 조성물	SiN 제거율(Å/min)	SiO 제거율(Å/min)	다결정규소 제거율(Å/min)	SiN/다결정규소 선택성
5A (대조)	293	15	291	1
5B (본 발명)	251	20	91	3
5C (비교예)	307	19	110	3
5D (본 발명)	279	11	33	8

[0083] 상기 표 6에 기재된 결과로부터 명백해지듯이, 음이온성 계면활성제를 함유한 연마 조성물 5B 및 5D는 각각 3 및 8의 질화규소:다결정규소 선택성을 나타낸 반면, 대조 연마 조성물 5A는 1의 질화규소:다결정규소 선택성을 나타냈다. 연마 조성물 5B 및 5D는 각각 대조 연마 조성물에 의해 나타난 질화규소 제거율의 대략 86% 및 95%인 질화규소 제거율을 나타냈고, 대조 연마 조성물에 의해 나타난 다결정규소 제거율의 대략 31% 및 11%인 다결정 규소 제거율을 나타냈다.

[0084] 실시예 7

[0085] 이 실시예는, 산업 표준의 연마 조성물과 비교하여, 패턴화된 기판을 연마시키는데 사용된 경우에 본 발명의 연마 조성물로 성취가능한 질화규소 두께의 감소를 시간의 함수로서 보여준다.

[0086] 패턴화된 산화규소 기판 위에 질화규소 층을 포함하는 패턴화된 기판을 2개의 상이한 연마 조성물, 연마 조성물 7A 및 7B를 사용하여 연마시켰다. 연마 조성물 7A (비교예)는, pH 약 10인 물 중에 약 22 중량%의 건식 실리카를 포함하였다. 연마 조성물 7B (본 발명)는 pH 3.5에서 50 ppm의 폴리(아크릴산-코-말레산) 코폴리머 및 알루미늄 이온을 사용하여 표면 처리된 1 중량%의 콜로이드 실리카 입자를 포함하였다. 상기 기판은 하기 패턴을 포함하였다: (a) 50% 패턴 밀도 및 20  $\mu\text{m}$  피쳐 폭, (b) 50% 패턴 밀도 및 2  $\mu\text{m}$  피쳐 폭, (c) 90% 패턴 밀도 및 50  $\mu\text{m}$  피쳐 폭, 및 (d) 10% 패턴 밀도 및 50  $\mu\text{m}$  피쳐 폭. 질화규소 두께를 연마한 지 30초, 60초, 및 90초 후에 측정하였고, 결과를 하기 표 7 내지 10에 기재한다.

표 7

[0087] 50% 패턴 밀도 및 20  $\mu\text{m}$  피쳐 폭

시간 (s)	잔여 두께	
	연마 조성물 7A (비교예)	연마 조성물 7B (본 발명)
0	900	900
30	690	490

60	380	~0
90	80	~0

## 표 8

50% 패턴 밀도 및 2  $\mu\text{m}$  피쳐 폭

시간 (s)	잔여 두께	
	연마 조성물 7A (비교예)	연마 조성물 7B (본 발명)
0	870	870
30	720	450
60	330	20
90	120	~0

## 표 9

90% 패턴 밀도 및 50  $\mu\text{m}$  피쳐 폭

시간 (s)	잔여 두께	
	연마 조성물 7A (비교예)	연마 조성물 7B (본 발명)
0	1150	1150
30	1000	900
60	750	350
90	450	20

## 표 10

10% 패턴 밀도 및 50  $\mu\text{m}$  피쳐 폭

시간 (s)	잔여 두께	
	연마 조성물 7A (비교예)	연마 조성물 7B (본 발명)
0	740	740
30	500	400
60	340	70
90	30	10

[0091] 상기 표 7 내지 10에 기재된 결과로부터 명백해지듯이, 본 발명의 연마 조성물 7B는 질화규소 층의 제거율에 대하여 비교예의 연마 조성물 7A보다 현격하게 더욱 신속한 시간을 나타냈다.

[0092] 실시예 8

[0093] 이 실시예는, 콜로이드 실리카 입자에 대한 표면 하이드록실 기 (실라놀 기) 밀도를 측정하는 방법을 제공한다.

[1] 15 g의 실리카 입자를 청량하고, 질량이 측정된 용기 (X [g])에 넣은 다음, 적절한 양 (100 ml 이하)의 물에 분산시킨다. 실리카 입자가, 이 실리카 입자가 매질, 예컨대 물 내로 분산되는 액체 분산물 형태인 경우에, 상기 액체 분산물을 청량하고 실리카 입자의 양이 15 g이 되도록 용기 내로 붓는다.

[2] 다음으로, 0.1 mol/L 염산을 부어서 pH를 3.0 내지 3.5로 조정하고, 이 단계에서의 질량 (Y [g])을 측정하여 액체의 총 질량 (Y-X [g])을 알아낸다.

