



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년11월15일
 (11) 등록번호 10-1082620
 (24) 등록일자 2011년11월04일

(51) Int. Cl.
C09K 3/14 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
H01L 21/304 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)
 (21) 출원번호 10-2004-0107276
 (22) 출원일자 2004년12월16일
 심사청구일자 2009년12월16일
 (65) 공개번호 10-2006-0068556
 (43) 공개일자 2006년06월21일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP11181407 A*
 KR1020010074199 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
학교법인 한양학원
 서울 성동구 행당동 17
주식회사 케이씨텍
 경기 안성시 미양면 계곡리 268-1
 (72) 발명자
김대형
 경기도 안성시 낙원동 서광아파트 408호
홍석민
 경기도 안성시 공도읍 양기리 567 송정아파트
 110-806
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인무한

전체 청구항 수 : 총 3 항

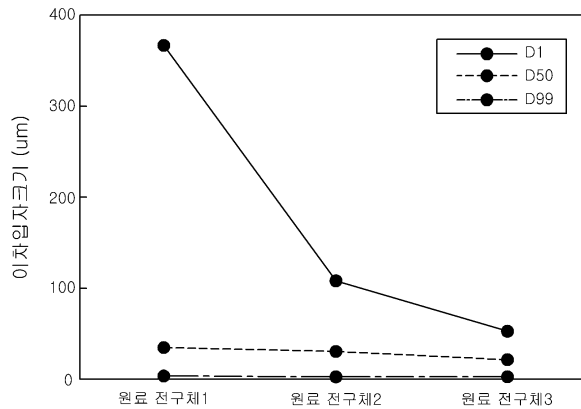
심사관 : 박종일

(54) 연마용 슬러리

(57) 요약

본 발명은 연마용 슬러리에 관한 것으로서, 256 메가 디램급 이상의, 예를 들어, 0.13 μ m 이하의 디자인 룰을 가진 초고집적 반도체 제조 공정에 필수적으로 적용되어지는 STI공정을 위한 CMP용 공정에 사용되는 질화물층에 대한 산화물층의 연마 속도가 고선택비를 가지는 연마용 슬러리에 관한 것이다. 본 발명은 연마 입자의 전처리 방법 및 장치, 분산 장비 및 그의 운영 방법, 화학적 첨가제의 첨가 방법 및 양, 시료의 운송 장치 등을 적절하게 운용하여 0.13 μ m 이하의 초고집적 반도체 제조공정 중 STI 공정을 위한 CMP용 공정에 필수적인 고성능 나노 세리아 슬러리 제조에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

김용국

서울특별시 구로구 구로동 신도림현대아파트
103-707

박재근

경기도 성남시 분당구 구미동 무지개마을 건영아파
트 1003-1901

백운규

서울특별시 강남구 대치동 선경아파트 10동 803호

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

연마 입자를 포함하는 연마용 슬러리에 있어서,

상기 연마 입자의 원료 전구체의 입도 분포에서 큰 크기로부터 1%에 해당하는 크기가 10 μ m 내지 350 μ m이고, 상기 연마 입자의 원료 전구체의 입도 분포에서 큰 크기로부터 50%에 해당하는 크기가 4 μ m 내지 100 μ m인 연마용 슬러리.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 연마 입자는 세리아를 포함하는 연마용 슬러리.

청구항 7

청구항 5 또는 청구항 6에 있어서,

상기 원료 전구체는 세륨 카보네이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 연마용 슬러리.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0009] 본 발명은 연마용, 특히 화학적 기계적 연마(chemical mechanical polishing ; 이하 ‘CMP’ 라 약칭함)용 슬러리에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 256 메가디램급 이상의 (0.13 μ m 이하의 Design Rule을 갖는) 초고집적 반도체 제조 공정에 필수적으로 적용되는 STI(Shallow Trench Isolation)공정을 위한 화학적 기계적 연마 공정에 사용되는 슬러리 제조 및 이를 이용한 기관 연마 방법에 관한 것이다.
- [0010] 화학기계적 연마(Chemical Mechanical Polishing; CMP)는 가압된 웨이퍼와 연마 패드 사이에 존재하는 연마제에 의한 기계적인 가공과 슬러리의 케미컬에 의한 화학적 에칭이 동시에 일어나는 반도체 가공기술의 한 분야로서, 1980년대 말 미국의 IBM사에서 개발된 이래로 서브마이크론 스케일의 반도체 칩의 제조에 있어서 광역평탄화(Global Planarization) 기술의 필수 공정으로 자리잡고 있다.
- [0011] 슬러리의 종류는 연마되는 대상의 종류에 따라 크게 산화물(oxide)용 슬러리, 금속용 슬러리, 폴리실리콘(poly-silicon)용 슬러리로 구분된다. 산화물용 슬러리는 층간절연막 및 STI(Shallow Trench Isolation) 공정에 사용되는 실리콘산화물층(SiO₂ Layer)을 연마할 때 사용되는 슬러리로서, 크게 연마제 입자, 탈이온수, pH 안정제 및 계면활성제 등의 성분으로 구성된다. 이중 연마제 입자는 연마기계로부터 압력을 받아 기계적으로 표면을 연

마하는 작용을 하는 것으로 주로, 실리카(SiO₂), 세리아(CeO₂), 알루미늄(Al₂O₃) 등이 사용된다.

