



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월04일  
(11) 등록번호 10-1672809  
(24) 등록일자 2016년10월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 21/304 (2006.01) B24B 37/24 (2012.01)  
B24B 37/26 (2012.01) B24D 18/00 (2006.01)  
C09G 1/02 (2006.01) C09K 3/14 (2006.01)  
H01L 21/306 (2006.01) H01L 21/3105 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2011-0022818  
(22) 출원일자 2011년03월15일  
심사청구일자 2016년02월24일  
(65) 공개번호 10-2011-0109859  
(43) 공개일자 2011년10월06일  
(30) 우선권주장  
12/750,799 2010년03월31일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2008135746 A\*  
JP2009278061 A\*  
KR1020040058083 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자  
롭 앤드 하스 일렉트로닉 머티리얼스 씨애플 홀딩스 인코포레이티드  
미국 19713 델라웨어 뉴아크 벨레부 로드 451  
(72) 발명자  
구오 이  
미국 델라웨어주 19702 뉴워크 더블유. 크리스티나 플레이스 16  
루 젠동  
미국 펜실베이니아주 킹 오브 프러시아 아파트 비209 어메리칸 애비뉴 580  
(74) 대리인  
(뒷면에 계속)  
특허법인한성, 이은선

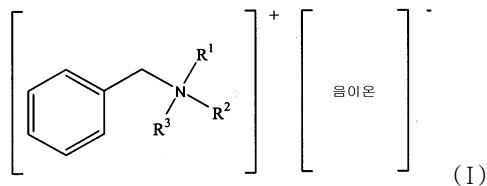
전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 김정진

(54) 발명의 명칭 실리콘 옥사이드 제거 증강에 적절한 연마 조성물을 사용한 기판의 화학 기계적 연마방법

(57) 요약

실리콘 옥사이드를 포함하는 기판을 제공하는 단계; 초기 성분으로서, 물; 마모제; 및 하기 화학식 I에 따른 물질을 포함하는 화학 기계적 연마 조성물을 제공하는 단계; 연마 표면을 갖는 화학 기계적 연마 패드를 제공하는 단계; 기판에 대해 연마 표면을 이동시키는 단계; 화학 기계적 연마 조성물을 연마 표면에 분배하는 단계; 및 기판의 적어도 일부를 마모시켜 기판을 연마하는 단계를 포함하고, 화학 기계적 연마 조성물에 포함된 화학식 I에 따른 물질이 증강된 실리콘 옥사이드 제거 속도 및 개선된 연마 결함 성능을 제공하며, 기판으로부터 실리콘 옥사이드의 적어도 일부가 제거되는, 기판의 화학 기계적 연마방법이 제공된다:



(상기 화학식 I에서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 서로 독립적으로 C<sub>1-4</sub> 알킬 그룹으로부터 선택된다.)

(72) 발명자

**칸차를라-아룬 쿠마르 레디**

미국 델라웨어주 19701 베어 로크 로몬드 스트리트  
47

---

**장 광윤**

미국 펜실베이니아주 18925 퍼롱 더비셔 로드 2075

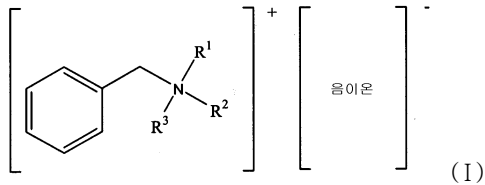
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

실리콘 옥사이드를 포함하는 기판을 제공하는 단계;

초기 성분으로서, 물; 5 내지 25 wt%의 마모제(여기서 마모제는 10 내지 200 nm의 평균입자크기를 갖는 콜로이드 실리카이다); pH 조절제(여기서 pH 조절제는 무기산과 무기 염기로 구성되는 군에서 선택된다); 및 0.001 내지 1 wt%의 하기 화학식 I에 따른 물질로 이루어지는 화학 기계적 연마 조성물을 제공하는 단계(여기서 화학 기계적 연마 조성물의 pH는 10 내지 11이다):



(상기 화학식 I에서,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 는 각각 독립적으로  $\text{C}_{1-4}$  알킬 그룹으로부터 선택된다);

연마 표면을 갖는 화학 기계적 연마 패드를 제공하는 단계(여기서 화학 기계적 연마 패드는 폴리머성 중공 코어 마이크로입자를 함유하는 폴리우레탄 연마층 및 폴리우레탄 함침 부직물(non-woven) 서브패드를 포함한다);

기판에 대해 연마 표면을 이동시키는 단계(여기서 실리콘 옥사이드의 적어도 일부가 기판으로부터 제거된다);

화학 기계적 연마 조성물을 연마 표면에 분배하는 단계; 및

기판의 적어도 일부를 마모시켜 기판을 연마하는 단계를 포함하고,

화학 기계적 연마 조성물에 포함된 화학식 I에 따른 물질이 증강된 실리콘 옥사이드 제거 속도 및 개선된 연마 결함 성능을 제공하며;

화학 기계적 연마 조성물이 2,000 Å/분 이상의 실리콘 옥사이드 제거 속도를 나타내고;

