



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0087494
(43) 공개일자 2022년06월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09G 1/02 (2006.01) B24B 37/04 (2006.01)
C01F 17/235 (2020.01) C09K 3/14 (2006.01)
H01L 21/3105 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09G 1/02 (2013.01)
B24B 37/044 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7016717
- (22) 출원일자(국제) 2022년10월22일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년05월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2020/056765
- (87) 국제공개번호 WO 2021/081153
국제공개일자 2021년04월29일
- (30) 우선권주장
62/924,328 2019년10월22일 미국(US)

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

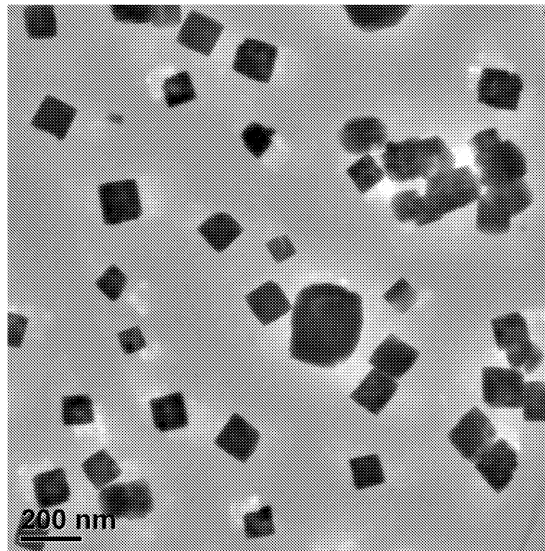
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 유전체 CMP를 위한 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, 및 약 6 meq/g 미만의 전하 밀도를 갖는 양이온성 중합체를 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01F 17/235 (2022.01)
C09K 3/1409 (2013.01)
C09K 3/1436 (2013.01)
C09K 3/1463 (2013.01)
H01L 21/31053 (2013.01)
C01P 2002/54 (2013.01)
C01P 2004/38 (2013.01)
C01P 2004/51 (2013.01)
C01P 2004/62 (2013.01)

(72) 발명자

형 로우, 페르난도

미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이
브 870 씨엠씨 머티리얼즈, 인코포레이티드

페트로, 벤자민

미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이
브 870 씨엠씨 머티리얼즈, 인코포레이티드

장, 나

미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이
브 870 씨엠씨 머티리얼즈, 인코포레이티드

트루파, 줄리안느

미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이
브 870 씨엠씨 머티리얼즈, 인코포레이티드

팔리카라 쿠디아토르, 수디프

미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이
브 870 씨엠씨 머티리얼즈, 인코포레이티드

명세서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는 화학 기계적 연마 조성물:

액체 담체;

액체 담체에 분산되어 있는 입방형 세리아 연마제 입자; 및

그램당 약 6 밀리당량 (meq/g) 미만의 전하 밀도를 갖는 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 nm 내지 약 500 nm의 범위의 평균 입자 크기를 갖는 것인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 사용 지점에서 약 0.001 내지 약 1 중량 퍼센트의 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 양이온성 중합체가 약 4 meq/g 미만의 전하 밀도를 갖는 것인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 양이온성 중합체가 폴리쿼터늄-69, 비닐 카프로락탐/vp/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 공중합체, 폴리쿼터늄-46, 폴리(디알릴디메틸암모늄)-코-N-비닐 피롤리돈, 폴리쿼터늄-28, 폴리쿼터늄-44, 폴리쿼터늄-11, 폴리쿼터늄-68, 폴리쿼터늄-39, 아크릴아미도프로필트리모늄 클로라이드/아크릴아미드 공중합체, 폴리쿼터늄-16, 폴리쿼터늄-7, 폴리(메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄), 및 숙시닐화된 엡실론 폴리리신 중 적어도 하나를 포함하는 것인 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 사용 지점에서 약 10 중량ppm 내지 약 500 중량ppm의 양이온성 중합체를 포함하는 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

양이온성 중합체가 약 3 meq/g 내지 약 6 meq/g의 범위의 전하 밀도를 갖고;

조성물이 사용 지점에서 약 10 중량ppm 내지 약 100 중량ppm의 양이온성 중합체를 포함하는 것인 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 양이온성 중합체가 폴리(디알릴디메틸암모늄)-코-N-비닐 피롤리돈, 폴리쿼터늄 7, 폴리(메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄), 폴리쿼터늄 16, 및 숙시닐화된 엡실론 폴리리신 중 적어도 하나를 포함하는 것인 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,
양이온성 중합체가 약 3 meq/g 미만의 전하 밀도를 갖고;
조성물이 약 50 중량ppm 내지 약 300 중량ppm의 양이온성 중합체를 포함하는 것인 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 양이온성 중합체가 폴리(디알릴디메틸암모늄)-코-N-비닐 피롤리돈, 폴리쿼터늄 11, 폴리쿼터늄 46, 폴리쿼터늄 68, 또는 아크릴아미도프로필트리모늄 클로라이드/아크릴아미드 공중합체 중 적어도 하나를 포함하는 것인 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 피콜린산, 아세트산, 4-히드록시벤조산, 또는 그의 혼합물을 추가로 포함하는 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, 또는 그의 혼합물을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, 폴리(비닐피롤리돈)을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 17

제1항에 있어서, 사용 지점에서 약 3 내지 약 6의 범위의 pH를 갖는 조성물.

청구항 18

제1항에 있어서, 하기를 포함하는 조성물:
사용 지점에서 약 0.001 내지 약 1 중량 퍼센트의 입방형 세리아 연마제 입자; 및
사용 지점에서 약 10 중량ppm 내지 약 100 중량ppm의 폴리쿼터늄 7, 폴리(메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄), 숙시닐화된 엡실론 폴리리신, 또는 그의 혼합물.

청구항 19

제18항에 있어서, 사용 지점에서 약 3 내지 6의 범위의 pH를 가지며, 피콜린산 및 크로톤산을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 20

제1항에 있어서, 사용 지점에서 약 0.001 내지 약 1 중량 퍼센트의 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하며, 여기서:

입방형 세리아 연마제 입자는 세륨 산화물 및 란타넘 산화물의 혼합물을 포함하며, 약 50 내지 약 500 nm의 범위의 평균 입자 크기를 갖고;

양이온성 중합체는 폴리쿼터늄 7, 숙시닐화된 엡실론 폴리리신, 폴리(메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄), 또는 그의 혼합물을 포함하는 것인

조성물.

청구항 21

제20항에 있어서, 사용 지점에서 약 3 내지 6의 범위의 pH를 가지며, 피콜린산, 크로톤산, 및 폴리(비닐피롤리돈)을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 22

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

- (a) 액체 담체, 액체 담체에 분산되어 있는 입방형 세리아 연마제 입자, 및 약 6 meq/g 미만의 전하 밀도를 갖는 양이온성 중합체를 포함하는 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 단계.

청구항 23

제22항에 있어서,

(d)에서 실리콘 산화물 유전체 물질의 제거 속도가 약 4,000 Å/min 초과이고;

실리콘 산화물 유전체 물질 대 실리콘 질화물 층 및/또는 폴리실리콘 층의 제거 속도 선택성이 약 40 대 1 초과인

방법.

청구항 24

제22항에 있어서, 양이온성 중합체가 폴리쿼터늄-7, 숙시닐화된 폴리리신, 폴리(메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄), 또는 그의 혼합물인 방법.

청구항 25

제22항에 있어서,

연마 조성물이 사용 지점에서 약 0.001 내지 약 1 중량 퍼센트의 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하고,

입방형 세리아 연마제 입자가 세륨 산화물 및 란타넘 산화물의 혼합물을 포함하며, 약 50 내지 약 500 nm의 범위의 평균 입자 크기를 갖는 것인

방법.

청구항 26

제22항에 있어서, 연마 조성물이 피콜린산 및 크로톤산을 추가로 포함하는 것인 방법.

발명의 설명

기술 분야

관련 출원에 대한 상호 참조

[0001]

[0002] 본 출원은 2019년 10월 22일에 출원된 미국 가출원 일련 번호 62/924,328 (발명의 명칭: *Composition and Method for Dielectric CMP*)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 통상적으로 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] 세륨 산화물 (세리아) 연마제는, 특히, 예를 들어, 실리콘 산화물 물질, 예컨대 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS), 실리콘 질화물, 및/또는 폴리실리콘을 포함하는 실리콘 함유 기판의 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 제거 속도 및 개선된 평탄화 (예를 들어, 감소된 침식 및 디싱(dishing))를 제공하는 CMP 조성물이 여전히 요구되고 있다. 추가로, 어느 한 실리콘 함유 물질의 또 다른 물질에 대한 제거 속도 선택성 (예를 들어, 실리콘 산화물 대 실리콘 질화물 선택성 또는 실리콘 산화물 대 폴리실리콘 선택성)을 제공하는 조성물이 여전히 요구되고 있다.

발명의 내용

[0005] 실리콘 산소 물질 (예컨대 실리콘 산화물)을 갖는 기판을 연마하기 위한 화학 기계적 연마 조성물이 개시된다. 한 실시양태에서, 연마 조성물은 액체 담체, 액체 담체에 분산되어 있는 입방형 세리아 연마제 입자, 및 그램당 약 6 밀리당량 (meq/g) 미만의 전하 밀도를 갖는 양이온성 중합체를 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진다.

도면의 간단한 설명

[0006] 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.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 실리콘 산소 물질 (예컨대 실리콘 산화물)을 갖는 기판을 연마하기 위한 화학 기계적 연마 조성물이 개시된다. 연마 조성물은 액체 담체, 액체 담체에 분산되어 있는 입방형 세리아 연마제 입자, 및 그램당 약 6 밀리당량 (meq/g) 미만의 전하 밀도를 갖는 양이온성 중합체를 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진다. 양이온성 중합체는, 예를 들어, 폴리쿼터늄-7 또는 숙시닐화된 폴리에틸렌 옥사이드 공중합체를 포함할 수 있다.

[0008] 개시된 연마 조성물 및 상응하는 (CMP 방법)은 중요한 예상외의 이점을 제공할 수 있다. 예를 들어, 개시된 조성물은 유의하게 개선된 실리콘 산화물 제거 속도를 제공할 수 있고, 따라서 처리량을 개선시키며 시간 및 비용을 절감할 수 있다. 특정 실시양태에서, 개시된 조성물은 감소된 실리콘 질화물 제거 속도 및 유의하게 개선된 실리콘 산화물 대 폴리실리콘 선택성을 추가로 제공할 수 있다. 추가로, 개시된 조성물은 광범위한 패턴 피쳐 및 밀도에 걸쳐 개선된 디싱 및 침식을 제공할 수 있다.

[0009] 연마 조성물은 액체 담체에 현탁되어 있는 연마제 입자 예컨대 입방형 세륨 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 둥글려지거나 또는 떨어져나간 모서리, 약간 둥글려진 예지, 서로 정확하게 갈

지 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.

[0010] 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, 상기 기재되었으며 도 1, 2, 및 3에 나타난 바와 같은 입방체의 성질을 대체적으로 갖는 입자를 기술하도록 의도된다는 것이 이해될 것이다.

[0011] 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.

[0012] 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 세륨 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.

[0013] 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 세륨 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.

[0014] 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 세륨 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.

- [0015] 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.
- [0016] 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 측정 은, 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.
- [0017] 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.
- [0018] 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.
- [0019] 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.
- [0020] 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.
- [0021] 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 내지 약 1200 nm, 약 200 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.
- [0022] 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.

- [0023] 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:
- [0024] (i) 불활성 분위기 하에 수성 세륨 질산염 용액 및 수성 염기를 혼합하는 단계.
- [0025] (ii) (i)에서 수득된 혼합물을 불활성 분위기 하에 가열하는 단계.
- [0026] (iii) 임의적으로, (ii)에서 수득된 열 처리된 혼합물을 산성화시키는 단계.
- [0027] (iv) (ii) 또는 (iii)에서 수득된 고체 물질을 물로 세척하는 단계.
- [0028] (v) (iv)에서 수득된 고체 물질을 기계적으로 처리하여 세리아 입자를 탈응집시키는 단계.
- [0029] 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.
- [0030] 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.
- [0031] 단계 (ii)는 상기 단계가 끝났을 때 수득된 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.
- [0032] 단계 (ii)가 끝났을 때 수득된 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.
- [0033] 단계 (ii) 또는 (iii)에서 수득된 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.
- [0034] (iv)에서 수득된 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.
- [0035] 단계 (iv) 또는 (v) 후에, 고체 물질은 건조되어 세륨-기재 입자를 분말 형태로 수득할 수 있다. 분말은 물 또는 물과 혼화성 액체 유기 화합물의 혼합물을 첨가함으로써 재분산되어 액체 매질 중 세륨-기재 입자의 분산액을 수득할 수 있다. 액체 매질은 물 또는 물과 수혼화성 유기 액체의 혼합물일 수 있다. 수혼화성 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 중량 부로 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.

- [0036] 연마 조성물은 입방형 세리아 연마제 입자를 실질적으로 모든 적합한 양으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 연마 조성물은 사용 지점에서 약 0.0001 중량 퍼센트 (1 중량ppm) 이상 (예를 들어, 약 0.001 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 10 중량 퍼센트 이하 (예를 들어, 약 5 중량 퍼센트 이하, 약 2 중량 퍼센트 이하, 약 1.5 중량 퍼센트 이하, 약 1 중량 퍼센트 이하, 약 0.5 중량 퍼센트 이하, 또는 약 0.2 중량 퍼센트 이하)의 입방형 세리아 연마제 입자를 포함할 수 있다. 입방형 세리아 연마제 입자가 상기 언급된 종점 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 0.0001 중량 퍼센트 내지 약 10 중량 퍼센트 (예를 들어, 약 0.001 중량 퍼센트 내지 약 1 중량 퍼센트, 약 0.005 중량 퍼센트 내지 약 1 중량 퍼센트, 약 0.005 중량 퍼센트 내지 약 0.5 중량 퍼센트, 또는 약 0.005 중량 퍼센트 내지 약 0.2 중량 퍼센트)의 범위일 수 있다.
- [0037] 연마 (예를 들어, 평탄화)될 기판 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, 테트라히드로푸란 등)를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 액체 담체는 물, 보다 바람직하게는 탈이온수로 본질적으로 이루어지거나 또는 그로 이루어진다.
- [0038] 연마 조성물은 일반적으로 약 7 미만의 pH를 갖는 산성 또는 약산성이다. 연마 조성물은 약 2 이상 (예를 들어, 약 3 이상 또는 약 3.5 이상)의 pH를 가질 수 있다. 더욱이, 연마 조성물은 약 7 이하 (예를 들어, 약 6 이하 또는 약 5 이하)의 pH를 가질 수 있다. 연마 조성물이 상기 언급된 종점 중 어느 2개에 의해 정해지는 범위의, 예를 들어, 약 2 내지 약 7 (예를 들어, 약 3 내지 약 6, 약 3 내지 약 5, 또는 약 3.5 내지 약 5)의 범위의 pH를 가질 수 있다는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, 특정 실시양태에서, 조성물의 pH는 약 4일 수 있다. 다른 실시양태에서, 조성물의 pH는 약 5일 수 있다.
- [0039] 연마 조성물은 양이온성 중합체를 추가로 포함한다. 양이온성 중합체는 실질적으로 모든 적합한 양이온성 중합체, 예를 들어, 양이온성 단독중합체, 적어도 하나의 양이온성 단량체 (및 임의적인 비이온성 단량체)를 포함하는 양이온성 공중합체, 및 그의 조합을 포함할 수 있다.
- [0040] 양이온성 중합체는 양이온성 단량체 반복 단위를 포함하는, 예를 들어, 반복 단위로서 4급 아민 기를 포함하는 실질적으로 모든 적합한 양이온성 단독중합체일 수 있다. 4급화된 아민 기는 비고리형일 수 있거나 또는 고리 구조 내로 혼입될 수 있다. 4급화된 아민 기는 알킬, 알케닐, 아릴, 아릴알킬, 아크릴아미도, 또는 메타크릴레이트 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, 이피다졸 또는 피리딘)를 포함한다. 4급화된 아민 기는 양전하를 보유한다 (즉, 회합된 음이온성 모이어티를 가지며, 이로써 염을 형성하는 양이온임). 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 (비닐이미다졸륨), 메타크릴로일 옥시에틸트리메틸암모늄 할라이드 (MADQUAT), 디알릴디메틸암모늄 (DADMA), 메타크릴아미도프로필 트리메틸암모늄 할라이드 (MAPTA), 4급화된 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 (DMAEMA), 에피클로로히드린-디메틸아민 (epi-DMA), 양이온성 폴리(비닐 알콜) (PVOH), 4급화된 히드록시에틸셀룰로스, 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.
- [0041] 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, 셀룰로스, 히드록시에틸 셀룰로스, 에틸렌, 프로필렌, 스티렌, 및 그의 조합을 포함한다.