- [0012] 특히, 세리아를 연마 입자로 이용하는 세리아 슬러리는 STI 공정에서 실리콘산화물층을 연마하기 위해 널리 사용되고 있으며, 이때 연마 스토포층으로서 실리콘 질화물층이 주로 사용되고 있다. 일반적으로 질화물층에 대한 산화물층의 연마속도 선택비를 향상시키기 위해 첨가제가 세리아 슬러리에 첨가되기도 하지만, 이 경우에는 질화물층 제거속도 뿐만 아니라 산화물층 제거속도도 감소하여 실질적으로는 선택비가 향상되지 않으며, 세리아 슬러리의 연마 입자는 통상적으로 실리카 슬러리의 연마 입자보다도 크기 때문에 웨이퍼 표면에 스크래치를 유발시키는 문제가 있다.
- [0013] 한편, 질화물층에 대한 산화물층의 연마속도 선택비가 작은 경우에는 인접한 질화물층 패턴의 손실로 인하여 산화물층이 과잉 제거되는 디싱(dishing) 현상이 발생되어 균일한 표면 평탄화를 달성할 수 없다는 문제가 있다.
- [0014] 그러므로 이런 STI CMP용 슬러리에서 요구되는 특성은 고선택비, 연마속도, 분산안정성, 마이크로-스크래치(micro-scratch) 안정성이며, 좁고 균일한 적정입도 분포와 1 μ m 이상의 크기를 갖는 큰 입자 개수가 일정한도 범위 내에 존재하여야 한다.
- [0015] STI CMP용 슬러리를 제조하기 위한 종래 기술로 히타찌의 미국특허공보 제6,221,118호 및 미국특허공보 제6,343,976호에는 세리아 입자의 합성방법과 이를 이용한 고선택비 슬러리 제조방법이 개시되어 있다. 여기에서는 STI CMP용 슬러리 특성에서 요구되는 입자의 특성과 고분자를 포함한 첨가제의 종류, 또한 이들을 이용한 제조방법 및 공정에 관하여 매우 까다롭고 광범위한 영역에 걸쳐 설명되어 있다. 특히 평균 결정립 크기(average grain size), 평균 1차 입자(average primary particle) 및 평균 2차 입자(average secondary particle)의 크기에 대하여 광범위한 범위를 제시하고 있다. 또 다른 종래의 기술로는 히타찌의 미국특허공보 제6,420,269호 등에 기재된 다양한 세리아 입자의 합성방법 및 이를 이용한 고선택비 슬러리 제조방법이 있다. 또한 다른 종래 기술로서 일본의 쇼와 덴코의 미국특허공보 제6,436,835호, 미국특허공보 제6,299,659호, 미국특허공보 제6,478,836호, 미국특허공보 제6,410,444호 및 미국특허공보 제6,387,139호에는 세리아 입자의 합성방법과 이를 이용한 고선택비 슬러리 제조방법에 관한 기술이 개시되어 있다. 이들 발명에서는 주로 슬러리에 들어가는 첨가제의 종류 및 그 효과와 커플링제(coupling agent)에 대하여 기재하고 있다.
- [0016] 그러나 이러한 종래 기술은 연마용 슬러리를 구성하고 있는 연마 입자들의 평균 입도 및 이들의 범위에 대해서만 기재되어 있고 연마 입자들을 제조하는 원료 물질의 종류 및 특성에 따라 달라지는 세리아 연마제의 특성에 대하여서는 규명하고 있지 않다. 그러나 실질적으로 원료 물질의 특성에 따라 비표면적, 공극률(porosity), 결정화도(crystallinity), 결정 크기(grain size) 등의 최종 산물인 세리아 슬러리의 특성이 크게 달라진다. 특히 마이크로 스크래치를 유발하는 거대 연마 입자의 크기 및 개수가 달라지기 때문에 원료 물질의 특성을 규명하고 제한하는 것은 매우 중요하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0017] 상술한 바와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 여러 가지 특성의 원료 물질을 이용하여 만들어진 세리아 연마 입자를 활용하고, 여러 가지 전처리 방법 및 장치, 분산 장비 및 그의 운영 방법, 화학적 첨가제의 첨가 방법 및 양, 시료의 운송 장치 등을 적절하게 운용하여 0.13 μ m 이하의 초고집적 반도체 제조공정 중 STI 공정에 적용이 가능하며, 반도체 디바이스에 치명적인 마이크로 스크래치를 최소화할 수 있는 고성능 나노 세리아 슬러리를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0018] 특히, 본 발명은 세리아 슬러리의 원료 전구체로 사용되는 세륨 카보네이트의 특성에 따라 세리아 연마 입자의 크기 및 결정화도(crystallinity) 등을 제어하고 거대 입자의 생성을 억제하여 마이크로 스크래치를 효율적으로 감소시킨 슬러리를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

- [0019] 상술한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 연마 입자를 포함하는 연마용 슬러리에 있어서, 상기 연마 입자의 원료 전구체의 입도 분포에서 큰 크기로부터 1%에 해당하는 크기가 10 μ m 내지 350 μ m인 연마용 슬러리를 제공한다. 상기 연마 입자의 원료 전구체의 입도 분포에서 50%에 해당하는 크기가 4 내지 100 μ m인 연마용 슬러리를 제공한다.
- [0020] 또한 본 발명은 상기 연마 입자의 원료 전구체의 입도 분포에서 큰 크기로부터 1%에 해당하는 크기가 20 μ m 내지 200 μ m인 연마용 슬러리를 제공한다. 상기 연마 입자의 원료 전구체의 입도 분포에서 50%에 해당하는 크기가 5 μ m

내지 40 μ m인 연마용 슬러리를 제공한다.

[0021] 상기 연마 입자는 세리아를 포함하며, 상기 원료 전구체는 세륨 카보네이트를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0022] 하기에서는 본 발명의 연마용 슬러리의 제조 공정과 그 결과물로서 제조된 연마용 슬러리의 특성 분석으로 나누어 각 부분을 구체적으로 설명한다. 또한 하기의 본 발명을 구체적인 예시를 들어 설명하는 부분에서는 연마제의 한 예로서 세리아를 사용하고 그의 분산매 및 분산제로서 초순수(DI Water)와 음이온계 고분자 분산제를 사용하여 설명하며, 이렇게 제조된 연마용 세리아 슬러리의 제조 방법 및 공정 조건에 따른 산화막 연마속도 및 선택비 등의 CMP 결과에 대하여 설명하겠다. 다음에서 설명되는 본 발명은 여러가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 설명으로 한정되는 것은 아니다.

[0023] [세리아 슬러리 제조]

[0024] 본 발명의 세리아 슬러리는 세리아 분말, 초순수(DI Water) 및 음이온계 고분자 분산제, 약산 또는 약염기 등의 첨가물을 포함하여 제조된다. 이러한 연마용 세리아 슬러리의 제조 방법은 대략적으로 다음과 같은 단계들로 이루어진다(도 1 참조). 먼저 세륨 카보네이트와 같은 전구체를 전처리 한다. 즉, 고상 합성하여 세리아 분말을 준비한다(S1). 상기의 세리아 분말을 초순수(DI Water)와 혼합용 탱크에서 혼합 및 습식(wetting)을 시키고(S2), 입자 크기 감소 및 분산을 위하여 밀링기(milling machine)로 밀링한다(S3). 상기 방법에 의해 제조된 초기 슬러리에 음이온계 고분자 분산제를 첨가하여 분산 안정성을 높이고(S4), 약산 또는 약염기 등의 첨가제들을 고전단혼합기(high speed mixer)로 혼합하여 pH를 조정한다. 이후 추가적인 밀링 등을 통하여 분산 안정화하여(S5), 슬러리의 무게비(wt%) 즉, 고형하중을 원하는 범위로 맞춘다(S6). 그 다음, 필터링을 통하여 거대입자를 제거하여 침전 및 연마 동안의 스크래치를 방지하고(S7), 추가적인 숙성(aging)을 하여 슬러리를 안정화한다(S8). 이와 같은 본 발명의 연마용 세리아 슬러리의 제조 방법을 각각의 단계별로 세부적으로 설명하면 다음과 같다.

