

CeO₂ 슬러리에서 Glycine의 흡착이 질화규소 박막의 연마특성에 미치는 영향

김태은 · 임건자* · 이종호* · 김주선* · 이해원*[†] · 임대순

고려대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원 나노재료연구센터

(2002년 12월 7일 접수; 2002년 12월 24일 승인)

Effect of Glycine Adsorption on Polishing of Silicon Nitride in Chemical Mechanical Planarization Process

Tae-Eun Kim, Geon-Ja Lim,* Jong-Ho Lee,* Joosun Kim,* Hae-Weon Lee,*[†] and Dae-Soon Lim

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Nano-Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received December 7, 2002; Accepted December 24, 2002)

초 록

수용액 내에서 질화물 박막의 산화저항성 흡착 피막의 형성을 확인하기 위하여 Si₃N₄ 분말 표면의 glycine 흡착 거동을 조사하였다. 염기성분위기에서 glycine은 Si₃N₄ 분말 표면에 포화 흡착되었으며 이러한 흡착거동은 Si₃N₄ 박막의 경우에도 동일하게 일어날 것으로 예상되었다. Glycine을 첨가한 CeO₂ 슬러리를 제조하고 pH에 따른 Si₃N₄와 SiO₂ 박막의 연마시험을 수행하여 연마율은 감소하고 선택비는 증가하는 것을 확인하였다. 실험에서 얻은 최대 선택비는 pH=12에서 35 이상이었다. 이는 염기성 분위기에서 glycine이 해리하여 막 표면에 화학흡착하고 산화와 용해를 억제함으로써 연마율을 낮추고 선택비 향상에 기여하였기 때문으로 판단된다. 아미노산 계열의 첨가제를 CeO₂계 CMP용 슬러리에 적용하는 경우 산화물/질화물 박막의 선택비를 향상시키는데 효과적임을 확인하였다.

ABSTRACT

Adsorption of glycine on Si₃N₄ powder surface has been investigated, which is supposed to enhance the formation of passive layer inhibiting oxidation in aqueous solution. In the basic solution, multinuclear surface complexing between Si and dissociated ligands was responsible for the saturated adsorption of glycine. In addition, CeO₂-based CMP slurry containing glycine was manufactured and then applied to planarize SiO₂ and Si₃N₄ thin film. Owing to the passivation by glycine, the removal rates, RR, were decreased, however, the selectivities, RR(SiO₂)/RR(Si₃N₄), increased and showed maximum at pH=12. The suppressed oxidation and dissolution by adsorbate were correlated with the dissociation behavior of glycine at different pH and subsequent chemical adsorption.

Key words : Chemical mechanical planarization, Selectivity, CeO₂, Glycine, Adsorption

1. 서 론

반도체의 고집적도화에 따라 절연층막의 형성기술은 팽탄화 공정을 필요로 하는 추세이다.¹⁾ 절연막의 평탄화는 기계화학적 연마를 이용하는 CMP(Chemical Mechanical Planarization)기술이 많이 활용되며 절연막으로는 SiO₂ 그리고 확산 방지막으로는 Si₃N₄가 대상이 된다.²⁾ 이때 SiO₂에 대한 연마율은 높이고 Si₃N₄의 연마율은 낮추는 선택적인 연마특성이 필요하며, 연마제로는 CeO₂계가 주로 이용된다.³⁾ 고연마율 및 고선택성의 슬러리를 설계

하기 위하여 연마제의 입도분포와 입자특성, 그리고 첨가제의 제어가 활용되고 있으나 실제 이러한 인자들이 연마특성에 미치는 영향에 대한 심도 있는 연구는 많지 않은 실정이다.

