

명세서

발명의 명칭: 연마 슬러리 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은, 다결정실리콘 막의 CMP(Chemical mechanical polishing) 공정을 위한, 연마 슬러리 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 화학기계적 연마(CMP) 공정은 반도체 웨이퍼 표면을 연마 패드에 접촉하여 회전 운동을 하면서 연마제와 각종 화합물들이 함유된 슬러리를 이용하여 평탄하게 연마하는 공정을 말한다. 일반적으로 금속의 연마 공정은 산화제에 의하여 금속 산화물(MO_x)이 형성되는 과정과 형성된 금속 산화물을 연마입자가 제거하는 과정이 반복하여 일어나는 것으로 알려져 있다.
- [3] 반도체 소자가 다양해지고 고집적화됨에 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 웨이퍼 상에 형성된 특정한 막에서의 단차를 제거하기 위한 평탄화 기술로서 CMP(chemical mechanical polishing) 공정이 이용된다. CMP 조성물은 한 유형의 집적 회로 성분을 또 다른 성분에 대해 제거하는데 있어서 선택적이다. 웨이퍼 표면의 CMP를 위한 조성물 및 방법은 관련 기술분야에 널리 공지되어 있다. 반도체 웨이퍼 표면의 연마를 위한 CMP 슬러리 조성물은 전형적으로 연마입자, 다양한 첨가 화합물 등을 포함한다. 3차원 트랜지스터 적층을 갖는 플래시 메모리 장치(3D 플래시 메모리)가 점점 더 인기있다. 3D 플래시 응용을 위한 연마 슬러리는 일반적으로 다결정실리콘의 높은 연마율, 산화실리콘의 연마선택비, 뿐만 아니라 양호한 표면 토포그래피 및 낮은 결함 수준 등을 제공해야 한다. 또한, 알칼리 영역에서만 가능한 다결정실리콘 막질의 고연마율이 확보되는 연마 슬러리 조성물의 한계를 극복해야 한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

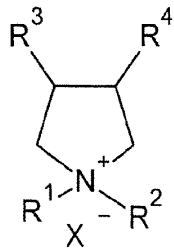
- [4] 본 발명은 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해서, 다결정실리콘의 높은 연마 성능, 예를 들어, 산성 영역에서 높은 연마 성능을 구현할 수 있는, 다결정실리콘 막 연마를 위한, 연마 슬러리 조성물에 관한 것이다.
- [5] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

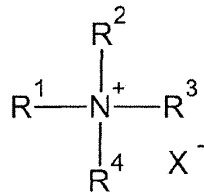
- [6] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 콜로이드 실리카 연마입자; 4급 암모늄 양이온성 모노머; 및 산성 물질; 을 포함하는, 다결정실리콘 연마를 위한, 연마 슬러리

조성물에 관한 것이다.

- [7] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 콜로이달 실리카 연마입자는 양이온성 표면 전하를 갖고, 상기 콜로이달 실리카 연마입자는, 10 nm 내지 200 nm인 단일 사이즈 입자이거나 10 nm 내지 200 nm의 2종 이상의 상이한 사이즈를 가지는 혼합 입자를 포함하는 것일 수 있다.
- [8] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 연마입자는, 상기 슬러리 조성물 중 0.0001 중량% 내지 10 중량%인 것일 수 있다.
- [9] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 4급 암모늄 양이온성 모노머는, 하기의 화학식 1 내지 화학식 3로 표시되는 화합물 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [10] [화학식 1]



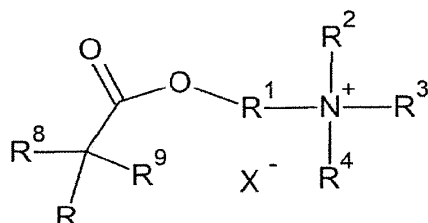
- [11] [화학식 2]



- [12] (상기 화학식 1에서 R¹ 내지 R⁴는, 각각, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 직쇄 또는 분지형의 탄소수 2 내지 50의 알케닐기 및 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알콕실기에서 선택되고,
- [13] 상기 화학식 2에서 R¹ 내지 R⁴는, 각각, 수소, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 직쇄 또는 분지형의 탄소수 2 내지 50의 알케닐기 및 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알콕실기 및 탄소수 6 내지 30의 방향족 고리에서 선택되고,
- [14] 상기 화학식 1 및 상기 화학식 2에서 X는, 반대 이온이며, 하이드록사이드(OH⁻), 할로젠, 설페이트(SO₄²⁻), 포스페이트(PO₄³⁻), 나이트레이트(NO₃⁻),

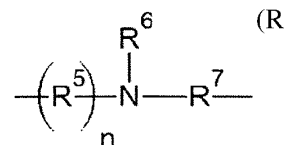
하이드로젠설페이트(HSO_4^-), 메틸 메테인설포네이트(CH_3SO_3^-), 퍼클로레이트(ClO_4^-) 및 헥사플루오로 포스페이트(PF_6^-)에서 선택된다.)

[15] [화학식 3]



[16] (상기 화학식 3에서 R, R⁸ 및 R⁹는, 수소, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 직쇄 또는 분지형의 탄소수 2 내지 50의 알케닐기 및 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알콕실기 및 탄소수 6 내지 30의 방향족 고리에서 선택되고,

[17] R¹은, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬렌기 및



R⁵ 및 R⁷은, 각각, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬렌기이고, R⁶는, 수소, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬기; 또는 직쇄 또는 분지형의 탄소수 2 내지 50의 알케닐기이고, n은 0 또는 1이다)에서 선택되고,

[18] R² 내지 R⁴는, 각각, 수소, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 직쇄 또는 분지형의 탄소수 2 내지 50의 알케닐기 및 탄소수 6 내지 30의 방향족 고리에서 선택되고,

[19] X는, 반대 이온이며, 하이드록사이드(OH^-), 할로젠, 설페이트(SO_4^{2-}), 포스페이트(PO_4^{3-}), 나이트레이트(NO_3^-), 하이드로젠설페이트(HSO_4^-) 또는 메틸 메테인설포네이트(CH_3SO_3^-), 퍼클로레이트(ClO_4^-) 및 헥사플루오로 포스페이트(PF_6^-)에서 선택된다.)

[20] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 화학식 1에서 R¹ 내지 R⁴는, 각각 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 10의 알킬기에서 선택되는 것일 수 있다.

[21] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 화학식 2에서 R² 내지 R⁴는, 각각 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 10의 알킬기에서 선택되고, 상기 화학식 2에서 R⁸ 내지 R⁹는 중 적어도 하나는 수소인 것일 수 있다.

[22] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 4급 암모늄 양이온성 모노머는, 상기 조성물 중 0.0001 중량% 내지 0.5 중량%인 것일 수 있다.

[23] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 산성 물질은, 무기산, 유기산 또는 이 둘을 포함하고, 상기 산성 물질은, 상기 연마 슬러리 조성물 중 0.0001 중량% 내지 1 중량%인 것일 수 있다.

