

기계화학적 연마용 실리카 연마재의 형상과 크기가 산화막 연마율에 미치는 영향

이진호 · 임형미[†] · 허수현* · 정정환 · 김대성 · 이승호

한국세라믹기술원 그린세라믹본부 에코복합소재센터, *(주)영일화성
(2011년 7월 28일 접수, 2011년 9월 2일 심사, 2011년 10월 31일 채택)

Effect of Size and Morphology of Silica Abrasives on Oxide Removal Rate for Chemical Mechanical Polishing

Jinho Lee, Hyung Mi Lim[†], Su-Hyun Huh*, Jeong-Hwan Jeong, Dae Sung Kim, and Seung-Ho Lee

Eco Composite Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea
*Young Il Chemiced Co., Ltd., Incheon 404-254, Korea

(Received July 28, 2011; Revised September 2, 2011; Accepted October 31, 2011)

직접산화법으로 제조한 구형 실리카졸과 비구형 실리카졸의 입자크기와 형상에 따른 산화막의 기계화학적 연마율에 미치는 영향을 연구하였다. 구형 실리카졸은 금속 실리콘 분말로부터 직접산화법에 의해 10~100 nm까지 크기별로 제조하였다. 직접산화법으로 제조한 10 nm 크기의 실리카졸에 산, 알콜, 실란과 같은 응집유도제에 의한 첨가하여 입자간 응집을 유도한 시드 졸을 제조하고, 여기에 실리콘 분말과 알칼리 촉매를 투입하여 직접산화법으로 입자를 성장하여, 두 개 이상의 입자가 응집되어 있는 실리카 시드의 형상이 유지된 상태에서 성장한 응집 비구형 실리카졸을 제조하였다. 이를 산화막 CMP에 적용하여 구형 및 비구형 실리카졸의 입자형상 및 크기에 따른 연마율을 비교하였다. 구형 실리카의 경우, 입자크기가 증가할수록 연마율은 높아졌고, 비구형 실리카졸은 평균입경이 유사한 크기의 구형 실리카 보다 더욱 높은 연마율을 나타내었다.

Spherical and non-spherical silica particles prepared by the direct oxidation were studied for the effect of the particle size and shape of these particles on oxide CMP removal rate. Spherical silica particles, which have 10~100 nm in size, were prepared by the direct oxidation process from silicon in the presence of alkali catalyst. The 10 nm silica particles were aggregated by addition of an acid, an alcohol, or a silane as an aggregation inducer between the particles. Two or more aggregated silica particles were used as a seed to grow non spherical silica particles in the direct oxidation process of silicon in the presence of alkali catalyst. The oxide removal rate of spherical silica particles increased with increasing an average particle size for spherical silica abrasives in the oxide CMP. It further increased non-spherical particles, compared with the spherical particles in the similar average particle size.

Keywords: silica sol, aggregation non-spherical particle, CMP slurry, oxide removal rate, PETEOS silicon wafer

1. 서 론

콜로이드 실리카 또는 실리카졸이란 비정질 실리카 미립자가 유체에서 안정한 분산 상태인 콜로이드 상태를 이룬 것을 말한다. 외관상 투명하거나 유백색을 띠고 실리카졸의 실리카 미립자는 일반적으로 구형이고 5~100 nm 크기의 범위이다.

1823년에 스웨덴의 화학자인 Berzelius가 실리콘의 모체인 규소를 분리하여 SiCl_4 를 합성하였고, 1860년 Graham에 의해 처음으로 콜로이드 이달 실리카가 제조된 이래로 급격한 발전을 보였다. 1915년에 전기투석법(electrodialysis)에 의해 상업적인 콜로이드 실리카가 처음 나왔고, 1941년 Nalco사의 Bird가 이온교환법으로 저분자량 실리콘을 제조할 수 있다는 것을 발견하였으며, 1941년에서 1951년 Monsanto

에서 실리카겔의 해교법으로 실리카졸을 제조하여 입도분포가 넓은 실리카졸의 제조가 가능하게 되었다. 한편 듀폰 사에서는 Bechtold와 Snyder가 이온교환법으로 저분자량의 실리콘을 제조하는 Bird의 아이디어를 기초로 이것을 35%로 농축하는 동안 균일한 크기의 입자로 성장시키는 방법을 개발하였고, 1959년경에 이르러서는 50% 고농도 시제품을 생산하게 되면서 본격적으로 상업적인 콜로이드 실리카의 생산이 진행되었다[1].

