(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C09K 3/14 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년03월20일
(11) 등록번호 10-0696150
(24) 등록일자 2007년03월12일

(21) 출원번호 10-2000-0040081
(22) 출원일자 2000년07월13일
심사청구일자 2005년04월30일

(65) 공개번호 10-2001-0039715
(43) 공개일자 2001년05월15일

(30) 우선권주장 99-202181 1999년07월15일 일본(JP)

(73) 특허권자 가부시키가이샤 후지미인코퍼레이티드
일본국 아이치켄 키요스시 니시비와지마쵸 치료 2쵸메 1반지 1

(72) 발명자 다마이가즈세이
일본아이찌껭니시가스가이군니시비와지마쵸지료2쵸메1-1

이나가쯔요시
일본아이찌껭니시가스가이군니시비와지마쵸지료2쵸메1-1

(74) 대리인 특허법인코리아나

(56) 선행기술조사문헌
JP09193004 A
KR100148692 B1
KR1020010014524 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 오세주

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 연마 조성물의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 물의 pH 를 2 내지 4 로 예비 조절하고, 높은 전단력 하에 40 내지 60 중량 % 의 발연 실리카를 물에 첨가하고, 물을 첨가하여 점도를 2 내지 10000 cps 로 낮추고, 혼합물을 낮은 전단력 하에 5 분 이상 교반하고, 물을 첨가하여 발연 실리카의 농도를 10 내지 38 중량 % 로 낮추고, 격렬한 교반하에 염기성 물질을 첨가하여 pH 를 9 내지 12 로 높이는 것으로 구성되는 연마 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

연마 조성물의 제조 방법으로서,

물의 pH 를 2 내지 4 로 예비 조절하고,

발연 실리카 입자의 3 차원 사슬 구조를 분쇄하고, 상기 입자가 분해되도록 하여 응집물로 부서지도록 하기에 충분한 전단력 하에, 3 차원 사슬 구조를 갖는 발연 실리카 40 내지 60 중량 % 를 물에 첨가하고,

물을 첨가하여 점도를 2 내지 10000 cps 로 낮추고,

뉴튼 유체의 물리적 특성을 나타내기에 충분히 낮은 점도를 유지하고, 상기 사슬 구조의 추가적인 분쇄 없이 평균 응집 입자 크기를 유지하기에 충분한 전단력 하에, 혼합물을 5 분 이상 교반하고,

물을 첨가하여 발연 실리카의 농도를 10 내지 38 중량 % 로 낮추고,

격렬한 교반하에 염기성 물질을 첨가하여 pH 를 9 내지 12 로 높이는 것을 포함하는 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 연마 조성물이 반도체 소자의 표면의 평탄화에 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, pH 를 2 내지 4 로 조절하기 위한 산성 물질로서 염산을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 발연 실리카의 비표면적이 70 내지 110 m^2/g 이고 벌크 밀도가 70 g/L 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 염기성 물질로서 수산화칼륨 또는 수산화암모늄을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 격렬한 교반하에 염기성 물질을 첨가한 후, 10 ㎛ 이하의 공극 크기를 갖는 필터로 여과하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 연마 조성물 내의 발연 실리카의 평균 응집 입자 직경이 100 내지 180 nm 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 새로 제조되는 경우 연마 조성물이 0.5 ㎛ 이상의 응집물을 0.1 ml 당 500,000 이하로 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 연마 조성물을 30 일 동안 실온에서 방치한 경우, 새로 제조된 경우보다 0.5 ㎛ 이상의 응집물을 2 배 이하로 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 연마 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로 본 발명은 반도체 소자의 제조에 있어서의 평탄화, 특히 절연 층간 부위의 평탄화에 적합한 연마 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

컴퓨터를 포함한 소위 첨단 기술 제품은 최근 수년간 눈부시게 진보하였으며, 이러한 제품에 사용하기 위한 ULSI 와 같은 부품은 집적화 및 빠른 속도를 위해 해를 거듭하며 발전해왔다. 이러한 발전에 따라, 반도체 소자의 디자인 규칙은 해가 바뀌며 진보적으로 개량되었으며, 소자의 제조 방법에서 초점의 심도는 얕아지고, 패턴 형성 표면을 위해 요구되는 평탄화는 증가적으로 엄격해지는 경향이 있다. 게다가, 배선의 세밀화에 기인한 배선의 저항의 증가에 대처하기 위해, 짧은 배선을 갖는 다층 소자가 도입되었다. 그러나, 형성된 패턴의 표면 수준에서의 불균일성은 다층 소자의 장애로서 문제가 되고 있다.

불균일성을 제거하기 위한 표면 평탄화가 세밀한 다층 소자의 제조에 필요하며, 평탄화를 위해서 스핀-온-글래스 (spin-on-glass), 레지스트-에치-배치 (resist-etch-batch) 및 기타 평탄화법이 사용되어 왔다.

상기 방법들은 국부적인 평탄화를 달성할 수 있지만, 진보된 소자를 위해 요구되는 전체적인 평탄화를 달성하는 데에는 어려움이 있다. 그러므로, 주로 기계적 연마 및 화학적 연마의 조합인 화학 기계 연마 (하기로부터 CMP 로 약칭함) 에 의해 평탄화가 수행된다.

CMP 를 위해, 물에 연마 입자 및 일부 화학 성분을 함유하는 현탁액 (연마 조성물, 일반적으로 슬러리로 칭함) 이 통상적으로 사용되며, 연마 입자로서, 알루미나, 세리아, 실리카 등이 통상적으로 사용된다. 이들 가운데, 알루미나 및 세리아는 비중이 크기 때문에 연마 조성물 내에 침전하는 경향이 있으며, 따라서 분산성에 있어서 문제가 있다. 또한 이들은 연마 조성물 내에 응집물을 형성하기 쉽고, 연마 대상물의 표면상에 종종 많은 연마 흠집 (하기로부터 스크래치로 칭함) 을 남기는 단점이 있다.

실리카는 제조 방법에 따라 콜로이드성 실리카, 발연 실리카 및 기타로 분류된다. 콜로이드성 실리카는 일반적으로 소듐 실리케이트의 이온 교환 또는 알콕시실란의 산 또는 알칼리 가수분해로 수득한 극미세 콜로이드성 실리카의 입자를 키워 제조한다. 상기 습식법으로 제조한 콜로이드성 실리카는 통상적으로 수중에 분산된 1차 입자 또는 2차 입자를 함유하는 슬러리로서 얻을 수 있다. 따라서, 콜로이드성 실리카는 연마 조성물 내의 연마 입자로서 탁월한 분산성을 나타내지만, 기계적인 스톡 제거율의 한계를 갖는다. 다른 한편으로, 발연 실리카는 사염화규소, 수소 및 산소의 연소로 수득된다. 증기상 방법으로 수득한 발연 실리카는 수 개 내지 수십 개의 연결된 1차 입자로 제조된 3차원 사슬 구조를 갖는 2차 입자의 형태이며, 비교적 낮은 금속 불순물 함량을 특징으로 한다. 발연 실리카가 연마 조성물의 제조 공정중에 수중에 분산되는 경우, 개개의 1차 입자로 완전히 분해되지 않으며, 따라서 기계적 연마에 있어서 탁월한 스톡 제거율을 실현할 수 있다.

