

CeO₂로 코팅된 CMP 슬러리용 SiO₂ 나노입자 제조

조현민, 강현욱, 김성현*

고려대학교 공과대학 화공생명공학과
(kimsh@korea.ac.kr*)

Preparation of SiO₂ nanoparticle coated with CeO₂ for CMP slurry

Hyoun Min Cho, Hyun Uk Kang, Sung Hyun Kim*

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
(kimsh@korea.ac.kr*)

서론

1995년에 SEMATECH(Semiconductor Manufacturing Technology Consortium)에서는 DRAM 기술에 대한 2010년까지의 road map을 발표하였다. 이미 여기에서 64Gbit DRAM의 실현이 예상되었고, 현재에 이르러서는 giga bit의 ULSI(Ultra Large Scale Integration Circuit; 초고밀도집적회로) 시대로 돌입하려 하고 있다. ULSI 기술은 크게 미세화를 통한 고밀도·고집적화와, 과거의 이차원 회로를 적층한 삼차원적 구조를 구성하는 두 가지 방향으로 발달하고 있다. 이에 따라 광원을 이용하여 회로를 만드는 공정으로서 device의 집적률을 결정하는 lithography 공정은 다층화에 적합하도록 광원을 단파장화하는 기술과 focus margin을 위한 요철 제거 기술에 크게 영향을 받게 되었다. 따라서 device 제조 과정 중 요철을 제거하기 위한 평탄화 공정이 반드시 필요하게 된 것이다.[1] 이러한 평탄화 공정 중 현재 가장 보편적으로 이용되는 것은 CMP 공정이다.

CMP(Chemical Mechanical Polishing) 공정은 1960년대에 미국의 IBM사에서 개발한 기술로 치환 화학 반응에 기초를 두고 있다. CMP 공정에 가장 큰 영향을 미치는 요소는 물리적 마찰을 통해 평탄화 정밀도를 결정하는 연마 패드와 화학적 작용을 통해 품위와 능률을 결정하는 연마 슬러리이다. 슬러리는 슬러리 용액, 슬러리 입자, 계면활성제와 기타 첨가물로 구성되며, 슬러리의 화학적 작용은 슬러리 용액과 입자의 특성에 대부분 의존한다.

본 연구에서는 CMP 공정용 슬러리에 사용될 나노입자를 제조하고 그 특성을 관찰하였다.

이론

CMP 공정은 크게 산화막 연마와 금속막 연마로 나눌 수 있으며, 연마 대상에 따라 각기 다른 mechanism이 제안되어 있다. 특히 실리콘 산화막의 연마에 관해서는 일반적으로 Cook이 제안한 모델(Fig. 1)이 받아들여지고 있다.[2] 산화막 표면의 siloxane(Si-O-Si) 결합은 CMP 공정 중에 인가된 압력과 슬러리 내의 알칼리의 작용으로 물분자와 반응하기 쉬운 상태가 되고, 수화반응에 의해 siloxane 결합이 깨어져 두 개의 hydroxyl(Si-OH) 결합을 생성한다. 이렇게 형성된 hydroxyl 결합은 슬러리의 연마제 입자 표면의 hydroxyl기와 반응하여 연마제와 산화막 표면의 실리콘이 결합된 상태가 되고, 연마제 입자가 이동하면서 산화막 표면의 Si-O 결합이 함께 떨어져 나감으로써 산화막 표면이 제거된다.[3]

산화막 연마용 슬러리 입자로는 주로 실리카(SiO₂)가 사용되며, 최근에는 세리아(CeO₂)의 사용도 증가하고 있다. SiO₂는 다양한 제조 방법을 통해 원하는 크기와 모양의 입자를 비교적 쉽게 제조할 수 있고, 그 특성에 관해 많은 연구가 이루어져 있어 공정에 이용하

기 좋은 장점이 있다. 하지만 연마속도와 선택비가 낮은 단점을 가지고 있다. CeO_2 는 전통적으로 유리렌즈 가공에 사용된 물질로 공정 조건에 따라 차이가 있지만, 일반적으로 실리카 입자에 비해 3배인 $400 \text{ \AA}/\text{min}$ 의 연마 속도를 나타내어[4] 양산성 측면에서 유리하다. 또한 적절한 유기첨가제를 사용하면 산화막 대 질화막의 연마 선택비가 실리카에 비해 2~3배로 향상된다. 그러나 CeO_2 는 구형의 무결정 SiO_2 와 달리 대부분 각진 결정성을 가지며, 이로 인한 scratch가 발생하여 불량을 일으키는 문제점을 가지고 있다.[3]

본 연구에서는 산화막 연마에 이용되는 대표적 슬러리 입자인 실리카와 세리아의 장점을 모두 이용할 수 있는 슬러리 입자의 제조를 목적으로 하고 있으며, 그 과정에서 실리카 입자 표면에 Ce를 코팅하기 위한 연구를 진행하였다.