- [24] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 무기산은, 황산, 질산, 인산, 규산, 불산, 붕산, 브롬산, 요오드산, 염산 및 과염소산으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [25] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 유기산은, 모노카르복실산, 디카르복실산 또는 이 둘을 포함하고, 상기 유기산은, 시트르산(citric acid), 옥살산(oxalic acid), 프로피온산(propionic acid), 스테아린산(stearic acid), 피루브산(pyruvic acid), 아세트산(acetic acid), 아세토아세트산(acetoacetic acid), 글리옥실산(glyoxylic acid), 말산(malic acid), 말론산(malonic acid), 디메틸말론산, 말레산(maleic acid), 글루타르산(glutaric acid), 아디프산(adipic acid), 2-메틸아디프산, 트리메틸아디프산, 피메린산(pimelic acid), 프탈산(phthalic acid), 트리멜리트산(trimellitic acid), 타르타르산(tartaric acid), 글리콜산(glycolic acid), 2,2-디메틸글루타르산, 락트산(lactic acid), 이소루신(isoleucine), 뷰티르산(butyric acid), 숙신산(succinic acid), 3,3-디에틸숙신산 및 아스코르빈산(ascorbic acid)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [26] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 산성 물질은, 2종 이상의 산성 물질의 적용 시, 제1 산성 물질 대 나머지 산성 물질의 질량비는 9 : 1 내지 1 : 9인 것일 수 있다.
- [27] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 연마 슬러리 조성물은 염기성 화합물을 더 포함하고, 상기 염기성 화합물은, 암모니아, 암모늄메틸프로판올(Ammonium methyl propanol; AMP), 테트라메틸암모늄하이드록사이드(Tetra methyl ammonium hydroxide; TMAH), 수산화암모늄, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화마그네슘, 수산화루비듐, 수산화세슘, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 이미다졸, 모노에탄올아민(Monoethanolamine, MEA), 다이에탄올아민(Diethanol amine, DEA), 트리에탄올아민(TEA), 1,5-디아미노-3-펜탄올, 2-디메틸아미노-2-메틸-1-프로판올, 1-아미노-2-프로판올, 1-디메틸아미노-2-프로판올, 1,3-디아미노-2-프로판올, 3-디메틸아미노-1-프로판올, 2-아미노-1-프로판올, 2-디메틸아미노-1-프로판올, 2-디에틸아미노-1-프로판올, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올, 2-디에틸아미노-1-에탄올, 2-에틸아미노-1-에탄올, 1-(디메틸아미노)2-프로판올, N-메틸디에탄올아민, N-프로필디에탄올아민, N-이소프로필디에탄올아민, N-(2-메틸프로필)디에탄올아민, N-n-부틸디에탄올아민, N-t-부틸에탄올아민, N-시아클로헥실디에탄올아민, 2-(디메틸아미노)에탄올, 2-디에틸아미노에탄올, 2-디프로필아미노에탄올, 2-브틸아미노에탄올, 2-t-부틸아미노에탄올, 2-사이클로아미노에탄올, 2-아미노-2-펜타놀, 2-[비스(2-하이드록시에틸)아미노]-2-메틸-1-프로판올, 2-[비스(2-하이드록시에틸)아미노]-2-프로판올, N,N-비스(2-하이드록시프로필)에탄올아민, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 트리스(하이드록시메틸)아미노메탄, 트리아이소프로판올아민,

테트라에틸암모늄하이드록사이드(Tetraethyl ammonium hydroxide, TEAH), 테트라프로필암모늄하이드록사이드(Tetrapropylammonium hydroxide, TPAH), 테트라부틸암모늄하이드록사이드(Tetrabutylammonium hydroxide), 테트라펜틸암모늄하이드록사이드(Tetrapentylammonium hydroxide, TBAH), 메틸(트리하이드록시에틸)암모늄하이드록사이드(Methyl(trishydroxyethyl) ammonium hydroxide), 트리부틸에틸암모늄하이드록사이드(Tributylethylammonium hydroxide), (2-하이드록시에틸)트리에틸암모늄하이드록사이드((2-hydroxyethyl), triethyl ammonium hydroxide), (2-하이드록시에틸)트리프로필암모늄하이드록사이드((2-hydroxyethyl) tripropylammonium hydroxide) 및 (1-하이드록시프로필)트리에틸암모늄하이드록사이드((1-hydroxypropyl) trimethylammonium hydroxide)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

- [28] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 슬러리 조성물의 pH는 2 내지 11인 것일 수 있다.
- [29] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 연마 슬러리 조성물의 다결정실리콘 막에 대한 연마속도는, 2000 Å/min 이상인 것일 수 있다.
- [30] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 연마 슬러리 조성물의 pH 3 내지 5 또는 pH 9 내지 11에서, 다결정실리콘 막 대 실리콘 질화막, 실리콘 산화막 또는 이 둘을 포함하는 막의 선택비는, 10 : 1 내지 1000 : 1인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [31] 본 발명은, 다결정실리콘 막에 대한 고연마율 확보 및 연마 성능을 개선시킬 수 있는 연마 슬러리 조성물을 제공하는 것으로, 예를 들어, 염기성 영역뿐만 아니라 산성 영역에서도 다결정성 실리콘막의 고연마율 확보가 가능하고, 질화막, 산화막 등의 다른 막에 대한 양호한 연마 선택비를 구현시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [32] 이하 본 발명의 실시예들을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- [33] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가

가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

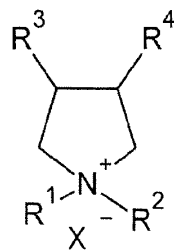
- [34] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [35] 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [36] 또한, 실시예의 구성요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성요소 사이에 또 다른 구성요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.
- [37] 어느 하나의 실시예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시 예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시 예에 기재한 설명은 다른 실시 예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [38] 이하 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.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] 이하, 본 발명은, 연마 슬러리 조성물에 대하여 실시예를 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예에 제한되는 것은 아니다.
- [42] 본 발명은, 연마 슬러리 조성물에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 연마 슬러리 조성물은, 콜로이드 실리카 연마입자; 4급 암모늄 양이온성 모노머; 및 산성 물질;을 포함할 수 있다.

