



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0085803
(43) 공개일자 2022년06월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09G 1/02 (2006.01) C01F 17/235 (2020.01)
C01F 17/241 (2020.01) C09K 3/14 (2006.01)
H01L 21/3105 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09G 1/02 (2013.01)
C01F 17/235 (2022.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7016695
- (22) 출원일자(국제) 2022년10월22일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년05월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2020/056807
- (87) 국제공개번호 WO 2021/081171
국제공개일자 2021년04월29일
- (30) 우선권주장
62/924,342 2019년10월22일 미국(US)

- (71) 출원인
씨엠씨 머티리얼즈, 인코포레이티드
미국 60504 일리노이주 오토라 노쓰 코몬스 드라이브 870
- (72) 발명자
장, 주연
미국 60504 일리노이주 오토라 노쓰 코몬스 드라이브 870 씨엠씨 머티리얼즈, 인코포레이티드
브로스난, 사라
미국 60504 일리노이주 오토라 노쓰 코몬스 드라이브 870 씨엠씨 머티리얼즈, 인코포레이티드
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 이상남

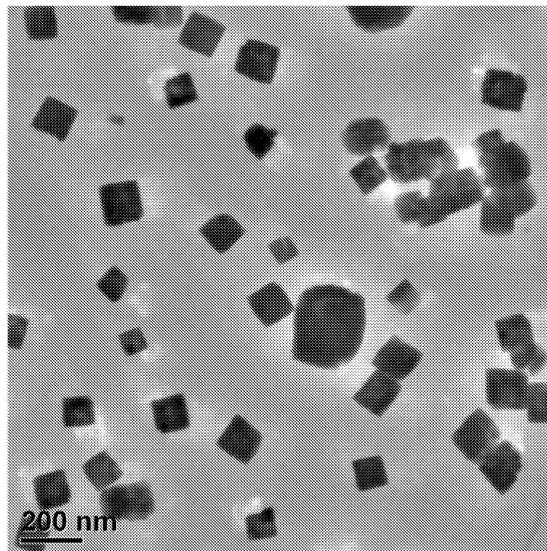
전체 청구항 수 : 총 36 항

(54) 발명의 명칭 자가-정지 연마 조성물 및 방법

(57) 요약

실리콘 산소 물질을 갖는 기판을 연마하기 위한 화학 기계적 연마 조성물이 액체 담체, 액체 담체에 분산되어 있는 입방형 세리아 연마제 입자, 자가-정지 작용제, 및 양이온성 중합체를 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01F 17/241 (2022.01)
C09K 3/1436 (2013.01)
H01L 21/31053 (2013.01)
C01P 2002/54 (2013.01)
C01P 2004/03 (2013.01)
C01P 2004/04 (2013.01)
C01P 2004/38 (2013.01)
C01P 2004/51 (2013.01)
C01P 2004/62 (2013.01)

(72) 발명자

존슨, 브리타니

미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이브
870 씨엠씨 머티리얼즈, 인코포레이티드

왕, 진평

미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이브
870 씨엠씨 머티리얼즈, 인코포레이티드

하인즈, 알렉산더, 더블유.

미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이브
870 씨엠씨 머티리얼즈, 인코포레이티드

명세서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는 화학 기계적 연마 조성물:

액체 담체;

액체 담체에 분산되어 있는 입방형 세리아 연마제 입자;

자가-정지 작용제; 및

양이온성 중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 입방형 세리아 연마제 입자가 세륨 산화물 및 란타넘 산화물의 혼합물을 포함하는 것인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 입방형 세리아 연마제 입자가 약 1 내지 약 15 퍼센트의 범위의 란타넘 + 세륨에 대한 란타넘의 몰비를 갖는 것인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 입방형 세리아 연마제 입자가 약 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $14 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위의 BET 표면적을 갖는 것인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 입방형 세리아 연마제 입자가 약 50 내지 약 500 nm의 범위의 평균 입자 크기를 갖는 것인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 약 0.01 중량 퍼센트 내지 약 1 중량 퍼센트의 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 자가-정지 작용제가 입방형 세리아 연마제 입자에 부착되는 리간드인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 자가-정지 작용제가 코지산, 말톨, 에틸 말톨, 프로필 말톨, 히드록삼산, 벤즈히드록삼산, 살리실히드록삼산, 벤조산, 3,4-디히드록시벤조산, 3,5-디히드록시벤조산, 카페인산, 소르브산, 소르브산칼륨, 및 그의 조합인 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 자가-정지 작용제가 벤즈히드록삼산, 살리실히드록삼산, 코지산, 소르브산칼륨, 또는 그의 조합인 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 양이온성 중합체가 폴리(비닐이미다졸륨), 폴리(비닐이미다졸), 메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄, 폴리(디알릴디메틸암모늄), 폴리쿼터늄-2, 폴리쿼터늄-11, 폴리쿼터늄-16, 폴리쿼터늄-46, 폴리쿼터늄-44, 폴리로신, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 양이온성 중합체가 폴리(비닐이미다졸류), 폴리(비닐이미다졸), 메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄, 폴리로신, 또는 그의 조합인 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,

입방형 세리아 연마제 입자의 사용 지점 농도가 약 0.01 중량 퍼센트 내지 약 1 중량 퍼센트이고;

자가-정지 작용제의 사용 지점 농도가 약 200 중량ppm 내지 약 5000 중량ppm이고;

양이온성 중합체의 사용 지점 농도가 약 5 중량ppm 내지 약 500 중량ppm인

조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 카르복실산 속도 증진제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 카르복실산 속도 증진제가 피콜린산, 아세트산, 4-히드록시벤조산, 또는 그의 혼합물인 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, 아크릴산, 크로톤산, 2-펜텐산, 트랜스-2-헥센산, 트랜스-3-헥센산, 2-헥신산, 2,4-헥사디엔산, 소르브산칼륨, 트랜스-2-메틸-2-부텐산, 3,3-디메틸아크릴산, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 불포화 카르복실 일산 속도 억제제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서, 불포화 카르복실 일산 속도 억제제가 크로톤산인 조성물.

청구항 17

제1항에 있어서, 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 3-(디메틸아미노)프로필 메타크릴아미드, 3-(디메틸아미노)프로필 아크릴아미드, 리신, 3-메타크릴아미도프로필-트리메틸-암모늄, 3-아크릴아미도프로필-트리메틸-암모늄, 디알릴디메틸암모늄, 2-(아크릴로일옥시)-N,N,N-트리메틸에탄아미늄, 메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 벤질, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 벤질, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 비-중합체성 양이온성 화합물을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서, 비-중합체성 양이온성 화합물이 디알릴디메틸암모늄, 메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄, 리신, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 또는 그의 혼합물을 포함하는 것인 조성물.

청구항 19

제17항에 있어서, 양이온성 중합체가 폴리로신을 포함하고, 비-중합체성 화합물이 디알릴디메틸암모늄을 포함하는 것인 조성물.

청구항 20

제1항에 있어서, 트리에탄올아민을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 21

제1항에 있어서, 벤조트리아졸 또는 비스 트리스 메탄을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 22

제1항에 있어서, 약 5 내지 약 10의 범위의 pH를 갖는 조성물.

청구항 23

제1항에 있어서,

자가-정지 작용제가 벤즈히드록삼산, 살리실히드록삼산, 코지산, 소르브산칼륨, 또는 그의 조합이고;

양이온성 중합체가 폴리(비닐이미다졸류), 폴리(메타크릴로일옥시에틸 트리메틸암모늄), 폴리로신, 폴리(디알릴 디메틸암모늄), 또는 그의 조합이고;

조성물이 피롤린산, 아세트산, 4-히드록시벤조산, 또는 그의 혼합물을 추가로 포함하는 것인

조성물.

청구항 24

제23항에 있어서, 트리에탄올아민 및 벤조트리아졸을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 25

제23항에 있어서, 자가-정지 작용제가 벤즈히드록삼산, 살리실히드록삼산, 또는 그의 조합이고, pH가 사용 지점에서 약 7 내지 약 9의 범위인 조성물.

청구항 26

제25항에 있어서, 사용 지점에서 적어도 250 중량ppm의 자가-정지 작용제 및 사용 지점에서 50 중량ppm의 양이온성 중합체를 포함하는 조성물.

청구항 27

제23항에 있어서, 자가-정지 작용제가 코지산, 소르브산칼륨, 또는 그의 조합이고, pH가 사용 지점에서 약 5 내지 약 6.5의 범위인 조성물.

청구항 28

제1항에 있어서,

자가-정지 작용제가 벤즈히드록삼산, 살리실히드록삼산, 또는 그의 조합이고;

양이온성 중합체가 ε-폴리-L-리신, 폴리(비닐이미다졸류), 또는 그의 조합인

조성물.

청구항 29

제28항에 있어서, 크로톤산을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 30

제28항에 있어서, 디알릴디메틸암모늄, 메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄, 리신, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 또는 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 비-중합체성 양이온성 화합물을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 31

제30항에 있어서, 하기를 포함하는 조성물:

적어도 250 중량ppm의 자가-정지 작용제;

적어도 20 중량ppm의 양이온성 중합체; 및

적어도 20 중량ppm의 비-중합체성 양이온성 화합물.

청구항 32

실리콘 산화물 유전체 물질을 포함하는 기판을 화학 기계적 연마하는 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법:

- (a) 액체 담체, 액체 담체에 분산되어 있는 입방형 세리아 연마제 입자, 자가-정지 작용제, 및 양이온성 중합체를 포함하는 연마 조성물을 제공하는 단계;
- (b) 기판을 상기 제공된 연마 조성물과 접촉시키는 단계;
- (c) 상기 연마 조성물과 기판이 상대 운동하도록 하는 단계; 및
- (d) 기판을 마모시켜 기판으로부터 실리콘 산화물 유전체 물질의 일부를 제거하며, 이로써 기판을 연마하는 단계.

청구항 33

제32항에 있어서, (d)에서 실리콘 산화물 유전체 물질의 트렌치 손실 제거에 대한 기판의 패턴형 영역 내 실리콘 산화물 유전체 물질의 활성부 제거의 비가 약 5 초과인 방법.

청구항 34

제32항에 있어서,

자가-정지 작용제가 벤즈히드록삼산, 살리실히드록삼산, 코지산, 소르브산칼륨, 또는 그의 조합이고;

양이온성 중합체가 폴리(비닐이미다졸륨), 폴리(메타크릴로일옥시에틸 트리메틸암모늄), 폴리로신, 폴리(디알릴 디메틸암모늄), 또는 그의 조합이고;

연마 조성물이 피콜린산, 아세트산, 4-히드록시벤조산, 또는 그의 혼합물을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 35

제32항에 있어서,

자가-정지 작용제가 벤즈히드록삼산, 살리실히드록삼산, 또는 그의 조합이고;

양이온성 중합체가 ε-폴리-L-리신, 폴리(비닐이미다졸륨), 또는 그의 조합인

방법.

청구항 36

제35항에 있어서, 연마 조성물이 디알릴디메틸암모늄, 메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄, 리신, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 또는 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 비-중합체성 양이온성 화합물을 추가로 포함하는 것인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2019년 10월 22일에 출원된 미국 가출원 일련 번호 62/924,342 (발명의 명칭: *Self-Stopping Polishing Composition and Method*)의 이익을 청구한다.

배경 기술

[0003] 화학 기계적 연마는 집적 회로 (IC) 및 마이크로-전자-기계 시스템 (MEMS) 제작을 가능하게 하는 핵심 기술이다. 기판 (예컨대 웨이퍼)의 표면을 연마 (또는 평탄화)하기 위한 CMP 조성물 및 방법은 관련 기술분야에 널리 공지되어 있다. 연마 조성물 (또한 연마 슬러리, CMP 슬러리, 및 CMP 조성물로도 공지됨)은 통상적으

로 수용액에 현탁 (분산)되어 있는 연마제 입자, 및 CMP 작업 동안 물질 제거 속도를 증가시키고/거나 평탄화 효율을 개선시키고/거나 결함성을 감소시키기 위한 화학적 첨가제를 포함한다.

[0004] 특정 연마 적용에서 CMP 조성물은, 표면의 "고점" (즉, 상승부)의 큰 비율이 제거되었을 때 제거 속도가 감소하도록 하는 "자가-정지" 거동을 나타내는 것이 바람직하다. 자가-정지 연마 적용에서는, 기관 표면에 상당한 단차가 존재하는 동안은 제거 속도가 효과적으로 빠르고, 그 후에 표면이 본질적으로 평탄해질수록 제거 속도가 느려진다. 다양한 유전체 연마 단계 (예를 들어, STI 공정의 것)에서, 패턴 유전체 물질 (예를 들어, 유전체 층)의 제거 속도는 전형적으로 전체 공정의 속도-제한 인자이다. 따라서, 패턴 유전체 물질의 빠른 제거 속도가 처리량을 증가시키기 위해 바람직하다. 비교적 낮은 트렌치 손실 형태로의 우수한 효율이 또한 바람직하다. 추가로, 평탄화를 달성한 후에도 유전체의 제거 속도가 빠르게 유지된다면, 과잉연마가 발생하여 트렌치 손실이 부가되도록 한다.

[0005] 자가-정지 슬러리의 이점은 넓은 종점 윈도우를 발생시키는 감소된 블랭킷 제거 속도로부터 초래된다. 예를 들어, 자가-정지 거동은 감소된 유전체 막 두께를 갖는 기관의 연마를 가능하게 하여, 구조화된 하부 층 상에 감소된 양의 물질이 침착될 수 있게 한다. 또한, 모터 토크 종점 감지가 최종 토포그래피의 보다 효과적인 모니터링을 위해 사용될 수 있다. 기관은 평탄화 후의 유전체의 과잉연마 또는 불필요한 제거를 방지함으로써 보다 낮은 트렌치 손실로 연마될 수 있다.

[0006] 세륨 산화물 (세리아) 연마제는, 특히, 예를 들어, 실리콘 산화물 물질, 예컨대 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS), 실리콘 질화물, 및/또는 폴리실리콘을 포함하는 실리콘 함유 기관의 연마용으로 업계에 널리 공지되어 있다. 세리아 연마제 조성물은, 예를 들어 얇은 트렌치 격리 적용을 포함한 고급 유전체 적용에서 통상적으로 사용된다. 세리아 연마제의 사용이 공지되어 있지만, 개선된 세리아 연마제 기재 CMP 조성물이 여전히 요구되고 있다. 특히, 개선된 평탄화 효율을 제공하면서도 유용한 제거 속도를 제공할 실리콘 산화물-함유 기관의 화학-기계적 연마를 위한 조성물 및 방법이 여전히 요구되고 있다.

발명의 내용

[0007] 실리콘 산소 물질 (예컨대 실리콘 산화물)을 갖는 기관을 연마하기 위한 화학 기계적 연마 조성물이 개시된다. 한 실시양태에서, 연마 조성물은 액체 담체, 액체 담체에 분산되어 있는 입방형 세리아 연마제 입자, 자가-정지 작용제, 및 양이온성 중합체를 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진다.

도면의 간단한 설명

[0008] 개시된 대상 및 그의 이점의 보다 완벽한 이해를 위해, 이제부터 첨부 도면과 함께 하기 설명을 참조로 하며, 여기서:

도 1 및 2는 정사각형 면을 갖는 세리아 연마제 입자를 제시하는, 입방형 세리아 연마제 샘플의 투과 전자 현미경 검사 (TEM)의 현미경사진을 나타낸다.

도 3은 정사각형 면을 갖는 세리아 연마제 입자를 제시하는, 입방형 세리아 연마제 샘플의 스캐닝 전자 현미경 검사 (SEM)의 현미경사진을 나타낸다.

도 4는 실시예 6에서 연마된 패턴형 웨이퍼에 대한 Å 단위의 활성부 손실 대 패턴 유형의 플롯을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 실리콘 산소 물질 (예컨대 실리콘 산화물)을 갖는 기관을 연마하기 위한 화학 기계적 연마 조성물이 개시된다. 연마 조성물은 액체 담체, 액체 담체에 분산되어 있는 입방형 세리아 연마제 입자, 자가-정지 작용제, 및 양이온성 중합체를 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진다. 한 실시양태에서, 자가-정지 작용제는 벤즈히드록삼산, 살리실히드록삼산, 코지산, 또는 소르브산칼륨을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 양이온성 중합체는 폴리(비닐이미다졸륨), 폴리(메타크릴로일옥시에틸 트리메틸암모늄), 폴리리신, 또는 폴리쿼터늄-7을 포함한다.