상기한 바와 같은 발연 실리카를 사용한 연마 조성물의 일부가 예를 들어 일본 특허 JP-A-3-60420 호 및 JP-A-3-50112 호에 개시되어 있다.

JP-A-3-60420 호에 개시된 발연 실리카의 수성 콜로이드성 분산액 (하기로부터 이전 실시예 1 로 칭함) 은 발연 실리카, 산 및 안정화제를 함유하는 수성 콜로이드 분산액이며, 수중에 분산된 약 40 중량 % 이상의 발연 실리카, 발연 실리카에 대해 0.025 내지 0.05 중량 % 의 산, 및 분산액의 pH 를 약 7.0 내지 12.0 으로 올릴 수 있는 양의 안정화제를 함유한다.

JP-A-3-50112 호에 개시된 발연 실리카의 수성 콜로이드성 분산액 (하기로부터 이전 실시예 2 로 칭함) 은 안정한 비팽창성의 수성 콜로이드 분산액으로, 안정화제를 함유하지 않으며, 수중에 분산된 약 35 중량 % 의 발연 실리카를 함유한다.

이전 실시예 1 및 2 모두, 최소 1 일 내에 겔화하지 않도록 안정한, 탁월한 분산성을 갖는 낮은 점도 및 비팽창성 연마 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명자들은 후술하는 상기 이전 실시예 1 및 2 에 따라, 그에 추천되는 조건하에 발연 실리카를 사용하여 연마 조성물의 제조를 시도하였다.

그러나, 모든 경우에, 제조 공정 중 발연 실리카가 응집하였으며, 생성 조성물은 극단의 경우 겔화하였으며, 반도체 소자의 제조에 부적합했다. 본 발명자들은 응집 및 겔화를 억제하는 조건하에, 즉, 이전 실시예 1 및 2 의 최소 실리카 농도로 재시도하였으나, 수득된 연마 조성물은 이들의 제조 직후 발연 실리카의 응집 또는 겔화가 일어났으며, 많은 스크래치의 형성 및 스톡 제거율에 있어서의 불안정성으로 인해 연마시 바람직하지 않은 것으로 밝혀졌다.

본 발명자들은 불안정성에 대한 이유를 다음과 같이 추측하였다.

발연 실리카는 통상 비교적 소수성 표면을 갖는 사슬 구조의 2차 입자의 형태이므로, 그들이 신속히 물에 순응할 수 없다. 그러나, 그것이 물과 접촉 상태를 유지하면, 히드록실기가 표면에 형성되어 표면을 친수성으로 변환시킨다. 그러나, 물에 순응한 후, 상기 형성된 히드록실기는 (아마도 수소 결합 또는 환원 탈수에 의해) 결합하고, 결과적으로 겔화가 일어난다. 따라서, 상기 이전 실시예 1 및 2 에 따라 제조한 연마 조성물은 안정한 분산성을 짧은 시간 동안 유지할 수 있으나 장시간 유지할 수는 없다. 요약하면, 상기 이전 실시예 1 및 2 와 같은 발명에서, 산성 조건하에 연마 입자로서 발연 실리카의 표면을 안정화시키는 단계가 없으므로, 아마도 표면의 불안정한 상태가 연마 조성물의 겔화를 촉진한다.

본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위한 것이며, 장시간 동안 연마 입자인 발연 실리카가 분산 상태로 유지되는, 탁월한 연마 성능을 갖는 연마 조성물의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

이러한 상황하에서, 본 발명자들은 광범위한 연구를 수행하였으며, 장시간 동안 발연 실리카의 안전한 분산액을 위해, 연마 조성물의 겔화 또는 발연 실리카의 응집을 억제하는 표면 조건을 만드는 기술의 필요성을 알게되었으며, 그 기술을 확립하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

즉, 본 발명은 연마 조성물의 제조 방법을 제공하기 위한 것으로, 물의 pH 를 2 내지 4 로 예비 조절하고, 높은 전단력 하에 40 내지 60 중량 % 의 농도로 발연 실리카를 물에 첨가하고, 물로 점도를 2 내지 10000 cps 로 조절하고, 혼합물을 낮은 전단력 하에 5 분 이상 교반하고, 발연 실리카에 물을 첨가하여 농도를 10 내지 38 중량 % 로 조절하고, 격렬한 교반하에 염기성 물질을 첨가하여 pH 를 9 내지 12 로 하는 것으로 이루어진다.

본 발명의 연마 조성물의 제조 방법은 바람직하게는 연마 조성물이 반도체 소자의 표면의 평탄화에 사용되는 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명의 연마 조성물의 제조 방법은 바람직하게는 pH 를 2 내지 4 로 조절하기 위한 산성 물질로서 염산을 사용하는 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명의 연마 조성물의 제조 방법은 바람직하게는 발연 실리카의 비표면적이 70 내지 110 m^2/g 이고, 벌크 밀도가 70 g/L 이상이며, 수중에 분산됨을 특징으로 한다.

또한, 본 발명의 연마 조성물의 제조 방법은 바람직하게는 염기성 물질로서 수산화칼륨 또는 수산화암모늄을 사용하는 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명의 연마 조성물의 제조 방법은 바람직하게는 격렬한 교반하에 염기성 물질을 첨가한 후, 10 ㎛ 이하의 공극 크기를 갖는 필터로 여과하는 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명의 연마 조성물의 제조 방법은 바람직하게는 연마 조성물 내의 발연 실리카의 평균 응집 입자 직경이 100 내지 180 nm 인 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명의 연마 조성물의 제조 방법은 바람직하게는 새로 제조되는 경우, 연마 조성물이 0.5 ㎛ 이상의 응집물을 0.1 ml 당 500,000 이하로 함유하는 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명의 연마 조성물의 제조 방법은 바람직하게는 연마 조성물을 30 일 동안 실온에서 방치한 경우, 새로 제조된 경우보다 0.5 ㎛ 이상의 응집물을 2 배 이하로 함유하는 것을 특징으로 한다.

발명의 구성

이제 본 발명을 상세히 설명한다. 하기의 설명은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로, 어떠한 경우도 본 발명을 제한하지 않는다.

본 발명에 있어서, 연마 조성물 내의 마모 입자로서 70 내지 110 m^2/g 의 비표면적 및 70 g/L 이상의 벌크 밀도를 갖는 발연 실리카가 사용된다.

