

CeO₂ 연마입자의 합성온도와 수계안정성이 CMP 특성에 미치는 영향

임건자 · 김태은 · 이종호 · 김주선 · 이해원[†] · 현상훈*

한국과학기술연구원 나노재료연구센타

*연세대학교 세라믹공학과

(2003년 1월 4일 접수; 2003년 2월 10일 승인)

Effects of Synthetic Temperature and Suspension Stability of CeO₂ Abrasive on CMP Characteristics

Geonja Lim, Tae-Eun Kim, Jong-Ho Lee, Joosun Kim, Hae-Weon Lee,[†] and Sang Hoon Hyun*

Nano-Materials Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received January 4, 2003; Accepted February 10, 2003)

초 록

기계적 방법으로 합성된 CeO₂ 분말을 연마입자로 하여 STI용 CMP 슬러리를 제조하였다. 연마입자는 정전기적 방법과 입체적 방법으로 수계에서 안정화 시킬 수 있었으며, 장기 안정성을 위해서는 입체적 방법에 의한 안정화가 유효하였다. 500°C와 700°C에서 합성된 CeO₂를 이용하여 CMP 슬러리를 제조하고, SiO₂와 Si₃N₄가 블랭킷 형태로 증착된 웨이퍼를 연마한 결과 연마능률과 선택비는 연마입자의 합성조건과 분산 안정성, 슬러리의 pH 등에 의해 영향을 받았다.

ABSTRACT

CMP(Chemical Mechanical Planarization) slurry for STI process is made by mechanically synthesized CeO₂ as abrasive. The abrasive can be stabilized by electrostatic or steric stabilization in aqueous slurry, and steric stabilization is more effective for long-term stability. Blanket-type SiO₂ and Si₃N₄ wafers are polished with CMP slurry containing CeO₂ synthesized in 500°C or 700°C. Removal rate and surface uniformity of SiO₂ and Si₃N₄ wafer and selectivity are influenced by synthetic condition of abrasive, suspension stability and pH of slurries.

Key words : CeO₂, Chemical mechanical planarization, Synthetic temperature, Suspension stability, pH

1. 서 론

LOCOS(Local Oxidation of Silicon)는 CMOS(Complementary Metal-Oxide Semiconductor) 회로의 구성공정에서 고른 활성화지역을 형성하기 위해 가장 널리 사용되는 방법이다. Si₃N₄ 마스크를 희생 산화막 위에 패터닝하고 산화제를 이용하여 열적 산화를 시키면 Si₃N₄가 패터닝되지 않은 지역에 산화막이 형성된다. 그러나 LOCOS 지역의 가장자리에 형성되는 bird's beak에 의해 실제 사용이 가능한 활성화 지역이 작아지게 되어 칩의 소형화에 장애가 되고 있다. 따라서 0.5 μm 이하의 공정에서는 새로운 활성화지역의 분리공정이 도입되었으며, 이를 중 하나가 STI(Shallow Trench Isolation)이다. Si₃N₄ 막 위에서 실리콘 기판에 트랜치를 에칭시키고, CVD 혹은 SOG를

이용하여 산화막을 형성시킨다. 추가로 형성된 SiO₂는 화학기계적 평탄화(CMP : Chemical Mechanical Planarization) 공정에 의해 제거된다. STI CMP는 Si₃N₄의 노출될 경우 정지하여야 하므로 Si₃N₄에 대한 SiO₂의 선택적 연마가 공정에서 중요변수가 된다.^{1,2)}

CeO₂는 SiO₂에 대한 높은 연마특성 때문에 유리의 연마제로 응용되어 왔다. 수화된 CeO₂ 표면의 -OH기가 SiO₂ 표면과 강하게 결합하여 Ce-O-Si 연결이 형성되며, 연마할 때 생기는 전단응력에 의해 SiO₂가 제거된다고 알려져 있다.^{3,4)} STI CMP 공정에서 충분한 선택비는 SiO₂의 연마율을 향상시키거나 Si₃N₄의 연마율을 감소시킴으로써 이루어진다. 이런 이유로 SiO₂에 대해서 높은 연마율을 가지는 CeO₂는 STI CMP 공정에서 사용되는 슬러리에 최적의 연마제로 평가된다.

