(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0147526
(43) 공개일자 2022년11월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09G 1/02 (2006.01) *H01L 21/3105* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09G 1/02 (2013.01)
H01L 21/31053 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0050985
(22) 출원일자 2022년04월25일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
17/241,399 2021년04월27일 미국(US)

(71) 출원인
롬 앤드 하스 일렉트로닉 머티리얼스 씨엠피 홀딩스, 인코포레이티드
미국 19713 델라웨어주 뉴워크 벨레뷰 로드 451
(72) 발명자
위 구오
미국 19713 델라웨어 뉴워크 벨뷰 로드 451
(74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **결함 감소를 향상시킨 폴리싱 조성물 및 기판의 폴리싱 방법**

(57) 요 약

수성 알칼리성 화학 기계적 폴리싱 조성물은 산화규소 기판에 대한 향상된 결함 감소를 가능하게 하고 화학 기계적 폴리싱 동안 양호한 산화규소 제거 속도를 가능하게 하는, 페닐기를 갖는 4차 암모늄 화합물을 포함한다.

명 세 서

청구범위

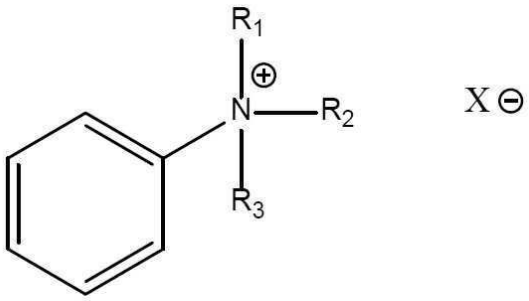
청구항 1

화학 기계적 폴리싱 조성물로서,

물; 연마재; 선택적으로, pH 조절제; 선택적으로, 살생물제; 7 초과의 pH; 및 하기 화학식 I을 갖는 4차 암모늄 화합물

을 포함하는, 화학 기계적 폴리싱 조성물:

[화학식 I]



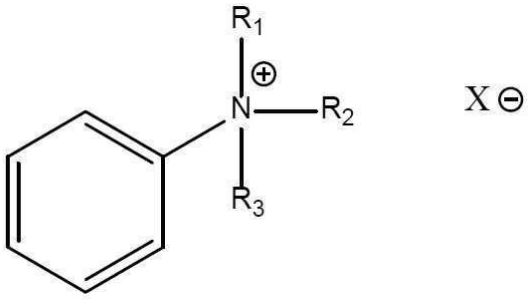
(식 중, R_1, R_2 및 R_3은 페닐, 벤질, 및 선형 또는 분지형 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; X^-는 Br^-, Cl^-, I^-, F^- 및 OH^-로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이다).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학 기계적 폴리싱 조성물은 물; 0.1 내지 40 중량%의 연마재; 선택적으로, pH 조절제; 선택적으로, 살생물제; 7 초과의 pH; 0.001 내지 1 중량%의 하기 화학식 I을 갖는 4차 암모늄 화합물을 포함하는, 화학 기계적 폴리싱 조성물:

[화학식 I]



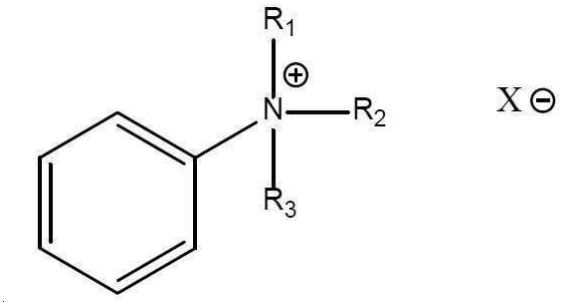
(식 중, R_1, R_2 및 R_3은 페닐, 벤질, 및 선형 또는 분지형 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; X^-는 Br^-, Cl^-, I^-, F^- 및 OH^-로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이다).

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학 기계적 폴리싱 조성물은 물; 5 내지 25 중량%의 콜로이드성 실리카 연마재; pH 조절제; 살생물제; 8 내지 13의 pH; 0.01 내지 1 중량%의 하기 화학식 I을 갖는 4차 암모늄 화합물을 포함하는, 화학 기계적 폴리싱 조성물:

[화학식 I]



(식 중, R_1, R_2 및 R_3은 페닐, 벤질, 및 선형 또는 분지형 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; X^-는 Br^-, Cl^-, I^-, F^- 및 OH^-로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이다).

