

명세서

발명의 명칭: STI 공정용 연마 슬러리 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 STI 공정용 연마 슬러리 조성물에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 연마 정지 기능이 우수한 STI 공정용 연마 슬러리 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 반도체 소자가 다양해지고, 고 집적화됨에 따라 더욱 미세한 패턴 형성 기술이 사용되고 있으며, 그에 따라 반도체 소자의 표면 구조가 더욱 복잡해지고 표면 막들의 단차도 더욱 커지고 있다. 반도체 소자를 제조하는 데 있어서 기판 상에 형성된 특정한 막에서의 단차를 제거하기 위한 평탄화 기술로서 CMP(chemical mechanical polishing) 공정이 이용된다. 예를 들어, 층간 절연을 위해 과량으로 성막된 절연막을 제거하기 위한 공정으로 층간절연막(interlayer dielectric; ILD)과, 칩(chip)간 절연을 하는 얇은 트렌치 소자 분리(shallow trench isolation; STI)용 절연막의 평탄화를 위한 공정 및 배선, 콘택 플러그, 비아 콘택 등과 같은 금속 도전막을 형성하기 위한 공정으로서 많이 사용되고 있다.
- [3] STI 공정은 분리(isolation) 부분을 삭감하고 트렌치(trench)를 형성시킨 뒤 산화물을 증착한 후에 CMP를 통하여 평탄화하는 기술을 도입한다. 이때, 절연막인 산화물 층의 연마율은 높이고 확산장벽인 질화물 층의 연마율은 낮추는, 이른바 선택적인 연마특성을 요구한다. 특히, 셀 타입(Cell Type) 패턴에서 과연마 진행 시에도 질화막질에 대한 손실을 절감해야만 한다.
- [4] STI 공정에서의 연마 선택비가 지나치게 높아지는 경우, 상기 트렌치에 매립되는 산화막이 과연마되면서 디싱(dishing)이 발생하고 소자의 특성 저하를 유발할 수 있다. 특히, 이러한 디싱 문제는 트렌치가 초미세화된 소자에 있어서, 활성 영역과 필드 영역간의 단차를 초래해 소자의 성능 및 신뢰성에 큰 악영향을 미칠 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 절연막에 대한 높은 연마율과 질화막에 대한 연마가 억제되어 연마 정지 기능 및 높은 연마 선택비를 가지고, 패턴 웨이퍼 과연마 진행 시 연마 후 디싱 억제 기능이 있는, STI 공정용 연마 슬러리 조성물을 제공하는 것이다.
- [6] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

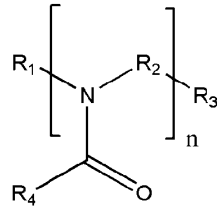
- [7] 본 발명의 일 실시예에 따른 STI 공정용 연마 슬러리 조성물은, 연마입자를

포함하는 연마액; 및 아마이드 결합을 갖는 중합체를 포함하는 질화막
연마억제제를 포함하는 첨가액;을 포함한다.

[8] 일 측면에 따르면, 상기 중합체는 하기 화학식 1로 표기되는 것일 수 있다.

[9] [화학식 1]

[10]



[11] (상기 화학식에서 n은 1 이상의 정수이고, R₂는 단순결합, 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알킬렌, 알케닐렌, 시클로알킬렌, 아릴렌, 아릴알킬렌 또는 알키닐렌이고, R₁, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로 수소, 히드록시기, 관능기가 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 아랄킬(aralkyl)기이다.)

[12] 일 측면에 따르면, 상기 중합체는, 폴리(2-메틸-2-옥사졸린), 수산화기 말단을 갖는 폴리(2-메틸-2-옥사졸린), α-벤질 및 ω-아지드 말단을 갖는 폴리(2-메틸-2-옥사졸린), 아지드 말단을 갖는 폴리(2-메틸-2-옥사졸린), 피페라진 말단을 갖는 폴리(2-메틸-2-옥사졸린), 폴리(2-에틸-2-옥사졸린), 알킨 말단을 갖는 폴리(2-에틸-2-옥사졸린), α-벤질 및 ω-티올 말단을 갖는 폴리(2-에틸-2-옥사졸린), α-메틸 및 ω-2-히드록시에틸아민 말단을 갖는 폴리(2-에틸-2-옥사졸린), 아민 말단을 갖는 폴리(2-에틸-2-옥사졸린), 피페라진 말단을 갖는 폴리(2-에틸-2-옥사졸린), 폴리(2-프로틸-2-옥사졸린), 아지드 말단을 갖는 폴리(2-프로틸-2-옥사졸린) 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[13] 일 측면에 따르면, 상기 중합체의 분자량은, 1,000 내지 5,000,000인 것일 수 있다.

[14] 일 측면에 따르면, 상기 중합체는, 상기 STI 공정용 연마 슬러리 조성물 중 0.001 중량% 내지 1 중량%인 것일 수 있다.