질화물 박막의 기계화학적 연마는 수용액 중의 산화막의 형성, 그리고 생성된 산화막의 연마제에 의한 연마 및 화학작용에 의한 용해로 이루어진다.^{4,5)} 따라서 높은 선택비를 얻기 위해서는 Si₃N₄의 산화를 억제하고 형성된 산화막의 용해를 제어할 수 있는 화학작용제의 적용이 필요한데, 많은 연구들이 첨가제에 의한 향상된 특성만을 보고할 뿐 첨가제와 질화규소 박막간의 반응을 이해하는데는 부족함이 있다.⁶⁾ 본 연구는 Si₃N₄ 분말을 사용하여 질화물 표면에 아미노산 계열의 첨가제가 흡착되는 특성을 측정함으로써 실제 첨가제가 질화박막에 흡착되는 거

[†] Corresponding author : Hae-Weon Lee

E-mail : hwlee@kist.re.kr

TEL : +82-2-958-5523 Fax : +82-2-958-5529

등을 예측하고, Si_3N_4 와 SiO_2 막을 CeO_2 슬러리로 연마하는 경우 첨가제가 연마특성에 미치는 영향을 조사함으로써 슬러리내의 첨가제가 산화저항성 수동피막의 역할을 할 수 있음을 보이고자 하였다.

2. 실험방법

Glycine(Amino acetic acid, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$, N=18.66%, Yacuri, Japan)을 질화규소 분말(SN-E10, Ube Co. Japan)에 대하여 25 wt% 첨가하여 pH=2 및 10의 수용액에서 각각 1시간 교반한 후, 6000 rpm으로 30분 동안 원심분리하였다. 상등액이 제거된 분말 혼합체는 100°C 에서 24시간 건조하고 KBr과 함께 섞어 성형 후 FTIR분석(IR300, Thermo mattson, USA)하였다. 한편, 같은 방법으로 흡착시켜 건조된 분말의 무게 감량률을 측정하여 흡착등온선으로 나타내었다.

연마특성 평가를 위해 CeO_2 나노분말을 연마제로 한 CMP용 슬러리를 제조하였는데, CeO_2 나노분말은 희석혼합체의 분쇄법⁷⁾을 사용하여 제조하였으며, 세정 후 건조하지 않은 슬러리 상태에서 고상분율이 2 wt%가 되도록 증류수로 희석하였다.⁸⁾ 이때 연마입자에 대하여 2 wt%의 glycine을 첨가하였으며 슬러리의 pH는 KOH(Potassium hydroxide, Junsei, Japan)와 HNO_3 (Nitric acid 60%, Yacuri, Japan)를 첨가하여 제어하였다. 제조된 CeO_2 슬러리는 CMP 전용 연마기(Labmaster, LGP 15-AF, John Crane Inc. Japan)를 이용하여 Si_3N_4 와 SiO_2 웨이퍼에 대하여 3분간 연마시험을 수행하였다. 연마에 사용된 웨이퍼는 4인치 크기의 Si-웨이퍼 표면에 Si_3N_4 와 SiO_2 박막을 PECVD법(Silicon Quest Int. USA)으로 입힌 것을 사용하였다. 연마 시험 중의 슬러리 주입속도는 50 cc/min, 압력은 200 g/cm^2 , 상·하판의 회전속도는 30 rpm이었다. 연마율(Removal Rate, RR)과 선택비(selectivity, $\text{RRSiO}_2/\text{RRSi}_3\text{N}_4$)는 SiO_2 와 Si_3N_4 박막의 연마시험 후 각각에 대하여 ellipsometer(SD 2000, Plas Mos Germany)를 사용하여 웨이퍼의 x, y 방향으로 25점의 연마전후 두께변화를 측정하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Glycine을 산성(pH=2) 및 염기성(pH=10) 수용액에서 흡착시킨 질화규소 분말의 FTIR 흡수선을 흡착전 질화규소 분말 만에 의한 흡수선과 비교하여 Fig. 1에 나타내었다. 모든 경우의 FTIR 분석에서 3400 cm^{-1} 파장 부근의 흡수대를 관찰할 수 있는데, 이는 -OH기에 의한 흡수이며,⁹⁾ 사용한 질화규소 분말 표면이 수화되었음을 나타내는 것이다. 그러나 Fig. 1(c)의 경우에서처럼 현저히 강한 흡수선은 glycine의 $-\text{NH}_2$ 에 의한 흡수선이 증첩되어 나타난 것으로서 강한 염기성 분위기에서 $-\text{NH}_3^+$ 로 이온화 되지

