

# 나노 세리아 입자가 표면 코팅된 콜로이달 실리카 슬러리의 Oxide film 연마특성

김환철, 이승호, 김대성, 임형미

요업(세라믹)기술원

## Polishing of Oxide film by colloidal silica coated with nano ceria

Hwan Chul Kim, Seung Ho Lee, Dae sung Kim, and Hyung Mi Lim

Korea Institute of Ceramic ENG. & Tech.

**Abstract :** 100, 200nm 크기의 colloidal silica 각각에 나노 ceria 입자를 수열합성법으로 코팅하였다. Colloidal silica 입자에 ceria를 코팅 시 slurry의 pH조절과 수열처리에 이용하여 silica에 ceria가 코팅됨을 TEM과 zeta-potential을 이용하여 확인하였다. 연마 슬러리의 분산 안정성과 연마효율을 높이기 위하여 슬러리의 pH는 9로 하였으며, 이때의 zeta-potential 값은 -25 mV이었다. 1 wt%로 제조된 연마슬러리를 이용하여, 4 inch SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wafer를 압력변화에 따른 연마특성을 관찰 하였다. Ceria coated colloidal silica 100 nm, 200 nm와 commercial한 CeO<sub>2</sub>입자를 연마압력 6 psi로 oxide film을 연마한 결과 연마율이 각각 2490 Å/min, 4200 Å/min, 4300 Å/min으로 측정되었다. 또한 SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film의 6 psi압력에서 ceria coated colloidal silica 100 nm, 200 nm와 commercial한 CeO<sub>2</sub>입자의 선택비는 3, 3.8, 6.7 이었다. 입자크기가 클수록 연마율이 높으며, Preston equation을 따라 연마 압력과 연마율이 비례하였다.

**Key Words :** Colloidal silica, Ceria, Coating, Hydrothermal, Polishing

### 1. 서 론

반도체의 고 집적도화에 따라 절연층막의 형성 기술은 연마평탄화 공정을 필요로 하고 있다.[1] 절연막의 연마는 기계화학적 연마를 이용하는 CMP(Chemical Mechanical Planarization)기술이 많이 활용되며, 절연막으로는 SiO<sub>2</sub> 그리고 확산 방지막으로 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 대상이 된다.[2] SiO<sub>2</sub>에 대한 연마율은 높이고 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 연마율은 낮추는 선택적인 연마특성이 필요하며, 연마제로는 CeO<sub>2</sub>가 주로 사용된다.

CeO<sub>2</sub>는 반도체 CMP 및 glass의 abrasive로 사용되어 왔다. CeO<sub>2</sub>의 다른 연마제(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, T<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)보다 연마율은 높고,[3] 경도는 낮아 scratches의 발생이 적은 장점이 있다.

이러한 연마제들과 더불어 혼합 혹은 복합입자의 연마 효과를 알아보기 위하여 여러 가지 형상 및 조성의 SiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CeO<sub>2</sub> composite 혹은 혼합 연마제의 연마특성에 대한 연구가 있었다.[5-7]

본 논문은 CeO<sub>2</sub>가 코팅된 SiO<sub>2</sub>의 연마특성을 조사하고자 수열합성법을 이용하여 100, 200 nm 크기의 colloidal silica 위에 ceria를 코팅한 연마 슬러리와 Calcination 처리를 거친 commercial CeO<sub>2</sub> 슬러리를 비교 연마하였다. 연마는 4 inch wafer에 SiO<sub>2</sub> film과 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film이 코팅된 wafer를 이용하여 연마 압력에 따른 연마특성과 선택비를 조사하였다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1 실험

100, 200 nm 크기의 Colloidal Silica(日本工業化學株式會社, MP-(1020, 2040), 30wt%)에 Nano Ceria(Nycol, 10nm

