



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. (11) 공개번호 10-2007-0087840
C09K 3/14 (2006.01) (43) 공개일자 2007년08월29일

(21) 출원번호 10-2005-0131395
(22) 출원일자 2005년12월28일
심사청구일자 2005년12월28일

(71) 출원인 한양대학교 산학협력단
서울 성동구 행당동 17번지
주식회사 케이씨텍
경기 안성시 미양면 계곡리 268-1

(72) 발명자 김용국
경기 안성시 공도읍 용두리 주은풍림아파트 111-1006호
김대형
경기 안성시 낙원동 서광아파트 408호
서명원
경기 용인시 풍덕천2동 상록아파트 704-1001호
김동현
서울 강서구 화곡3동 1018-19
박재근
경기도 성남시 분당구 구미동 무지개마을 건영아파트 1003-1901
백운규
서울특별시 강남구 대치동 선경아파트 10동 803호

(74) 대리인 남승희

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 연마용 슬러리 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 연마 입자, 초순수 및 분산제를 마련하는 단계, 상기 연마 입자, 초순수 및 분산제의 혼합물을 밀링하는 단계 및 상기 혼합물을 숙성하여 슬러리를 안정화시키는 단계를 포함하고, 상기 숙성 공정을 통해 상기 연마 입자의 평균 입도를 80 내지 300nm로 제어하는 것을 특징으로 하는 연마용 슬러리의 제조 방법 및 이에 따라 제조된 것을 특징으로 하는 연마용 슬러리를 제공한다.

본 발명은 연마용 슬러리의 제조에 있어서 숙성 공정을 도입함으로써, 슬러리 내 거대 입자의 발생을 방지하고 분산 안정성을 강화시킬 수 있다. 이에 따라, CMP 공정시 소자에 치명적인 결함을 유발할 수 있는 스크래치 및 잔류 입자를 감소시킬 수 있는 효과가 있다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

연마 입자, 초순수 및 분산제를 마련하는 단계;

상기 연마 입자, 초순수 및 분산제의 혼합물을 밀링하는 단계; 및

상기 혼합물을 숙성하여 슬러리를 안정화시키는 단계를 포함하고,

상기 숙성 공정을 통해 상기 연마 입자의 평균 입도를 80 내지 300nm로 제어하는 것을 특징으로 하는 연마용 슬러리의 제조 방법.

청구항 2.

청구항 1에 있어서,

상기 숙성하는 단계는 숙성 시간이 100일 이하인 것을 특징으로 하는 연마용 슬러리의 제조 방법.

청구항 3.

청구항 1에 있어서,

상기 숙성하는 단계는 탱크 교반기의 회전수가 300(rpm) 이하인 것을 특징으로 하는 연마용 슬러리의 제조 방법.

청구항 4.

청구항 1에 있어서,

상기 숙성하는 단계는 숙성 온도가 20 내지 50℃인 것을 특징으로 하는 연마용 슬러리의 제조 방법.

청구항 5.

청구항 1에 있어서,

상기 밀링하는 단계 이후에 거대 입자 제거를 위한 필터링 공정을 실시하는 단계를 더 포함하는 연마용 슬러리의 제조 방법.

청구항 6.

청구항 1에 있어서,

상기 연마 입자는 세리아를 포함하는 것을 특징으로 하는 연마용 슬러리의 제조 방법.

청구항 7.

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 따라 제조된 것을 특징으로 하는 연마용 슬러리.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 연마용, 특히 화학적 기계적 연마(chemical mechanical polishing ; 이하 'CMP'라 약칭함)용 슬러리에 관한 것으로, 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 연마용 슬러리 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

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 연마 입자, 탈이온수, pH 안정제 및 계면활성제 등의 성분으로 구성된다. 이 중 연마 입자는 연마 기계로부터 압력을 받아 기계적으로 표면을 연마하는 작용을 하는 것으로 주로 실리카(SiO₂), 세리아(CeO₂), 알루미늄(Al₂O₃) 등이 사용된다.

특히, 세리아를 연마 입자로 이용하는 세리아 슬러리는 STI 공정에서 실리콘 산화물층을 연마하기 위해 널리 사용되고 있으며, 이 때 연마 스토퍼층으로서 실리콘 질화물층이 주로 사용되고 있다. 일반적으로 질화물층에 대한 산화물층의 연마 속도 선택비를 향상시키기 위해 첨가제가 세리아 슬러리에 첨가되기도 하지만, 이 경우에는 질화물층 제거 속도 뿐만 아니라 산화물층 제거 속도도 감소하여 실질적으로는 선택비가 향상되지 않으며, 세리아 슬러리의 연마 입자는 통상적으로 실리카 슬러리의 연마 입자보다도 크기 때문에 웨이퍼 표면에 스크래치를 유발시키는 문제가 있다.

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.

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 일정 한도 범위 내에 존재하여야 한다.

STI CMP용 슬러리를 제조하기 위한 종래 기술로 히타찌의 미국특허공보 제6,221,118호 및 미국특허공보 제6,343,976호에는 세리아 입자의 합성 방법과 이를 이용한 고선택비 슬러리 제조 방법이 제시되어 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.

이러한 종래 기술은 연마용 슬러리를 구성하는 연마 입자들의 평균 입도를 제어하는 방법으로, 상향식(Bottom Up)의 수열합성법 또는 하향식(Top Down)의 건식 분쇄 및 습식 분쇄법에 대해서만 제시되어 있다. 또한, 입자들의 분산 안정성을 강화하는 방법으로, 분산제의 종류, 분산제의 분자량 또는 pH에 관한 내용만이 제시되어 있을 뿐이다.

그러나 이러한 제조 방법은 CMP 공정 조건에 따라 수많은 마이크로 스크래치를 유발할 수 있는 문제점을 여전히 안고 있다.