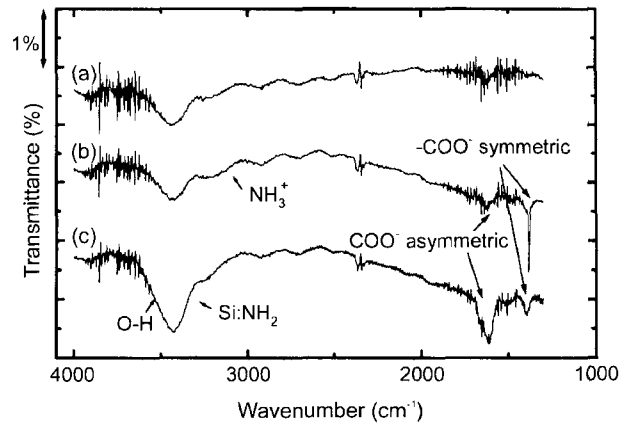


Fig. 1. Fourier transformed infrared spectrum of (a) as-received, and (b) glycine adsorbed- Si_3N_4 powders at pH=2 and (c) at pH=10.

않고 $-\text{NH}_2$ 의 비공유 전자쌍이 질화규소 표면의 Si와 결합하여 존재하기 때문에 판단된다.⁹⁻¹³⁾ 한편, 1600 과 1400 cm^{-1} 의 흡수선은 $-\text{COO}^-$ 기에 의한 흡수선으로써 염기성 분위기에서 glycine의 $-\text{COOH}$ 는 $-\text{COO}^-$ 로 해리되어 존재하는 것을 확인하였다.^{9,12-15)} Fig. 1(b)과 같이 glycine을 산성 수용액(pH=2)에서 흡착시키는 경우 흡수선의 강도가 질화규소만의 FTIR 흡수선에 비해 크게 다르지 않고, 3100 cm^{-1} 부근의 $-\text{NH}_3^+$ 에 의한 흡수선도 약하게 나타나는 것으로 보아 질화규소 표면에 glycine의 흡착이 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 따라서, glycine은 염기성 수용액에서 질화규소 분말표면에 쉽게 화학 흡착되는 반면, 산성 수용액에서는 흡착되지 않는다는 것을 알 수 있다.

이러한 흡착 경향은 산성(pH=2) 및 염기성(pH=10) 수용액에서 glycine의 질화규소 분말에 대한 흡착등온선을 조사하면 더욱 확실한데, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 염기성 수용액에서 질화규소 표면에 흡착되는 glycine의

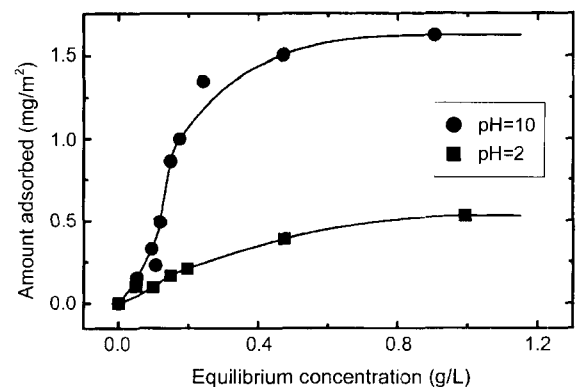


Fig. 2. Adsorption isotherm of glycine on Si_3N_4 powders at pH=2 and pH=10.

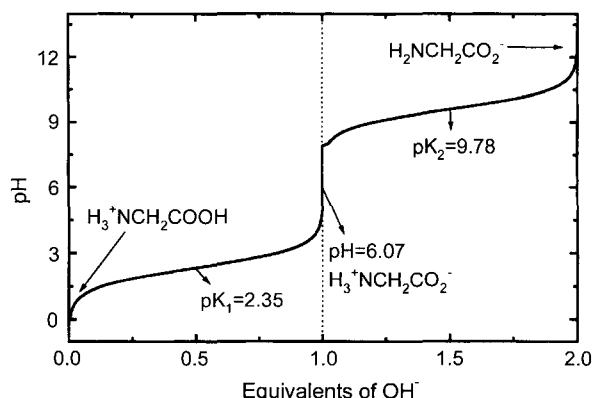
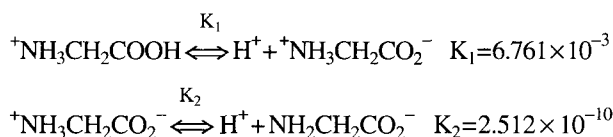


Fig. 3. Titration curve for glycine with hydrochloride.