- [0042] 예시적인 양이온성 중합체는 폴리(비닐이미다졸륨), 폴리(메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄) (폴리MADQUAT), 폴리(디알릴디메틸암모늄) (예를 들어, 폴리DADMAC) (즉, 폴리쿼터늄-6), 폴리(디메틸아민-코-에피클로로히드린), 폴리[비스(2-클로로에틸) 에테르-알트-1,3-비스[3-(디메틸아미노)프로필]우레아] (즉, 폴리쿼터늄-2), 히드록시에틸 셀룰로스 및 디알릴디메틸암모늄의 공중합체 (즉, 폴리쿼터늄-4), 아크릴아미드 및 디알릴디메틸암모늄의 공중합체 (즉, 폴리쿼터늄-7), 4급화된 히드록시에틸셀룰로스 에폭 실레이트 (즉, 폴리쿼터늄-10), 비닐피롤리돈 및 4급화된 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 공중합체 (즉, 폴리쿼터늄-11), 비닐피롤리돈 및 4급화된 비닐이미다졸의 공중합체 (즉, 폴리쿼터늄-16), 폴리쿼터늄-24, 비닐카 프로락탐, 비닐피롤리돈, 및 4급화된 비닐이미다졸의 삼원공중합체 (즉, 폴리쿼터늄-46), 3-메틸-1-비닐이미다 졸륨 메틸 술페이트-N-비닐피롤리돈 공중합체 (즉, 폴리쿼터늄-44), 및 비닐피롤리돈 및 디알릴디메틸암모늄의 공중합체를 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 추가적으로, 적합한 양이온성 중합체는 개인 관리용 양이온성 중합체 예컨대 루비쿼트® 수프림(Luviquat® Supreme), 루비쿼트® 홀드(Luviquat® Hold), 루비쿼트® 울트라 케어(Luviquat® UltraCare), 루비쿼트® FC 370, 루비쿼트® FC 550, 루비쿼트® FC 552, 루비쿼트® 엑셀런 스(Luviquat® Excellence), 고세파이머(GOHSEFIMER) K210™, 고센엑스(GOHSENX) K-434, 및 그의 조합을 포함 한다.
- [0043] 특정 실시양태에서, 양이온성 중합체는 아미노산 단량체를 포함할 수 있다 (이러한 화합물은 폴리아미노산 화합 물이라고도 지칭될 수 있음). 적합한 폴리아미노산 화합물은, 예를 들어, 폴리아르기닌, 폴리히스티딘, 폴리알 라닌, 폴리글리신, 폴리티로신, 폴리프롤린, 및 폴리리신과 같이, 실질적으로 모든 적합한 아미노산 단량체 기 를 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 포함 할 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.
- [0044] 양이온성 중합체는 또한 (또는 대안적으로) 유도체화된 폴리아미노산 (즉, 유도체화된 아미노산 단량체 단위를 함유하는 양이온성 중합체)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 유도체화된 폴리아미노산은 유도체화된 폴리아르기 닌, 유도체화된 폴리오르니틴, 유도체화된 폴리히스티딘, 및 유도체화된 폴리리신을 포함할 수 있다. 유도체화 된 폴리아미노산 화합물을 포함하는 CMP 조성물은, 그 전문이 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 가출원 일련 번호 62/958,033에 개시되어 있다.
- [0045] 이러한 실시양태에서, 유도체화된 아미노산 단량체는 유도체화된 아미노산 단량체의 알파 아미노 기에 결합된 유도체 기를 포함한다. 유도체 기는, 예를 들어, 알킬 카르보닐 기, 2가 카르보아실 기, 알킬 우레아 기, 알킬 술포네이트 기, 알킬 술폰 기, 및 알킬 에스테르 기를 포함한 실질적으로 모든 적합한 기를 포함할 수 있다.
- [0046] 예시적인 알킬 카르보닐 기는 아세틸 기, 피발로일 기, 에틸 카르보닐 기 등을 포함한다. 예시적인 2가 카르보 아실 기는 숙시닐 기, 옥테닐 숙시닐 기, 글루타르 기, 메틸 숙시닐 기 등을 포함한다. 2가 카르보아실 기 중 에서는, 숙시닐 기 및 글루타르 기가 용해도 때문에 바람직할 수 있다. 예시적인 알킬 우레아 기는 에틸 우레 아, 부틸 우레아, 시클로헥실 우레아 등을 포함한다. 예시적인 알킬 술포네이트 기는 메틸 술포네이트, 디메틸 술포네이트, 에틸 술포네이트, 프로필 술포네이트, 부틸 술포네이트, 펜타 술포네이트 등을 포함한다. 예시적 인 알킬 술폰 기는 메틸 술폰, 에틸 술폰, 프로필 술폰, 부틸 술폰, 펜타 술폰 등을 포함한다. 예시적인 알킬 에스테르 기는 메틸 에스테르, 에틸 에스테르, 프로필 에스테르, 부틸 에스테르, 펜타 에스테르 등을 포함한다.
- [0047] 가장 바람직한 유도체화된 폴리아미노산은 숙시닐화된 엡실론 폴리리신 (유도체 기가 숙시닐 기인 유도체화된 폴리리신)을 포함한다.
- [0048] 양이온성 중합체는 실질적으로 모든 적합한 분자량을 가질 수 있다. 예를 들어, 양이온성 중합체는 약 200 g/mol 이상 (예를 들어, 약 500 g/mol 이상, 약 1,000 g/mol 이상, 약 2,000 g/mol 이상, 약 5,000 g/mol 이상, 또는 약 10,000 g/mol 이상)의 평균 분자량을 가질 수 있다. 양이온성 중합체는 약 5,000,000 g/mol 이 하 (예를 들어, 약 2,000,000 g/mol 이하, 약 1,000,000 g/mol 이하, 약 800,000 g/mol 이하, 약 600,000 g/mol 이하, 또는 약 500,000 g/mol 이하)의 평균 분자량을 가질 수 있다. 따라서, 양이온성 중합체가 상기 언 급된 중점 중 어느 2개에 의해 범위가 정해지는 평균 분자량을 가질 수 있다는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, 양이온성 중합체는 약 200 g/mol 내지 약 5,000,000 g/mol (예를 들어, 약 1,000 g/mol 내지 약 2,000,000 g/mol, 또는 약 2,000 g/mol 내지 약 2,000,000 g/mol)의 평균 분자량을 가질 수 있다.

[0049] 개시된 연마 조성물의 제1 그룹에서, 양이온성 중합체는 높은 전하 밀도 (예를 들어, 약 6 meq/g 초과)의 전하 밀도를 갖는 것으로 특징화될 수 있다. 개시된 연마 조성물의 제2 그룹에서, 양이온성 중합체는 낮은 전하 밀도 (예를 들어, 약 6 meq/g 미만의 전하 밀도)를 갖는 것으로 특징화될 수 있다.

[0050] 중합체의 전하 밀도는 단량체 반복 단위(들)의 평균 분자량당 전하수로서 정의될 수 있다. 전하 밀도는 많은 중합체의 경우에 단량체의 분자 구조를 알고 있을 때, 또한 추가적으로 공중합체의 경우에 단량체의 몰비를 알고 있을 때 계산될 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, 전하 밀도는 그램당 밀리당량 (meq/g)의 단위로 표시되며, 단독중합체의 경우에 하기와 같이, 단량체 반복 단위(들)의 평균 분자량으로 전하수를 나눈 다음에, 1000을 곱하여 산출된다:

$$CD = \frac{1000 \cdot q}{MW_{mon}} \quad (1)$$

[0051] 여기서 CD는 중합체의 전하 밀도를 나타내고, MW_{mon} 은 단량체의 분자량을 나타내고, q는 단량체 단위당 전하수 (통상적으로 1)를 나타낸다. 예를 들어, 단량체가 단일 양전하 및 120 g/mol의 분자량을 갖는 것인 가정의 단독중합체는 8.3 (즉, $1000 \cdot 1/120$)의 전하 밀도를 가질 것이다.

[0053] 보다 일반적으로, 하나 초과)의 단량체 단위를 갖는 것들을 포함한 실질적으로 모든 중합체 (예를 들어, 공중합체, 삼원공중합체 등)의 전하 밀도는 수학적으로, 예를 들어 하기와 같이 표시될 수 있다:

$$CD = \frac{1000 \cdot (n_1 \cdot q_1 + n_2 \cdot q_2 + \dots + n_x \cdot q_x)}{n_1 \cdot MW_1 + n_2 \cdot MW_2 + \dots + n_x \cdot MW_x} \quad (2)$$

[0054] 여기서 CD는 전하 밀도를 나타내고, $MW_1, MW_2 \dots MW_x$ 는 중합체를 구성하는 첫번째, 두번째, 및 x번째 단량체 단위의 분자량을 나타내고, $q_1, q_2 \dots q_x$ 는 중합체를 구성하는 단량체 단위 각각의 전하수 (예를 들어, 통상의 공중합체의 경우에 1 및 0)를 나타내고, $n_1, n_2, \dots n_x$ 는 중합체를 구성하는 단량체 단위의 몰 분율을 나타낸다. 예를 들어, 단일 양전하 및 100 g/mol의 분자량을 갖는 양이온성 단량체 30 몰 퍼센트 및 50 g/mol의 분자량을 갖는 중성 단량체 70 몰 퍼센트를 포함하는 가정의 공중합체는 4.6 (즉, $1000 \cdot (0.3 \cdot 1 + 0.7 \cdot 0) / (0.3 \cdot 100 + 0.7 \cdot 50)$)의 전하 밀도를 가질 것이다.

[0056] 본 개시내용의 목적을 위해, 상기 기재된 바와 같이, 양이온성 단독중합체의 전하 밀도는 식 1을 사용하여 계산되고 양이온성 공중합체, 삼원공중합체 등의 전하 밀도는 식 2를 사용하여 계산된다. 관련 기술분야의 통상의 기술자라면, 특정 양이온성 중합체가 양이온성 단량체 단위와 회합되는 상응하는 반대 음이온 (예를 들어, 폴리(메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄) 클로라이드 또는 폴리(디알릴디메틸암모늄) 클로라이드에서와 같은 클로라이드 이온)을 포함한다는 것을 용이하게 인지할 것이다. 이러한 반대 음이온이 중합체의 관능기에 영향을 미칠 수도 있지만, 본 개시내용의 목적을 위해 이러한 반대 음이온의 분자량이 전하 밀도의 계산에서 포함되지 않는다는 것이 이해될 것이다. 다시 말해서, 전하 밀도는 임의의 반대 음이온 (존재하는 경우)의 분자량을 고려하지 않고 산출된다. 예를 들어, 폴리(디알릴디메틸암모늄) 클로라이드의 경우에 디알릴디메틸암모늄 단량체의 분자량이 약 126.1이므로, 전하 밀도가 식 1을 사용하여 약 7.93인 것으로 이해된다.

[0057] 특정 양이온성 중합체 (또는 삼원공중합체 등)에서, 단량체의 몰비를 알 수 없다 (즉, 식 2에서 $n_1, n_2, \dots n_x$ 중 적어도 하나가 미지수임). 이러한 양이온성 중합체의 전하 밀도는 용액의 이온성 특징에 감응하는 톨루이딘 블루 염료를 이용한 칼륨 폴리비닐술페이트 염 (PVSK) 적정을 사용하는 측정을 통해 결정될 수 있다. 이러한 적정에서는, PVSK 용액이 청색 염료를 함유하는 양이온성 중합체 수용액으로 종말점까지 적정된다. 이러한 적정에서 용액은 암청색에서 시작하여, 과량의 PVSK의 존재 하에 (즉, 용액 중의 모든 양이온성 중합체가 PVSK에 결합될 때) 분홍색으로 변한다. 통상의 기술자라면, (분홍색으로의) 색상 변화가 적정의 끝을 지시한다는 것을 용이하게 인지할 것이다. PVSK 적정제의 부피가 기록되어 중합체의 전하 밀도를 산출하는데 사용된다. 적정은 적합한 정확도를 보장하기 위해 바람직하게는 삼중으로 수행된다. PVSK 적정은 실시예 7에서 보다 상세히 기재된다.

[0058] 본 개시내용의 목적을 위해, 미지의 구조를 갖는 양이온성 중합체의 적정이 기지의 구조를 갖는 중합체 (폴리쿼터늄-7이 바람직함)에 대해 수행된 동일한 적정과 비교된다. 기지의 구조를 갖는 양이온성 중합체 (폴리쿼터늄-7)를 함유하는 용액을 적정하여 PVSK 적정제의 제1 부피 (또는 질량) V_1 을 얻는다. 미지의 구조를 갖는 양이

온성 중합체를 함유하는 용액을 적정하여 PVSK 적정제의 제2 부피 (또는 질량) V_2 를 얻는다. 상대 전하 밀도 (예를 들어, 폴리쿼터늄-7 대비) CD_R 은 하기와 같이 적정제 부피 (또는 질량)의 비로서 정의된다:

$$CD_R = \frac{V_2}{V_1} \quad (3)$$

미지의 구조를 갖는 양이온성 중합체의 전하 밀도 측정치 (CD_2)는 하기와 같이 상대 전하 밀도 CD_R 과 기지의 구조를 갖는 양이온성 중합체 (폴리쿼터늄-7)의 전하 밀도 산출치의 곱으로 취해진다:

$$CD_2 = CD_R \cdot CD_1 = \frac{V_2}{V_1} \cdot CD_1 \quad (4)$$

여기서 CD_1 은 기지의 구조를 갖는 양이온성 중합체의 산출 전하 밀도를 나타낸다.

PVSK 적정은 실시예 7에서 보다 상세히 기재된다. 더욱이, 미지의 구조를 갖는 양이온성 중합체의 상대 전하 밀도 및 전하 밀도를 결정하기 위한 상기 기재된 절차가 실시예 7에서 수많은 양이온성 중합체에 대해 더욱 상세히 기재된다.

개시된 조성물의 제1 그룹은 약 6 meq/g 초과 (예를 들어, 약 7 meq/g 초과, 약 8 meq/g 초과, 또는 약 9 meq/g 초과)의 전하 밀도를 갖는 양이온성 중합체를 포함할 수 있다.