본 발명에 있어서, 비표면적은 소위 질소 흡착법 (BET 법) 으로 측정되며, 상기 표면적은 1차 입자 크기를 나타낸다. 즉, 본 발명의 발연 실리카의 1차 입자 크기는, 1차 입자 크기 = 2727/(비표면적) 의 식으로 얻을 수 있으며, 70 내지 110 m^2/g 의 표면적은 24 내지 39 nm 의 1차 입자 크기에 상응한다. 비표면적 또는 1차 입자 크기는 연마 성능에 큰 영향을 끼친다. 따라서, 70 내지 110 m^2/g 의 비표면적을 갖는 발연 실리카를 사용하여 본 발명의 방법에 따라 제조한 연마 조성물은, 높은 스톡 제거율을 얻을 수 있으며, 스크래치의 형성을 최소화시킬 수 있다.

비표면적이 70 m^2/g 미만이면, 즉, 1차 입자 크기가 39 nm 보다 크면, 충분한 스톡 제거율을 얻을 수 있지만 바람직하지 않게 스크래치가 형성되는 경향이 있다. 비표면적이 110 m^2/g 보다 크면, 즉, 1차 입자 크기가 39 nm 보다 작으면, 스크래치가 거의 형성되지 않지만, 스톡 제거율이 비실용적으로 낮다.

본 발명에서, 벌크 밀도는 단순히 용기에 넣어진 발연 실리카의 부피 당 중량을 의미한다. 현상적으로, 벌크 밀도는 발연 실리카의 1차 입자의 밀집의 정도를 나타낸다. 낮은 벌크 밀도는 이들이 성기게 밀집한 것을 나타내며, 높은 벌크 밀도는 이들이 밀접하게 밀집한 것을 나타낸다.

본 발명의 연마 조성물의 제조 방법에 있어서, 발연 실리카의 벌크 밀도, 즉 1차 입자의 밀집의 정도는 발연 실리카의 분산 단계 및 생성되는 연마 조성물의 품질에 영향을 끼친다. 70 g/L 이상의 벌크 밀도를 갖는 발연 실리카가 물에 쉽게 순응하고, 수중에 부드럽게 분산되기 때문에, 이러한 발연 실리카는 쉽게 부서지고 쉽게 분해한다.

시판품으로서 120 g/L 보다 큰 벌크 밀도를 갖는 발연 실리카를 통상적으로 얻을 수 있는 것은 아니지만, 이러한 발연 실리카는 쉽게 부서지고 분해하여 우수한 연마 조성물을 제공하는 것으로 추측된다. 70 g/L 보다 작은 벌크 밀도를 갖는 발연 실리카는 물에 거의 순응하지 않고 물에 분산되지 않기 때문에, 이러한 발연 실리카는 거의 부서지거나 분해되지 않고, 우수한 분산성을 갖는 연마 조성물에 장애가 될 수 있으며, 스크래치 형성을 유발한다.

본 발명의 연마 조성물의 제조 방법에서, 우선 물은 pH 2 내지 4 로 예비 조절된다.

발연 실리카의 공급원이 일반적으로 염소 함유 화합물이기 때문에, 대부분의 발연 실리카는 입자의 표면 또는 내부에 잔류 염소를 함유한다. 따라서, 이들이 물과 접촉 상태로 유지되면 잔류 염소는 수중에 용해하고, 결과적으로 전체 혼합물의 pH 를 낮춘다. pH 를 미리 낮추지 않으면, 즉, pH 4 이상의 물을 사용하면, 발연 실리카 및 물의 혼합물은 발연 실리카의 첨가 직후 중성일 것이며, 발연 실리카의 표면은 매우 불안정해질 것이다. 결과적으로 제품의 수명을 단축시키거나 스크래치의 형성을 용이하게 하는 발연 실리카의 응집 및 극단의 경우 연마 조성물의 겔화가 일어날 수 있다. 이와 반대로, 미리 pH 를 2 내지 4 로 조절한 물을 사용하는 경우, 발연 실리카의 표면의 최종 상태는 매우 안정하고, 발연 실리카의 응집 및 연마 조

성물의 겔화가 연마 조성물의 저장시에 억제될 수 있다. 그러나, 매우 낮은 수준으로, 즉 2 이하로 pH 를 조절하면, 제조 장비의 부식의 문제뿐만 아니라 나중에 pH 를 9 내지 12 로 조절하기 위해 염기성 물질이 다량으로 필요하기 때문에 문제가 발생할 수 있으므로 처분 및 취급 안전성, 연마 성능의 문제가 발생하여 바람직하지 않다.

pH 를 2 내지 4 로 조절하는 것은 질산, 아세트산, 시트르산, 타르타르산, 말론산 및 기타 산성 물질로부터 선택한 하나 이상으로 용이하게 달성할 수 있으며, 연마 조성물 내의 발연 실리카의 표면을 안정화시키는 효과를 갖는다. 그러나, 출발 물질인 발연 실리카는 소량이지만 상기한 바와 같이 통상적으로 잔류 염소를 함유하며, 염산이 아닌 다른 산성 물질과 혼합하는 것은 복수의 산성 물질의 공존을 야기하여 pH 를 조절하기 어렵게 되고, 복수의 전해질의 공존으로 인해 발연 실리카의 표면을 불안정하게 할 수 있다. 따라서, pH 조절을 위한 산성 물질로서 염산이 바람직하다.

본 발명에서, 공업용수, 수도용수, 탈이온수, 이온 교환수, 증류수, 순수 및 초순수의 어느 하나가 물로서 사용될 수 있으나, 불순물이 거의 함유되지 않은 물, 예컨대 탈이온수, 이온 교환수, 증류수, 순수 또는 초순수가 바람직하게 사용되는데, 이는 금속 불순물이 반도체 소자의 제조 공정에 있어 혐오 대상이기 때문이다.

본 발명의 연마 조성물을 제조하기 위한 다음 단계는, 40 내지 60 중량 %, 바람직하게는 45 내지 52 중량 % 의 발연 실리카를, pH 2 내지 4 로 예비 조절된 물에 첨가하여 제 1 혼합물을 제조하는 것이다.

상기 발연 실리카 농도는 생성되는 제 1 혼합물이 적은 유동성 및 높은 점도를 갖도록 한다. 이러한 상태의 혼합물은 외부의 힘으로 강제로 교반되며, 발연 실리카로 생성되는 높은 전단력은 발연 실리카 입자의 3차원 사슬 구조를 부분적으로 분쇄한다. 그 결과, 발연 실리카는 분해하고, 작은 입자 크기를 갖는 응집물로 부서진다.

발연 실리카의 농도가 40 중량 % 보다 작으면, 생성되는 낮은 점도의 제 1 혼합물 중 발연 실리카의 2차 입자는 높은 전단력을 받지 못하고, 발연 실리카는 거의 분해되거나 부서지지 않는다. 한편, 발연 실리카 농도가 60 중량 % 보다 크면, 생성되는 제 1 혼합물은 실질적으로 고체이고 유동성이 없으며, 따라서, 발연 실리카는 거의 분해되거나 부서지지 않는다.