실리콘 분말을 출발물질로 실리카졸을 제조하는 공정은 1952년 듀폰의 Balthis에 의해 처음 개발되었으며, 분말을 미립화 하면 반응속도가 더 가속화된다는 것과 촉매의 종류나 처리 온도에 따라 입자의 크기나 점도, 가공성에 많은 차이가 관찰된다고 보고되었으나[2], 반응 메커니즘이나 이렇게 제조된 졸의 특성에 대한 정확한 설명은 찾기 어렵다. 염기 촉매 하에 실리콘 분말을 투입하여 실리카졸을 제조하는 공정은 실리콘 분말 원료의 공급 확대에 따라 범용적인 실리카졸의

[†] 교신저자(e-mail: lim@kicet.re.kr)

상업화에 적용되었고[3], 실리콘의 직접산화 공정에서 촉매의 종류와 분할 투입 공정 변화를 통해 평균 입경을 키워, 평균 입경 100 nm 수준의 균일한 실리카졸 제조가 가능하게 되었으며[4], 실리카졸 제조 공정의 원료로 사용되는 실리콘 분말의 표면산화막 형성이 생성되는 실리카 입자의 크기 및 수율에 미치는 영향에 대한 연구가 이루어졌다[5]. 실리콘이 직접 산화하여 실리카 입자를 생성하므로, 직접산화법이라 불리는[4] 이 공정은 실리카졸 제조과정에서 농축과정 없이 30% 수준의 고농도 제조가 가능하고, 물유리를 원료로 하는 이온교환 공정 대비 폐수 발생량이 적으며, CMP 공정의 연마제를 제조하는 경우에는 Na 함량 제어가 상대적으로 용이한 장점이 있으며, 실란 모노머를 원료로 하는 졸겔 공정 대비 경제성이 있으며, 흡드실리카의 분산상으로 실리카졸을 제조하는 경로에 비해서는 입자의 형상과 크기를 제어하기 좋은 장점이 있다[6]. 여러 가지 공정으로 제조된 실리카졸은 다양한 응용분야에 적용되고 있는데, 예를 들면 무기 페인트 제조를 위한 바인더, 내열 및 광학 코팅제, 연마용으로서 CMP (Chemical Mechanical Polishing) 슬러리 등으로 적용되고 있다.

CMP는 기계적 또는 화학적인 작용을 하나의 가공방법으로 혼합한 연마공정을 말하며 웨이퍼 제조에서부터 소자 및 배선형성 공정에 이르기까지 광범위하게 적용되고 있다. CMP에 의한 평탄화(planarization)를 도입한 반도체 공정은 칩 내의 소자 밀도를 증가시키게 되었고, 최소 선폴은 더욱 감소되었다. CMP는 가공 대상과 목적에 따라서 층간 절연막(ILD : interlayer dielectric)을 형성하는 산화막(oxide) CMP, 알루미늄(Al), 텅스텐(W), 구리(Cu)와 같은 금속 배선을 형성시키는 금속(Metal) CMP, 소자들 간의 전기적 절연성을 높여 그 동작 특성과 집적도를 향상시키는 소자분리(STI : shallow trench isolation) CMP로 분류된다[7]. 이중 산화막(oxide) CMP에서 주로 쓰는 슬러리 종류로는 실리카(SiO_2)와 세리아(CeO_2) 등이 있으며 가장 일반적으로 oxide CMP에 쓰이는 슬러리는 실리카 연마제가 쓰이고 있다.

연마제의 특성은 CMP 공정에 중요한 역할을 하는데, 입자의 크기, 형상, 연마제의 경도가 금속 CMP에 미치는 영향[8], 형상과 표면 특성이 연마 특성에 미치는 영향에 대한 연구에 따르면, 단분산 실리카에 세리아 나노입자가 코팅된 실리카-세리아 복합입자 연마제가 실리카 연마제 대비 연마율도 우수하고, 세리아 단독 슬러리 대비 내스크래치 특성도 감소하여 전체적으로 우수한 특성을 나타내는 것으로 보고되었다.