[0010] 개시된 연마 조성물 및 상응하는 (CMP 방법)은 중요한 예상외의 이점을 제공할 수 있다. 예를 들어, 개시된 조성물은 유의하게 개선된 활성 산화물 제거 속도를 제공할 수 있고, 따라서 처리량을 개선시키며 시간 및 비용을 절약할 수 있다 (즉, 평탄화 시간의 개선을 통해). 추가로, 개시된 조성물은 광범위한 패턴형 산화물 구조에 걸쳐 개선된 평탄화를 제공할 수 있다. 추가로, 개시된 조성물은 개선된/감소된 트렌치 손실 및 개선된 자가-

정지 거동 (감소된 블랭킷 속도)을 제공할 수 있다.

- [0011] 연마 조성물은 액체 담체에 현탁되어 있는 연마제 입자 예컨대 입방형 세립 산화물 연마제 입자를 함유한다. "입방형"이란, 세리아 연마제 입자가 입방체의 형태 또는 형상, 즉, 실질적으로 입방체라는 것을 의미한다. 달리 말하면, 입방형 세리아 연마제 입자는 형태 또는 성질에 있어서 입방체이다. 그러나, 예지 치수, 모서리, 및 모서리 각도가 정확하게 또는 엄밀하게 완벽한 입방체의 것일 필요는 없다는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, 입방형 연마제 입자는 약간 둥글러지거나 또는 떨어져나간 모서리, 약간 둥글러진 예지, 서로 정확하게 같지 않은 예지 치수, 정확하게 90도가 아닌 모서리 각도, 및/또는 다른 미세한 불규칙성을 가질 수 있지만, 여전히 입방체의 기본 형태를 유지한다. 관련 기술분야의 통상의 기술자라면 (예를 들어, 스캐닝 전자 현미경검사 또는 투과 전자 현미경검사를 통해) 입방형 세리아 연마제 입자가 입자 성장 및 탈응집을 일반적으로 허용하는 허용오차를 갖는 입방체의 형태라는 것을 용이하게 인식할 수 있을 것이다.
- [0012] 도 1, 2, 및 3은 예시적인 입방형 세리아 연마제 입자를 나타낸다. 이들 투과 전자 현미경검사 (TEM) 및 스캐닝 전자 현미경검사 (SEM)의 영상은 정사각형 면을 갖는 세리아 연마제 입자를 나타낸다. 예를 들어, 이들 영상에서 나타난 입자 면은 각각 실질적으로 동일한 길이 (예를 들어, 서로의 20 퍼센트 이내 또는 심지어 서로의 10 퍼센트 또는 그보다 작은 퍼센트 이내)를 갖는 4개의 예지를 포함한다. 더욱이 예지는 대략 90도의 각도 (예를 들어, 약 80 내지 100도 또는 약 85 내지 약 95도의 범위 이내)로 모서리에서 만난다. 관련 기술분야의 통상의 기술자라면 TEM 및 SEM 영상에서 나타난 연마제 입자의 상당한 부분이, 이들이 상기 정의된 바와 같은 정사각형 면을 갖는다는 점에서 입방형이라는 것을 용이하게 인식할 것이다. 일부 입자는, 예를 들어, 하나 이상의 모서리에 결함을 포함하는 것으로 관찰될 수 있다. 다시, 입방형이라는 용어가 엄밀하게 입방체인 세리아 연마제 입자가 아니라, 대체적으로 상기 기재되었으며 도 1, 2, 및 3에 나타난 바와 같은 입방체의 성질을 갖는 입자를 기술하도록 의도된다는 것이 이해될 것이다.
- [0013] 본원에 사용된 바와 같이, 입방형 세리아 연마제를 포함하는 화학 기계적 연마 조성물은 연마제 입자의 적어도 25 개수 퍼센트가 입방체의 성질을 갖는 것 (상기 기재된 바와 같은 형태 또는 형상의 입방체)인 조성물이다. 바람직한 실시양태에서, 연마제 입자의 적어도 40 개수 퍼센트 (예를 들어, 적어도 60 퍼센트, 또는 적어도 80 퍼센트)가 입방체의 성질을 갖는다. 상기 언급된 바와 같이, 입방형 세리아 연마제 입자는 TEM 또는 SEM 영상을, 예를 들어, 약 10,000x 내지 약 500,000x의 범위의 배율로 사용하여 용이하게 평가하고 계수할 수 있다. SEM 또는 TEM 영상은 유사한 (예를 들어, 상기 기재된 바와 같이 서로의 20 퍼센트 이내의) 길이를 갖는 4개의 변이 있는 면을 갖는 연마제 입자를 제시한다. 영상은 또한 인접한 변이 거의 수직이어서, 예를 들어, 약 90도의 (예를 들어, 이 또한 상기 기재된 바와 같이 약 80 내지 약 100도의 범위 이내의) 각도를 형성한다는 것을 제시한다. 세리아 연마제 조성물이 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하는지 또는 그렇지 않은지를 결정하기 위해서는, 통계적 분석을 수행하여 이로써 정사각형 면을 갖는 입자의 백분율을 결정하는 것이 가능하도록 하는 많은 개수의 무작위로 선택된 입자 (즉, 200개 초과)에 대해 SEM 또는 TEM 관찰이 이루어져야 한다. 보유되는 입자는 현미경사진에서 그의 영상이 잘 보이도록 하는 것이어야 한다. 일부 입자는 그의 표면 및/또는 하나 이상의 그의 모서리에 일부 결함을 나타내지만, 여전히 입방형인 것으로 계수될 수 있다.
- [0014] 입방형 세리아 연마제 입자는 실질적으로 순수한 세리아 연마제 입자 (정규 허용오차 이내의 불순물) 또는 도핑된 세리아 연마제 입자일 수 있다. 도핑된 세리아 연마제 입자는 침입형 도펀트 (격자에서 정상적으로 점유되지 않은 공간을 점유하는 도펀트) 또는 치환형 도펀트 (격자에서 세립 또는 산소 원자가 정상적으로 점유하는 공간을 점유하는 도펀트)를 포함할 수 있다. 이러한 도펀트는, 예를 들어, Ca, Mg, Zn, Zr, Sc, 또는 Y를 포함한 실질적으로 모든 금속 원자를 포함할 수 있다.
- [0015] 특정의 유리한 실시양태에서, 도펀트는, 예를 들어, 란타넘, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨 등을 포함한 1종 이상의 란타나이드를 포함할 수 있다. 하나의 특히 적합한 실시양태에서, 입방형 세리아 연마제 입자는 세립 및 란타넘의 혼합 산화물을 포함한다. 혼합 산화물 연마제 입자는 약 0.01 내지 약 0.15, 예를 들어, 약 0.01 내지 약 0.12의 범위의 (La + Ce)에 대한 La의 몰비를 가질 수 있다. 이러한 연마제 입자가 다른 원소 및/또는 산화물을 (예를 들어, 불순물로서) 추가적으로 포함할 수 있다는 것이 이해될 것이다. 이러한 불순물은 연마제 입자를 제조하는 공정에서 사용되는 원료 또는 출발 물질로부터 유래할 수 있다. 불순물의 총 비율은 바람직하게는 입자의 0.2 중량% 미만이다. 잔류 질산염은 불순물로서 간주되지 않는다.
- [0016] 특정 실시양태에서, (La + Ce)에 대한 La의 몰비는 약 0.01 내지 약 0.04 (예를 들어, 약 0.02 내지 약 0.03)의 범위일 수 있다. 하나의 이러한 실시양태에서, 입방형 세리아 연마제 입자는 약 2.5 몰 퍼센트의 란타넘 산화물 및 약 97.5 몰 퍼센트의 세립 산화물을 포함한다. 다른 실시양태에서, 상기 몰비는 약 0.08 내지 약 0.12

(예를 들어, 약 0.09 내지 약 0.11)의 범위일 수 있다. 하나의 이러한 다른 실시양태에서, 입방형 세리아 연마제 입자는 약 10 몰 퍼센트의 란타넘 산화물 및 약 90 몰 퍼센트의 세륨 산화물을 포함한다. 연마제 입자는 세륨 산화물 결정질 구조 내의 세륨 원자를 란타넘 원자가 치환한 단일상 고용체일 수 있다. 한 실시양태에서, 고용체는 순수한 세륨 산화물보다 더 작은 각도로 이동한, 약 27도 내지 약 29도 사이에 위치하는 피크를 갖는 대칭 X선 회절 패턴을 나타낸다. 고용체는 에이징 하위-단계 (하기 기재됨)의 온도가 약 60°C를 초과할 때 수득될 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "고용체"는 X선 회절이 다른 상의 존재를 지시할 추가의 피크 없이, 개별 피크의 이동이 있거나 또는 없는 세륨 산화물 결정 구조의 패턴만을 제시하는 것을 의미한다.

[0017] 또한 임의적으로 입방형 세리아 연마제 입자는, 분말에 대해 브루нау어-엠메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller) 방법 (BET 방법)을 사용하여 질소의 흡착에 의해 결정된 그의 비표면적에 의해 특징화될 수 있다. 방법은 ASTM D3663-03 (2015년에 재인증)에 개시되어 있다. 연마제 입자는 약 3 내지 약 $14 \text{ m}^2/\text{g}$ (예를 들어, 약 7 내지 약 $13 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 약 8 내지 약 $12 \text{ m}^2/\text{g}$)의 범위의 비표면적을 가질 수 있다.

[0018] 또한 임의적으로 입방형 세리아 연마제 입자는 그의 평균 입자 크기 및/또는 입자 크기 분포에 의해 특징화될 수 있다. 연마제 입자는 약 50 nm 내지 약 1000 nm (예를 들어, 약 80 nm 내지 약 500 nm, 약 80 nm 내지 약 250 nm, 약 100 nm 내지 약 250 nm, 또는 약 150 nm 내지 약 250 nm)의 범위의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 더욱이, 평균 입자 크기는 약 50 nm 초과 (예를 들어, 약 80 nm 초과 또는 약 100 nm 초과)일 수 있다. 평균 입자 크기는 동적 광 산란 (DLS)을 통해 결정될 수 있으며, 중앙 입자 직경 (D50)에 상응한다. DLS 측정은, 예를 들어, 제타사이저(Zetasizer) (말번 인스트루먼트즈(Malvern Instruments)로부터 입수가능함)를 사용하여 실시될 수 있다. 관련 기술분야의 통상의 기술자라면 DLS 측정이 상대적으로 보다 큰 입자의 존재 하에 측정될 경우에, 작은 입자를 상당히 빠뜨리고 계수할 수 있다는 것을 용이하게 인지할 것이다. 본원에 개시된 입방형 세리아 연마제 입자에 대해서 DLS 기술은 약 40 nm 미만의 입자를 빠뜨리고 계수하는 경향이 있다. 개시된 실시양태가 DLS에 의해 계수되지 않으며, 따라서 평균 입자 크기에 기여하지 않는 이러한 작은 입자 (40 nm 미만)를 상당수 포함할 수 있다는 것이 이해될 것이다.

[0019] 레이저 회절 기술이 또한 임의적으로 입자 크기 분포를 특징화하기 위해 사용될 수 있다. 관련 기술분야의 통상의 기술자라면 레이저 회절 기술 또한 작은 입자 (예를 들어, 개시된 실시양태에서 40 nm 미만)를 빠뜨리고 계수하는 경향이 있다는 것을 용이하게 인지할 것이다. 레이저 회절 측정은, 예를 들어, 호리바(Horiba) LA-960을 통해 1.7의 상대 굴절률을 사용하여 실시될 수 있다. 레이저 회절 측정으로 획득된 분포로부터, 예를 들어, D10, D50, D90, D99 및 분산 지수 (하기 정의됨)를 포함한 다양한 파라미터가 획득될 수 있다. 레이저 회절 측정에 기반하여, 연마제 입자는 약 100 nm 내지 약 700 nm (예를 들어, 약 100 nm 내지 약 200 nm)의 범위의 중앙 직경 (D50)을 포함할 수 있다. 예를 들어, D50은 약 100 nm 내지 약 150 nm 또는 약 150 nm 내지 약 200 nm의 범위일 수 있다. D50은 레이저 회절에 의해 획득된 분포로부터 결정된 중앙 직경이다.

[0020] 입방형 세리아 연마제 입자는 임의적으로 약 80 nm 내지 약 400 nm (예를 들어, 약 80 nm 내지 약 250 nm, 약 80 nm 내지 약 150 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 130 nm)의 범위의 D10을 가질 수 있다. D10은 입자의 10%가 D10보다 작은 직경을 갖는, 레이저 회절에 의해 획득된 입자 직경을 나타내는 것으로 이해될 것이다.

[0021] 입방형 세리아 연마제 입자는 임의적으로 약 150 nm 내지 약 1200 nm (예를 들어, 약 150 nm 내지 약 1000 nm, 약 150 내지 약 750 nm, 약 150 내지 약 500 nm, 약 150 내지 약 300 nm, 또는 약 200 nm 내지 약 300 nm)의 범위의 D90을 가질 수 있다. D90은 입자의 90%가 D90보다 작은 직경을 갖는, 레이저 회절에 의해 획득된 입자 직경을 나타낸다. 기계적 탈응집을 겪은 연마제 입자는 약 300 nm 미만의 D90을 가질 수 있다.

[0022] 입방형 세리아 연마제 입자는 임의적으로 낮은 분산 지수를 나타낼 수 있다. "분산 지수"는 하기 식에 의해 정의된다: 분산 지수 = $(D90-D10)/2 \cdot D50$. 분산 지수는 약 0.60 미만 (예를 들어, 약 0.5 미만, 약 0.4 미만, 또는 약 0.30 미만)일 수 있다. 기계적 탈응집을 겪은 연마제 입자는 약 0.30 미만의 분산 지수를 가질 수 있다. 더욱이, 기계적 탈응집을 겪은 입자에 대해 D90/D50은 약 1.3 내지 약 2의 범위일 수 있다.

[0023] 입방형 세리아 연마제 입자는 임의적으로 약 150 nm 내지 약 3000 nm (예를 들어, 약 200 nm 내지 약 2000 nm, 약 200 nm 내지 약 1800 nm, 약 200 nm 내지 약 1200 nm, 약 200 nm 내지 약 900 nm, 약 200 nm 내지 약 600 nm, 약 200 내지 약 500 nm, 또는 약 200 내지 약 400 nm)의 범위의 D99를 가질 수 있다. 기계적 탈응집을 겪은 연마제 입자는 약 600 nm 미만 (예를 들어, 약 500 미만 또는 약 400 미만)의 D99를 가질 수 있다. D99는 입자의 99%가 D99보다 작은 직경을 갖는, 레이저 회절에 의해 획득된 입자 직경을 나타낸다.

[0024] 연마제 입자는 입방형 세리아 연마제 입자를 제조하기 위한 실질적으로 모든 적합한 방법론을 사용하여 제조될

수 있다. 개시된 실시양태는 이러한 연마제 입자를 포함하는 화학 기계적 연마 조성물 및 이러한 연마제 입자를 사용하여 기판을 연마하는 방법에 관한 것이며, 입자를 제조하기 위한 임의의 특정한 방법으로 제한되지 않는다. 특정 실시양태에서, 입방형 세리아 연마제 입자는 세륨 질산염 (또한 도핑된 세리아 연마제를 제조하는 경우에는, 임의적으로 다른 질산염)의 침전에 의해 제조될 수 있다. 침전된 물질은 이어서 특정한 온도 및 압력 체계에서 성장하여 입방형 세리아 연마제 입자의 성장을 촉진할 수 있다. 이어서, 이들 입자는 청정화되고 탈응집될 수 있다. 이어서, 입방형 세리아 연마제 입자의 분산액을 제조하여 본 발명의 화학 기계적 조성물을 배합하는데 사용할 수 있다.