청구항 4

제3항에 있어서,

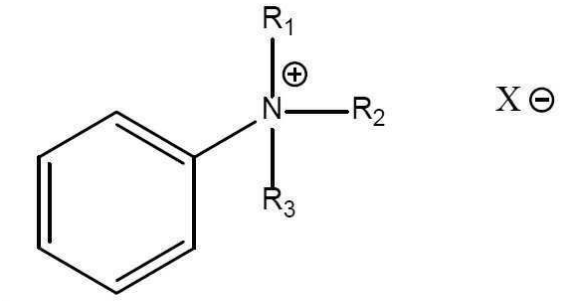
상기 pH 조절제는 수산화칼륨, 수산화나트륨, 암모늄 염 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 화학 기계적 폴리싱 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 4차 암모늄 화합물은 하기 화학식 I을 갖는, 화학 기계적 폴리싱 조성물:

[화학식 I]



(식 중, R_1, R_2 및 R_3은 C_1-C_2 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, X^-는 Br^-, Cl^- 및 OH^-로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이다).

청구항 6

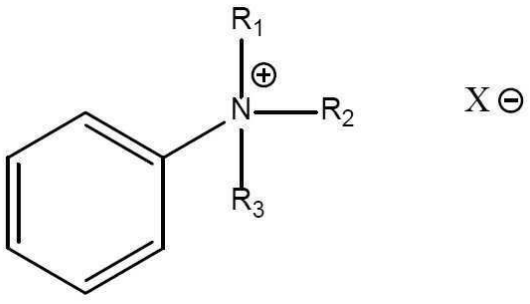
기판의 화학 기계적 폴리싱 방법으로서,

산화규소를 포함하는 기판을 제공하는 단계;

화학 기계적 폴리싱 조성물을 제공하는 단계로서, 상기 조성물이

물; 연마재; 선택적으로, pH 조절제; 선택적으로, 살생물제; 7 초과의 pH; 하기 화학식 I을 갖는 4차 암모늄 화합물을 포함하는, 단계:

[화학식 I]



(식 중, R_1, R_2 및 R_3은 페닐, 벤질, 및 선형 또는 분지형 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; X^-는 Br^-, Cl^-, I^-, F^- 및 OH^-로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이다.)

폴리싱 표면을 갖는 화학 기계적 폴리싱 패드를 제공하는 단계;

상기 화학 기계적 폴리싱 패드의 상기 폴리싱 표면과 상기 기판 사이의 계면에 3 내지 35 kPa의 하향력(down force)으로 동적 접촉을 생성하는 단계; 및

상기 화학 기계적 폴리싱 패드와 상기 기판 사이의 계면 또는 그 근처의 상기 화학 기계적 폴리싱 패드 위에 상기 화학 기계적 폴리싱 조성물을 분배하는 단계

를 포함하고,

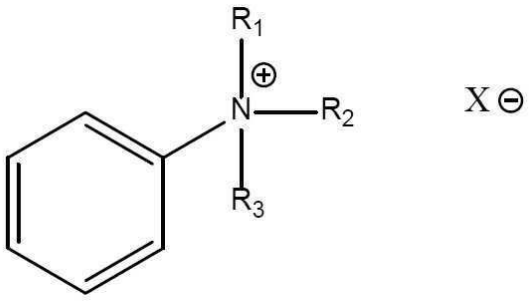
상기 산화규소의 일부는 상기 기판으로부터 제거되는, 기판의 화학 기계적 폴리싱 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 4차 암모늄 화합물은 하기 화학식 I을 갖는, 기판의 화학 기계적 폴리싱 방법:

[화학식 I]



(식 중, R_1, R_2 및 R_3은 C_1-C_2 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, X^-는 Br^-, Cl^- 및 OH^-로 이루어진 군으로부터 선택된다).

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 양호한 유전체 제거 속도로 결함 감소를 향상시킨 알칼리성 폴리싱(polishing) 조성물 및 기판의 폴리싱 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 양호한 유전체 제거 속도로 결함 감소를 향상시킨 알칼리성 폴리싱 조성물 및 기판의 폴리싱 방법에 관한 것으로, 폴리싱 조성물은 산화규소의 유전체를 포함하는 기판 상의 결함 감소를 향상시키기 위해 페닐기를 갖는 4차 암모늄 화합물을 포함하며, 산화규소의 적어도 일부는 기판으로부터 제거된다.

배 경 기 술

[0002] 집적 회로 및 다른 전자 장치의 제조에서, 도체, 반도체 및 유전체 재료의 다중층은 반도체 웨이퍼의 표면 상에 증착되거나 반도체 웨이퍼의 표면으로부터 제거된다. 도체, 반도체 및 유전체 재료의 박층은 몇몇 증착 기술에 의해 증착될 수 있다. 최신 공정에서 일반적인 증착 기술에는 스퍼터링으로도 알려진 물리적 기상 증착(PVD), 화학적 기상 증착(CVD), 플라즈마-강화 화학적 기상 증착(PECVD), 및 전기화학적 도금(ECP)이 포함된다.