CeO₂는 고상법과 기상법, 액상법 등으로 합성될 수 있는데, 기계적 분쇄를 통한 방법은 경제적이고 환경친화적인 나노 크기의 CeO₂ 분말 합성방법으로 평가된다.⁵⁾ 기계적 분쇄를 통해 얻은 나노 크기의 CeO₂는 합성과정의

[†]Corresponding author : Hae-Weon Lee

E-mail : hwlee@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5524 Fax : +82-2-958-5529

열처리 온도와 시간에 따라 입자의 결정성과 크기가 달라지게 되는데, 결정성이 낮은 입자의 경우가 표면활성이 증가함으로써 SiO_2 에 대한 연마효과가 높은 것으로 알려져 있다.³⁾

CMP 공정의 능률을 결정하는 슬러리의 변수로는 연마입자의 종류 및 특성, 용액의 pH, 연마입자의 슬러리내 안정성 등이 있다. 특히 슬러리내 연마입자는 응집하여 조대한 입자를 형성하게 되며, 침강하려는 경향이 생기므로, 분산의 장기안정성은 슬러리의 원활한 공정내 투입을 위해 매우 중요한 요소이다.¹⁾ 또한 조대한 연마입자는 CMP 공정시 대상 연마면에 스크래치 등의 표면결함을 유발할 수 있으므로 적극적인 제어가 필요하다. 안정한 슬러리의 제조를 위한 세라믹 입자의 수계 분산을 위해서는 표면의 반대전하를 이용한 정전기적 안정화와 유기분자를 이용한 입체적 안정화를 검토할 수 있다.⁹⁾

CeO_2 를 연마재로 하는 STI CMP 공정에 관해서는 그동안 많은 연구가 진행되어 왔다.^{5,10,11)} 그러나 연마입자의 합성단계에서의 변수가 표면특성, 첨가제와의 상호작용 및 분산안정성, 이상의 변화에 의한 CMP 특성에 미치는 영향에 대한 전반적인 고찰에 관해서는 논의된 바가 거의 없다. 따라서 본 연구에서는 열처리 온도를 변수로 하여 합성된 연마입자를 대상으로 연마입자의 표면특성 및 분산안정성의 차이를 평가하고, 이로 인한 CMP 특성에의 영향을 고찰하고자 하였다. 기계적 분쇄 방법을 이용하여 얻은 나노 크기의 CeO_2 를 연마입자로 하여 STI CMP 용 슬러리를 제조하고, 정전기적 안정성과 입체적 안정성을 시도하여 연마입자의 장기안정성을 위한 방법을 검토하였다. 500°C와 700°C에서 열처리한 분말의 수계 표면전위, 분산제로 사용한 글리세롤의 흡착특성, SiO_2 , Si_3N_4 박막에 대한 연마특성을 평가함으로써 연마입자 자체의 특성과 분산특성이 각 박막의 평탄화에 미치는 영향을 평가하였으며, 특히 수계에서 세라믹 입자의 표면특성에 중요한 영향을 미치는 수소이온농도(pH)에 따른 각 특성을 비교하였다.

2. 실험방법

기계적 분쇄법을 이용하여 500°C, 700°C에서 합성된 분말을 초순수기(Mili-Q, Milipore)를 이용하여 제조된 초순수에 0.1 wt%로 첨가한 후, KOH와 HNO_3 를 이용하여 pH를 조절하고 5분간 초음파 분산시켜 표면전하 측정용 시료를 준비하였다. pH의 측정은 Isteek사의 pH/ISE/Conductivity meter(Model 460CP)를 이용하였고, 입자 표면의 제타전위와 응집체의 크기는 Zeta potential analyzer(Zetaplus, Brookhaven Instruments Co.)를 이용하여 3회 측정한 후 평균하였다.

기계적 분쇄를 이용하여 합성된 분말은 열처리 온도가

증가하면서 분말의 결정성과 입자크기가 증가하며,⁷⁾ 대상 분말의 경우 700°C에서 합성된 분말이 500°C에서 합성된 분말에 비해 일차입자의 크기가 큼 뿐만 아니라 응집체의 형성도 촉진되었을 것으로 판단된다. 따라서 정전기적 반발력과 입체적 반발력을 이용한 분산특성의 향상연구는 분산이 더 어려울 것으로 예상되는 700°C에서 열처리한 분말을 대상으로 수행하고 그 조건을 500°C에도 적용하였다. 또한 산성의 슬러리는 실제 적용시 장비에 무리를 주어 적합치 않으므로 중·알칼리성 영역(pH6~11)을 관심영역으로 하였다.