- [0025] 하나의 유리한 실시양태에서, 입방형 세륨 란타넘 산화물 연마제 입자는 세륨 및 란타넘 질산염의 침전에 의해 제조될 수 있다. 하나의 이러한 제조 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0026] (i) 불활성 분위기 하에 수성 세륨 질산염 용액 및 수성 염기를 혼합하는 단계.
- [0027] (ii) (i)에서 획득된 혼합물을 불활성 분위기 하에 가열하는 단계.
- [0028] (iii) 임의적으로, (ii)에서 획득된 열 처리된 혼합물을 산성화시키는 단계.
- [0029] (iv) (ii) 또는 (iii)에서 획득된 고체 물질을 물로 세척하는 단계.
- [0030] (v) (iv)에서 획득된 고체 물질을 기계적으로 처리하여 세리아 입자를 탈응집시키는 단계.
- [0031] 상기 방법론의 단계 (i)에서 사용되는 세륨 질산염 용액은 세륨 질산염 및 란타넘 질산염의 수용액을 혼합함으로써 제조될 수 있다. 수용액은 Ce^{III} , Ce^{IV} 및 La^{III} 를 포함하며, 약 1/(500,000) 내지 약 1/(4,000)의 Ce^{IV} 대 총 Ce의 몰비를 특징으로 할 수 있다. 하나의 예시적 실시양태에서, 몰비는 약 1/(100,000) 내지 약 1/(90,000)일 수 있다. 일반적으로, 고순도의, 예를 들어, 적어도 99.5 중량 퍼센트 또는 심지어 99.9 중량 퍼센트의 순도를 갖는 염 및 구성요소를 사용하는 것이 유리하다.
- [0032] 단계 (i)은 수성 세륨 질산염 용액과 수성 염기의 혼합/반응을 포함한다. 히드록시드 유형의 염기, 예를 들어, 예컨대 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 히드록시드 및 수성 암모니아가 유리할 수 있다. 2급, 3급 또는 4급 아민이 또한 사용될 수 있다. 염기의 수용액은 또한 미리 불활성 기체로 버블링함으로써 탈기 (산소제거)될 수 있다. 혼합은 수성 세륨 질산염 용액을 수성 염기로 도입함으로써 실행될 수 있으며, 유리하게는 불활성 분위기 하에, 예를 들어, 밀폐된 반응기에서 또는 불활성 기체 (예를 들어, 질소 또는 아르곤) 퍼징 하의 반-밀폐된 반응기에서 수행된다. 혼합은 또한 교반 하에 수행될 수 있다. (Ce + La)에 대한 염기의 몰비는 약 8.0 내지 약 30.0 (예를 들어, 약 9.0 초과)일 수 있다. 단계 (i)은 추가로 약 5°C 내지 약 50°C, 예를 들어, 약 20°C 내지 25°C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0033] 단계 (ii)는 상기 단계가 끝났을 때 획득된 혼합물을 가열하는 것을 포함하며, 가열 하위-단계 및 에이징 하위-단계를 포함할 수 있다. 가열 하위-단계는 혼합물을 약 75°C 내지 약 95°C, 예를 들어, 약 85°C 내지 약 90°C의 범위의 온도로 가열하는 것을 포함할 수 있다. 에이징 하위-단계는 혼합물을 상기 온도에서 약 2시간 내지 약 20시간의 범위의 지속기간 동안 유지 (대기)하는 것을 포함할 수 있다. 일반적으로, 온도가 증가할수록 에이징 시간은 감소한다. 단계 (ii)는 또한 단계 (i)에 대해 상기 기재된 바와 같이, 불활성 분위기 및 교반 하에 수행될 수 있다.
- [0034] 단계 (ii)가 끝났을 때 획득된 혼합물은 임의적으로, 단계 (iii)에서, 예를 들어, 질산을 사용하여 산성화될 수 있다. 열 처리된 반응 혼합물은, 예를 들어, 약 3.0 미만의 (예를 들어, 약 1.5 내지 약 2.5의 범위의) pH로 산성화될 수 있다.
- [0035] 단계 (ii) 또는 (iii)에서 획득된 고체 물질은 단계 (iv)에서 물 (예를 들어, 탈이온수)로 세척될 수 있다. 세척은 최종 분산액 중의 잔류 질산염을 감소시키고, 또한 표적 전도도를 획득하기 위해 사용될 수 있다. 세척은 혼합물로부터 고체를 여과하고, 고체를 물에 재분산시키는 것을 포함할 수 있다. 여과 및 재분산은 필요에 따라 수회 수행될 수 있다.
- [0036] (iv)에서 획득된 세척된 고체 물질은 임의적으로 세리아 연마제 입자를 탈응집시키거나 또는 부분적으로 탈응집시키기 위해 단계 (v)에서 기계적으로 처리될 수 있다. 기계적 처리는, 예를 들어, 더블 제트 처리 또는 초음파 탈응집을 포함할 수 있으며, 통상적으로 좁은 입자 크기 분포 및 큰 응집된 입자 개수의 감소를 초래한다.
- [0037] 단계 (iv) 또는 (v) 후에, 고체 물질은 건조되어 세륨-기재 입자를 분말 형태로 획득할 수 있다. 분말은 물 또는 물과 혼화성 액체 유기 화합물의 혼합물을 첨가함으로써 재분산되어 액체 매질 중 세륨-기재 입자의 분산액

을 수득할 수 있다. 액체 매질은 물 또는 물과 수산화성 유기 액체의 혼합물일 수 있다. 수산화성 유기 액체는, 예를 들어, 알콜 예컨대 이소프로필 알콜, 에탄올, 1-프로판올, 메탄올, 1-헥산올; 케톤 예컨대 아세톤, 디아세톤 알콜, 메틸 에틸 케톤; 에스테르 예컨대 에틸 포르메이트, 프로필 포르메이트, 에틸 아세테이트, 메틸 아세테이트, 메틸 락테이트, 부틸 락테이트, 에틸 락테이트를 포함할 수 있다. 물 대 유기 액체의 비율은 중량부로 80 대 20 내지 99 대 1일 수 있다. 더욱이, 분산액은 약 1 중량 퍼센트 내지 약 40 중량 퍼센트, 예를 들어, 약 10 중량 퍼센트 내지 약 35 중량 퍼센트의 세륨-기재 입자를 포함할 수 있다. 분산액은 또한 약 300 μ S/cm 미만, 예를 들어, 약 150 미만, 보다 특히 150 μ S/cm 미만 또는 약 100 μ S/cm 미만의 전도도를 가질 수 있다.

[0038] 연마 조성물은 입방형 세리아 연마제 입자를 실질적으로 모든 적합한 양으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 연마 조성물은 사용 지점에서 약 0.001 중량 퍼센트 (10 ppm) 이상 (예를 들어, 약 0.002 중량 퍼센트 이상, 약 0.005 중량 퍼센트 이상, 약 0.01 중량 퍼센트 이상, 약 0.02 중량 퍼센트 이상, 약 0.05 중량 퍼센트 이상, 또는 약 0.1 중량 퍼센트 이상)의 입방형 세리아 연마제 입자를 포함할 수 있다. 연마 조성물은 사용 지점에서 약 5 중량 퍼센트 이하 (예를 들어, 약 2 중량 퍼센트 이하, 약 1.5 중량 퍼센트 이하, 약 1 중량 퍼센트 이하, 또는 약 0.5 중량 퍼센트 이하)의 입방형 세리아 연마제 입자를 포함할 수 있다. 입방형 세리아 연마제 입자가 상기 언급된 중점 중 어느 2개에 의해 범위가 정해지는 농도로 연마 조성물에 존재할 수 있다는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, 연마 조성물 중 입방형 세리아 연마제 입자의 농도는 사용 지점에서 약 0.001 중량 퍼센트 내지 약 5 중량 퍼센트 (예를 들어, 약 0.005 중량 퍼센트 내지 약 1 중량 퍼센트, 약 0.01 중량 퍼센트 내지 약 1 중량 퍼센트, 또는 약 0.01 중량 퍼센트 내지 약 0.5 중량 퍼센트)의 범위일 수 있다.

[0039] 연마 (예를 들어, 평탄화)될 기관 표면에 대한 연마제 및 모든 임의적인 화학적 첨가제의 적용을 용이하게 하기 위해 수성 액체 담체가 사용된다. 수성이란, 액체 담체가 적어도 50 wt.%의 물 (예를 들어, 탈이온수)로 구성된다는 것을 의미한다. 액체 담체는 다른 적합한 비-수성 담체, 예를 들어, 저급 알콜 (예를 들어, 메탄올, 에탄올 등) 및 에테르 (예를 들어, 디옥산, 테트라하드로푸란 등)를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 액체 담체는 물, 보다 바람직하게는 탈이온수로 본질적으로 이루어지거나 또는 그로 이루어진다.

[0040] 연마 조성물은 일반적으로 약 5 내지 약 10 (예를 들어, 약 5 초과 및/또는 약 10 미만)의 범위의 pH를 갖는 약산성, 중성, 또는 알칼리성이다. 특정 실시양태에서, 연마 조성물은 약 6 내지 약 10 (예를 들어, 약 6.5 내지 약 9.5, 또는 약 7 내지 약 9)의 범위의 pH를 갖는 중성 또는 약알칼리성일 수 있다. 이러한 실시양태에서, 연마 조성물은 약 8 (예를 들어, 약 7.5 내지 약 8.5)의 pH를 가질 수 있다. 대안적 실시양태에서, 연마 조성물은 약 5 내지 약 8 (예를 들어, 약 5 내지 약 7 또는 약 5 내지 약 6.5)의 범위의 pH를 갖는 약산성 또는 중성이다. 하나의 이러한 실시양태에서, 연마 조성물은 약 5 (예를 들어, 약 5.5 내지 약 6.5)의 pH를 갖는다. 한 실시양태에서, 개시된 실시양태는 약산성 pH 값에서 탁월한 자가-정지 성능을 제공한다.

[0041] 연마 조성물은 자가-정지 작용제를 포함한다. 자가-정지 작용제의 예가 공동 양도된 미국 특허 공개 2019/0185716에 개시되어 있다. 자가-정지 작용제는 상대적으로 빠른 패턴 제거 속도 및 상대적으로 느린 블랭킷 제거 속도를 가능하게 하며, 추가로 빠른 패턴 제거 속도에서 기관이 평탄화되면 상대적으로 느린 블랭킷 제거 속도로 전환되는 것을 가능하게 하는 화합물이다. 예를 들어, 자가-정지 작용제는 입방형 세리아 연마제 입자에 부착되는 리간드일 수 있다. 일부 연마 적용에서, 자가-정지 작용제의 농도가 관찰되는 효과에 있어 소정의 역할을 하는데, 이는 저농도에서는 자가-정지 작용제가 속도 증진제로서 작용할 수 있고 (예를 들어, "빠른" 제거 속도가 관찰됨), 보다 고농도에서는 자가-정지 거동이 관찰되기 (예를 들어, "정지" 제거 속도가 관찰됨) 때문이다. 따라서, 일부 자가-정지 작용제는 이중 작용을 할 수 있다. 예로서, 연마 조성물이 피콜린산을 보다 저농도로 포함하는 경우에는, 피콜린산이 속도 증진제로서 기능할 수 있다. 그러나, 연마 조성물이 피콜린산을 보다 고농도로 포함하는 경우에는, 피콜린산이 자가-정지 작용제로서 기능할 수 있다. 예를 들어, 피콜린산은 약 1000 중량ppm 미만의 사용 지점 농도에서 속도 증진제로서 기능할 수 있다.

[0042] 본 발명의 일부 실시양태에서, 자가-정지 작용제는 화학식 Q-B를 가지며, 여기서 Q는 치환 또는 비치환된 소수성 기 또는 입체 장애를 부여하는 기이고, B는 결합 기, 예컨대, $-C(O)-C-OH$, $-C(O)-C-C-OH$ 또는 $-C(O)-OH$ 이다. 결합 기는 또한 $-C(O)-X-OH$ 일 수 있으며, 여기서 X는 C1-C2 알킬 기이다. 자가-정지 작용제가 본원에 기재된 바와 같은 화학식 Q-B의 화합물인 경우에, Q는 임의의 적합한 소수성 기 또는 입체 장애를 부여하는 임의의 적합한 기일 수 있다. 적합한 소수성 기는 포화 및 불포화 소수성 기를 포함한다. 소수성 기는 선형 또는 분지형일 수 있고, 선형 또는 분지형 알킬 기, 시클로알킬 기, 및 고리 구조 예컨대 방향족 기(들), 헤테로시클릭 기(들), 헤테로방향족 기(들), 융합된 고리계, 및 그의 조합을 포함할 수 있다.

- [0043] Q는 알킬 기일 수 있다. 적합한 알킬 기는, 예를 들어, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 치환 또는 비치환된, 1 내지 30개의 탄소 원자, 예를 들어, 적어도 1개의 탄소 원자 (즉, 메틸), 적어도 2개의 탄소 원자 (예를 들어, 에틸, 비닐), 적어도 3개의 탄소 원자 (예를 들어, 프로필, 이소프로필, 프로페닐 등), 적어도 4개의 탄소 원자 (부틸, 이소부틸, sec-부틸, 부탄 등), 적어도 5개의 탄소 원자 (펜틸, 이소펜틸, sec-펜틸, neo-펜틸 등), 적어도 6개의 탄소 원자 (헥실 등), 적어도 7개의 탄소 원자, 적어도 8개의 탄소 원자, 적어도 9개의 탄소 원자, 적어도 10개의 탄소 원자, 적어도 11개의 탄소 원자, 적어도 12개의 탄소 원자, 적어도 13개의 탄소 원자, 적어도 14개의 탄소 원자, 적어도 15개의 탄소 원자, 적어도 16개의 탄소 원자, 적어도 17개의 탄소 원자, 적어도 18개의 탄소 원자, 적어도 19개의 탄소 원자, 적어도 20개의 탄소 원자, 적어도 25개의 탄소 원자, 또는 적어도 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 (예를 들어, C1-C30 알킬 기, C1-C24 알킬 기, C1-C18 알킬 기, C1-C12 알킬 기, 또는 심지어 C1-C6 알킬 기)를 포함한다.
- [0044] 치환된 기는 1개 이상의 탄소-결합된 수소가 비-수소 원자에 의해 대체된 기를 지칭한다. 예시적인 치환기는, 예를 들어, 히드록실 기, 케토 기, 에스테르, 아마이드, 할로젠 (예를 들어, 플루오린, 염소, 브로민, 및 아이오딘), 아미노 기 (1급, 2급, 3급, 및/또는 4급), 및 그의 조합을 포함한다.
- [0045] Q는 시클로알킬 기일 수 있다. 적합한 시클로알킬 기는, 예를 들어, 포화 또는 불포화, 치환 또는 비치환된, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 기 (예를 들어, C3-C20 시클릭 기)를 포함한다. 예를 들어, 적합한 시클로알킬 기는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 및 그의 조합을 포함한다. 추가로, 적합한 불포화 시클로알킬 기는, 예를 들어, 시클로부텐, 시클로펜텐, 시클로헥센, 및 그의 조합을 포함한다.
- [0046] Q는 방향족 기일 수 있다. 적합한 방향족 기는, 예를 들어, 치환 또는 비치환된, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 기를 포함한다. 예를 들어, 적합한 방향족 기는 페닐, 벤질, 나프틸, 아줄렌, 안트라센, 피렌, 및 그의 조합을 포함한다.
- [0047] Q는 헤테로방향족 기일 수 있다. "헤테로원자"는 본원에서 탄소 및 수소 원자 이외의 임의의 원자로서 정의된다. 적합한 헤테로원자-함유 관능기는, 예를 들어, 히드록실 기, 카르복실산 기, 에스테르 기, 케톤 기, 아미노 기 (예를 들어, 1급, 2급, 및 3급 아미노 기), 아미도 기, 이미도 기, 티올 에스테르 기, 티오에테르 기, 니트릴 기, 니트로 기, 할로젠 기, 및 그의 조합을 포함한다.
- [0048] 적합한 헤테로시클릭 기는, 예를 들어, 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하며 질소, 산소, 황, 인, 붕소, 및 그의 조합을 함유하는 시클릭 탄화수소 화합물을 포함한다. 헤테로시클릭 화합물은 포화 및 불포화되고, 치환 또는 비치환될 수 있다. 헤테로시클릭 화합물은 고리계의 일부로서 함유되는 1개 이상의 헤테로원자 (예를 들어, N, O, S, P, 또는 B)를 갖는 5-, 6-, 또는 7-원 고리 화합물을 지칭한다. 예시적인 헤테로시클릭 화합물은, 예를 들어, 트리아졸, 아미노트리아졸, 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 3-아미노-1,2,4-트리아졸-5-카르복실산, 3-아미노-5-메르캅토-1,2,4-트리아졸, 4-아미노-5-히드라지노-1,2,4-트리아졸-3-티올, 티아졸, 2-아미노-5-메틸티아졸, 2-아미노-4-티아졸아세트산, 헤테로시클릭 N-옥시드, 2-히드록시피리딘-N-옥시드, 4-메틸모르폴린-N-옥시드, 및 피롤린산 N-옥시드 등을 포함한다. 다른 예시적인 헤테로시클릭 화합물은, 예를 들어, 피론 화합물, 위치이성질체 및 입체이성질체를 포함한 피리딘 화합물, 피롤리딘, 델타-2-피롤린, 이미다졸리딘, 델타-2-이미다졸린, 델타-3-피라졸린, 피라졸리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린, 퀴누클리딘, 인돌린, 이소인돌린, 크로만, 이소크로만, 및 그의 조합을 포함한다.
- [0049] 적합한 헤테로방향족 기는, 예를 들어, 피리딘, 티오펜, 푸란, 피롤, 2H-피롤, 이미다졸, 피라졸, 이속사졸, 푸라잔, 이소티아졸, 피란(2H), 피라진, 피리미딘, 피리다진, 이소벤조푸란, 인돌리진, 인돌, 3H-인돌, 1H-인다졸, 퓨린, 이소인돌, 4aH-카르바졸, 카르바졸, 베타-카르볼린, 2H-크로멘, 4H-퀴놀리진, 이소퀴놀린, 퀴놀린, 퀴녹살린, 1,8-나프티리딘, 프탈라진, 퀴나졸린, 신놀린, 프테리딘, 크산텐, 페녹사티인, 페노티아진, 페나진, 페리미딘, 1,7-페난트롤린, 페난트리딘, 아크리딘, 및 그의 조합을 포함한다.
- [0050] 일부 실시양태에서, Q는 1개 이상의 치환기로 치환된다. 적합한 치환기는, 예를 들어, 본원에 기재된 임의의 적합한 화합물/기를 포함할 수 있다. 예를 들어, 적합한 치환기는 알킬 기, 시클로알킬 기, 아릴 기, 헤테로시클릭 기, 헤테로방향족 기, 및 그의 조합을 포함한다.
- [0051] 일부 실시양태에서, Q는 비치환된다. 다른 실시양태에서, Q는 입체 장애를 부여하는 기이다. 예를 들어, Q는 특별히 소수성이 아닐 수 있으며, 대신에 그렇지 않으면 보다 작은 Q 기를 갖는 관련된 분자에서 발생하게 될 화학 반응 또는 상호작용을 방지하는 벌키 구성성분일 수 있다. 비제한적으로, 이러한 Q 기를 갖는 자가-정지

작용제의 예는 말톨, 에틸 말톨 및 코지산일 것이다.