[0003] 재료의 층들이 순차적으로 증착되고 제거됨에 따라, 웨이퍼의 최상측 표면은 비평면이 된다. 후속 반도체 공정(예를 들어, 금속화)은 웨이퍼가 편평한 표면을 갖도록 요구하기 때문에, 웨이퍼는 평탄화될 필요가 있다. 평탄화는 원하지 않는 표면 토포그래피(topography) 및 표면 결함, 예컨대 거친 표면, 응집된 재료, 결정 격자 손상, 스크래치, 및 오염된 층 또는 재료를 제거하는 데 유용하다.

[0004] 화학 기계적 평탄화, 또는 화학 기계적 폴리싱(CMP)은 반도체 웨이퍼와 같은 기판을 평탄화하는 데 사용되는 일반적인 기술이다. 통상적인 CMP에서, 웨이퍼는 캐리어 어셈블리 상에 장착되고, CMP 장치에서 폴리싱 패드와 접촉한 상태로 배치된다. 캐리어 어셈블리는 웨이퍼에 제어 가능한 압력을 제공하여, 웨이퍼를 폴리싱 패드에 대해 가압한다. 패드는 외부 구동력에 의해 웨이퍼에 대해 상대적으로 움직인다(예를 들어, 회전된다). 이와 동시에, 폴리싱 조성물("슬러리") 또는 다른 폴리싱 용액이 웨이퍼와 폴리싱 패드 사이에 제공된다. 이에 따라, 웨이퍼 표면은 패드 표면과 슬러리의 화학적 및 기계적 작용에 의해 폴리싱되고 평면을 이룬다.

[0005] 특정 고급 장치 설계는, 더 낮은 사용점(point-of-use; POU) 연마재 중량%에서 향상된 산화규소 제거 효율을 제공할 뿐만 아니라 전체 폴리싱 공정 및 제품 수율%의 개선을 위해 감소된 스크래치 결함을 제공하는 폴리싱 조성물을 요구한다. 반도체 장치 상의 구조체의 크기가 계속 작아짐에 따라, 폴리싱 유전체 재료의 평탄화 및 결함 감소에 대해 한때 허용되었던 성능 기준은 점점 더 허용되기 어려워지고 있다. 한때 허용 가능한 것으로 여겨졌던 스크래치가 오늘날에는 수율을 제한하게 되고 있다.

[0006] 따라서, 스크래치와 같은 결함을 최소화하면서 바람직한 평탄화 효율, 균일성, 및 유전체 제거 속도를 나타내는 폴리싱 조성물 및 폴리싱 방법이 필요하다.

발명의 내용

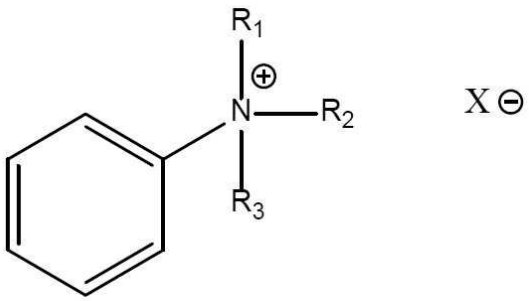
해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 화학 기계적 폴리싱 조성물을 제공하며, 상기 조성물은

[0008] 물; 연마재; 선택적으로, pH 조절제; 선택적으로, 살생물제; 7 초과의 pH; 및 하기 화학식 I을 갖는 4차 암모늄 화합물을 포함한다:

[0009] [화학식 I]

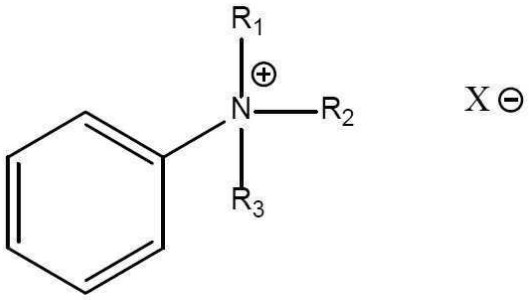
[0010] 

[0011] (식 중, R_1, R_2 및 R_3은 페닐, 벤질, 및 선형 또는 분지형 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; X^-는 Br^-, Cl^-, I^-, F^- 및 OH^-로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이다).