[15] 일 측면에 따르면, 상기 첨가액은, 산화막 연마조절제로서 아민화합물;을 더 포함하는 것일 수 있다.

[16] 일 측면에 따르면, 상기 아민화합물은, 디에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라아민(TETA), 테트라에틸렌헵타민(TEPA), 펜타에틸렌헥사민(PEHA), 헥사에틸렌헵타민(HEHA), 비스(헥사메틸렌)트리아민, N-(3-아미노프로필)에틸렌디아민(Am3), N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌디아민(Am4), N,N,N'-트리스(3-아미노프로필)에틸렌디아민(Am5), N-3-아미노프로필-1,3-디아미노프로판,

N,N'-비스(3-아미노프로필)-1,3-디아미노프로판,
 N,N,N'-트리스(3-아미노프로필)-1,3-디아미노프로판,
 비스-(3-아미노프로필)아민, 디프로필렌트리아민 및
 트리프로필렌테트라아민으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의
 아민모노머; 폴리(디에틸렌트리아민)-co-에피클로로히드린,
 폴리(트리에틸렌테트라아민)-co-에피클로로히드린,
 테트라에틸렌펜타민(TEPA)-co-에피클로로히드린 및
 펜타에틸렌헥사민(PEHA)-co-에피클로로히드린으로 이루어진 군에서 선택되는
 적어도 어느 하나의 아민폴리머; 또는 이 둘의 조합을 더 포함하는 것일 수 있다.

[17] 일 측면에 따르면, 상기 아민화합물은, 상기 STI 공정용 연마 슬러리 조성물 중
 0.1 ppm 내지 1000 ppm 인 것일 수 있다.

[18] 일 측면에 따르면, 상기 첨가액은, 카르복시산, 질산, 염산, 인산, 황산, 불산,
 브롬산, 요오드산, 피멜린산, 말산, 말론산, 말레산, 아세트산, 아디프산, 옥살산,
 숙신산, 타르타르산, 시트르산, 락트산, 글루타르산, 글리콜산, 포름산, 푸마르산,
 프로피온산, 부티르산, 히드록시부티르산, 아스파르트산, 이타콘산, 트리카발산,
 수메르산, 벤조산, 페닐아세트산, 나프토산, 만델산, 피콜린산, 니코틴산,
 이소니코틴산, 퀴놀린산, 안트라닐산, 푸자르산, 프탈산, 이소프탈산,
 테레프탈산, 피리딘카르복실산, 살리실산, 글루타민산, 폴리아크릴산,
 폴리아크릴산 코폴리머 및 폴리술폰산으로 이루어진 군으로부터 선택되는
 적어도 어느 하나 이상의 산성물질;을 더 포함할 수 있다.

[19] 일 측면에 따르면, 상기 첨가액은, 염기성 물질;을 더 포함하고, 상기 염기성
 물질은, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 암모니아, 수산화칼륨,
 수산화나트륨, 수산화마그네슘, 수산화루비듐, 수산화세슘, 탄산수소나트륨,
 탄산나트륨, 아르기닌, 히스티딘, 라이신, 메틸아민, 에탄올아민, 프로필아민,
 부틸아민, 이소프로필아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올 아민,
 디프로필아민, 에틸렌 디아민, 프로판 디아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민,
 테트라메틸아민, 프리에틸렌 테트라아민, 테트라에틸렌 펜타민,
 N-메틸디에탄올아민, N-프로필디에탄올아민, N-이소프로필 디에탄올아민,
 N-(2-메틸프로필)디에탄올아민, N-n-부틸디에탄올아민, N-t-부틸에탄올아민,
 N-시아클로헥실디에탄올아민, N,N-비스(2-하이드록시프로필)에탄올아민,
 트리아이소프로판올아민, 2-아미노-2-에틸-1,3-프로판디올, 2-디메틸
 아미노-2-메틸-1-프로판올, 1-디메틸아미노-2-프로판올,
 3-디메틸아미노-1-프로판올, 2-디메틸아미노-1-프로판올,
 2-디에틸아미노-1-프로판올, 2-디에틸아미노-1-에탄올, 2-에틸아미노-1-에탄올,
 1-(디메틸아미노)2-프로판올, 3-아미노-1-프로판올, 2-아미노-1-프로판올,
 1-아미노-2-프로판올, 1-아미노-펜탄올, 2-(디메틸아미노)에탄올,
 2-디에틸아미노에탄올, 2-디프로필아미노에탄올, 2-부틸아미노에탄올,
 2-t-부틸아미노에탄올, 2-사이클로아미노에탄올, 2-아미노-2-펜탄올,

2-[비스(2-하이드록시에틸)아미노]-2-메틸-1-프로판올,
2-[비스(2-하이드록시에틸)아미노]-2-프로판올, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 및
트리스(하이드록시메틸)아미노메탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도
하나를 포함하는 것일 수 있다.