제조된 입자의 수계 안정성을 확보하기 위하여 분산제로 글리세롤(>95%, Kanto Chemical Co., Inc.)을 분말무게의 10 wt% 첨가하였다. 글리세롤은 분자의 길이가 짧아 고농도 첨가시에도 슬러리의 농도가 크게 증가하지 않고, 입체적 장벽을 형성하여 입자간의 응집을 방지하게 된다. pH에 따른 글리세롤의 흡착량을 분석하기 위해 pH 6, 9, 10에서 글리세롤을 분말무게의 10 wt% 첨가하여 6시간동안 볼밀링 한 후, 원심분리하여 침전된 분말부분을 건조시키고, 실험 전후 분말의 무게를 측정하여 흡착된 글리세롤 양을 결정하였다. BET(Autosorb-1, Quntachrom)를 사용하여 측정한 분말의 비표면적을 기준으로, 단위면적당 흡착된 글리세롤의 양을 평가할 수 있었다.

시간에 따른 연마입자의 안정성은 탁도계(DRT-15CE, HF Scientific, Inc.)를 이용하여 시간에 따른 탁도 변화를 관찰함으로써 평가하였다. 초기 탁도를 270 NTU로 고정하고 30분 간격으로 2시간동안 탁도의 변화를 측정하였다.

실제 CMP 과정에 투입하기 위한 슬러리는 연마입자를 초순수에 2 wt%로 분산시키고 분산제로써 글리세롤을 10 wt% 첨가한 후 pH를 조절하여 30분간 초음파 분쇄하였다. 분쇄 후 CMP 전에 다시 pH를 원하는 수준으로 조정하였다. 제조된 슬러리의 연마특성을 알아보기 위해 블랭킷 형태로 화학증착된 4인치 SiO_2 , Si_3N_4 웨이퍼를 실험실용 CMP 장비(LGP 15-AF, Lapmaster SFT)를 이용하여 연마하였다. 연마시 슬러리의 공급속도는 50 mL/min, head와 plate의 속도는 각각 30 rpm, head 부분의 압력은 150 g/cm²으로 유지하고 3분간 연마하였다. 연마전후 박막의 두께는 Ellipsometer(SD2000, PLAS MOS)를 이용하여 49개의 지점을 측정한 후 평균하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 500°C와 700°C에서 열처리하여 합성한 분말의 pH에 따른 표면의 전위를 측정한 결과이다. 등전점(Isoelectric point)은 표면 전하의 합이 0이 되는 pH를 나타내는데, 등전점 부근의 pH에서는 입자간 반발력으로 작용할 수 있는 정전기력이 존재하지 않으므로, 반데르발스 힘에

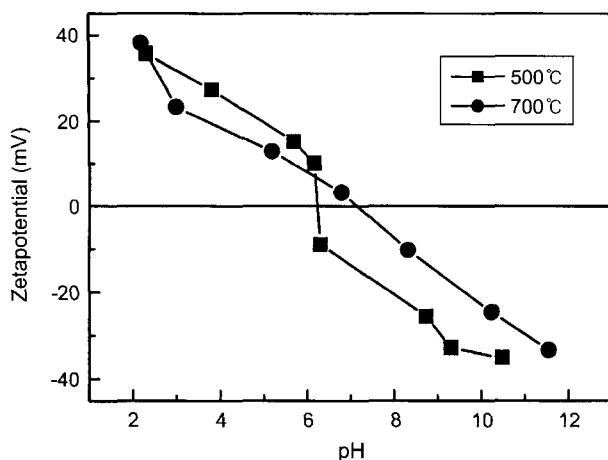


Fig. 1. Zeta-potential variation of CeO₂ synthesized in 500°C and 700°C with respect to pH.

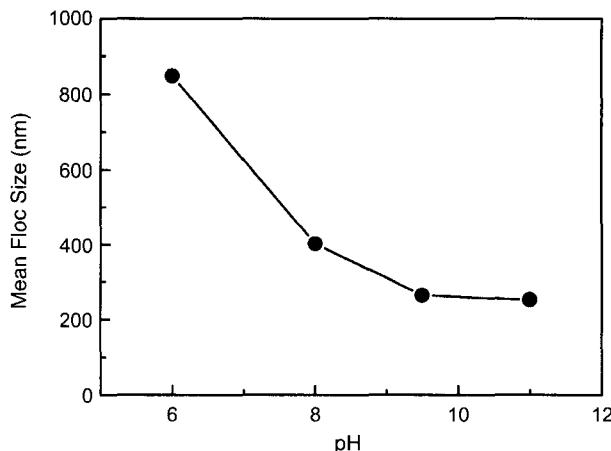


Fig. 2. Mean floc size in various pH conditions.