실질적으로 세리아 슬러리는 세리아 분말과 분산제의 수계에서의 반응에 의해 최종 산물의 입도 또는 분산 안정성 등의 특성이 크게 달라지고, 이에 따르는 STI CMP의 결과가 크게 달라진다. 특히, 디자인 룰이 줄어들수록 CMP 공정에서 웨이퍼에 발생하는 마이크로-스크래치가 중요한 문제점이 되기 때문에, 세리아 슬러리의 입도를 제어하고 분산 안정성을 강화하는 것은 매우 중요하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상술한 바와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 여러 가지 특성의 원료 물질을 이용하여 만들어진 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 제조 공정에 적용이 가능하며, 반도체 디바이스에 치명적인 마이크로 스크래치를 최소화할 수 있는 연마용 슬러리 및 그의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

특히, 본 발명은 세리아 슬러리의 제조 방법에 있어서, 밀링 공정 이후에 숙성(aging) 공정을 도입하여 평균 입도를 제어하고 분산 안정성을 강화시키는 것을 목적으로 한다. 숙성 시간, 온도 및 숙성 방법을 조절하여 거대 입자가 제거되고 80 내지 300nm 범위의 평균 입도를 갖는 세리아 슬러리를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 응집되어 있는 2차 입자들을 제거하거나 응집을 해소하여 분산 안정성이 강화된 세리아 슬러리를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성

본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위하여, 연마 입자, 초순수 및 분산제를 마련하는 단계, 상기 연마 입자, 초순수 및 분산제의 혼합물을 밀링하는 단계 및 상기 혼합물을 숙성하여 슬러리를 안정화시키는 단계를 포함하고, 상기 숙성 공정을 통해 상기 연마 입자의 평균 입도를 80 내지 300nm로 제어하는 것을 특징으로 하는 연마용 슬러리의 제조 방법을 제공한다.

상기 숙성하는 단계는 숙성 시간이 100일 이하일 수 있다. 상기 숙성하는 단계는 탱크 교반기의 회전수가 300(rpm) 이하일 수 있으며, 숙성 온도가 20 내지 50 $^{\circ}$ C일 수 있다.

상기 밀링하는 단계 이후에 거대 입자 제거를 위한 필터링 공정을 실시하는 단계를 더 포함할 수 있다.

상기 연마 입자는 세리아를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

본 발명은 상술한 제조 방법에 따라 제조된 것을 특징으로 하는 연마용 슬러리를 제공한다.

하기에서는 본 발명의 연마용 슬러리의 제조 공정과 그 결과물로서 제조된 연마용 슬러리의 특성 분석으로 나누어 각 부분을 구체적으로 설명한다. 하기의 본 발명을 구체적인 예시를 들어 설명하는 부분에서는 연마제의 한 예로서 세리아를 사용하고, 밀링 공정 이후에 숙성(aging) 공정을 도입하여 숙성 시간, 온도 및 숙성 방법에 따른 평균 입도 및 분산 안정성에 대한 특성 변화를 살펴본다. 또한 이렇게 제조된 연마용 세리아 슬러리의 공정 조건에 따른 산화막 연마 속도 및 선택비 등의 CMP 결과에 대해 살펴본다. 다음에서 설명되는 본 발명은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 설명으로 한정되는 것은 아니다.

[세리아 슬러리 제조]

본 발명의 세리아 슬러리는 세리아 분말, 초순수(DI water) 및 음이온계 고분자 분산제 등의 첨가물을 포함하여 제조된다. 이러한 연마용 세리아 슬러리의 제조 방법은 대략적으로 다음과 같은 단계들로 이루어진다(도 1 참조). 먼저 세륨 카보네이트와 같은 전구체를 전처리한다. 즉, 고상 합성하여 세리아 분말을 제조한다(S10). 초기의 혼합 과정시 음이온계 고분자 분산제와 세리아 분말의 pH 충격에 의한 응집 및 침전 현상을 최소한으로 줄이기 위해, 먼저 초순수(DI water)와 음이온계 고분자 분산제를 혼합용 탱크에서 혼합하여 세리아 슬러리의 용매 안정화를 시킨 후(S20), 이에 세리아 분말을 투입하여 혼합 및 습식(wetting)을 시킨다(S30). 이후, 입자 크기 감소 및 분산을 위하여 고에너지 밀링기(high energy milling machine)로 밀링을 실시하고(S40). 슬러리의 무게비(wt%) 즉, 고형 하중을 원하는 범위로 조정한다(S50). 다음으로, 필터링을 통하여 거대 입자를 제거하고(S60), 숙성(aging) 공정을 실시하여 슬러리를 안정화한다(S70). 상기 숙성 공정은 슬러리 내의 매체 확산에 의하여 거대 입자의 침전 활동을 가속화시켜 필터링 공정에서 제거되지 않은 거대 입자를 제거하며, 이 과정 중에 이온 결합된 2차 입자(secondary particle)들 간의 응집 현상을 풀어주는 역할을 한다.

본 발명의 연마용 세리아 슬러리의 제조 방법은 상술한 바에 한정되지 않고, 다양한 수정과 변경이 가능하다. 예를 들어, 상술한 바는 밀링 공정 이전에 초순수와 음이온계 고분자 분산제를 먼저 혼합하여 세리아 슬러리의 용매 안정화를 시킨 후, 이에 세리아 분말을 투입하여 혼합 및 습식을 하였으나, 이에 한정되지 않고, 세리아 분말을 초순수와 혼합, 습식 및 밀링 공정을 한 후, 음이온계 고분자 분산제를 첨가할 수도 있다.

이하, 상술한 본 발명의 연마용 세리아 슬러리의 제조 방법을 각각의 단계별로 구체적으로 설명한다.

1. 세리아 분말의 제조

본 발명에 따른 세리아 슬러리의 제조 방법은 먼저 세리아 분말을 원료 전구체(precursor)로부터 고상 합성법을 통해 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.

이러한 하소 공정은 단일 단계가 아닌 다단계를 거칠 수 있고, 각 단계 사이에 건식 분쇄기 또는 분급기를 이용하여 분쇄 또는 해쇄를 반복하여 실시할 수도 있다. 상기 다단계 하소를 통해 결정화도, 결정립 크기를 제어하고, 상기 분쇄 또는 해쇄 공정을 통해 세리아 분말의 2차 응집 입자, 미세 입자를 조절할 수 있다.

2. 고에너지 밀링기에 의한 습식 밀링 및 혼합

상기와 같이 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 감소시켜 나노 사이즈의 세리아 슬러리를 제조한다.