이어서, 제 1 혼합물에 물을 첨가하여 2 내지 10000 cps 의 점도를 갖는 제 2 혼합물을 수득하고, 제 2 혼합물을 5 분 이상 낮은 전단력 하에 교반한다.

제 1 혼합물에 물을 첨가하여 낮은 점도를 갖는 제 2 혼합물을 수득하며, 이는 발연 실리카에 높은 전단력을 발생시키지 않고 낮은 전단력으로 교반할 수 있다. 낮은 전단력은 뉴튼 유체의 특징적인 물리적 특성을 나타내기에 충분히 낮은 점도를 혼합물에 부여하고, 발연 실리카가 상기 사슬 구조의 균열 없이 평균 응집 입자 크기를 유지하기 위한 목적이다. 이러한 낮은 전단력 하의 빠른 속도의 교반은 혼합물 내의 발연 실리카의 균일한 분산을 가능하게 한다. 본 발명에서, 점도는 브룩필드 점도계로 25 ℃ 에서 측정된다 (조건 : 30 rpm, 스핀들 64).

본 단계의 요점은 상기와 같은 낮은 전단력 하에 교반하여 산성 조건하에 미리 발연 실리카를 안정화시키는 것이다. 5 분 이상 교반하면 발연 실리카의 2차 입자가 만족스럽게 분산되고, 산성 조건하에 이들의 표면이 안정화된다. 따라서, 교반 시간이 5 분 미만이면, 발연 실리카는 다음 단계에서도 불안정한 표면을 갖고, 열악한 분산성을 갖는 연마 조성물을 제공한다.

물이 제 1 혼합물에 첨가되지 않거나, 생성되는 제 2 혼합물의 점도가 10000 cps 보다 크면, 발연 실리카의 2차 입자는 만족스럽게 분산되지 않고 불안정한 표면을 가질 것이다. 한편, 제 1 혼합물에 너무 많은 물을 첨가하여 제 2 혼합물의 점도가 2 cps 미만이 되면, 발연 실리카의 2차 입자가 만족스럽게 분산되고 안정한 표면을 갖지만, 생성되는 연마 조성물은 10 중량 % 미만의 발연 실리카 농도를 가져서 바람직하지 않으며, 이는 만족스러운 연마 성능에 부적절하다.

제 2 혼합물을 상기와 같은 낮은 전단력 하에 5 분 이상 교반한 후, 제 2 혼합물에 물을 첨가하여 10 내지 38 중량 %, 바람직하게는 15 내지 30 중량 % 의 발연 실리카 농도를 갖는 제 3 혼합물을 수득하며, 제 3 혼합물은 격렬한 교반하에 염기성 물질로 pH 9 내지 12 로 조절하여 연마 조성물을 수득한다.

수중에 분산된 발연 실리카가 낮거나 높은 pH 영역에서 안정하게 분산상을 유지하는 반면, 중성 영역에서는 불안정하고 응집하며, 연마 조성물의 겔화를 유발한다는 것은 공지이다. 본 발명은 이러한 현상을 피하기 위해 상기 단계를 필요로 한다. 즉, 혼합물은 전환 도중 발연 실리카 입자의 재-응집을 방지하기 위해 격렬한 교반하에 가능한 빨리 염기성 물질을 첨가하여 단시간 내에 pH 2 내지 4 의 산성 영역의 안정한 상태로부터 불안정한 상태 (중성 pH 영역) 를 지나 pH 9 내지 12 의 염기성 영역의 안정한 상태로 전환된다.

제 2 혼합물에 물을 첨가하여 10 내지 38 중량 % 의 발연 실리카 농도로 하는 것은, 중성 영역을 통과하는 높은 농도 전환을 막고 발연 실리카 입자의 재-응집을 최소화한다. 즉, 발연 실리카 농도가 38 중량 % 보다 크면, 발연 실리카 입자는 응집하여 바람직하지 않다. 발연 실리카 농도가 10 중량 % 미만이면, 생성되는 연마 조성물은 바람직하지 않게 10 중량 % 미만의 발연 실리카 농도를 갖고, 이는 만족스러운 연마 성능을 위해 부적절하다.

제 3 혼합물에 첨가되는 염기성 물질로서, 수산화칼륨 또는 수산화암모늄의 어느 하나를 사용한다.

본 발명의 방법에 있어서, 격렬한 교반하의 염기성 물질의 첨가에 이어 공극 크기 10 ㎛ 이하의 필터로 여과를 수행할 수 있다.

필터를 통한 여과의 목적은 공정 중 스며든 이물질 및 발연 실리카의 응집물을 제거하기 위한 것이다. 필터의 종류는 포획할 응집물 및 이물질의 크기의 용이한 선별이 가능한 절대형 (absolute type) 이 바람직하다.

필터의 공극 크기는 연마 조성물의 제조의 효율성 및 연마 대상물의 스크래치에 대한 민감성에 따라 다르다. 따라서, 미세한 필터를 사용하면 스크래치가 덜 형성되지만, 필터의 빈번한 클로깅으로 인해 제조 효율을 저하시킬 수 있다. 본 발명자들에 따르면, 10 ㎛ 이하의 공극 크기를 갖는 필터를 사용하면 스크래치의 형성을 방지할 수 있다. 반대로, 공극 크기 10 ㎛ 초과의 공극 크기를 갖는 필터를 사용하면 바람직하지 않은 스크래치의 형성으로 이어진다. 필터를 통한 여과는 연마 조성물의 제조 직후 및/또는 사용 직전에 수행될 수 있다.

본 발명의 방법에 따라 수득한 연마 조성물 내의 발연 실리카의 응집 입자의 평균 크기는 100 내지 180 nm 이다.

본 발명에 있어서, 발연 실리카의 평균 응집 입자 크기는 CHDF-2000 (MATEC APPLIED SCIENCES 제조) 로 측정한다.

평균 응집 입자 크기는 상기 높은 전단력 하에 혼합시에 조절된다. 즉, 연마 조성물 내의 발연 실리카의 평균 응집 입자 크기는 높은 전단력 하의 혼합에 의해 발연 실리카 입자의 3차원 사슬 구조의 부분적인 파괴로부터 기인한 발연 실리카의 2차 입자의 분해 및 부서짐의 정도로 측정한다. 100 내지 180 nm 의 평균 응집 입자 크기는 연마 조성물의 우수한 연마 성능 및 분산성을 보장한다. 평균 응집 입자 크기가 180 nm 초과이면, 스톡 제거율이 높지만 연마 조성물은 바람직하지 않게 열악한 분산성을 갖고, 스크래치를 형성하는 경향이 있다. 이와 반대로, 평균 응집 입자 크기가 100 nm 미만이면, 분산성은 우수하지만 스톡 제거율이 바람직하게 낮아지는 경향이 있다.