의한 인력만 작용하여 응집체를 형성하게 된다. 500°C에서 열처리한 분말의 등전점은 pH 6.2, 700°C에서 열처리한 분말은 pH 7.1이었으며, 두 경우 모두 중성 부근에서 정전기적 반발력만으로는 안정한 슬러리를 제조할 수 없었다. 700°C에서 열처리한 분말을 대상으로 pH에 따른 입자의 크기변화를 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 알칼리 영역에서는 입자간 반발력이 상승하므로 CeO₂가 안정한 분산상태를 이루어 작은 응집체 크기를 나타냈으며, pH 11에서 약 250 nm의 크기를 나타냈으나 3시간 이상의 장기안정성은 확보하지 못하였다.

입체적 장벽형성을 위해 pH 11에서 글리세롤을 첨가한 후 시간에 따른 탁도(Turbidity)를 측정하고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 글리세롤의 첨가량이 증가함에 따라 더 오랜 시간동안 안정한 슬러리 상태를 유지할 수 있었으며, 이의 결과로써 CeO₂를 연마입자로 사용하여 CMP 슬러리를 제조할 경우, 장기안정성을 위해서는 분산제의 사용이 유효함을 알 수 있었다.

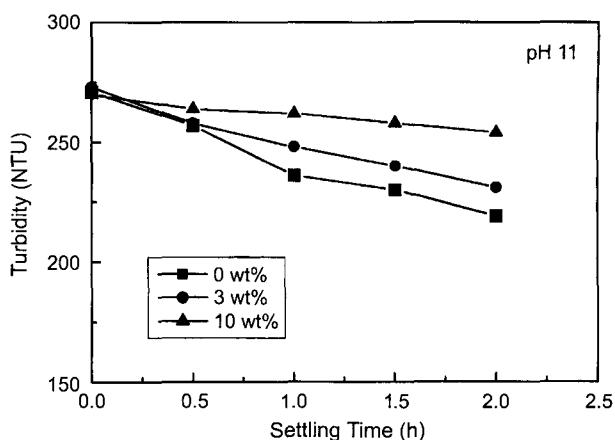


Fig. 3. Turbidity transition with time and amount of glycerol.

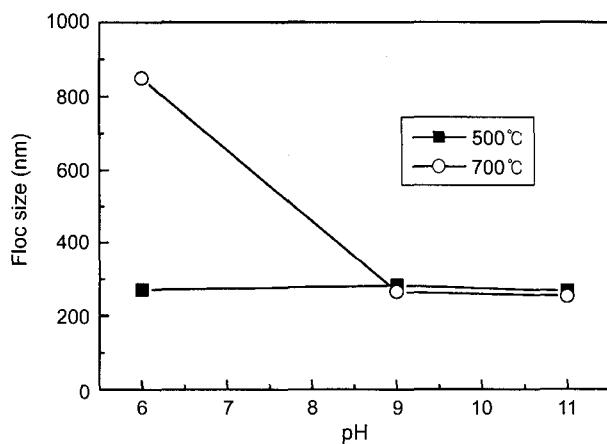


Fig. 4. Size of CeO₂ with pH variation(containing 10 wt% glycerol).

CeO₂ 연마입자의 수계 분산안정성을 확보하기 위하여, 표면에 응집에 대한 입체장벽(steric barrier)를 형성할 수 있는 글리세롤을 분말무게의 10 wt% 첨가한 후 pH에 따른 연마입자의 크기를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 500°C에서 열처리한 분말은 평가한 모든 pH 영역에서 250 nm 정도의 응집체 크기를 나타냈으며, 등전점 부근인 pH 6에서도 응집체의 성장이 나타나지 않았다. 그러나 700°C에서 열처리한 분말은 등전점 부근에서 응집체의 크기가 증가하는 것으로 나타났으며 이는 48시간 이상의 불밀링 후에도 감소하지 않았다. 즉 700°C에서 열처리한 분말에 대해서는 등전점 부근에서 글리세롤이 입자간 인력을 극복하기에 충분한 입체 장벽으로 작용하지 못하는 것으로 판단된다. 입자간에는 Hamaker 상수에 의해 결정되는 반데르발스 인력이 응집력으로 작용하는데, 무기입자의 경우 결정성에 따라 Hamaker 상수가 달라지며, 결정상의 Hamaker 상수가 비정질에 비해 크게 나타난다.¹³⁾ 따라서 높은 열처리 온도에 의한 결정성의 증