세리아 분말은 초순수와 혼합하여 약산성의 특성을 갖고, 이에 음이온계 분산제가 첨가되면 pH의 차이에 의해 응집되거나 침전 현상이 가속화될 수 있다. 따라서, 먼저 초순수 및 음이온계 고분자 분산제를 혼합하여 용매 안정화한 후, 세리아 분말을 혼합 및 습식시키는 것이 바람직하다. 즉, 고전단 혼합기에 초순수와 음이온계 고분자 분산제를 소정 시간동안 혼합한 후, 세리아 분말을 원하는 만큼 투입하여 혼합 및 습식시킨다. 다음으로, 상기 혼합물을 고에너지 밀링기에 의해 밀링하여 입자 크기를 감소시킨다.

밀링기는 습식 또는 건식 밀링기를 사용할 수 있다. 건식 밀링기는 입도 분쇄의 효율 측면에서 습식 밀링기에 비하여 낮기 때문에, 세라믹 재질로 되어 있는 습식 밀링기를 사용하여 밀링하는 것이 바람직하다. 이러한 습식 밀링의 경우에는, 연마 입자의 응집으로 인한 침전 및 밀링 효율의 감소, 대형 입자 발생, 대면적 크기 분포 등이 발생할 수 있기 때문에, 지르코니아 비드(beads)의 크기와 충전율, 연마 입자의 농도 조절, pH 및 전도성 조절, 분산제를 이용한 분산 안정도 강화 등이 필요하다.

3. 필터링(Filtering) 공정을 통한 거대 입자 제어

상기와 같은 밀링 공정이 끝난 후에는 필터링을 통해 침전 및 응집을 유발할 수 있는 거대 입자를 제거한다. 거대 입자의 표면적은 미세 입자의 표면적에 비해 작으므로 거대 입자의 분산율은 미세 입자보다 더 작다. 이는 중력의 힘이 입자간 반발력에 의한 분산력보다 더 크게 작용하기 때문이다. 또한, 높은 표면 장력을 갖는 미세 입자들의 물리적 흡착에 의한 거대 응집 입자들이 다소 발생할 수 있으므로, 필터링 공정을 통해 이를 제거함으로써 CMP 공정시 스크래치의 발생을 효과적으로 줄일 수 있다. 이러한 거대 입자를 제거하는 필터링은 필터링 횟수를 증가시킬 수록 거대 입자 감소율을 더욱 높일 수 있다.

4. 슬러리 숙성(aging) 공정

상기 필터링을 통해 거대 입자를 제거한 후, 숙성 공정을 통해 슬러리를 안정화한다. 숙성 공정은 탱크 내부에 슬러리를 소정 시간 동안 유지한 후 탱크 내의 상층부 또는 하층부에 위치한 슬러리를 제거함으로써 이루어진다. 이 때, 숙성 공정은 탱크에서 소정 시간 동안 교반(stirring)을 실시하거나, 교반 없이 진행할 수 있다.

숙성 공정을 통해 상기 필터링 공정에서 제거되지 않은 거대 입자를 제거할 수 있으며, 또는 슬러리의 안정화에 방해가 되는 미세 입자를 제거할 수 있다. 즉, 탱크 내의 하층부에는 세리아 슬러리의 확산에 의해 거대 입자가 침전되고, 침전되지 않은 세리아 입자는 재배열되어 분산되도록 한다. 또한 탱크 내의 상층부에는 중력에 자유로운 80nm 이하의 미세 입자들이 주로 잔존하므로, 입도 분석기로 측정하여 거대 입자와 미세 입자를 규정하여 이를 제거할 수 있다.

상기 숙성 공정은 혼합기를 사용하여 1시간 내지 100일 동안 실시할 수 있다. 숙성 공정시 탱크 교반기의 회전수는 0 내지 300(rpm)인 것이 바람직하다. 즉, 교반 없이 숙성 공정을 진행할 수도 있으며, 교반을 동반한 숙성 공정시에는 300(rpm) 이하의 회전수로 교반하는 것이 바람직하다. 또한, 숙성 온도는 20 내지 50도로 유지하는 것이 바람직하다.

공정 시간의 증가는 생산성을 감소시키므로, 분산 안정성을 유지하며 공정 시간을 단축하기 위해, 숙성 공정시 교반을 하지 않거나, 상대적으로 높은 온도에서 공정을 진행하여 상기 세리아 슬러리의 확산을 가속화할 수 있다.

[숙성(aging) 공정에 따른 세리아 슬러리의 특성 변화]

연마용 슬러리에 있어서, 연마 입자의 크기가 1 μ m 이상인 거대 입자인 경우에 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, 본 발명은 상기 언급한 바와 같이 밀링 공정 이후에 숙성 공정을 도입함으로써, 응집된 2차 입자들과 거대 입자를 분산 및 침전시켜 제거할 수 있다. 이는 숙성 공정 전에는 입자들간의 물리적 흡착에 의해 축합 반응 및 침전 현상이 발생하지만, 숙성 공정을 진행하여 확산에 의해 세리아 입자들간의 재배열시켜 균일하게 분산시킬 수 있기 때문이다.

도 2a 및 도 2b는 숙성 공정을 진행하지 않은 경우와 숙성 공정을 진행한 경우를 비교한 사진으로, 고해상 투과전자현미경(HR-TEM)으로 측정하였다. 즉, 도 2a는 숙성 공정을 진행하지 않고 필터링 공정만 실시하여 제조한 슬러리의 사진이고, 도 2b는 필터링 공정 후 숙성 공정을 진행하여 제조한 슬러리의 사진이다.

도 2a를 참조하면, 숙성 공정을 진행하지 않은 세리아 슬러리는 70 내지 150nm 크기의 1차 입자를 포함하고, 슬러리 내의 입자들간의 크기 차이가 크며, 즉 넓은 입도 분포를 갖는다. 이는 산화막 연마 속도를 증가시켜 질화막 대비 산화막 연마 속도인 선택비를 향상시킬 수 있지만, CMP 공정시 웨이퍼 표면에 마이크로 스크래치를 발생시키는 문제점이 있다.

이에 반해 도 2b를 참조하면, 숙성 공정을 진행한 세리아 슬러리는 거대 입자가 제거되어 균일한 입도 분포를 보이고, 연마 입자의 1차 입자 크기가 20 내지 50nm 크기로 유지되는 것을 볼 수 있다. 이로 인해 슬러리의 안정성을 기대할 수 있고, CMP 공정시 웨이퍼 표면의 마이크로 스크래치 발생을 현저히 감소시킬 수 있다.