[0025] 1. 세리아 분말의 제조

[0026] 본 발명의 세리아 슬러리의 제조 단계는 우선 세리아 분말을 원료 전구체(precursor)로부터 고상합성법을 통하여 제조하는 단계로 시작된다. 세리아 분말은 예를 들어 세륨 카보네이트와 같은 전구체를 하소하여 합성되는데, 본격적인 하소 이전에 흡착되어 있는 수분을 제거하기 위하여 별도의 건조 공정을 진행할 수 있다. 이렇게 건조 공정을 통하여 처리된 전구체는 공정상 이송 및 처리의 용이성 측면에서 우수하다.

[0027] 세리아 분말은 세륨 카보네이트를 하소하는 조건 및 하소 장치의 구성에 따라 그 특성이 달라진다. 세륨 카보네이트는 결정수와 흡착수를 가지고 있고 결정수는 흔히 4가, 5가, 6가 등이 존재하며 결정수의 개수 및 흡착수의 양에 따라서 하소 조건이 달라진다. 하소를 하게 되면 우선 제일 먼저 결정수 및 흡착수가 제거된다. 그 후 추가적인 승온 및 열처리를 통하여 탄산염 기능(carbonate function)기가 이산화탄소의 형태로 제거되는 이산화탄소 제거과정(decarbonation)이 일어나면서 세리아 분말이 합성되기 시작한다. 다음으로 추가적인 열처리에 의하여 재결정(recrystallize) 과정을 거치며 여러 가지 크기의 입자를 갖는 세리아 분말이 형성된다. 여기서 온도에 따라 결정화 정도(Crystalinity)가 달라지게 되고 결정립 크기(Grain Size)가 변화하게 되는데, 하소 온도가 높을수록 결정립 크기 혹은 결정 하나의 크기가 커지게 된다.

[0028] 또한 세리아 분말을 제조하는 원료 전구체, 즉 세륨 카보네이트의 특성에 따라 비표면적, 공극률, 결정화도, 결정립 크기 등 세리아 슬러리의 특성이 달라질 수 있는데 이에 대한 자세한 내용은 후술한다.

[0029] 2. 혼합 및 밀링

[0030] 상기와 같은 방법으로 하소를 통하여 제조된 세리아 분말을 초순수(DI Water)와 고전단 혼합기를 이용하여 혼합 및 습식시킨 후, 혼합물을 고에너지 밀링기(High Energy Milling Machine)로 밀링하여 입자 크기를 감소시키고, 이를 분산하여 나노 사이즈의 세리아 슬러리를 제조한다. 이때 혼합 과정 후 입자의 크기를 제어하고 응집되어 있는 연마 입자들을 분산시키기 위하여 고에너지 밀링기를 이용하여 입자 크기 감소 및 분산을 진행한다. 밀링기는 습식 또는 건식 밀링기를 사용할 수 있다. 건식 밀링기는 밀링 과정에서 금속 부분들의 마모에 의한 금속 오염이 우려되기 때문에, 세라믹 재질로 되어 있는 습식 밀링기를 사용하여 밀링하는 것이 바람직하다. 한편, 습식 밀링 방법을 이용할 경우에는 연마 입자의 응집으로 인한 침전 및 밀링 효율의 감소, 대형 입자 발생, 대면적 크기 분포 등이 발생할 수 있기 때문에, 연마 입자의 농도 조절, pH 및 전도성 조절, 분산제를 이용한 분산 안정도 강화 등이 필요하다.