상기 제조한 연마 조성물은 새롭게 제조한 경우 0.5 ㎛ 보다 큰 응집물 (하기로부터 거대 응집물로 지칭함) 을 0.1 ml 당 500,000 이하로 함유하며, 30 일 동안 실온에서 방치한 경우, 새롭게 제조한 경우보다 2 배 이하의 거대 응집물을 함유한다.

본 발명에 있어서, 거대 응집물은 Accusizer model 780 (Particle Sizing System 제조) 로 계수하였다.

상기한 바와 같이, 수중에 분산된 발연 실리카의 표면상의 히드록실기는 수소 결합 또는 환원 탈수에 의해 시간 경과에 따라 결합하여, 발연 실리카의 응집 및 침전 또는 연마 조성물의 겔화가 일어난다. 이러한 현상은 거대 응집물의 증가로서 인식되며, 이는 연마시의 스크래치의 형성의 원인이다. 따라서, 제조 후 및 제조 도중 거대 응집물의 수를 최소화시키는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법에 따라 제조한 연마 조성물은 반도체 소자의 제조에 있어 평탄화, 특히 절연 층간 부위의 평탄화에 적합하다. 절연층은 필름 형성법에 따라 열적 산화로 수득한 것, 플라즈마 산화로 수득한 것, 및 기타 방법으로 수득한 것으로 분류되지만, 본 발명의 방법으로 수득한 연마 조성물은 아무런 제한 없이 모든 절연층의 연마에 사용될 수 있다.

새롭게 제조된 연마 조성물은 통상적으로 사용 전에 10 내지 15 중량 % 의 발연 실리카 농도로 희석된다.

이제, 본 발명의 수행 양태를 실시예를 참조로 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 어떠한 경우에도 이러한 특정 실시예에 제한되는 것으로 이해되어서는 안된다.

실시예 1 내지 10

염산을 초순수에 첨가하여 제조한 pH 3 의 산성수 70 kg 을 혼합기 (전단 혼합기) 의 혼합 탱크에 붓고, 표 1 에 나타낸 특성 (비표면적, 1차 입자 크기 및 벌크 밀도) 을 갖는 발연 실리카 70 kg 을 나누어 첨가하고 (50 중량 % 의 발연 실리카 농도까지), 높은 전단력하에 혼합하여 혼합물 1 을 제조한다. 전단 혼합기의 종류는 HDM-250 (Tokusyu Kika Kogyo Co., Ltd. 제조) 이다.

이어서, 혼합물 1 을 0.8 m^2 용적의 탱크로 옮기고, 초순수를 첨가하여 표 1 에 나타낸 점도로 한다. 혼합물을 빠른 속도로 10 분간 낮은 전단력 하에 기계적 교반 (균질화기) 으로 격렬하게 교반한다. 이어서, 발연 실리카 농도가 25 중량 % 로 감소될 때까지 초순수를 첨가하여 혼합물 2 를 수득한다.

pH 를 11 로 올리도록 하는 양의 수산화칼륨을 칭량하고 고속 교반하에 단번에 혼합물 2 로 첨가하고, 혼합물을 잠시 교반하고, 12 중량 % 의 발연 실리카 농도로 초순수로 희석하여 혼합물 3 을 수득한다. 혼합물 3 을 10 ㎛ 의 공극 크기를 갖는 절대형 필터 (Nihon Pall Ltd. 제조) 로 여과하여 실시예 1 내지 10 의 연마 조성물을 수득한다.

비교예 1

염산을 초순수에 첨가하여 제조한 pH 3 의 산성수 70 kg 을 전단 혼합기의 혼합 탱크에 붓고, 비표면적 90 m^2/g 및 벌크 밀도 80 g/L 의 발연 실리카 70 kg 을 첨가하고 (50 중량 % 의 발연 실리카 농도까지), 실시예 1 과 동일한 방법으로 높은 전단력 하에 혼합한다. 혼합물은 잠시 교반한 후에도 높은 점도를 갖는다. 연속적인 수산화칼륨의 첨가로도 혼합물이 유동화되지 않기 때문에 공정을 중단하였다.

비교예 2

염산을 초순수에 첨가하여 제조한 pH 3 의 산성수 70 kg 을 전단 혼합기의 혼합 탱크에 붓고, 비표면적 70 m^2/g 및 벌크 밀도 100 g/L 의 발연 실리카 70 kg 을 첨가하고 (50 중량 % 의 발연 실리카 농도까지), 실시예 1 과 동일한 방법으로 높은 전단력 하에 혼합하여 혼합물 4 를 수득한다.

이어서, pH 를 11 로 올리도록 하는 양의 수산화칼륨을 칭량하고 고속 교반하에 단번에 혼합물 4 로 첨가하고, 혼합물을 잠시 교반하고, 12 중량 % 의 발연 실리카 농도로 초순수로 희석하여 혼합물 5 를 수득한다. 혼합물 5 를 10 ㎛ 의 공극 크기를 갖는 절대형 필터 (Nihon Pall Ltd. 제조) 로 여과하여 비교예 1 의 연마 조성물을 수득한다.

연마 조성물 실시예 1 내지 10 및 비교예 2 의 각각에 대해, 평균 응집 입자 크기 및 거대 응집물의 수를 제조 직후 및 실온에서 30 일 동안 저장한 후에 측정하고, 연마 시험을 수행하였다. 측정 및 연마 시험은 하기 조건하에 수행하였다.

<u>평균 응집 입자 크기</u>

CHDF-2000 (MATEC APPLIED SCIENCES 제조)

<u>거대 응집물의 수</u>

AccuSizer model 780 (Particle Sizing System 제조)

<u>연마 시험</u>

연마기 : AVANTI 472 (Westech 제조)

연마 시간 : 3 분

대상물 : 8 인치 P-TEOS 필름 웨이퍼

연마 패드 : IC-1000 천공/Suba400 (Rodel Inc. 제조)

압반 회전 속도 : 35 rpm

캐리어 회전 속도 : 70 rpm

하강력 : 7.0 psi

연마 조성물 공급 속도 : 150 ml/분

연마 후, 웨이퍼를 세척하고 차례대로 건조한 후, 광학 두께 측정기 Lambda-Ace (DAINIPPON SCREEN MFG Co., Ltd. 제조) 로 웨이퍼 당 49 곳의 측정점에서 연마에 의한 두께의 손실을 측정하고, 단위 시간 (분) 당 스톡 제거량 (스톡 제거율) 을 각각의 연마된 대상물에 대해 측정하였다. 각각의 연마된 웨이퍼상의 스크래치를 레이저 표면 분석기 LS-6000 (Hitachi Electronics Engineering Co., Ltd. 제조) 로 계수하였다.

연마 시험에서, 하기의 측정 등급을 사용하였다.