- [0052] 일부 실시양태에서, 결합 기 B는 카르복실산 기, 히드록삼산 기, 히드록실아민 기, 히드록실 기, 케토 기, 술페이트 기, 포스페이트 기, 및 그의 조합으로부터 선택된다.
- [0053] 일부 실시양태에서, 자가-정지 작용제 Q-B는 코지산, 말톨, 에틸 말톨, 프로필 말톨, 히드록삼산, 벤즈히드록삼산 (벤조히드록삼산), 티글산, 안젤산, 살리실히드록삼산, 벤조산, 3,4-디히드록시벤조산, 3,5-디히드록시벤조산, 카페인산, 소르브산, 소르브산칼륨, 및 그의 조합으로부터 선택된다. 화학식 Q-B의 자가-정지 작용제의 염이 또한 본 발명의 연마 조성물에 사용하기에 적합하다는 것이 이해될 것이다.
- [0054] 연마 조성물은 자가-정지 작용제 (예를 들어, 화학식 Q-B의 화합물)를 임의의 적합한 양으로 포함할 수 있다. 조성물이 너무 적은 자가-정지 작용제를 포함한다면, 조성물은 적합한 자가-정지 거동을 나타내지 못할 수 있다. 그에 반해, 연마 조성물이 너무 많은 자가-정지 작용제를 포함한다면, 조성물은 바람직하지 않은 연마 성능 (예를 들어, 느린 제거 속도)을 나타낼 수 있고/거나, 비용 효과적이지 않을 수 있고/거나, 안정성이 결여될 수 있다. 본 발명의 조성물의 하나의 유리한 속성은, 정지 작용제와 입방형 세리아 연마제 입자를 조합하여 사용함으로써 자가-정지 작용제를 보다 고농도로 사용할 수 있게 되는 것이다. 이러한 본 발명의 조성물은 우월한 활성부 제거 속도, 우월한 자가-정지 거동, 및 우월한 평탄화를 유리하게 제공할 수 있다.
- [0055] 예를 들어, 연마 조성물은 사용 지점에서 약 10 중량ppm (0.001 중량 퍼센트) 이상 (예를 들어, 약 20 중량ppm 이상, 약 50 중량ppm 이상, 약 100 중량ppm 이상, 약 200 중량ppm 이상, 약 250 중량ppm 이상, 또는 심지어 약 500 중량ppm 이상)의 자가-정지 작용제를 포함할 수 있다. 따라서, 연마 조성물은 사용 지점에서 약 10 중량ppm 내지 약 2 중량 퍼센트의 자가-정지 작용제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 연마 조성물은 사용 지점에서 약 20 중량ppm 내지 약 1 중량 퍼센트 (10,000 ppm) (예를 들어, 약 50 중량ppm 내지 약 10,000 중량ppm, 약 100 중량ppm 내지 약 10,000 중량ppm, 약 200 중량ppm 내지 약 5000 중량ppm, 또는 약 250 중량ppm 내지 약 2500 중량ppm)의 자가-정지 작용제를 포함할 수 있다. 특정의 유리한 실시양태에서, 연마 조성물은 사용 지점에서 약 500 중량ppm 내지 약 2000 중량ppm의 자가-정지 작용제를 포함한다.
- [0056] 연마 조성물은 양이온성 중합체 (예를 들어, 평탄화제 또는 토포그래피 제어제라고도 지칭됨)를 추가로 포함할 수 있다. 양이온성 중합체는 실질적으로 모든 적합한 양이온성 중합체를 포함할 수 있으며, 양이온성 단독중합체 및/또는 적어도 하나의 양이온성 단량체 및 적어도 하나의 비이온성 단량체를 포함하는 양이온성 공중합체로부터 선택될 수 있다.
- [0057] 양이온성 단독중합체는 양이온성 단량체 반복 단위를 포함하는, 예를 들어, 반복 단위로서 4급 아민 기를 포함하는 임의의 적합한 양이온성 단독중합체일 수 있다. 4급화된 아민 기는 비고리형일 수 있거나 또는 고리 구조 내로 혼입될 수 있다. 4급화된 아민 기는 알킬, 알케닐, 아릴, 또는 아릴알킬 기로부터 독립적으로 선택된 4개의 기로 치환된 사치환 질소 원자를 포함한다. 고리 구조 내에 포함되는 경우에, 4급화된 아민 기는 질소 원자를 포함하며 상기 기재된 바와 같은 2개의 기로 추가로 치환된 헤테로시클릭 포화 고리 또는 질소 원자에 결합된 상기 기재된 바와 같은 추가의 기를 갖는 헤테로아릴 기 (예를 들어, 이미다졸 또는 피리딘)를 포함한다. 4급화된 아민 기는 양전하를 보유한다 (즉, 회합된 음이온성 모이어티를 가지며, 이로써 염을 형성하는 양이온염). 또한 양이온성 중합체가 용해도, 점도, 또는 양이온성 중합체의 다른 물리적 파라미터를 변경시키기 위해 알킬화, 아실화, 에톡실화, 또는 다른 화학 반응에 의해 추가로 개질되는 것이 적합하다. 적합한 4급 아민 단량체는, 예를 들어, 4급화된 비닐이미다졸 (비닐이미다졸류), 폴리(비닐이미다졸), 메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄 (MADQUAT), 디알릴디메틸암모늄 (DADMA), 메타크릴아미도프로필트리메틸암모늄 (MAPTA), 4급화된 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 (DMAEMA), 및 그의 조합을 포함한다. MADQUAT, DADMA, MAPTA, 및 DMAEMA가 통상적으로 반대 음이온 예컨대 카르복실레이트 (예를 들어, 아세테이트) 또는 할라이드 음이온 (예를 들어, 클로라이드)을 포함한다는 것이 인지될 것이다. 개시된 실시양태는 이와 관련하여 제한되지 않는다.
- [0058] 양이온성 중합체는 또한 적어도 하나의 양이온성 단량체 (예를 들어, 상기 단락에 기재된 것) 및 적어도 하나의 비이온성 단량체를 포함하는 공중합체일 수 있다. 적합한 비이온성 단량체의 비제한적 예는 비닐피롤리돈, 비닐카프로락탐, 비닐이미다졸, 아크릴아미드, 비닐 알콜, 폴리비닐 포르말, 폴리비닐 부티랄, 폴리(비닐 페닐 케톤), 비닐피리딘, 폴리아크롤레인, 에틸렌, 프로필렌, 스티렌, 에피클로로히드린, 및 그의 조합을 포함한다.
- [0059] 예시적인 양이온성 중합체는, 예를 들어, 폴리(비닐이미다졸), 폴리(비닐이미다졸류), 폴리(메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄) (폴리MADQUAT), 폴리(디알릴디메틸암모늄) (예를 들어, 폴리DADMAC), 폴리(디알릴디메틸암모늄-코-아크릴아미드), 폴리(디메틸아민-코-에피클로로히드린), 폴리[비스(2-클로로에틸) 에테르-알트-1,3-비스

[3-(디메틸아미노)프로필]우레아] (즉, 폴리퀴터늄-2), 비닐피롤리돈 및 4급화된 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 공중합체 (즉, 폴리퀴터늄-11), 비닐피롤리돈 및 4급화된 비닐이미다졸의 공중합체 (즉, 폴리퀴터늄-16), 비닐카프로락탐, 비닐피롤리돈, 및 4급화된 비닐이미다졸의 삼원공중합체 (즉, 폴리퀴터늄-46), 및 3-메틸-1-비닐이미다졸륨 메틸 술페이트-N-비닐피롤리돈 공중합체 (즉, 폴리퀴터늄-44)를 포함한다. 추가적으로, 적합한 양이온성 중합체는 개인 관리용 양이온성 중합체 예컨대 루비쿼트® 수프럼(Luviquat® Supreme), 루비쿼트® 홀드(Luviquat® Hold), 루비쿼트® 울트라케어(Luviquat® UltraCare), 루비쿼트® FC 370, 루비쿼트® FC 550, 루비쿼트® FC 552, 루비쿼트® 엑셀런스(Luviquat® Excellence), 및 그의 조합을 포함한다.

[0060] 특정의 유리한 실시양태에서, 양이온성 중합체는 폴리(메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄), 예를 들어, 폴리MADQUAT (예를 들어, 알코(Alco) 4773), 폴리(비닐이미다졸륨) 예컨대 폴리(비닐이미다졸륨) 메틸 술페이트, 및 이미다졸륨 화합물 예컨대 루비쿼트® 울트라케어를 포함할 수 있다.

[0061] 특정 실시양태에서, 양이온성 중합체는 추가적으로 또는 대안적으로 아미노산 단량체를 포함할 수 있다 (이러한 화합물은 폴리아미노산 화합물이라고도 지칭될 수 있음). 적합한 폴리아미노산 화합물은, 예를 들어, 폴리아르기닌, 폴리히스티딘, 폴리알라닌, 폴리글리신, 폴리티로신, 폴리프롤린, 및 폴리리신과 같이, 실질적으로 모든 적합한 아미노산 단량체 기를 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 폴리리신이 바람직한 양이온성 중합체일 수 있다. 폴리리신이 D-리신 및/또는 L-리신으로 구성된 ϵ -폴리리신 및/또는 α -폴리리신을 포함할 수 있다는 것이 이해될 것이다. 따라서, 폴리리신은 α -폴리-L-리신, α -폴리-D-리신, ϵ -폴리-L-리신, ϵ -폴리-D-리신, 및 그의 혼합물을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 폴리리신은 ϵ -폴리-L-리신일 수 있다. 추가로, 폴리아미노산 화합물 (또는 화합물들)이 임의의 접근가능한 형태로 사용될 수 있으며, 예를 들어, 폴리아미노산의 짝산 또는 짝염기 및 염 형태가 폴리아미노산 대신에 (또는 추가적으로) 사용될 수 있다는 것이 이해될 것이다.

[0062] 양이온성 중합체는 또한 (또는 대안적으로) 유도체화된 폴리아미노산 (즉, 유도체화된 아미노산 단량체 단위를 함유하는 양이온성 중합체)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 유도체화된 폴리아미노산은 유도체화된 폴리아르기닌, 유도체화된 폴리오르니틴, 유도체화된 폴리히스티딘, 및/또는 유도체화된 폴리리신을 포함할 수 있다. 유도체화된 폴리아미노산 화합물을 포함하는 CMP 조성물은, 그 전문이 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 가출원 일련 번호 62/958,033에 개시되어 있다.

[0063] 이러한 실시양태에서, 유도체화된 아미노산 단량체는 유도체화된 아미노산 단량체의 알파 아미노기에 결합된 유도체기를 포함한다. 유도체기는, 예를 들어, 알킬 카르보닐기, 2가 카르보아실기, 알킬우레아기, 알킬술포네이트기, 알킬술포기, 및 알킬에스테르기를 포함한 실질적으로 모든 적합한기를 포함할 수 있다.

[0064] 예시적인 알킬 카르보닐기는 아세틸기, 피발로일기, 에틸 카르보닐기 등을 포함한다. 예시적인 2가 카르보아실기는 숙시닐기, 옥테닐 숙시닐기, 글루타르기, 메틸 숙시닐기 등을 포함한다. 2가 카르보아실기 중에서는, 숙시닐기 및 글루타르기가 용해도 때문에 바람직할 수 있다. 예시적인 알킬우레아기는 에틸우레아, 부틸우레아, 시클로헥실우레아 등을 포함한다. 예시적인 알킬술포네이트기는 메틸술포네이트, 디메틸술포네이트, 에틸술포네이트, 프로필술포네이트, 부틸술포네이트, 펜타술포네이트 등을 포함한다. 예시적인 알킬술포기는 메틸술포, 에틸술포, 프로필술포, 부틸술포, 펜타술포 등을 포함한다. 예시적인 알킬에스테르기는 메틸에스테르, 에틸에스테르, 프로필에스테르, 부틸에스테르, 펜타에스테르 등을 포함한다.

[0065] 양이온성 중합체는, 존재하는 경우에, 임의의 적합한 농도로 연마 조성물에 존재할 수 있다. 본 발명의 조성물의 하나의 유리한 속성은, 양이온성 중합체와 입방형 세리아 연마제 입자를 조합하여 사용함으로써 양이온성 중합체를 보다 고농도로 사용할 수 있게 되는 것이다. 이러한 본 발명의 조성물은 우월한 활성부 제거 속도, 우월한 자가-정지 거동, 및 특히 우월한 평탄화를 유리하게 제공할 수 있다.

[0066] 양이온성 중합체 농도가 선택된 특정한 양이온성 중합체에 크게 좌우되며, 또한 입방형 세리아 연마제 농도 및 자가-정지 작용제 농도에도 좌우될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 일반적으로, 사용 지점에서 양이온성 중합체의 농도는 약 1 중량ppm 내지 약 1000 중량ppm (예를 들어, 약 5 중량ppm 내지 약 500 중량ppm)의 범위이다. 예를 들어, 양이온성 중합체가 폴리(비닐이미다졸륨) 화합물 예컨대 폴리(비닐이미다졸륨) 메틸 술페이트인 경우에, 조성물은 사용 지점에서 약 1 중량ppm 내지 약 75 중량ppm을 포함할 수 있다. 예를 들어, 양이온성 중합체의 농도는 약 5 중량ppm 내지 약 75 중량ppm (예를 들어, 약 5 중량ppm 내지 약 50 중량ppm, 약 5 중량ppm 내지 약 40 중량ppm, 또는 약 10 중량ppm 내지 약 40 중량ppm)의 범위일 수 있다.

[0067] 또 다른 예에서, 양이온성 중합체가 폴리(메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄) 할라이드 예컨대 폴리MADQUAT 또는 이미다졸륨 화합물 예컨대 루비쿼트® 울트라케어를 포함하는 경우에, 조성물은 사용 지점에서 약 25 중량

ppm 내지 약 1000 중량ppm을 포함할 수 있다. 예를 들어, 양이온성 중합체의 농도는 약 75 중량ppm 내지 약 500 중량ppm (예를 들어, 약 100 중량ppm 내지 약 500 중량ppm, 약 150 중량ppm 내지 약 500 ppm, 또는 약 200 중량ppm 내지 약 400 중량ppm)의 범위일 수 있다.

[0068] 추가의 또 다른 예에서, 양이온성 중합체가 폴리아미노산 화합물, 예컨대 ϵ -폴리-L-리신을 포함하는 경우에, 조성물은 사용 지점에서 약 5 중량ppm 내지 약 500 중량ppm을 포함할 수 있다. 예를 들어, 양이온성 중합체의 농도는 약 5 중량ppm 내지 약 400 중량ppm (예를 들어, 약 10 중량ppm 내지 약 300 중량ppm, 약 15 중량ppm 내지 약 200 중량ppm, 또는 약 20 중량ppm 내지 약 200 중량ppm)의 범위일 수 있다.

[0069] 연마 조성물은 (양이온성 중합체에 추가적으로) 비-중합체성 양이온성 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 적합한 양이온성 화합물은 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 3-(디메틸아미노)프로필 메타크릴아미드, 3-(디메틸아미노)프로필 아크릴아미드, 리신, 3-메타크릴아미도프로필-트리메틸-암모늄, 3-아크릴아미도프로필-트리메틸-암모늄, 디알릴디메틸암모늄, 2-(아크릴로일옥시)-N,N,N-트리메틸에탄아미늄, 메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 벤질, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 벤질, 및 그의 조합을 포함한다.