[0031] 3. 분산안정화 및 첨가제의 혼합

- [0032] 다음으로, 분산제의 한 예로 음이온계 고분자 분산제를 상기 슬러리에 첨가하여 혼합하고, 약산, 약염기 등의 첨가제를 넣어서 pH를 조정하여 슬러리를 안정화시킨다. 이 때 분산제 및 첨가제가 혼합된 혼합물을 고에너지 밀링기로 밀링하여 입자 크기를 감소시키고 분산을 진행시킬 수 있다. 이후 분쇄 및 분산된 슬러리를 펌프를 사용하여 별도의 탱크로 이송한 후 적절한 분산 장비를 이용하여 분산하여 분산 안정성을 확보하고 추가적인 응집 및 침전을 방지할 수 있다.
- [0033] 한편 본 발명에서 분산제로 사용되는 음이온계 고분자 화합물은 폴리메타크릴산, 폴리아크릴산, 암모늄 폴리메타크릴레이트, 암모늄 폴리카르복실네이트, 및 카르복실-아크릴 폴리머 또는 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되어진 어느 하나를 사용할 수 있으며, 본 발명의 슬러리가 수계이므로 이러한 고분자 화합물의 상온에서의 물에 대한 적절한 용해도를 가진다. 또한 상기 음이온계 고분자 화합물의 첨가 범위는 연마 입자를 기준으로 0.0001 내지 10.0 wt%가 적당하다. 안정화된 세리아 슬러리의 점도 거동은 뉴턴 거동 (Newtonian behavior)이 바람직하다.
- [0034] 4. 고행하중(wt%) 조절 및 거대입자 제거
- [0035] 상기와 같이 슬러리의 분산안정화 공정이 끝난 후에는 세리아 슬러리의 고행하중(wt%)을 원하는 범위로 조정하고 필터링을 통하여 CMP의 스크래치를 유발할 수 있고, 침전 및 응집을 유발할 수 있는 거대 입자를 제거한다. 거대 입자가 많이 존재할수록 중력에 의한 힘이 입자간 반발력에 의한 분산력에 비하여 커지게 될 뿐 아니라, 거대 입자의 표면적은 미세 입자의 표면적에 비하여 작기 때문에 거대 입자의 분산율은 미세 입자에 비하여 더 작아진다. 이러한 2가지 원인에 의하여 응집 및 침전이 많이 발생하여 슬러리가 전체적으로 불안정하게 되므로, 거대 입자를 제거할 필요가 있다. 이러한 거대 입자를 제거하는 필터링은 필터링 횟수를 증가시키면 거대 입자 감소율을 더욱 높일 수 있다.
- [0036] 5. 슬러리 속성
- [0037] 다음으로 속성을 통한 슬러리 안정화는 탱크에서 슬러리를 교반(stirring)하며 24시간 혼합하면서 슬러리를 더욱 안정화시키는 과정이다. 이는 완성된 슬러리에 부가적으로 실시할 수 있으며, 필요에 따라 그 과정을 생략할 수도 있다.
- [0038] [세륨 카보네이트 특성에 따른 세리아 슬러리의 특성 변화]
- [0039] 하기에서는 상기에서 설명한 바와 같은 제조 공정을 이용하여 세리아 슬러리를 제조하는 경우, 원료 전구체로 사용되는 세륨 카보네이트의 특성에 따라 세리아 슬러리의 특성에 미치는 영향을 살핀다. 특히, 세륨 카보네이트의 이차 입자 크기에 따른 세리아 슬러리의 특성 변화, 즉 CMP시의 연마 속도 및 마이크로 스크래치 수 등의 변화를 상세히 기술한다.
- [0040] 본 발명은 상기에서 설명한 바와 같이 원료 전구체를 예비 건조(pre-drying) 및 하소(calcination) 처리한 후, 처리된 연마 입자를 초순수(DI water)와 혼합한 후 밀링 공정을 진행하게 된다. 이 때 원료 전구체로 사용되는 세륨 카보네이트의 응집이 많으면 많을수록 입도 크기가 커지고, 하소 공정을 진행하며 거대 결정립(large grain)의 세리아 입자가 생성된다. 그러나 연마용 슬러리에 있어서, 연마 입자의 크기가 1 μ m 이상인 거대 입자인 경우에 0.13 μ m 이하의 초고집적 반도체 제조공정 중 반도체 디바이스에 치명적인 영향을 주는 마이크로 스크래치(micro scratch)를 유발할 수 있다. 따라서 거대 입자의 생성을 최소화하는 것은 세리아 슬러리를 제조함에 있어서 매우 중요한 과제이며, 이를 위해 원료 전구체인 세륨 카보네이트의 입도 크기와 응집 정도를 제어할 필요성이 있다.
- [0041] 세리아 슬러리에 있어서 원료 전구체로 사용되는 세륨 카보네이트는 도 2와 같은 과정에 의하여 제조된다. 우선 원광석인 희토류 금속을 혼합하여(S10) 염산에 용해시키고 염화 희토류 용액을 만든다(S20). 그 후 여러 번의 추출과 분리 과정을 거쳐 다른 희토류 금속들을 제거한 후 세륨 클로라이드를 얻어낸다(S30). 이렇게 만들어진 세륨 클로라이드를 암모늄 카보네이트와 혼합하여 침전시킴으로써 세륨 카보네이트를 생성한다(S40). 이를 세정하고 건조시켜(S50) 원하는 고순도의 원료 전구체를 얻을 수 있다(S60).
- [0042] 원료 전구체인 세륨 카보네이트의 제조에 있어서, 상기와 같은 공침법의 경우에 pH, 온도, 시간 등 침전 반응에서의 반응 조건이 침전물의 특성을 결정짓게 된다. 특히 침전시 전구체들의 응집되려는 움직임과 이에 따른 전구체의 입도 크기는 최종 산물인 세리아 슬러리의 특성에 많은 영향을 줄 수 있다.
- [0043] 도 3은 입도 크기에 따른 D1, D50, D99의 정의를 설명하기 위한 개념도이다.
- [0044] 도 3에서와 같이, D50는 중간 크기로서, 전체 크기 분포중 50%에 해당하는 크기이고, D1은 큰 크기로부터 1%에

해당하는 크기이고, D99는 작은 크기로부터 1%에 해당하는 크기이다. 따라서 D1값이 가장 큰 입자의 크기를 나타내는 수치이고, 응집이 많이 될수록, 분산 안정성이 나쁠수록 D1값이 커지게 된다.

[0045] 상기 원료 전구체의 특성에 따른 세리아 슬러리의 특성을 알아보기 위해 다음과 같이 입도 분포가 다양한 예를 준비하였다.

표 1

	D1 (대형입자)	D50 (중간입자)	D99 (소형입자)
원료전구체 1	365.3 μm	120.5 μm	2.4 μm
원료전구체 2	107.7 μm	34.9 μm	2.5 μm
원료전구체 3	51.9 μm	6.483 μm	1.5 μm

[0046]

[0047] 상기 표 1에 따른 세륨 카보네이트의 입도 분포를 도 4에 나타내었다. 원료 전구체 1의 경우는 원료 전구체 2나 원료 전구체 3에 비하여 응집이 많이 되어 상대적으로 입도 크기가 큰 전구체들이 많은 것을 알 수 있다. 이와 같은 입도 분포를 보이는 원료 전구체 1 내지 3의 세륨 카보네이트를 고온에서 하소 처리하고, X선 회절기(XRD)를 이용하여 결정립 크기(grain size)를 측정하면 도 5에 도시한 바와 같다. 도 5에서 재현성을 위하여 각 원료 전구체 별로 임의의 두 개의 결정립을 선정하여 크기를 측정하였다. 도면을 참조하면 하소 공정을 진행함에 따라 결정립의 크기는 점점 커지고, 원료 전구체의 입도 크기가 크면 클수록 결정립의 크기도 큰 것을 볼 수 있다.

[0048] 즉, 하소 공정을 진행하며 세륨 카보네이트 분말은 탄산염 기능이 이산화탄소의 형태로 제거되는 과정(decarbonation)이 일어나면서 합성되고 하소 온도가 높아질수록 재결정(recrystallize) 과정을 거치며 결정립의 크기가 점점 커지게 된다. 또한 여기서 세륨 카보네이트의 응집이 많아 입도 크기가 크면 클수록 하소시 커다란 결정립이 많이 생성되는 것을 알 수 있다. 이는 다음과 같은 이유 때문이다.