예시적인 고 전하 밀도 양이온성 중합체는 폴리(비닐이미다졸), 폴리(비닐이미다졸륨), 폴리(비닐메틸 이미다졸륨) 예컨대 폴리(비닐메틸 이미다졸륨) 및 폴리(비닐메틸 이미다졸륨) 메틸 술페이트, 에피클로르히드린-디메틸아민, 폴리디알릴디메틸암모늄 (예를 들어, 폴리DADMAC), 폴리에틸렌아민, 폴리아르기닌, 폴리히스티딘, 및 ϵ -폴리리신을 포함한다. 특정 실시양태에서, 고 전하 밀도 양이온성 중합체는 폴리(비닐이미다졸륨) 또는 ϵ -폴리리신을 포함할 수 있다. 표 1에 식 1 및/또는 2를 사용한 각각의 상기 열거된 양이온성 중합체의 전하 밀도 (meq/g)가 열거되어 있다.

표 1

양이온성 중합체	산출된 전하 밀도
폴리(비닐이미다졸)	12.49
폴리(비닐메틸 이미다졸륨)	9.16
에피클로르히드린-디메틸아민	9.79
폴리디알릴디메틸암모늄	7.93
폴리에틸렌아민	23.22
폴리아르기닌	6.4
폴리히스티딘	14.58
ϵ -폴리리신	7.81

고 전하 밀도 양이온성 중합체를 포함하는 연마 조성물은 일반적으로 사용 지점에서 낮은 농도의 고 전하 밀도 양이온성 중합체를 포함한다. 예를 들어, 연마 조성물은 사용 지점에서 약 50 중량ppm 미만 (예를 들어, 약 25 중량ppm 미만, 약 20 중량ppm 미만, 약 15 중량ppm 미만, 약 12 중량ppm 미만, 또는 약 10 중량ppm 미만)의 고 전하 밀도 양이온성 중합체를 포함할 수 있다. 이러한 연마 조성물은 사용 지점에서 약 0.1 중량ppm 초과 (예를 들어, 약 0.2 중량ppm 초과, 약 0.5 중량ppm 초과, 약 0.8 중량ppm 초과, 또는 약 1 중량ppm 초과)의 고 전하 밀도 양이온성 중합체를 포함할 수 있다. 고 전하 밀도 양이온성 중합체가 상기 언급된 중점 중 어느 2개에 의해 범위가 정해지는 농도로 연마 조성물에 존재할 수 있다는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, 연마 조성물은 사용 지점에서 약 0.1 중량ppm 내지 약 50 중량ppm (예를 들어, 약 0.5 중량ppm 내지 약 25 중량ppm, 약 1 중량ppm 내지 약 20 중량ppm, 또는 약 1 중량ppm 내지 약 15 중량ppm)의 고 전하 밀도 양이온성 중합체를 포함할

수 있다.

- [0069] 고 전하 밀도 양이온성 중합체를 포함하는 연마 조성물은 실리콘 산화물 연마 속도 증진제 (즉, 실리콘 산화물 (예컨대 TEOS 또는 HDP)의 제거 속도를 증가시키는 화합물)를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 연마 속도 증진제는, 예를 들어, 기관을 활성화시키는 카르복실산 화합물을 포함할 수 있다. 예시적인 속도 증진제는, 예를 들어, 피콜린산, 니코틴산, 퀴날딘산, 이소-니코틴산, 아세트산, 및 4-히드록시벤조산을 포함한다. 특정의 유리한 실시양태 (및 하기 개시된 특정의 예시적인 실시양태)에서, 속도 증진제는 피콜린산, 아세트산, 또는 그의 혼합물을 포함한다.
- [0070] 개시된 실시양태가 이와 관련하여 제한되지는 않지만, 개시된 연마 조성물의 제1 그룹은, 특히, 빠른 실리콘 산화물 제거 속도가 바람직한 CMP 적용에 매우 적합할 수 있다. 단지 예로서, 개시된 연마 조성물의 제1 그룹은, 빠른 실리콘 산화물 제거 속도가 중요하며 실리콘 산화물 제거 속도 선택성 (예를 들어, 실리콘 질화물 및/또는 폴리실리콘 대비)이 덜 중요한 (또는 전혀 중요하지 않은) 벌크 산화물 CMP 적용에서 유리하게 활용될 수 있다.
- [0071] 개시된 연마 조성물의 제2 그룹에서, 양이온성 중합체는 낮은 전하 밀도를 갖는 것으로 특징화될 수 있다. 예를 들어, 개시된 조성물의 제2 그룹은 약 6 meq/g 미만 (예를 들어, 약 5 meq/g 미만, 약 4 meq/g 미만, 또는 약 3 meq/g 미만)의 전하 밀도를 갖는 양이온성 중합체를 포함할 수 있다.
- [0072] 예시적인 저 전하 밀도 양이온성 중합체는 폴리쿼터늄-69, 비닐 카프로락탐/vp/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 공중합체, 폴리쿼터늄-46, 폴리(디알릴디메틸암모늄-코-N-비닐 피롤리돈), 폴리쿼터늄-28, 폴리쿼터늄-44, 폴리쿼터늄-11, 폴리쿼터늄-68, 폴리쿼터늄-39, 아크릴아미도프로필트리모늄 클로라이드/아크릴아미드 공중합체, 폴리쿼터늄-16, 폴리쿼터늄-7, 숙시닐화된 엡실론 폴리리신, 및 폴리(메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄) (폴리MADQUAT)을 포함한다. 특정 실시양태에서, 저 전하 밀도 양이온성 중합체는 폴리쿼터늄-7, 숙시닐화된 엡실론 폴리리신, 폴리MADQUAT, 또는 그의 혼합물을 포함할 수 있다. 각각의 상기 열거된 양이온성 중합체의 전하 밀도 (meq/g)가 실시예 7에 열거되어 있다.
- [0073] 저 전하 밀도 양이온성 중합체를 포함하는 연마 조성물은 일반적으로 사용 지점에서 상대적으로 보다 높은 농도의 저 전하 밀도 양이온성 중합체를 포함한다. 예를 들어, 연마 조성물은 사용 지점에서 약 10 중량ppm 초과 (예를 들어, 약 15 중량ppm 초과, 약 20 중량ppm 초과, 약 25 중량ppm 초과, 또는 약 30 중량ppm 초과)의 저 전하 밀도 양이온성 중합체를 포함할 수 있다. 이러한 연마 조성물은 사용 지점에서 약 500 중량ppm 미만 (예를 들어, 약 400 중량ppm 미만, 약 300 중량ppm 미만, 약 250 중량ppm 미만, 또는 약 200 중량ppm 미만)의 저 전하 밀도 양이온성 중합체를 포함할 수 있다. 저 전하 밀도 양이온성 중합체가 상기 언급된 중점 중 어느 2개에 의해 범위가 정해지는 농도로 연마 조성물에 존재할 수 있다는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, 연마 조성물은 사용 지점에서 약 10 중량ppm 내지 약 500 중량ppm (예를 들어, 약 10 중량ppm 내지 약 300 중량ppm, 약 15 중량ppm 내지 약 300 중량ppm, 또는 약 20 중량ppm 내지 약 200 중량ppm)의 저 전하 밀도 양이온성 중합체를 포함할 수 있다.
- [0074] 저 전하 밀도 양이온성 중합체의 바람직한 농도가 중합체의 전하 밀도에 반비례하는 경향이 있다는 것이 이해될 것이다. 약 3 meq/g 내지 약 6 meq/g의 범위의 전하 밀도를 갖는 양이온성 중합체 (또는 중합체들)를 이용하는 조성물의 경우에는, 사용 지점에서 바람직한 농도가 약 10 중량ppm 내지 약 100 중량ppm (예를 들어, 약 20 중량ppm 내지 약 80 중량ppm)의 범위일 수 있다. 약 3 meq/g 미만의 전하 밀도를 갖는 양이온성 중합체 (또는 중합체들)를 이용하는 조성물의 경우에는, 사용 지점에서 바람직한 농도가 유의하게 더 높을 수 있으며, 예를 들어, 약 30 중량ppm 내지 약 500 중량ppm (예를 들어, 약 50 중량ppm 내지 약 300 중량ppm)의 범위일 수 있다.
- [0075] 저 전하 밀도 양이온성 중합체를 포함하는 연마 조성물은 실리콘 산화물 연마 속도 증진제 (즉, 실리콘 산화물 (예컨대 TEOS 또는 HDP)의 제거 속도를 증가시키는 화합물)를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 연마 속도 증진제는, 예를 들어, 기관을 활성화시키는 카르복실산 화합물을 포함할 수 있다. 예시적인 속도 증진제는, 예를 들어, 피콜린산, 니코틴산, 퀴날딘산, 이소-니코틴산, 아세트산, 및 4-히드록시벤조산을 포함한다. 특정의 유리한 실시양태 (및 하기 개시된 특정의 예시적인 실시양태)에서, 속도 증진제는 피콜린산, 아세트산, 또는 그의 혼합물을 포함한다.
- [0076] 저 전하 밀도 양이온성 중합체를 포함하는 연마 조성물은 또한, 예를 들어, 불포화 카르복실산 예컨대 불포화 일산을 포함한 실리콘 질화물 제거 속도 억제제 (예를 들어, 실리콘 질화물 정지 작용제)를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 불포화 일산은, 예를 들어, 그의 입체이성질체를 포함한, 아크릴산, 2-부텐산 (크로톤산), 2-펜텐산, 트랜스-2-헥센산, 트랜스-3-헥센산, 2-헥신산, 2,4-헥사디엔산, 소르브산칼륨, 트랜스-2-메틸-2-부텐산,

3,3-디메틸아크릴산, 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 하기 개시된 예시적인 실시양태에서, 실리콘 질화물 제거 속도 억제제는 크로톤산이다.

- [0077] 저 전하 밀도 양이온성 중합체를 포함하는 연마 조성물은 또한 비이온성 첨가제 예컨대 비이온성 중합체를 추가로 포함할 수 있다. 비이온성 첨가제는, 예를 들어, 분산제, 레올로지 작용제, 연마 속도 가속제, 연마 속도 억제제, 또는 선택성 향상제 (어느 한 물질의 또 다른 물질에 대한 제거 속도 비를 개선시킴)일 수 있다. 적합한 비이온성 화합물은 수용성 비이온성 중합체 및 비-중합체성 비이온성 화합물을 포함할 수 있다. 비이온성 화합물은 수용성 폴리에테르, 폴리에테르 글리콜, 알콜 에톡실레이트, 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르, 폴리에스테르, 비닐아크릴레이트, 및 그의 조합을 포함할 수 있다.
- [0078] 비이온성 중합체는 단독중합체 또는 공중합체일 수 있으며, 실질적으로 모든 적합한 비이온성 단량체 단위를 포함할 수 있다. 예시적인 비이온성 중합체는 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 아세탈, 폴리비닐 포르말, 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐피롤리돈, 폴리(비닐 페닐 케톤), 폴리(비닐피리딘), 폴리(아크릴아미드), 폴리아크롤레인, 폴리(메틸 메타크릴산), 폴리에틸렌, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리히드록시에틸메타크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 모노라우레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 모노올레레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 디스테아레이트, 및 상기 언급된 단량체 단위 중 하나 이상을 포함하는 공중합체를 포함한다. 예시적인 공중합체는 폴리(비닐 아세테이트-코-메틸 메타크릴레이트), 폴리(비닐피롤리돈-코-비닐 아세테이트), 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트)를 포함한다. 특정의 하기 개시된 예시적인 실시양태는 폴리(비닐피롤리돈) 비이온성 중합체 첨가제를 포함한다.
- [0079] 개시된 실시양태가 이와 관련하여 제한되지는 않지만, 개시된 연마 조성물의 제2 그룹은, 특히, 빠른 실리콘 산화물 제거 속도가 바람직하지만, 우수한 토포그래피 (예컨대 낮은 디싱 및 침식) 및/또는 실리콘 질화물 및/또는 폴리실리콘에 대한 높은 선택성이 또한 바람직한 CMP 적용에 매우 적합할 수 있다. 이러한 적용에서, 빠른 실리콘 산화물 제거 속도는 바람직하게는 우수한 토포그래피 성능 및 높은 선택성과 균형을 이룬다.
- [0080] 개시된 연마 조성물 (예를 들어, 연마 조성물의 제1 그룹에 속하는 것들 및/또는 연마 조성물의 제2 그룹에 속하는 것들)이, 예를 들어, 제2 연마 속도 가속제 또는 억제제, 분산제, 킨디서너, 스케일 억제제, 킬레이트화제, 안정화제, pH 완충제, 및 살생물제를 포함한 실질적으로 모든 다른 임의적인 첨가제를 추가로 포함할 수 있다는 것이 이해될 것이다. 이러한 첨가제는 단지 임의적일 뿐이다. 개시된 실시양태는 이렇게 제한되지 않으며, 임의의 1종 이상의 이러한 첨가제의 사용을 필요로 하지 않는다.
- [0081] 예를 들어, 개시된 연마 조성물은 임의적으로 살생물제를 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.
- [0082] 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, 양이온성 중합체, 및 모든 임의적인 첨가제)를 포함한다. 예를 들어, 양이온성 중합체가 목적하는 농도로 수성 담체 (예를 들어, 물)에 첨가될 수 있다. 이어서, pH가 (원하는 경우에) 조정되고, 입방형 세리아 연마제가 목적하는 농도로 첨가되어 연마 조성물을 수득할 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 7일 이내에) 연마 조성물에 첨가된다. 연마 조성물은 또한 연마 작업 동안에 (예를 들어, 연마 패드 상에서) 기관의 표면에서 성분을 혼합함으로써 제조될 수 있다.
- [0083] 특정 실시양태에서, 연마 조성물은 "2-팩" 시스템으로서 제공될 수 있다. 예를 들어, 제1 팩은 입방형 세리아 연마제 입자 및 다른 임의적인 성분을 포함할 수 있고, 제2 팩은 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.
- [0084] 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 성분들, 적절한 양의 물로 농축물의 희석 시, 연마 조성물의 각각의 성분이 각각의 성분에게 상기 언급된 적절한 범위 내의 양으로 연마 조성물에 존재하도록 하는 양으로 포함될 수 있다. 예를 들어, 입방형 세리아 연마제 입자, 양이온성 중

합체, 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.

[0085] 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 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.

[0086] 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 연마 패드 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.

[0087] 기관은 일반적으로 실리콘 산화물 유전체 층을 포함하며, 이들 중 다수가 널리 공지되어 있다. 예를 들어, 실리콘 산화물 층은 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.

[0088] 연마 조성물은 바람직하게는 실리콘 산화물 물질을 포함하는 기관을 연마하는 경우에 빠른 제거 속도를 나타낸다. 예를 들어, 고밀도 플라즈마 (HDP) 산화물 및/또는 플라즈마-강화 테트라에틸 오르토 실리케이트 (PETEOS), 스핀-온-글래스 (SOG), 및/또는 테트라에틸 오르토실리케이트 (TEOS)를 포함하는 실리콘 웨이퍼를 연마하는 경우에, 연마 조성물은 바람직하게는 약 2000 Å/min 이상 (예를 들어, 약 4000 Å/min 이상, 약 5000 Å/min 이상, 또는 약 6,000 Å/min 이상)의 실리콘 산화물 제거 속도를 나타낸다. 특정 실시양태에서 (예를 들어, 연마 조성물의 제1 그룹을 사용하는 경우에), 연마 조성물은 바람직하게는 매우 빠른 실리콘 산화물 제거 속도 (예를 들어, 6,000 Å/min 이상, 7,000 Å/min 이상, 8,000 Å/min 이상, 또는 심지어 9,000 Å/min 이상)를 나타낸다.

[0089] 특정 실시양태에서 (예를 들어, 연마 조성물의 제2 그룹을 사용하는 경우에), 연마 조성물은 유리하게는 빠른 실리콘 산화물 제거 속도 및 실리콘 질화물 및/또는 폴리실리콘에 대한 선택성 둘 다를 나타낼 수 있다. 이러한 실시양태에서, 실리콘 산화물 제거 속도는 3000 Å/min 이상 (예를 들어, 약 4000 Å/min 이상, 또는 약 5000 Å/min 이상)일 수 있고, 실리콘 산화물 대 실리콘 질화물 및/또는 실리콘 산화물 대 폴리실리콘 선택성은 적어도 20 대 1 (예를 들어, 적어도 40 대 1, 적어도 60 대 1, 적어도 80 대 1, 또는 심지어 적어도 100 대 1)일 수 있다.