[0012] 또한, 본 발명은 화학 기계적 폴리싱 조성물을 제공하며, 상기 조성물은

[0013] 물; 0.1 내지 40 중량%의 연마재; 선택적으로, pH 조절제; 선택적으로, 살생물제; 7 초과의 pH; 0.001 내지 1 중량%의 하기 화학식 I을 갖는 4차 암모늄 화합물을 포함한다:

[0014] [화학식 I]

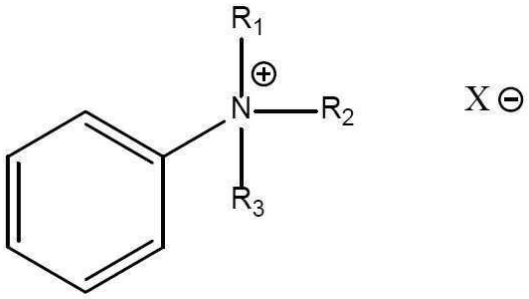
[0015] 

[0016] (식 중, R_1, R_2 및 R_3은 페닐, 벤질, 및 선형 또는 분지형 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; X^-는 Br^-, Cl^-, I^-, F^- 및 OH^-로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이다).

[0017] 또한, 본 발명은 화학 기계적 폴리싱 조성물을 제공하며, 상기 조성물은

[0018] 물; 5 내지 25 중량%의 콜로이드성 실리카 연마재; pH 조절제; 선택적으로, 살생물제; 8 내지 13의 pH; 0.001 내지 1 중량%의 하기 화학식 I을 갖는 4차 암모늄 화합물을 포함한다:

[0019] [화학식 I]

[0020] 

[0021] (식 중, R_1, R_2 및 R_3은 페닐, 벤질, 및 선형 또는 분지형 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; X^-는 Br^-, Cl^-, I^-, F^- 및 OH^-로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이다).

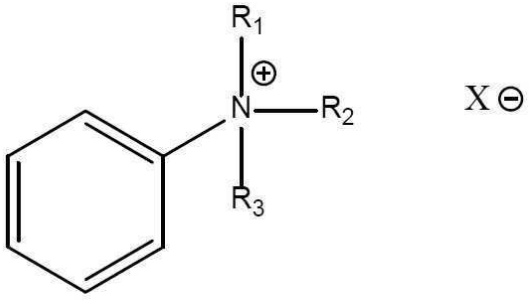
[0022] 본 발명은 기판의 화학 기계적 폴리싱 방법을 제공하며, 상기 방법은

[0023] 산화규소를 포함하는 기판을 제공하는 단계;

[0024] 화학 기계적 폴리싱 조성물을 제공하는 단계로서, 상기 조성물이

[0025] 물; 연마재; 선택적으로, pH 조절제; 선택적으로, 살생물제; 7 초과의 pH; 하기 화학식 I을 갖는 4차 암모늄 화합물을 포함하는, 단계:

[0026] [화학식 I]

[0027] 

[0028] (식 중, R_1, R_2 및 R_3은 페닐, 벤질, 및 선형 또는 분지형 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; X^-는 Br^-, Cl^-, I^-, F^- 및 OH^-로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이다.)

[0029] 폴리싱 표면을 갖는 화학 기계적 폴리싱 패드를 제공하는 단계;

[0030] 화학 기계적 폴리싱 패드의 폴리싱 표면과 기판 사이의 계면에 3 내지 35 kPa의 하향력(down force)으로 동적 접촉을 생성하는 단계; 및

[0031] 화학 기계적 폴리싱 패드와 기판 사이의 계면 또는 그 근처의 화학 기계적 폴리싱 패드 위에 화학 기계적 폴리싱 조성물을 분배하는 단계

[0032] 를 포함하고, 산화규소의 일부는 기판으로부터 제거된다.

[0033] 본 발명의 화학 기계적 폴리싱 조성물 및 방법은 향상된 결함 감소 및 양호한 산화규소 제거 속도를 가능하게 한다.

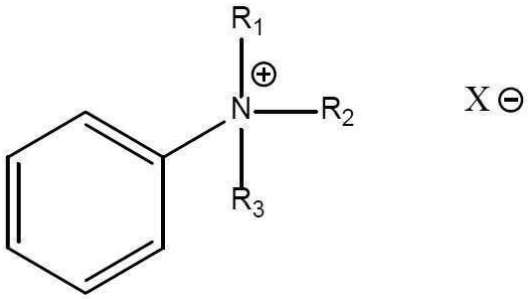
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 명세서 전체에 걸쳐 사용되는 바와 같이, 문맥에서 달리 나타내지 않는 한, 하기 약어는 하기 의미를 갖는다: L = 리터; mL = 밀리리터; kPa = 킬로파스칼; Å = 옹스트롬; nm = 나노미터; min = 분; rpm = 분당 회전수; wt% = 중량 백분율; RR = 제거 속도; mmol = 밀리몰; Br^- = 브로마이드; Cl^- = 클로라이드; I^- = 요오다이드; F^- = 플루오라이드; OH^- = 히드록사이드; PS = 본 발명의 폴리싱 슬러리; PC = 비교예 폴리싱 슬러리.