본 연구에서는 직접산화법으로 입자크기별 4종의 단분산 실리카졸을 제조하고 이 입자 크기별 연마특성을 비교하였다. 직접산화법으로 생성된 10 nm의 실리카졸을 사용하여, 응집유도 물질로 산, 에탄올, 혹은 실란을 사용하여 입자 간의 응집을 유도하고, 이를 시드졸로 투입하여 실리콘 파우더를 출발물질로 염기 촉매 존재 하에 직접산화법을 이용하여 두 개 이상의 입자가 응집되어 있는 비구형 실리카졸을 제조하고, 이를 산화막(oxide) CMP 슬러리로 사용하여, 입자의 크기와 형상이 산화막 연마율에 미치는 영향을 비교 분석하였다.

2. 실험

2.1. 단분산 실리카 및 응집 유도 시드 졸 제조

단분산 실리카는 앞선 연구[4]에서와 같이 알칼리 촉매 2종(NH_4OH 와 KOH)을 사용하여 촉매의 양과 2차 촉매의 투입시점을 변화하여 그 크기를 제어하고, 10~100 nm 범위의 크기별 4종의 단분산 실리카를 얻었다.

알칼리 조건의 물 분산 실리카졸(YGS-30P, 30 wt%, (주)영일화성)에

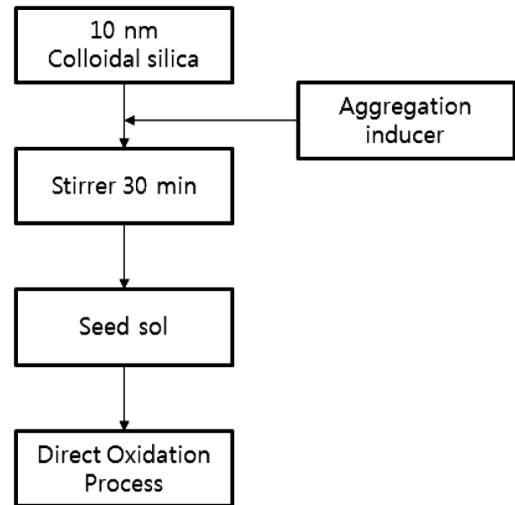


Figure 1. Experimental flowchart of aggregation induced seed sol.

응집유도제로 질산(HNO_3 , 28%, 대정화금), 에탄올(99.9%, 대정화금), 그리고 methyl-methoxysilane (MTMS, Sigma-Aldrich)을 첨가하여 상온에서 30 min 동안 교반하며 응집을 유도한다. 산 응집의 경우 pH를 2~3까지 조정하고 응집을 유도하였고, 알콜 응집의 경우 실리카졸과 알콜의 비율을 6 : 4로 섞은 뒤 응집을 유도하였다. 그리고 실란 응집은 실리카졸의 pH를 3으로 조정하고 실란을 첨가하여 상온에서 응집을 유도하였다. Figure 1은 응집유도 시드(seed)를 제조하는 공정도이다. 상대 비교를 목적으로, 흡드 실리카(150G, 도쿠야마, 일본)를 시드졸로 사용하였다. 흡드 실리카는 1차 입자의 크기는 20~30 nm 수준으로 작지만, 제조과정에서 1차 입자가 연결되어, 네트워크 구조를 이루고 있다. 분산상에서 평균입경은 300 nm 수준으로 크므로, 증류수에 3 wt%, pH 10에서 분산·밀링하고, 평균입경을 150 nm 이하 수준으로 줄여, 이것을 시드졸로 사용하였다.

2.2. 시드 졸을 사용하여 응집 비구형 실리카 연마슬러리 제조

3 wt%로 조정된 195 g의 응집유도 시드 졸에 23.4 g의 실리콘 분말(98%, (주)영일화성)를 넣고 혼합한 뒤, 1차 촉매인 NH_4OH (28% 대정화금)를 5.00 mL 넣고 3 h 동안 100 °C에서 200 rpm의 속도로 가열 교반을 진행한다. 그리고 3 h 경과 후, 4 N KOH 를 2.67 mL 넣고 23 h 동안 100 °C에서 200 rpm의 속도로 가열 교반한다. 23 h 이 지나고 합성이 끝나면 상온에서 냉각한다. 그리고 반응물을 원심분리(6000 rpm, 30 min)처리를 거친 뒤 감압방식으로 필터처리(5A paper filter, ADVANTEC) 하여 반응물과 미반응 실리콘을 분리한다. Figure 2는 직접산화법으로 비구형 실리카졸을 제조하는 공정도이다.

