

수열처리법을 이용한 Al_2O_3/CeO_2 composite 연마제 제조 및 연마 특성

최성현, 이승호, 임형미, 길재수*, 최귀돈*

요업(세라믹)기술원 전자부품소재본부

* KG 알마테라(주)

Preparation of Al_2O_3/CeO_2 Composite Abrasives by using Hydrothermal Treatment and its Polishing Properties

Sung-hyun Choi, Seung-Ho Lee, Hyung-Mi Lim, Jae-Soo Kil*, Gui-Don Choi*

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology

* KG AIMATERA, INC.

Abstract

수열처리법으로 nano-sized CeO_2 입자를 Al_2O_3 입자의 표면에 균일하게 코팅하여 Al_2O_3/CeO_2 composite 연마 입자를 제조하였다. 제조된 Al_2O_3/CeO_2 composite 입자의 물성을 TEM, XRD, zeta potential analyzer 및 particle size analyzer로 측정하였다. Al_2O_3/CeO_2 composite 입자로 구성된 슬러리와 비교 시료로서 Al_2O_3 와 CeO_2 입자를 혼합한 슬러리를 사용하여 thermal oxide film에 대한 연마특성을 평가하였다. 연마슬러리에 포함된 Al_2O_3/CeO_2 composite 입자와 Al_2O_3 와 CeO_2 혼합입자에서 나노 크기의 세리아 입자가 sub-micron 크기의 알루미늄 입자의 표면에 균일하게 코팅되므로서 Al_2O_3 단일 성분의 슬러리에 비해 removal rate(RR)는 106 nm/min, WIWNU는 8~9 %, roughness는 2.6A의 향상된 연마 특성을 나타내었다. 알루미늄 입자의 불규칙한 형상 때문에 Al_2O_3/CeO_2 composite 슬러리와 Al_2O_3 와 CeO_2 혼합슬러리의 연마 특성이 비슷한 수준을 나타내었다.

Key Words : CMP, abrasive, alumina, composite, hydrothermal treatment, thermal oxide film

1. 서 론

CeO_2 는 반도체 CMP(chemical mechanical polishing) 및 glass polishing 용의 abrasive로 널리 사용되어 왔다[1-4]. CeO_2 의 removal rate는 SnO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , SiO_2 , La_2O_3 등 보다 높고[5], Mohs 경도가 5정도로 SiO_2 (7)나 Al_2O_3 (9)에 비해 낮기 때문에 연마 표면에 scratches를 발생시킬 확률이 적은 장점이 있으나, 생산 cost가 높은 단점이 있다[6]. Al_2O_3 연마제는 가격이 싸지만 oxide film 연마 표면에 scratch를 발생시키고 CeO_2 연마제에 비해 연마율이 낮기 때문에 사용에 제한적이다[7]. 그러므로, 이러한 Al_2O_3 연마제의 단점을 개선하기 위하여 Al_2O_3 입자와 nano-sized CeO_2 를

혼합한 연마제의 개발에 대한 연구가 최근에 있었다. 또한, 혼합 혹은 복합입자의 연마 효과를 알아보기 위하여 여러 가지 형상 및 조성의 SiO_2/CeO_2 , SiO_2+CeO_2 , $Fe_2O_3/SiO_2/CeO_2$, $Fe_2O_3+CeO_2$ composite 혹은 혼합 연마제의 연마 특성에 대한 연구가 있었다. [8-13]. ,

본 연구에서는 불규칙한 Al_2O_3 입자의 표면에 수열처리로 CeO_2 나노 입자를 코팅한 Al_2O_3/CeO_2 composite 연마제와 $Al_2O_3+CeO_2$ mixed 연마제를 제조하고, thermal oxide film에 대한 연마특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 Al₂O₃/CeO₂ composite 및 Al₂O₃+CeO₂ mixture 연마재 제조

Al₂O₃/CeO₂ composite 연마재는 평균 입자 크기, 250nm의 Al₂O₃(KG알마테라) 분말을 D.I. water에 1wt% 농도로 분산시키고, 10 nm 크기의 CeO₂ sol(Nyacol)을 Al₂O₃에 대하여 1/10의 무게비로 첨가한 후 교반기를 이용하여 혼합하였다. 혼합 슬러리의 pH는 HNO₃ 혹은 KOH로 5, 8로 각각 조정하였다. 혼합된 시료는 93℃의 온도에서 2시간 동안 aging한 후, 수열반응기에서 1시간 동안 200℃의 온도로 수열처리 반응을 하였다. 수열 처리 후 반응액 내에 포함된 용해 성분 및 반응에 참가하지 않은 나노 크기의 CeO₂를 제거하기 위하여, D.I. water로 ion conductivity가 20 μS 이하로 도달될 때 까지 수 회 원심분리하여 여러 번 수세하고, pH에 따라 제조된 각각의 Al₂O₃/CeO₂ composite 시료를 AlCe-1 및 AlCe-2로 명명하였다.