이와 같이 본 발명은 세리아 슬러리의 제조 공정시 숙성 공정을 도입함으로써, 거대 입자가 제거되고 균일한 입도 분포를 갖는 슬러리를 제조할 수 있다.

이하, 상술한 바와 같은 제조 공정을 이용하여 세리아 슬러리를 제조하는 경우, 숙성 공정을 적용함에 따라 세리아 슬러리의 특성에 미치는 영향, 특히 숙성 시간, 온도 및 숙성 방법에 따라 입도 분포 및 분산 안정성 등의 변화에 대해 구체적으로 설명한다.

도 3은 입도에 따른 D1, D50, D99의 정의를 설명하기 위한 개념도이다.

도 3을 참조하면, 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 D1값은 가장 큰 2차 입자의 크기를 나타낸다.

또한, 입자의 응집 또는 불안정한 분산 상태 등의 분산 안정성을 확인할 수 있는 척도로서는 입도차이값(dD1, dD15, dD50)이 있으며, 이는 아래와 같이 정의된다.

즉, 슬러리의 응집 정도를 측정하는 좋은 기준으로 dD1, dD15, dD50을 사용할 수 있는데, 여기서 dD1, dD15, dD50은 강제 분산 처리 전후의 연마 입자의 입도차이값을 지칭하는 것으로, D1, D15, D50의 초음파 처리(sonication)를 하지 않고 측정된 값과 초음파 처리를 하면서 측정된 값 사이의 차이로 정의된다.

$$dD1 = D1 \text{ without sonication} - D1 \text{ with sonication}$$

$$dD15 = D15 \text{ without sonication} - D15 \text{ with sonication}$$

$$dD50 = D50 \text{ without sonication} - D50 \text{ with sonication}$$

단, 이 때 각각의 항은 다음과 같이 정의된다.

D1 without sonication : 초음파(ultrasonic)를 꺼준 상태로 측정한 D1 입자 크기

D1 with sonication : 초음파를 켜준 상태로 측정한 D1 입자 크기

D15 without sonication : 초음파(ultrasonic)를 꺼준 상태로 측정한 D15 입자 크기

D15 with sonication : 초음파를 켜준 상태로 측정한 D15 입자 크기

D50 without sonication : 초음파를 꺼준 상태로 측정한 D50 입자 크기

D50 with sonication : 초음파를 켜준 상태로 측정한 D50 입자 크기

이는 응집된 상태의 입도값과 분산된 상태의 입도값 사이의 차이를 나타내는 것으로, 입도를 측정할 때 음파를 꺼주고 측정을 하게 되면 응집되었던 슬러리가 재분산이 되지 않아 응집된 슬러리의 입도를 측정할 수 있고, 반면 초음파를 켜주고 측정을 하게 되면 응집되었던 슬러리가 재분산되어 분산된 상태의 입도를 측정할 수 있게 된다. 따라서 응집이 많이 되고 분산 안정성이 낮은 슬러리일수록 dD1, dD15, dD50의 값이 커지게 된다.

하기 표 1은 숙성 시간을 변화시켜 제조한 슬러리의 입도 분포를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

[표 1]

	숙성 시간	교반 여부	D1(nm)	D15(nm)	D50(nm)
비교예	X	X	828	463	295
실시예1	3일	X	619	353	232
실시예2	6일	X	461	272	186
실시예3	10일	X	404	248	169
실시예4	20일	O	187	135	107
실시예5	30일	O	147	116	98

상기 표 1을 참조하면, 숙성 공정을 진행하지 않은 비교예의 경우 숙성 공정을 진행한 실시예1 내지 실시예5의 경우보다 상대적으로 2차 입자의 크기가 매우 크고, 입도 분포가 넓은 것을 볼 수 있다. 또한 숙성 공정을 진행한 실시예1 내지 실시예5의 경우를 비교해보면, 숙성 공정 시간이 길어질수록 제조된 슬러리의 세리아 2차 입자의 크기가 감소하고 입도 분포가 좁아지는 것을 볼 수 있다.

하기 표 2는 숙성 시간을 변화시켜 제조한 슬러리의 분산 안정성을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

[표 2]

	숙성 시간	교반 여부	dD1(nm)	dD15(nm)	dD50(nm)
비교예	X	X	80	43	31
실시예1	3일	X	73	20	13
실시예2	6일	X	41	21	11
실시예3	10일	X	12	8	5
실시예4	20일	O	9	5	3
실시예5	30일	O	2	2	2

상기 표 2를 참조하면, 숙성 공정을 진행하지 않은 비교예의 경우 숙성 공정을 진행한 실시예1 내지 실시예5의 경우보다 상대적으로 강제분산전후 입도차이값(dD1, dD15, dD5)의 크기가 매우 크고, 즉, 거대 응집 입자가 많은 것을 알 수 있다. 또한 숙성 공정을 진행한 실시예1 내지 실시예5의 경우를 비교해보면, 숙성 공정 시간이 길어질수록 제조된 슬러리의 강제분산전후 입도차이값의 크기가 작아지고, 즉 거대 응집 입자가 적으며, 분산 안정성이 강화되는 것을 알 수 있다.

도 4는 상기와 같이 숙성 시간을 변화시켜 제조한 슬러리의 입도에 따른 입자 개수를 나타낸 그래프로, 숙성 공정을 진행하지 않은 비교예의 경우 숙성 공정을 진행한 실시예1 내지 실시예5의 경우보다 상대적으로 거대 입자 개수가 많은 것을 알 수 있다. 입자분석기(particle sizing system, Accusizer F/X) 측정에 의해 CMP 공정시 웨이퍼 표면에 마이크로 스케일 레치를 발생시킬 수 있는 1 μ m 이상 크기의 입자 개수를 살펴보면, 숙성 공정을 진행하지 않은 비교예의 경우 거대 입자 개수가 1.10×10^8 (개/ml)인 반면에, 숙성 공정을 20일 동안 진행한 실시예4의 경우 거대 입자 개수가 1.45×10^5 (개/ml)로 거대 입자 개수가 1/1000 정도로 현저하게 감소되는 것을 알 수 있다.