개선된 연마 결함 성능이, 플라텐 속도가 93 rpm이고, 캐리어 속도가 87 rpm이며, 화학 기계적 연마 조성물 유속이 200 ml/분이고, 200 mm 연마기 상에서의 공칭 하향력이 20.7 kPa에서 식  $X < X_0$  (여기에서,  $X$ 는 화학 기계적 연마 조성물의 포스트(post) 연마 하이드로젠 플루오라이드 세척 후 연마된 기판에 대한 스크래치 결함의 수치이고;  $X_0$ 는, 화학식 I에 따른 물질이 없고 다른 성분들은 상기 화학 기계적 연마 조성물과 동일한 대조 조성물을 사용하여 동일한 조건하에서 얻어진 스크래치 결함의 수치이다)을 만족하도록 측정되는 것이며;

하기 식 중 적어도 하나를 만족시키는, 기판의 화학 기계적 연마방법:

(i)  $((A-A_0)/A_0) * 100 \geq 5$ ; 및

(ii)  $((A-A_0)/A_0) * 100 \geq 10$

(상기 식에서,  $A$ 는 상기 화학 기계적 연마 조성물 사용시 측정된 실리콘 옥사이드 제거 속도(Å/분)이고;  $A_0$ 은, 화학식 I에 따른 물질이 없고 다른 성분들은 상기 화학 기계적 연마 조성물과 동일한 대조 조성물을 사용하여 동일한 조건하에서 측정된 실리콘 옥사이드의 제거 속도(Å/분)이다).

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 I에 따른 물질이 벤질트리메틸암모늄 양이온을 갖는 것인, 기판의 화학 기계적 연마방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 화학식 I에 따른 물질이 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드 및 벤질트리메틸암모늄 할라이드

로부터 선택되는 것인, 기관의 화학 기계적 연마방법.

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 화학 기계적 연마 조성물 및 이의 사용방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 실리콘 옥사이드를 포함하는 기관의 연마를 위한 화학 기계적 연마 조성물로서, 상기 실리콘 옥사이드의 적어도 일부가 기관으로부터 제거되는 화학 기계적 연마 조성물에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 집적 회로 및 기타 전자 장치의 가공에 있어서, 전도성, 반도체성 및 유전체 물질의 복수층이 반도체 웨이퍼의 표면에 침착되거나 이로부터 제거된다. 전도성, 반도체성 및 유전체 물질의 박층들은 다수의 침착 기술에 의해 침착될 수 있다. 현재 공정에서 일반적으로 사용되는 침착 기술은 스퍼터링으로도 알려져 있는 물리적 증착법(PVD), 화학적 증착법(CVD), 플라즈마-증강 화학적 증착법(PECVD) 및 전기화학적 도금법(ECP)을 포함한다.

[0003] 물질층들이 순차적으로 침착 및 제거됨에 따라, 웨이퍼의 최상층 표면은 비-평탄화(non-planar)된다. 후속하는 반도체 공정(예컨대, 금속화)은 웨이퍼의 표면이 편평할 것을 요구하므로, 웨이퍼는 평탄화될 필요가 있다. 평탄화(planarization)는 원치 않는 표면 형태(topography) 및 표면 결함, 예컨대 거친 표면, 응집된 물질, 결정 격자 손상, 스크래치 및 오염된 층 또는 물질을 제거하는데 유용하다.

[0004] 화학 기계적 평탄화 또는 화학 기계적 연마(CMP)는 반도체 웨이퍼와 같은 기관을 평탄화하는데 일반적으로 사용되는 기술이다. 통상적인 CMP에서는, 웨이퍼를 캐리어 어셈블리에 마운팅하고 CMP 장치 내의 연마 패드와 접촉하도록 위치시킨다. 캐리어 어셈블리는 연마 패드에 대해 웨이퍼를 누르면서, 웨이퍼에 조절가능한 압력을 제공한다. 외부 구동력에 의해 패드가 웨이퍼에 대해 이동된다(예컨대, 회전). 이와 동시에, 연마 조성물("슬러리") 또는 다른 연마액을 웨이퍼와 연마 패드 사이에 제공한다. 따라서, 웨이퍼 표면은 패드 표면과 슬러리의 화학적 이면서 기계적인 작용에 의해 연마되어 평탄화된다.

[0005] 화학 기계적 평탄화는 반도체 장치의 가공에 있어서, 셀로우 트렌치 분리(shallow trench isolation; STI) 층 및 내부층 유전체(inter-layer dielectric; ILD) 또는 내부-금속 유전체(inter-metal dielectric; IMD) 층에 일반적으로 사용된다. 이러한 유전체층은 인접한 반도체 및 전도 경로 사이에서 전기적 분리층으로 작용한다.