수열 처리한 Al₂O₃/CeO₂ composite시료의 연마 특성을 비교하기 위하여 Al₂O₃와 CeO₂ 입자를 10 : 1의 무게비로 pH 8에서 단순 혼합하여 준비한 Al₂O₃+CeO₂ mixture연마재를 AlCe-M로 명명하였다.

2.2 입자 특성 측정

입자크기 및 형상은 TEM(JEM-2000EX, Jeol)으로 평가하였다. 코팅 시료의 zeta potential은 HNO₃ 또는 KOH로 pH를 조절하여 zeta potential analyzer(ELS-8000, Photal)를 이용하여 측정하였고, 입도분포 및 평균입자크기는 particle size analyzer(ELS-8000, Photal)를 이용하여 dynamic light scattering(DLS)에 의해 측정하였다.

2.3 연마 특성 측정

연마 실험은 IC-1000/Suba400(Rodel) 패드를 사용하여 LPG 381(Lapmaster) 연마기로 4 inch의 실리콘 웨이퍼 위에 열적으로 성장시킨 실리콘 산화물 막을 연마하였다. 적용 압력은 500g/cm²이었고, Head와 table의 회전속도는 모두 60 rpm이었다. 슬러리는 150ml/min로 투입하였다. 연마 전 후의 막 두께는 ellipsometer(Auto EL-II, Rudolph)를 사용하여 removal rate(RR)를 측정하였다. Roughness는 AFM(LS model, PSI)을 사용하여 3×3 μm² 면적의 Rms roughness를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Al₂O₃/CeO₂ composite 연마재의 특성

Table 1에 2.1의 실험방법으로 제조한 시료의 물성분석 결과를 나타내었다.

Table 1. 수열 처리 전 후의 pH 및 평균 입자경

Sample name	슬러리의 농도 (wt%)	pH		평균 입자경 (nm)
		수열 처리 전	수열 처리 후	
Core-Al ₂ O ₃	1	-	-	250
AlCe-1	1	5	5.1	286
AlCe-2	1	8	8	255

두 시료 모두에서 수열처리 후 pH 값은 변하지 않았다.

각 시료의 입도분포도는 Fig. 1에 나타내었다. Core-Al₂O₃, AlCe-1과 AlCe-2의 평균 입자경은 각각 250 nm, 286 nm와 255 nm이었다. 입도분포도에 보는 바와 같이 Core-Al₂O₃는 monomodal인 입도분포를 보이고 있는 반면에 수열 처리 후에는 bimodal 형태를 보였으며, 입자 크기가 작은 영역의 분포가 새로이 생성된 것은 수열 처리 과정 중 일부 ceria 입자의 응집으로 인한 결과로 보인다.

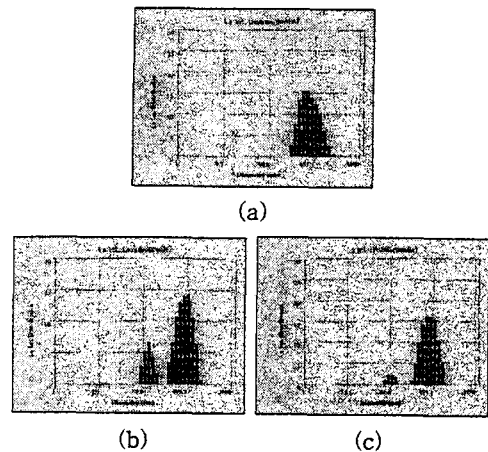


Fig. 1. Core-Al₂O₃ 입자 및 200℃에서 1hr 동안 수열 처리한 시료의 입도분포도.