이와 같이 본 발명은 세리아 슬러리의 제조 공정시 숙성 공정을 도입함으로써, 슬러리 내 거대 입자를 제거하고 균일한 입도 분포를 얻을 수 있으며 분산 안정성을 강화시킬 수 있다.

이러한 숙성 공정은 혼합기를 사용하여 1시간 내지 100일 동안 실시할 수 있다.

숙성 공정은 교반(stirring)을 통해 이루어질 수 있으며, 이 때 탱크 교반기의 회전수는 300(rpm) 이하인 것이 바람직하다. 교반을 수반한 숙성 공정에 있어서, 장시간 교반할수록 슬러리 내 거대 입자를 제거하고 분산 안정성을 향상시킬 수 있으나, 이는 공정 시간의 증가로 인해 생산성의 저하를 야기할 수 있다. 따라서 공정 시간의 단축을 위해 교반 없이 숙성 공정을 진행할 수 있다. 교반 없이 숙성 공정을 진행하는 경우, 상대적으로 짧은 시간 동안에 상기 교반을 수반한 경우와 유사한 결과를 얻을 수 있다. 이에 따라 슬러리의 거대 입자를 제거하고 분산 안정성을 유지하며 슬러리 숙성 공정 시간을 단축시킬 수 있다.

또한 슬러리 숙성 공정시 숙성 온도를 조절함으로써 공정 시간을 더욱 단축시킬 수 있다.

도 5는 20 $^{\circ}$ C, 30 $^{\circ}$ C, 40 $^{\circ}$ C의 온도에서 각각 3일동안 숙성 공정을 진행한 경우의 입도 분포 및 분산 안정성을 나타낸 그래프이다. 도 5에서 볼 수 있듯이, 동일한 숙성 시간 동안 숙성 온도가 증가함에 따라 입도가 더욱 작아지고 강제분산 전후 입도 차이값(dD1)이 작아, 즉 분산 안정성이 보다 강화된 것을 알 수 있다. 이는 숙성 온도가 높아질수록 탱크 내부의 확산이 빠르게 일어나며 세리아 입자들간의 재배열이 이루어지기 때문이다. 즉, 응집된 2차 입자들과 거대 입자를 빠른 속도로 분산 및 침전시킨다. 이로 인해 슬러리의 거대 입자를 제거하고 분산 안정성을 유지하며 슬러리 숙성 공정 시간을 단축시킬 수 있다.

도 6은 20 $^{\circ}$ C의 온도에서 숙성 공정을 진행한 경우의 입도 분포 및 분산 안정성을 나타낸 그래프이다. 여기서 비교예 및 실시예1 내지 실시예5는 상술한 예와 동일한 것으로, 숙성 공정 시간이 증가함에 따라 입도(D1, D50)가 작아지고 강제분산 전후 입도차이값(dD1)이 감소하여, 즉 분산 안정성이 강화된 것을 볼 수 있다.

도 7은 30 $^{\circ}$ C의 온도에서 숙성 공정을 진행한 경우의 입도 분포 및 분산 안정성을 나타낸 그래프이고, 도 8은 40 $^{\circ}$ C의 온도에서 숙성 공정을 진행한 경우의 입도 분포 및 분산 안정성을 나타낸 그래프이다.

도 7을 참조하면, 30 $^{\circ}$ C의 온도에서 숙성 공정을 진행한 경우 숙성 시간이 증가할수록 입도가 작아지고 분산 안정성이 강화되지만, 5일 이후에는 입도는 감소하나 분산 안정성이 저하되는 것을 볼 수 있다. 또한 상기 도 6의 경우와 비교할 때, 상대적으로 높은 온도에서 숙성 공정을 진행함으로써 현저하게 짧은 시간 동안에 입도가 감소하고 분산 안정성이 강화된 슬러리를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

도 8을 참조하면, 40 $^{\circ}$ C의 온도에서 숙성 공정을 진행한 경우 마찬가지로 숙성 시간이 증가할수록 입도가 작아지고 분산 안정성이 강화되지만, 4일 이후에는 입도는 감소하나 분산 안정성이 저하되는 것을 볼 수 있다. 또한 상기 도 6 및 도 7의 경우와 비교할 때, 상대적으로 높은 온도에서 숙성 공정을 진행함으로써 보다 짧은 시간에 입도가 감소하고 분산 안정성이 강화된 슬러리를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

이와 같이 슬러리 숙성 공정시 온도를 상승시킴으로써, 공정 시간을 단축시킬 수 있는 효과가 있다. 이는 20 내지 50도의 온도에서 숙성 공정을 진행하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 언급한 바와 같이 소정 시간 이후에는 응집에 의한 거대 입자가 발생하여 분산 안정성이 저하되므로, 숙성 온도에 따라 적당한 숙성 시간을 유지하는 것이 바람직하다.

또한, 분산 안정성이 좋은 슬러리를 제조하기 위해서는 숙성 시간이 증가함에 따라 탱크 내부의 상층부에는 미세 입자가 분포하고 하층부에는 거대 입자가 분포되므로 이를 제거하여야 한다. 이 때, 미세 입자들이 잔존하는 상위층, 즉 탱크 상부로부터 10 내지 30%까지의 슬러리를 제거할 수 있으며, 거대 입자들이 잔존하는 하위층, 즉 탱크 하부로부터 높이가 10 내지 30%(탱크 상부로부터의 깊이는 70 내지 90%)까지의 슬러리를 제거할 수 있다.

[숙성(aging) 공정에 따른 STI CMP 특성 변화]

하기에서는 상술한 슬러리 제조 방법으로 세리아 연마 입자 및 슬러리를 제조하고, 숙성 공정 조건에 따라 세리아 슬러리의 입도, 분산 안정성 등의 슬러리 특성과 연산 속도, 마이크로 스크래치 등의 CMP 특성을 살펴본다. 여러 가지 분석을 위한 측정 장비들을 먼저 기술하면 다음과 같다.