많은 산성 수용액에서 흡착되는 량에 비하여 많고 특히 (2 g/L에서 포화 흡착됨을 알 수 있다. 이는 질화규소의 (0001)면에 노출된 모든 Si 원자에 대하여 glycine 이 화학 흡착된 것에 해당한다. Glycine의 흡착량이 수용액의 분위기에 따라 크게 다른 것은 glycine의 pH에 따른 해리 경향의 차이와 관계있는 것으로 판단된다. Fig. 3에 glycine의 해리적정곡선을 나타내었다. Glycine은 산성과 염기성 수용액 내에서 각각 다른 이온화 상태로 존재하며, 다음과 같은 해리 방정식으로 표현된다.^{14,15)}



여기서 K₁과 K₂는 각각의 반응에 대한 반응평형상수이다. Glycine은 산성 수용액에서 ⁺NH₃CH₂COOH로 해리되며 이때 질화규소 표면에는 흡착되지 않고 대부분 수용액 내에 존재하게 되며, 반면에 염기성 수용액 내에서는 NH₂CH₂COO⁻로 해리되어 NH₂의 비공유 전자쌍과 COO⁻가 질화규소 분말의 중심원자에 리간드되어 질화규소 표면과 화학흡착을 이루며 존재하는 것으로 판단된다.¹⁶⁾ 일반적으로 아미노산 계열에서는 카르복실 그룹이 해리되어 -COO⁻의 형태로 존재할 때 광물의 중심원자에 리간드 될 수 있는데, 1개의 리간드 원자를 가질 경우 mononuclear surface complex가 되며 광물의 용해도는 증가하고, 2개 이상의 리간드 원자를 가질 경우 이들이 모두 광물표면과 결합하여 multinuclear surface complex가 되며 이때 광물의 용해도는 감소한다.¹⁶⁾

수용액의 분위기에 따라 질화규소 분말의 표면에 대한 glycine의 흡착 경향이 달라지는 점은 질화규소 표면을 산화제로부터 보호하고자 하는 경우 매우 유용하게 이용할 수 있다. STI(Shallow Trench Isolation)-CMP 공정에서 중요한 연마특성은 SiO₂ 박막에 대한 높은 연마율과 동시

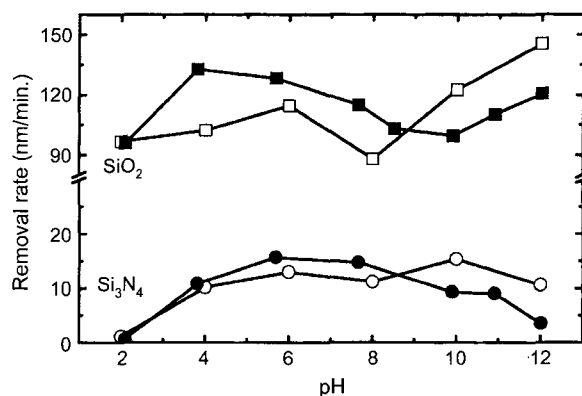


Fig. 4. Removal rates of the SiO₂ and Si₃N₄ blanket wafers at different pH. Open and closed marks indicate the with and without glycine in the CeO₂ slurry, respectively.

에 Si₃N₄ 박막에 대한 상대적으로 낮은 연마율을 달성함으로써 높은 선택비를 구현하는 것이다. Si₃N₄ 막의 연마는 수용액 내에서 SiO₂로 산화된 후 연마되는 기구가 작용하는 것으로 알려져 있다.^{4,5)} 이러한 연마기구에서 Si₃N₄ 막의 연마율을 제어하기 위해서는 효과적인 산화 방지막의 형성 기구가 필요한데 glycine에 의한 화학흡착이 산화방지막의 역할을 수행할 수 있을 것으로 판단된다.