- [43] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 콜로이달 실리카 연마입자는, 10 nm 내지 200 nm; 또는 20 nm 내지 200 nm의 사이즈 입자를 포함할 수 있다. 상기 연마입자의 사이즈 범위 내에 포함되면 목적하는 연마율 확보와 사이즈 증가에 의한 과연마를 방지할 수 있다. 예를 들어, 상기 연마입자는, 10 nm 내지 200 nm인 단일 사이즈 입자이거나 10 nm 내지 200 nm의 2종 이상의 상이한 사이즈를 가지는 혼합 입자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 연마입자는, 10 nm 내지 50 nm 크기의 제1 입자 및 50 nm 초과 내지 100 nm의 제2 입자를 포함하고, 제1 입자 대 제2 입자의 혼합비(질량비)는 1 : 0.1 내지 10일 수 있다. 상기 사이즈는, 입자의 형태에 따라 직경, 길이, 두께 등을 의미할 수 있다. 예를 들어, 상기 연마입자의 크기는 입자의 형태에 따라 직경, 반경, 최대 길이 등일 수 있다. 상기 연마입자의 평균 입경은, XRD, SEM, TEM, BET 또는 동적광산란으로 측정될 수 있는 시야 범위 내에 있는 복수의 입자의 입경의 평균값을 의미할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 입자는 합성 반응에서 초기에 형성된 입자로서 비-응집된 입자를 의미하고, 상기 복수의 제1 입자들이 서로 응집(aggregation)되어 제2 입자를 형성할 수 있다. 상기 제1 입자 크기가 상기 범위 미만일 경우 연마율이 저하될 수 있고, 상기 범위를 초과할 경우 균일성이 저하될 수 있다. 또한, 상기 제2 입자 크기가 상기 범위 미만일 경우 연마율이 저하되거나 밀링으로 인하여 작은 입자가 발생하여 세정성이 저하되고 웨이퍼 표면에 과량의 결함이 발생할 수 있으며, 상기 범위를 초과할 경우 과잉 연마가 이루어져 디싱, 침식 및 표면 결함이 발생할 수 있다.
- [44] 본 발명의 일 예로, 상기 콜로이달 실리카 연마입자는, 30(m²/g) 내지 150 (m²/g)의 단일 비표면적 입자이거나 또는 30(m²/g) 내지 150(m²/g)의 2종 이상의 상이한 비표면적을 가지는 혼합 입자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 연마입자는, 30(m²/g) 내지 80(m²/g) 비표면적의 제1 입자 및 80 (m²/g) 초과 내지 150(m²/g) 비표면적의 제2 입자를 포함하고, 제1 입자 대 제2 입자의 혼합비(질량비)는 1 : 0.1 내지 10일 수 있다. 상기 비표면적 범위 내에 포함되면 연마 대상막과 접촉 부분의 면적을 충분히 확보하여 높은 수준의 연마 속도를 제공하고, 연마 대상막의 표면에 스크래치 및 디싱 발생을 낮출 수 있다. 상기 비표면적은, BET(Brunauer-Emmett-Teller; BET)법으로 측정할 수 있다. 예를 들어, 기공분포 측정기(Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc, Belsorp-II mini)를 사용하여 질소 가스 흡착 유통법에 의해 BET 6 점법으로 측정할 수 있다.
- [45] 본 발명의 일 예로, 상기 콜로이달 실리카 연마입자는, 구형, 각형, 침상(針狀) 형상 및 판상(板狀) 형상으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [46] 본 발명의 일 예로, 상기 콜로이달 실리카 연마입자는, 유기물 및/또는 무기물로 코팅, 표면 치환 또는 이 둘에 의해서 양이온성 표면 전하를 나타낼 수 있다. 또한, 상기 콜로이달 실리카 연마입자는, 실리카 입자 표면의 치환기의

종류, 예를 들어, NH_3^+ 등의 양이온 등의 치환, 치환기 밀도(또는, 개수)의 제어 등을 통해 실리카 표면 전하를 제어할 수 있다. 예를 들어, 상기 콜로이달 실리카 연마입자의 양이온성 표면 전하는, 액체 담체 내에서 pH 1 내지 6에서 8 mV 이상; 10 mV 이상; 15 mV 이상; 또는 40 mV 이상의 양전하 제타전위를 나타낼 수 있다.

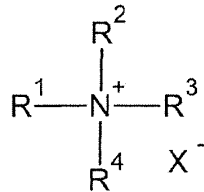
- [47] 본 발명의 일 예로, 상기 콜로이달 실리카 연마입자는, 상기 슬러리 조성물 중 0.0001 중량% 내지 10 중량%; 0.001 중량% 내지 10 중량%; 또는 0.1 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 연마 대상막(예를 들어, 다결정실리콘 막)에 따라 목적하는 연마율 구현 및/또는 연마율을 조절하여 목적하는 선택비의 구현이 가능하고, 연마입자의 함량 증가에 따른 연마 대상막(예를 들어, 다결정실리콘 막) 표면에 잔류하는 연마입자 수를 줄이고, 낮은 함량에 따른 연마 속도의 감소 및 과연마로 인한 패턴에서의 디싱 또는 이로전 같은 2차 결함의 초래를 방지할 수 있다.
- [48] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 4급 암모늄 양이온성 모노머는, 하기의 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 화합물 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 4급 암모늄 양이온성 모노머는, 지방족 탄화수소 사슬(C-Chain)에 의한 소수성기와 친수성기의 구성으로 다결정실리콘의 연마 시 높은 연마율 구현에 도움을 줄 수 있다.

- [49] [화학식 1]



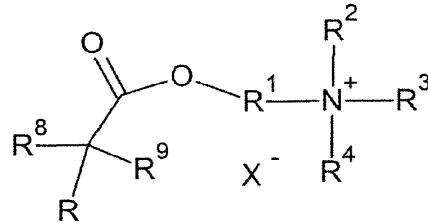
- [50] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 1에서 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는, 각각, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 직쇄 또는 분지형의 탄소수 2 내지 50의 알케닐기 및 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알콕실기에서 선택될 수 있다.
- [51] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 1에서 상기 X는, 반대 이온이며, 하이드록사이드(OH^-), 할로젠, 설페이트(SO_4^{2-}), 포스페이트(PO_4^{3-}), 나이트레이트(NO_3^-), 하이드로젠설페이트(HSO_4^-), 메틸 메테인설포네이트(CH_3SO_3^-), 퍼클로레이트(ClO_4^-) 및 헥사플루오로 포스페이트(PF_6^-)에서 선택될 수 있다. 상기 알콕실기는, $-\text{O}-\text{R}'$ 로 표시되고, R' 는 각각 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬기 및 직쇄 또는 분지형의 탄소수 2 내지 50의 알케닐기에서 선택될 수 있다.

- [52] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 1에서 알킬의 "탄소수" 각각 1 내지 50; 1 내지 30; 1 내지 20; 1 내지 10; 또는 1 내지 3에서 선택될 수 있다.
- [53] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 2에서 알케닐의 "탄소수" 각각 2 내지 50; 2 내지 30; 2 내지 20; 2 내지 10; 또는 2 내지 3에서 선택될 수 있다.
- [54] [화학식 2]