- 1) 고해상도 투과전자현미경(TEM) : 필립스(Philips)사의 CM200으로 측정
- 2) 입도 분석기 : 일본 호리바(Horiba)사의 LA-910으로 측정
- 3) 입자 분석기 : 미국 에이티아이(ATI)사의 Accusizer F/X

상술한 바와 같이 다양한 숙성 공정 조건에 따른 슬러리를 이용하여 피연마재에 대한 CMP 연마 성능 시험을 실시하였다. CMP 연마 장비는 미국 회사 스트라스바우(Strasbaugh)의 6EC를 사용하였고, 대상 웨이퍼는 PE-TEOS(plasma enhanced chemical vapor deposition TEOS oxide)를 도포하여 8인치 웨이퍼 전면에 산화막이 형성된 웨이퍼와 Si₃N₄를 도포하여 8인치 웨이퍼 전면에 질화막이 형성된 웨이퍼를 대상으로 실시하였고, 테스트 조건(test condition) 및 소모재는 다음과 같았다.

- 1) 패드: IC1000/SUBAIV (미국 로델(Rodel))
- 2) 막 두께 측정기: Nano-Spec 180 (미국 나노-매트릭스(Nano-metrics))
- 3) 테이블 속도(table speed): 70 rpm
- 4) 스피들 속도(Spindle Speed): 70 rpm
- 5) 하강력(Down Force): 4 psi
- 6) 배압력(Back Pressure): 0 psi
- 7) 슬러리공급량: 100 ml/min.
- 8) 잔류 입자 및 스크래치 측정 : 미국 KLA-텐코(Tencor)사 서프스캔(Surfscan) SP1으로 측정

상기와 같이 각각의 조건에서 제조된 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 하기 표 3에 나타내었다.

[표 3]

	숙성 시간	교반 여부	숙성 온도	산화막 연마속도 (Å/min)	질화막 연마속도 (Å/min)	선택비	WIWNU (%)	산화막 잔류입자 (>0.2 μ m, #)	스크래치 (#)
비교예	X	X	20℃	2620	64	40.9	1.6	168	8
실시예1	3일	X	20℃	2380	63	37.8	1.2	49	2
실시예2	6일	X	20℃	2040	63	32.4	1.2	38	1
실시예3	10일	X	20℃	1703	65	26.2	1.2	24	0
실시예4	20일	O	20℃	1360	66	20.6	1.3	11	0
실시예5	30일	O	20℃	1760	66	26.7	1.3	13	0
실시예6	5일	X	30℃	1620	63	25.7	1.3	27	0
실시예7	4일	X	40℃	1540	62	24.8	1.4	29	0

상기 표 3을 참조하면, 숙성 공정을 진행하지 않은 비교예의 경우 산화막 연마 속도는 가장 높은 반면, 면내 균일성(WIWNU)이 실시예1 내지 실시예7에 비해 불안정하며, 특히 산화막 잔류 입자 및 마이크로 스크래치의 개수가 현저하게 많은 것을 볼 수 있다. 이는 숙성 공정을 진행하지 않음으로 인해, 슬러리 내에 잔존하는 거대 입자가 완전히 제거되지 않았기 때문이다.

반면에, 실시예1 내지 실시예7은 모두 연마 속도 및 선택비(산화막 대 질화막의 연마율비) 측면에서 사용가능한 범위를 나타내며, 연마시의 연마면내 연마 균일도를 나타내는 면내 균일성(WIWNU)도 우수함을 알 수 있다. 특히, 실시예1 내지 실시예7은 웨이퍼 표면의 잔류 입자 개수가 감소하고, 마이크로 스크래치가 발생하지 않은 것을 볼 수 있다.

20℃의 온도에서 교반 없이 숙성 공정을 진행한 실시예1 내지 실시예4의 경우 숙성 시간이 증가함에 따라 산화막의 연마 속도가 감소하는데, 이는 숙성 공정의 적용으로 인해 슬러리 내 존재하는 거대 입자들이 제거되기 때문이다. 상대적으로 질화막의 연마 속도는 거의 변화가 없었으며, 이는 충분한 계면 활성제가 전기적으로 흡착되어 있기 때문에 연마 입자의 크기와 무관하게 연마 속도가 유지되는 것이다. 이와 같이 숙성 시간이 증가할수록 웨이퍼 표면의 잔류 입자와 마이크로 스크래치는 안정적인 결과를 얻을 수 있지만, 산화막의 연마 속도가 감소함에 따라 산화막 대 질화막의 연마율비인 선택비 특성이 낮아지므로 이를 고려한 숙성 시간의 조절이 필요하다.

또한 교반을 실시하여 숙성 공정을 진행한 실시예5의 경우에 30일 동안 숙성 공정을 진행함으로써, 상기 교반 없이 10일 동안 숙성 공정을 진행한 실시예3의 경우와 유사한 결과를 얻을 수 있다. 즉, 교반 없이 숙성 공정을 진행한 경우, 입도를 감소시키고 분산 안정성을 강화하면서 제조 공정 시간을 1/3 정도 단축할 수 있는 효과가 있다.

또한 상대적으로 높은 30℃의 온도에서 숙성 공정을 진행한 실시예6의 경우에 5일 동안 숙성 공정을 진행함으로써, 상기 20℃의 온도에서 10일 동안 숙성 공정을 진행한 실시예3의 경우와 유사한 결과를 얻을 수 있다. 즉, 20℃보다 상대적으로 높은 30℃의 온도에서 숙성 공정을 진행함으로써, 입도를 감소시키고 분산 안정성을 강화하면서 제조 공정 시간을 1/2 정도 단축할 수 있는 효과가 있다.

또한 상대적으로 높은 40℃의 온도에서 숙성 공정을 진행한 실시예7의 경우에 4일 동안 숙성 공정을 진행함으로써, 상기 20℃의 온도에서 10일 동안 숙성 공정을 진행한 실시예3의 경우와 유사한 결과를 얻을 수 있다. 이는 상기 실시예3 또는 상기 실시예6의 경우보다 더 높은 온도에서 숙성 공정을 진행함으로써, 입도를 감소시키고 분산 안정성을 강화하면서 제조 공정 시간을 더욱 단축할 수 있는 효과가 있다.

이와 같이 본 발명은 세리아 슬러리의 제조 공정시 숙성 공정을 도입하여 슬러리 내 거대 입자를 제거하고 분산 안정성을 강화시킴으로써, CMP 연마율을 확보하면서 스크래치를 최소화하여 우수한 연마 특성을 가진 슬러리를 제조할 수 있다. 특히, 숙성 시간, 온도 및 숙성 방법을 조절하여 원하는 슬러리 특성을 용이하게 얻을 수 있다.