Glycine이 첨가된 CeO₂ 슬러리의 pH에 따른 Si₃N₄ 막과 SiO₂ 막의 연마특성을 glycine을 첨가하지 않은 슬러리의 연마특성과 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 산성 분위기에서 연마한 경우, Si₃N₄와 SiO₂ 막에 대한 연마율은 슬러리 내 glycine의 존재 유무와 무관한 연마율을 보인 반면, 염기성 분위기에서 연마한 경우, glycine이 첨가된 슬러리로 연마하였을 때 그렇지 않은 것과 비교하여 낮은 연마율을 보였다. 이는 앞에서 보인 바와 같은 염기성 수용액에서의 glycine의 흡착이 Si₃N₄ 층의 산화방지 및 산화된 SiO₂ 층의 용해도 감소에 기여하기 때문으로 판단된다. Glycine은 염기성 수용액 내에서 NH₂CH₂COO⁻로 완전 해리되며 분자내 NH₂의 비공유 전자쌍과 COO⁻기에 의하여 표면의 금속 원자인 Si에 화학흡착 함으로써 소위 multinuclear surface complex를 형성할 수 있다.¹⁶⁾ 따라서 염기성 분위기에서의 과량의 glycine에 의한 화학흡착은 박막 표면을 산화제로부터 격리시켜 SiO₂로의 산화를 억제시키기에 충분한 것으로 판단된다. 한편, glycine의 화학흡착으로 인해 염기성 수용액 내의 용해도가 감소¹⁶⁾ 하는 것도 연마율 감소의 원인이 될 수 있는 것으로 판단된다.

Fig. 5에 보인 바와 같이 염기성 수용액에서 SiO₂와 Si₃N₄ 막의 연마율 비(선택비)는 glycine의 첨가유무와 상관없이 모두 증가한 것을 확인할 수 있는데, 이는 염기성 분위기에서의 SiO₂의 수용액내 용해도 증가뿐만 아니라 SiO₂ 막의 수화 경향의 증가에 따른 경도의 감소에 기인한다.¹⁷⁾

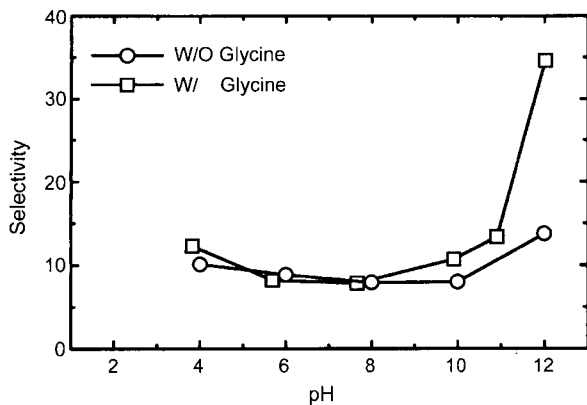


Fig. 5. Variation of selectivity between SiO_2 and Si_3N_4 at different pH with or without glycine in the CeO_2 slurry.

한편, glycine을 첨가하였을 경우의 더욱 향상된 선택비는 앞에서 보인 바와 같은 Si_3N_4 막에서 발생한 산화 방지막의 형성에 의한 산화능 저하 및 연속되는 용해도의 감소에 기인한다. SiO_2 막과 Si_3N_4 막의 유사한 연마량 감소 효과는 상대적으로 연마율이 낮은 Si_3N_4 에 크게 반영되므로 급격한 선택비의 증가를 초래하는 것이다. 한편 pH=2의 산성 영역에서는 SiO_2 막과 Si_3N_4 막은 모두 낮은 연마율을 나타내며 특히 Si_3N_4 막은 거의 연마되지 않았는데 이러한 경우 상대적인 연마율 비를 표현하기에 무리가 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

염기성분위기에서 glycine은 Si_3N_4 분말 표면에 포화 흡착되었다. 한편, glycine을 첨가한 CeO_2 슬러리를 제조하고 pH에 따른 Si_3N_4 와 SiO_2 박막의 연마시험을 수행하여 연마율은 감소하고 선택비는 증가하는 것을 확인하였다. 실험에서 얻은 최대 선택비는 pH=12에서 35 이상이었다. 이는 염기성 분위기에서 glycine은 해리하여 Si_3N_4 분말의 경우와 같이 막 표면에 화학흡착하여 산화와 용해를 억제함으로써 연마율을 낮추고 선택비 향상에 기여하였기 때문으로 판단된다. CeO_2 계 CMP용 슬러리에서 glycine을 첨가하는 경우 산화물/질화물 박막의 선택비를 향상시키는데 효과적임을 확인하였다.