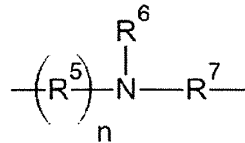
- [55] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 2에서 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는, 각각, 수소, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 직쇄 또는 분지형의 탄소수 2 내지 50의 알케닐기 및 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알콕실기 및 탄소수 6 내지 30의 방향족 고리에서 선택되고, 상기 알콕실기는, $-\text{O}-\text{R}'$ 로 표시되고, R' 는 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬기 및 직쇄 또는 분지형의 탄소수 2 내지 50의 알케닐기에서 선택될 수 있다.
- [56] 바람직하게는, 상기 화학식 2에서 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는, 각각, 수소, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 직쇄 또는 분지형의 탄소수 2 내지 50의 알케닐기 및 탄소수 6 내지 30의 방향족 고리에서 선택되고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 모두가 수소가 아니다.
- [57] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 2에서 상기 X 는, 반대 이온이며, 하이드록사이드(OH^-), 할로젠, 설페이트(SO_4^{2-}), 포스페이트(PO_4^{3-}), 나이트레이트(NO_3^-), 하이드로젠설페이트(HSO_4^-) 또는 메틸 메테인설포네이트(CH_3SO_3^-), 퍼클로레이트(ClO_4^-) 및 헥사플루오로 포스페이트(PF_6^-)에서 선택될 수 있다.
- [58] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 2에서 알킬의 "탄소수" 각각 1 내지 50; 1 내지 30; 1 내지 20; 1 내지 10; 또는 1 내지 3에서 선택될 수 있다.
- [59] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 2에서 알케닐의 "탄소수" 각각 2 내지 50; 2 내지 30; 2 내지 20; 2 내지 10; 또는 2 내지 3에서 선택될 수 있다.

[60] [화학식 3]



[61] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 3에서 R, R⁸ 및 R⁹은, 각각, 수소, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 직쇄 또는 분지형의 탄소수 2 내지 50의 알케닐기 및 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알콕실기 및 탄소수 6 내지 30의 방향족 고리에서 선택되고, 상기 알콕실기는, -O-R'로 표시되고, R'는 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬기 및 직쇄 또는 분지형의 탄소수 2 내지 50의 알케닐기에서 선택될 수 있다. 바람직하게는 상기 화학식 2에서 R, R⁸ 및 R⁹은, 각각, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 직쇄 또는 분지형의 탄소수 2 내지 50의 알케닐기 및 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알콕실기에서 선택될 수 있다.

[62] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 3에서 R¹은, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬렌기 및



(R⁵ 및 R⁷은, 각각, 직쇄 또는 분지형

탄소수 1 내지 50의 알킬렌기이고, R⁶는, 수소, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬기; 또는 직쇄 또는 분지형의 탄소수 2 내지 50의 알케닐기;이고, n은 0 또는 1이다)에서 선택될 수 있다.

[63] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 3에서 R² 내지 R⁴는, 각각, 수소, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 직쇄 또는 분지형의 탄소수 2 내지 50의 알케닐기 및 탄소수 6 내지 30의 방향족 고리에서 선택될 수 있다.

[64] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 3에서 상기 X는, 반대 이온이며, 하이드록사이드(OH⁻), 할로젠, 설페이트(SO₄²⁻), 포스페이트(PO₄³⁻), 나이트레이트(NO₃⁻), 하이드로젠설페이트(HSO₄⁻) 또는 메틸 메테인설포네이트(CH₃SO₃⁻), 퍼클로레이트(ClO₄⁻) 및 헥사플루오로 포스페이트(PF₆⁻)에서 선택될 수 있다.

[65] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 3에서 알킬의 “탄소수” 각각 1 내지 50; 1 내지 30; 1 내지 20; 1 내지 10; 또는 1 내지 3에서 선택될 수 있다. 바람직하게는 상기 화학식 2에서 R⁸ 및 R⁹ 중 적어도 하나는 수소일 수 있다.

[66] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 3에서 알케닐의 “탄소수” 각각 2 내지 50; 2

내지 30; 2 내지 20; 2 내지 10; 또는 2 내지 3에서 선택될 수 있다.

- [67] 본 발명의 일 예로, 상기 4급 암모늄 양이온성 모노머는, 디메틸디메틸암모늄 클로라이드(Dimethyldimethylammonium chloride), 디메틸디에틸암모늄 클로라이드(Dimethyldiethylammonium chloride), 디메틸디프로필암모늄 클로라이드(Dimethyldipropylammonium chloride), 디메틸디옥틸암모늄 클로라이드(Dimethyldioctylammonium chloride), 디메틸디알킬암모늄 클로라이드(Dimethyldialkylammonium chloride), 디에틸디알킬암모늄 클로라이드(Diethyldialkylammonium chloride), 디스테아릴디메틸암모늄 클로라이드(Distearyldimethylammonium chloride), 디알릴 디메틸 암모늄 클로라이드(Diallyldimethylammonium chloride, DADMAC), 디알릴 디에틸 암모늄 클로라이드(Diallyldiethylammonium chloride), 트리메틸옥틸암모늄 클로라이드(Trimethyloctylammonium chloride), 2-트리알킬암모니오에틸메타크릴레이트(예: 2-트리메틸암모니오에틸메타크릴레이트 클로라이드(2-Trimethylammonioethyl methacrylate chloride) 및 2-(트리알킬아미노)에틸아크릴레이트(예: 2-(트리메틸아미노)에틸아크릴레이트, 메틸클로라이드 쿼터늄염(2-(Dimethylamino)ethyl acrylate, methyl chloride quaternary salt)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [68] 본 발명의 일 예로, 상기 4급 암모늄 양이온성 모노머는, 상기 연마 슬러리 조성물 중 0.0001 중량% 내지 0.5 중량%이고, 상기 범위 내에 포함되면 다결정성 실리콘막의 연마 시 높은 연마율 구현, 예를 들어, 산성 영역에서 다결정성 실리콘막에 대한 높은 연마율 구현 효과를 얻을 수 있다.
- [69] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 산성 물질은, 상기 연마 슬러리 조성물의 pH 조절제의 기능과 콜로이드 실리카 입자의 분산 안정성 및 다결정실리콘의 연마 성능 개선에 도움을 줄 수 있으며, 예를 들어, 무기산, 유기산 또는 이 둘을 포함할 수 있다.
- [70] 본 발명의 일 예로, 상기 무기산은, 황산, 질산, 인산, 규산, 불산, 붕산, 브롬산, 요오드산, 염산 및 과염소산으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [71] 본 발명의 일 예로, 상기 유기산은, 모노카르복실산, 디카르복실산 또는 이 둘을 포함하고, 상기 유기산은, 시트르산(citric acid), 옥살산(oxalic acid), 프로피온산(propionic acid), 스테아린산(stearic acid), 피루브산(pyruvic acid), 아세트산(acetic acid), 아세토아세트산(acetoacetic acid), 글리옥실산(glyoxylic acid), 말산(malic acid), 말론산(malonic acid), 디메틸말론산, 말레산(maleic acid), 글루타르산(glutaric acid), 아디프산(adipic acid), 2-메틸아디프산, 트리메틸아디프산, 피메린산(pimelic acid), 프탈산(phthalic acid), 트리멜리트산(trimellitic acid), 타르타르산(tartaric acid), 글리콜산(glycollic acid), 2,2-디메틸글루타르산(2,2-dimethylglutaric acid), 락트산(lactic acid),

이소루신(isoleucine), 뷰티르산(butyric acid), 숙신산(succinic acid), 3,3-디에틸숙신산 및 아스코르빈산(ascorbic acid)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