[0090] 연마 조성물의 제2 그룹은 추가로 바람직하게는 패턴형 실리콘 산화물 층을 갖는 기관을 연마하는 경우에 낮은 디싱 및 침식을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 폴리실리콘 트렌치 위로 충전된 실리콘 산화물 물질을 포함하는 패턴형 웨이퍼를 연마하는 경우에, 연마 조성물은 바람직하게는 약 200 Å 미만 (예를 들어, 약 150 Å 미만, 약 100 Å 미만, 약 75 Å 미만, 또는 약 50 Å 미만)의 침식 및 디싱을 나타낸다. 더욱이, 연마 조성물 및 방법은 바람직하게는 광범위한 라인 폭 및 패턴 밀도에 걸쳐, 예를 들어, 0.5 μm 내지 100 μm의 범위의 라인 폭 및 10 퍼센트 내지 90 퍼센트의 범위의 패턴 밀도에 걸쳐 이러한 침식 및 디싱 수준을 달성한다.

[0091] 본 개시내용이 수많은 실시양태를 포함한다는 것이 이해될 것이다. 이들 실시양태는 하기 실시양태를 포함하나

이에 제한되지는 않는다.

- [0092] 제1 실시양태에서, 화학 기계적 연마 조성물은 액체 담체; 액체 담체에 분산되어 있는 입방형 세리아 연마제 입자; 및 약 6 meq/g 미만의 전하 밀도를 갖는 양이온성 중합체를 포함한다.
- [0093] 제2 실시양태는 입방형 세리아 연마제 입자가 세륨 산화물 및 란타넘 산화물의 혼합물을 포함하는 것인 제1 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0094] 제3 실시양태는 입방형 세리아 연마제 입자가 약 1 내지 약 15 퍼센트의 범위의 란타넘 + 세륨에 대한 란타넘의 몰비를 갖는 것인 제1 내지 제2 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0095] 제4 실시양태는 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 제1 내지 제3 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0096] 제5 실시양태는 입방형 세리아 연마제 입자가 약 50 nm 내지 약 500 nm의 범위의 평균 입자 크기를 갖는 것인 제1 내지 제4 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0097] 제6 실시양태는 사용 지점에서 약 0.001 내지 약 1 중량 퍼센트의 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하는 제1 내지 제5 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0098] 제7 실시양태는 양이온성 중합체가 약 4 meq/g 미만의 전하 밀도를 갖는 것인 제1 내지 제6 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0099] 제8 실시양태는 양이온성 중합체가 폴리쿼터늄-69, 비닐 카프로락탐/vp/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 공중합체, 폴리쿼터늄-46, 폴리(디알릴디메틸암모늄)-코-N-비닐 피롤리돈, 폴리쿼터늄-28, 폴리쿼터늄-44, 폴리쿼터늄-11, 폴리쿼터늄-68, 폴리쿼터늄-39, 아크릴아미도프로필트리모늄 클로라이드/아크릴아미드 공중합체, 폴리쿼터늄-16, 폴리쿼터늄-7, 폴리(메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄), 및 숙시닐화된 폴리리신 중 적어도 하나를 포함하는 것인 제1 내지 제7 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0100] 제9 실시양태는 사용 지점에서 약 10 중량ppm 내지 약 500 중량ppm의 양이온성 중합체를 포함하는 제1 내지 제8 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0101] 제10 실시양태는 양이온성 중합체가 약 3 meq/g 내지 약 6 meq/g의 범위의 전하 밀도를 갖고, 조성물이 사용 지점에서 약 10 중량ppm 내지 약 100 중량ppm의 양이온성 중합체를 포함하는 것인 제1 내지 제9 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0102] 제11 실시양태는 양이온성 중합체가 폴리(디알릴디메틸암모늄)-코-N-비닐 피롤리돈, 폴리쿼터늄 7, 폴리(메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄), 폴리쿼터늄 16, 및 숙시닐화된 폴리리신 중 적어도 하나를 포함하는 것인 제10 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0103] 제12 실시양태는 양이온성 중합체가 약 3 meq/g 미만의 전하 밀도를 갖고, 조성물이 약 50 중량ppm 내지 약 300 중량ppm의 양이온성 중합체를 포함하는 것인 제1 내지 제11 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0104] 제13 실시양태는 양이온성 중합체가 폴리(디알릴디메틸암모늄)-코-N-비닐 피롤리돈, 폴리쿼터늄 11, 폴리쿼터늄 46, 폴리쿼터늄 68, 또는 아크릴아미도프로필트리모늄 클로라이드/아크릴아미드 공중합체 중 적어도 하나를 포함하는 것인 제12 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0105] 제14 실시양태는 피롤린산, 아세트산, 4-히드록시벤조산, 또는 그의 혼합물을 추가로 포함하는 제1 내지 제13 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0106] 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, 또는 그의 혼합물을 추가로 포함하는 제1 내지 제14 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0107] 제16 실시양태는 폴리(비닐피롤리돈)을 추가로 포함하는 제1 내지 제15 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0108] 제17 실시양태는 사용 지점에서 약 3 내지 약 6의 범위의 pH를 갖는 제1 내지 제16 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0109] 제18 실시양태는 사용 지점에서 약 0.001 내지 약 1 중량 퍼센트의 입방형 세리아 연마제 입자 및 사용 지점에

서 약 10 중량ppm 내지 약 100 중량ppm의 폴리쿼터늄 7, 폴리(메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄), 숙시닐화 된 폴리리신, 또는 그의 혼합물을 포함하는 제1 내지 제17 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

- [0110] 제19 실시양태는 사용 지점에서 약 3 내지 6의 범위의 pH를 가지며, 피콜린산 및 크로톤산을 추가로 포함하는 제1 내지 제18 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0111] 제20 실시양태는 사용 지점에서 약 0.001 내지 약 1 중량 퍼센트의 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하며, 여기서 입방형 세리아 연마제 입자는 세륨 산화물 및 란타넘 산화물의 혼합물을 포함하며, 약 50 내지 약 500 nm의 범위의 평균 입자 크기를 갖고, 양이온성 중합체는 폴리쿼터늄 7, 숙시닐화된 폴리리신, 폴리(메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄), 또는 그의 혼합물을 포함하는 것인 제1 내지 제19 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0112] 제21 실시양태는 사용 지점에서 약 3 내지 6의 범위의 pH를 가지며, 피콜린산, 크로톤산, 및 폴리(비닐피롤리돈)을 추가로 포함하는 제1 내지 제20 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0113] 제22 실시양태는 실리콘 산화물 유전체 물질을 포함하는 기관을 화학 기계적 연마하는 방법을 포함한다. 방법은 (a) 제1 내지 제21 실시양태 중 어느 하나를 포함하는 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.
- [0114] 제23 실시양태는 (d)에서 실리콘 산화물 유전체 물질의 제거 속도가 약 4,000 Å/min 초과이고, 실리콘 산화물 유전체 물질대 실리콘 질화물 층 및/또는 폴리실리콘 층의 제거 속도 선택성이 약 40 대 1 초과인 제22 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0115] 제24 실시양태는 양이온성 중합체가 폴리쿼터늄-7, 숙시닐화된 폴리리신, 폴리(메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄), 또는 그의 혼합물인 제22 내지 제23 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0116] 제25 실시양태는 연마 조성물이 사용 지점에서 약 0.001 내지 약 1 중량 퍼센트의 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하고, 입방형 세리아 연마제 입자가 세륨 산화물 및 란타넘 산화물의 혼합물을 포함하며, 약 50 내지 약 500 nm의 범위의 평균 입자 크기를 갖는 것인 제22 내지 제24 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0117] 제26 실시양태는 연마 조성물이 피콜린산 및 크로톤산을 추가로 포함하는 것인 제22 내지 제25 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0118] 제27 실시양태는 상기 연마 조성물의 제공이 (ai) 연마 농축물을 제공하는 단계, 및 (aii) 1부의 연마 농축물에 대해 적어도 1부의 물로 연마 농축물을 희석하는 단계를 포함하는 것인 제22 내지 제26 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0119] 제28 실시양태는 상기 연마 조성물의 제공이 (ai) 제1 및 제2 팩을 제공하며, 상기 제1 팩은 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하고, 상기 제2 팩은 양이온성 중합체를 포함하는 것인 단계, 및 (aii) 제1 및 제2 팩을 조합하여 연마 조성물을 수득하는 단계를 포함하는 것인 제22 내지 제27 실시양태 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0120] 제29 실시양태는 제1 및 제2 팩 중 적어도 하나가 (aii)에서 조합되기 전에 물로 희석되는 것인 제28 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0121] 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 연마되었다. 웨이퍼는 6 파운드의 다운포스로 새솔(Saesol) DS8051 컨디셔너를 사용한 계내 컨디셔닝 하에 넥스플래너(NexPlanar)® E6088 패드 (캐보트 마이크로일렉트로닉스 코퍼레이션(Cabot Microelectronics Corporation)으로부터 입수가가능함)로 연마되었다.
- [0122] 블랭킷 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS), 고밀도 플라즈마 (HDP) 산화물, SiN-PE 웨이퍼, 및 폴리실리콘 웨이퍼가 하기 실시예에서 연마되었다. TEOS 웨이퍼는 WRS 머티어리얼스(WRS Materials)로부터 입수한 것으로, 20 kÅ TEOS 층을 포함하였다. HDP 웨이퍼는 실리비(Silyb)로부터 입수한 것으로, 10 kÅ HDP 산화물 층을 포함하였다. SiN-PE 웨이퍼는 어드밴텍(Advantec)으로부터 입수한 것으로, 5 kÅ PE SiN 층을 포함하였다. 폴리

실리콘 웨이퍼는 WRS 머티어리얼스로부터 입수한 것으로, 10 kÅ 폴리Si 층을 포함하였다. 패턴형 HDP 웨이퍼는 실리비로부터 입수한 것으로, 폴리실리콘의 2 kÅ 하층과 함께 STI1 4 kÅ HDP 산화물을 포함하였다.

[0123] 실시예 1

[0124] 스톱 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.

[0125] 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 제킷형 반응기에서 와동 및 질소 버블링으로 탈기시켰다.

[0126] 이어서, 세륨 질산염 용액을 주위 온도에서 수성 암모니아 용액에 질소 퍼징 하에 동일하게 와동시키면서 첨가하였다. 이어서, 반응 혼합물의 온도를 80°C로 증가시키고, 18시간 동안 상기 온도에서 유지하였다. 이어서, 반응 혼합물이 냉각되도록 두고, 냉각되면 68% 질산을 첨가함으로써 pH 2로 산성화시켰다.

[0127] 이어서, 반응 혼합물을 여과하고 탈이온수로 세척하였다. 세척 용액의 전도도가 0.04 mS/cm 미만이 될 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.

[0128] 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.

[0129] 실시예 2

[0130] 6종의 연마 조성물을 시험하여 TEOS 연마 속도에 대한 폴리(비닐이미다졸류) 메틸 술페이트 (PVI) 및 아세트산의 효과를 평가하였다. 조성물은 하기와 같이 상이한 수준의 PVI를 포함하였다: 0 PVI (2A), 1 중량ppm (2B, 2E, 및 2F), 2 중량ppm (2C), 및 4 중량ppm (2D). 조성물 2E 및 2F는 50 중량ppm의 아세트산 (2E) 및 500 중량ppm의 아세트산 (2F)을 추가로 포함하였다. 각각의 조성물은 500 중량ppm의 피콜린산을 추가로 포함하였으며, 상기 실시예 1에 기재된 스톱 세리아 분산액을 사용하여 제조되었다. 연마 조성물은 먼저 적절한 양의 피콜린산, 아세트산, 및 PVI를 탈이온수에 첨가함으로써 제조되었다. 이어서, 각각의 조성물이 0.2 중량 퍼센트의 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하도록 하는 적절한 양의 실시예 1의 스톱 세리아 분산액을 첨가하였다. 각각의 조성물의 pH는 약 4였다.

[0131] 블랭킷 TEOS 웨이퍼를 미라® 툴 상에서 상기 열거된 조건으로 60초 동안 연마하였다. 연마 결과가 표 2에 제시되어 있다. 모든 제거 속도 (RR)는 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 열거된다.

[0132] 표 2

조성물	PVI (ppm)	아세트산 (ppm)	TEOS RR
2A	0	0	5907
2B	1	0	6176
2C	2	0	6678
2D	4	0	7042
2E	1	50	6246
2F	1	500	5914

[0133]

[0134] 표 2에 제시된 결과로부터, PVI 농도가 증가할수록 TEOS 제거 속도가 증가한다는 것을 용이하게 알 수 있다 (조성물 2A, 2B, 2C, 및 2D의 비교). 이는 종래의 습윤 세리아에 대해 일반적으로 관찰되는 것과 상반된다. 추가로, 제거 속도가, 특히 50 중량ppm과 같은 보다 낮은 농도에서, 아세트산의 영향을 크게 받지 않는다는 것을 알 수 있다 (조성물 2A, 2E, 및 2F의 비교).

[0135] 실시예 3

[0136] 3종의 연마 조성물을 시험하여 TEOS 연마 속도에 대한 양이온성 폴리비닐알콜 (cat PVOH)의 효과를 평가하였다. 조성물 3A는 조성물 2A와 동일하였다. 조성물은 하기와 같이 상이한 수준의 cat PVOH를 포함하였다: 0 cat PVOH (3A), 1 중량ppm (3B), 및 5 중량ppm (3C). 각각의 조성물은 500 중량ppm의 피콜린산을 추가로 포함하였으며, 상기 실시예 1에 기재된 스톱 세리아 분산액을 사용하여 제조되었다. 연마 조성물은 먼저 적절한 양의 피콜린산 및 고센엑스 K-434 (미쯔비시 케미칼(Mitsubishi Chemical)로부터 입수가 가능한 양이온성 PVOH)를 탈이온수에 첨가함으로써 제조되었다. 이어서, 각각의 조성물이 0.2 중량 퍼센트의 세륨 산화물을 포함하도록 하는 적절한 양의 실시예 1의 스톱 세리아 분산액을 첨가하였다. 각각의 조성물의 pH는 약 4였다.

[0137] 블랭킷 TEOS 웨이퍼를 미라® 툴 상에서 상기 열거된 조건으로 60초 동안 연마하였다. 연마 결과가 표 3에 제시되어 있다. 모든 제거 속도 (RR)는 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 열거된다.

[0138] 표 3

조성물	PVOH (ppm)	TEOS RR
3A	0	5907
3B	1	5891
3C	5	6115

[0139]

[0140] 표 3에 제시된 결과로부터 용이하게 알 수 있는 바와 같이, cat PVOH는 낮은 수준 (1 ppm)에서 TEOS 제거 속도에 거의 내지 전혀 영향을 미치지 않는다. 보다 높은 수준 (5 ppm)에서 cat PVOH는 TEOS 제거 속도를 중간 정도로 증가시킨다.

[0141] 실시예 4

[0142] 2종의 연마 조성물을 시험하였다. 조성물 4A는 조성물 2A와 동일하였다. 조성물 4B는 0.017 중량 퍼센트의 말톨, 0.25 중량 퍼센트의 에멀젠(Emulgen) A-500 (카오 글로벌 케미칼스(KAO Global Chemicals)로부터 입수가 가능한 폴리옥시에틸렌 디스티렌화 페닐 에테르), 0.75 중량ppm의 PAS-J-81 (니토 보세키 캄파니(Nitto Boseki Co.)에 의해 상표 등록된 폴리DADMAC의 아크릴아미드 공중합체), 및 0.023 중량 퍼센트의 프로판산을 포함하였다. 각각의 조성물은 상기 실시예 1에 기재된 스톱 세리아 분산액을 사용하여 제조되었으며, 0.2 중량 퍼센트의 세륨 산화물을 포함하였다. 각각의 조성물의 pH는 약 4.0이었다.