[0049] 매우 밀집하게 응집되어 있는 나노 파우더에서는 입자 입자의 많은 부분이 서로 다른 입자 입자들과 접촉되어 있다. 이러한 접촉부(Necking Point)들의 경우에 인접한 입자 입자들 사이의 물질 확산이 용이하고 격자 이동이 쉽게 일어날 수 있기 때문에 낮은 온도에서의 열처리에 의한 열분해를 통해서도 쉽게 커다란 결정립을 형성할 수 있다. 즉, 도 6a와 같이 입자들이 분산되어 떨어져 있는 경우는 하소 후에도 입자들이 분리되어 있는 반면에, 도 6b와 같이 응집되어 있는 세륨 카보네이트의 경우는 하소 후 입자들이 접촉부를 중심으로 하나의 거대 결정립을 형성하기 때문에 같은 온도에서 같은 시간의 하소를 진행하더라도 더 큰 결정립을 형성하게 된다.

[0050] 따라서 세륨 카보네이트가 응집되어 입도 크기가 상대적으로 큰 원료 전구체 1의 경우에 하소 공정을 진행하면 도 5에 보이는 바와 같이 상대적으로 더 큰 결정립을 형성하고 비정상적으로 거대해진 세리아 연마 입자들이 형성되는 것을 알 수 있다.

[0051] 또한 도 7a 내지 도 7c는 상기 표 1에 따른 원료 전구체 1 내지 원료 전구체 3을 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 하소 공정을 진행한 결과를 나타낸 투과전자현미경(TEM) 사진으로, 원료 전구체인 세륨 카보네이트의 입도 크기가 클수록 연마 입자의 결정립의 크기도 비례하여 커지는 것을 볼 수 있다.

[0052] 세륨 카보네이트의 입도 크기를 제어하기 위하여 상기 언급한 바와 같이 원료 전구체의 제조 중 침전 과정에서 파우더가 응집되는 현상을 최소화할 필요가 있다. 이는 파우더를 형성시키는 반응 조건에 따라 형성되는데, 침전 반응이 균일하게 이루어질수록 침전되는 세륨 카보네이트의 응집 현상이 줄어들게 된다. 이는 CeCl_3 용액의 농도, 혼합 속도, 반응 온도 등을 조절하여, 또는 적절한 분산제를 선택하여 침전 반응이 균일하게 이루어지도록 제어할 수 있다.

[0053] [세륨 카보네이트 특성에 따른 CMP 특성 변화]

[0054] 하기에서는 상술한 슬러리 제조 방법으로 각 조건의 세리아 분말을 이용하여 세리아 연마 입자 및 슬러리를 제조하고, 각 세리아 슬러리의 결정립 크기, 분산 안정성 등의 슬러리 특성과 연마 속도, 마이크로 스크래치 등의 CMP 특성을 살펴본다. 여러 가지 분석을 위한 측정 장비들을 먼저 기술하면 다음과 같다.

[0055] 1) Grain Size : 필립스(Philips)사의 X'PERT Pro MRB으로 측정

[0056] 2) 입도분포 : 일본 호리바(Horiba)사의 LA-910으로 측정

[0057] 3) TEM : 일본 젤(JEOL)사의 JEM-2010으로 측정

- [0058] (1) 제 1 내지 제 3 세리아 연마 입자의 준비
- [0059] 25kg의 고순도의 제 1 세리아 분말(원료 전구체 1)과, 25kg의 고순도의 제 2 세리아 분말(원료 전구체 2), 그리고 25kg의 고순도의 제 3 세리아 분말(원료 전구체 3)를 용기(container)에 각각 800g 가량씩 담아주고 터널로(tunnel kiln)에서 800℃에서 4시간 동안 하소하였다. 단, 이 때 제 1 세리아 분말, 제 2 세리아 분말 및 제 3 세리아 분말은 각각 앞서 언급한 표 1의 원료 전구체 1, 원료 전구체 2 및 원료 전구체 3과 같은 특성을 갖는 물질이다. 즉, 제 1 세리아 분말은 제 2 세리아 분말보다 상대적으로 큰 입도를 갖는 세륨 카보네이트이고, 제 2 세리아 분말은 제 3 세리아 분말보다 상대적으로 큰 입도를 갖는 세륨 카보네이트이다. 이러한 원료 전구체들을 사용하여 하소를 진행하되, 하소시의 승온 속도는 5℃/min이고 냉각은 자연냉각이며 부산물(by-product)로 생성되는 CO₂ 가스를 효과적으로 제거해주기 위하여 세거(saggar)의 이동 방향과 반대 방향으로 20m³/Hour의 기체를 흘려주었다. 이렇게 하소된 세리아(cerium oxide)를 X선 회절을 이용하여 확인해본 결과 각각 순도 높은 제 1 내지 제 3 세리아 연마 입자가 얻어졌다.
- [0060] (2) 제 1 내지 제 3 세리아 슬러리의 준비
- [0061] 상기와 같이 제 1 세리아 분말로부터 합성된 고순도의 제 1 세리아 연마 입자 10kg과 초순수 90kg 및 제 2 세리아 분말로부터 합성된 고순도의 제 2 세리아 연마 입자 10kg과 초순수 90kg, 제 3 세리아 분말로부터 합성된 고순도의 제 3 세리아 연마 입자 10kg과 초순수 90kg을 각각 고전단 혼합기에서 충분한 습식(wetting)을 위하여 1시간 이상 혼합한 다음, 혼합된 10wt% 슬러리를 패스형 밀링 방식을 이용하여 밀링한다. 밀링에 의해 입자 크기를 원하는 범위로 조절하고 또한 응집된 슬러리를 분산시킨다. 이어서 추가적인 음이온계 분산제로서 암모늄 폴리메타아크릴레이트를 세리아 분말 대비 1wt% 첨가하고 이들의 흡착을 고려하여 2시간 이상 혼합에 의해 분산시킨 후 필터링을 하여 제 1 내지 제 3 세리아 슬러리를 제조한다.
- [0062] (3) 제 1 내지 제 3 세리아 슬러리의 비교
- [0063] 상기와 같이 고순도의 제 1 내지 제 3 세리아 연마 입자로부터 각각 제조된 제 1 세리아 슬러리, 제 2 세리아 슬러리 또는 제 3 세리아 슬러리를 각각 비교해 보면 원료 전구체인 세륨 카보네이트, 즉 세리아 분말의 응집이 많이 되어 입도 크기가 크면 클수록 세리아 연마 입자에서 비정상적인 거대 결정립들이 많이 생성되고, 전체적으로 결정 크기가 커지는 현상이 발생하며 거대 입자가 많이 발생한다.
- [0064] (4) CMP 테스트 결과
- [0065] 하기에서는 상기와 같이 제조된 세리아 슬러리를 이용하여 피연마재를 연마하고 이때의 연마율 및 스크래치 수, 연마 선택성 등을 살펴본다. 상기와 같이 제조된 제 1 내지 제 3 세리아 슬러리를 이용하여 피연마재에 대한 CMP 연마성능시험을 실시하였다. CMP 연마장비는 미국 회사 스트라스바우(Strasbaugh)의 6EC를 사용하였고, 대상 웨이퍼는 PE-TEOS(plasma enhanced chemical vapor deposition TEOS oxide)를 도포하여 8인치 웨이퍼 전면 에 산화막이 형성된 웨이퍼와 Si₃N₄를 도포하여 8인치 웨이퍼 전면 에 질화막이 형성된 웨이퍼를 대상으로 실시하였고, 테스트 조건(test condition) 및 소모재는 다음과 같았다.
- [0066] 1) 패드: IC1000/SUBAIV (미국 로델(Rodel)사 시판제품)
- [0067] 2) 막 두께 측정기: Nano-Spec 180 (미국 나노-메트릭스(Nano-metrics)사 시판제품)
- [0068] 3) 테이블 속도(table speed): 70 rpm
- [0069] 4) 스피들 속도(Spindle Speed): 70 rpm
- [0070] 5) 하강력(Down Force): 4 psi
- [0071] 6) 배압력(Back Pressure): 0 psi
- [0072] 7) 슬러리공급량: 100 ml/min.
- [0073] 8) 잔류 입자 및 스크래치 측정 : 미국 KLA-텐코(Tencor)사 서프스캔(Surfskan) SP1으로 측정
- [0074] 상기와 같이 각각의 조건에서 제조된 제 1 내지 제 3 세리아 슬러리로 산화막(PE-TEOS)과 질화막(Si₃N₄)이 형성된 웨이퍼 전면을 1분간 연마한 후 연마에 의해 제거된 두께 변화로부터 연마 속도를 측정하였으며, 마이크로-스크래치는 서프스캔 SP1을 사용하여 측정하였다. 각각의 슬러리에 대한 연마 성능을 상기와 같이 준비한 블랭크 웨이퍼(blank wafer)에 대해 3회 이상 실시한 후 연마 특성 결과를 측정하였고, 그를 평균한 결과는 다음과