감사의 글

FTIR 분석에 도움을 주신 한국과학기술연구원 우경자 박사에게 감사드립니다.

REFERENCES

1. H. W. Chiou, "One Step Effective Planarization of Shallow

- Trench Isolation," Proceedings of the IEEE 1998 International, 199-201 (1999).
2. H. Landis, P. Burke, W. Cote, 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 Films*, **220** [20] 1-7 (1992).
3. U. Mahajan, M. Biemann, and R. K. Singh, "Abrasive Effects in Oxide Chemical Mechanical Polishing," *2000 Mater. Res. Soc., Symp. Proc.*, **566** 27-32 (2000).
4. M. Jiang, N. O. Wood, and R. Komanduri, "On the Chemo-mechanical Polishing(CMP) of Si_3N_4 Bearing Balls with Water Based CeO_2 Slurry," *1998 ASME*, **120** 304-12 October (1998).
5. M. Jiang, N. O. Wood, and R. Komanduri, "On Chemo-mechanical Polishing(CMP) of Silicon Nitride(Si_3N_4) Work-material with Various Abrasives," *Wear*, **220** 59-71 (1998).
6. R. Srinivasan, W. G. America, Y. S. Her, and S. V. Babu, "Ceria Based Slurries for STI Planarization," *2000 CMP-MIC conference*, 148-54 (2000).
7. G. Lim, T. E. Kim, J. H. Lee, H. W. Lee, D. J. Rhee, and S. H. Hyun, "Diluted Synthesis of Nanocrystalline CeO_2 by Mechanical Milling," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **39** [8] 764-68 (2002).
8. T. W. Lee, U. G. Paik, S.-C. Choi, S. H. Lee, H. S. Lim, and C. J. Kim, "Surface Potential Behavior of Nano CeO_2 Particles in Aqueous Media," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **37** [7] 721-25 (2000).
9. D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, "Introduction to Spectroscopy (A Guide for Students of Organic Chemistry)," pp. 63-79, Harcourt Brace College Publishers, Washington, 1996.
10. R. J. P. L. Bergstrom, "Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing," pp. 88-91, Institute for Surface Chemistry Stockholm, New York, 1994.
11. A. A. Tsyganenko, D. V. Pozdnyakov, and V. N. Filimonov, "Infrared Study of Surface Species Arising from Ammonia Adsorption on Oxide Surface," *J. of Molecular Structure*, **29** 299-318 (1975).
12. S. M. Barlow, K. J. Kitching, S. Haq, and N. V. Richardson, "A Study of Glycine on a $\text{Cu}\{110\}$ Surface Using Reflection Absorption Infrared Spectroscopy," *Surface Science*, **401** 322-35 (1998).
13. J.-J. Max, M. Trudel, and C. Chapados, "Infrared Titration of Aqueous Glycine," *1998 Soc. for Appl. Spectroscopy*, **52** [2] 226-33 (1998).
14. S. H. Pine and J. B. Hendrickson, "Organic Chemistry," pp. 790-92, Kosaido Printing Co., Japan, 1980.
15. Y. Hirata, J. Kamikakimoto, A. Nishimoto, and Y. Ishihara, "Interaction Between α -alumina Surface and Polyacrylic Acid," *J. of the Jap. Ceram. Soc.*, **100** [1] 7-12 (1992).
16. W. Stumm, "Reactivityatthe Mineral-water Interface: Dissolution and Inhibition," *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **120** 143-66 (1997).
17. R. K. Iler, "The Chemistry of Silica," pp. 41-9, A Wiley-Interscience Publication, New York, 1979.