[0143] 블랭킷 TEOS 및 폴리실리콘 웨이퍼를 미라® 툴 상에서 상기 열거된 조건으로 60초 동안 연마하였다. 연마 결과가 표 4에 제시되어 있다. 모든 제거 속도 (RR)는 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 열거된다.

[0144] 표 4

조성물	TEOS RR	폴리 RR	TEOS:폴리
4A	5907	858	7
4B	5382	31	174

[0145]

[0146] 표 4에 제시된 결과로부터 용이하게 알 수 있는 바와 같이, 양이온성 중합체를 포함하는 조성물 4B는 유사한 TEOS 제거 속도 및 월등히 우월한 폴리실리콘에 대한 선택성을 나타냈다.

[0147] 실시예 5

[0148] 12종의 연마 조성물을 시험하여 TEOS 제거 속도에 대한 양이온성 중합체 로딩의 효과를 평가하였다. 제1 팩 (A 팩)을 탈이온수 및 상응하는 제2 팩 (B 팩)과 조합함으로써 조성물 5A-5L을 제조하였다. A 팩은 1000 중량ppm의 피콜린산, 300 중량ppm의 듀폰(DuPont)으로부터 입수가 가능한 코르텍 MLX 살생물제, 및 2 중량 퍼센트의 세리아 연마제 입자를 포함하였다. 조성물 5A-5D를 위해서는, 제1 대조군 세리아로서 습식-가공 세리아 (로디아(Rhodia)로부터 상업적으로 입수가 가능한 HC60™)를 사용하였고, 이를 탈이온수, 피콜린산 및 코르텍 MLX와 조합하였다. 조성물 5E-5H를 위해서는, 제2 대조군 세리아로서 소결형 세리아 (공동 양도된 미국 특허 9,505,952의 연마 조성물 1C에 사용된 세리아 연마제)를 사용하였고, 이를 탈이온수, 피콜린산 및 코르텍 MLX와 조합하였다.

조성물 5I-5L을 위해서는, 실시예 1에 기재된 스톡 세리아 분산액을 탈이온수, 피콜린산 및 코르텍 MLX와 조합하였다. 각각의 A 팩의 pH 값은 약 4였다.

[0149] B 팩은 500 중량ppm의 폴리비닐피롤리돈 (PVP) (5000 g/mol의 분자량을 가짐), 2250 중량ppm의 아세트산, 3413 중량ppm의 크로톤산, 150 중량ppm의 코르텍 MLX 살생물제, 및 양이온성 중합체를 포함하였다. 조성물 5A, 5E, 및 5I를 위해서는, 양이온성 중합체로 100 중량ppm의 폴리쿼터늄-7을 포함시켰다. 조성물 5B, 5F, 및 5J를 위해서는, 양이온성 중합체로 200 중량ppm의 폴리쿼터늄-7을 포함시켰다. 조성물 5C, 5G, 및 5K를 위해서는, 양이온성 중합체로 100 중량ppm의 폴리MADQUAT를 포함시켰다. 조성물 5D, 5H, 및 5L을 위해서는, 양이온성 중합체로 200 중량ppm의 폴리MADQUAT를 포함시켰다. B 팩의 pH는 약 4였다.

[0150] 먼저 1부의 A 팩을 6부의 탈이온수와 조합한 다음에, 추가로 3부의 B 팩과 조합하여, 0.2 중량 퍼센트의 세리아 연마제 및 30 또는 60 중량 퍼센트의 양이온성 중합체를 포함하는 사용 지점 조성물을 수득하였다. 각각의 조성물의 사용 지점 pH는 약 4였다.

[0151] 블랭킷 TEOS 웨이퍼를 미라® 툴 상에서 상기 열거된 조건으로 60초 동안 연마하였다. 연마 결과가 표 5에 제시되어 있다. 모든 제거 속도 (RR)는 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 열거된다.

[0152] 표 5

조성물	세리아 연마제	양이온성 중합체	TEOS RR
5A	제1 대조군	30 ppm 폴리쿼터늄-7	2874
5B	제1 대조군	60 ppm 폴리쿼터늄-7	31
5C	제1 대조군	30 ppm 폴리MADQUAT	2870
5D	제1 대조군	60 ppm 폴리MADQUAT	21
5E	제2 대조군	30 ppm 폴리쿼터늄-7	5796
5F	제2 대조군	60 ppm 폴리쿼터늄-7	26
5G	제2 대조군	30 ppm 폴리MADQUAT	5832
5H	제2 대조군	60 ppm 폴리MADQUAT	25
5I	입방형	30 ppm 폴리쿼터늄-7	6880
5J	입방형	60 ppm 폴리쿼터늄-7	5839
5K	입방형	30 ppm 폴리MADQUAT	6846
5L	입방형	60 ppm 폴리MADQUAT	4702

[0153]

[0154] 표 5에 제시된 결과로부터 용이하게 알 수 있는 바와 같이, 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하는 조성물 5H-5L이 대조군 세리아 조성물과 비교하여 우월한 제거 속도를 나타냈다. 더욱이, 60 중량ppm의 양이온성 중합체 및 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하는 조성물 5I 및 5K는 빠른 제거 속도를 나타냈다. 유사한 대조군 세리아 조성물 5B, 5D, 5F, 및 5H는 60 중량ppm의 양이온성 중합체에서 감지가능한 제거 속도를 나타내지 않았다.

[0155] 실시예 6

[0156] 4종의 연마 조성물을 시험하여 TEOS 제거 속도 및 디싱에 대한 양이온성 중합체 로딩의 효과를 평가하였다. 상기 실시예 5에 기재된 바와 같이 A 팩을 탈이온수 및 상응하는 B 팩과 조합함으로써 조성물 6A-6D를 제조하였다. A 팩은 1000 중량ppm의 피콜린산, 300 중량ppm의 듀폰으로부터 입수가능한 코르텍 MLX 살생물제, 및 2 중량 퍼센트의 세리아 연마제 입자를 포함하였다. 조성물 6A를 위한 A 팩은 조성물 5A-5D와 관련하여 상기 기재된 제1 대조군 세리아를 포함하였다. 조성물 6B-6D를 위한 A 팩 중의 세리아 연마제 입자는 1부의 실시

예 1에 기재된 스톡 세리아 분산액을 4부의 탈이온수와 조합함으로써 수득하였다. A 팩의 pH는 약 4였다.

[0157] B 팩은 PVP (5000 g/mol) (조성물 6A, 6B, 및 6C에는 333 중량ppm 및 조성물 6D에는 500 중량ppm), 2250 중량ppm의 아세트산, 3413 중량ppm의 크로톤산, 150 중량ppm의 코르텍 MLX 살생물제, 및 폴리쿼터늄-7 (조성물 6A에는 125 중량ppm, 조성물 6B에는 140 중량ppm, 및 조성물 6C 및 6D에는 200 중량ppm)을 포함하였다. B 팩의 pH는 약 4였다.

[0158] 먼저 1부의 A 팩을 6부의 탈이온수와 조합한 다음에, 추가로 3부의 B 팩과 조합하여, 0.2 중량 퍼센트의 세리아 연마제 및 37.5 중량ppm (6A), 42 중량ppm (6B), 또는 60 중량ppm (6C 및 6D)의 폴리쿼터늄-7을 포함하는 사용지점 조성물을 수득하였다.

[0159] 미라® 툴 상에서 상기 열거된 조건으로, 블랭킷 TEOS 웨이퍼는 60초 동안 연마하였고 패턴형 HDP 웨이퍼는 100% 과잉연마되도록 연마하였다. 연마 결과가 표 6에 제시되어 있다. 모든 제거 속도는 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 열거된다. 디싱은 옹스트롬 (Å)의 단위이다.

[0160] 표 6

조성물	세리아	폴리쿼터늄-7	TEOS RR	디싱	RR:디싱
6A	제1 대조군	37.5	2051	92	22
6B	입방형	42	5977	484	12
6C	입방형	60	4817	194	25
6D	입방형	60	4667	136	34

[0161]

[0162] 표 6에 제시된 결과로부터 용이하게 알 수 있는 바와 같이, 조성물 6B-6D가 대조군 조성물 6A와 비교하여 유의하게 개선된 TEOS 제거 속도 (2x 초과 개선)를 나타낸다. 더욱이, 조성물 6C 및 6D (특히 6D)는 우월한 제거 속도 대 디싱 비를 나타낸다.

[0163] 실시예 7

[0164] 45종의 연마 조성물을 시험하여 TEOS 제거 속도에 대한 전하 밀도의 효과를 평가하였다. 상기 실시예 5에 기재된 바와 같이 A 팩을 탈이온수 및 상응하는 B 팩과 조합함으로써 각각의 조성물을 제조하였다. A 팩은 20 중량 퍼센트의 실시예 1에서 제조된 스톡 세리아 분산액, 1750 중량ppm의 피콜린산, 및 75 중량ppm의 코르텍 MLX 살생물제를 포함하였다. 그 나머지는 탈이온수였다.

[0165] B 팩은 333 중량ppm의 PVP (5000 g/mol), 2250 중량ppm의 아세트산, 1707 중량ppm의 크로톤산, 500 중량ppm의 코르텍 MLX, 및 100 중량ppm, 300 중량ppm, 또는 500 중량ppm의 양이온성 중합체를 포함하였다. 양이온성 중합체는 아쿠아스타일(Aquastyle) 300AF (엡슈랜드 케미칼(Ashland Chemical)로부터 입수가능한 폴리쿼터늄-69) (7A), 어드밴타게(Advantage) S (엡슈랜드 케미칼로부터 입수가능한 비닐 카프로락탐/VP/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 공중합체) (7B), 루비쿼트 홀드 (바스프(BASF)로부터 입수가능한 폴리쿼터늄-46) (7C), 9:91의 DADMAC:NVP 비를 갖는 폴리(디알릴디메틸암모늄) 클로라이드-코-N-비닐 피롤리돈 (DADNPV-9:91로 지칭됨) (7D), 가프쿼트(Gafquat) HS-100 (엡슈랜드 케미칼로부터 입수가능한 폴리쿼터늄-28) (7E), 루비쿼트 울트라 (바스프로부터 입수가능한 폴리쿼터늄-44) (7F), 루비쿼트 PQ 11 (바스프로부터 입수가능한 폴리쿼터늄-11) (7G), 루비쿼트 수프림 (바스프로부터 입수가능한 폴리쿼터늄-68) (7H), 메르쿼트(Merquat) 3940 (루브리졸(Lubrizol)로부터 입수가능한 폴리쿼터늄-39) (7I), N-헨스(N-Hance) SP 100 (엡슈랜드 케미칼로부터 입수가능한 아크릴아미도프로필트리모늄 클로라이드/아크릴아미드 공중합체) (7J), 루비쿼트 FC 370 (바스프로부터 입수가능한 폴리쿼터늄-16) (7K), 28:72의 DADMAC:NVP 비를 갖는 폴리(디알릴디메틸암모늄) 클로라이드-코-N-비닐 피롤리돈 (DADNPV-28:72로 지칭됨) (7L), 폴리쿼터늄-7 (7M), 70:30의 DADMAC:NVP 비를 갖는 폴리(디알릴디메틸암모늄) 클로라이드-코-N-비닐 피롤리돈 (DADNPV-70:30으로 지칭됨) (7N), 또는 폴리MADQUAT (7O)를 포함하였다.

[0166] 기지의 구조를 갖는 열거된 양이온성 중합체의 전하 밀도는 식 1 및 2와 관련하여 상기 기재된 바와 같이 계산되었다. 각각의 열거된 양이온성 중합체의 상대 전하 밀도 (폴리쿼터늄-7 대비)는 상기에서 그리고 하기에서 보다 상세히 기재된 바와 같이 PVSK 적정을 통해 결정되었다. 미지의 구조를 갖는 열거된 양이온성 중합체의 전하 밀도는 상대 전하 밀도와 폴리쿼터늄-7의 전하 밀도 계산치의 곱으로서 계산되었다. 이들 전하 밀도 (CD)

값이 표 7A에 열거되어 있다.

[0167] 표 7A에 열거된 상대 전하 밀도 값을 결정하는데 사용되는 PVSK 적정 절차는 하기와 같았다: 양이온성 중합체를 탈이온수에 혼합함으로써 각각의 양이온성 중합체의 수용액을 제조하였다. 각각의 양이온성 중합체 수용액의 농도는 68 ppm 양이온성 중합체였다. 1 중량부의 칼륨 폴리비닐 술페이트 N/400 (와코 케미칼스(Wako Chemicals)로부터 입수가가능함)을 1.5 중량부의 탈이온수로 희석 (2.5X 희석)함으로써 묽은 PVSK 용액을 제조하였다. 0.1 그램의 톨루이딘 블루-0 (시그마 알드리치(Sigma Aldrich)로부터 입수가가능함)를 99.9 그램의 탈이온수로 희석하여 묽은 톨루이딘 블루-0 용액을 제조함으로써 100 그램의 묽은 톨루이딘 블루-0 용액 (0.1 퍼센트 톨루이딘 블루-0)을 수득하였다.

[0168] 105 µL (약 2 방울)의 묽은 톨루이딘 블루-0 용액을 25 그램의 양이온성 중합체 수용액 (68 ppm 양이온성 중합체)에 첨가함으로써 청색 양이온성 중합체 용액을 수득하였다. 묽은 PVSK 용액을 종말점까지 (즉, 청색 양이온성 중합체 용액의 색상이 청색에서 분홍색으로 변할 때까지) 청색 양이온성 중합체 용액으로 적정하였다. 적정된 묽은 PVSK 용액의 부피를 기록하였다. 각각의 열거된 양이온성 중합체를 3회 시험하였다. 적정된 묽은 PVSK 용액의 평균 부피를 사용하여 상대 전하 밀도를 산출하였다.

[0169] 상기 기재된 바와 같이, 폴리쿼터늄-7 양이온성 중합체가 표준물로서 사용되었다. 상대 전하 밀도는 식 3과 관련하여 상기 기재된 바와 같이, 각각의 양이온성 중합체에 대해 사용된 적정제의 평균 부피를 폴리쿼터늄-7에 대해 사용된 적정제의 평균 부피로 나누어 산출되었다. 전하 밀도 측정치는 식 4와 관련하여 상기 기재된 바와 같이, 상대 전하 밀도에 폴리쿼터늄-7의 전하 밀도 계산치 (식 1 및 폴리쿼터늄-7의 기지의 구조로부터 획득됨)를 곱하여 산출되었다.

[0170] 표 7A

조성물	양이온성 중합체	CD (상대)	CD (측정치)	CD (계산치)
7A	폴리쿼터늄-69	4%	0.14	
7B	비닐 카프로락탐/VP/ 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 공중합체	6%	0.21	
7C	폴리쿼터늄-46	25%	0.86	0.8
7D	DADNPV-9:91	27%	0.93	0.89
7E	폴리쿼터늄-28	31%	1.06	
7F	폴리쿼터늄-44	41%	1.41	1.81
7G	폴리쿼터늄-11	45%	1.54	2.52
7H	폴리쿼터늄-68	60%	2.06	1.59
7I	폴리쿼터늄-39	69%	2.37	
7J	아크릴아미도프로필트리모늄 클로라이드/아크릴아미드 공중합체	72%	2.47	
7K	폴리쿼터늄-16	92%	3.16	2.71
7L	DADNPV-28:72	92%	3.16	2.59
7M	폴리쿼터늄-7	100%	3.43	3.43
7N	DADNPV-70:30	172%	5.42	4.22
7O	폴리MADQUAT	178%	5.62	5.81

[0171]

[0172] 연마 전에, 먼저 1부의 상기 기재된 A 팩을 6부의 탈이온수와 조합한 다음에, 추가로 3부의 각각의 B 팩과 조합하여, 0.2 중량 퍼센트의 세리아 연마제 및 30, 90, 또는 150 중량ppm의 열거된 양이온성 중합체를 포함하는 사용 지점 조성물 7A 내지 7O를 수득하였다.