실리카는 금속이나 금속산화물에 대해 강한 친화력을 가지고 있어 sol-gel 방법, Stöber 방법 등을 이용하여 제조하거나 전구체 없이 SiO_2 를 직접 첨가하여 금속이나 금속산화물과 결합시킬 수 있다.[5, 6] 본 연구에서는 암모니아 수용액을 촉매로 이용하여[5, 7] 상용 실리카 입자(Ludox-LS, Aldrich)를 Ce로 직접 코팅하는 실험을 수행하였다.

실험 방법

상용 실리카 콜로이드(Ludox-LS, Aldrich) 1g을 100ml DI water로 희석하고 빠른 속도로 교반하면서 Ce 전구체인 $Ce(NO_3)_3$ (Junsei)를 가했다. 혼합 용액을 30분간 강하게 교반하고 암모니아 수용액을 천천히 가한 후 24시간 동안 강하게 교반하였다.

각 물질의 양론비는 $Si:NH_3:Ce=1:1:1$ 를 기준하였으며, $Ce(NO_3)_3$ 의 농도가 0.1M일 때 실리카 콜로이드 희석액의 초기 pH가 8, 10, 12인 조건에 대하여 실험하였다. 이와 함께 같은 조건에서 암모니아 수용액을 가하지 않은 시료를 제조하였다. 그리고 실리카 콜로이드 희석액의 초기 pH가 7일 때, $Ce(NO_3)_3$ 의 농도가 0.1M, 0.05M인 경우에 대하여 실험을 수행하였다.

생성된 입자는 ELS-8000(Otsuka) zeta-potentiometer를 통해 입도 및 제타전위를 측정하였고, 액상의 시료를 걸러 초순수로 세척한 후 60°C 의 drying oven에서 건조하여 EX-200(Horiba) Energy Dispersive spectroscopy를 통해 EDX 분석을 하였으며, S-4300(Hitachi) FE-SEM을 이용하여 SEM 이미지를 얻었다.

실험결과 및 결론

Ce 전구체의 농도를 0.1M로 고정하고 실리카 콜로이드 희석액의 초기 pH가 8, 10, 12인 경우에 대하여 관찰하였다. 암모니아 수용액을 가해 제조된 생성물은 반응 후 대략 pH 4.5를 나타내었다. 입자수를 기준으로 입경을 분석한 결과 실리카 콜로이드 희석액의 초기 pH가 8인 조건에서는 평균 140nm의 입자가 생성되었고, pH 10인 조건에서는 평균 350nm, pH 12인 조건에서는 평균 $1.3 \mu\text{m}$ 의 입자가 생성되었다.

같은 조건에서 암모니아 수용액을 가하지 않은 경우에는 반응 후 대략 pH 5.5를 나타내었으며, 입도 분석 결과 pH 8인 조건에서는 평균 70nm의 입자가 생성되었고, pH 10인 조건에서는 평균 80nm, pH 12인 조건에서는 평균 250nm의 입자가 생성되었다. EDX를 통한 성분 분석 결과 6가지 시료 모두 Ce에 대한 Si의 몰비율이 0.55~1.77로 나타났다.(Table 1)

Ce 전구체의 농도를 변화시킨 결과 입자의 크기가 감소하는 경향을 보였다.

암모니아를 가하지 않은 시료 중 실리카 콜로이드 희석액의 초기 pH가 8, 10인 시료의 제타전위를 측정한 결과 모두 0mV에 근사한 값을 나타내었다.

SiO_2 의 제타전위는 pH 2에서 등전점이 나타나고 pH가 증가함에 따라 음의 전하로 증가한다. 제조된 시료의 경우 pH 5.5 부근에서 등전점이 나타나는 것으로 보아 실리카 표면에 다른 물질이 존재하여 표면 물성이 변화한 것으로 볼 수 있다. EDX의 결과 Si와 Ce가 공존하는 것을 참고할 때 표면에 존재하는 물질은 Ce일 것으로 사료된다. 그리고 암

모니아 수용액은 일반적으로 deposition 속도를 빠르게 하는 반면[6], 생성되는 입자의 크기를 증가시키는 문제가 있을 수 있음을 확인하였다. 더불어 입자 제조에 사용되는 Ce 전구체의 농도가 저농도일 때 작은 입자가 생성되는 것을 확인할 수 있었다.

감사

본 연구는 서울지방중소기업청이 주관하는 산학연 컨소시엄의 연구지원에 의해 수행되었으며 이에 깊은 감사드립니다.