[0035] 용어 "화학 기계적 폴리싱" 또는 "CMP"는 화학적 및 기계적 힘만으로 기판이 폴리싱되는 공정을 지칭하며, 기판에 전기 바이어스가 인가되는 전기화학-기계적 폴리싱(ECMP)과는 구별된다. 용어 "4차 암모늄 화합물" 및 "4차 암모늄 염"은 4차 암모늄 화합물이 수용성 또는 수분산성 염이기 때문에 본 명세서에서 상호 교환가능하게 사용된다. 용어 "TEOS"는 테트라에틸 오르토실리케이트($Si(OC_2H_5)_4$)의 분해로부터 형성되는 산화규소를 의미한다. 용어 "조성물" 및 "슬러리"는 본 명세서 전체에 걸쳐 상호 교환가능하게 사용된다. 용어 "할라이드"는 클로라이드, 브로마이드, 플루오라이드 및 요오다이드를 의미한다. 단수형은 단수형 및 복수형 둘 모두를 지칭한다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 백분율은 중량 기준이다. 모든 수치 범위는 그러한 수치 범위의 합이 100%로 제한되는 것이 합리적인 경우를 제외하고는 포괄적이며 임의의 순서로 조합될 수 있다.

[0036] 본 발명의 화학 기계적 폴리싱 조성물은 산화규소를 포함하는 기판을 폴리싱하는 데 유용하다. 화학 기계적 폴리싱 조성물은 물; 연마재; 선택적으로, pH 조절제; 선택적으로, 살생물제; 7 초과의 pH; 및 하기 화학식 I을 갖는, 결함을 감소시키고 기판으로부터의 산화규소의 제거 속도를 향상시키는 4차 암모늄 화합물을 포함한다(바람직하게는 이로 이루어진다):

[0037] [화학식 I]



[0038]

[0039] (식 중, R_1, R_2 및 R_3은 페닐, 벤질, 및 선형 또는 분지형 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; X^-는 Br^-, Cl^-, I^-, F^- 및 OH^-로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이다). 본 발명의 4차 암모늄 화합물들의 혼합물이 본 발명의 화학 기계적 폴리싱 조성물에 또한 포함될 수 있다.

[0040] 본원에서 사용되는 용어 "향상된 산화규소 제거 속도"는 페닐기를 갖는 4차 암모늄 화합물을 함유하는 화학 기계적 폴리싱 조성물에 의해 기판을 폴리싱하여 발생되는 산화규소의 제거 속도(Å/분 단위로 측정된 제거 속

도)를 설명하며, 적어도 다음의 식을 만족함을 의미한다:

[0041] $A > A_0$

[0042] 식 중, A는 실시예에 기술된 폴리싱 조건 하에서 측정할 때, 기판을 폴리싱하는 본 발명의 방법에 사용되는 청구되는 4차 암모늄 화합물을 함유하는 화학 기계적 폴리싱 조성물에 대한 Å/분 단위의 산화규소 제거 속도이고; A_0은 실리카 연마재만 존재하는 동일한 조건 하에서 얻은 Å/분 단위의 산화규소 제거 속도이다.

[0043] 본원에서 사용되는 용어 "개선된 폴리싱 결함 성능"은 본 발명의 화학 기계적 폴리싱 방법에 사용되는 화학 기계적 폴리싱 조성물에 화학식 I을 갖는 4차 암모늄 화합물을 포함시킴으로써 얻어지는 결함 성능을 설명하며, 적어도 다음의 식을 만족함을 의미한다:

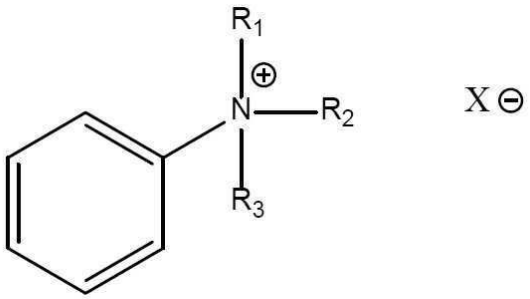
[0044] $X < X_0$

[0045] 식 중, X는 실시예에 기술된 폴리싱 조건 하에서 측정할 때, 본 발명의 방법에 사용되는 물질을 함유하는 화학 기계적 폴리싱 조성물에 대한 결함(즉, CMP 후/플루오르화수소(HF) 스크래치 또는 결함)이고; X_0은 실리카 연마재만 존재하는 동일한 조건 하에서 얻은 결함(즉, CMP 후/플루오르화수소 스크래치 또는 결함)이다.

[0046] 바람직하게는, 본 발명의 화학 기계적 폴리싱 조성물은 0.001 내지 1 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%, 가장 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량%의 양으로 화학식 I을 갖는 4차 암모늄 화합물을 포함한다.