침착된 유전체 물질은 반도체 장치에서 셀로우 트렌치 분리 구조 또는 내부층 유전 절연체로 종종 언급된다. 이러한 구조의 형성에 있어서, 결함(예컨대, 스크래치) 발생없이 신속하게 적절한 평탄성을 얻기 위한 유전체 물질(예컨대, 실리콘 옥사이드)의 연마와 관련된 문제가 존재한다. 반도체 장치에 대한 구조의 크기가 계속적으로 작아짐에 따라, 한때 평탄화 및 유전체 물질 연마의 결함에 대해 허용되던 성능 기준이 점점 허용되기 어려운 것이 되고 있다. 한때 허용되던 것으로 여겨졌던 스크래치가 오늘날에는 생산량을 제한하는 것이 되고 있다.

[0006] 유전체층 연마에 대한 결함이 확실히 개선된 평탄화 조성물을 제공하는 하나의 화학 기계적 평탄화 공정용 연마 제제(formulation)가 미국특허 제6,322,600호(Brewer 등)에 개시되어 있다. 상기 특허는 입자의 적어도 90 중량 %가 중량평균직경으로부터 단지 20%만 차이가 나는 직경을 가진 구형, 단분산 알킬실리케이트 입자를 포함하는 알코솔(alkosol); 및 알콜 0 내지 9 중량%, 염기(base) 및 나머지, 물을 포함하는 액체 캐리어;를 포함하는, pH 9 내지 11.5의 평탄화 조성물을 개시한다.

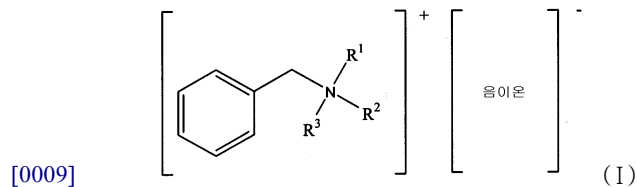
## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 그럼에도 불구하고, 반도체 시스템 제조에 사용되는 역동적인 장치 디자인 분야를 뒷받침하기 위해, 변화하는 디자인 요구에 맞도록 요구되는 연마 특성의 밸런스를 제공하도록 제형된 화학 기계적 연마 조성물이 여전히 요구되고 있다. 예를 들어, 저결함 유전체 연마 성능, 맞춤형된 실리콘 옥사이드 제거 속도, 및 실리콘 니트라이드와 실리콘 옥사이드 사이의 맞춤형된 제거 속도 선택성을 나타내는 화학 기계적 연마 조성물에 대한 요구가 존재한다.

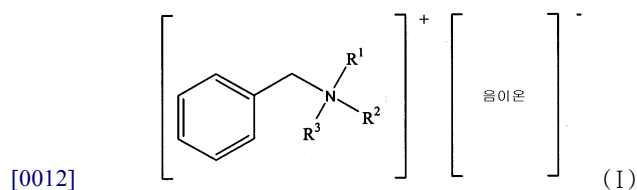
### 과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은, 실리콘 옥사이드를 포함하는 기판을 제공하는 단계; 초기 성분으로서, 물; 마모제(abrasive); 및 하기 화학식 I에 따른 물질을 포함하는 화학 기계적 연마 조성물을 제공하는 단계; 연마 표면을 갖는 화학 기계적 연마 패드를 제공하는 단계; 기판에 대해 연마 표면을 이동시키는 단계; 화학 기계적 연마 조성물을 연마 표면에 분배하는 단계; 및 기판의 적어도 일부를 마모시켜 기판을 연마하는 단계를 포함하고, 화학 기계적 연마 조성물에 포함된 화학식 I에 따른 물질이 증강된 실리콘 옥사이드 제거 속도 및 개선된 연마 결함 성능을 제공하며, 기판으로부터 실리콘 옥사이드의 적어도 일부가 제거되는, 기판의 화학 기계적 연마방법을 제공한다:

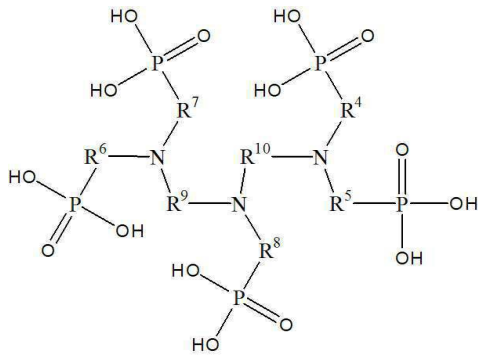


[0010] (상기 화학식 I에서,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 은 서로 독립적으로  $\text{C}_{1-4}$  알킬 그룹으로부터 선택된다.)

[0011] 또한, 본 발명은, 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드를 포함하는 기판을 제공하는 단계; 초기 성분으로서, 물; 마모제; 및 하기 화학식 I에 따른 물질 및 하기 화학식 II에 따른 물질을 포함하는 화학 기계적 연마 조성물을 제공하는 단계; 연마 표면을 갖는 화학 기계적 연마 패드를 제공하는 단계; 기판에 대해 연마 표면을 이동시키는 단계; 화학 기계적 연마 조성물을 연마 표면에 분배하는 단계; 및 기판의 적어도 일부를 마모시켜 기판을 연마하는 단계를 포함하고, 화학 기계적 연마 조성물에 포함된 화학식 I에 따른 물질이 증강된 실리콘 옥사이드 제거 속도 및 개선된 연마 결함 성능을 제공하며, 기판으로부터 실리콘 옥사이드의 적어도 일부가 제거되는, 기판의 화학 기계적 연마방법을 제공한다:



[0013] (상기 화학식 I에서,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 은 서로 독립적으로  $\text{C}_{1-4}$  알킬 그룹으로부터 선택된다.)