[0173] 블랭킷 TEOS 웨이퍼를 로지텍(Logitech) 연마 툴 상에서 미라® 툴에 대해 상기 열거된 조건으로 30초 동안 연마하였다. 연마 결과가 표 7B에 제시되어 있다. 모든 제거 속도는 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 열거된다.

[0174] 표 7B

조성물	양이온성 중합체	TEOS 제거 속도 (Å/min)		
		30 ppm	90 ppm	150 ppm
7A	폴리쿼터늄-69	3641	3732	3722
7B	비닐 카프로락탐/VP/ 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 공중합체	3571	3783	3725
7C	폴리쿼터늄-46	4319	4734	4260
7D	DADNPV-9:91	4974	4515	3955
7E	폴리쿼터늄-28	3866	4198	3528
7F	폴리쿼터늄-44	4299	4038	3209
7G	폴리쿼터늄-11	3839	3441	3375
7H	폴리쿼터늄-68	4026	3903	3564
7I	폴리쿼터늄-39	3568	2593	2010
7J	아크릴아미도프로필트리모늄 클로라이드/아크릴아미드 공중합체	4078	3849	4518
7K	폴리쿼터늄-16	4797	646	52
7L	DADNPV-28:72	4327	122	65
7M	폴리쿼터늄-7	3552	1305	751
7N	DADNPV-70:30	175	63	40
7O	폴리MADQUAT	1657	177	93

[0175]

[0176] 표 7B에 제시된 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, TEOS 제거 속도는 양이온성 중합체 로딩 및 양이온성 중합체 전하 밀도 둘 다에 의해 영향을 받을 수 있다. 전하 밀도가 높아질수록, TEOS 제거 속도는 보다 높은 양이온성 중합체 로딩 수준에서 감소하는 경향이 있다. 전하 밀도가 낮아질수록, TEOS 제거 속도는 양이온성 중합체 로딩 수준에 덜 좌우된다 (적어도 30 중량ppm 내지 150 중량ppm의 범위에서).

[0177] 실시예 8

[0178] 4종의 연마 조성물을 시험하여 TEOS 제거 속도 및 디싱에 대한 양이온성 중합체 로딩의 효과를 평가하였다. 상기 실시예 5에 기재된 바와 같이 A 팩을 탈이온수 및 상응하는 B 팩과 조합함으로써 조성물 8A-8D를 제조하였다. 조성물 8A 및 8D를 위한 A 팩은 1750 중량ppm의 피콜린산, 75 중량ppm의 코르텍 MLX, 및 2 중량 퍼센트의 세리아 연마제 입자를 포함하였다. 조성물 8A는 상기 실시예 5에 기재된 제1 대조군 세리아를 포함하였다. 조성물 8D는 상기 실시예 1에 기재된 스톱 세리아 분산액을 포함하였다. 조성물 8B 및 8C를 위한 A 팩은 3500 중량ppm의 피콜린산, 75 중량ppm의 코르텍 MLX, 및 2 중량 퍼센트의 상기 실시예 5에 기재된 제2 대조군 세리아를 포함하였다.

- [0179] 조성물 8A-8D를 위한 B 팩은 하기 성분을 포함하였다:
- [0180] (8A) 333 중량ppm의 PVP (2500 g/mol), 2250 중량ppm의 아세트산, 417 중량ppm의 크로톤산, 125 중량ppm의 폴리쿼터늄-7, 및 150 중량ppm의 코르텍 MLX.
- [0181] (8B) 667 중량ppm의 폴리에틸렌 글리콜 옥타데실 에테르 (브리즈(Brij)® S20), 1500 중량ppm의 아세트산, 117 중량ppm의 폴리쿼터늄-7, 및 150 중량ppm의 코르텍 MLX.
- [0182] (8C) 667 중량ppm의 브리즈® S20, 1500 중량ppm의 아세트산, 833 중량ppm의 크로톤산, 133 중량ppm의 폴리쿼터늄-7, 및 150 중량ppm의 코르텍 MLX.
- [0183] (8D) 333 중량ppm의 PVP (2500 g/mol), 2250 중량ppm의 아세트산, 3413 중량ppm의 크로톤산, 200 중량ppm의 폴리쿼터늄-7, 및 150 중량ppm의 코르텍 MLX.
- [0184] 먼저 1부의 A 팩을 6부의 탈이온수와 조합한 다음에, 추가로 3부의 B 팩과 조합하여, 0.2 중량 퍼센트의 세리아 연마제, 37.5 중량ppm (8A), 35 중량ppm (8B), 또는 40 중량ppm (8C), 및 60 중량ppm의 폴리쿼터늄-7, 및 125 중량ppm (8A), 0 중량ppm (8B), 250 중량ppm (8C), 및 1000 중량ppm (8D)의 크로톤산을 포함하는 사용 지점 조성물을 수득하였다.
- [0185] 미라® 틀 상에서 상기 열거된 조건으로, 블랭킷 TEOS 웨이퍼는 60초 동안 연마하였고 패턴형 HDP 웨이퍼는 100 퍼센트 과잉연마되도록 연마하였다. 연마 결과가 표 8에 제시되어 있다. 모든 제거 속도는 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 열거된다. 디싱은 옹스트롬 (Å)의 단위이다.

[0186] 표 8

조성물	TEOS RR	디싱	RR:디싱
8A	3363	215	16
8B	5091	351	15
8C	354	NA	NA
8D	5763	199	29

- [0187]
- [0188] 표 8에 제시된 결과로부터 용이하게 알 수 있는 바와 같이, 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하는 조성물 8D는 보다 빠른 TEOS 제거 속도 및 개선된 제거 속도 대 디싱 비 둘 다를 달성한다. 입방형 세리아 연마제 입자는 보다 높은 양이온성 중합체 농도에서 훨씬 더 빠른 TEOS 제거 속도를 달성하며, 그러므로 디싱을 감소시키기 위한 (또한 제거 속도 대 디싱 비를 개선시키기 위한) 보다 많은 양이온성 중합체의 사용을 가능하게 한다.

[0189] 실시예 9

- [0190] 3종의 연마 조성물을 어플라이드 머티어리얼스 리플렉션(Reflexion)® 연마 틀 상에서 시험하였다. 상기 실시예 5에 기재된 바와 같이 A 팩을 탈이온수 및 상응하는 B 팩과 조합함으로써 조성물 9A-9C를 제조하였다. 각각의 조성물을 위한 A 팩은 1750 중량ppm의 피콜린산, 75 중량ppm의 코르텍 MLX, 및 상기 실시예 1에 기재된 스톡 세리아 분산액으로부터 수득된 2 중량 퍼센트의 세리아를 포함하였다.

- [0191] 조성물 9A-9C를 위한 B 팩은 하기 성분을 포함하였다:
- [0192] (9A) 500 중량ppm의 PVP (9700 g/mol), 2250 중량ppm의 아세트산, 3413 중량ppm의 크로톤산, 500 중량ppm의 루비쿼트 폴리쿼터늄 11 (실시예 7 참조), 및 150 중량ppm의 코르텍 MLX.
- [0193] (9B) 500 중량ppm의 PVP (9700 g/mol), 2250 중량ppm의 아세트산, 3413 중량ppm의 크로톤산, 150 중량ppm의 폴리쿼터늄-7, 및 150 중량ppm의 코르텍 MLX.
- [0194] (9C) 500 중량ppm의 PVP (9700 g/mol), 2250 중량ppm의 아세트산, 3413 중량ppm의 크로톤산, 100 중량ppm의 폴리DADMAC, 및 150 중량ppm의 코르텍 MLX.

- [0195] 먼저 1부의 A 팩을 6부의 탈이온수와 조합한 다음에, 추가로 3부의 B 팩과 조합하여, 0.2 중량 퍼센트의 세리아 연마제, 150 중량ppm (9A), 40 중량ppm (9B), 또는 30 중량ppm (8C)의 양이온성 중합체를 포함하는 사용 지점 조성물을 수득하였다.

[0196] 어플라이드 머티어리얼스 리플렉션® 툴 및 넥스플래너® E6088 연마 패드 상에서 93 rpm의 압반 속도, 87 rpm의 헤드 속도, 2 psi의 다운포스, 및 175 ml/min의 슬러리 유량으로, 6 파운드의 다운포스로 새솔 DS8051 컨디셔너를 사용한 계내 컨디셔닝 하에, 블랭킷 TEOS 웨이퍼는 60초 동안 연마하였고 패턴형 HDP 웨이퍼는 100 퍼센트 과잉연마되도록 연마하였다. 연마 결과가 표 9에 제시되어 있다. 모든 제거 속도는 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 열거된다. 디싱은 옹스트롬 (Å)의 단위이다.

[0197] 표 9

조성물	TEOS RR	디싱	RR:디싱
9A	4691	483	10
9B	4260	125	34
9C	253	NA	NA

[0198]

[0199] 표 9에 제시된 결과로부터 용이하게 알 수 있는 바와 같이, 루비쿼트 PQ 11 양이온성 중합체를 포함하는 조성물 8A는 빠른 TEOS 제거 속도를 달성하고, 폴리쿼터늄-7 양이온성 중합체를 포함하는 조성물 8B는 빠른 TEOS 제거 속도 및 매우 낮은 디싱 둘 다를 달성하며, 폴리DADMAC 양이온성 중합체를 포함하는 조성물 9C는 매우 느린 TEOS 제거 속도를 가졌다.

[0200] 실시예 10

[0201] 10종의 연마 조성물을 시험하여 TEOS 제거 속도에 대한 크로톤산의 효과를 평가하였다. 상기 실시예 5에 기재된 바와 같이 A 팩을 탈이온수 및 상응하는 B 팩과 조합함으로써 조성물 10A-10J를 제조하였다. 조성물 10A-10F를 위한 A 팩은 1750 중량ppm의 피콜린산, 75 중량ppm의 코르텍 MLX 및 2 중량 퍼센트의 세리아를 포함하였다. 조성물 10A-10D는 상기 실시예 5에 기재된 제1 대조군 세리아를 포함하는 반면, 조성물 10E 및 10F는 상기 실시예 1에 기재된 스텝 세리아 분산액을 사용하였다. 조성물 10G-10J를 위한 A 팩은 3500 중량ppm의 피콜린산, 75 중량ppm의 코르텍 MLX 및 2 중량 퍼센트의 상기 실시예 5에 기재된 제2 대조군 세리아를 포함하였다.

[0202] 조성물 10A-10D 및 10G-10J를 위한 B 팩은 667 중량ppm의 브리즈® S20 (실시예 8), 1500 중량ppm의 아세트산, 및 500 중량ppm의 코르텍 MLX를 포함하였다. 조성물 10A-10D의 B 팩은 100 중량ppm (10A 및 10B) 또는 150 중량ppm (10C 및 10D)의 폴리쿼터늄-7을 추가로 포함하였다. 조성물 10B 및 10D의 B 팩은 또한 833 중량ppm의 크로톤산을 추가로 포함하였다.

[0203] 조성물 10G-10J의 B 팩은 100 중량ppm의 폴리MADQUAT를 추가로 포함하였다. 조성물 10H-10J의 B 팩은 또한 427 중량ppm (10H), 1493 중량ppm (10I), 및 5000 중량ppm (10J)의 크로톤산을 추가로 포함하였다.

[0204] 조성물 10E 및 10F를 위한 B 팩은 333 중량ppm의 PVP (2500 g/mol), 2167 중량ppm의 아세트산, 200 중량ppm의 폴리쿼터늄-7, 및 500 중량ppm의 코르텍 MLX를 포함하였다. 조성물 10E 및 10F의 B 팩은 1389 중량ppm (10E) 및 5689 중량ppm (10F)의 크로톤산을 추가로 포함하였다.

[0205] 먼저 1부의 A 팩을 6부의 탈이온수와 조합한 다음에, 추가로 3부의 B 팩과 조합하여, 0.2 중량 퍼센트의 세리아 연마제를 포함하는 사용 지점 조성물을 수득하였다. 블랭킷 TEOS 웨이퍼를 미라® 툴 상에서 상기 열거된 조건으로 60초 동안 연마하였다. 연마 결과가 표 10에 제시되어 있다. 모든 제거 속도는 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 열거된다. 양이온성 중합체 및 크로톤산의 농도는 중량ppm 단위로 열거된다.

[0206] 표 10

조성물	세리아	양이온성 중합체	POU 중합체 농도	POU 크로톤산	TEOS RR
10A	제1 대조군	폴리쿼터늄-7	30	0	2483
10B	제1 대조군	폴리쿼터늄-7	30	250	2291
10C	제1 대조군	폴리쿼터늄-7	45	0	1286
10D	제1 대조군	폴리쿼터늄-7	45	250	1289
10E	입방형	폴리쿼터늄-7	60	417	5468
10F	입방형	폴리쿼터늄-7	60	1707	6216
10G	제2 대조군	폴리MADQUAT	30	0	4730
10H	제2 대조군	폴리MADQUAT	30	128	4645
10I	제2 대조군	폴리MADQUAT	30	448	4454
10J	제2 대조군	폴리MADQUAT	30	1500	2767

[0207]

[0208]

표 10에 제시된 결과로부터 용이하게 알 수 있는 바와 같이, 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하는 조성물 (10E 및 10F)의 경우에는 TEOS 제거 속도가 크로톤산 농도에 따라 증가한다. 제1 대조군 세리아를 포함하는 조성물 (10A-10D)의 경우에는 TEOS 제거 속도가 크로톤산 농도와 본질적으로 무관하다 (낮은 농도에서). 제2 대조군 세리아를 포함하는 조성물 (10A-10D)의 경우에는 크로톤산 농도가 증가할수록 TEOS 제거 속도가 감소한다.

[0209]

실시예 11

[0210]

3종의 연마 조성물을 시험하여 TEOS 제거 속도 및 디싱에 대한 PVP 분자량의 효과를 평가하였다. 상기 실시예 5에 기재된 바와 같이 A 팩을 탈이온수 및 상응하는 B 팩과 조합함으로써 조성물 11A-11C를 제조하였다. A 팩은 1000 중량ppm의 피콜린산, 75 중량ppm의 코르텍 MLX 및 2 중량 퍼센트의 세리아를 포함하였으며, 상기 실시예 1에 기재된 스톱 세리아 용액을 사용하여 제조되었다.

[0211]

B 팩은 500 중량ppm의 PVP, 2250 중량ppm의 아세트산, 3413 중량ppm의 크로톤산, 150 중량ppm의 폴리쿼터늄-7, 및 150 중량ppm의 코르텍 MLX를 포함하였다. PVP 분자량은 약 5000 g/mol (11A), 9700 g/mol (11B), 및 66,800 g/mol (11C)이었다.

[0212]

먼저 1부의 A 팩을 6부의 탈이온수와 조합한 다음에, 추가로 3부의 B 팩과 조합하여, 0.2 중량 퍼센트의 세리아 연마제를 포함하는 사용 지점 조성물을 수득하였다.