20w%)를 colloidal silica : nano ceria = 10 : 3의 중량비로 혼합하여 코팅하였다. 전기영동장치(Photal, ELS-8000)를 이용하여 colloidal silica와 ceria의 zeta-potential을 측정하여 하나는 음극을 하나는 양극을 가지는 pH영역을 조사하여 silica와 ceria의 혼합슬러리 pH를 1N-KOH와 1N-HNO<sub>3</sub>를 이용하여 pH4로 조절하였다. 혼합된 시료는 95℃에서 2hr 동안 Aging을 거친 후 다시 pH를 조절하여 180℃에서 2hr 동안 수열처리 하였다. 수열처리 후 남은 용해염과 미반응 ceria를 제거하기 위하여 3회 원심분리하여 ion conductivity가 100µS 이하로 조절하여 불순물을 제거 하였다. 불순물이 제거된 ceria coated colloidal silica 슬러리를 고형분 1w%의 슬러리로 조절하였으며, 분산안정성과 연마율을 높이기 위하여 1N-KOH를 이용하여 pH 9로 조절하였다.[8] 입자크기 및 형상은 TEM(JEM-2000EX, Jeol)로 평가하였고, zeta-Potential(Photal, ELS-8000)을 이용하여 pH에 따른 zeta-potential과 zeta-particle size analysis (Photal, ELS-8000)을 이용하여 입자크기를 조사 하였다.

연마실험은 100, 200 nm크기의 colloidal silica위에 Ceria 코팅된 슬러리와 연마특성을 비교하기 위하여 CeO<sub>2</sub>단독으로 된 commercial한 calcined ceria연마 슬러리를 이용하여 연마특성을 비교 실험하였다. 연마기(G&P tech)의 Head와 Table Speed를 각각 50rpm, 슬러리 공급량은 150ml/min로 고정하고, Pad는 IC-1400을 사용하여 연마실험을 하였다. 각 연마 전 8 inch 다이아몬드 conditioner를 이용하여 1분간 Pad의 표면 개질 후 4 inch 크기의 SiO<sub>2</sub> film과 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film이 deposit된 wafer를 연마기 압력 2, 4, 6 psi으로 변화시켜 연마를 하였으며, 연마 전후의 두께는 Nano-Spec를 이용하여 Removal Rate(RR)를 측정 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 코팅입자 특성

코팅 전후의 입자크기와 샘플명을 Table. 1에 나타내었다. 수열처리 후 코팅 입자의 크기는 모두 증가하였다. 200 nm colloidal silica가 100 nm silica 보다 입자 크기가 더 크게 증가한 것은 수열처리 중에 크기가 작은 100 nm colloidal silica의 활성도가 커서 silica와 ceria 혹은 silica-ceria-silica 입자간의 응집이 더 많이 일어난 것으로 보인다.

Table 1. Average particle size analysis.

| Sample name               | SiO <sub>2</sub><br>(Core colloidal silica) |      | SiO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub><br>(After Hydrothermal) |       | CeO <sub>2</sub><br>(Calcined) |
|---------------------------|---|------|--|-------|--------------------------------|
|                           | 100S  | 200S | 100SC  | 200SC | CeO <sub>2</sub>               |
| Average Particle Size(nm) | 94  | 160  | 143  | 180   | 173                            |

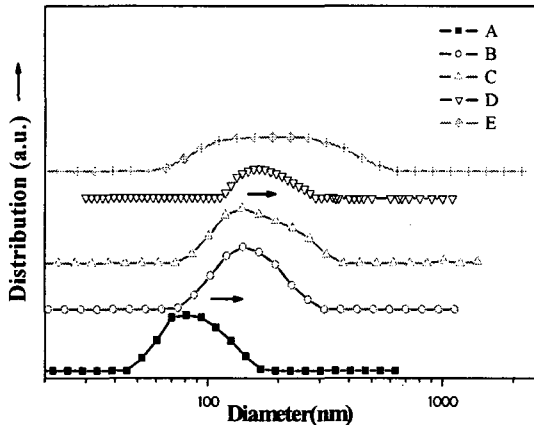


Fig.1. Particle size distribution of (a) 100S (b) 100SC (c) 200S (d) 200SC (e) CeO<sub>2</sub>.

Fig.2.에 ceria와 colloidal silica 그리고 ceria coated colloidal silica의 zeta-potential을 pH 변화에 따라 측정값을 나타내었다. nano ceria와 colloidal silica의 IEP(isoelectric point)가 각각 7과 2정도이며, pH4에서 이 둘을 합성한 후 수열처리 한 nano ceria가 코팅된 colloidal silica의 IEP는 6으로 나타났다. 이는 colloidal silica 표면이 nano ceria로 완전히 코팅되지 않고 노출됨으로서 실제 ceria의 IEP값인 7에서 6으로 이동한 것으로 나타났다.