[0070] 3-메타크릴아미도프로필-트리메틸-암모늄, 3-아크릴아미도프로필-트리메틸-암모늄, 디알릴디메틸암모늄, 2-(아크릴로일옥시)-N,N,N-트리메틸에탄아미늄, 메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 벤질, 및 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 벤질에 통상적으로 반대 음이온 예컨대 카르복실레이트 또는 할라이드 음이온이 제공된다는 것이 인지될 것이다. 예를 들어, 디알릴디메틸암모늄은 통상적으로 디알릴디메틸암모늄 클로라이드 (DADMAC)로서 제공된다. 개시된 실시양태는, 반대 음이온이 명시적으로 언급되지 않는 한, 임의의 특정한 반대 음이온의 사용과 관련하여 제한되지 않는다.

[0071] 특정 실시양태에서, 비-중합체성 화합물은 바람직하게는 리신, 메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 디알릴디메틸암모늄, 및 그의 혼합물을 포함한다. 하기 개시된 하나의 예시적 실시양태에서, 연마 조성물은 유리하게는 디알릴디메틸암모늄을 포함하고, 가장 바람직하게는 DADMAC를 포함한다.

[0072] 사용되는 경우에, 연마 조성물은 비-중합체성 양이온성 화합물을 (예를 들어, 사용된 특정한 화합물 및 조성물 중 다른 성분 및 이들 성분의 양에 따라) 실질적으로 모든 적합한 양으로 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 비-중합체성 양이온성 화합물의 양은 사용 지점에서 약 1 중량ppm 내지 약 1000 중량ppm (예를 들어, 약 2 중량ppm 내지 약 500 중량ppm, 약 5 중량ppm 내지 약 200 중량ppm, 또는 약 10 중량ppm 내지 약 100 중량ppm)의 범위일 수 있다.

[0073] 연마 조성물은 연마 속도 제어제를 추가로 포함할 수 있다. 연마 속도 제어제는 연마 속도 증진제 (예를 들어, 산화물 패턴에 대한 연마 속도를 증진시킴) 또는 연마 속도 억제제 (예를 들어, 트랜치 산화물에 대한 연마 속도를 억제함)일 수 있다. 연마 속도 증진제는, 예를 들어, 연마 입자 또는 기관을 활성화시키는 카르복실산 화합물을 포함할 수 있다. 적합한 속도 증진제는, 예를 들어, 피콜린산, 니코틴산, 퀴날딘산, 이소-니코틴산, 아세트산, 및 4-히드록시벤조산을 포함한다. 상기 언급된 바와 같이, 피콜린산은 농도에 따라 속도 증진제 또는 억제제로서 기능할 수 있으며, 특정 실시양태에서 유리할 수 있다 (예를 들어, 하기 실시예에 개시된 바와 같이).

[0074] 연마 조성물은 속도 제어제를 실질적으로 모든 적합한 양으로 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 연마 조성물은 사용 지점에서 약 10 중량ppm (0.001 중량 퍼센트) 내지 약 1 중량 퍼센트 (예를 들어, 약 50 중량ppm 내지 약 0.5 중량 퍼센트, 약 100 중량ppm 내지 약 0.25 중량 퍼센트, 또는 약 200 중량ppm 내지 약 1000 중량ppm)의 속도 제어제를 포함한다.

[0075] 연마 조성물은 또한, 예를 들어, 불포화 카르복실산 예컨대 불포화 일산을 포함한 제거 속도 억제제 (예컨대 실리콘 질화물 억제제)를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 불포화 일산은, 예를 들어, 그의 입체이성질체를 포함하는, 아크릴산, 2-부텐산 (크로톤산), 2-펜텐산, 트랜스-2-헥센산, 트랜스-3-헥센산, 2-헥신산, 2,4-헥사디엔산, 소르브산갈륨, 트랜스-2-메틸-2-부텐산, 3,3-디메틸아크릴산, 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 하기 개시된 하나의 예시적 실시양태에서, 제거 속도 억제제는 크로톤산이다.

[0076] 사용되는 경우에, 연마 조성물은 제거 속도 억제제를 (예를 들어, 사용된 특정한 화합물 및 조성물 중 다른 성분 및 이들 성분의 양에 따라) 실질적으로 모든 적합한 양으로 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 제거 속도 억제제의 양은 사용 지점에서 약 10 중량ppm 내지 약 1 중량 퍼센트 (10000 중량ppm) (예를 들어, 약 20 중량ppm 내지 약 5000 중량ppm, 약 50 중량ppm 내지 약 2000 중량ppm, 또는 약 100 중량ppm 내지 약 1000 중량ppm)의 범위일 수 있다.

m)의 범위일 수 있다.

- [0077] 연마 조성물은 또한 pH-조정제 및/또는 pH 완충제 중 어느 하나 또는 둘 다를 추가로 포함할 수 있다. pH-조정제는 실질적으로 모든 적합한 pH-조정제, 예컨대 알킬 아민, 알콜 아민, 4급 아민 히드록시드, 암모니아, 또는 그의 조합일 수 있다. 특정 실시양태에서, 적합한 pH 조정제는 트리에탄올아민 (TEA), 테트라메틸암모늄 히드록시드 (TMAH 또는 TMA-OH), 또는 테트라에틸암모늄 히드록시드 (TEAH 또는 TEA-OH)를 포함할 수 있다. 하나의 유리한 실시양태에서, pH 조정제는 트리에탄올아민이다. 연마 조성물은 연마 조성물의 pH를 상기 제시된 pH 범위 내에서 달성하고/거나 유지하기 위한 충분한 농도의 pH-조정제를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 연마 조성물은 사용 지점에서 약 100 중량ppm 내지 약 1 중량 퍼센트의 pH 조정제 (예를 들어, 트리에탄올아민)를 포함한다.
- [0078] 연마 조성물은 실질적으로 모든 적합한 완충제 예컨대 포스페이트, 술페이트, 아세테이트, 말로네이트, 옥살레이트, 보레이트, 암모늄 염, 아졸 등을 포함할 수 있다. 특정의 유리한 실시양태에서, pH 완충제는 벤조트리아졸 또는 비스 트리스 메탄을 포함할 수 있다. 연마 조성물은 상기 제시된 pH 범위 내의 pH에서 목적하는 완충능을 제공하기 위한 충분한 농도의 pH-완충제를 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 연마 조성물은 사용 지점에서 약 50 중량ppm 내지 약 0.5 중량 퍼센트의 pH 완충제 (예를 들어, 벤조트리아졸 또는 비스 트리스 메탄)를 포함할 수 있다.
- [0079] 연마 조성물은, 예를 들어 제2 연마 속도 가속제 또는 억제제, 분산제, 킨디셔너, 스케일 억제제, 킬레이트화제, 안정화제, 및 살생물제를 포함한 다른 임의적인 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 단지 임의적일 뿐이다. 개시된 실시양태는 이렇게 제한되지 않으며, 임의의 1종 이상의 이러한 첨가제의 사용을 필요로 하지 않는다.
- [0080] 연마 조성물은 임의적으로 살생물제를 추가로 포함할 수 있다. 살생물제는 실질적으로 모든 적합한 살생물제, 예를 들어 이소티아졸리논 살생물제 예컨대 메틸이소티아졸리논 또는 벤즈이소티아졸론을 포함할 수 있다. 연마 조성물 중 살생물제의 양은 사용 지점에서 전형적으로 약 1 중량ppm 내지 약 100 중량ppm, 예를 들어 약 5 중량ppm 내지 약 75 중량ppm의 범위이다.
- [0081] 연마 조성물은 임의의 적합한 기술을 사용하여 제조될 수 있으며, 이들 중 다수가 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있다. 연마 조성물은 회분식 또는 연속식 공정으로 제조될 수 있다. 일반적으로, 연마 조성물은 그의 성분을 임의의 순서로 조합함으로써 제조될 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "성분"은 개별 구성요소 (예를 들어, 연마제 입자, 자가-정지 작용제, 양이온성 중합체, 및 모든 임의적인 첨가제)를 포함한다. 예를 들어, 자가-정지 작용제 및 양이온성 중합체가 목적하는 농도(들)로 수성 담체 (예를 들어, 물)에 첨가될 수 있다. 이어서, pH가 (원하는 경우에) 조정되고, 입방형 세리아 연마제가 목적하는 농도로 첨가되어 연마 조성물을 형성할 수 있다. 연마 조성물은 사용 전에 제조될 수 있으며, 여기서 1종 이상의 성분이 사용 직전에 (예를 들어, 사용 전 약 1분 이내에, 또는 사용 전 약 1시간 이내에, 또는 사용 전 약 1 또는 약 7 일 이내에) 연마 조성물에 첨가된다. 연마 조성물은 또한 연마 작업 동안에 (예를 들어, 연마 패드 상에서) 기판의 표면에서 성분을 혼합함으로써 제조될 수 있다.
- [0082] 특정 실시양태에서, 연마 조성물은 "2-팩" 시스템으로서 제공될 수 있다. 예를 들어, 제1 팩은 입방형 세리아 연마제, 속도 제어 첨가제, 및 다른 임의적인 성분을 포함할 수 있고, 제2 팩은 자가-정지 작용제, 양이온성 중합체, 및 다른 임의적인 성분을 포함할 수 있다. 제1 및 제2 팩은 개별적으로 운송되어, 연마 전에 (예를 들어, 연마의 1시간 또는 1일 이내에) 또는 CMP 작업 동안 연마 패드 상에서 조합될 수 있다.
- [0083] 본 발명의 연마 조성물은 사용 전에 적절한 양의 물로 희석되도록 의도된 농축물로서 제공될 수 있다. 이러한 실시양태에서, 연마 조성물 농축물은 입방형 세리아 연마제 입자 및 상기 기재된 다른 성분을, 적절한 양의 물로 농축물의 희석 시, 연마 조성물의 각각의 성분이 각각의 성분에 대해 상기 언급된 적절한 범위 내의 양으로 연마 조성물에 존재하도록 하는 양으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 입방형 세리아 연마제 입자, 자가-정지 작용제, 양이온성 중합체, 및 다른 임의적인 첨가제 각각은 각각의 성분에 대해 상기 언급된 사용 지점 농도보다 약 3배 (예를 들어, 약 4배, 약 5배, 약 6배, 약 7배, 약 8배, 약 10배, 약 15배, 약 20배, 또는 약 25배) 더 많은 양으로 연마 조성물에 존재할 수 있어, 농축물이 등가 부피의 물 (예를 들어, 2 등가 부피의 물, 3 등가 부피의 물, 4 등가 부피의 물, 5 등가 부피의 물, 6 등가 부피의 물, 7 등가 부피의 물, 9 등가 부피의 물, 14 등가 부피의 물, 19 등가 부피의 물, 또는 24 등가 부피의 물)로 희석되면, 각각의 성분이 각각의 성분에 대해 상기 제시된 범위 내의 양으로 연마 조성물에 존재할 것이다.

- [0084] 연마 조성물이 2-팩 시스템으로서 제공되는 실시양태에서, 팩 중 어느 하나 또는 둘 다가 농축물로서 제공되며 다른 팩과의 혼합 전에 희석을 필요로 할 수 있다. 예를 들어, 한 실시양태에서, 제1 팩이 농축물로서 제공되어, 이는 입방형 세리아 연마제 입자를 상기 언급된 사용 지점 농도보다 약 3배 (예를 들어, 약 5배, 약 8배, 약 10배, 약 15배, 또는 약 20배) 더 큰 농도로 포함한다. 농축된 제1 팩은 적합한 양의 물과 혼합된 다음에, 제2 팩과 조합될 수 있다. 마찬가지로, 제2 팩이 농축물로서 제공될 수 있어, 이는 상기 언급된 사용 지점 농도보다 약 3배 (예를 들어, 약 5배, 약 8배, 약 10배, 약 15배, 또는 약 20배) 더 큰 자가-정지 작용제 및 양이온성 중합체 농도를 포함한다. 이러한 실시양태에서, 농축된 제2 팩은 적합한 양의 물과 혼합된 다음에, 제1 팩과 조합될 수 있다. 특정 실시양태에서, 제1 및 제2 팩 둘 다가 조합 전에 물로 희석될 수 있다. 개시된 실시양태는 이들과 관련하여 제한되지 않는다.
- [0085] 본 발명의 연마 방법은, 예를 들어 압반 및 그에 고정된 패드를 포함하는 화학 기계적 연마 (CMP) 장치와 함께 사용하기에 특히 적합하다. 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 바와 같이, 기관의 연마는 기관이 연마패드 및 본 발명의 연마 조성물과 접촉 배치된 다음에, 연마 패드와 기관이 서로 상대 운동하여 기관의 적어도 일부가 마모되도록 할 때 실시된다. 본 발명의 방법은 상기 기재된 본 발명의 조성물을 제공하고, 기관 (예를 들어, 웨이퍼)을 본 발명의 조성물과 접촉시키고, 연마 조성물과 기관이 상대 운동하도록 하고, 기관을 마모시켜 기관으로부터 실리콘 산화물 물질의 일부를 제거하며, 이로써 기관을 연마하는 것을 포함한다.
- [0086] 기관은 일반적으로 실리콘 산화물 및 실리콘 산화물-기재 유전체 물질의 다양한 형태를 포함한 패턴형 유전체 층을 포함하며, 이들 중 다수가 널리 공지되어 있다. 예를 들어, 실리콘 산화물 또는 실리콘 산화물-기재 유전체 층을 포함하는 유전체 물질은 테트라에톡시실란 (TEOS), 고밀도 플라즈마 (HDP) 산화물, 포스포실리케이트 글래스 (PSG), 보로포스포실리케이트 글래스 (BPSG), 고중형비 공정 (HARP) 산화물, 스핀 온 유전체 (SOD) 산화물, 화학적 증기 증착 (CVD) 산화물, 플라즈마-강화 테트라에틸 오르토 실리케이트 (PETEOS), 열적 산화물, 또는 비도핑된 실리케이트 글래스 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있거나, 그로 이루어질 수 있거나, 또는 그로 본질적으로 이루어질 수 있다.
- [0087] 본 발명의 방법은 바람직하게는 패턴형 유전체를, 예를 들어, 상승부 (초기 높이를 가짐)와 트렌치 (초기 트렌치 두께를 가짐) 사이의 초기 단차를 감소시키는 것을 통해 평탄화한다. 이러한 평탄화를 효과적으로 그리고 효율적으로 달성하기 위해, 본 발명의 방법은 바람직하게는 (활성 패턴 유전체 물질의) 상승부의 빠른 제거 속도 및 트렌치의 유전체 물질의 실질적으로 보다 느린 제거 속도를 갖는다. 가장 바람직하게는, 본 발명의 방법은 또한 자가-정지 거동을 나타낸다.
- [0088] 본 발명의 방법 동안, 상승부로부터 유전체 물질이 제거된다 (또한 보다 소량으로 트렌치로부터 제거될 수 있음). 평탄화는 상승부가 트렌치와 본질적으로 "같은" 높이가 되도록 상승부의 높이를 감소시킨다. 그러므로, 예를 들어, 단차가 1,000 Å 미만 (예를 들어, 800 Å 미만, 500 Å 미만, 300 Å 미만, 또는 250 Å 미만)으로 감소될 수 있다. 표면은 약 1,000 Å 미만의 (연마에 의해) 감소된 단차 (즉, "잔존" 단차)를 달성하면 효과적으로 평탄화된 것으로 간주된다.
- [0089] 연마되는 기관에 따라, CMP 가공의 단계를 시작하기 전에 측정된 초기 단차는 적어도 1,000 Å, 예를 들어, 적어도 2,000 Å, 또는 적어도 5,000 Å일 수 있으며, 적어도 10,000 Å, 적어도 20,000 Å, 적어도 30,000 Å, 또는 적어도 40,000 Å과 같이 실질적으로 더 클 수도 있다.
- [0090] CMP 작업 동안, 패턴 유전체의 제거 속도는 관련 기술분야에서 "패턴 제거 속도" 또는 "활성부 제거 속도"로 지칭된다. 본원에 기재된 바와 같은 방법 및 연마 조성물을 사용하여 달성되는 활성부 제거 속도는 임의의 적합한 속도일 수 있으며, 임의의 주어진 공정 및 기관에 대해 선택된 연마 툴 파라미터 및 패턴형 유전체의 치수 (예를 들어, 피치 및 폭)에 크게 좌우될 것이다. 특정의 유리한 실시양태에서, 활성부 제거 속도는 약 4,000 Å/min 초과 (예를 들어, 약 5,000 Å/min 초과, 약 6,000 Å/min 초과, 또는 심지어 약 10,000 Å/min 초과)이다.
- [0091] 본 발명의 CMP 작업은 또한 바람직하게는 트렌치 손실을 감소시킨다. 예를 들어, 본 발명의 방법은 약 2,000 Å 미만 (예를 들어, 약 1,500 Å 미만, 약 1,000 Å 미만, 약 500 Å 미만, 또는 약 250 Å 미만)의 트렌치 손실을 제공할 수 있다.
- [0092] 보다 낮은 트렌치 손실은 개선된 평탄화 효율로 반영될 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, 평탄화 효율은 단차 감소를 트렌치 손실로 나눈 것을 나타낸다. 본 발명의 방법은 적어도 4, 바람직하게는 5 또는 10 초과 (또는 20 초과, 또는 심지어 50 초과)의 평탄화 효율을 제공할 수 있다.