[0213]

블랭킷 TEOS 웨이퍼를 미라® 툴 상에서 상기 열거된 조건으로 60초 동안 연마하였다. 패턴 웨이퍼를 리플렉션® 툴 및 넥스플래너® E6088 연마 패드 상에서 상기 실시예 9에 열거된 조건으로 100 퍼센트 과잉연마되도록 연마하였다. 연마 데이터가 표 11에 제시되어 있다. 모든 제거 속도는 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 열거된다. 디싱은 옹스트롬 (Å) 단위로 열거된다.

[0214]

표 11

조성물	PVP MW	TEOS RR	디싱
11A	5000	5885	167
11B	9700	5551	263
11C	40,000	4411	

[0215]

[0216]

표 11에 제시된 결과로부터 용이하게 알 수 있는 바와 같이, 가장 빠른 제거 속도 및 가장 낮은 디싱이 약 5000

g/mol의 PVP 분자량을 갖는 조성물 11A로 달성된다.

[0217] 실시예 12

[0218] 6종의 연마 조성물을 시험하여 TEOS 제거 속도에 대한 엡실론 폴리리신 (ePLL)의 효과를 평가하였다. 상기 실시예 5에 기재된 바와 같이 A 팩을 탈이온수 및 상응하는 B 팩과 조합함으로써 조성물 12A-12F를 제조하였다. A 팩은 1000 중량ppm의 피콜린산, 300 중량ppm의 코르텍 MLX 및 2 중량 퍼센트의 세리아를 포함하였다. 조성물 12A 및 12B를 위한 A 팩은 상기 실시예 5에 기재된 제1 대조군 세리아를 포함하였다. 조성물 12C 및 12D를 위한 A 팩은 상기 실시예 5에 기재된 제2 대조군 세리아를 포함하였다. 조성물 12E 및 12F를 위한 A 팩은 적절한 양의 상기 실시예 1에 기재된 스톡 세리아 분산액을 포함하였다.

[0219] B 팩은 500 중량ppm의 PVP (5000 g/mol), 2250 중량ppm의 아세트산, 3413 중량ppm의 크로톤산, 150 ppm의 코르텍 MLX, 및 0 중량ppm (12A, 12C, 및 12E) 또는 33.3 중량ppm (12B, 12D, 및 12F)의 ePLL (히드로클로라이드, 유리 염기)을 포함하였다.

[0220] 먼저 1부의 A 팩을 6부의 탈이온수와 조합한 다음에, 추가로 3부의 B 팩과 조합하여, 0.2 중량 퍼센트의 세리아 연마제를 포함하는 사용 지점 조성물을 획득하였다. 블랭킷 TEOS 웨이퍼를 미라® 툴 상에서 상기 열거된 조건으로 60초 동안 연마하였다. 연마 데이터가 표 12에 제시되어 있다. 모든 제거 속도는 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 열거된다.

[0221] 표 12

조성물	ePLL POU (ppm)	TEOS RR
12A	0	4394
12B	10	2512
12C	0	8200
12D	10	5766
12E	0	5907
12F	10	7025

[0222]

[0223] 표 12에 제시된 결과로부터 용이하게 알 수 있는 바와 같이, 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하는 조성물 (12E 및 12F)의 경우에는 TEOS 제거 속도가 낮은 수준의 ePLL에서 증가하였다. 그에 반해, 대조군 세리아를 포함하는 조성물 (12A-12D)의 경우에는 TEOS 제거 속도가 낮은 수준의 ePLL에서 감소하였다.

[0224] 실시예 13

[0225] 7종의 연마 조성물을 시험하여 TEOS 제거 속도에 대한 엡실론 폴리리신 (ePLL)의 효과를 평가하였다. 상기 실시예 5에 기재된 바와 같이 A 팩을 탈이온수 및 상응하는 B 팩과 조합함으로써 조성물 13A를 제조하였다. A 팩은 1000 중량ppm의 피콜린산, 300 중량ppm의 코르텍 MLX 및 상기 실시예 1에 기재된 스톡 세리아 분산액으로부터 획득된 2 중량 퍼센트의 세리아를 포함하였다. B 팩은 500 중량ppm의 PVP (5000 g/mol), 2250 중량ppm의 아세트산, 3413 중량ppm의 크로톤산, 200 중량ppm의 폴리퀴터늄-7, 및 150 중량ppm의 코르텍 MLX를 포함하였다. A 및 B 팩을 상기 실시예 5에 기재된 바와 같이 조합하였다.

[0226] 조성물 13B-13G는 단일 팩으로 제조하였으며, 상기 실시예 1에 기재된 스톡 세리아 분산액으로부터 획득된 0.2 중량 퍼센트의 세리아 연마제 입자를 포함하였다. 조성물 13B-13E는 500 중량ppm의 피콜린산 및 0 중량ppm (13B), 1 중량ppm (13C), 2 중량ppm (13D), 또는 4 중량ppm (13E)의 폴리(비닐이미다졸륨) 메틸 술페이트 (PVI)를 추가로 포함하였다. 조성물 13F 및 13G는 100 중량ppm의 피콜린산 및 5 중량ppm (13F) 또는 10 중량ppm의 ePLL을 포함하였다.

[0227] 블랭킷 TEOS 웨이퍼를 미라® 툴 상에서 상기 열거된 조건으로 60초 동안 연마하였다. 연마 데이터가 표 13에 제시되어 있다. 모든 제거 속도는 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 열거된다.

[0228] 표 13

조성물	양이온성 중합체	피콜린산	TEOS RR
13A	60 ppm 폴리쿼터늄-7	100 ppm	4796
13B	0	500 ppm	5907
13C	1 ppm PVI	500 ppm	6176
13D	2 ppm PVI	500 ppm	6678
13E	4 ppm PVI	500 ppm	7042
13F	5 ppm ePLL	100 ppm	7751
13G	10 ppm ePLL	100 ppm	5932

[0229]

[0230] 표 13에 제시된 결과로부터 용이하게 알 수 있는 바와 같이, TEOS 제거 속도가 낮은 수준 (1-5 ppm)의 PVI 및 ePLL에서 증가한다.

[0231] 실시예 14

[0232] 3종의 연마 조성물을 시험하여 TEOS, 고밀도 플라즈마 (HDP) 산화물, 및 SiN-PE 제거 속도에 대한 엡실론 폴리리신 (ePLL)의 효과를 평가하였다. 상기 실시예 5에 기재된 바와 같이 A 팩을 탈이온수 및 상응하는 B 팩과 조합함으로써 조성물 14A-14C를 제조하였다. 각각의 조성물을 위한 A 팩은 1000 중량ppm의 피콜린산, 300 중량 ppm의 코르텍 MLX 및 상기 실시예 1에 기재된 스톡 세리아 분산액으로부터 수득된 2 중량 퍼센트의 세리아를 포함하였다.

[0233] 조성물 14A를 위한 B 팩은 실시예 13에 기재된 조성물 13A를 위한 B 팩과 동일하였다. 조성물 14B 및 14C를 위한 B 팩은 500 중량ppm의 PVP (5000 g/mol), 2250 중량ppm의 아세트산, 3413 중량ppm의 크로톤산, 33 중량ppm의 ePLL (14B) 또는 100 중량ppm의 ePLL (14C), 및 150 중량ppm의 코르텍 MLX를 포함하였다. A 및 B 팩을, 조성물 14B가 POU에서 10 중량ppm의 ePLL을 포함하고 조성물 14C가 POU에서 30 중량ppm의 ePLL을 포함하도록 상기 실시예 5에 기재된 바와 같이 조합하였다.

[0234] 블랭킷 TEOS 웨이퍼, HDP 산화물, 및 SiN-PE 웨이퍼를 미라® 툴 상에서 상기 열거된 조건으로 60초 동안 연마 하였다. 연마 데이터가 표 14에 제시되어 있다. 모든 제거 속도는 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 열거된다.

[0235] 표 14

조성물	양이온성 중합체	TEOS RR	HDP RR	SiN-PE RR
14A	60 ppm 폴리쿼터늄-7	5309	4254	9
14B	10 ppm ePLL	7385	6315	20
14C	30 ppm ePLL	1103	1196	17

[0236]

[0237] 표 14에 제시된 결과로부터 용이하게 알 수 있는 바와 같이, 조성물 14B가 우월한 TEOS 및 HDP 제거 속도를 달성한다.

[0238] 실시예 15

[0239] 5종의 연마 조성물을 시험하여 어플라이드 머티어리얼스 리플렉션® 연마 툴 상에서의 TEOS 제거 속도에 대한 엡실론 폴리리신 (ePLL)의 효과를 평가하였다. 실시예 1과 관련하여 상기 기재된 스톡 세리아 분산액을 사용하여 조성물 15A-15E를 제조하였으며, 이는 0.286 중량 퍼센트의 세리아 연마제 입자를 포함하였다. 조성물 15B, 15D, 및 15E는 143 중량ppm의 피콜린산을 추가로 포함하였다. 조성물 15C, 15D, 및 15E는 5 중량ppm (15C 및 15D) 또는 10 중량ppm (15E)의 ePLL을 추가로 포함하였다.

[0240] 블랭킷 TEOS 웨이퍼를 넥스플래너® E6088 연마 패드를 사용하여 리플렉션® 툴 상에서 3 psi의 다운포스, 93

rpm의 압반 속도, 87 rpm의 헤드 속도, 및 250 ml/min의 슬러리 유량으로 60초 동안 연마하였다. 패드는 세솔 DS8051 컨디셔너를 사용하여 계내 컨디셔닝되었다. 연마 데이터가 표 15에 제시되어 있다. 모든 제거 속도는 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 열거된다.

[0241] 표 15

조성물	피콜린산	ePLL	TEOS RR
15A	0	0	7688
15B	142 ppm	0	7279
15C	0	5 ppm	9246
15D	142 ppm	5 ppm	9499
15E	142 ppm	10 ppm	8078

[0242]

[0243] 표 15에 제시된 결과로부터 용이하게 알 수 있는 바와 같이, 매우 빠른 제거 속도 (10,000 Å/min에 근접함)가 입방형 세리아 연마제, 피콜린산, 및 ePLL을 포함하는 조성물에서 달성될 수 있다.

[0244] 실시예 16

[0245] 3종의 연마 조성물을 시험하여 TEOS 제거 속도에 대한 입방형 세리아 연마제 입자 중의 란타넘 도핑 수준의 효과를 평가하였다. 조성물 16A는 0.28 중량 퍼센트의 상기 실시예 5에 기재된 제1 대조군 세리아를 포함하였다. 조성물 16B는 2.5 몰 퍼센트의 란타넘 산화물을 포함하는 0.28 중량 퍼센트의 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하였으며, 1부의 스톱 세리아 분산액에 대해 34부의 물로 상기 실시예 1에 기재된 스톱 세리아 분산액을 희석하여 제조하였다. 조성물 16C는 10 몰 퍼센트의 란타넘 산화물을 포함하는 0.28 중량 퍼센트의 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하였으며, 1부의 세리아 분산액에 대해 34부의 물로 하기 단락에 기재된 세리아 분산액을 희석하여 제조하였다. 각각의 조성물 16A-16C는 4의 pH를 가졌다.

[0246] 세륨 산화물 분산액을 하기와 같이 제조하였다. 11.5 kg의 3 M 3가 세륨(III) 질산염 용액, 1.3 kg의 3 M 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.

[0247] 70 kg의 탈이온수 및 14 kg의 25% 수성 암모니아의 용액 (세륨 질산염 용액 중의 총 세륨 및 란타넘에 대한 수성 암모니아 용액 중의 NH₄OH의 몰비가 10이도록 함)을 조합하여 수성 암모니아 용액을 제조하였다. 이어서, 수성 암모니아 용액을 100 L 용기 재킷형 반응기에서 와동 및 질소 버블링으로 탈기시켰다.

[0248] 이어서, 세륨 질산염 용액을 주위 온도에서 수성 암모니아 용액에 질소 퍼징 하에 동일하게 와동시키면서 첨가하였다. 이어서, 반응 혼합물의 온도를 88°C로 증가시키고, 13.5시간 동안 상기 온도에서 유지하였다. 이어서, 반응 혼합물이 냉각되도록 두고, 냉각되면 68% 질산을 첨가함으로써 pH 2로 산성화시켰다.

[0249] 이어서, 반응 혼합물을 여과하고 탈이온수로 세척하였다. 세척 용액의 전도도가 0.04 mS/cm 미만이 될 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.

[0250] BET 비표면적은 질소 흡착에 의해 8.6 m²/g인 것으로 결정되었다. 평균 입자 크기는 말번 제타사이저에 의해 측정 시 142 nm였다.

[0251] 블랭킷 TEOS 웨이퍼를 미라® 톨 상에서 상기 열거된 조건으로 60초 동안 연마하였다. 연마 결과가 표 16에 제시되어 있다. 모든 제거 속도 (RR)는 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 열거된다.

[0252] 표 16

조성물	연마제	TEOS RR
16A	제1 대조군 세리아	3819
16B	2.5% La를 갖는 입방형 세리아	6388
16C	10% La를 갖는 입방형 세리아	6285

[0253]

[0254] 표 16에 제시된 데이터로부터 용이하게 알 수 있는 바와 같이, 조성물 16B 및 16C는 대조군 조성물 16A의 제거 속도의 1.6x 초과와 본질적으로 대등한 TEOS 제거 속도를 나타냈다.

[0255] 실시예 17

[0256] 2종의 연마 조성물을 시험하여 TEOS 제거 속도에 대한 입방형 세리아 연마제 입자 중의 란타넘 도핑 수준의 효과를 평가하였다. A 팩을 탈이온수 및 상응하는 B 팩과 조합함으로써 조성물 17A 및 17B를 제조하였다. A 팩은 1000 중량ppm의 피콜린산, 300 중량ppm의 듀폰으로부터 입수가 가능한 코르텍 MLX 살생물제, 및 2 중량 퍼센트의 입방형 연마제 입자를 포함하였다. 조성물 17A는 2.5 퍼센트의 란타넘 산화물을 갖는 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하는 상기 실시예 1에 기재된 스톱 세리아 분산액을 사용하여 제조되었다. 조성물 17B는 10 퍼센트의 란타넘 산화물을 갖는 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하는 상기 실시예 16에 기재된 세리아 분산액을 사용하여 제조되었다. 각각의 B 팩은 500 중량ppm의 PVP (5000 g/mol), 200 중량ppm의 폴리쿼터늄-7, 2250 중량ppm의 아세트산, 3413 중량ppm의 크로톤산, 및 150 중량ppm의 코르텍 MLX 살생물제를 포함하였다. A 및 B 팩 둘 다의 pH는 4였다.

[0257] 블랭킷 TEOS 웨이퍼를 미라® 툴 상에서 상기 열거된 조건으로 60초 동안 연마하였다. 연마 결과가 표 17에 제시되어 있다. 모든 제거 속도 (RR)는 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 열거된다.

[0258] 표 17

조성물	연마제	TEOS RR
17A	2.5% La를 갖는 입방형 세리아	4433
17B	10% La를 갖는 입방형 세리아	23

[0259]

[0260] 표 17에 제시된 결과로부터, 조성물 17A가 조성물 17B보다 유의하게 더 빠른 TEOS 제거 속도를 갖는다는 것을 용이하게 알 수 있다.

[0261] 실시예 18

[0262] 1종의 연마 조성물 농축물을 제조하여 블랭킷 및 패턴형 웨이퍼 연마 성능에 대한 탈이온수로의 희석의 효과를 평가하였다. 연마 조성물 농축물은 300 중량ppm의 PVP (5,000 g/mol), 100 중량ppm의 폴리쿼터늄-7, 675 중량ppm의 아세트산, 1900 중량ppm의 피콜린산, 60 ppm의 코르텍 MLX, 및 0.2 중량 퍼센트의 상기 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조된 입방형 세리아 연마제 입자를 포함하였다. 농축물의 pH는 4로 조정되었다.