- [20] 일 측면에 따르면, 상기 연마입자는, 고상법 또는 액상법으로 제조되고,
연마입자 표면이 양전하를 갖도록 분산되어 있는 것일 수 있다.
- [21] 일 측면에 따르면, 상기 연마입자는, 금속산화물, 유기물 또는 무기물로 코팅된
금속산화물, 및 콜로이드 상태의 상기 금속산화물로 이루어진 군에서 선택되는
적어도 어느 하나를 포함하고, 상기 금속산화물은 실리카, 세리아, 지르코니아,
알루미나, 티타니아, 바륨 티타니아, 게르마니아, 망가니아 및 마그네시아로
이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [22] 일 측면에 따르면, 상기 연마입자의 크기는, 5 nm 내지 150 nm의 1차 입자, 30
nm 내지 300 nm의 2차 입자를 포함하는 것일 수 있다.
- [23] 일 측면에 따르면, 상기 연마입자는, 상기 STI 공정용 연마 슬러리 조성물 중 0.1
중량% 내지 10 중량%인 것일 수 있다.
- [24] 일 측면에 따르면, 상기 STI 공정용 연마 슬러리 조성물의 pH는 3 내지 6의
범위인 것일 수 있다.
- [25] 일 측면에 따르면, 물;을 더 포함하고, 상기 연마액 : 물 : 첨가액의 비율은 1 : 3
내지 10 : 1 내지 10인 것일 수 있다.
- [26] 일 측면에 따르면, 상기 STI 공정용 연마 슬러리 조성물의 제타전위는 +5 mV
내지 +70 mV의 범위인 것일 수 있다.
- [27] 일 측면에 따르면, 절연막 : 절화막의 연마 선택비가 10 : 1 내지 1000 : 1인 것일
수 있다.

발명의 효과

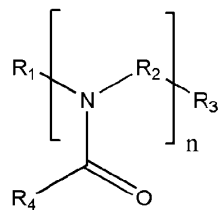
- [28] 본 발명의 STI 공정용 연마 슬러리 조성물에 의하여, 절연막 층에 대해 높은
연마율과 절화막 층에 대한 연마 억제가 가능하여 패턴 절화막 층을 보호할 수
있으며, 연마 정지 기능을 가져 높은 선택비를 가질 수 있다. 특히, 과연마 진행
시에도 절화막 층에 대한 손실을 절감할 수 있다. 또한, 패턴 웨이퍼 연마 시
절연막 디싱(dishing) 발생량을 줄일 수 있다. 따라서, 반도체 소자의 얇은 트렌치
소자 분리(shallow trench isolation; STI) 공정 등에 적용하여, 신뢰성 및 특성이
보다 우수한 반도체 소자의 제조를 가능하게 할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [29] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본
발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이
본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한
설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의
바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자,

운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

- [30] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [31] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [32] 이하, 본 발명의 STI 공정용 연마 슬러리 조성물에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [33]
- [34] 본 발명의 일 실시예에 따른 STI 공정용 연마 슬러리 조성물은, 연마입자를 포함하는 연마액; 및 아마이드 결합을 갖는 중합체를 포함하는 질화막 연마억제제를 포함하는 첨가액;을 포함한다.
- [35] 본 발명의 STI 공정용 연마 슬러리 조성물에 의하여, 절연막 층에 대해 높은 연마율과 질화막 층에 대한 연마 억제가 가능하여 질화막 층을 보호할 수 있으며, 연마 정지 기능을 가져 높은 선택비를 가질 수 있다. 특히, 셀 타입(Cell Type) 패턴에서 과연마 진행 시에도 질화막 층에 대한 손실을 절감할 수 있다, 또한, 패턴 웨이퍼 연마 시 절연막 디싱(dishing) 발생량을 줄일 수 있다. 따라서, 반도체 소자의 얇은 트렌치 소자 분리(shallow trench isolation; STI) 공정 등에 적용하여, 신뢰성 및 특성이 보다 우수한 반도체 소자의 제조를 가능하게 할 수 있다.
- [36] 일 측에 따르면, 상기 중합체는 하기 화학식 1로 표기되는 것일 수 있다.
- [37] [화학식 1]
- [38]



- [39] (상기 화학식에서 n은 1 이상의 정수이고, R₂는 단순결합, 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알킬렌, 알케닐렌, 시클로알킬렌, 아릴렌, 아릴알킬렌 또는 알키닐렌이고, R₁, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로 수소, 히드록시기, 관능기가 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 아랄킬(aralkyl)기이다.)