[0014]

[0015]

(상기 화학식 II에서,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  및  $R^{10}$  각각은 화학식  $-(CH_2)_n-$ 을 갖는 브릿징(bridging) 그룹이고, 여기에서  $n$ 은 1 내지 10으로부터 선택되는 정수이다.)

### 발명의 효과

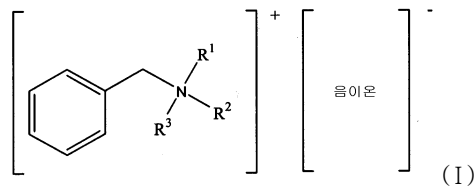
[0016]

본 발명의 화학 기계적 연마방법은 실리콘 옥사이드를 포함하는 기판을 연마하는데 유용하다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017]

본 발명의 방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물은 화학식 I에 따른 물질을 실리콘 디옥사이드 속도 증강량으로 함유한다:



[0018]

[0019]

상기 화학식 I에서,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 서로 독립적으로  $C_{1-4}$  알킬 그룹으로부터 선택되고; 음이온(anion)은 임의의 적절한 음이온일 수 있다.

[0020]

본 명세서 및 특허청구범위에서, 화학 기계적 연마 조성물에 화학식 I에 따른 물질을 첨가함에 따라 얻어지는 실리콘 옥사이드의 제거 속도( $\text{\AA}/\text{분}$  단위로 측정되는 제거 속도)를 설명하기 위한, 용어 "증강된 실리콘 옥사이드 제거 속도"란 하기 표현이 만족되는 것을 의미한다:

[0021]

$$A > A_0$$

[0022]

여기에서,  $A$ 는 실시예에 설명된 연마 조건하에서 측정시, 본 발명의 방법에 사용되는 화학식 I에 따른 물질을 함유하는 화학 기계적 연마 조성물에 대한 실리콘 옥사이드의 제거 속도( $\text{\AA}/\text{분}$ )이고;  $A_0$ 은 화학 기계적 연마 조성물에 화학식 I에 따른 물질이 없는 것을 제외하고는 동일한 조건하에서 얻어진 실리콘 옥사이드의 제거 속도( $\text{\AA}/\text{분}$ )이다.

[0023]

본 명세서 및 특허청구범위에서, 본 발명의 화학 기계적 연마방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물에 화학식 I에 따른 물질을 포함시킴에 따라 얻어지는 결함 성능(defectivity performance)을 설명하기 위한, 용어 "개선된 연마 결함 성능"이란 하기 표현이 만족되는 것을 의미한다:

[0024]

$$X < X_0$$

[0025]

여기에서,  $X$ 는 실시예에 설명된 연마 조건하에서 측정시, 본 발명의 방법에 사용되는 화학식 I에 따른 물질을 함유하는 화학 기계적 연마 조성물에 대한 결함 (즉, 포스트(post) CMP/하이드로젠 플루오라이드 스크래치)이고;  $X_0$ 은 화학 기계적 연마 조성물에 화학식 I에 따른 물질이 없는 것을 제외하고는 동일한 조건하에서 얻어진 결함 (즉, 포스트 CMP/하이드로젠 플루오라이드 스크래치)이다.

[0026]

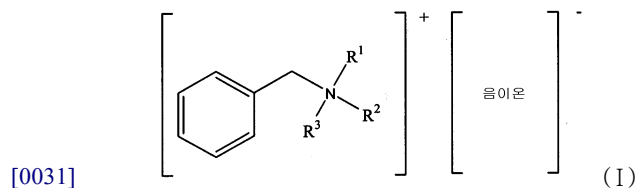
본 발명의 화학 기계적 연마방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물에 함유되는 물은 바람직하게는 부수되는 불순물을 제한하기 위한 탈이온수 및 증류수 중 적어도 하나이다.

[0027] 본 발명의 화학 기계적 연마방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물은 0.1 내지 40 중량% 마모제; 바람직하게는 5 내지 25 중량% 마모제를 함유한다. 사용되는 마모제는 바람직하게는 200 nm 이하; 더욱 바람직하게는 75 내지 150 nm; 가장 바람직하게는 100 내지 150 nm의 평균입자크기를 가진다.