(a) Core-Al₂O₃, (b) AlCe-1, (c) AlCe-2

수열처리 시 다른 pH에서 생성된 입자의 TEM image를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(b)의 TEM image는 pH 8에서 제조된 AlCe-2 시료의 입자를 나타낸 것으로서 Core-Al₂O₃ 입자 표면에 10~15 nm의 CeO₂ 입자가 균일하게 코팅 되었다. 이것은 pH 8에서 Al₂O₃와 CeO₂의 표면전하가 각각 양전하와 음전하를 띠기 때문에 입자 간에 electrostatic attraction이 작용하여 작은 CeO₂ 입자가 Al₂O₃ 표면에 deposition 되었고, 수열처리 과정을 거치면서 Al-O-Ce의 화학 결합으로 CeO₂ 입자가 코팅된 것으로 생각된다. 그러나, pH가 5에서 생성된 입자는 Fig. 2(a)의 TEM image에서 보는 바와 같이 CeO₂ 입자가 Al₂O₃ 표면에 거의 코팅되지 않았다. 이것은 반응 pH가 5일 때에 Al₂O₃와 CeO₂의 표면전하가 모두 양전하를 띠기 때문에 입자 간에 repulsion force가 작용하여 두 입자가 결합하지 않는 것으로 판단된다[14,15]. 이와 같이 반응액의 pH는 Al₂O₃ 입자의 표면에 코팅되는 CeO₂ 입자의 코팅성에 큰 영향을 주고 있다. 이러한 결과를 다시 확인하기 위하여 CeO₂ 입자가 충분히 제거된 AlCe 시료들에 대하여 X-선 회절분석을 한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

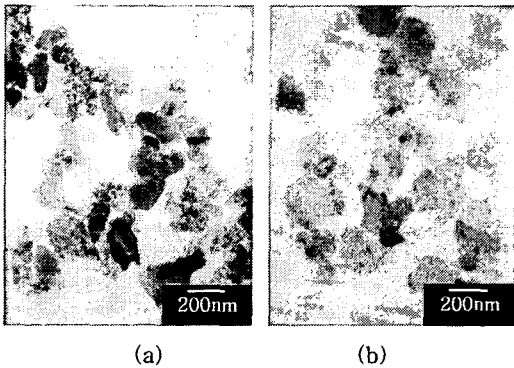


Fig. 2. 200°C에서 1hr 동안 수열 처리한 입자의 TEM images. (a)AlCe-1, (b)AlCe-2

Fig. 3의 X-선 회절분석은 rhombohedral 결정구조인 α -Al₂O₃의 회절패턴과 cubic 결정구조인 CeO₂의 회절패턴을 나타내었다. Fig. 3(b)의 Al₂O₃ peak intensity는 Fig. 3(a)에 비해 매우 작다. 이것은 AlCe-2 시료가 TEM image인 Fig. 2(b)에서 보여준 바와 같이 CeO₂입자에 의해 Al₂O₃의 표면이 잘

코팅되었기 때문에 Al₂O₃ 입자에서 발생된 X-선 회절선이 CeO₂입자가 효과적으로 차폐하여 Al₂O₃ peak intensity 보다 낮게 나타난 것으로 보인다.

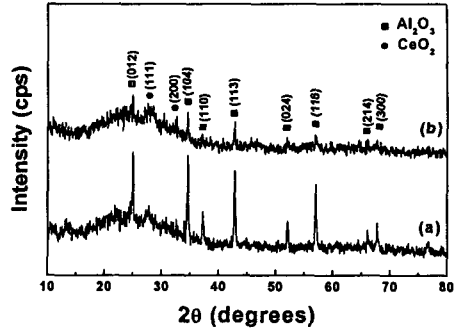


Fig. 3. 200°C에서 1hr 동안 수열 처리한 XRD patterns. (a)AlCe-1, (b)AlCe-2

Fig. 4(a), 4(b)는 순수한 Al₂O₃ 및 CeO₂의 pH 변화에 따른 zeta potential curve이고, isoelectric point(IEP)가 각각 pH 9.5와 5 정도였다. Fig. 4(c), 4(d)는 수열 처리하여 제조된 AlCe-1, AlCe-2 시료의 zeta potential curve로서 IEP가 각각 pH ~8, pH ~7 이었다. Fig. 4(c)는 IEP가 Al₂O₃의 IEP에서 CeO₂의 IEP 쪽으로 pH 1.5 정도 이동하였다. 이것은 Al₂O₃ 입자 표면에 일부 코팅된 CeO₂ 입자의 zeta potential의 영향으로 IEP가 조금 감소한 반면에 Fig. 4(d)의 zeta potential curve에서 보여주는 바와 같이 AlCe-2 시료는 표면에 CeO₂ 입자가 보다 많이 코팅되었기 때문에 순수한 CeO₂의 IEP 쪽으로 많이 이동하였다.