[0263] 농축물을 탈이온수로 희석하여 4종의 연마 조성물을 수득하였다. 조성물 18A는 1부의 농축물을 3부의 탈이온수로 희석하여 수득하였다. 조성물 18B는 1부의 농축물을 7부의 탈이온수로 희석하여 수득하였다. 조성물 18C는 1부의 농축물을 11부의 탈이온수로 희석하여 수득하였다. 조성물 18D는 1부의 농축물을 29부의 탈이온수로 희석하여 수득하였다.

[0264] 어플라이드 머티어리얼스 리플렉션® 툴 및 넥스플래너® E6088 연마 패드 상에서 100 rpm의 압반 속도, 95 rpm의 헤드 속도, 3 및 1.7 psi의 다운포스, 및 200 ml/min의 슬러리 유량으로, 12초 동안 6 파운드의 다운포스로 새솔 DS8051 컨디셔너를 사용한 계외 컨디셔닝 하에, 블랭킷 HDP 웨이퍼는 30초 동안 연마하였고 패턴형 실리콘 STI1 5k HDP 충전 웨이퍼는 100 퍼센트 과잉연마되도록 연마하였다. 패턴형 웨이퍼는 1.7 psi의 다운포스로 연마하였다.

[0265] 연마 결과가 표 18에 제시되어 있다. 모든 제거 속도는 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 열거된다. 디싱 및

SiN 손실은 옹스트롬 (Å) 단위로 열거된다.

표 18

조성물 (회석)	사용 지점 입방형 세리아	HDP 속도 (3 psi)	HDP 속도 (1.7 psi)	SiN 손실	디싱
18A (4x)	0.05 wt. %	5831	2499	36	181
18B (8x)	0.025 wt. %	5140	2863	30	195
18C (12x)	0.017 wt. %	5026	3205	40	250
18D (40x)	0.005 wt. %	3026	2306	18	140

표 18에 제시된 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 빠른 HDP 제거 속도 및 탁월한 토포그래피 (낮은 디싱 및 낮은 SiN 손실)가 매우 낮은 농도의 입방형 세리아 (본 실시예에서는 50 중량ppm의 입방형 세리아)를 갖는 고도로 회석된 조성물로 달성될 수 있다.

실시예 19

4종의 연마 조성물을 제조하여 TEOS, SiN 및 폴리실리콘 제거 속도에 대한 숙시닐화된 엡실론 폴리리신 (숙시닐화된 εPLL)의 효과를 평가하였다. 각각의 연마 조성물은 pH 4에서 0.05 중량 퍼센트의 상기 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조된 입방형 세리아 연마제 입자, 500 중량ppm의 피콜린산, 169 중량ppm의 아세트산, 75 중량ppm의 PVP (500 g/mol), 100 중량ppm의 코르텍 MLX, 및 25 또는 60 중량ppm의 양이온성 중합체를 포함하였다. 조성물 19A 및 19B는 25 및 60 중량ppm의 폴리쿼터늄-7을 포함하였다. 조성물 19C 및 19D는 25 및 60 중량ppm의 40% 숙시닐화된 엡실론 폴리리신 (미국 특허 가출원 일련 번호 62/958,033의 실시예 1에 보다 상세히 기재된 바와 같은 0.4의 유도체화도를 갖는 유도체화된 폴리리신)을 포함하였다.

블랭킷 TEOS, SiN, 및 폴리실리콘 웨이퍼를 E6088 연마 패드를 사용하여 어플라이드 머티어리얼스 미라® 연마 틀 상에서 상기 기재된 연마 조건으로 연마하였다. 연마 결과가 표 19에 제시되어 있다. 모든 제거 속도는 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 열거된다.

표 19

조성물	양이온성 중합체	TEOS RR	SiN RR	폴리Si RR
19A	25 ppm 폴리쿼터늄-7	6615	9	10
19B	60 ppm 폴리쿼터늄-7	3632	10	12
19C	25 ppm 40 % 숙시닐화된 εPLL	6761	10	16
19D	60 ppm 40 % 숙시닐화된 εPLL	4473	10	22

표 19에 제시된 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 빠른 TEOS 제거 속도 및 TEOS:SiN 및 TEOS:폴리Si 선택성이 최소한 60 중량ppm의 40% 숙시닐화된 εPLL 양이온성 중합체를 포함하는 조성물에서 달성될 수 있으며, 이는 숙시닐화된 폴리리신 양이온성 중합체가, 예를 들어, 폴리쿼터늄-7보다 더 넓은 투입량 윈도우를 제공할 수 있다는 것을 지시한다.

실시예 20

5종의 연마 조성물을 제조하여 TEOS 및 SiN-PE 제거 속도에 대한 숙시닐화된 엡실론 폴리리신의 효과를 평가하였다. 상기 실시예 5에 기재된 바와 같이 A 팩을 탈이온수 및 상응하는 B 팩과 조합함으로써 조성물 20A-20D를 제조하였다. 조성물 20E는 1-팩 조성물로서 제조하였다. 최종 조성물은 pH 4에서 750 중량ppm의 피콜린산, 169 중량ppm의 아세트산, 50 중량ppm의 벤즈이소티아졸리논, 70 중량ppm의 40% 숙시닐화된 엡실론 폴리리신

(즉, 실시예 19에 언급된 바와 같은 0.4의 유도체화도를 갖는 것), 및 30 중량ppm의 코르텍 MLX 및 0.063 (조성물 20A, 20B, 및 2E) 또는 0.2 (조성물 2C 및 2D) 중량 퍼센트의 세리아를 포함하였다.

[0277] A-팩은 7500 중량ppm의 피콜린산, 300 중량ppm의 코르텍 MLX, 및 0.63 중량 퍼센트 (20A 및 20B) 또는 2.0 중량 퍼센트 (20C 및 20D)의 세리아 연마제 입자를 포함하였다. 조성물 20A 및 20C에는 공동 양도된 미국 특허 9,505,952의 연마 조성물 1C에 사용된 소결형 세리아 연마제를 사용하였고, 조성물 20B 및 20D에는 실시예 1에 기재된 스톡 세리아 분산액을 사용하였다. 각각의 A 팩의 pH 값은 약 4였다. 각각의 B-팩은 563 중량ppm의 아세트산, 233 중량ppm의 40% 숙시닐화된 엡실론 폴리리신, 및 166 ppm의 벤즈이소티아졸리논을 포함하였다. 각각의 B 팩의 pH는 약 4였다.

[0278] 블랭킷 TEOS 및 SiN-PE 웨이퍼를 로지텍 연마 툴 상에서 미라® 툴에 대해 상기 열거된 조건으로 30초 동안 연마하였다. 연마 결과가 표 20에 제시되어 있다. 모든 제거 속도는 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 열거된다.

[0279] 표 20

조성물	세리아	세리아 (wt. %)	TEOS RR	SiN-PE RR	선택성
20A	소결형	0.063	1560	8	196
20B	입방형	0.063	3481	13	271
20C	소결형	0.2	1649	5	347
20D	입방형	0.2	3967	14	288
20E (1pk)	입방형	0.063	3295	11	307

[0280]

[0281] 표 20에 제시된 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 입방형 세리아 및 숙시닐화된 엡실론 폴리리신을 포함하는 조성물 (20B 및 20D)이 소성형 세리아를 포함하는 조성물 (20A 및 20C)보다 유의하게 더 빠른 TEOS 제거 속도 (2x)를 달성하였다. 더욱이, 1-팩 조성물 (20E)이 비슷한 2-팩 조성물 (20B)과 유사한 성능을 달성하였다.

[0282] 실시예 21

[0283] 7종의 연마 조성물을 제조하여 TEOS 및 SiN-PE 제거 속도 뿐만 아니라 디싱 성능에 대한 pH의 효과를 평가하였다. 압반 상에서 A 팩 및 상응하는 B 팩을 7부의 A 대 3부의 B의 비로 혼합함으로써 조성물 21A-21G를 제조하였다. 각각의 A 팩은 pH 4에서 실시예 1에 기재된 스톡 세리아 분산액으로부터 수득된 800 중량ppm의 입방형 세리아 및 1100 중량ppm의 피콜린산을 포함하였다. B 팩은 166 중량ppm의 폴리쿼터늄-7 (21A 및 21B) 또는 250 ppm의 상기 실시예 19에 기재된 숙시닐화된 엡실론 폴리리신 (21C, 21D, 21E, 21F, 및 21G)을 포함하였다. 조성물 21C 및 21D를 위한 B 팩은 312 중량ppm의 폴리비닐피롤리돈을 추가로 포함하였다. B 팩 21A, 21C, 및 21E의 pH는 4였다. B 팩 21B, 21D, 및 21F의 pH는 5였다. B 팩 21G의 pH는 6이었다. 표 21A에 사용 지점 연마 조성물이 요약되어 있다.

[0284] 표 21A

조성물	입방형 세리아	양이온성 중합체	첨가제	pH
21A	0.056 wt.%	50 ppm 폴리쿼터늄-7		4.0
21B	0.056 wt.%	50 ppm 폴리쿼터늄-7		4.6
21C	0.056 wt.%	75 ppm 40 % 숙시닐화된 εPLL	93 ppm PVP	4.0
21D	0.056 wt.%	75 ppm 40 % 숙시닐화된 εPLL	93 ppm PVP	4.7
21E	0.056 wt.%	75 ppm 40 % 숙시닐화된 εPLL		4.0
21F	0.056 wt.%	75 ppm 40 % 숙시닐화된 εPLL		4.6
21G	0.056 wt.%	75 ppm 40 % 숙시닐화된 εPLL		5.0

[0285]

[0286]

어플라이드 머티어리얼스 리플렉션® 툴 및 넥스플래너® E6088 연마 패드 상에서 93 rpm의 압반 속도, 87 rpm의 헤드 속도, 3 psi의 다운포스, 및 250 ml/min의 슬러리 유량으로, 6 파운드의 다운포스로 새솔 DS8051 컨디셔너를 사용한 계내 컨디셔닝 하에, 블랭킷 TEOS 웨이퍼는 30초 동안 연마하였고, 블랭킷 SiN-PE 웨이퍼는 60초 동안 연마하였고, 패턴형 실리비 STI1 2.3k HDP 충전 웨이퍼는 중점 + 50%까지 연마하였다. 연마 결과가 표 21B에 제시되어 있다. 모든 제거 속도는 분당 옹스트롬 (Å/min) 단위로 열거된다. 디싱은 옹스트롬 (Å) 단위로 열거된다.

[0287]

표 21B

조성물	TEOS RR	SiN RR	디싱
21A	2600	< 20	125
21B	4500	< 20	125
21C	3700	< 20	300
21D	5300	< 20	180
21E	3000	< 20	150
21F	4500	< 20	130
21G	4700	< 20	130

[0288]

[0289]

표 21B에 제시된 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 빠른 TEOS 제거 속도, 느린 SiN 제거 속도 (따라서 높은 TEOS:SiN 선택성), 및 낮은 디싱이 최대 pH 5의, 가능하게는 그를 초과하는 pH 값에서 달성될 수 있다.

[0290]

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.

[0291]

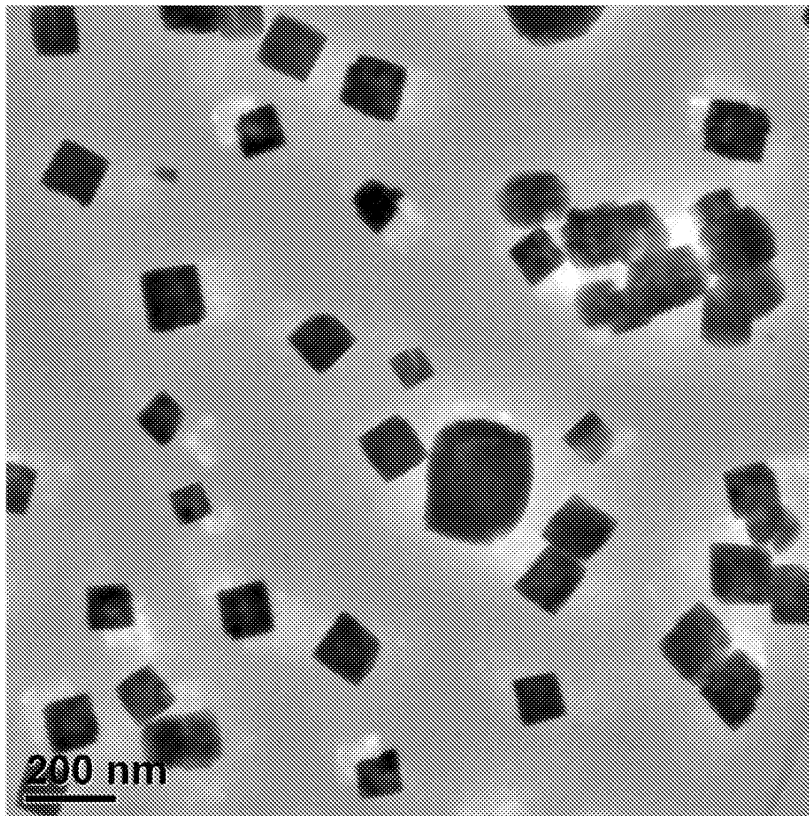
본 발명을 수행하기 위한 본 발명자들이 알고 있는 최적의 방식을 포함하여, 본 발명의 바람직한 실시양태가 본

원에 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.

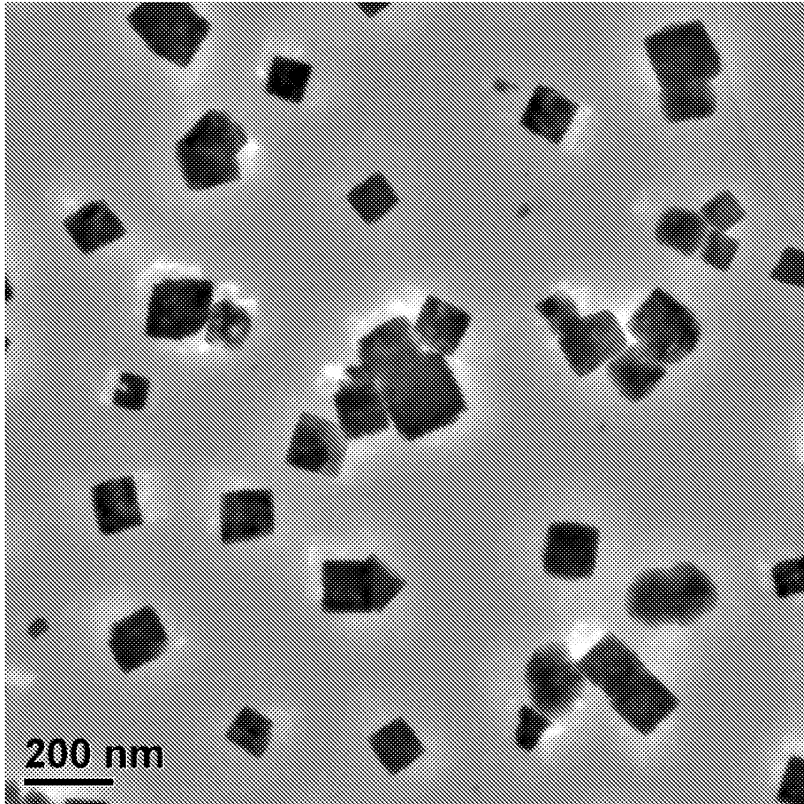
[0292] 본 개시내용은 상기 실시예에 포함된 것들 이외의 수많은 실시양태를 포함하는 것으로 이해될 것이다. 이들 실시양태는 첨부된 청구범위에 열거된 실시양태를 포함하나 이에 제한되지는 않는다.

도면

도면1



도면2



도면3