- [0093] 본 발명의 방법은 또한 자가-정지 거동을 나타낼 수 있다. 자가-정지란, 블랭킷 유전체 물질의 제거 속도가 패턴 유전체 물질의 제거 속도보다 유의하게 더 느린 것을 의미한다. 블랭킷 유전체 물질의 제거 속도가 약 1,000 Å/min 미만이면, 자가-정지 거동을 보이는 것으로 간주한다. 따라서, 본 발명의 방법은 1000 Å/min 미만 (예를 들어, 약 500 Å/min 미만)의 블랭킷 유전체 제거 속도를 나타낼 수 있다.
- [0094] 또 다른 척도로 자가-정지 거동은 블랭킷 유전체 물질의 제거 속도에 대한 패턴 유전체 물질의 활성부 제거 속도의 비를 산출함으로써 측정될 수 있다. 높은 비가 우수한 자가-정지 거동을 지시한다. 따라서, 본 발명의 방법은 약 5 초과 (예를 들어, 약 10 초과, 약 20 초과, 또는 약 50 초과)의 비를 제공할 수 있다.
- [0095] 본 개시내용이 수많은 실시양태를 포함한다는 것이 이해될 것이다. 이들 실시양태는 하기 실시양태를 포함하나 이에 제한되지는 않는다.
- [0096] 제1 실시양태에서, 화학 기계적 연마 조성물은 액체 담체; 액체 담체에 분산되어 있는 입방형 세리아 연마제 입자; 자가-정지 작용제; 및 양이온성 중합체를 포함한다.
- [0097] 제2 실시양태는 입방형 세리아 연마제 입자가 세륨 산화물 및 란타넘 산화물의 혼합물을 포함하는 것인 제1 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0098] 제3 실시양태는 입방형 세리아 연마제 입자가 약 1 내지 약 15 퍼센트의 범위의 란타넘 + 세륨에 대한 란타넘의 물비를 갖는 것인 제1 내지 제2 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0099] 제4 실시양태는 입방형 세리아 연마제 입자가 약 3 m²/g 내지 약 14 m²/g의 범위의 BET 표면적을 갖는 것인 제1 내지 제3 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0100] 제5 실시양태는 입방형 세리아 연마제 입자가 약 50 내지 약 500 nm의 범위의 평균 입자 크기를 갖는 것인 제1 내지 제4 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0101] 제6 실시양태는 약 0.01 중량 퍼센트 내지 약 1 중량 퍼센트의 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하는 제1 내지 제5 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0102] 제7 실시양태는 자가-정지 작용제가 입방형 세리아 연마제 입자에 부착되는 리간드인 제1 내지 제6 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0103] 제8 실시양태는 자가-정지 작용제가 화학식 Q-B를 가지며, 여기서 Q는 치환 또는 비치환된 소수성 기 또는 입체 장애를 부여하는 기이고, B는 입방형 세리아 연마제 입자에 부착되는 결합 기인 제1 내지 제7 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 이러한 실시양태에서, 자가-정지 작용제는, 예를 들어, 코지산, 말톨, 에틸 말톨, 프로필 말톨, 히드록삼산, 벤즈히드록삼산, 살리실히드록삼산, 벤조산, 3,4-디히드록시벤조산, 3,5-디히드록시벤조산, 카페인산, 소르브산, 소르브산칼륨, 및 그의 조합을 포함할 수 있다.
- [0104] 제9 실시양태는 자가-정지 작용제가 벤즈히드록삼산, 살리실히드록삼산, 코지산, 소르브산칼륨, 또는 그의 조합인 제1 내지 제8 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0105] 제10 실시양태는 양이온성 중합체가 폴리(비닐이미다졸류), 폴리(비닐이미다졸), 메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄, 폴리(디알릴디메틸암모늄), 폴리쿼터늄-2, 폴리쿼터늄-11, 폴리쿼터늄-16, 폴리쿼터늄-46, 폴리쿼터늄-44, 폴리로신, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 제1 내지 제9 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0106] 제11 실시양태는 양이온성 중합체가 폴리(비닐이미다졸류), 폴리(비닐이미다졸), 메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄, 폴리로신, 또는 그의 조합인 제1 내지 제10 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0107] 제12 실시양태는 (i) 입방형 세리아 연마제 입자의 사용 지점 농도가 약 0.01 중량 퍼센트 내지 약 1 중량 퍼센트이고, (ii) 자가-정지 작용제의 사용 지점 농도가 약 200 중량ppm 내지 약 5000 중량ppm이고; (iii) 양이온성 중합체의 사용 지점 농도가 약 5 중량ppm 내지 약 500 중량ppm인 제1 내지 제11 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0108] 제13 실시양태는 카르복실산 속도 증진제를 추가로 포함하는 제1 내지 제12 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0109] 제14 실시양태는 카르복실산 속도 증진제가 피콜린산, 아세트산, 4-히드록시벤조산, 또는 그의 혼합물인 제1 내

지 제13 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

- [0110] 제15 실시양태는 아크릴산, 크로톤산, 2-펜텐산, 트랜스-2-헥센산, 트랜스-3-헥센산, 2-헥신산, 2,4-헥사디엔산, 소르브산칼륨, 트랜스-2-메틸-2-부텐산, 3,3-디메틸아크릴산, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 불포화 카르복실 일산 속도 억제제를 추가로 포함하는 제1 내지 제14 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0111] 제16 실시양태는 불포화 카르복실 일산 속도 억제제가 크로톤산인 제1 내지 제15 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0112] 제17 실시양태는 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 3-(디메틸아미노)프로필 메타크릴아미드, 3-(디메틸아미노)프로필 아크릴아미드, 리신, 3-메타크릴아미도프로필-트리메틸-암모늄, 3-아크릴아미도프로필-트리메틸-암모늄, 디알릴디메틸암모늄, 2-(아크릴로일옥시)-N,N,N-트리메틸에탄아미늄, 메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 벤질, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 벤질, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 비-중합체성 양이온성 화합물을 추가로 포함하는 제1 내지 제16 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0113] 제18 실시양태는 비-중합체성 양이온성 화합물이 디알릴디메틸암모늄, 메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄, 리신, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 또는 그의 혼합물을 포함하는 것인 제1 내지 제17 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0114] 제19 실시양태는 양이온성 중합체가 폴리리신을 포함하고, 비-중합체성 화합물이 디알릴디메틸암모늄을 포함하는 것인 제1 내지 제18 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0115] 제20 실시양태는 알킬 아민, 알콜 아민, 4급 아민 히드록시드, 암모니아, 또는 그의 조합을 포함하는 pH 조정제를 추가로 포함하는 제1 내지 제19 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다. pH 조정제는, 예를 들어, 트리에탄올아민을 포함할 수 있다.
- [0116] 제21 실시양태는 벤조트리아졸 또는 비스 트리스 메탄을 추가로 포함하는 제1 내지 제20 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0117] 제22 실시양태는 약 5 내지 약 10의 범위의 pH를 갖는 제1 내지 제21 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0118] 제23 실시양태는 (i) 자가-정지 작용제가 벤즈히드록삼산, 살리실히드록삼산, 코지산, 소르브산칼륨, 또는 그의 조합이고; (ii) 양이온성 중합체가 폴리(비닐이미다졸류), 폴리(메타크릴로일옥시에틸 트리메틸암모늄), 폴리리신, 폴리(디알릴디메틸암모늄), 또는 그의 조합이고; (iii) 조성물이 피콜린산, 아세트산, 4-히드록시벤조산, 또는 그의 혼합물을 추가로 포함하는 것인 제1 내지 제22 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0119] 제24 실시양태는 트리에탄올아민 및 벤조트리아졸을 추가로 포함하는 제23 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0120] 제25 실시양태는 자가-정지 작용제가 벤즈히드록삼산, 살리실히드록삼산, 또는 그의 조합이고, pH가 사용 지점에서 약 7 내지 약 9의 범위인 제23 또는 제24 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0121] 제26 실시양태는 사용 지점에서 적어도 250 중량ppm의 자가-정지 작용제 및 사용 지점에서 50 중량ppm의 양이온성 중합체를 포함하는 제23 내지 제25 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0122] 제27 실시양태는 자가-정지 작용제가 코지산, 소르브산칼륨, 또는 그의 조합이고, pH가 사용 지점에서 약 5 내지 약 6.5의 범위인 제23 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0123] 제28 실시양태는 (i) 자가-정지 작용제가 벤즈히드록삼산, 살리실히드록삼산, 또는 그의 조합이고, (ii) 양이온성 중합체가 ε-폴리-L-리신, 폴리(비닐이미다졸류), 또는 그의 조합인 제1 내지 제22 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0124] 제29 실시양태는 크로톤산을 추가로 포함하는 제28 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0125] 제30 실시양태는 디알릴디메틸암모늄, 메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄, 리신, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 또는 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 비-중합체성 양이온성 화합물을 추가로 포함하는 제28 또는 제29 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0126] 제31 실시양태는 적어도 250 중량ppm의 자가-정지 작용제, 적어도 20 중량ppm의 양이온성 중합체, 및 적어도 20

중량ppm의 비-중합체성 양이온성 화합물을 포함하는 제30 실시양태를 포함할 수 있다.

- [0127] 제32 실시양태는 실리콘 산화물 유전체 물질을 포함하는 기관을 화학 기계적 연마하는 방법을 포함한다. 방법은 (a) 제1 내지 제31 실시양태 중 어느 하나를 포함한 연마 조성물을 제공하는 단계; (b) 기관을 상기 제공된 연마 조성물과 접촉시키는 단계; (c) 상기 연마 조성물과 기관이 상대 운동하도록 하는 단계; 및 (d) 기관을 마모시켜 기관으로부터 실리콘 산화물 유전체 물질의 일부를 제거하며, 이로써 기관을 연마하는 단계를 포함한다.
- [0128] 제33 실시양태는 (d)에서 실리콘 산화물 유전체 물질의 트렌치 손실 제거에 대한 기관의 패턴형 영역 내 실리콘 산화물 유전체 물질의 활성화 제거의 비가 약 5 초과인 제32 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0129] 제34 실시양태는 자가-정지 작용제가 벤즈히드록삼산, 살리실히드록삼산, 코지산, 소르브산칼륨, 또는 그의 조합이고; 양이온성 중합체가 폴리(비닐이미다졸륨), 폴리(메타크릴로일옥시에틸 트리메틸암모늄), 폴리리신, 폴리(디알릴디메틸암모늄), 또는 그의 조합이고; 연마 조성물이 피콜린산, 아세트산, 4-히드록시벤조산, 또는 그의 혼합물을 추가로 포함하는 것인 제32 내지 제33 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0130] 제35 실시양태는 자가-정지 작용제가 벤즈히드록삼산, 살리실히드록삼산, 또는 그의 조합이고; 양이온성 중합체가 ϵ -폴리-L-리신, 폴리(비닐이미다졸륨), 또는 그의 조합인 제32 내지 제33 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0131] 제36 실시양태는 연마 조성물이 디알릴디메틸암모늄, 메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄, 리신, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 또는 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 비-중합체성 양이온성 화합물을 추가로 포함하는 것인 제32, 제33, 또는 제35 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0132] 제37 실시양태는 (d)에서 실리콘 산화물 유전체 물질의 트렌치 손실 제거에 대한 기관의 패턴형 영역 내 실리콘 산화물 유전체 물질의 활성화 제거의 비가 약 50 초과인 제35 또는 제36 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0133] 제38 실시양태는 상기 연마 조성물의 제공이 (i) 연마 농축물을 제공하는 단계, 및 (ii) 1부의 연마 농축물에 대해 적어도 1부의 물로 연마 농축물을 희석하여 연마 조성물을 수득하는 단계를 포함하는 것인 제32 내지 제37 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0134] 제39 실시양태는 상기 연마 조성물의 제공이 (i) 제1 및 제2 팩을 제공하며, 상기 제1 팩은 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하고, 상기 제2 팩은 자가-정지 작용제 및 양이온성 중합체를 포함하는 것인 단계, 및 (ii) 제1 및 제2 팩을 조합하여 연마 조성물을 수득하는 단계를 포함하는 것인 제32 내지 제37 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0135] 제40 실시양태는 제1 및 제2 팩 중 적어도 하나가 (ii)에서 조합되기 전에 물로 희석되는 것인 제39 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0136] 하기 실시예가 본 발명을 추가로 예시하지만, 당연히, 어떠한 방식으로든 그의 범주를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 다양한 기관을 어플라이드 머티어리얼스 미라(Mirra)® 연마 툴 (어플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드(Applied Materials, Inc.)로부터 입수가가능함)을 사용하여 연마하였다. 블랭킷 웨이퍼는 미라® 상에서 100 rpm의 압반 속도, 85 rpm의 헤드 속도, 3 psi의 다운포스, 및 150 ml/min의 슬러리 유량으로 60초 동안 연마하였다. 패턴형 웨이퍼는 동일한 조건으로 80초 동안 연마하였다. 웨이퍼를 세술(Saesol) DS8051 킨디셔너를 사용한 계내 킨디셔닝 하에 넥스플래너(NexPlanar)® E6088 패드 (캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션(Cabot Microelectronics Corporation)으로부터 입수가가능함)로 6 파운드의 다운포스로 연마하였다.
- [0137] 블랭킷 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS), 블랭킷 SiN, 및 패턴형 TEOS 웨이퍼를 하기 실시예에서 연마하였다. 블랭킷 TEOS 웨이퍼는 WRS 머티어리얼스(WRS Materials)로부터 입수한 것으로, 20 kÅ TEOS 층을 포함하였다. 블랭킷 SiN 웨이퍼는 어드밴텍(Advantec)으로부터 입수한 것으로, 5 kÅ PE SiN 층을 포함하였다. 패턴형 TEOS 웨이퍼는 SiIyb 및 STI1 10kÅ TEOS 패턴 웨이퍼였다.
- [0138] 실시예 1
- [0139] 스탁 세륨 산화물 분산액을 하기와 같이 제조하였다. 13.1 kg의 3 M 3가 세륨(III) 질산염 용액, 0.3 kg의 3 M 란타넘 질산염 용액, 2.0 kg의 68% 질산(HNO₃) 용액, 0.5 kg의 탈이온수, 및 0.000055에 상응하는 세륨(총합)에 대한 세륨(IV)의 몰비의 세륨(IV) 질산염을 조합하여 세륨 질산염 용액을 제조하였다. 이어서, 세륨 질산염 용액을 20 L 용기에서 와동 및 질소 버블링으로 탈기시켰다.
- [0140] 75 kg의 탈이온수 및 13.1 kg의 25% 수성 암모니아의 용액 (세륨 질산염 용액 중의 총 세륨 및 란타넘에 대한

수성 암모니아 용액 중의 NH₄OH의 몰비가 9.0이도록 함)을 조합하여 수성 암모니아 용액을 제조하였다. 이어서, 수성 암모니아 용액을 100 L 용기 재킷형 반응기에서 와동 및 질소 버블링으로 탈기시켰다.

[0141] 이어서, 세륨 질산염 용액을 주위 온도에서 수성 암모니아 용액에 질소 퍼징 하에 동일하게 와동시키면서 첨가하였다. 이어서, 반응 혼합물의 온도를 80℃로 증가시키고, 18시간 동안 상기 온도에서 유지하였다. 이어서, 반응 혼합물이 냉각되도록 두고, 냉각되면 68% 질산을 첨가함으로써 pH 2로 산성화시켰다.

[0142] 이어서, 반응 혼합물을 여과하고 탈이온수로 세척하였다. 세척 용액의 전도도가 0.04 mS/cm 미만일 때까지 세척을 반복하였다. 탈이온수를 첨가하여 최종 세륨 산화물 농도를 10 중량 퍼센트로 조정하였다. 입방형 세리아 연마제 입자는 2.5 몰 퍼센트의 란타넘 산화물 및 97.5 몰 퍼센트의 세륨 산화물을 포함하였다.

[0143] BET 비표면적은 질소 흡착에 의해 11.8 m²/g인 것으로 결정되었다. 평균 입자 크기는 호리바 960에 의해 측정 시 102 nm였고, 말번 제타사이에 의해 측정 시 140 nm였다.