[0047] 바람직하게는, 본 발명의 4차 암모늄 화합물은 하기 화학식 I을 갖는다:

[0048] [화학식 I]

[0049] 

[0050] (식 중, R_1, R_2 및 R_3은 페닐 및 C_1-C_2 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, X^-는 Br^-, Cl^- 및 OH^-로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이고; 보다 바람직하게는, R_1, R_2 및 R_3은 C_1-C_2 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, X^- 는 Br^- 및 Cl^-로 이루어진 할라이드로부터 선택되고; 가장 바람직하게는, R_1, R_2 및 R_3은 C_1 알킬 또는 메틸($-CH_3$)이고, X^-는 Br^- 및 Cl^-로 이루어진 할라이드로부터 선택된다). 바람직한 4차 암모늄 화합물들의 혼합물이 본 발명의 화학 기계적 폴리싱 조성물에 또한 포함될 수 있다.

[0051] 바람직한 상기 4차 암모늄 화합물의 예시적인 4차 암모늄 화합물은 페닐트리메틸암모늄 클로라이드, 페닐트리메틸암모늄 브로마이드 및 페닐트리메틸암모늄 히드록사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 4차 암모늄 염이다. 가장 바람직한 4차 암모늄 염은 페닐트리메틸암모늄 클로라이드 및 페닐트리메틸암모늄 브로마이드로 이루어진 군으로부터 선택된다. 그러한 4차 암모늄 염들의 혼합물이 본 발명의 화학 기계적 폴리싱 조성물에 포함될 수 있다.

[0052] 본 발명의 화학 기계적 폴리싱 방법에 사용되는 화학 기계적 폴리싱 조성물에 함유되는 물은 바람직하게는 부수적 불순물을 제한하기 위해 탈이온수 및 증류수 중 적어도 하나이다.

[0053] 본 발명의 화학 기계적 폴리싱 방법에 사용되는 화학 기계적 폴리싱 조성물은 0.1 내지 40 중량%의 연마재; 바람직하게는, 5 내지 30 중량%의 연마재; 보다 바람직하게는, 10 내지 20 중량%의 연마재를 함유한다. 바람직하게는, 사용되는 연마재는 200 nm 미만; 보다 바람직하게는, 75 내지 150 nm; 가장 바람직하게는, 100 내지 150 nm의 평균 입자 크기를 갖는다.

[0054] 본 발명의 화학 기계적 폴리싱 방법에 사용되는 화학 기계적 폴리싱 조성물에서 사용하기 위한 연마재는, 예를

들어 무기 산화물, 무기 수산화물, 무기 수산화 산화물, 금속 붕소화물, 금속 탄화물, 금속 질화물, 중합체 입자 및 이들 중 적어도 하나를 포함하는 혼합물을 포함한다. 적합한 무기 산화물은, 예를 들어 실리카(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3), 지르코니아(ZrO_2), 세리아(CeO_2), 산화망간(MnO_2), 산화티타늄(TiO_2) 또는 이들의 조합을 포함한다. 이러한 무기 산화물의 개질된 형태, 예컨대 유기 중합체 코팅된 무기 산화물 입자 및 무기 코팅된 입자가 또한 바람직한 경우 이용될 수 있다. 적합한 금속 탄화물, 붕소화물 및 질화물은, 예를 들어 탄화규소, 질화규소, 탄소질화규소(SiCN), 탄화붕소, 탄화텅스텐, 탄화지르코늄, 붕소화알루미늄, 탄화탄탈럼, 탄화티타늄 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0055] 본 발명의 화학 기계적 폴리싱 방법에 사용되는 화학 기계적 폴리싱 조성물에서 사용하기 위한 바람직한 연마제는 콜로이드성 실리카이다. 바람직하게는, 사용되는 콜로이드성 실리카는 침강 실리카 및 응집 실리카 중 적어도 하나를 함유한다. 바람직하게는, 사용되는 콜로이드성 실리카는 200 nm 미만, 보다 바람직하게는 75 내지 150 nm, 가장 바람직하게는 100 내지 150 nm의 평균 입자 크기를 갖고; 화학 기계적 폴리싱 조성물의 0.1 내지 40 중량%, 바람직하게는 5 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 20 중량%를 차지한다. 구매가능한 콜로이드성 실리카의 예는 평균 입자 크기가 139 nm인 Klebosol™ II 1630 콜로이드성 실리카; 평균 입자 크기가 145 nm인 Klebosol™ II 1630 콜로이드성 실리카; 및 입자 크기가 130 nm인 Klebosol™ II 1730 콜로이드성 실리카이며, 이들 모두는 독일 다름슈타트 소재의 Merck KgAA에서 제조되고, 모두 DuPont으로부터 입수가능하다.