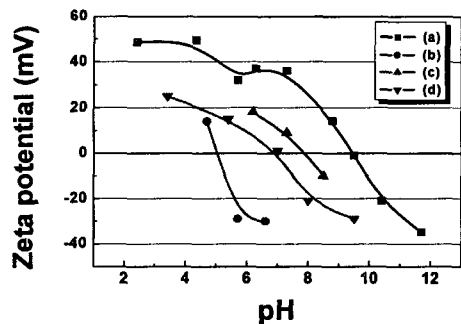


Fig. 4. pH 변화에 따른 zeta potential curve. (a) Core-Al₂O₃, (b) CeO₂, (c) AlCe-1, (d) AlCe-2

3.2 CeO₂가 코팅된 Al₂O₃의 CMP 특성

Al₂O₃, Al₂O₃+CeO₂ mixture 및 Al₂O₃/CeO₂ composite 연마재를 1 wt%의 농도로 조정된 슬러리를 사용하여 연마한 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Al₂O₃, Al₂O₃/CeO₂ composite 및 Al₂O₃+CeO₂ mixture 연마 slurries의 CMP 특성

Sample name	RR (nm/min)	WIWNU (%)	Roughness (Å)
Al ₂ O ₃	46	17	9.4
AlCe-M	106	9	3.8
AlCe-2	106	8	2.6

AlCe-M은 RR(removal rate)가 106 nm/min를 나타내어 Al₂O₃의 46 nm/min에 비해 2 배 이상 증가하였다. 이러한 원인으로서 연마율이 Al₂O₃에 비해 높은 nano-sized의 CeO₂ 입자가 혼합되어 Al₂O₃ 입자 표면에 CeO₂ 입자가 흡착되므로서 연마 표면과의 화학적인 작용 및 접촉되는 면적이 증가하여 연마율이 증가한 것으로 보이며, A. Jindal[13] 등이 수행한 Al₂O₃와 CeO₂를 물리적으로 혼합한 슬러리의 연마특성에 대한 연구와 일치하고 있다. 또한, 이러한 결과는 nano-sized CeO₂를 혼합한 SiO₂+CeO₂ 연마제[8] 및 fumed/colloidal silica를 혼합한 Al₂O₃+SiO₂ 연마제[12]의 CMP 특성과 같은 경향을 보였다.

슬러리 AlCe-2는 연마율이 106 nm/min로서 AlCe-M과 비슷한 값을 보여 composite 연마제와 mixture 연마제의 연마율 차이가 없었다. composite 및 mixture 연마제의 연마율은 코어 입자의 형상에 따라 변하고, 구형, 타원형, 입방형으로 갈수록 연마율은 증가하고, 입방형인 경우는 연마제와 연마 될 막의 연마 접촉 면적이 커짐에 따라 composite 및 mixture 연마제 슬러리의 연마율은 비슷해진다 보고 되었다[16]. 따라서, 본 연구에서 사용한 Al₂O₃의 입자형태는 부정형으로서 원형의 입자와는 달리 막에 대한 접촉 면적이 크기 때문에 AlCe-2와 AlCe-M의 연마율이 비슷하게 나타났던 것으로 판단된다.

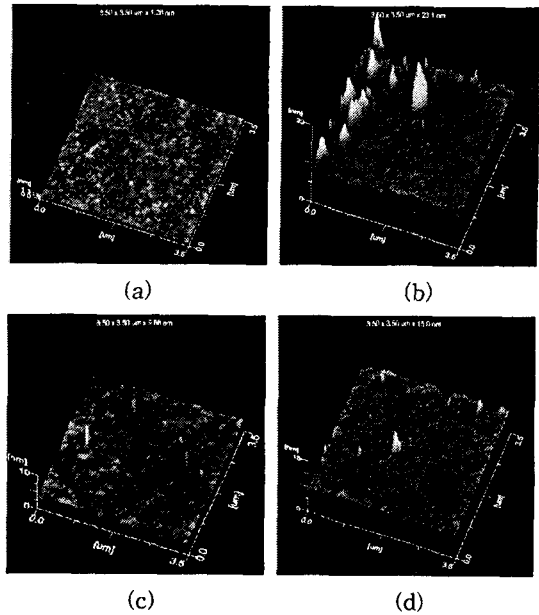


Fig. 5. 연마된 oxide 막의 AFM images. (a) Bare wafer, (b) Al₂O₃ (c) AlCe-M, (d) AlCe-2

WIWNU는 AlCe-M과 AlCe-2가 각각 9%, 8%로서 단독 Al₂O₃에 비해 1/2 정도로 작았다.