수열처리 전후의 시료의 X-ray Pattern을 Fig.3에 나타내었다. ceria 코팅된 colloidal silica의 수열처리 전후의 결정상 및 결정성의 변화는 없었다. 이것은 200 °C 수열처리로는 오직 나노 세리아 입자와 실리카 입자간의 결합에만 영향을 준 것으로 판단된다.

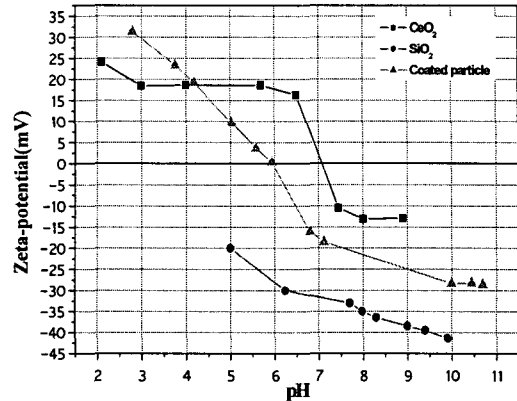


Fig.2. Zeta-potential curve as a function of pH.

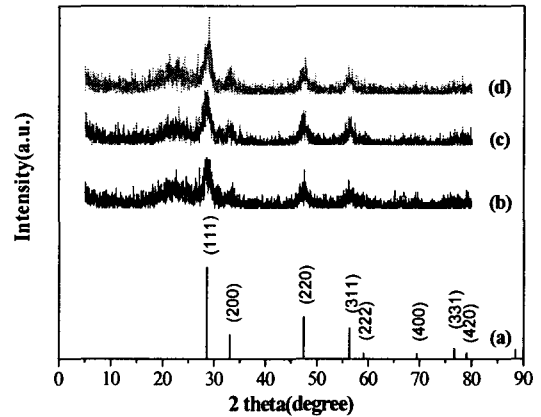


Fig.3. X-ray diffraction pattern of (a) CeO<sub>2</sub> (JCPDS# 43-1002) (b) ceria coated colloidal silica before hydrothermal (c) 100SC (d) 200SC.

Fig.4 은 수열처리 전후의 코팅 입자와 CeO<sub>2</sub>의 TEM 사진을 나타내었다. (a)의 CeO<sub>2</sub>입자는 불규칙한 형상을 가지고 있으며, 주위에 분산제로 보이는 유기물들이 관찰되었다. Fig.4 의 (b)는 수열처리 전의 200 nm 크기의 colloidal silica 위에 ceria를 코팅시킨 입자의 TEM image이다. 수열합성 전의 숙성반응으로도 colloidal silica 표면에 ceria가 잘 코팅되어 있는 것을 관찰할 수 있었고, 주위에 실리카 표면에 흡착하지 않은 free ceria가 많이 존재하였다. Fig.4 의 (c) 100SC 와 (d) 200SC는 수열처리 후 코팅 입자들이다. Ceria의 코팅 두께가 수열처리 전보다 다소 증가한 것으로 관찰된 것은 수열처리 동안 free nano ceria 입자가 세리아 입자 혹은 실리카 입자와 반응하여 흡착 결합된 것으로 보인다.

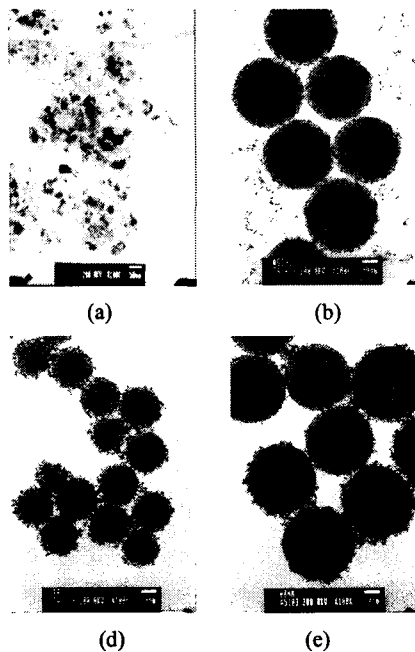


Fig.4. TEM Image of (a) CeO<sub>2</sub>, (b) ceria coated colloidal silica before hydrothermal (c) 100nmSC, (d) 200nm SC.