스톡 제거율

◎ : 2000 Å/분 이상의 스톡 제거율

○ : 1500 Å/분 이상, 2000 Å 미만의 스톡 제거율

× : 1500 Å/분 미만의 스톡 제거율

스크래치

◎ : 100 미만의 스크래치

○ : 100 이상 300 미만의 스크래치

× : 300 이상의 스크래치

전체적 평가

◎ : 스톡 제거율 및 스크래치에 대해 모두 ◎ 로 평가

○ : 스톡 제거율 또는 스크래치의 어느 하나가 ○로 평가되고, 스톡 제거율 및 스크래치에 대해 어느 하나도 ×라고 평가되지 않음

× : 스톡 제거율 또는 스크래치의 어느 하나가 ×로 평가, 또는 제조시 어려움 또는 안전상의 문제점

상기 측정 및 연마 시험 및 평가 결과를 표 1 에 나타내었다.

[표 1]

	발연 실리카				제 2 혼합물의 점도 (cps)	연마 조성물		거대 응집물의 수 (/0.1 ml)		스톡 제거율 (Å/분)		스크래치		비고	전체 평가
	비표면적 (m^2)	1차 입자 크기 (nm)	벌크 밀도 (g/l)			pH	평균 응집 입자 크기 (nm)	제조 직후	30일 후	제조 직후	30일 후	제조 직후	30일 후		
실시예 1	62	44	83		1300	11.1	152	348000	552000	2470	2450	163	180		○
실시예 2	71	38	80		1430	11.0	145	401200	560300	2430	2410	89	82		◎
실시예 3	95	29	82		1620	10.9	138	332600	492000	2390	2350	35	32		◎
실시예 4	108	25	77		1670	11.1	135	285900	385000	2100	2130	32	34		◎
실시예 5	132	21	86		1730	10.9	132	357000	465200	1820	1850	33	35		○
실시예 6	91	30	65		1660	11.0	137	304500	983400	2260	2300	72	123		○
실시예 7	91	30	73		1630	11.0	135	313000	492400	2350	2360	42	45		◎
실시예 8	91	30	85		1640	11.1	138	326400	494610	2370	2390	38	35		◎
실시예 9	91	30	94		1590	11.1	133	345200	509500	2390	2400	33	31		◎
실시예 10	72	38	120		1480	11.0	143	397800	502300	2400	2410	40	45		○
비교예 1	90	30	80		-	-	-	-	-	-	-	-	-	교반시 어려움	×
비교예 2	70	39	100		15750	11.0	140	636800	3375000	2250	2240	327	350	열악한 연마 성능	×

표 1 로부터, 비교예 2 와 비교하여 실시예 1 내지 10 은 더 적은 스크래치를 형성하며, 특히 70 m^2/g 이상의 비표면적을 갖는 발연 실리카를 사용하여 수득한 실시예 2 내지 10 은 매우 적은 스크래치를 형성하였음이 명백하다. 비교예 2 와 비교하여 실시예 5 의 낮은 스톡 제거율은 110 m^2/g 이하의 비표면적을 갖는 발연 실리카가 바람직하다는 것을 암시한다. 어쨌든, 전체적으로 실시예 1 내지 10 은 비교예 2 보다 우수하게 평가되었다.

발연 실리카의 벌크 밀도에 대해 실시예 6 내지 9 를 비교하여, 70 g/L 미만의 벌크 밀도를 갖는 발연 실리카를 사용하여 수득한 실시예 6 이 더 많은 스크래치를 형성하고, 제조 직후 및 제조 30 분 후에 실시예 7 내지 9 보다 더 많은 거대 응집물을 함유하며, 벌크 밀도의 증가가 스크래치 수의 감소 및 스톡 제거율의 증가를 동반한다는 것을 나타낸다. 그러나, 시판되는 발연 실리카는 통상적으로 120 g/L 초과의 벌크 밀도를 갖지 않기 때문에, 70 내지 120 g/L 의 벌크 밀도를 갖는 발연 실리카를 사용하는 것이 바람직하다.

비교예 1 에서 사용된 비표면적 90 m^2/g 및 벌크 밀도 80 g/L 의 발연 실리카는 50 중량 % 의 발연 실리카 농도의 연마 조성물을 제공하기에 충분한 유동성을 갖는 혼합물을 제공하지 못한다. 이는 제 2 혼합물의 제조의 생략에 기인한 발연 실리카 표면의 불충분한 안정화로 설명된다. 비교예 2 에서, 실시예 1 에서 사용된 것과 비교하여 작은 비표면적을 갖는 발연 실리카가 유체 혼합물을 형성하지만, 제조 30 일 후, 거대 응집물의 수가 5.3 배 증가했으며, 300 이상의 스크래치가 형성되었다. 따라서, 비교예 2 에서 수득된 연마 조성물은 분산성 및 연마 성능이 열악하다.

실시예 11 내지 28 및 비교예 3 내지 5, 8, 10, 12 및 13

초순수에 다양한 양의 염산을 첨가하여 제조한 표 2 에 나타낸 pH 의 70 kg 의 산성수를 전단 혼합기의 혼합 탱크에 붓고, 95 m^2/g 의 비표면적 및 100 g/L 의 벌크 밀도를 갖는 발연 실리카를 표 2 에 나타낸 농도로 첨가하고, 높은 전단력 하에 혼합하여 혼합물 6 를 수득한다.

혼합물 6 을 용적 0.8 m^2 의 탱크로 이송하고, 초순수를 첨가하여 표 2 에 나타낸 점도로 한다. 혼합물을 낮은 전단력 하에 표 2 에 나타낸 시간 동안 균질화기로 고속 교반한다. 이어서, 발연 실리카 농도가 표 2 에 나타낸 값들로 감소될 때까지 초순수를 첨가하여 혼합물 7 을 수득한다.

pH 를 표 2 에 나타낸 값들로 증가시키는 양의 수산화칼륨을 칭량하여, 고속 교반 (격렬한 교반) 하에 혼합물 7 에 한번에 첨가하고, 혼합물을 잠시 교반하고, 12 중량 % 의 발연 실리카 농도로 초순수로 희석하여 혼합물 8 을 수득한다. 혼합물 8 을 10 ㎛ 의 공극 크기를 갖는 절대형 필터 (Nihon Pall Ltd. 제조) 로 여과하여 실시예 11 내지 28, 비교예 3 내지 5, 8, 10, 12 및 13 의 연마 조성물을 수득한다.

비교예 6, 7, 9 및 11

염산을 초순수에 첨가하여 제조한 pH 3 의 산성수 70 kg 을 전단 혼합기의 혼합 탱크에 붓고, 비표면적 95 m^2/g 및 벌크 밀도 100 g/L 의 발연 실리카 163.3 kg 을 첨가하고 (70 중량 % 의 발연 실리카 농도까지), 실시예 1 과 동일한 방법으로 높은 전단력하에 혼합하였다. 혼합물을 잠시 교반했지만, 유체가 되지 않았으며, 실질적으로 고체가 되었고, 따라서 공정을 중단하였다.