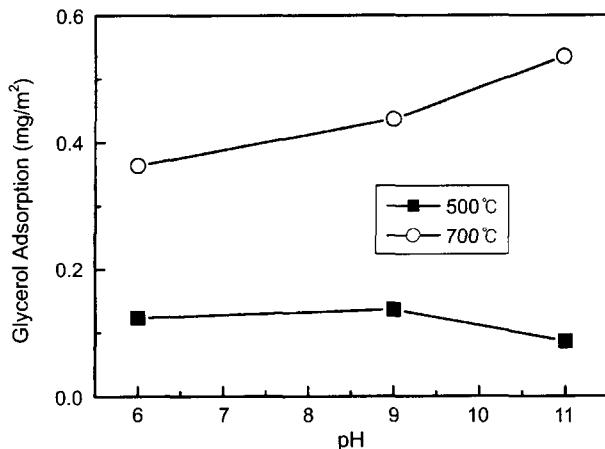


Fig. 5. Amount of adsorbed glycerol on CeO_2 in pH 6, 9 and 11.

가가 큰 Hamaker 상수를 나타내고, 입자간 인력을 증가 시킴으로써 700°C에서 열처리한 분말의 응집력이 500°C에서 열처리한 분말에 비해 더 크게 나타난 것으로 판단된다. 이상에서 알아본 바와 같이 글리세롤 등의 분산제는 연마입자의 장기안정성 향상에 유효하다. 그러나 다량 첨가될 경우 슬러리의 점도나 화학적 물성등에 영향을 미칠 수 있으므로, 다른 특성들과 양립할 수 있도록 최적의 분산제와 분산조건의 설정이 중요하며, 이에 대해서는 보다 개별적인 연구가 필요하다.

BET로 측정한 500°C 합성분말, 700°C 합성분말의 비표면적은 각각 61.7와 $12.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 두 합성조건에서 일차입자의 크기에는 큰 차이가 없었으나, 700°C에서 일차입자의 성장과 접촉으로 응집체가 형성되며, 이 응집체는 볼밀링에 의해서는 쉽게 분쇄되지 않는 것으로 판단된다.

각 pH에서 분말에 흡착되는 글리세롤의 양을 측정하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 500°C에서 열처리한 분말은 수개에서 글리세롤의 흡착량이 pH에 의해 크게 영향을 받지 않았으나, 700°C에서 열처리한 분말의 경우 pH가 증가함에 따라 글리세롤의 흡착량이 증가하였다. 또한 500°C 열처리한 분말에 대한 단위면적 당 흡착량이 700°C에서 합성한 분말에 비해 적은 것으로 나타났다. 이는 합성조건에 따라 입자 자체의 특성과 표면의 특성에 달라지기 때문으로 판단되는데, 이에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다.

이상과 같이 제조된 STI CMP용 슬러리가 SiO_2 와 Si_3N_4 의 연마에 미치는 특성을 Fig. 6에 나타내었다. 오차막대(error bar)는 각 측정조건에 따른 연마율의 편차를 표시하며, 연마 후 표면의 불균일성을 판단할 수 있다. SiO_2 의 연마율은 알칼리 영역에서 상승하는 것으로 나타났는데, 이는 SiO_2 가 알칼리 영역에서 구조가 느슨해지고 용해도가 증가하기 때문으로 판단된다.⁸⁾ 500°C에서 열처리한 분말을 연마입자로 사용한 경우에는 pH 6과 9에서 연