- [40] 일 측에 따르면, 상기 중합체는, 폴리(2-메틸-2-옥사졸린), 수산화기 말단을 갖는 폴리(2-메틸-2-옥사졸린), α -벤질 및 ω -아지드 말단을 갖는 폴리(2-메틸-2-옥사졸린), 아지드 말단을 갖는 폴리(2-메틸-2-옥사졸린), 피페라진 말단을 갖는 폴리(2-메틸-2-옥사졸린), 폴리(2-에틸-2-옥사졸린), 알킨 말단을 갖는 폴리(2-에틸-2-옥사졸린), α -벤질 및 ω -티올 말단을 갖는 폴리(2-에틸-2-옥사졸린), α -메틸 및 ω -2-히드록시에틸아민 말단을 갖는 폴리(2-에틸-2-옥사졸린), 아민 말단을 갖는 폴리(2-에틸-2-옥사졸린), 피페라진 말단을 갖는 폴리(2-에틸-2-옥사졸린), 폴리(2-프로틸-2-옥사졸린), 아지드 말단을 갖는 폴리(2-프로틸-2-옥사졸린) 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [41] 일 측에 따르면, 상기 중합체의 분자량은 1,000 내지 5,000,000인 것일 수 있고, 일 측에 따르면, 상기 중합체는, 상기 STI 공정용 연마 슬러리 조성물 중 0.001 중량% 내지 1 중량%인 것일 수 있다. 0.001 중량% 미만일 경우, 질화막에 대한 자동 연마정지 기능이 구현되지 않는 문제점이 발생할 수 있고, 1 중량% 이상일 경우 고분자 네트워크에 의해 연마가 충분히 이루어지지 않아 잔여물이 남는 문제점이 발생할 수 있다.
- [42]
- [43] 일 측에 따르면, 상기 첨가액은, 산화막 연마조절제로서 아민화합물;을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [44] 일 측에 따르면, 상기 아민화합물은, 디에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라아민(TETA), 테트라에틸렌펜타민(TEPA), 펜타에틸렌헥사민(PEHA), 헥사에틸렌헵타민(HEHA), 비스(헥사메틸렌)트리아민, N-(3-아미노프로필)에틸렌디아민(Am3), N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌디아민(Am4), N,N,N'-트리스(3-아미노프로필)에틸렌디아민(Am5), N-3-아미노프로필-1,3-디아미노프로판, N,N'-비스(3-아미노프로필)-1,3-디아미노프로판, N,N,N'-트리스(3-아미노프로필)-1,3-디아미노프로판, 비스-(3-아미노프로필)아민, 디프로필렌트리아민 및 트리프로필렌테트라아민으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 아민모노머; 폴리(디에틸렌트리아민)-co-에피클로로히드린, 폴리(트리에틸렌테트라아민)-co-에피클로로히드린, 테트라에틸렌펜타민(TEPA)-co-에피클로로히드린 및 펜타에틸렌헥사민(PEHA)-co-에피클로로히드린으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 아민폴리머; 또는 이들의 조합을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [45] 일 측에 따르면, 상기 아민화합물은, 상기 STI 공정용 연마 슬러리 조성물 중 0.1 ppm 내지 1000 ppm 인 것일 수 있다. 0.1 ppm 미만일 경우, 산화막 연마율이 너무 높아 디싱 또는 결함이 발생할 수 있고, 1000 ppm 초과일 경우, 연마가 되지 않는

문제점이 있다.

[46]

[47] 일 측에 따르면, 상기 첨가액은, 카르복시산, 질산, 염산, 인산, 황산, 불산, 브롬산, 요오드산, 피멜린산, 말산, 말론산, 말레산, 아세트산, 아디프산, 옥살산, 숙신산, 타르타르산, 시트르산, 락트산, 글루타르산, 글리콜산, 포름산, 푸마르산, 프로피온산, 부티르산, 히드록시부티르산, 아스파르트산, 이타콘산, 트리카발산, 수베르산, 벤조산, 페닐아세트산, 나프토산, 만델산, 피콜린산, 니코틴산, 이소니코틴산, 퀴놀린산, 안트라닐산, 푸자르산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 피리딘카르복실산, 살리실산, 글루타민산, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산 코폴리머 및 폴리술폰산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상의 산성물질;을 더 포함할 수 있다. 상기 폴리아크릴산 코폴리머는, 예를 들어, 폴리아크릴산-술폰산 코폴리머(polyacrylic acid-sulfonic acid copolymer), 폴리아크릴산-말론산 코폴리머(polyacrylic acid-malonic acid copolymer) 및 폴리아크릴산-폴리스티렌 코폴리머(polyacrylic acid-polystyrene copolymer)를 포함할 수 있다.

[48] 일 측에 따르면, 상기 산성 물질은, 상기 STI 공정용 연마 슬러리 조성물 중 0.001 중량% 내지 1 중량%인 것일 수 있다. 상기 산성 물질이 상기 STI 공정용 연마 슬러리 조성물 중 0.001 중량% 미만이거나, 1 중량% 초과인 경우 슬러리 조성물의 안정성이 확보되지 않아 원하는 성능이 구현되지 않거나, 결함이 발생하는 문제점이 있다.