[0028] 본 발명의 화학 기계적 연마방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물에서 사용하기에 적절한 마모제는, 예를 들어 무기 옥사이드, 무기 하이드록사이드, 무기 하이드록사이드 옥사이드, 금속 보라이드, 금속 카바이드, 금속 니트라이드, 폴리머 입자, 및 이들 중 하나 이상을 포함하는 혼합물을 포함한다. 적절한 무기 옥사이드는, 예를 들어 실리카( $\text{SiO}_2$ ), 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ), 세리아( $\text{CeO}_2$ ), 망간 옥사이드( $\text{MnO}_2$ ), 티타늄 옥사이드( $\text{TiO}_2$ ), 또는 이들 옥사이드 중 하나 이상을 포함하는 조합을 포함한다. 이들 무기 옥사이드의 개질된 형태, 예컨대 유기 폴리머 코팅된 무기 옥사이드 입자 및 무기 코팅된 입자도 필요한 경우 사용될 수 있다. 적절한 금속 카바이드, 보라이드 및 니트라이드는, 예를 들어 실리콘 카바이드, 실리콘 니트라이드, 실리콘 카본 니트라이드 ( $\text{SiCN}$ ), 보론 카바이드, 텅스텐 카바이드, 지르코늄 카바이드, 알루미늄 보라이드, 탄탈륨 카바이드, 티타늄 카바이드, 또는 이들 금속 카바이드, 보라이드 및 니트라이드 중 하나 이상을 포함하는 조합을 포함한다.

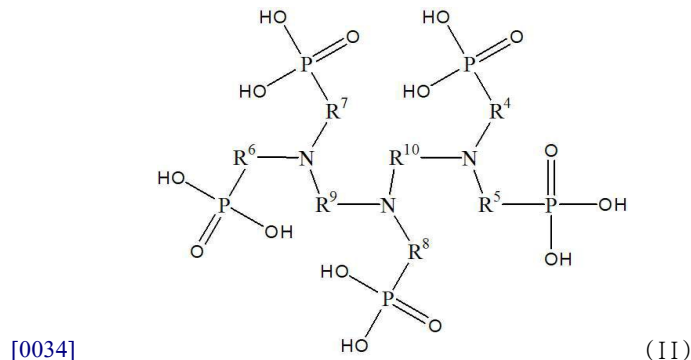
[0029] 본 발명의 화학 기계적 연마방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물에서 사용하기에 바람직한 마모제는 콜로이드(colloidal) 실리카이다. 바람직하게 사용되는 콜로이드 실리카는 침강(precipitated) 실리카 및 응집(agglomerated) 실리카 중 하나 이상을 포함한다. 바람직하게는, 사용되는 콜로이드 실리카는 200 nm 이하, 더욱 바람직하게는 75 내지 150 nm, 가장 바람직하게는 100 내지 150 nm의 평균입자크기를 가지며; 화학 기계적 연마 조성물의 0.1 내지 40 중량%, 바람직하게는 5 내지 25 중량%를 차지한다.

[0030] 본 발명의 화학 기계적 연마방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물은 바람직하게는 초기 성분으로서 화학식 I에 따른 물질 0.001 내지 5 중량%를 함유한다:



[0032] 상기 화학식 I에서,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 은 서로 독립적으로  $\text{C}_{1-4}$  알킬 그룹, 바람직하게는  $\text{C}_{1-2}$  알킬 그룹, 가장 바람직하게는 메틸 그룹으로부터 선택되고; 음이온은 임의의 적절한 음이온, 바람직하게는 하이드록사이드 및 할로젠으로부터 선택되는 음이온, 더욱 바람직하게는 하이드록사이드일 수 있다. 바람직한 일부 적용에서, 화학 기계적 연마 조성물은 임의로 초기 성분으로서 화학식 I에 따른 물질을 0.001 내지 1 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%, 가장 바람직하게는 0.1 내지 0.3 중량% 함유한다. 가장 바람직하게는, 화학식 I에 따른 물질은 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드이다.

[0033] 임의로, 본 발명의 화학 기계적 연마방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물은 초기 성분으로서, 하기 화학식 II에 따른 물질을 추가로 함유한다:

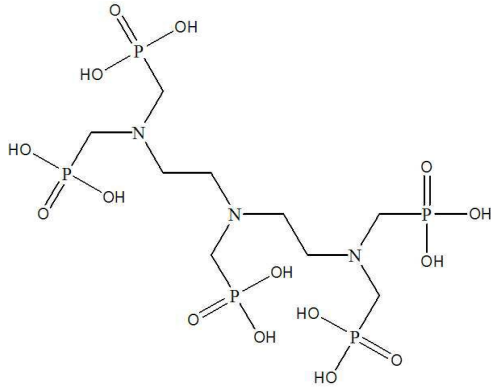


[0035] 상기 화학식 II에서,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  및  $\text{R}^{10}$  각각은 화학식  $-(\text{CH}_2)_n-$ 을 갖는 브릿징 그룹이고, 여기에서  $n$ 은 1 내지 10으로부터 선택되는 정수이다. 바람직하게는,  $n$ 은  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  및  $\text{R}^{10}$  각각에 대해 1 내지