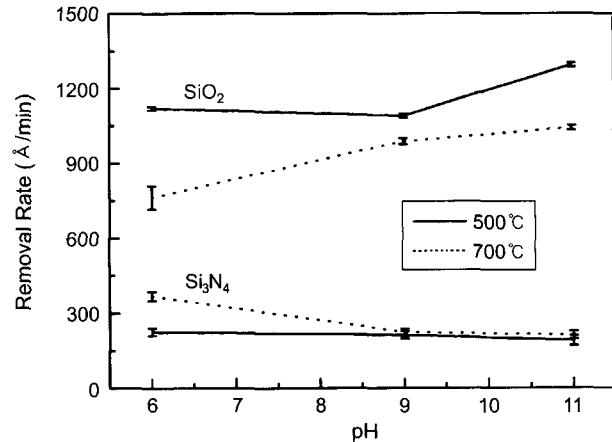


Fig. 6. Removal rate of SiO_2 and Si_3N_4 with CeO_2 based CMP slurry in various pH (containing 10 wt% glycerol).

마을에 큰 차이를 보이지 않은 반면 700°C 열처리 분말의 경우 pH 6에서 낮은 연마율을 나타냈다. 이는 700°C에서 열처리한 분말이 pH 6에서 분산안정성을 갖지 못하기 때문에 판단되었다. 연마입자의 크기가 클 경우 웨이퍼에 접촉할 수 있는 면적이 상대적으로 감소하고, 연마입자가 전체 웨이퍼에 고르게 분포하지 못하므로 연마율이 감소할 수 있다. 또한 분산특성이 불량한 슬러리는 연마 후 표면의 균일도에도 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 나타났다. Si_3N_4 의 연마특성에 있어서 편차는 SiO_2 에 비해 상대적으로 적었다. 500°C 열처리 분말의 경우 pH에 관계없이 비슷한 수준의 연마율을 보였으며, 700°C에서 열처리한 분말의 슬러리를 사용한 경우에는 pH 6에서 연마율이 다소 상승하는 결과를 나타냈다. Si_3N_4 의 제거는 SiO_2 로의 산화과정과 연마입자에 의해 산화된 부분이 제거되는 두 단계를 거치는 것으로 알려져 있는데,¹²⁾ SiO_2 로의 산화속도가 전체 Si_3N_4 의 연마속도를 지배하게

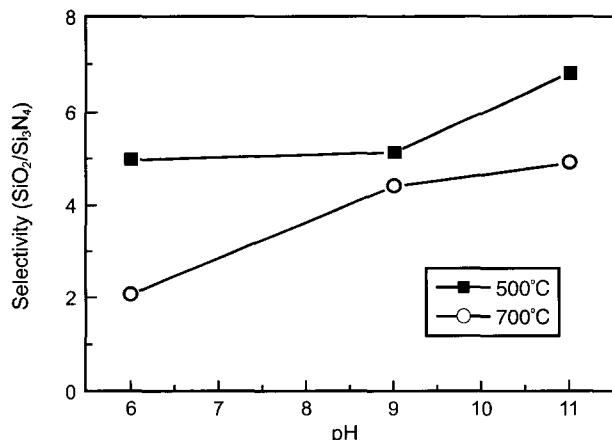


Fig. 7. Selectivity calculated from the result of Fig. 6.

된다. 따라서 상대적으로 큰 연마입자가 Si₃N₄의 표면에 깊게 침투하여 산화속도를 증가시킴으로써 연마속도를 향상시킨 것으로 판단된다. 연마입자의 크기와 연마율간의 상관관계는 아직 일관된 연구결과가 제시되지 않았으나, 연마입자가 작을 경우 웨이퍼 표면과 접촉할 수 있는 면적이 증가하여 연마율이 증가한다는 견해와, 충돌한 입자의 충돌 깊이가 얕아 오히려 연마율이 감소한다는 견해가 있다.¹⁾ 이 두 가지 연마기구는 연마입자의 크기 범위에 의해 결정되어지는 것으로 알려져 있으며,¹⁴⁾ 연마의 대수¹⁴⁾ 되는 면과 주변의 화학적 조성등에 의해서도 영향을 받는다.¹⁵⁾ 이상의 결과로부터 Si₃N₄에 대한 SiO₂의 연마율비(선택비)를 Fig. 7에 나타내었다. 선택비는 500°C에서 열처리하여 합성한 분말을 이용한 슬러리가 다소 높게 나타났으며 중성보다는 알칼리성에서 선택비가 높은 경향을 나타냈다. 실제로 상용화하기 위해서는 선택비가 높을수록 좋으며, 선택비의 향상을 위한 첨가제와 pH를 최적화 할 경우 보다 높은 선택비를 얻을 수 있었다.¹⁶⁾