[49]

[50] 일 측에 따르면, 상기 첨가액은, 염기성 물질;을 더 포함하고, 상기 염기성 물질은, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 암모니아, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화마그네슘, 수산화루비듐, 수산화세슘, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 아르기닌, 히스티딘, 라이신, 메틸아민, 에탄올아민, 프로필아민, 부틸아민, 이소프로필아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디프로필아민, 에틸렌 디아민, 프로판 디아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 테트라메틸아민, 프리에틸렌 테트라아민, 테트라에틸렌 펜타민, N-메틸디에탄올아민, N-프로필디에탄올아민, N-이소프로필 디에탄올아민, N-(2-메틸프로필)디에탄올아민, N-n-부틸디에탄올아민, N-t-부틸에탄올아민, N-시아클로헥실디에탄올아민, N,N-비스(2-하이드록시프로필)에탄올아민, 트리아이소프로판올아민, 2-아미노-2-에틸-1,3-프로판디올, 2-디메틸아미노-2-메틸-1-프로판올, 1-디메틸아미노-2-프로판올, 3-디메틸아미노-1-프로판올, 2-디메틸아미노-1-프로판올, 2-디에틸아미노-1-프로판올, 2-디에틸아미노-1-에탄올, 2-에틸아미노-1-에탄올, 1-(디메틸아미노)2-프로판올, 3-아미노-1-프로판올, 2-아미노-1-프로판올, 1-아미노-2-프로판올, 1-아미노-펜탄올, 2-(디메틸아미노)에탄올, 2-디에틸아미노에탄올, 2-디프로필아미노에탄올, 2-부틸아미노에탄올,

2-t-부틸아미노에탄올, 2-사이클로아미노에탄올, 2-아미노-2-펜탄올,
2-[비스(2-하이드록시에틸)아미노]-2-메틸-1-프로판올,
2-[비스(2-하이드록시에틸)아미노]-2-프로판올, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 및
트리스(하이드록시메틸)아미노메탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도
하나를 포함하는 것일 수 있다.

- [51] 일 측에 따르면, 상기 염기성 물질은, 상기 STI 공정용 연마 슬러리 조성물 중
0.01 중량% 내지 1 중량%인 것일 수 있다. 상기 염기성 물질이 상기 STI 공정용
연마 슬러리 조성물 중 0.01 중량% 미만이거나, 1 중량% 초과인 경우 슬러리
조성물의 안정성이 확보되지 않아 원하는 성능이 구현되지 않거나, 결함이
발생하는 문제점이 있다.
- [52]
- [53] 일 측면에 따르면, 상기 연마입자는, 고상법 또는 액상법으로 제조되고,
연마입자 표면이 양전하를 갖도록 분산되어 있는 것일 수 있다. 상기 액상법은
연마 입자 전구체를 수용액 중에서 화학적 반응을 발생시키고, 결정을 성장시켜
미립자를 얻는 졸-겔(sol-gel) 법이나 연마입자 이온을 수용액에서 침전시키는
공침법 및 고온 고압 하에서 연마입자를 형성하는 수열합성법 등을 적용하여
제조될 수 있다. 또한, 상기 고상법은 연마입자 전구체를 400°C 내지 1,000°C의
온도에서 하소하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [54] 일측에 따르면, 상기 연마입자는, 금속산화물, 유기물 또는 무기물로 코팅된
금속산화물, 및 콜로이드 상태의 상기 금속산화물로 이루어진 군에서 선택되는
적어도 어느 하나를 포함하고, 상기 금속산화물은 실리카, 세리아, 지르코니아,
알루미나, 티타니아, 바륨 티타니아, 게르마니아, 망가니아 및 마그네시아로
이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 예를
들어, 상기 연마입자는 양전하로 분산된 세리아인 것일 수 있다. 상기 양전하로
분산된 세리아는 양전하로 활성화된 첨가액과 혼합되어 더 높은 단차 제거 성능
및 자동 연마 정지 기능이 구현될 수 있다.
- [55]
- [56] 일 측면에 따르면, 상기 연마입자는, 5 nm 내지 150 nm의 1차 입자, 30 nm 내지
300 nm 의 2차 입자를 포함하는 것일 수 있다. 상기 연마입자의 평균 입경의
측정은, 주사전자현미경 분석 또는 동적광산란으로 측정될 수 있는 시야 범위
내에 있는 복수의 입자의 입경의 평균값이다. 1차 입자의 크기에 있어서, 입자
균일성을 확보하기 위해서 150 nm 이하이어야 하며, 5 nm 미만인 경우에는
연마율이 저하될 수 있고, 상기 STI 공정용 연마 슬러리 조성물 중 2차 입자의
크기에 있어서, 2차 입자의 크기가 30 nm 미만인 경우 밀링으로 인하여 작은
입자가 과도하게 발생하면 세정성이 저하되고, 웨이퍼 표면에 과량의 결함이
발생하며, 300 nm를 초과하는 경우 과잉 연마가 이루어져 선택비 조절이
어려워지고, 디싱, 침식 및 표면 결함이 발생할 가능성이 있다.
- [57] 일 측에 따르면, 상기 연마입자는 단일 사이즈 입자 이외에도, 다분산(multi