발명의 효과

본 발명은 연마용 슬러리의 제조에 있어서 숙성 공정을 도입함으로써, 슬러리 내 거대 입자의 발생을 방지하고 분산 안정성을 강화시킬 수 있다. 이에 따라, CMP 공정시 소자에 치명적인 결함을 유발할 수 있는 스크래치 및 잔류 입자를 감소시킬 수 있는 효과가 있다.

또한 본 발명에 의하면 CMP용 연마제로서 필수적으로 갖추어야 하는 여러 특성에 대해 우수한 물성을 가진 슬러리의 제조가 가능하여 이러한 슬러리를 CMP용 연마제로서 사용할 경우, 초고집적 반도체 공정에서 요구되는 다양한 패턴에 대한 적용과 그에 부응하는 연마율, 연마 선택비, 연마 균일도를 나타내는 면내 균일성(WIWNУ), 마이크로-스크래치 최소화에 대한 우수한 결과를 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 의한 연마용 슬러리의 제조 공정 순서도.

도 2a 및 도 2b는 숙성 공정을 진행하지 않은 경우와 숙성 공정을 진행한 경우를 비교한 사진.

도 3은 입도에 따른 D1, D50, D99의 정의를 설명하기 위한 개념도.

도 4는 숙성 시간을 변화시켜 제조한 슬러리의 입도에 따른 입자 개수를 나타낸 그래프.

도 5는 20℃, 30℃, 40℃의 온도에서 각각 3일동안 숙성 공정을 진행한 경우의 입도 분포 및 분산 안정성을 나타낸 그래프.

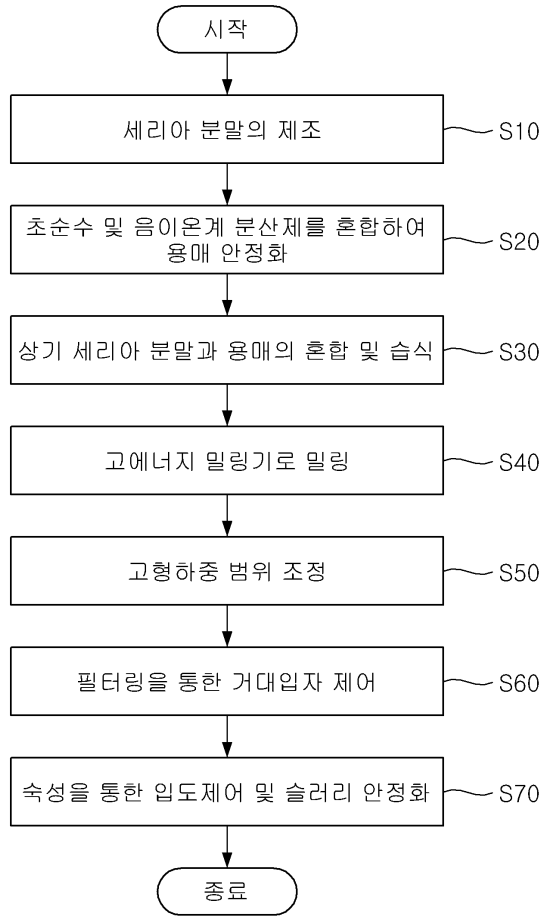
도 6은 20℃의 온도에서 숙성 공정을 진행한 경우의 입도 분포 및 분산 안정성을 나타낸 그래프.

도 7은 30℃의 온도에서 숙성 공정을 진행한 경우의 입도 분포 및 분산 안정성을 나타낸 그래프.

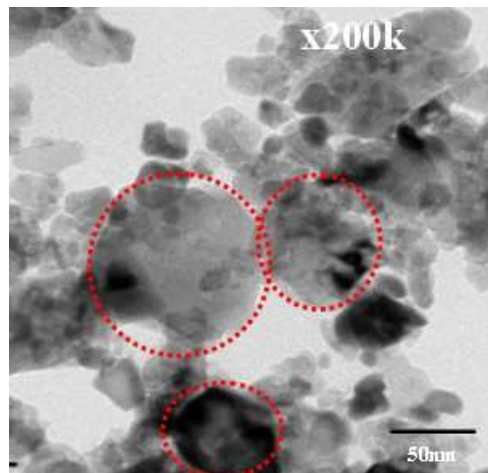
도 8은 40℃의 온도에서 숙성 공정을 진행한 경우의 입도 분포 및 분산 안정성을 나타낸 그래프.