- [72] 본 발명의 일 예로, 상기 산성 물질은, 상기 연마 슬러리 조성물 중 0.0001 중량% 내지 3 중량%; 0.001 중량% 내지 1 중량%; 또는 0.01 중량% 내지 1 중량%이고, 상기 범위 내에 포함되면 산성 물질의 함량의 증가에 따른 다결정실리콘의 CMP 연마량의 상승 효과를 얻는데 유리하고, 상기 산성 물질은, 2종 이상의 산성 물질의 적용 시 제1 산성 물질 대 나머지 산성 물질의 질량비는, 9:1 내지 1:9로 포함되어 다결정실리콘의 연마 선택비 개선에 도움을 줄 수 있다.
- [73] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 연마 슬러리 조성물은, 염기성 화합물을 더 포함할 수 있다. 본 발명의 일 예로, 상기 염기성 화합물은, pH 조절제의 기능과 콜로이드 실리카 입자의 분산 안정성 및 다결정실리콘의 연마 성능 개선에 도움을 줄 수 있으며, 상기 염기성 화합물은, 암모니아, 암모늄메틸프로판올(Ammonium methyl propanol; AMP), 테트라메틸암모늄하이드록사이드(Tetra methyl ammonium hydroxide; TMAH), 수산화암모늄, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화마그네슘, 수산화루비듐, 수산화세슘, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 이미다졸, 모노에탄올아민(Monoethanolamine, MEA), 디에탄올아민(Diethanol amine, DEA), 트리에탄올아민(TEA), 1,5-디아미노-3-펜탄올, 2-디메틸아미노-2-메틸-1-프로판올, 1-아미노-2-프로판올, 1-디메틸아미노-2-프로판올, 1,3-디아미노-2-프로판올, 3-디메틸아미노-1-프로판올, 2-아미노-1-프로판올, 2-디메틸아미노-1-프로판올, 2-디에틸아미노-1-프로판올, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올, 2-디에틸아미노-1-에탄올, 2-에틸아미노-1-에탄올, 1-(디메틸아미노)2-프로판올, N-메틸디에탄올아민, N-프로필디에탄올아민, N-이소프로필디에탄올아민, N-(2-메틸프로필)디에탄올아민, N-n-부틸디에탄올아민, N-t-부틸디에탄올아민, N-시아클로헥실디에탄올아민, 2-(디메틸아미노)에탄올, 2-디에틸아미노에탄올, 2-디프로필아미노에탄올, 2-부틸아미노에탄올, 2-t-부틸아미노에탄올, 2-사이클로아미노에탄올, 2-아미노-2-펜타놀, 2-[비스(2-하이드록시에틸)아미노]-2-메틸-1-프로판올, 2-[비스(2-하이드록시에틸)아미노]-2-프로판올, N,N-비스(2-하이드록시프로필)에탄올아민, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 트리스(하이드록시메틸)아미노메탄, 트리아이소프로판올아민, 테트라에틸암모늄하이드록사이드(Tetraethyl ammonium hydroxide, TEAH), 테트라프로필암모늄하이드록사이드(Tetrapropylammonium hydroxide, TPAH), 테트라부틸암모늄하이드록사이드(Tetrabutylammonium hydroxide), 테트라펜틸암모늄(Tetrapentylammonium hydroxide, TBAH),

메틸(트리하이드록시에틸)암모늄하이드록사이드(Methyl(trishydroxyethyl)ammonium hydroxide), 트리부틸에틸암모늄하이드록사이드(Tributylethylammonium hydroxide), (2-하이드록시에틸)트리에틸암모늄하이드록사이드((2-hydroxyethyl),triethylammonium hydroxide), (2-하이드록시에틸)트리프로필암모늄하이드록사이드((2-hydroxyethyl) tripropylammonium hydroxide) 및 (1-하이드록시프로필)트리에틸암모늄하이드록사이드((1-hydroxypropyl) trimethylammonium hydroxide)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

- [74] 본 발명의 일 예로, 상기 염기성 화합물은, 상기 연마 슬러리 조성물 중 0.0001 중량% 내지 3 중량%; 0.001 중량% 내지 1 중량% 또는 0.01 중량% 내지 1.0 중량%이고, 상기 범위 내에 포함되면 다결정실리콘의 CMP 연마량의 상승 효과를 얻는데 유리할 수 있다.
- [75] 본 발의 일 실시 예에 따라, 상기 연마 슬러리 조성물의 pH는, 2 내지 11이고, 예를 들어, pH 3 내지 5 또는 pH 9 내지 11일 수 있다. 상기 연마 슬러리 조성물은, pH 3 내지 5의 산성 영역에서 분산 안정성과 다결정실리콘 막의 높은 연마 성능을 구현할 수 있다. 또한, 상기 pH 범위를 벗어나 높은 염기성 영역을 형성할 경우에, 연마 후 반도체 재료의 탈락이 크게 발생하게 될 수 있어, 연마 대상 기재, 예를 들어, 웨이퍼 표면의 거칠기(roughness)가 일정하지 않고, 디싱, 침식, 침식, 부식 및 표면 불균형과 같은 결함을 발생시킬 수 있다.
- [76] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 연마 슬러리 조성물은, 다결정실리콘 막을 포함하는 기재의 연마에 적용되고, 예를 들어, 다결정실리콘 막을 포함하는 기재의 화학적-기계적 연마 공정(CMP)에 적용될 수 있다.
- [77] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 연마 슬러리 조성물은, 양의 제타전위를 가지며, 예를 들어, 1 mV 내지 100 mV; 10 mV 내지 80 mV; 또는 20 mV 내지 60 mV의 제타전위를 가질 수 있다. 상기 제타전위 범위 내에 포함되면, 소수성의 다결정실리콘 막의 연마속도를 향상시킬 수 있다.
- [78] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 연마 슬러리 조성물은, 알칼리 영역에서 음의 제타전위를 나타낼 수 있으며, -1 mV 이하; -10 mV 이하; -30 mV 이하; 또는 -30 mV 내지 -100 mV일 수 있다.
- [79] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 다결정실리콘 막을 포함하는 기재에 상기 연마 슬러리 조성물로 연마 공정을 진행할 경우에, 상기 다결정실리콘 막에 대한 연마속도는 2000 Å/min 이상; 3000 Å/min 이상이고, 예를 들어, 2000 Å/min 내지 5000 Å/min일 수 있다.
- [80] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 다결정실리콘 막, 실리콘 질화막, 실리콘 산화막 또는 이 둘을 포함하는 막을 포함하는 기재에 상기 연마 슬러리 조성물로 연마 공정을 진행할 경우에, 상기 다결정실리콘 막의 높은 연마 선택비를

구현할 수 있으며, 예를 들어, 상기 연마 슬러리 조성물의 pH 3 내지 5 또는 pH 9 내지 11에서 다결정실리콘 막 대 실리콘 질화막, 실리콘 산화막 또는 이 둘을 포함하는 막의 선택비는, 10 : 1 내지 3000 : 1인 것일 수 있다.