dispersion) 형태의 입자분포를 포함하는 혼합입자를 사용할 수 있는데, 예를 들어, 2종의 상이한 평균입도를 가지는 연마입자가 혼합되어 바이모달(bimodal) 형태의 입자 분포를 가지거나 3종의 상이한 평균입도를 가지는 연마입자가 혼합되어 3가지 피크를 보이는 입도 분포를 가지는 것일 수 있다. 또는, 4종 이상의 상이한 평균입도를 가지는 연마입자가 혼합되어 다분산 형태의 입자분포를 가질 수 있다. 상대적으로 큰 연마입자와 상대적으로 작은 연마입자가 혼재함으로써 더 우수한 분산성을 가지며, 웨이퍼 표면에 스크래치를 감소시키는 효과를 기대할 수 있다.

[58]

[59]

[60] *64일 측면에 따르면, 상기 연마입자는, 상기 STI 공정용 연마 슬러리 조성물 중 0.1 중량% 내지 10 중량%인 것일 수 있다. 상기 연마입자가 상기 STI 공정용 연마 슬러리 조성물 중 1 중량% 미만인 경우 연마 속도가 감소되는 문제가 있고, 10 중량% 초과인 경우 연마속도가 너무 높고, 연마입자 수의 증가로 인하여 표면의 잔류하게 되는 입자 흡착성에 의하여 표면 결함을 발생시킬 수 있다.

[61]

[62] 일 측면에 따르면, 상기 STI 공정용 연마 슬러리 조성물의 pH는 3 내지 6의 범위인 것일 수 있다. pH가 상기 범위를 벗어나는 경우 분산 안정성이 급격히 저하되어 응집이 발생하게 되는 문제가 있다.

[63]

[64] 일 측면에 따르면, 상기 STI 공정용 연마 슬러리 조성물은 제조 공정 상, 농축제조 및 희석(Dilution) 공정을 포함할 수 있다. 일측에 따르면, STI 연마 공정용 슬러리 조성물은 물;을 더 포함하고, 상기 연마액: 물: 첨가액의 비율은 1:3 내지 10:1 내지 10인 것일 수 있다. 상기 물은, 예를 들어, 탈이온수, 이온 교환수 및 초순수를 포함할 수 있다. 상기 첨가액의 비율이 1 내지 4의 범위에서는 첨가액의 비율이 적을수록 벌크(bulk)한 고단차 연마에 사용이 적합하고, 5 내지 10의 범위에서는 첨가액의 비율이 높아질수록 질화막 연마정지 기능이 강화되어 STI연마 공정에서 효과적으로 소자 분리 할 수 있다.

[65] 일측에 따르면, 연마액과 첨가액을 따로 준비하여 연마 직전 혼합하여 사용하는 2액형 형태로 제공될 수 있고, 연마액과 첨가액이 혼합되어 있는 1액형 형태로 제공될 수도 있다.

[66]

[67] 일 측면에 따르면, 상기 STI 공정용 연마 슬러리 조성물은 양(positive)의 전하를 나타내는 포지티브 슬러리 조성물일 수 있으며, 상기 슬러리 조성물의 제타전위는 +5 mV 내지 +70 mV의 범위인 것일 수 있다. 양으로 하전된 연마입자로 인하여, 높은 분산 안정성을 유지하여 연마입자의 응집이 발생하지 않아 마이크로-스크래치 발생을 감소시킬 수 있다.

[68]