도면

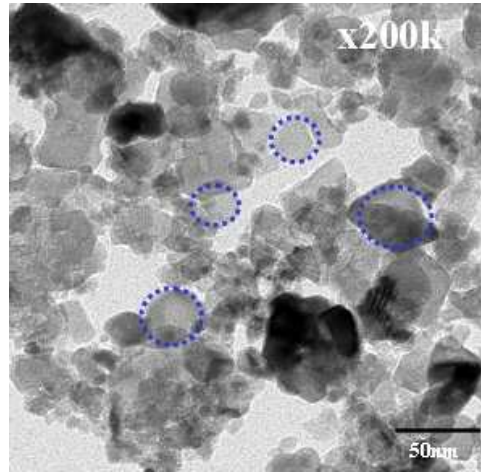
도면1



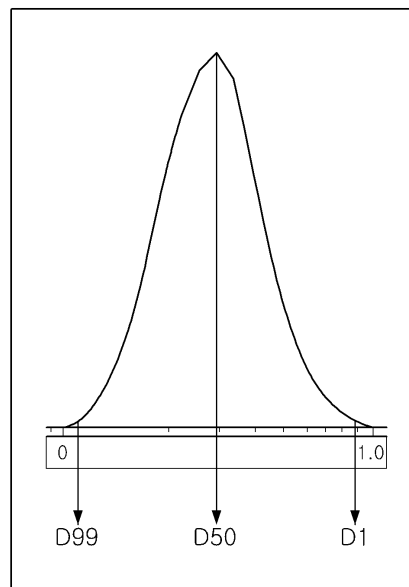
도면2a



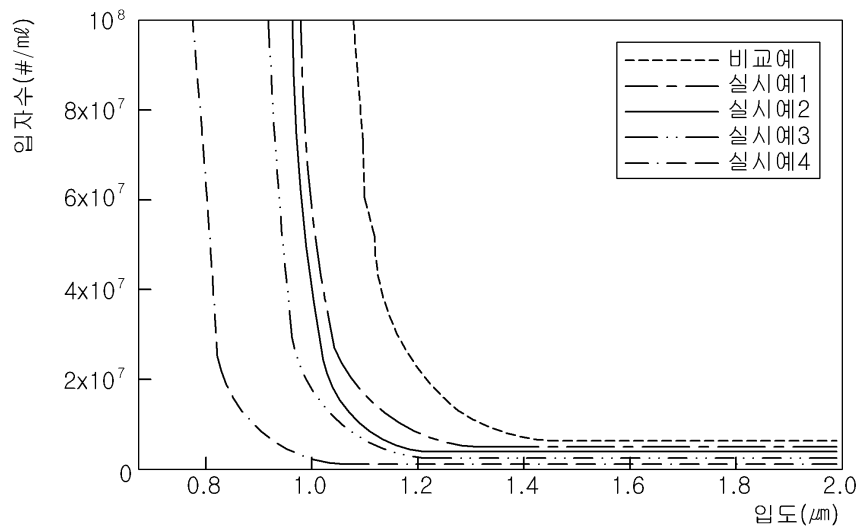
도면2b



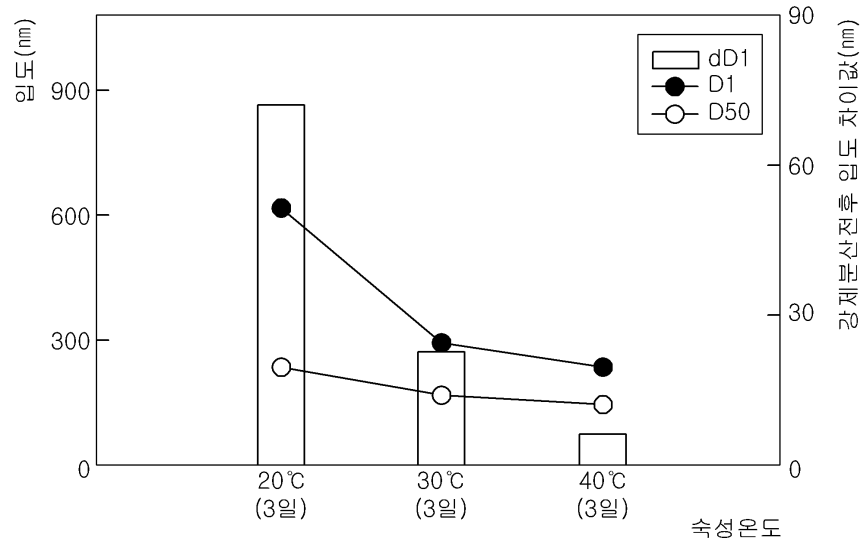
도면3



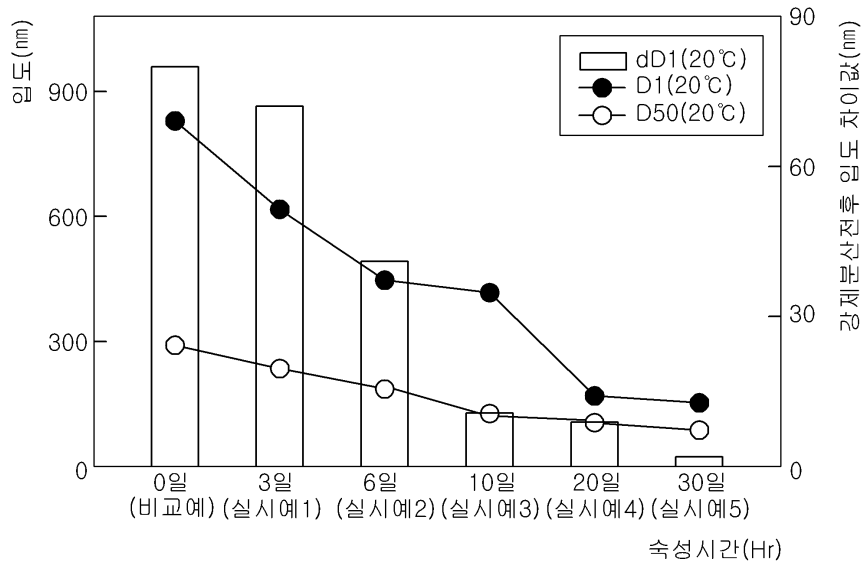
도면4



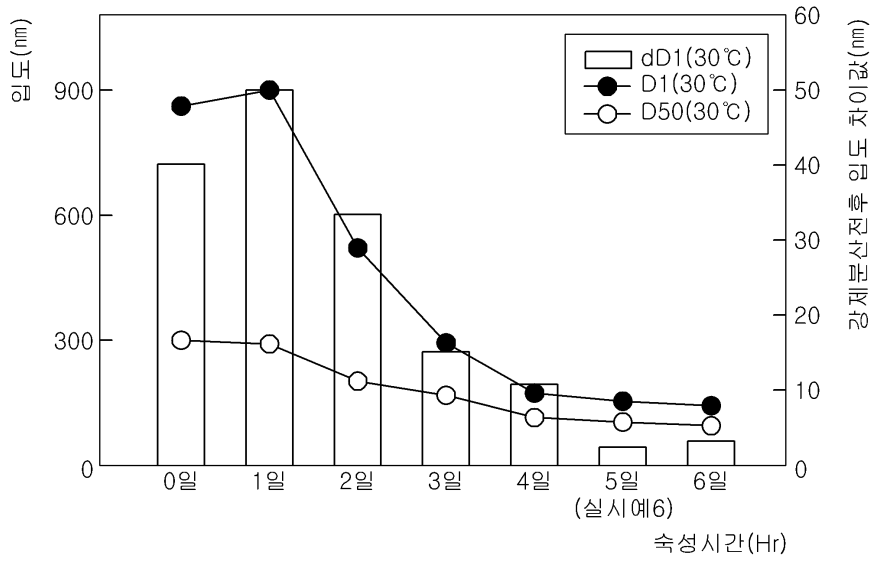
도면5



도면6



도면7



도면8