같다.

표 2

	원료전구체 D1(μm)	원료전구체 D50(μm)	결정립 크기 (nm)	산화막 연마속도 (Å/min)	질화막 연마속도 (Å/min)	산화막:질화막 연마율비 (선택비)	WTV NI (%)	산화막 잔류 입자 (>0.20μm,#)	스크 래치 (#)
제1슬러리 (비교예)	365.3	120.5	50.2	2750	54	50.9	1.1	420	5
제2슬러리	107.7	34.9	44.0	2682	52	51.6	1.1	293	2
제3슬러리	51.9	6.483	30.7	2586	51	50.7	1.0	160	0

[0075]

[0076]

상기의 제 1 내지 제 3 세리아 분말과 같이 원료 전구체, 즉 세륨 카보네이트의 입도 크기를 변화시키며 제조한 제 1 내지 제 3 세리아 슬러리를 이용하여 동일한 CMP 조건에서 CMP 테스트를 진행하면 상기 표 2의 결과와 같다.

[0077]

상기 표 2에서 원료 전구체의 D1값이 350μm보다 큰 제 1 세리아 슬러리는 제 2 또는 제 3 세리아 슬러리에 비해 높은 연마속도를 얻을 수 있지만 산화막 잔류 입자나 그로 인해 발생하는 스크래치의 수가 현저하게 큰 것을 볼 수 있다. 이는 세륨 카보네이트의 입도 크기가 크면 클수록 결정립의 크기가 커지며 거대 입자를 생성하고, 이러한 거대 입자들이 연마 공정시 수많은 마이크로 스크래치를 유발하기 때문이다. 그러나 원료 전구체의 D1값이 매우 작아지게 되면 산화막 잔류 입자와 마이크로 스크래치의 개수는 줄일 수 있지만 연마 속도가 감소하여 연마 성능을 저하시킬 수 있다.

[0078]

또한 원료 전구체의 D50값이 100μm보다 커지면 높은 연마속도를 얻을 수 있지만 산화막 잔류 입자나 그로 인해 발생하는 스크래치의 수가 현저하게 큰 것을 볼 수 있다. 이는 원료 전구체의 입도 분포에서 큰 크기로부터 50%에 해당하는 크기가 100μm보다 큰 것을 의미하므로 다수의 거대 입자가 생성되고, 이러한 거대 입자의 비율이 증가함에 따라 연마 공정시 수많은 마이크로 스크래치를 발생시키기 때문이다. 그러나 원료 전구체의 D50값이 매우 작아지게 되면 산화막 잔류 입자와 마이크로 스크래치의 개수는 줄일 수 있지만 연마 속도가 감소하여 연마 성능을 저하시킬 수 있다.

[0079]

이와 같이 고집적 반도체 공정에서 매우 중요한 연마 속도와 산화막 잔류 입자 및 스크래치 개수는 세리아 분말의 입도 크기에 따라서 차이를 보인다.

[0080]

반면, 비교예와는 달리 원료 전구체의 입도 크기를 제어한 제 2 또는 제 3 세리아 슬러리는 세륨 카보네이트의 입도 크기를 적절하게 조절함으로써 우수한 연마 속도를 유지하면서도 산화막 잔류 입자 개수가 적고 마이크로 스크래치 개수가 현저하게 감소된 결과를 얻을 수 있다.

[0081]

그러므로 우수한 연마율, 연마 선택비 또는 연마 속도 등을 갖고 마이크로 스크래치를 최소화하기 위해 원료 전구체의 D1 값이 10 내지 350μm인 것이 효과적이고, D50 값이 4 내지 100μm인 것이 효과적이다. 더욱 좋게는 원료 전구체의 D1 값이 20 내지 200μm인 것이 효과적이고, D50 값이 5 내지 40μm인 것이 효과적이다.