비교예 7, 9 및 11 에서 혼합물 6 의 점도를 변화시킨 것을 제외하면 실시예 11 내지 28 과 동일한 공정을 수행하였다. 그러나, 공극 크기 10 ㎛ (Nihon Pall Ltd. 제조) 의 절대형 필터로 혼합물 8 을 여과하는 것이 성공적이지 않았기 때문에, 연마 조성물을 얻을 수 없었다.

각각의 연마 조성물 실시예 11 내지 28 및 비교예 3 내지 13 에 대해, 실시예 1 내지 10 및 비교예 2 에서와 동일한 방법으로 평균 응집 입자 크기 및 거대 응집물의 수의 측정을 제조 직후 및 실온에서 30 일 동안 보관한 후 수행하였으며, 연마 시험을 수행하였다. 결과를 표 2 에 나타내었다.

[표 2]

	산성수의 pH	제 1 혼합물의 농도 (중량%)	제 2 혼합물의 점도 (cps)	낮은 전단력하의 교반 (분)	제 3 혼합물의 농도 (중량%)	안마 조성물		거대 응집물의 수 (/0.1 ml)		스톡 제거율 (Å/분)		스크래치		비고	전체 평가
						pH	평균 응집 입자 크기 (nm)	제조 직후	30일 후	제조 직후	30일 후	제조 직후	30일 후		
실시예11	2.0	50	1300	10	32	11.0	139	342300	515600	2410	2390	35	38		◎
실시예12	3.2	50	1320	10	32	11.0	137	335600	521200	2380	2400	31	32		◎
실시예13	3.8	50	1530	10	32	11.0	132	356400	532500	2290	2310	43	41		◎
실시예14	4.0	50	1630	10	32	11.1	136	320500	563400	2250	2270	132	154		○
실시예15	3.0	40	1550	10	32	11.1	155	315500	452300	2400	2380	40	44	교반시 어려움 없음	◎
실시예16	3.0	50	1630	10	32	11.1	132	336500	545600	2330	2350	33	31	교반시 어려움 없음	◎
실시예17	3.0	60	1710	10	32	11.0	125	285600	400200	2310	2320	31	35	교반시 약간 어려움	◎
실시예18	3.0	50	10000	10	32	11.1	134	383400	552900	2380	2350	36	38		◎
실시예19	3.0	50	1000	10	32	11.0	136	342600	519500	2430	2400	31	35		◎
실시예20	3.0	50	2	10	32	11.0	135	335440	497800	2310	2320	35	38		◎
실시예21	3.0	50	1560	5	32	11.1	139	356200	501300	2350	2320	40	41		◎
실시예22	3.0	50	1770	10	32	11.0	135	347100	492100	2310	2300	37	35		◎
실시예23	3.0	50	1620	10	10	11.0	135	347600	498900	2290	2230	34	41		◎
실시예24	3.0	50	1720	10	25	11.0	136	342200	501200	2360	2350	35	38		◎
실시예25	3.0	50	1680	10	30	11.1	139	373400	513300	2400	2410	34	36		◎
실시예26	3.0	50	1580	10	38	11.0	137	354500	504500	2390	2500	31	35		◎
실시예27	3.0	50	1610	10	32	9.0	139	453700	745600	2360	2380	43	45		◎
실시예28	3.0	50	1480	10	32	12.0	136	354400	472400	2560	2540	39	40		◎

(계속)

	산성수의 pH	제 1 혼합물의 농도 (중량%)	제 2 혼합물의 점도 (cps)	낮은 전단력하의 교반 (분)	제 3 혼합물의 농도 (중량%)	연마 조성물		거대 응집물의 수 (/0.1 ml)		스톡 제거율 (Å/분)		스크래치		비고	전체 평가
						pH	평균 응집 입자 크기 (nm)	제조 직후	30일 후	제조 직후	30일 후	제조 직후	30일 후		
비교예 3	1.5	50	1250	10	32	11.1	140	374500	564500	2250	2210	40	43	안전성의 문제	×
비교예 4	5.1	50	1790	10	32	11.1	139	286500	775200	2320	2350	330	342		×
비교예 5	3.0	35	1360	10	32	11.0	216	875900	1035600	2350	2340	146	368	교반시 어려움 없음 열악한 연마성	×
비교예 6	3.0	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	교반시 어려움	×
비교예 7	3.0	50	11000	10	32	11.1	138	-	-	-	-	-	-	응집, 침전, 연마 불가능	×
비교예 8	3.0	50	1.5	10	32	11.0	137	347800	522500	1450	1420	30	32	낮은 스톡 제거율	×
비교예 9	3.0	50	1670	3	32	11.0	137	-	-	-	-	-	-	응집, 연마 불가능	×
실시예 10	3.0	50	1590	10	5	11.0	137	362800	485900	1400	1360	32	35	낮은 스톡 제거율	×
실시예 11	3.0	50	1450	10	42	-	-	-	-	-	-	-	-	응집, 침전, 연마 불가능	×
실시예 12	3.0	50	1540	10	32	8.0	141	겔	겔	-	-	-	-		×
실시예 13	3.0	50	1510	10	32	13.0	135	-	-	-	-	-	-	발연 실리카 용해	×

표 2 로부터 명백한 바와 같이, 비교예 3 에서와 같이 발연 실리카와 혼합되기 이전에 산성수의 pH 가 2 미만인 경우, 우수한 연마 특성이 얻어지지만, 산성수의 제조에 사용된 염산의 양 및 염기성화에 사용된 수산화암모늄의 양이 크기 때문에, 취급 안정성 및 제조 비용의 관점에서 연마 조성물은 바람직하지 않다. 비교예 4 에서와 같이 pH 가 4 보다 큰 산성수를 사용하는 경우, 많은 스크래치가 형성되는 반면, 실시예 11 내지 28 에서와 같이 2 내지 4 의 pH 를 갖는 산성수를 사용하는 경우, 거대 응집물의 큰 증가, 발연 실리카의 응집 및 연마 조성물의 겔화가 없으며, 우수한 연마 성능을 수득하였다.

발연 실리카 농도가 비교예 5 에서와 같이 40 중량 % 미만이면, 발연 실리카의 사슬 구조가 높은 전단력하에 만족스럽게 파괴되지 않으므로, 평균 응집 입자 크기가 크고, 거대 응집물이 많으며, 300 초과의 스크래치가 형성된다.

발연 실리카 농도가 비교예 6 에서와 같이 60 중량 % 초과이면, 혼합물이 실질적으로 고체이기 때문에 연마 조성물이 수득되지 않는다.

이와 반대로, 발연 실리카 농도가 실시예 11 내지 28 에서와 같이 40 내지 60 중량 % 인 경우, 어려움 없이 연마 조성물을 수득하였다.