Reference

1. Doi, T., T. Kasai, T. Nakagawa, "半導體平坦化 CMP技術", 日本 株式會社 工業調查會 (2001)
2. Cook, L. M., *J. Non-Cryst. Solids*, **120**, 152(1990)
3. 남철우, 최기식, 김삼동, 김정택, "The Present and Future of CMP Technology", *Prospectives of Industrial Chemistry*, **2**(3), 11-24(1999)
4. 정해도, "CMP 공정에 사용되는 연마 소모자재 기술의 이해", *전기전자재료*, **12**(10), 19-28(1999)
5. Lu, Yu, Yadong Yin, Brian T. Mayers, Younan Xia, "Modifying the Surface Properties of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles through A Sol-gel Approach", *Nano Letters*, **2**(3), 183-186(2002)
6. Lu, Yadong, Yu Lu, Yugang Sun, Younan Xia, "Silver Nanowires Can Be Directly Coated with Amorphous Silica To Generate Well-Controlled Coaxial Nanocables of Silver/Silica", *Nano Letters*, **2**(4), 427-430(2002)
7. Reddy, Benjaram M., Ataula Khan, "Surface Characterization of CeO₂/SiO₂ and V₂O₅/CeO₂/SiO₂ Catalysts by Raman, XPS, and Other Techniques", *J. Phys. Chem. B*, **106**, 10964-10972(2002)

Table 1. 생성물의 Si/Ce 몰비율(EDX)

	pH 8	pH 10	pH 12
NH ₃ / Ce = 1	0.56	0.64	0.66
NH ₃ / Ce = 0	1.10	1.77	1.44

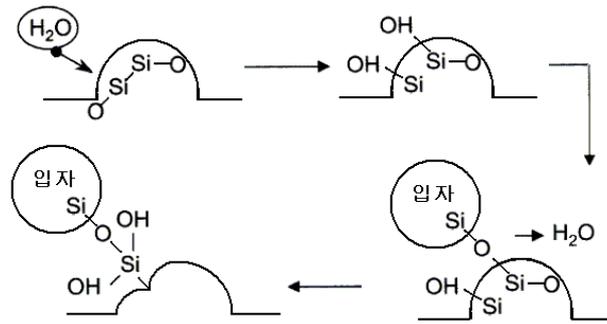


Fig. 1. 산화막 CMP 공정의 연마 메커니즘.

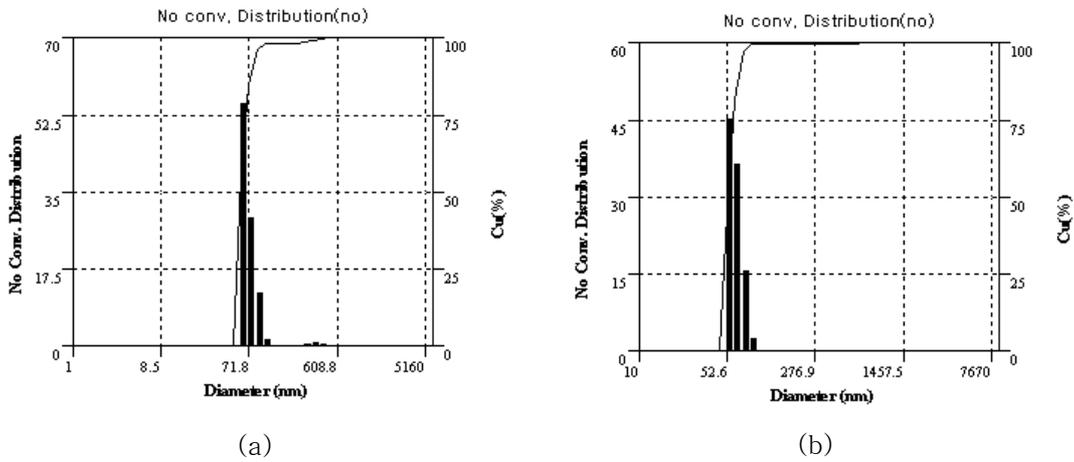


Fig. 2. Ce 전구체의 농도에 따른 입경 변화 (a)[Ce]=0.1M, (b)[Ce]=0.05M.

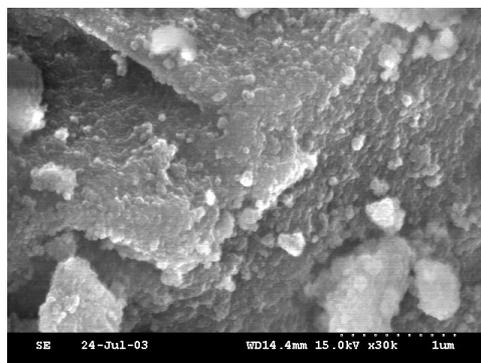


Fig. 3. 제조된 입자의 SEM 이미지, Si:NH₃:Ce=1:0:1, pH 12.