[0082]

이와 같이 본 발명에 의하면 세리아 슬러리를 제조하는 원료 전구체의 입도 크기를 적절한 범위로 제어하여 원하는 슬러리 특성을 용이하게 얻을 수 있다. 즉, 원료 전구체의 입도 크기를 조절함에 의해 원하는 연마 속도와 연마 선택비를 얻으면서 이로부터 마이크로 스크래치를 최소화할 수 있다.

발명의 효과

[0083]

상술한 바와 같이 본 발명에 따르면 반도체 제조에 있어서 STI CMP 공정용 연마제로서 필수적으로 갖추어야 하는 여러 특성에 대해 우수한 물성을 가진 슬러리의 제조가 가능하게 되었고, 특히 CMP 후 소자에 치명적인 결함을 유발할 수 있는 스크래치 및 잔류 입자를 감소시킬 수 있다.

[0084]

또한 본 발명에 따르면 원료 전구체의 입도 크기를 제어하여 슬러리의 거대 입자의 발생을 방지함으로써 CMP 공정에서 소자의 결함을 유발할 수 있는 스크래치를 감소시키면서 동시에 높은 연마율을 유지할 수 있는 슬러리를 개발할 수 있다.

[0085]

또한 본 발명에 의하면 STI CMP용 연마제로서 필수적으로 갖추어야 하는 여러 특성에 대해 우수한 물성을 가진 슬러리의 제조가 가능하게 되어 이러한 슬러리를 STI CMP용 연마제로서 사용할 경우, 초고집적 반도체 공정에서 요구되는 다양한 패턴에 대한 적용과 그에 부응하는 연마율, 연마 선택비, 연마 균일도를 나타내는 면내 불균일

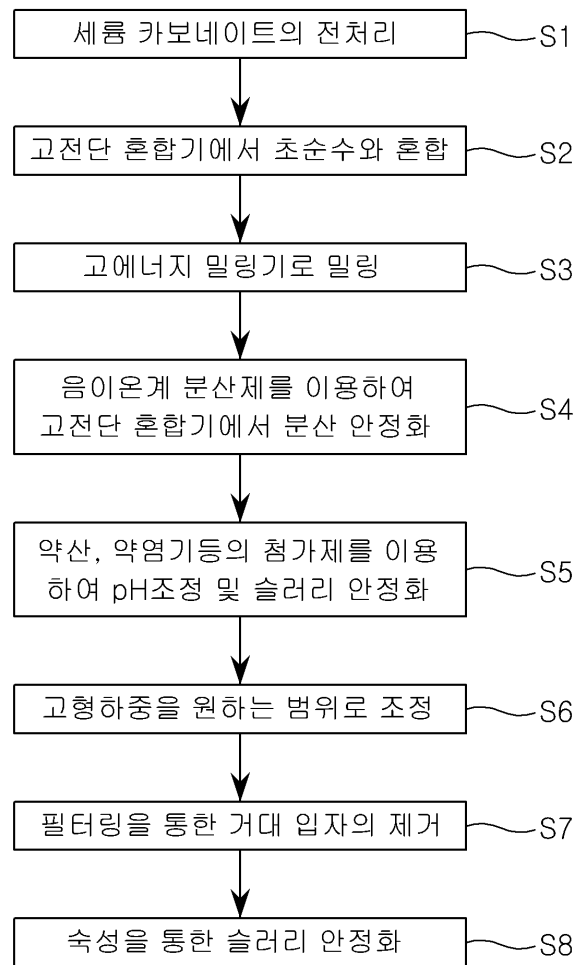
성(WIWNNU), 마이크로-스크래치 최소화에 대한 우수한 결과를 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

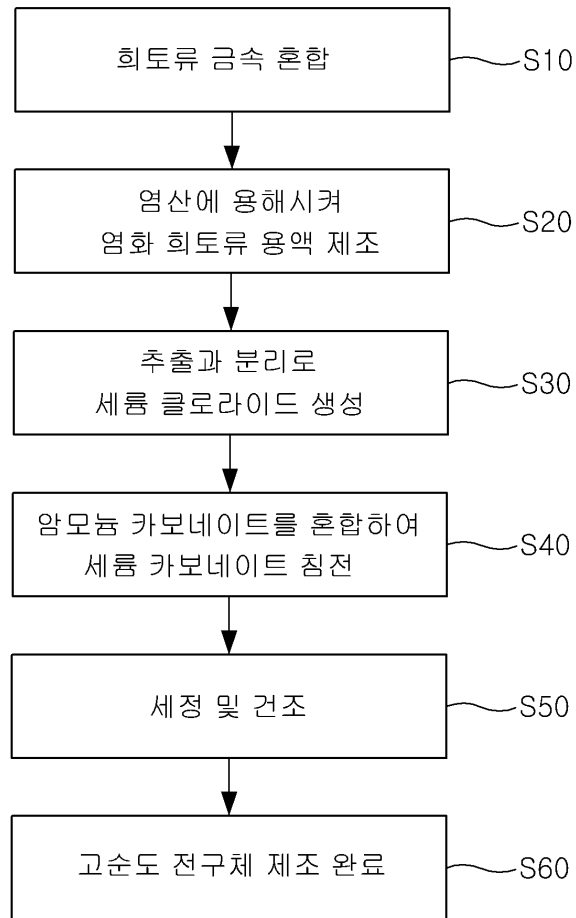
- [0001] 도 1은 본 발명에 의한 연마용 슬러리의 제조 공정 순서도.
- [0002] 도 2는 본 발명의 원료 전구체의 제조 공정 순서도.
- [0003] 도 3은 D1, D50, D99의 정의를 도시한 개념도.
- [0004] 도 4는 세륨 카보네이트의 이차 입자 크기를 도시한 그래프.
- [0005] 도 5는 세륨 카보네이트의 이차 입자 크기와 하소 온도에 따른 결정 크기 변화를 도시한 그래프.
- [0006] 도 6a는 분산된 원료 전구체의 하소시 결정 형성의 개략도.
- [0007] 도 6b는 응집된 원료 전구체의 하소시 결정 형성의 개략도.
- [0008] 도 7a 내지 도 7c는 세륨 카보네이트의 이차 입자 크기에 따라 800℃에서 하소된 입자들의 투과전자현미경(TEM) 사진.