[3] [2]에서 알아낸 질량의 1/10의 양으로 액체 ((Y-X)/10 [g])를 청량하고 또 하나의 용기에 붓는다. 이 단계에서 액체 중에 함유된 실리카 입자의 양 (A [g])은 1.5 g이다.

[4] 30 g의 염화나트륨을 액체에 첨가하고, 총량이 150 g이 될 때까지 초순수를 첨가한다. pH가 4.0으로 조정되도록 0.1 mol/L 수산화나트륨 용액을 첨가하여 적정 샘플을 제조한다.

- [0098] [5] pH가 9.0이 될 때까지 0.1 mol/L 수산화나트륨을 적정 샘플에 적가하고, pH를 4.0에서 9.0으로 변경시키는데 필요한 수산화나트륨의 양 (B [mol])을 알아낸다.
- [0099] [6] 실리카 입자의 실라놀 기 밀도를 하기 표현식 1에 의해 계산한다:
- [0100]  $\rho = B \cdot N_A / A \cdot S_{BET}$  (1)
- [0101] (상기 표현식 (1)에서,  $N_A$  [숫자/mol]는 아보가드로 수를 나타내고,  $S_{BET}$  [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]는 실리카 입자의 BET 비표면적을 나타낸다).
- [0102] 본원에서 인용된, 간행물, 특히 출원 및 특허를 포함하는 모든 참조 문헌은, 각각의 참조 문헌이 참조로 편입되는 것으로 개별적으로 그리고 구체적으로 명시되고 본원에서 그 전문이 기재된 것처럼 동일한 정도로, 본원에 참조로 편입된다.
- [0103] 본 발명을 설명하는 문맥에서 (특히 하기 청구범위의 문맥에서) 용어 단수 표현, 및 "적어도 하나" 및 유사한 지시대상은, 여기서 다른 것이 명시되지 않거나 문맥에 의해 명확하게 반박되지 않는 한, 단수 및 복수 둘 모두를 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 용어 "적어도 하나"에 이어, 하나 이상의 항목의 리스트 (예를 들면, "A 및 B 중 적어도 하나")의 사용은, 여기서 다른 것이 명시되지 않거나 문맥에 의해 명확하게 반박되지 않는 한, 열거된 항목으로부터 선택된 하나의 항목 (A 또는 B), 또는 열거된 항목 중 둘 이상의 임의 조합 (A 및 B)을 의미하는 것으로 해석되어야 한다. 용어 "포함하는", "갖는" 및 "함유하는"은, 달리 언급되지 않는 한, 개방 말단의 용어 (즉, "포함하지만 이것들로 제한되지 않는"을 의미함)로서 해석되어야 한다. 본원에서 값의 범위에 대한 언급은, 본원에서 달리 명시되지 않는 한, 그 범위에 속하는 각각의 개별 값을 개별적으로 청하는 속기 (shorthand) 방법으로서 제공되는 것으로 단지 의도되며, 각각의 개별 값은 이 값이 본원에서 개별적으로 언급되는 것처럼 명세서 내로 편입된다. 본원에 기재된 모든 방법은, 본원에서 달리 명시되지 않거나 그렇지 않으면 문맥에 의해 명확하게 반박되지 않는 한, 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 본원에 제공된 임의의 및 모든 실시예, 또는 예시적인 언어 (예를 들면, "예컨대")의 사용은, 달리 청구되지 않는 한, 단지 본 발명을 더 잘 예시하도록 의도되며 본 발명의 범위를 제한하는 것이 아니다. 명세서 내 어느 언어도, 본 발명의 실시에 필수적인 임의의 청구되지 않은 요소를 명시하는 것으로 해석되지 않아야 한다.
- [0104] 본 발명을 수행하도록 발명자들에게 공지된 최선의 방식을 포함하는 본 발명의 바람직한 구현예가 본원에 기재된다. 그러한 바람직한 구현예의 변경은, 전술한 설명을 숙지한 당해 분야의 숙련가에게 명백해지게 될 수 있다. 본 발명자들은 숙련가가 적절한 경우에 그와 같은 변경을 이용할 것을 예상하며, 본 발명자들은 본 발명이 본원에 구체적으로 기재된 것과 다르게 실시되도록 의도한다. 따라서, 본 발명은, 적용가능한 법에 의해 허용된 여기에 첨부된 청구범위에 언급된 내용의 등가물 및 모든 변형을 포함한다. 또한, 그의 가능한 모든 변형에서 상기 요소들의 임의 조합은, 본원에서 달리 명시되지 않거나 문맥에 의해 명확하게 반박되지 않는 한, 본 발명에 의해 포함된다.