### 3.2. 연마성능

CeO<sub>2</sub> 입자와 ceria coated colloidal silica의 연마압력에 따른 연마율과 선택비를 Fig. 5에 나타내었다. Oxide film에서 4 psi까지의 연마율은 세가지 입자 모두 1000 Å/min으로 비슷하였으나, 6 psi의 압력에서는 100SC는 연마율이 2500 Å/min의 낮은 연마율을 가졌다. 그러나 200SC와 CeO<sub>2</sub>의 연마율은 4200~4300 Å/min으로 높게 증가하였다. 이러한 이유는 6 psi에서는 크기가 큰 입자가 압력에 의해 Oxide 층의 내부로 침투하는 indentation작용으로 연마 효과가 크게 나타난 것으로 예상된다. 연마율은 SiO<sub>2</sub> film과 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 film 모두에서 연마 압력과 연마율이 비례관계의 결과로 보아 전형적인 Preston equation을 따름을 알 수 있었다.

첨가제가 들어 있지 않은 100SC, 200SC는 각 압력에서 3~4 정도의 선택비를 가지며, 입자의 분산을 위하여 분산제를 첨가한 CeO<sub>2</sub> 연마제는 2 psi에서 16의 선택비를 가졌다. 이는 CeO<sub>2</sub> 입자의 분산제가 2 psi에서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>막에 흡착하여 연마율은 떨어뜨리나 선택비를 향상시키는 것으로 사료된다.

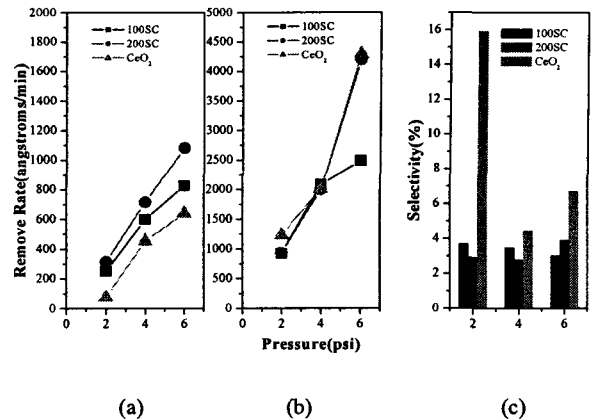


Fig.5. Polishing result of (a) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film (b) SiO<sub>2</sub> film and (c) selectivity for SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film.

### 4. 결론

100 nm, 200 nm 크기의 colloidal silica위에 나노 ceria를 pH 조절과 수열 합성법을 이용하여 균일하고 강한 결합을 가진 입자를 합성하였다. Ceria 코팅된 입자의 IEP는 6 이었다. 수열합성 후 결정성과 결정상의 변화는 없었다. 연마 입자의 크기가 클수록 연마율은 높게 나타났으며, 4 psi에서 6 psi로 압력이 증가함에 따라 150 nm이상의 입자에서 연마율은 급격히 향상되었으며, 이는 연마입자 크기에 의한 indentation 영향에 의한 것으로 예상된다. 연마 압력과 연마율이 비례관계는 전형적인 Preston equation을 따름을 알 수 있었다.

### 참고 문헌

- [1] H.W. Chiou, "One Step Effective Planarization of Shallow Trench Isolation," proceedings of the IEEE 1998 International, p. 199-201, 1999.
- [2] H. Landis, P. Burke, W. Hill, C. Hoffman, C. Kaanta, C. Koburger, W. Lange, and S. Luce, "Integration of Chemical Mechanical Polishing Into CMOS Integrated Circuit Manufacturing," Thin Solid Film, 220[20] p. 1-7. 1992.
- [3] L.M. Cook, J. Non-Cryst. Solids, p. 120-152, 1990
- [4] G.V. Samsonov, The Oxide Handbook, 2nd Ed., IPI/Plenum Data, New York, p. 198, 1982.
- [5] Seung-Ho Lee, Zhenyu Ku, S.V. Babu, Egon Matijevic, J. Master. Res., Vol. 17 (10), p. 2774, 2002.
- [6] Zhenyu Lu, Seung-Ho Lee, S.V. Babu, Egon Matijevic, J. Colloid Interface Sci., 261, 55, 2003
- [7] Zhenyu Lu, Seung-Ho Lee, Venkata R.K. Gorantla, S.V. Babu, Egon Matijevic, J. Master. Res., Vol. 18 (10), p. 2323, 2003.
- [8] C. Srinivasa-Murthy, et al, Stress distribution in chemical mechanical polishing, Elsevier Science S. A., p. 533-537, 1997.