비교예 7 에서와 같이 높은 전단력하에 교반한 후 충분한 물을 첨가하지 않는 경우 (점도는 10000 cps 이상이다), 낮은 전단력 하의 교반이 불충분하기 때문에 발연 실리카 입자는 잘 분산되지 않고, 필터를 통한 여과는 성공적이지 않았다. 점도가 비교예 8 에서와 같이 2 cps 미만이면, 생성되는 연마 조성물의 발연 실리카 농도는 과량의 물의 첨가로 인해 10 중량 % 미만으로 낮춰지고, 2000 Å/분 미만의 스톡 제거율이 얻어진다.

이와 반대로, 점도가 실시예 11 내지 28 에서와 같이 2 내지 10000 cps 이면, 발연 실리카 입자는 낮은 전단력하에 잘 분산되고, 연마 조성물의 최종 발연 실리카 농도는 10 중량 % 초과이며, 우수한 연마 특성이 수득된다.

비교예 9 에서와 같이 낮은 전단력 하의 교반이 5 분 미만으로 지속되면, 발연 실리카 입자는 잘 분산되지 않고, 여과의 실패로 인해 연마 조성물이 수득되지 않는 반면, 낮은 전단력 하의 교반이 실시예 11 내지 28 에서와 같이 5 분 이상 지속되는 경우, 발연 실리카 입자가 잘 분산된 우수한 연마 성능의 연마 조성물이 수득된다.

비교예 10 에서와 같이 수산화암모늄의 첨가 이전 발연 실리카 농도가 10 중량 % 미만이면, 생성되는 연마 조성물의 발연 실리카 농도는 10 중량 % 미만이고, 스톡 제거율이 낮다. 비교예 11 에서와 같이 수산화암모늄의 첨가 이전의 발연 실리카 농도가 38 중량 % 초과이면, 수산화암모늄의 첨가 이전에 발연 실리카가 재-응집하고, 필터를 통한 여과의 실패로 인해 연마 조성물을 수득할 수 없다. 이와 반대로, 실시예 11 내지 28 에서와 같이 발연 실리카의 농도가 10 내지 38 중량 % 인 경우, 발연 실리카의 재-응집 또는 필터를 통한 여과의 어려움은 없었으며, 우수한 연마 성능을 수득하였다.

비교예 12 에서와 같이 수산화암모늄의 첨가 이후의 pH 가 9 미만이면, 수산화암모늄의 첨가 도중 겔화가 일어나며, 필터를 통한 여과의 실패로 인해 연마 조성물을 얻을 수 없다. 비교예 13 에서와 같이 수산화암모늄의 첨가 이후의 pH 가 12 를 초과하면, 발연 실리카의 점진적인 용해로 인해 안정한 연마 성능을 얻을 수 없다.

한편, 실시예 11 내지 28 에서와 같이 수산화암모늄의 첨가 이후의 pH 가 9 내지 12 이면, 수산화암모늄의 첨가 도중 겔화가 일어나지 않으며, 우수한 분산성을 얻을 수 있다. 또한, 발연 실리카는 용해되지 않으며, 연마 성능은 안정적이다.

상기한 바와 같이, 본 발명의 연마 조성물을 제조하기 위한 방법은, 물의 pH 를 2 내지 4 로 미리 조절하고, 높은 전단력하에 40 내지 60 중량 % 의 발연 실리카를 물에 첨가하고, 물을 첨가하여 점도를 2 내지 10000 cps 로 낮추고, 혼합물을 낮은 전단력하에 5 분 이상 교반하고, 물을 첨가하여 발연 실리카의 농도를 10 내지 38 중량 % 로 낮추고, 격렬한 교반하에 염기성 물질을 첨가하여 pH 를 9 내지 12 로 높이는 것으로 구성된다.

발명의 효과

상기 방법에 따라, 장시간 동안 겔화가 일어나지 않도록 안정한 분산성을 갖고, 거대 응집물이 증가하지 않으며, 우수한 연마 성능을 갖는 연마 조성물을 제조할 수 있다.

본 발명의 연마 조성물을 제조하기 위한 방법은 반도체 소자의 평탄화, 특히 절연 층간 부위의 평탄화에 사용하기 위한 연마 조성물의 제조에 효과적이다.

또한, pH 를 2 내지 4 로 조절하기 위한 산성 물질로서 염산을 사용하므로, 본 발명의 연마 조성물을 제조하기 위한 방법은 발연 실리카 중 잔류 염소에 기인한 pH 조절의 어려움이 없고, 발연 실리카의 표면을 불안정하게 하는 복수의 전해질의 공존을 피할 수 있다.

70 내지 110 m^2/g 의 비표면적 및 70 g/L 이상의 벌크 밀도를 갖는 발연 실리카를 사용하여, 본 발명의 연마 조성물의 제조 방법은, 물에 발연 실리카를 부드럽게 분산시키기 위한 물에 대한 발연 실리카의 순응에 어려움이 없고, 따라서 발연 실리카의 분해 및 부서짐을 용이하게 하여, 우수한 스톡 제거율을 갖고, 스크래치를 거의 형성하지 않는 연마 조성물을 제공하는 것이 가능하다.

본 발명의 연마 조성물의 제조 방법 중 염기성 물질로서 수산화칼륨 또는 수산화암모늄을 사용하여, 전이 도중 발연 실리카의 재-응집 없이, 혼합물을 산성 영역인 pH 2 내지 4 의 안정한 상태로부터 염기성 영역인 pH 9 내지 12 의 안정한 상태로 빠르게 전이시키는 것이 가능하다.

본 발명의 연마 조성물의 제조 방법 중 10 ㎛ 이하의 공극 크기를 갖는 필터로 여과하여, 발연 실리카의 응집물 및 공정 중 스며든 이물질을 제거하고, 연마 대상에 스크래치를 거의 형성하지 않는 연마 조성물을 제공하는 것이 가능하다.

본 발명의 연마 조성물을 제조하기 위한 방법으로 제조한 연마 조성물은 100 내지 180 nm 의 평균 응집 입자 크기를 갖고, 따라서 연마 성능 및 분산성에 있어서 탁월하다.

본 발명의 연마 조성물의 제조 방법에 의해 제조한 연마 조성물은, 새로 제조된 경우 0.5 ㎛ 이상의 응집물을 0.1 ml 당 500,000 이하로 함유하며, 따라서 스크래치를 거의 형성하지 않는다.

본 발명의 연마 조성물의 제조 방법으로 제조한 연마 조성물은 30 일 동안 실온에서 방치된 경우, 새로 제조된 때보다 0.5 ㎛ 이상의 응집물을 2 배 이하로 함유하며, 따라서 장기간에 걸쳐 우수한 분산성을 나타내고, 스크래치를 거의 형성하지 않는다.