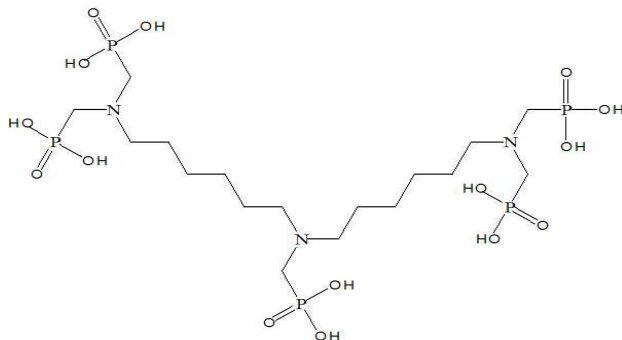
4로부터 독립적으로 선택되는 정수이다. 더욱 바람직하게는,  $n$ 은  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  및  $R^{10}$  각각에 대해 2 내지 4로부터 독립적으로 선택되는 정수이다. 가장 바람직하게는, 화학식 II에 따른 물질은 하기 화학식을 갖는 디에틸렌트리아민펜타키스(메틸포스포산) 및 비스(헥사메틸렌)트리아민-펜타키스(메틸포스포산)로부터 선택된다.

[0036] 디에틸렌트리아민펜타키스(메틸포스포산):



[0037]

[0038] 비스(헥사메틸렌)트리아민-펜타키스(메틸포스포산):



[0039]

[0040] 임의로, 화학식 II에 따른 물질 내의 하나 이상의 질소가 4급(quaternary) 형태로 제공될 수 있고, 여기에서 질소는 양전하를 띤다.

[0041] 임의로, 본 발명의 화학 기계적 연마방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서, 0.001 내지 5 중량%의 화학식 II에 따른 물질을 추가로 함유한다. 임의로, 화학 기계적 연마 조성물은, 초기 성분으로서, 0.001 내지 1 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%, 가장 바람직하게는 0.1 내지 0.3 중량%의 화학식 II의 물질을 함유한다.

[0042] 본 발명의 화학 기계적 연마방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물에 임의로 화학식 II에 따른 물질을 포함 시킴으로써, 기판이 실리콘 옥사이드 외에 실리콘 니트라이드를 추가로 포함하는 적용 용도에 있어, 실리콘 옥사이드와 실리콘 니트라이드 간의 제거 속도 선택성의 조절(tailoring)을 촉진한다.

[0043] 임의로, 본 발명의 화학 기계적 연마방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물은 분산제, 계면활성제, 완충제, 소포제 및 살생물제(biocide)에서 선택되는 부가적인 첨가제를 추가로 함유할 수 있다.

[0044] 본 발명의 화학 기계적 연마방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물은 7 이상, 바람직하게는 7 내지 12, 더욱 바람직하게는 10 내지 11의 pH를 갖는다. 사용되는 화학 기계적 연마 조성물은 무기 및 유기 pH 조절제를 포함할 수 있다. 임의로, pH 조절제는 무기 산 또는 염기(예컨대, 질산, 황산, 염산, 인산, 황산칼륨 및 수산화칼륨)에서 선택된다.

[0045] 본 발명의 화학 기계적 연마방법에서 연마되는 기판은 실리콘 옥사이드를 포함한다. 기판 내의 실리콘 옥사이드는 당 분야에 공지된 임의의 적절한 실리콘 옥사이드 물질, 예를 들어 보로포스포실리케이트 유리 (BPSG), 플라즈마-에칭된 테트라에틸 오르토실리케이트 (PETEOS), 열적 옥사이드(thermal oxide), 도핑되지 않은 실리케이트 유리(undoped silicate glass), 고밀도플라즈마 옥사이드(HDP oxide)일 수 있다.

[0046] 임의로, 본 발명의 화학 기계적 연마방법에서 연마되는 기판은 실리콘 니트라이드를 추가로 포함한다. 기판 내



의 실리콘 니트라이드는, 존재하는 경우, 당 분야에 공지된 임의의 적절한 실리콘 니트라이드 물질, 예를 들어  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 일 수 있다.

[0047] 본 발명의 화학 기계적 연마방법에서 사용되는 화학 기계적 연마 패드는 당 분야에 공지된 임의의 적절한 연마 패드일 수 있다. 화학 기계적 연마 패드는 직물(woven) 및 부직물(non-woven) 연마 패드에서 임의로 선택될 수 있다. 화학 기계적 연마 패드는 다양한 밀도, 경도, 두께, 압축성 및 모듈러스를 갖는 임의의 적절한 폴리머로 될 수 있다. 화학 기계적 연마 패드는 필요시, 홈이 파지거나(grooved) 천공된(perforated) 것일 수 있다.

[0048] 본 발명의 화학 기계적 연마방법에서 사용되는 화학 기계적 연마 조성물에 함유되는 화학식 I의 물질(가장 바람직하게는, 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드)은 실리콘 옥사이드의 제거 속도(분당 옹스트롬, Å/분으로 측정)를 증강시킨다.