[0144] 실시예 2

[0145] 2종의 연마 조성물을 시험하여 블랭킷 및 패턴형 웨이퍼에 대한 TEOS 연마 속도 및 자가-정지 거동을 평가하였다. 제1 팩 (A 팩)을 탈이온수 및 상응하는 제2 팩 (B 팩)과 조합하여 각각의 조성물을 제조하였다. A 팩은 pH 4.0에서 3500 중량ppm의 피콜린산, 75 중량ppm의 코르텍 MLX, 및 2 중량 퍼센트의 세리아 연마제를 포함하였다. 조성물 2A는, 세리아 연마제로 2 중량 퍼센트의 대조군 세리아 (공동 양도된 미국 특허 9,505,952의 연마 조성물 1C에 사용되는 소결된 세리아 연마제)를 포함하였다. 조성물 2B는, 세리아 연마제로 1 중량부의 상기 실시예 1에 기재된 스톡 세리아 분산액 및 4 중량부의 탈이온수를 포함시켜 2 중량 퍼센트의 입방형 세리아를 수득하였다. B 팩은 동일하였으며, pH 8.2에서 4000 중량ppm의 트리에탄올아민, 1600 중량ppm의 벤조트리아졸, 250 중량ppm의 폴리MADQUAT, 1670 중량ppm의 벤즈히드록삼산, 및 113 중량ppm의 코르텍 MLX를 포함하였다.

[0146] 먼저 1부의 A 팩을 6부의 탈이온수와 조합한 다음에, 추가로 3부의 B 팩과 조합하여, 0.2 중량 퍼센트의 세리아 연마제, 350 중량ppm의 피콜린산, 1200 중량ppm의 트리에탄올아민, 480 중량ppm의 벤조트리아졸, 및 75 중량ppm의 폴리MADQUAT를 포함하는 사용 지점 조성물을 수득하였다. 조합된 A 및 B 팩의 pH는 약 7.8이었다.

[0147] 블랭킷 TEOS 웨이퍼를 미라® 툴 상에서 상기 열거된 조건으로 60초 동안 연마하였다. 블랭킷 TEOS 제거 속도가 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 표 1에 제시되어 있다. 패턴형 웨이퍼를 미라® 툴 상에서 동일한 조건으로 80초 동안 연마하였다. 패턴형 웨이퍼 결과 (트렌치 손실, 활성부 제거, 및 단차)가 또한 표 1에 제시되어 있다. 단차는 2가지 패턴 피쳐 (여기서 첫번째 수치는 마이크로미터 단위의 라인 폭을 나타내고, 두번째 수치는 패턴 밀도를 나타냄)에 대해 옹스트롬 (Å) 단위로 열거된다.

[0148] 표 1

조성물	블랭킷 TEOS RR	트렌치 손실 (Å)	활성부 제거 (Å)	단차 L35-70	단차 L10-20
2A	200	180	4045	275	30
2B	2225	1776	6711	39	26

[0149]

[0150] 표 1에 제시된 결과로부터 용이하게 알 수 있는 바와 같이, 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하는 조성물 (2B)은 활성부 제거에서의 65 퍼센트 개선 및 개선된 단차를 (특히 고밀도 피쳐에서) 달성하였다. 그러나, 이들 개선이 트렌치 손실에서의 거의 10x 증가에 의해 상쇄되었다. 빠른 블랭킷 제거 속도 및 높은 트렌치 손실로 인해, 조성물 2B (입방형 세리아 연마제 입자를 포함함)는 자가-정지 조성물이 아니다. 본 실시예를 토대로 하여, 통상의 기술자라면 세리아 연마제와 조성물 화학 사이의 복합적인 상호작용 때문에, 종래의 습윤 세리아 연마제 입자 (2A에서와 같이)가 자가-정지 CMP 조성물에서 입방형 세리아 연마제 입자 (2B에서와 같이)로 교체될 수 없다는 것을 용이하게 인지할 것이다.

[0151] 실시예 3

[0152] 10종의 연마 조성물을 시험하여 패턴형 웨이퍼에 대한 TEOS 연마 속도 및 자가-정지 거동을 평가하였다. 10종의 연마 조성물 (3A-3J)은 양이온성 중합체 수준 및 유형이 달라지도록 선택되었으며, 대조군 조성물 1A와 비교되었다. A 팩을 탈이온수 및 상응하는 B 팩과 조합하여 각각의 조성물을 제조하였다. 각각의 A 팩은 3500 중량ppm의 피콜린산, 75 중량ppm의 코르텍 MLX, 및 20 중량 퍼센트의 상기 실시예 1에 기재된 세리아 분산액 (A

팩 중 2 중량 퍼센트의 총 세리아 농도를 위해)을 포함하였다.

[0153] B 팩은 pH 8.2에서 4000 중량ppm의 트리에탄올아민, 1600 중량ppm의 벤조트리아졸, 양이온성 중합체, 1670 중량 ppm의 벤즈히드록삼산, 및 113 중량ppm의 코르텍 MLX를 포함하였다. 양이온성 중합체 유형 및 양은 하기 표 2A에 열거되어 있다.

[0154] 표 2A

조성물	양이온성 중합체	B 팩 중의 양
2A	폴리MADQUAT	250 ppm
3A	폴리MADQUAT	500 ppm
3B	폴리MADQUAT	750 ppm
3C	폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드-코-아크릴아미드)	500 ppm
3D	폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드-코-아크릴아미드)	750 ppm
3E	폴리쿼터늄-44	500 ppm
3F	폴리쿼터늄-44	750 ppm
3G	폴리DADMAC	250 ppm
3H	폴리DADMAC	125 ppm
3I	폴리(비닐이미다졸륨) 메틸 술페이트	250 ppm
3J	폴리(비닐이미다졸륨) 메틸 술페이트	125 ppm

[0155]

[0156] 먼저 1부의 A 팩을 6부의 탈이온수와 조합한 다음에, 추가로 3부의 B 팩과 조합하여, 0.2 중량 퍼센트의 세리아 연마제, 350 중량ppm의 피콜린산, 1200 중량ppm의 트리에탄올아민, 500 중량ppm의 벤즈히드록삼산, 및 480 중량 ppm의 벤조트리아졸을 포함하는 사용 지점 조성물을 수득하였다. 양이온성 중합체의 사용 지점 양은 표 2A에 열거된 양의 30 퍼센트였다. 조합된 A 및 B 팩의 pH는 약 7.8이었다.

[0157] 블랭킷 TEOS 웨이퍼를 미라® 툴 상에서 상기 열거된 조건으로 60초 동안 연마하였다. 블랭킷 TEOS 제거 속도가 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 표 2B에 제시되어 있다. 패턴형 웨이퍼를 미라® 툴 상에서 동일한 조건으로 80초 동안 연마하였다. 패턴형 웨이퍼 결과 (트렌치 손실, 활성부 제거, 및 단차)가 또한 표 2B에 제시되어 있다. 단차는 2가지 패턴 (여기서 첫번째 수치는 마이크로미터 단위의 라인 폭을 나타내고, 두번째 수치는 패턴 밀도를 나타냄)에 대해 옹스트롬 (Å) 단위로 열거된다.

[0158] 표 2B

조성물	블랭킷 TEOS RR	트렌치 손실 (Å)	활성부 제거 (Å)	단차 L35-70	단차 L10-20
2A	200	180	4045	275	30
3A	587	1100	5885	66	23
3B	153	323	4327	241	29
3C	87	17	1642	3921	
3D	42	3	337	4859	716
3E	87	207	4114	375	57
3F	59	63	2235	3712	165
3G	2379	1019	5643	133	24
3H	2747	1161	5942	101	25
3I	4	2	13	5055	>5000
3J	7	5	2466	2685	772

[0159]

[0160]

표 2B에 제시된 결과로부터 용이하게 알 수 있는 바와 같이, 폴리MADQUAT 및 폴리쿼터늄-44 양이온성 중합체를 포함하는 조성물 3B 및 3E는 탁월한 자가-정지 성능을 제공한다. 더욱이 조성물 3C, 3F, 및 3J는 블랭킷 제거 속도 및 트렌치 손실 둘 다에 대한 활성부 제거 속도의 탁월한 비를 제공한다. 약간의 변형으로 이들 조성물은 마찬가지로 또한 탁월한 자가-정지 성능을 제공할 수 있다.

[0161]

실시예 4

[0162]

8종의 연마 조성물을 시험하여 패턴형 웨이퍼에 대한 TEOS 연마 속도 및 자가-정지 거동을 평가하였다. 8종의 연마 조성물 (4A-4H)은 자가-정지 작용제 수준 및 유형이 달라지도록 선택되었으며, 대조군 조성물 2A와 비교되었다. A 팩을 탈이온수 및 상응하는 B 팩과 조합하여 각각의 조성물을 제조하였다. 각각의 A 팩은 3500 중량 ppm의 피콜린산, 75 중량ppm의 코르텍 MLX, 및 20 중량 퍼센트의 상기 실시예 1에 기재된 세리아 분산액 (A 팩 중 2 중량 퍼센트의 총 세리아 농도를 위해)을 포함하였다.

[0163]

B 팩은 4000 중량ppm의 트리에탄올아민, 1600 중량ppm의 벤조트리아졸, 250 중량ppm의 폴리MADQUAT, 자가-정지 작용제, 및 113 중량ppm의 코르텍 MLX를 포함하였다. 자가-정지 작용제 유형 및 양은 하기 표 3A에 열거되어 있다.

[0164]

표 3A

조성물	자가-정지 작용제	B 팩 중의 양	B 팩의 pH
2A	벤즈히드록삼산	1670 ppm	8.2
4A	벤즈히드록삼산	2505 ppm	8.2
4B	벤즈히드록삼산	5010 ppm	8.2
4C	살리실히드록삼산	835 ppm	8.2
4D	살리실히드록삼산	3340 ppm	8.2
4E	코지산	835 ppm	5
4F	코지산	3340 ppm	5
4G	소르브산칼륨	835 ppm	6
4H	소르브산칼륨	3340 ppm	6

[0165]

[0166]

먼저 1부의 A 팩을 6부의 탈이온수와 조합한 다음에, 추가로 3부의 B 팩과 조합하여, 0.2 중량 퍼센트의 세리아 연마제, 350 중량ppm의 피콜린산, 1200 중량ppm의 트리에탄올아민, 75 중량ppm의 폴리MADQUAT, 및 480 중량ppm

의 벤조트리아졸을 포함하는 사용 지점 조성물을 수득하였다. 자가-정지 작용제의 사용 지점 양은 표 3A에 열거된 양의 30 퍼센트였다. 조합된 A 및 B 팩의 pH는, 조성물 4A-4D의 경우에는 약 7.8이었고 조성물 4E-4H의 경우에는 약 5.5였다.

[0167] 블랭킷 TEOS 웨이퍼를 미라® 툴 상에서 상기 열거된 조건으로 60초 동안 연마하였다. 블랭킷 TEOS 제거 속도가 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 표 3B에 제시되어 있다. 패턴형 웨이퍼를 미라® 툴 상에서 동일한 조건으로 80초 동안 연마하였다. 패턴형 웨이퍼 결과 (트렌치 손실, 활성부 제거, 및 단차)가 또한 표 3B에 제시되어 있다. 단차는 2가지 패턴 (여기서 첫번째 수치는 마이크로미터 단위의 라인 폭을 나타내고, 두번째 수치는 패턴 밀도를 나타냄)에 대해 옹스트롬 (Å) 단위로 열거된다.

[0168] 표 3B

조성물	블랭킷 TEOS RR	트렌치 손실 (Å)	활성부 제거 (Å)	단차 L35-70	단차 L10-20
2A	200	180	4045	275	30
4A	1126	1164	5980	216	39
4B	471	491	5098	92	24
4C	3088	2205	7086	40	22
4D	634	686	5268	180	28
4E	613	1094	5649	240	31
4F	137	316	3808	1513	92
4G	1551	2387	7314	59	18
4H	386	631	4927	362	32

[0169]

[0170] 표 3B에 제시된 결과로부터 용이하게 알 수 있는 바와 같이, 벤즈히드록삼산, 살리실히드록삼산, 및 소르브산칼륨 자가-정지 작용제를 포함하는 조성물 4B, 4D, 및 4H는 탁월한 자가-정지 성능을 제공한다. 더욱이, 조성물 4F (코지산 자가-정지 작용제를 사용함)는 블랭킷 제거 속도 및 트렌치 손실 둘 다에 대한 활성부 제거 속도의 탁월한 비를 제공한다. 약간의 변형으로 이들 조성물은 마찬가지로 또한 탁월한 자가-정지 성능을 제공할 수 있다.

[0171] 실시예 5

[0172] 2종의 연마 조성물을 시험하여 블랭킷 및 패턴형 웨이퍼에 대한 TEOS 연마 속도 및 자가-정지 거동을 평가하였다. A 팩을 탈이온수 및 상응하는 B 팩과 조합하여 각각의 조성물을 제조하였다. A 팩은 pH 4.0에서 3500 중량ppm의 피콜린산, 75 중량ppm의 코르텍 MLX, 및 2 중량 퍼센트의 세리아 연마제를 포함하였다. 조성물 5A는, 세리아 연마제로 2 중량 퍼센트의 대조군 세리아 (공동 양도된 미국 특허 9,505,952의 연마 조성물 1C에 사용되는 소결된 세리아 연마제)를 포함하였다. 조성물 5B는, 세리아 연마제로 1 중량부의 상기 실시예 1에 기재된 스톡 세리아 분산액 및 4 중량부의 탈이온수를 포함하였다. B 팩은 동일하였으며, pH 6에서 4000 중량ppm의 트리에탄올아민, 1600 중량ppm의 벤조트리아졸, 250 중량ppm의 폴리MADQUAT, 3340 중량ppm의 소르브산칼륨, 및 113 중량ppm의 코르텍 MLX를 포함하였다.

[0173] 먼저 1부의 A 팩을 6부의 탈이온수와 조합한 다음에, 추가로 3부의 B 팩과 조합하여, 0.2 중량 퍼센트의 세리아 연마제, 350 중량ppm의 피콜린산, 1200 중량ppm의 트리에탄올아민, 480 중량ppm의 벤조트리아졸, 1000 중량ppm의 소르브산칼륨, 및 75 중량ppm의 폴리MADQUAT를 포함하는 사용 지점 조성물을 수득하였다. 조합된 A 및 B 팩의 pH는 약 5.5였다.

[0174] 블랭킷 TEOS 웨이퍼를 미라® 툴 상에서 상기 열거된 조건으로 60초 동안 연마하였다. 블랭킷 TEOS 제거 속도가 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 표 4에 제시되어 있다. 패턴형 웨이퍼를 미라® 툴 상에서 동일한 조건으로 80초 동안 연마하였다. 패턴형 웨이퍼 결과 (트렌치 손실, 활성부 제거, 및 단차)가 또한 표 4에 제시되어 있다.

[0175] 표 4

조성물	블랭킷 TEOS RR	트렌치 손실 (Å)	활성부 제거 (Å)	단차 L35-70 (Å)
5A	76	19	457	NA
5B	386	631	4927	362

[0176]

[0177] 표 4에 제시된 결과로부터 용이하게 알 수 있는 바와 같이, 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하는 조성물 (2 B)은 12 초과의 활성부 대 블랭킷 제거 비 및 고밀도 피처에 대해 400 Å 미만의 단차로 탁월한 자가-정지 성능을 달성하였다. 그에 반해, 대조군 세리아 연마제를 사용한 조성물은 매우 느린 제거 속도를 나타냈으며, 패턴형 웨이퍼의 평탄화를 제공하지 못했다.

[0178] 실시예 6

[0179] 6종의 연마 조성물을 시험하여 광범위한 패턴에 걸쳐 패턴형 웨이퍼에 대한 활성부 손실을 평가하였다. 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 바와 같이, 활성부 손실은 연마 전의 활성부 두께에서 연마 후의 활성부 두께를 뺀 값으로서 정의된다. 연마 조성물은 조성물 2A, 3B, 3E, 4B, 4D, 및 4H와 동일하였다. 상기 지시된 바와 같이, 조성물 2B가 대조군 세리아 연마제를 포함하는 반면, 조성물 3B, 3E, 4B, 4D, 및 4H는 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하였다. 도 4에 Å 단위의 활성부 손실이 패턴 유형에 대해 플롯팅되어 있다.