[81] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[82] **실시예 1**

[83] 하기의 표 1에 따라 양이온성 표면 전하를 갖는 콜로이달 실리카(60 nm 내지 80 nm의 사이즈), 4급 암모늄 양이온성 모노머(디알릴디메틸암모늄 클로라이드) 및 pH 조절제로 질산(Nitric acid)을 pH 4가 될 때까지 혼합하여 연마 슬러리 조성물을 제조하였다.

[84] **실시예 2**

[85] 하기의 표 1에 따라 양이온성 표면 전하를 갖는 콜로이달 실리카(60 nm 내지 80 nm의 사이즈), 4급 암모늄 양이온성 모노머(디알릴디메틸암모늄 클로라이드) 및 pH 조절제로 질산(Nitric acid)을 pH 4가 될 때까지 혼합하여 연마 슬러리 조성물을 제조하였다.

[86] **실시예 3**

[87] 하기의 표 1에 따라 양이온성 표면 전하를 갖는 콜로이달 실리카(60 nm 내지 80 nm의 사이즈), 4급 암모늄 양이온성 모노머(디알릴디메틸암모늄 클로라이드) 및 pH 조절제로 질산(Nitric acid)을 pH 4가 될 때까지 혼합하여 연마 슬러리 조성물을 제조하였다.

[88] **실시예 4**

[89] 하기의 표 1에 따라 양이온성 표면 전하를 갖는 콜로이달 실리카(60 nm 내지 80 nm의 사이즈), 4급 암모늄 양이온성 모노머(디알릴디메틸암모늄 클로라이드) 및 pH 조절제로 질산(Nitric acid)을 pH 4가 될 때까지 혼합하여 연마 슬러리 조성물을 제조하였다.

[90] **실시예 5**

[91] 하기의 표 1에 따라 양이온성 표면 전하를 갖는 콜로이달 실리카(60 nm 내지 80 nm의 사이즈), 4급 암모늄 양이온성 모노머(디알릴디메틸암모늄 클로라이드) 및 pH 조절제로 질산(Nitric acid)을 pH 4가 될 때까지 혼합하여 연마 슬러리 조성물을 제조하였다.

[92] **실시예 6**

[93] 하기의 표 1에 따라 양이온성 표면 전하를 갖는 콜로이달 실리카(60 nm 내지 80 nm의 사이즈), 4급 암모늄 양이온성 모노머(디알릴디메틸암모늄 클로라이드) 및 pH 조절제로 질산(Nitric acid)을 pH 4가 될 때까지 혼합하여 연마 슬러리 조성물을 제조하였다.

[94] **실시예 7**

[95] 하기의 표 1에 따라 양이온성 표면 전하를 갖는 콜로이달 실리카(30 nm 내지 40

nm의 사이즈), 4급 암모늄 양이온성 모노머(디알릴디메틸암모늄 클로라이드) 및 pH 조절제로 질산(Nitric acid)을 pH 4가 될 때까지 혼합하여 연마 슬러리 조성물을 제조하였다.

[96] **실시예 8**

[97] 하기의 표 1에 따라 양이온성 표면 전하를 갖는 콜로이달 실리카(10 nm 내지 20 nm의 사이즈), 4급 암모늄 양이온성 모노머(디알릴디메틸암모늄 클로라이드) 및 pH 조절제로 질산(Nitric acid)을 pH 4가 될 때까지 혼합하여 연마 슬러리 조성물을 제조하였다.

[98] **실시예 9**

[99] 하기의 표 1에 따라 양이온성 표면 전하를 갖는 콜로이달 실리카(10 nm 내지 20 nm의 사이즈), 4급 암모늄 양이온성 모노머(디알릴디메틸암모늄 클로라이드) 및 pH 조절제로 수산화칼륨(KOH)을 pH 11이 될 때까지 혼합하여 연마 슬러리 조성물을 제조하였다.

[100] **실시예 10**

[101] 하기의 표 1에 따라 양이온성 표면 전하를 갖는 콜로이달 실리카(60 nm 내지 80 nm의 사이즈), 4급 암모늄 양이온성 모노머(트리메틸옥틸암모늄 클로라이드) 및 pH 조절제로 질산(Nitric acid)을 pH 4가 될 때까지 혼합하여 연마 슬러리 조성물을 제조하였다.

[102] **실시예 11**

[103] 하기의 표 1에 따라 양이온성 표면 전하를 갖는 콜로이달 실리카(60 nm 내지 80 nm의 사이즈, F-2 또는 G-1), 4급 암모늄 양이온성 모노머(트리메틸옥틸암모늄 클로라이드) 및 pH 조절제로 질산(Nitric acid)을 pH 4가 될 때까지 혼합하여 연마 슬러리 조성물을 제조하였다.

[104] **비교예 1**

[105] 표 1에 따라 질소계 비이온성 화합물(아크릴 아마이드)를 첨가한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 연마 슬러리 조성물을 제조하였다.

[106] **비교예 2**

[107] 표 1에 따라 4급 암모늄 양이온성 모노머를 첨가하지 않은 것 외에는 실시예 1과 동일하게 연마 슬러리 조성물을 제조하였다.

[108] **비교예 3**

[109] 하기의 표 1에 따라 양이온성 표면 전하를 갖는 콜로이달 실리카(60 nm 내지 80 nm의 사이즈), 양이온성 중합체(P2VP, Poly(2-vinylpyridine) 및 pH 조절제로 질산(Nitric acid)을 pH 4가 될 때까지 혼합하여 연마 슬러리 조성물을 제조하였다.

[110] **비교예 4**

[111] 하기의 표 1에 따라 양이온성 표면 전하를 갖는 콜로이달 실리카(60 nm 내지 80 nm의 사이즈), 양이온성 중합체(PEI, Polyethyleneimine) 및 pH 조절제로 질산(Nitric acid)을 pH 4가 될 때까지 혼합하여 연마 슬러리 조성물을

제조하였다.

[112] **비교예 5**

[113] 하기의 표 1에 따라 양이온성 표면 전하를 갖는 콜로이달 실리카(60 nm 내지 80 nm의 사이즈), 음이온성 중합체(PAA, Polyacrylic acid) 및 pH 조절제로 질산(Nitric acid)을 pH 4가 될 때까지 혼합하여 연마 슬러리 조성물을 제조하였다.

[114] **비교예 6**

[115] 하기의 표 1에 따라 양이온성 표면 전하를 갖는 콜로이달 실리카(60 nm 내지 80 nm의 사이즈), 비이온성 중합체(PEG, Polyethylene glycol) 및 pH 조절제로 질산(Nitric acid)을 pH 4가 될 때까지 혼합하여 연마 슬러리 조성물을 제조하였다.

[116] **비교예 7**

[117] 하기의 표 1에 따라 양이온성 표면 전하를 갖는 콜로이달 실리카(30 nm 내지 40 nm의 사이즈), 비이온성 중합체(PEG, Polyethylene glycol) 및 pH 조절제로 질산(Nitric acid)을 pH 4가 될 때까지 혼합하여 연마 슬러리 조성물을 제조하였다.