도면

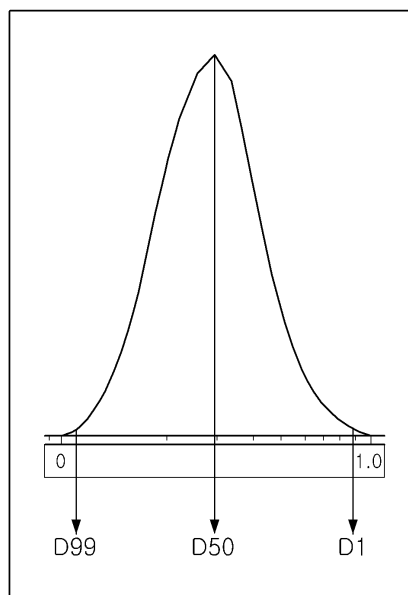
도면1



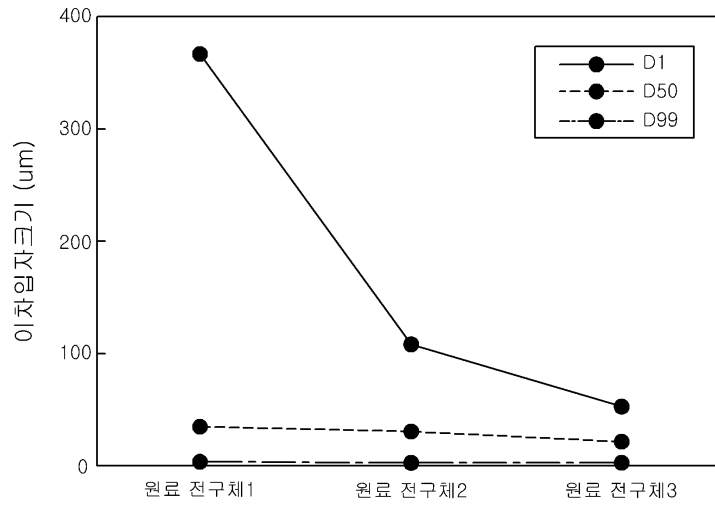
도면2



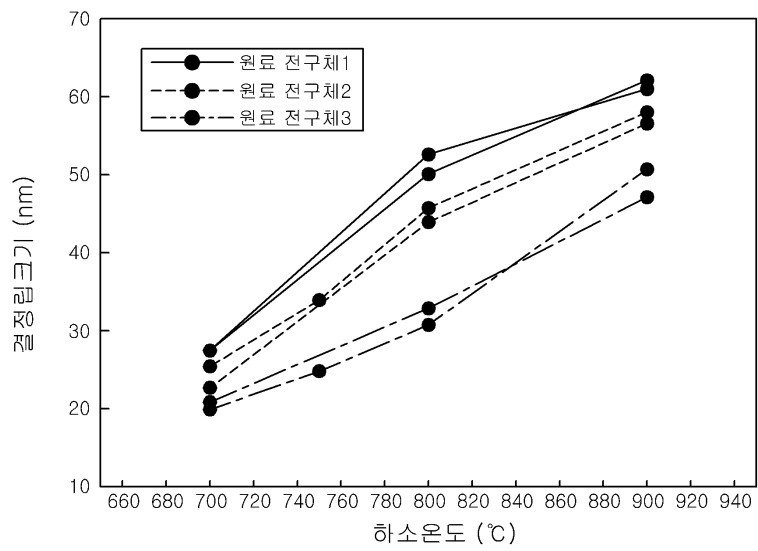
도면3



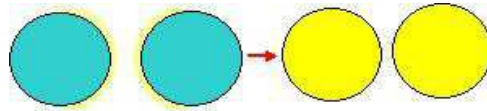
도면4



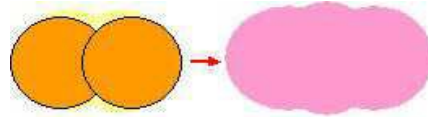
도면5



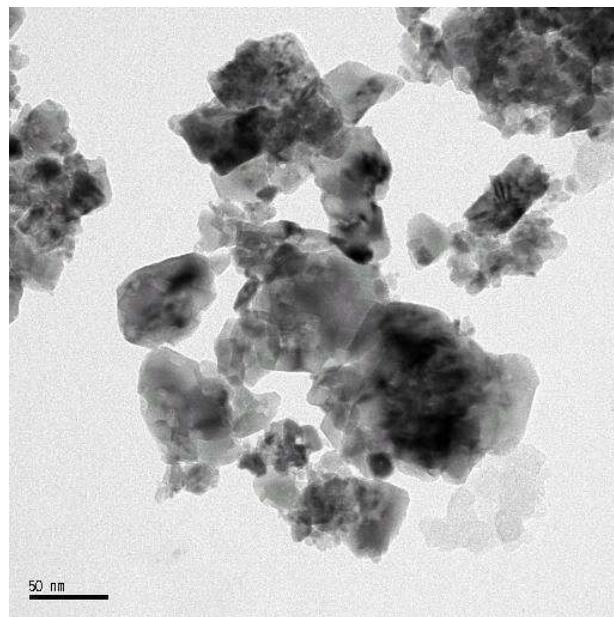
도면6a



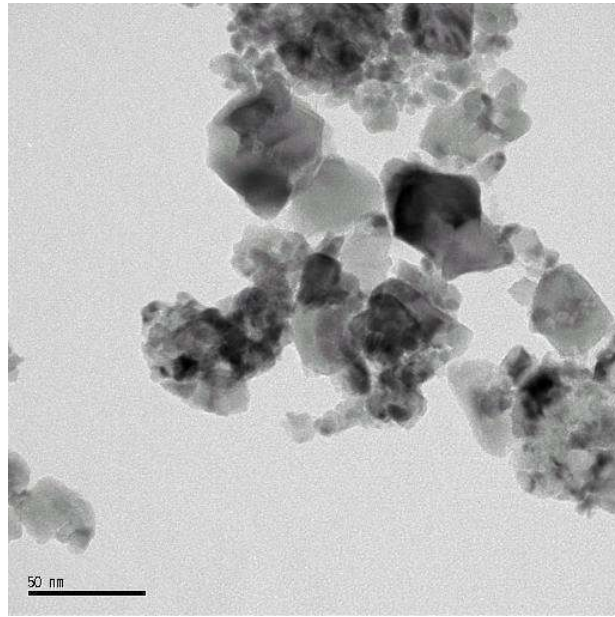
도면6b



도면7a



도면7b



도면7c