[0056] 선택적으로, 화학 기계적 폴리싱 조성물은 살생물제, 예컨대 각각 International Flavors & Fragrances, Inc.에 의해 제조되는, KORDEX™ MLX(9.5 내지 9.9%의 메틸-4-이소티아졸린-3-온, 89.1 내지 89.5%의 물, 및 1.0% 이하의 관련 반응 생성물) 또는 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온 및 5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-3-온의 활성 성분을 함유하는 KATHON™ ICP III을 함유한다(KATHON 및 KORDEX는 International Flavors & Fragrances, Inc.의 상표명임).

[0057] 살생물제가 본 발명의 화학 기계적 폴리싱 조성물에 포함되는 경우, 살생물제는 0.0001 중량% 내지 0.1 중량%, 바람직하게는 0.001 중량% 내지 0.05 중량%, 보다 바람직하게는 0.001 중량% 내지 0.01 중량%, 보다 더 바람직하게는 0.001 중량% 내지 0.005 중량%의 양으로 포함된다.

[0058] 본 발명의 화학 기계적 폴리싱 방법에 사용되는 화학 기계적 폴리싱 조성물은 pH가 7 초과, 바람직하게는 7 내지 12, 보다 바람직하게는 10 내지 11이다.

[0059] 사용되는 화학 기계적 폴리싱 조성물은 pH를 바람직한 범위 내로 유지하기 위해 선택적으로 하나 이상의 pH 조절제를 포함할 수 있다. 바람직하게는, pH 조절제는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 및 암모늄 염, 예컨대 할로겐화암모늄 또는 질산암모늄 중 하나 이상으로부터 선택된다.

[0060] 본 발명의 화학 기계적 폴리싱 방법에서 폴리싱되는 기판은 산화규소를 포함한다. 기판 내의 산화규소는, 보로포스포실리케이트 유리(BPSG), 플라즈마 향상된 테트라에틸 오르토 실리케이트(PETEOS), 열적 산화물, 도핑되지 않은 실리케이트 유리, 고밀도 플라즈마(HDP) 산화물을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0061] 본 발명의 화학 기계적 폴리싱 방법에 사용되는 화학 기계적 폴리싱 패드는 당업계에 알려진 임의의 적합한 폴리싱 패드일 수 있다. 화학 기계적 폴리싱 패드는 선택적으로, 직포 및 부직포 폴리싱 패드로부터 선택될 수 있다. 화학 기계적 폴리싱 패드는 다양한 밀도, 경도, 두께, 압축성 및 모듈러스의 임의의 적합한 중합체로 제조될 수 있다. 화학 기계적 폴리싱 패드는 필요에 따라 홈이 있거나 천공되어 있을 수 있다.

[0062] 본 발명의 화학 기계적 폴리싱 방법에 사용되는 화학 기계적 폴리싱 조성물에 함유된 화학식 I을 갖는 4차 암모늄 화합물은 개선된 폴리싱 결함 성능을 초래한다. 바람직하게는, 화학 기계적 폴리싱 조성물에 화학식 I을 갖는 4차 암모늄 화합물을 포함시키면 실시예에 기술된 폴리싱 조건 하에서 측정할 때, 50% 초과의 폴리싱 결함(즉, CMP 후/플루오르화수소 스크래치) 감소를 제공한다. 즉, 다음의 식이 바람직하게는 만족된다:

[0063] $(X_0-X)/X_0 * 100 > 50$

[0064] 식 중, X는 실시예에 기술된 폴리싱 조건 하에서 측정할 때, 본 발명의 방법에 사용되고, 화학식 I에 따른 비대칭 4차 암모늄 화합물을 함유하는 화학 기계적 폴리싱 조성물에 대한 폴리싱 결함(즉, CMP 후/플루오르화수소 스크래치 또는 결함)이고; X_0은 실리카 연마재만 존재하는 동일한 조건 하에서 얻은 폴리싱 결함(즉, CMP 후/플루오르화수소 스크래치 또는 결함)이다.

[0065] 본 발명의 화학 기계적 폴리싱 방법에 사용되는 화학 기계적 폴리싱 조성물은 낮은 공칭 폴리싱 패드 압력으로,

예를 들어 3 내지 35 kPa에서 작동될 수 있다. 낮은 공칭 폴리싱 패드 압력은 스크래치 및 다른 원하지 않는 폴리싱 결함을 감소시킴으로써 폴리싱 성능을 개선시키고, 깨지기 쉬운 재료의 손상을 최소화한다.

[0066] 다음의 실시예들은 본 발명을 예시하고자 하는 것으로 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0067] 하기 실시예에서, 달리 지시되지 않는 한, 온도 및 압력의 조건은 주위 온도 및 표준 압력이다.