[118] **연마 특성 평가**

[119] 실시예 및 비교예의 연마 슬러리 조성물을 이용하여 하기와 같은 연마 조건으로 폴리실리콘막 함유 기판을 연마하였다.

[120] [연마 조건]

[121] (1) 연마장비 : ST#01(KCT)

[122] (2) Carrier rpm/Platen rpm : 87/93

[123] (3) Wafer Pressure : 3 psi

[124] (4) Slurry Flow rate(ml/min) : 250 ml/min

[125] (5) 패드 : IC 1000

[126] (6) 시간 : 60s

[127] (7) R-ring pressure : 6 psi

[128] 연마 특성을 평가하기 위하여, 실시예 및 비교예에 따른 연마 슬러리 조성물을 이용하여 폴리 실리콘 웨이퍼 기판 연마 후 연마속도 및 연마 이후에 패턴 표면의 recess를 측정하였으며, 그 결과는, 표 1에 나타내었다.

[129]

【표 1】

	콜로이달 실리카 입자		첨가제-1		pH	Poly-Si 연마량 (Å/min)	Nitride 연마량 (Å/min)	Oxide 연마량 (Å/min)
	종류	Wt%	종류	Wt%				
실시예 1	F-1	1	DADMAC	0.0025	4	3124	20	10
실시예 2	F-1	1	DADMAC	0.005	4	3348	25	18
실시예 3	F-1	1	DADMAC	0.01	4	3412	31	24
실시예 4	F-1	1	DADMAC	0.02	4	3416	33	27
실시예 5	F-1	1	DADMAC	0.05	4	3442	31	25
실시예 6	F-1	2	DADMAC	0.01	4	3712	50	84
실시예 7	F-2	1	DADMAC	0.01	4	3241	72	34
실시예 8	G-1	1	DADMAC	0.01	4	3398	22	29
실시예 9	G-1	1	DADMAC	0.01	11	3811	29	19
실시예 10	F-1	1	MTAC	0.01	4	3361	41	29
실시예 11	F-2	1	MTAC	0.01	4	3492	44	37

[130]

비교예 1	F-1	1	Amide	0.01	4	218	21	12
비교예 2	F-1	1	-	-	4	126	18	8
비교예 3	F-1	1	P2VP	0.01	4	234	32	14
비교예 4	F-1	1	PEI	0.01	4	1119	29	13
비교예 5	F-1	1	PAA	0.01	4	119	2	12
비교예 6	F-1	1	PEG	0.01	4	42	21	29
비교예 7	F-2	1	PEG	0.01	4	57	12	54

[131] (1) 연마입자 표면처리제

[132] F-1 : PL-3C(FUSO, cation type)

[133] F-2 : PL-1C(FUSO, cation type)

[134] G-1 : BS-1 LC(FUSO)

[135] pH 조절제 : 질산, KOH 및 TEA(Triethanolamine)에서 선택하고, 각각 0.03 중량% 내지 0.1 중량%로 투입함.

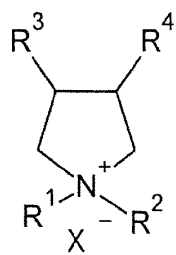
[136] 표 1을 살펴보면, 본 발명에 의한 연마 슬러리 조성물은, 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 4급 암모늄 양이온성 모노머의 첨가 시 산성 영역에서 다결정실리콘 막에 대한 고연마율의 연마 성능을 확보할 수 있다. 즉, 본 발명에 의한 연마 슬러리 조성물은, 비교예의 비이온성 중합체, 음이온성 중합체 및 양이온성 중합체의 적용에 비하여 다결정실리콘 막에 대한 높은 연마율과, 실리콘 옥사이드 및 실리콘 질화막에 대한 높은 연마 선택비를 구현할 수 있음을 확인할 수 있다.

[137] 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.

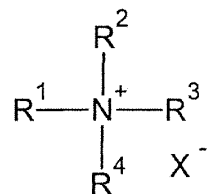
청구범위

- [청구항 1] 콜로이달 실리카 연마입자;
4급 암모늄 양이온성 모노머; 및
산성 물질;
을 포함하는,
다결정실리콘 연마를 위한, 연마 슬러리 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 콜로이달 실리카 연마입자는 양이온성 표면 전하를 갖고,
상기 콜로이달 실리카 연마입자는, 10 nm 내지 200 nm인 단일 사이즈
입자이거나 10 nm 내지 200 nm의 2종 이상의 상이한 사이즈를 가지는
혼합 입자를 포함하는 것인,
연마 슬러리 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 연마입자는,
상기 슬러리 조성물 중 0.0001 중량% 내지 10 중량%인 것인,
연마 슬러리 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 4급 암모늄 양이온성 모노머는,
하기의 화학식 1 내지 화학식 3로 표시되는 화합물 중 적어도 하나 이상을
포함하는 것인, 연마 슬러리 조성물:

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식 1에서 R^1 내지 R^4 는, 각각, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 직쇄 또는 분지형의 탄소수 2 내지 50의 알케닐기 및 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알콕실기에서 선택되고,

상기 화학식 2에서 R^1 내지 R^4 는, 각각, 수소, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 직쇄 또는 분지형의 탄소수 2 내지 50의 알케닐기 및 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알콕실기 및 탄소수 6 내지 30의 방향족 고리에서 선택되고,

상기 화학식 1 및 상기 화학식 2에서 X 는, 반대 이온이며,

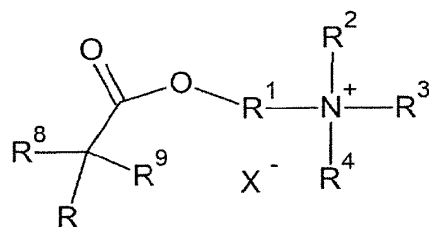
하이드록사이드(OH^-), 할로젠, 설페이트(SO_4^{2-}), 포스페이트(PO_4^{3-}),

나이트레이트(NO_3^-), 하이드로젠설페이트(HSO_4^-), 메틸

메테인설페네이트(CH_3SO_3^-), 퍼클로레이트(ClO_4^-) 및 헥사플루오로

포스페이트(PF_6^-)에서 선택된다.)

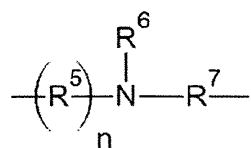
[화학식 3]



(상기 화학식 3에서 R , R^8 및 R^9 는, 수소, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 직쇄 또는 분지형의 탄소수 2 내지 50의 알케닐기 및 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알콕실기 및 탄소수 6 내지 30의 방향족 고리에서 선택되고,

R^1 은, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬렌기 및

(R^5 및 R^7 은, 각각, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지



50의 알킬렌기이고, R^6 는, 수소, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬기; 또는 직쇄 또는 분지형의 탄소수 2 내지 50의 알케닐기이고, n 은 0 또는 1이다)에서 선택되고,

R^2 내지 R^4 는, 각각, 수소, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 직쇄 또는 분지형의 탄소수 2 내지 50의 알케닐기 및 탄소수 6 내지 30의 방향족 고리에서 선택되고,

X 는, 반대 이온이며, 하이드록사이드(OH^-), 할로젠, 설페이트(SO_4^{2-}), 포스페이트(PO_4^{3-}), 나이트레이트(NO_3^-), 하이드로젠설페이트(HSO_4^-) 또는 메틸 메테인설포네이트($CH_3SO_3^-$), 퍼클로레이트(ClO_4^-) 및 헥사플루오로 포스페이트(PF_6^-)에서 선택된다.)