4. 결 론

기계적 분쇄를 통해 합성한 CeO₂ 분말을 연마입자로 한 CMP 슬러리의 특성은 연마입자의 합성조건과 분산과정, pH에 따라 다른 경향을 나타냈다. 저온에서 합성한 분말은 고온에서 합성한 분말에 비해 양호한 연마율과 면내 균일성을 나타내었다. 슬러리의 장기안정성을 확보하기 위해 입체장벽을 이용한 안정화가 시도되었는데, 슬러리의 안정성이 증가할 경우 웨이퍼내 불균일성을 감소시킬 수 있었다. 용액의 수소이온농도(pH)는 연마입자의 분산특성과 대상 웨이퍼의 표면특성에 영향을 줌으로써 CMP 특성에 영향을 미치며, 알칼리영역에서 높은 연마율과 선택비를 나타내었는데, 이는 알칼리 영역에서 안정한 슬러리의 제조가 용이하고, SiO₂막의 조직이 약해지면서 연마율이 증가하기 때문으로 판단된다.

REFERENCES

- M. Steigerwald, S. P. Murarka, and R. J. Gutmann, "Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials," pp. 274-6 John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.
- Y. Yoon, J. Y. Jeong, Y. B. Park, D. W. Lee, H. H. Ryu, and W. G. Lee, "Influence of High Electivity Slurry in Shallow Trench Isolation CMP on Junction Leakage Characteristics," *Electrochemical and Solid-State Letter*, **5** [4] G19-G21 (2002).
- L. M. Cook, "Chemical Processes in Glass Polishing," *J. of Non-Cryst. Solids*, **130** 152-72 (1990).
- T. Hoshino, Y. Kurata, Y. Terasaki, and K. Susa, "Mechanism of Polishing of SiO₂ Films by CeO₂ Particels," *J. of Non-Cryst. Solids*, **283** 129-39 (2001).
- R. Srinivasan, W. G. America, Y.-S. Her, and S. V. Babu, "Ceria Based Slurries For STI Planarization," *CMP-MIC Conference Proceedings*, 148-54 (2000).
- J. Xu and K. Kato, "Formation of Tribocatalytic Layer of Ceramics Sliding in Water and its Role for Low Friction," *Wear*, **245** 61-75 (2000).
- G. Lim, T. E. Kim, J. H. Lee, H. W. Lee, D. J. Rhee, and S. H. Hyun, "Diluted Synthesis of Nanocrystalline CeO₂ by Mechanical Milling," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [7] 764-68 (2002).
- R. K. Iler, "The Chemistry of Silica; Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry," pp. 47-57 John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.
- R. J. Pugh and L. Bergström, "Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing," pp. 127-92, Marcel Dekker, Inc. New York, 1994.
- W. G. America, R. Srinivasan, and S. V. Babu, "The Influence of pH and Temperature on Polish Rates and Selectivity of Silicon Dioxide and Nitride Films," *MRS Symposium Proceedings*, **566** 13-8 (1999).
- S. I. Lee, C. I. Kim, H. Kim, J. H. Kim, C. W. Nam, S. K, and C. I. Kim, "The Effects of Slurries with Pattern Size and Step Height in Shallow Trench Isolation Chemical Mechanical Polishing," *CMP-MIC Conference Proceedings*, 163-68 (2000).
- M. Jiang, N. O. Wood, and R. Komanduri, "On Chemo-mechanical Polishing (CMP) of Silicon Nitride (Si₃N₄) Workmaterial with Various Abrasives," *Wear*, **220** 59-71 (1998).
- L. Bergström, "Hamaker Constants of Inorganic Materials," *Advances in Colloid and Interface Science*, **70** 125-69 (1997).
- U. Mahajan, M. Bielmann, and R. K. Singh, "Abrasive Effects in Oxide Chemical Mechanical Polishing," *MRS Symposium Proceedings*, **566** 27-32 (1999).
- D. Golini and S. D. Jacobs, "Physics of Loose Abrasive Microgrinding," *Applied Optics*, **30** [19] 2761-77 (1991).
- T. E. Kim, G. Lim, J. H. Lee, J. Kim, H. W. Lee, and D. S. Lim, "Effect of Glycine Adsorption on Polishing of Silicon Nitride in Chemical Mechanical Planarization Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [1] 77-80 (2003).