[0068] 다음의 재료를 하기 실시예에서 사용하였다:

[0069] 8인치 블랭킷 웨이퍼에서 폴리싱 제거 속도 실험을 수행하였다. Applied Materials Mirra® 폴리싱기를 실시예 1에 사용하였고, Applied Materials Reflexion® 폴리싱기를 실시예 2에 사용하였다. 20.7 kPa(3 psi)의 하향력, 실시예 1에서는 150 mL/분 그리고 실시예 2에서는 250/mL 분의 화학 기계적 폴리싱 슬러리 조성물 유량, 93 rpm의 테이블 회전 속도 및 87 rpm의 캐리어 회전 속도로 폴리싱 실시예 1을 VisionPad 5000/K7™ 폴리우레탄 폴리싱 패드를 사용하여 수행하였고, 폴리싱 실시예 2를 IC1010 폴리우레탄 폴리싱 패드를 사용하여 수행하였다(둘 모두 Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.로부터 구매가능함). KLA-Tencor FX200 계측 도구를 사용하여 폴리싱 전 및 폴리싱 후의 필름 두께를 측정함으로써 제거 속도를 결정하였다. 실시예에 보고된 결함 성능은 폴리싱 후 플루오르화수소 세척("Pst HF") 후에 주사 전자 현미경을 사용하여 결정하였다. Pst-HF 세척 후의 모든 TEOS 웨이퍼를, KLA-Tencor로부터 입수가능한 Surfscan® SP2 결함 검사 시스템을 사용하여 검사하였다. 웨이퍼 상의 결함의 좌표를 포함하는, 결함 정보를 KLARF(KLA 결과 파일)에 기록하였고, 이어서 이를 KLA-Tencor로부터 입수가능한 eDR-5200 결함 검토 시스템으로 옮겼다. 100개의 결함 이미지의 무작위 샘플을 선택하고 eDR-5200 시스템에 의해 검토하였다. 이들 100개의 이미지를 다양한 결함 유형, 예를 들어 채터 마크(chatter mark)(스크래치), 입자 및 패드 부스러기로 분류하였다. 이들 100개의 이미지로부터의 분류 결과에 기초하여, 웨이퍼 상의 스크래치의 총 수를 결정하였다.

[0070] **실시예 1**

[0071] **화학 기계적 폴리싱 조성물, TEOS RR 및 결함 감소**

[0072] 수성 화학 기계적 폴리싱 슬러리를 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 제조하였다. 수성 2 중량% KOH를 각각의 슬러리에 첨가하여 원하는 pH를 유지하였다.

[0073] [표 1]

슬러리	연마재 (중량%)	테트라에틸-암모늄 히드록사이드 (중량%)	페닐트리메틸-암모늄 클로라이드 (중량%)	pH
PC-1	16	0	0	10.7
PC-2	16	0.34	0	10.7
PS-1	16	0	0.4	10.7

[0074]

[0075] 연마재: 독일 다름슈타트 소재의 Merck KgAA에 의해 제조되며 DuPont으로부터 입수가능한 평균 입자 크기가 139 nm인 Klebosol™ II 1630 콜로이드성 실리카.

[0076] [표 2]

슬러리	TEOS RR	Pst-HF 결함 수	Pst-HF 스크래치
PC-1	2868	638	422
PC-2	2938	247	161
PS-1	2949	229	101

[0077]

[0078] 본 발명의 슬러리, PS-1은 2개의 비교예 슬러리 PC-1 및 PC-2와 비교하여 개선된 TEOS RR, 감소된 결함 수 및 감소된 스크래치를 나타내었다.

[0079] **실시예 2**

[0080] **화학 기계적 폴리싱 조성물, TEOS RR 및 결함 감소**

[0081] 수성 화학 기계적 폴리싱 슬러리를 하기 표 3에 나타낸 바와 같이 제조하였다. 수성 2 중량% KOH를 각각의 슬러리에 첨가하여 원하는 pH를 유지하였다.

[0082] [표 3]

슬러리	연마재 (중량%)	페닐트리메틸-암모늄 클로라이드	pH
PC-3	15.5	0	10.7
PS-2	15.5	0.36	10.7
PS-3	15.5	0.24	10.7
PS-4	15.5	0.48	10.7

[0083]

[0084] 연마재: 독일 다름슈타트 소재의 Merck KgAA에 의해 제조되며 DuPont으로부터 입수가능한 평균 입자 크기가 139 nm인 Klebosol™ II 1630 콜로이드성 실리카.

[0085] [표 4]

슬러리	TEOS RR	Pst-HF 스크래치
PC-3	2899	311
PS-2	3047	89
PS-3	3001	81
PS-4	3090	58

[0086]

[0087] 페닐트리메틸암모늄 클로라이드를 포함하는 본 발명의 슬러리, PS-2, PS-3 및 PS-4는 연마재 및 물만을 포함하는 비교예 PC-3과 비교하여 향상된 TEOS RR 및 감소된 스크래치를 나타내었다.