[청구항 5]

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 R^1 내지 R^4 는, 각각 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 10의 알킬기에서 선택되는 것인,

연마 슬러리 조성물.

[청구항 6]

제1항에 있어서,

상기 화학식 2에서 R^2 내지 R^4 는, 각각 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 10의 알킬기에서 선택되고,

상기 화학식 2에서 R^8 내지 R^9 중 적어도 하나는 수소인 것인,

연마 슬러리 조성물.

[청구항 7]

제1항에 있어서,

상기 4급 암모늄 양이온성 모노머는,

상기 조성물 중 0.0001 중량% 내지 0.5 중량%인 것인,

연마 슬러리 조성물.

[청구항 8]

제1항에 있어서,

상기 산성 물질은, 무기산, 유기산 또는 이 둘을 포함하고,

상기 산성 물질은, 상기 연마 슬러리 조성물 중 0.0001 중량% 내지 1 중량%인 것인,

연마 슬러리 조성물.

[청구항 9]

제8항에 있어서,

상기 무기산은,

황산, 질산, 인산, 규산, 불산, 붕산, 브롬산, 요오드산, 염산 및

과염소산으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,

연마 슬러리 조성물.

[청구항 10]

제8항에 있어서,

상기 유기산은, 모노카르복실산, 디카르복실산 또는 이 둘을 포함하고,

상기 유기산은, 시트르산(citric acid), 옥살산(oxalic acid),

프로피온산(propionic acid), 스테아린산(stearic acid), 피루브산(pyruvic

acid), 아세트산(acetic acid), 아세토아세트산(acetoacetic acid), 글리옥실산(glyoxylic acid), 말산(malic acid), 말론산(malonic acid), 디메틸말론산, 말레산(maleic acid), 글루타르산(glutaric acid), 아디프산(adipic acid), 2-메틸아디프산, 트리메틸아디프산, 피메린산(pimelic acid), 프탈산(phthalic acid), 트리멜리트산(trimellitic acid), 타르타르산(tartaric acid), 글리콜산(glycollic acid), 2,2-디메틸글루타르산, 락트산(lactic acid), 이소루신(isoleucine), 뷰티르산(butyric acid), 숙신산(succinic acid), 3,3-디에틸숙신산 및 아스코르빈산(ascorbic acid)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인, 연마 슬러리 조성물.

- [청구항 11] 제8항에 있어서,
상기 산성 물질은,
2종 이상의 산성 물질의 적용 시, 제1 산성 물질 대 나머지 산성 물질의 질량비는 9 : 1 내지 1 : 9인 것인,
연마 슬러리 조성물.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 연마 슬러리 조성물은 염기성 화합물을 더 포함하고,
상기 염기성 화합물은, 암모니아, 암모늄메틸프로판올(Ammonium methyl propanol; AMP), 테트라메틸암모늄하이드록사이드(Tetra methyl ammonium hydroxide; TMAH), 수산화암모늄, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화마그네슘, 수산화루비듐, 수산화세슘, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 이미다졸, 모노에탄올아민(Monoethanolamine, MEA), 디에탄올아민(Diethanol amine, DEA), 트리에탄올아민(TEA), 1,5-디아미노-3-펜탄올, 2-디메틸아미노-2-메틸-1-프로판올, 1-아미노-2-프로판올, 1-디메틸아미노-2-프로판올, 1,3-디아미노-2-프로판올, 3-디메틸아미노-1-프로판올, 2-아미노-1-프로판올, 2-디메틸아미노-1-프로판올, 2-디에틸아미노-1-프로판올, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올, 2-디에틸아미노-1-에탄올, 2-에틸아미노-1-에탄올, 1-(디메틸아미노)2-프로판올, N-메틸디에탄올아민, N-프로필디에탄올아민, N-이소프로필디에탄올아민, N-(2-메틸프로필)디에탄올아민, N-n-부틸디에탄올아민, N-t-부틸디에탄올아민, N-시아클로헥실디에탄올아민, 2-(디메틸아미노)에탄올, 2-디에틸아미노에탄올, 2-디프로필아미노에탄올, 2-부틸아미노에탄올, 2-t-부틸아미노에탄올, 2-사이클로아미노에탄올, 2-아미노-2-펜타놀, 2-[비스(2-하이드록시에틸)아미노]-2-메틸-1-프로판올,

2-[비스(2-하이드록시에틸)아미노]-2-프로판올,
 N,N-비스(2-하이드록시프로필)에탄올아민, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올,
 트리스(하이드록시메틸)아미노메탄, 트리아이소프로판올아민,
 테트라에틸암모늄하이드록사이드(Tetraethyl ammonium hydroxide,
 TEAH), 테트라프로필암모늄하이드록사이드(Tetrapropylammonium
 hydroxide, TPAH),
 테트라부틸암모늄하이드록사이드(Tetrabutylammonium hydroxide),
 테트라펜틸암모늄(Tetrapentylammonium hydroxide, TBAH),
 메틸(트리하이드록시에틸)암모늄하이드록사이드(Methyl(trishydroxyethyl)
)ammonium hydroxide),
 트리부틸에틸암모늄하이드록사이드(Tributylethylammonium hydroxide),
 (2-하이드록시에틸)트리에틸암모늄하이드록사이드((2-hydroxyethyl), triet
 hylammonium hydroxide),
 (2-하이드록시에틸)트리프로필암모늄하이드록사이드((2-hydroxyethyl)
 tripropylammonium hydroxide) 및
 (1-하이드록시프로필)트리에틸암모늄하이드록사이드((1-hydroxypropyl)
 trimethylammonium hydroxide)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나
 이상을 포함하는 것인,
 연마 슬러리 조성물.

- [청구항 13] 제1항에 있어서,
 상기 슬러리 조성물의 pH는 2 내지 11인 것인,
 연마 슬러리 조성물.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,
 상기 연마 슬러리 조성물의 다결정실리콘 막에 대한 연마속도는,
 2000 Å/min 이상인 것인,
 연마 슬러리 조성물.
- [청구항 15] 제1항에 있어서,
 상기 연마 슬러리 조성물의 pH 3 내지 5 또는 pH 9 내지 11에서,
 다결정실리콘 막 대 실리콘 질화막, 실리콘 산화막 또는 이 둘을 포함하는
 막의 선택비는,
 10 : 1 내지 1000 : 1인 것인,
 연마 슬러리 조성물.