[0049] 실리콘 옥사이드 제거 속도의 상대적 증강( $\Delta A$ )은  $\Delta A = (A - A_0)/A_0$ 로 정의되며, 여기에서 A 및  $A_0$ 는 화학식 I에 따른 물질을 첨가(A) 및 비첨가( $A_0$ )한 화학 기계적 연마 조성물을 사용하여 Å/분으로 측정한 실리콘 옥사이드의 제거 속도를 나타낸다. 본 발명의 화학 기계적 연마방법에서 사용되는 화학 기계적 연마 조성물에 화학식 I에 따른 물질(가장 바람직하게는, 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드)을 포함시킴으로써, 바람직하게는 5% 이상, 더욱 바람직하게는 10% 이상의 실리콘 옥사이드 제거 속도 증강을 제공한다. 즉, 바람직하게는 하기 식 중 적어도 하나를 만족한다(모두 실시예에서 설명된 연마 조건하에서 측정):

[0050] (i)  $((A - A_0)/A_0) * 100 \geq 5$ ; 및

[0051] (ii)  $((A - A_0)/A_0) * 100 \geq 10$

[0052] 본 발명의 화학 기계적 연마방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물에 함유되는 화학식 I에 따른 물질(가장 바람직하게는, 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드)은 연마 결함 성능을 개선시킨다. 바람직하게는, 화학 기계적 연마 조성물에 화학식 I에 따른 물질을 초기 성분으로서 포함시킴으로써, 실시예에서 설명된 연마 조건하에서 측정시, 50% 이상; 더욱 바람직하게는 60% 이상; 가장 바람직하게는 70% 이상의 연마 결함(즉, 포스트 CMP/하이드로젠 플루오라이드 스크래치) 감소를 제공한다. 즉, 바람직하게는 하기 식 중 적어도 하나를 만족한다:

[0053] (i)  $(X_0 - X)/X * 100 \geq 50$ ;

[0054] (ii)  $(X_0 - X)/X * 100 \geq 60$ ; 및

[0055] (iii)  $(X_0 - X)/X * 100 \geq 70$

[0056] 상기 식에서, X는 실시예에서 설명된 연마 조건하에서 측정시, 본 발명의 방법에 사용되는 화학식 I에 따른 물질을 함유하는 화학 기계적 연마 조성물에 대한 연마 결함(즉, 포스트 CMP/하이드로젠 플루오라이드 스크래치)이고;  $X_0$ 는 화학 기계적 연마 조성물에 화학식 I에 따른 물질이 없는 것을 제외하고는 동일한 조건하에서 얻어진 연마 결함(즉, 포스트 CMP/하이드로젠 플루오라이드 스크래치)이다.

[0057] 바람직하게는, 본 발명의 화학 기계적 연마방법에서, 화학식 I에 따른 물질 (가장 바람직하게는, 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드)을 포함하는 화학 기계적 연마 조성물은 실시예에서 설명된 연마 조건하에서 측정시, 5% 이상; 더욱 바람직하게는 10% 이상의 실리콘 옥사이드 제거 속도의 상대적 증강( $\Delta A$ )을 나타낸다. 더욱 더 바람직하게는, 본 발명의 화학 기계적 연마방법에서, 화학식 I에 따른 물질 (가장 바람직하게는, 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드)을 포함하는 화학 기계적 연마 조성물은 실시예에서 설명된 연마 조건하에서 측정시, 5% 이상; 더욱 바람직하게는 10% 이상의 실리콘 옥사이드 제거 속도의 상대적 증강( $\Delta A$ )을 나타내고; 동시에 50% 이상; 더욱 바람직하게는 60% 이상; 가장 바람직하게는 70% 이상의 연마 결함(즉, 포스트 CMP/하이드로젠 플루오라이드 스크래치) 감소를 나타낸다. 가장 바람직하게는, 본 발명의 화학 기계적 연마방법에서, 화학식 I에 따른 물질 (가장 바람직하게는, 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드)을 포함하는 화학 기계적 연마 조성물은 실시예에서 설명된 연마 조건하에서 측정시, 10% 이상의 실리콘 옥사이드 제거 속도의 상대적 증강( $\Delta A$ ) 및 70% 이상의 연마 결함(즉, 포스트 CMP/하이드로젠 플루오라이드 스크래치) 감소를 나타낸다.

[0058] 본 발명의 화학 기계적 연마방법에 사용되는 화학 기계적 연마 조성물은 낮은 공칭(nominal) 연마 패드 압력, 예를 들어 3 내지 35 kPa로 작동되는 것을 가능하게 한다. 낮은 공칭 연마 패드 압력은 스크래칭 및 기타 원치 않는 연마 결함을 감소시켜 연마 성능을 향상시키고, 부서지기 쉬운 물질에 대한 손상을 최소화한다.

[0059] 이하, 다음의 실시예에서 본 발명의 일부 구체예들이 상세히 설명될 것이다.

[0060] 실시예 1

[0061] 화학 기계적 연마 조성물

[0062] 시험된 화학 기계적 연마 조성물들(CMPC's)을 표 1에 기재하였다. 화학 기계적 연마 조성물 A-D는 청구된 발명의 범위에 속하지 않는 대조 제제이다.