- [69] 일 측면에 따르면, STI 공정용 연마 슬러리 조성물은 절연막 : 질화막의 연마 선택비가 10 : 1 내지 1000 : 1인 것일 수 있다. 상기 절연막 연마율이 1,000 Å/min 내지 10,000 Å/min이고, 상기 질화막 연마율이 30 Å/min 이하인 것일 수 있다. 더욱 바람직하게는 상기 질화막 연마율이 10 Å/min 이하인 것일 수 있다. 본 발명의 STI 공정용 연마 슬러리 조성물은, 아마이드 결합을 갖는 중합체를 포함함으로써, 질화막의 표면에서 연마를 억제하게 되므로, 질화막 자동연마 정지 기능을 가지는 것일 수 있다.
- [70]
- [71] 즉, 본 발명의 STI 공정용 연마 슬러리 조성물에 의하여, 절연막 층에 대해 높은 연마율과 질화막 층에 대한 연마 억제가 가능하여 질화막 층을 보호할 수 있다. 또한, 패턴 웨이퍼 연마 시 절연막 디싱(dishing) 발생량을 줄일 수 있다. 따라서, 반도체 소자의 얕은 트렌치 소자 분리(shallow trench isolation; STI) 공정 등에 적용하여, 신뢰성 및 특성이 보다 우수한 반도체 소자의 제조를 가능하게 할 수 있다.
- [72]
- [73] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [74] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [75]
- [76] **[비교예 1]**
- [77] 입자크기가 150 nm인 세리아 연마입자를 포함하는 연마액을 제조하였다.
- [78] 아민화합물로서 테트라 에틸렌 펜타민(Tetraethylenepentamine) 0.01 중량%, 연마억제제로서 폴리(디에틸렌트리아민)-co-에피클로로히드린 (DT-EH) 0.002 중량%, 염기성 물질로서 히스티딘 0.08 중량% 및 산성 물질로서 락트산 0.024 중량%를 혼합하여 pH 4.5의 첨가액을 제조하였다.
- [79] 상기 연마액 : 물 : 첨가액의 비율을 1 : 6 : 3으로 하여 STI 연마 공정용 슬러리 조성물을 제조하였다.
- [80]
- [81] **[비교예 2]**
- [82] 입자크기가 150 nm인 세리아 연마입자를 포함하는 연마액을 제조하였다.
- [83] 아민화합물로서 펜타 에틸렌 헥사민(Pentaethylenehexamine) 0.01 중량%, 연마억제제로서 폴리(디에틸렌트리아민)-co-에피클로로히드린 (DT-EH) 0.002 중량%, 염기성 물질로서 히스티딘 0.08 중량% 및 산성 물질로서 락트산 0.024 중량%를 혼합하여 pH 4.5의 첨가액을 제조하였다.
- [84] 상기 연마액 : 물 : 첨가액의 비율을 1 : 6 : 3으로 하여 STI 연마 공정용 슬러리 조성물을 제조하였다.
- [85]
- [86] **[실시예 1]**

- [87] 입자크기가 150 nm인 세리아 연마입자를 포함하는 연마액을 제조하였다.
- [88] 아민화합물로서 테트라 에틸렌 펜타민(Tetraethylenepentamine) 0.05 중량%, 연마억제제로서 폴리(2-에틸-2-옥사졸린) 0.1 중량%, 염기성 물질로서 히스티딘 0.08 중량% 및 산성 물질로서 락트산 0.024 중량%를 혼합하여 pH 5의 첨가액을 제조하였다.
- [89] 상기 연마액 : 물 : 첨가액의 비율을 1 : 6 : 3으로 하여 STI 연마 공정용 슬러리 조성물을 제조하였다.
- [90]
- [91] **[실시예 2]**
- [92] 입자크기가 150 nm인 세리아 연마입자를 포함하는 연마액을 제조하였다.
- [93] 아민화합물로서 펜타 에틸렌 헥사민(Pentaethylenehexamine) 0.005 중량%, 연마억제제로서 폴리(2-에틸-2-옥사졸린) 0.1 중량%, 염기성 물질로서 히스티딘 0.08 중량% 및 산성 물질로서 락트산 0.024 중량%를 혼합하여 pH 5의 첨가액을 제조하였다.
- [94] 상기 연마액 : 물 : 첨가액의 비율을 1 : 6 : 3으로 하여 STI 연마 공정용 슬러리 조성물을 제조하였다.
- [95]
- [96] **[실시예 3]**
- [97] 입자크기가 150 nm인 세리아 연마입자를 포함하는 연마액을 제조하였다.
- [98] 아민화합물로서 펜타 에틸렌 헥사민(Pentaethylenehexamine) 0.005 중량%, 연마억제제로서 폴리(2-에틸-2-옥사졸린) 0.1 중량%, 염기성 물질로서 히스티딘 0.08 중량% 및 산성 물질로서 락트산 0.024 중량%를 혼합하여 pH 4.5의 첨가액을 제조하였다.
- [99] 상기 연마액 : 물 : 첨가액의 비율을 1 : 6 : 3으로 하여 STI 연마 공정용 슬러리 조성물을 제조하였다.
- [100]
- [101] **[실시예 4]**
- [102] 입자크기가 150 nm인 세리아 연마입자를 포함하는 연마액을 제조하였다.
- [103] 아민화합물로서 펜타 에틸렌 헥사민(Pentaethylenehexamine) 0.075 중량%, 연마억제제로서 폴리(2-에틸-2-옥사졸린) 0.1 중량%, 염기성 물질로서 히스티딘 0.08 중량% 및 산성 물질로서 락트산 0.024 중량%를 혼합하여 pH 5의 첨가액을 제조하였다.
- [104] 상기 연마액 : 물 : 첨가액의 비율을 1 : 6 : 3으로 하여 STI 연마 공정용 슬러리 조성물을 제조하였다.
- [105]
- [106] **[실시예 5]**
- [107] 입자크기가 150 nm인 세리아 연마입자를 포함하는 연마액을 제조하였다.
- [108] 아민화합물로서 펜타 에틸렌 헥사민(Pentaethylenehexamine) 0.01 중량%,

연마액제제로서 폴리(2-에틸-2-옥사졸린) 0.1 중량%, 염기성 물질로서 히스티딘 0.08 중량% 및 산성 물질로서 락트산 0.024 중량%를 혼합하여 pH 5의 첨가액을 제조하였다.