연마슬러리로 연마한 막의 면에 대하여 AFM으로 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Bare wafer의 roughness는 0.7Å이었고, 연마 면의 roughness는 Al₂O₃ 연마재를 단독으로 사용했을 때 가장 높았으며, Al₂O₃/CeO₂ composite 연마제인 AlCe-2가 2.6Å로서 Al₂O₃+CeO₂ mixture 연마제인 AlCe-M 보다 다소 우수 하였다. 따라서, 연마 특성에서 composite 연마 슬러리가 mixture 연마 슬러리보다 다소 우수한 것으로 나타난 것은 알루미늄 표면에 강하게 코팅된 CeO₂ 입자가 연마 중에 Al₂O₃ 입자의 날카로운 면의 노출을 방지하므로서 연마 면의 WIWNU와 roughness를 좋게 유지시킬 수 있었던 원인으로 설명될 수 있다.

4. 결론

나노 크기의 CeO₂ 입자와 서브마이크론 크기의 Al₂O₃ 입자를 혼합하여 pH가 8인 반응액에서 aging 및 수열처리를 통하여 CeO₂ 입자가 Al₂O₃ 입자 표면에 화학적으로 균일하게 코팅된 Al₂O₃/CeO₂ composite 연마재를 개발하였다.

Al₂O₃/CeO₂ composite 연마 슬러리는 연마율에서

단독 조성인 Al_2O_3 슬러리에 비해 2 배로 증가한 106 nm/min이었고, WIWNU가 1/2로 감소한 8 %이었으며, roughness는 2.6 Å로서, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2$ mixture 연마 슬러리보다 CMP 특성이 우수하였다.

참고 문헌

- [1] H. Nojo, M. Kodera, R. Nakata, IEEE, 96, 349 (1996).
- [2] K. Susa, in: A Workshop on CMP, Lake Placid, NY, August, (1997).
- [3] T. Ashizawa, in: A Workshop on CMP, Lake Placid, NY, August, (1999).
- [4] T. Hoshino, Y. Kurata, Y. Terasaki, K. Susa, J. Non-Cryst. Solids, 283, 129 (2001).
- [5] L.M. Cook, J. Non-Cryst. Solids, 120, 152 (1990).
- [6] G.V. Samsonov, The Oxide Handbook, 2nd Ed., IPI/Plenum Data, New York, p. 192 (1982).
- [7] 정해도, 전기전자재료, Vol. 12 (10), 19 (1999).
- [8] Seung-Ho Lee, Zhenyu Lu, S.V. Babu, Egon Matijevic, J. Mater. Res., Vol. 17 (10), 2744 (2002).
- [9] Zhenyu Lu, Seung-Ho Lee, S.V. Babu, Egon Matijevic, J. Colloid Interface Sci., 261, 55 (2003).
- [10] Zhenyu Lu, Seung-Ho Lee, Venkata R.K. Gorantla, S.V. Babu, Egon Matijevic, J. Mater. Res., Vol. 18 (10), 2323 (2003).
- [11] 이인연, 김상태, 조윤주, 박상규, 김경준, 위정호, 장성구, 대한민국, 10-2002-0049170, 2002.
- [12] A. Jindal, S. Hegde, S.V. Babu, J. Electrochem. Soc., 5(7), G48 (2002).
- [13] A. Jindal, S. Hegde, S.V. Babu, J. Electrochem. Soc., 150, G314 (2003).
- [14] M.L. Fisher, M. Colic, M.P. Rao, and F.F. Lange, J. Amer. Ceram. Soc., 84, 713 (2001).
- [15] W.H. Shih, D. Kisailus, and W.Y. Shih, J. Amer. Ceram. Soc., 79, 1155 (1996).
- [16] Z. Lu, Seung-Ho Lee, V.R. Gorantla, S.V. Babu, and E. Matijevic, J. Mat. Res., 18, 2323 (2003).