[0063] [표 1]

CMPC	벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드 (중량%)	화학식 II 의 물질 <sup>‡</sup> (중량%)	마모제 <sup>£</sup> (중량%)	최종 pH <sup>¥</sup>
A	--	--	16 <sup>£</sup>	10.7
B	--	--	16 <sup>χ</sup>	10.7
C	--	--	16 <sup>£</sup>	10.7
D	--	--	16 <sup>χ</sup>	10.7
1	0.5	0.13 <sup>‡</sup>	16 <sup>£</sup>	10.7
2	0.5	0.13 <sup>‡</sup>	16 <sup>χ</sup>	10.7
3	0.5	0.24 <sup>ψ</sup>	16 <sup>χ</sup>	10.7
4	0.5	0.13 <sup>‡</sup>	16 <sup>£</sup>	10.7
5	0.5	0.24 <sup>ψ</sup>	16 <sup>£</sup>	10.7
6	0.5	--	16 <sup>£</sup>	10.7
7	--	0.13 <sup>‡</sup>	16 <sup>£</sup>	10.7
8	--	0.24 <sup>ψ</sup>	16 <sup>£</sup>	10.7
9	0.5	0.13 <sup>‡</sup>	16 <sup>χ</sup>	10.7
10	0.5	0.24 <sup>ψ</sup>	16 <sup>χ</sup>	10.7

[0064] <sup>‡</sup> 디에틸렌트리아민펜타키스(메틸포스포산), Aldrich사로부터 입수 가능

[0066] <sup>ψ</sup> 비스(헥사메틸렌)트리아민펜타키스(메틸포스포산), Aldrich사로부터 입수 가능

[0067] <sup>£</sup> Klebosol<sup>®</sup> 1630 콜로이드 실리카, AZ Electronic Materials사 제조 및 Dow Chemical Company사로부터 입수 가능

[0068] <sup>χ</sup> Klebosol<sup>®</sup> 1630N 콜로이드 실리카, AZ Electronic Materials사 제조 및 Dow Chemical Company사로부터 입수 가능

[0069] <sup>¥</sup> 조성물 pH는 필요한 경우 HNO<sub>3</sub> 또는 KOH로 조절하였다.

[0070] 실시예 2

[0071] 연마 테스트

[0072] 표 1 기재의 화학 기계적 연마 조성물들에 대하여 200 mm 블랭킷 TEOS 유전체 웨이퍼를 사용하여 테스트하였다. 폴리머성 중공 코어 마이크로입자를 함유하는 폴리우레탄 연마층 및 폴리우레탄 함침 부직물 서브패드를 포함하는 연마 패드(즉, Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.에서 시판하는 IC1010<sup>™</sup> 연마 패드)를 사용하고, Applied Materials Mirra<sup>®</sup> CMP 연마 플랫폼을 사용하여 실시예의 모든 블랭킷 웨이퍼들을 연마하였다. 모든 실시예에서 사용된 연마 조건은 플라텐(platen) 속도 93 rpm; 캐리어 속도 87 rpm; 연마 매질 유속 200 ml/분 및 하향력(downforce) 20.7 kPa을 포함하였다. 각 연마 실험에서의 제거 속도를 표 2에 나타내었다. 제거 속도는 연마 전후 필름 두께로부터 산출하였다. 특히 제거 속도는 KLA-Tencor사로부터 입수 가능한 SpectraFX 200 광학 박막 계측 시스템을 사용하여 측정하였다. 표 2에 기재된 결함 성능은 Scanning Electron Microscope를 사용하여 연마 후("Pst-CMP") 또는 하이드로젠 플루오라이드 포스트 연마 세정(wash) 후("Pst-HF")에 측정하였다. KLA-Tencor사로부터 입수 가능한 Surfscan<sup>®</sup> SP1 결함 검사 시스템을 사용하여 모든 Pst-HF 세정 후의 TEOS 웨이퍼를 검사하였다. 결함의 웨이퍼 상 좌표를 포함한 결함 정보를 KLARF(KLA Results File)에 기록한 후, KLA-Tencor사로부터 입수 가능한 eDR-5200 결함 검사(review) 시스템으로 전달하였다. 100개의 결함 이미지들의 샘플을 랜덤하게 선택한 후, eDR-5200 시스템으로 검사하였다. 상기 100개 이미지들을 chatter marks,

스크래치), 입자 및 패드 부스러기와 같은 다양한 결함 타입으로 분류하였다. 상기 100개 이미지들로부터 나온 결과의 분류에 기초하여, 웨이퍼 상 스크래치의 총 개수를 결정하였다.

[0073] [표 2]

<b>CMPC</b>	<b>TEOS 제거 속도 (Å/분)</b>	<b>Pst-CMP 스크래치</b>	<b>Pst-HF 스크래치</b>
A (1)	2475	48	72
B (3)	2862	N/A	41
C (7)	2571	N/A	14
D (13)	2848	N/A	17
1 (2)	2698	8	15
2 (4)	2916	N/A	24
3 (5)	2898	N/A	12
4 (8)	2794	N/A	7
5 (9)	2745	N/A	9
6 (10)	2867	N/A	4
7 (11)	2730	N/A	16
8 (12)	2728	N/A	21
9 (14)	2924	N/A	6
10 (15)	2937	N/A	5

[0074]