[109] 상기 연마액 : 물 : 첨가액의 비율을 1 : 6 : 3으로 하여 STI 연마 공정용 슬러리 조성물을 제조하였다.

[110]

[111] [실시예 6]

[112] 입자크기가 150 nm인 세리아 연마입자를 포함하는 연마액을 제조하였다.

[113] 아민화합물로서 펜타 에틸렌 헥사민(Pentaethylenehexamine) 0.0125 중량%, 연마액제제로서 폴리(2-에틸-2-옥사졸린) 0.1 중량%, 염기성 물질로서 히스티딘 0.08 중량% 및 산성 물질로서 락트산 0.024 중량%를 혼합하여 pH 5의 첨가액을 제조하였다.

[114] 상기 연마액 : 물 : 첨가액의 비율을 1 : 6 : 3으로 하여 STI 연마 공정용 슬러리 조성물을 제조하였다.

[115]

[116] [연마 조건]

[117] 1. 연마기: AP-300 (300 mm, KCTECH 社)

[118] 2. 패드: IC 1000 (DOW 社)

[119] 3. 연마 시간: 60sec

[120] 4. 플레이트 RPM (Platen RPM): 93 rpm

[121] 5. 스핀들 RPM (Spindle RPM): 87 rpm

[122] 6. 압력: 4 psi

[123] 7. 유량 (Flow rate): 250 ml/min

[124] 8. 사용된 웨이퍼: PE-TEOS 20 K (Å), SiN 2500 K (Å), STI SiN 패턴 웨이퍼, 트렌치 깊이 1 K (Å)

[125]

[126] 하기 표 1은 비교예 1 내지 2, 및 실시예 1 내지 6의 STI 공정용 연마 슬러리 조성물 및 슬러리 조성물을 이용하여 블랭킷 웨이퍼를 연마하였을 때, 산화막(TEOS) 및 질화막(SiN)의 제거속도(Removal Rate: RR)를 나타낸 것이다.

[127]

【표 1】

구분	Formulation					300mm CMP	
	Polyamine	Acid	Base	Polymer	pH	TEOS RR (Å/min)	SiN RR (Å/min)
비교예 1	Tetraethylenepent amine 0.01%	LA 0.024%	HTD 0.08%	DT-EH 0.002%	4.5	3381	22
비교예 2	Pentaethylenhexa mine 0.01%	LA 0.024%	HTD 0.08%	DT-EH 0.002%	4.5	2293	18
실시예 1	Tetraethylenepent amine 0.05%	LA 0.024%	HTD 0.08%	Poly(2-ethyl-2- oxazoline) 0.1%	5	1930	11
실시예 2	Pentaethylenhexa mine 0.005%	LA 0.024%	HTD 0.08%	Poly(2-ethyl-2- oxazoline) 0.1%	5	2817	10
실시예 3	Pentaethylenhexa mine 0.005%	LA 0.024%	HTD 0.08%	Poly(2-ethyl-2- oxazoline) 0.1%	4.5	2071	8
실시예 4	Pentaethylenhexa mine 0.075%	LA 0.024%	HTD 0.08%	Poly(2-ethyl-2- oxazoline) 0.1%	5	2132	8
실시예 5	Pentaethylenhexa mine 0.01%	LA 0.024%	HTD 0.08%	Poly(2-ethyl-2- oxazoline) 0.1%	5	1485	8
실시예 6	Pentaethylenhexa mine 0.0125%	LA 0.024%	HTD 0.08%	Poly(2-ethyl-2- oxazoline) 0.1%	5	1416	5

[128] 상기 표 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 STI 공정용 연마 슬러리 조성물은 연마억제제로 폴리(2-에틸-2-옥사졸린)을 사용함에 따라 비교예의 DT-EH를 사용했을 때보다 아민 화합물을 소량 사용해도 산화막 연마율은 유지하면서 질화막 연마정지 효과가 우수한 것을 알 수 있다.

[129] 즉, 본 발명의 STI 공정용 연마 슬러리 조성물은, 아마이드 결합을 갖는 중합체를 포함하는 연마억제제를 포함함으로써, 질화막의 표면에서 연마를 억제하게 되므로, 질화막 자동연마 정지 기능을 가지는 것일 수 있다. 특히, 과연마 진행 시에도 질화막 층에 대한 손실을 절감할 수 있다,

[130]

[131] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나,

해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.