[0180] 도 4에 제시된 결과로부터 용이하게 알 수 있는 바와 같이, 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하는 조성물은 광범위한 패턴 밀도에 걸쳐 보다 큰 활성부 손실에 의해 정의되는 우월한 평탄화를 달성한다. 더욱이, 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하는 조성물은 또한 광범위한 패턴 밀도에 걸쳐 최대로 플롯팅된 활성부 손실과 최소로 플롯팅된 활성부 손실의 차이에 의해 정의되는 우월한 평탄화를 달성한다. 이론에 얽매이기를 원하지는 않지만, 입방형 세리아 연마제 입자가 보다 고농도의 자가-정지 작용제 및/또는 양이온성 중합체와 함께 성능을 잘 발휘하여, 그에 따라 우월한 평탄화를 달성하는 것으로 생각된다.

[0181] 실시예 7

[0182] 2종의 연마 조성물을 시험하여 블랭킷 및 패턴형 웨이퍼에 대한 TEOS 및 SiN 연마 속도 및 자가-정지 거동을 평가하였다. 연마제 배합물 (A 팩) 및 상응하는 첨가제 배합물 (B 팩)을 7:3의 부피비로 조합하여 각각의 조성물 7A, 7B, 및 7C를 제조하였다. 각각의 조성물의 사용 지점 pH는 6.2였다. 연마제 배합물 (A 팩)의 조성은 표 5A에 제시되어 있으며, 한편 첨가제 배합물 (B 팩)의 조성은 표 5B에 제시되어 있다. 모든 조성은 중량을 기준으로 한다 (예를 들어, 중량 퍼센트 또는 중량ppm).

[0183] 표 5A

A 팩	입방형 세리아	첨가제	pH
A1	0.71 wt. %	500 중량ppm 피콜린산	4.2
A2	0.71 wt. %	31 중량ppm ε-폴리리신	4.2

[0184]

[0185] 표 5B

B 팩	양이온성 첨가제	벤즈히드록삼산	첨가제 1	첨가제 2	pH
B1	NA	0.50 wt. %	0.4 wt. % 비스-트리스	NA	7.0
B2	70 ppm ϵ -폴리리신	0.50 wt. %	0.4 wt. % 비스-트리스	0.117 wt. % 크로톤산	6.4
B3	210 ppm ϵ -폴리리신 + 240 ppm DADMAC	0.835 wt. %	0.4 wt. % 비스-트리스	0.117 wt. % 크로톤산	6.4

[0186]

[0187] 블랭킷 TEOS 및 SiN 웨이퍼를 어플라이드 머티어리얼스 리플렉션(Reflexion)® 틀 상에서 듀폰(DuPont) IC1010 ® 패드를 사용하여 73 rpm의 압반 속도, 67 rpm의 헤드 속도, 3.5 psi의 다운포스, 및 250 ml/min의 슬러리 유량으로 60초 동안 연마하였다. 블랭킷 TEOS 및 SiN 제거 속도가 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 표 5C에 제시되어 있다. 패턴형 웨이퍼를 리플렉션® 틀 상에서 동일한 조건으로 20초 동안 연마하였다. 패턴형 웨이퍼 결과 (트렌치 손실 및 활성부 제거)가 또한 표 5C에 제시되어 있다.

[0188] 표 5C

조성물	A 팩	B 팩	활성부 제거 (Å)	트렌치 손실 (Å)	TEOS RR (Å/min)	SiN RR (Å/min)
7A	A1	B1	3923	163	1317	59
7B	A2	B2	3977	281	42	27
7C	A2	B3	1604	14	15	12

[0189]

[0190] 표 5C에 제시된 데이터로부터 용이하게 알 수 있는 바와 같이, 조성물 7B는 거의 100의 활성부 대 블랭킷 제거 비 및 14의 활성부 제거 대 트렌치 손실 비를 달성하는 빠른 활성부 제거 (거의 4000 Å) 및 매우 느린 블랭킷 제거 속도로 탁월한 자가-정지 성능을 나타낸다. 조성물 7C 또한 탁월한 자가-정지 성능을 나타내지만, 보다 작은 활성부 제거를 갖는다. 조성물 7C는 100 초과의 활성부 대 블랭킷 제거 및 활성부 제거 대 트렌치 손실 비를 달성하였다.

[0191] 실시예 8

[0192] 3종의 연마 조성물을 시험하여 TEOS 제거 속도에 대한 입방형 세리아 연마제 입자 중의 란타넘 도핑 수준의 효과를 평가하였다. 조성물 8A는 0.28 중량 퍼센트의 대조군 세리아 (로디아(Rhodia)로부터 상업적으로 입수가 가능한 습식 가공 세리아 HC60™)를 포함하였다. 조성물 8B는 2.5 몰 퍼센트의 란타넘 산화물을 포함하는 0.28 중량 퍼센트의 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하며, 1부의 스톱 세리아 분산액에 대해 34부의 물로 상기 실시예 1에 기재된 스톱 세리아 분산액을 희석하여 제조하였다. 조성물 8C는 10 몰 퍼센트의 란타넘 산화물을 포함하는 0.28 중량 퍼센트의 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하며, 1부의 세리아 분산액에 대해 34부의 물로 하기 단락에 기재된 세리아 분산액을 희석하여 제조하였다. 각각의 조성물 8A-8C는 4의 pH를 가졌다.

[0193] 세륨 산화물 분산액을 하기와 같이 제조하였다. 11.5 kg의 3M 3가 세륨(III) 질산염 용액, 1.3 kg의 3M 란타넘 질산염 용액, 1.86 kg의 68% 질산 (HNO₃) 용액, 0.5 kg의 탈이온수, 및 0.0000125 (1/80,235)에 상응하는 세륨 (총합)에 대한 세륨(IV)의 몰비의 세륨(IV) 질산염을 조합하여 세륨 질산염 용액을 제조하였다. 이어서, 세륨 질산염 용액을 20 L 용기에서 와동 및 질소 버블링으로 탈기시켰다.

[0194] 70 kg의 탈이온수 및 14 kg의 25% 수성 암모니아의 용액 (세륨 질산염 용액 중의 총 세륨 및 란타넘에 대한 수

성 암모니아 용액 중의 NH_4OH 의 몰비가 10이도록 함)을 조합하여 수성 암모니아 용액을 제조하였다. 이어서, 수성 암모니아 용액을 100 L 용기 재킷형 반응기에서 와동 및 질소 버블링으로 탈기시켰다.

[0195] 이어서, 세륨 질산염 용액을 주위 온도에서 수성 암모니아 용액에 질소 퍼징 하에 동일하게 와동시키면서 첨가하였다. 이어서, 반응 혼합물의 온도를 88°C 로 증가시키고, 13.5시간 동안 상기 온도에서 유지하였다. 이어서, 반응 혼합물이 냉각되도록 두고, 냉각되면 68% 질산을 첨가함으로써 pH 2로 산성화시켰다.

[0196] 이어서, 반응 혼합물을 여과하고 탈이온수로 세척하였다. 세척 용액의 전도도가 0.04 mS/cm 미만일 때까지 세척을 반복하였다. 탈이온수를 첨가하여 최종 입방형 세리아 연마제 농도를 10 중량 퍼센트로 조정하였다. 입방형 세리아 연마제 입자는 10 몰 퍼센트의 란타넘 산화물 및 90 몰 퍼센트의 세륨 산화물을 포함하였다.

[0197] BET 비표면적은 질소 흡착에 의해 $8.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것으로 결정되었다. 평균 입자 크기는 말번 제타사이저에 의해 측정 시 142 nm 였다.

[0198] 블랭킷 TEOS 웨이퍼를 미라® 툴 상에서 상기 열거된 조건으로 60초 동안 연마하였다. 연마 결과가 표 6에 제시되어 있다. 모든 제거 속도 (RR)는 분당 옹스트롬 ($\text{\AA}/\text{min}$) 단위로 열거된다.

[0199] 표 6

조성물	연마제	TEOS RR
8A	대조군 세리아	3819
8B	2.5% La를 갖는 입방형 세리아	6388
8C	10% La를 갖는 입방형 세리아	6285

[0200]

[0201] 표 5에 제시된 데이터로부터 용이하게 알 수 있는 바와 같이, 조성물 8B 및 8C는 조성물 8A의 제거 속도의 1.6x 초과인 대등한 TEOS 제거 속도를 나타냈다.

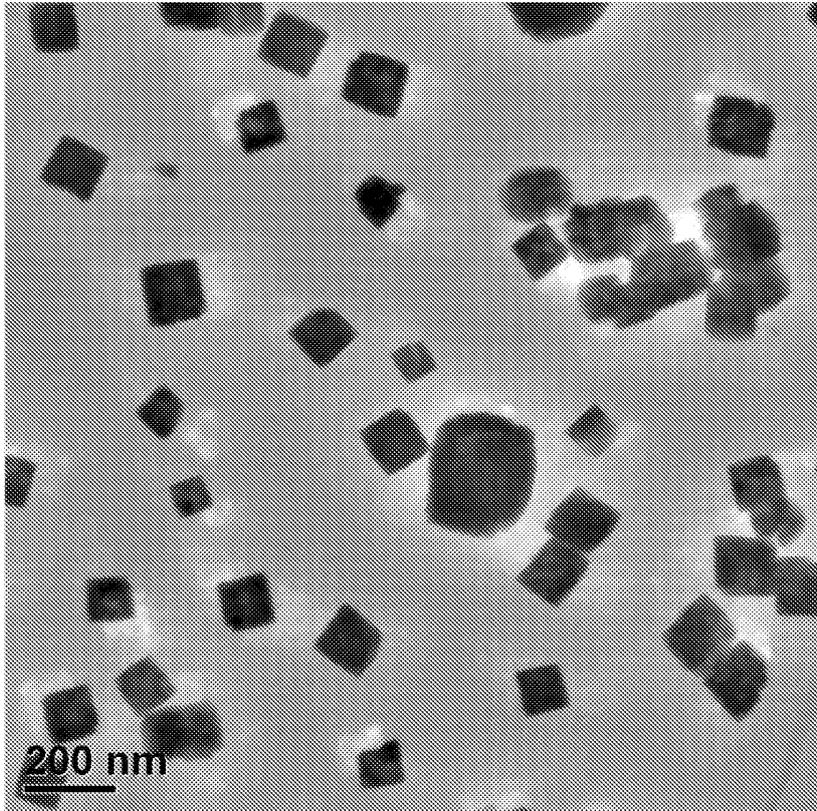
[0202] 본 발명을 기재하는 문맥에서 (특히 하기 청구범위의 문맥에서) 단수 용어 및 유사한 지시어의 사용은, 본원에서 달리 지시되지 않는 한 또는 문맥에 의해 명백하게 모순되지 않는 한, 단수형 및 복수형 둘 다를 포괄하는 것으로 해석되어야 한다. 용어 "포함하는", "갖는", "수반하는" 및 "함유하는"은, 달리 언급하지 않는 한, 개방형 용어 (즉, "포함하나 이에 제한되지는 않음"을 의미함)로 해석되어야 한다. 본원에서 값의 범위를 열거하는 것은, 본원에서 달리 지시되지 않는 한, 그 범위 내에 포함되는 각각의 별개의 값을 개별적으로 언급하는 단지 약칭 방법으로서 사용하기 위한 것이고, 각각의 별개의 값은 본원에 개별적으로 열거되는 것처럼 본 명세서에 포함된다. 본원에 기재된 모든 방법은, 본원에서 달리 지시되지 않는 한 또는 달리 문맥에 의해 명백하게 모순되지 않는 한, 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 본원에 제공된 임의의 및 모든 예, 또는 예시적인 어휘 (예를 들어, "예컨대")의 사용은 단지 본 발명을 보다 잘 설명하기 위한 것이며, 달리 청구되지 않는 한, 본 발명의 범주를 제한하지 않는다. 본 명세서의 어휘는 임의의 청구되지 않은 요소가 본 발명의 실시를 위해 필수적인 것으로 지시되도록 해석되어서는 안된다.

[0203] 본 발명을 수행하기 위한 본 발명자들이 알고 있는 최적의 방식을 포함하여, 본 발명의 바람직한 실시양태가 본원에 기재된다. 이러한 바람직한 실시양태의 변화는 상기 설명을 정독하면 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 자명해질 수 있다. 본 발명자들은 통상의 기술자라면 이러한 변화를 필요에 따라 이용할 것이라고 기대하며, 본 발명이 본원에 구체적으로 기재된 것과 다르게 실시되도록 의도하였다. 따라서, 본 발명은 준거법에 의해 허용되는 한, 본원에 첨부된 청구범위에 언급된 대상의 모든 변형 및 등가물을 포함한다. 더욱이, 모든 가능한 변화에서의 상기 기재된 요소의 임의의 조합은, 본원에서 달리 지시되지 않는 한 또는 달리 문맥에 의해 명백하게 모순되지 않는 한, 본 발명에 의해 포괄된다.

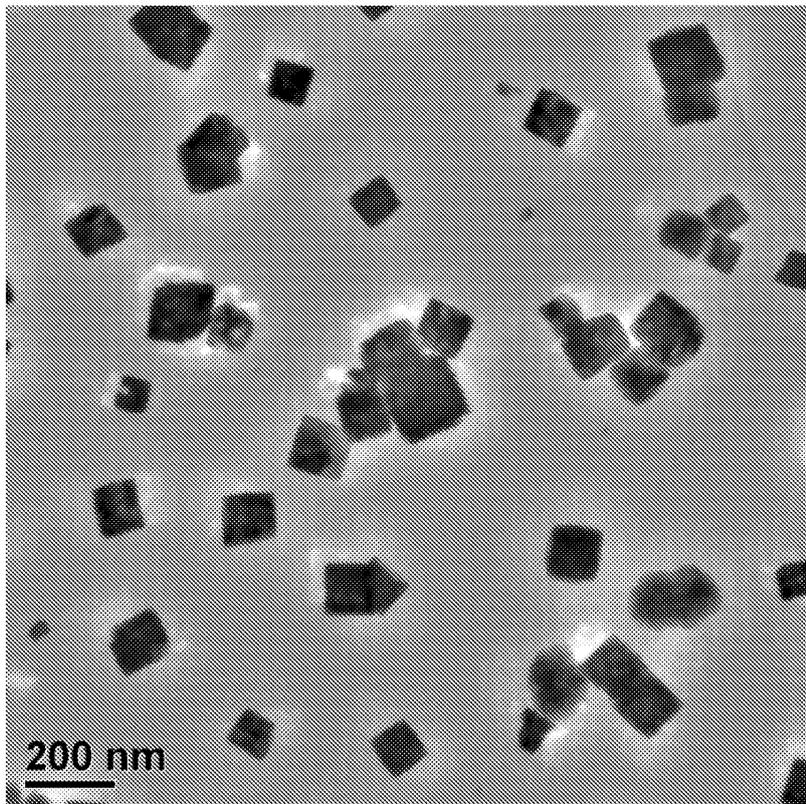
[0204] 본 개시내용은 상기 실시예에 포함된 것들 이외의 수많은 실시양태를 포함하는 것으로 이해될 것이다. 이들 실시양태는 첨부된 청구범위에 열거된 실시양태를 포함하나 이에 제한되지는 않는다.

도면

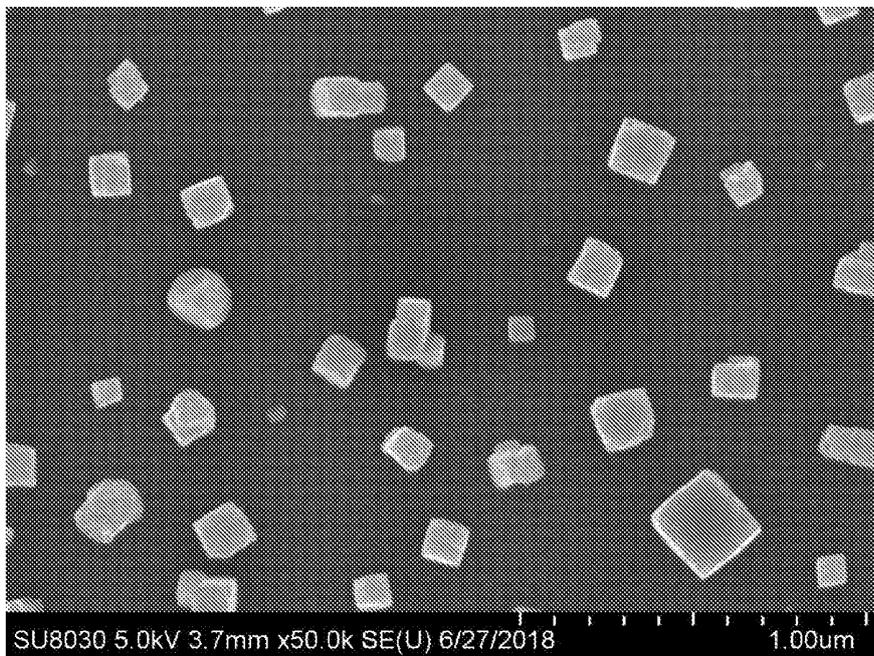
도면1



도면2



도면3



도면4