2.3. 물성 평가

입자의 형상 및 크기는 TEM (Transmission Electron Microscopy, 200 kV, JEM-2000EX, JEOL, Japan)을 통하여 관찰하였고, 전기영동 광산란(Electrophoretic Light Scattering) 방식의 Zeta sizer (ELS-8000, Otsuka electronics, Japan)로 입자의 평균입경을 측정하였다. 수분함량 측정기(MX-50, AND)로 슬러리의 고형분 함량을 측정하였다. 그리고 제조된 슬러리의 연마율은 CMP 연마기(poly 380, GnP Tech. Korea)로 PETEOS (plasma-enhanced chemical vapor deposition of TEOS) 코팅된 실리콘 웨이퍼(4 inch, 두손 아이엔시) 산화막을 연마하여 구하였다. 연마조건으로는 슬러리 농도 3.2 wt%, 연마시간 1 min, head/pad

Table 1. Properties and Oxide Removal Rate of Silica Slurry

| Silica abrasives | Average particle size by PSA (nm) | Average particle size by TEM (nm) | Aggregation ratio* | pH | Oxide removal rate (Å/min) |
|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|------|----------------------------|
| Mono dispersed spherical shape | 1 | 16 | 1.3 | 9.8 | 23 |
| | 2 | 34 | 0.9 | 10.4 | 58 |
| | 3 | 60 | 1.1 | 10.2 | 85 |
| | 4 | 113 | 100 | 1.1 | 10.2 |
| Aggregated non spherical shape | 5 | 107 | 2.1 | 10.6 | 311 |
| | 6 | 108 | 2.2 | 10.1 | 329 |
| | 7 | 93 | 2.3 | 10.1 | 372 |
| | 8 | 145 | 50 | 2.9 | 10.9 |

* Aggregation ratio = PSA average particle size / TEM average particle size

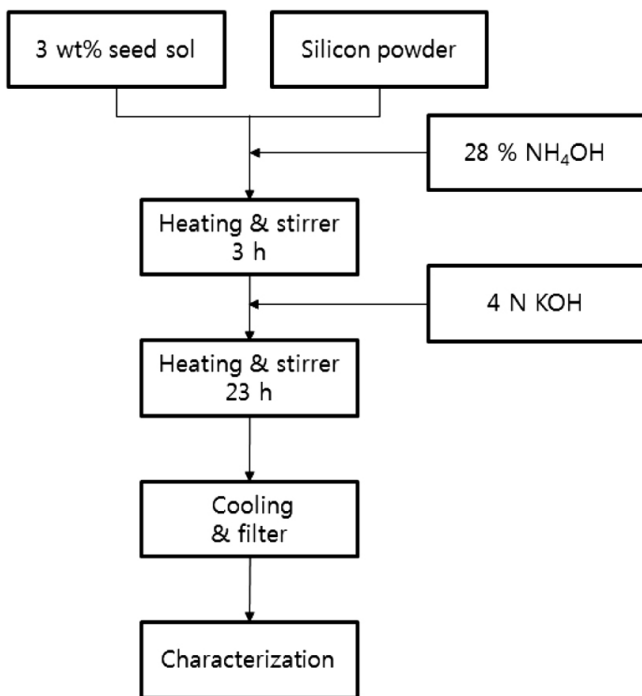


Figure 2. Experimental flowchart of non-spherical silica sol by direct oxidation in the presence of seed sol.

속도 90 rpm, head 압력은 600 g/cm²으로 진행하였다. 연마가 끝난 실리콘 웨이퍼는 박막 코팅 두께 측정기(F50, Filmetrics)로 산화막의 두께를 측정하여 연마율을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 응집유도 시드졸로 제조한 연마입자의 특성

직접산화법으로 제조된 단분산 구형 실리카와 비구형 실리카 연마제의 입자 크기와 형상의 특성을 Table 1에서 비교하였다. 샘플 1~4는 단분산 구형 실리카의 크기별 4종 시료이고, 샘플 5~8은 응집유도 시드졸로 제조한 비구형 실리카로, 5, 6, 7은 각각 산, 알콜, 실란으로 응집된 시드에서 입자성장이 이루어진 응집 비구형 실리카이고, 샘플 8은 흡드실리카를 시드로 사용하여 제조된 비구형 실리카이다. Figure 3은 단분산 실리카 입자의 형상과 크기를 보여주는 TEM 사진이다. 단

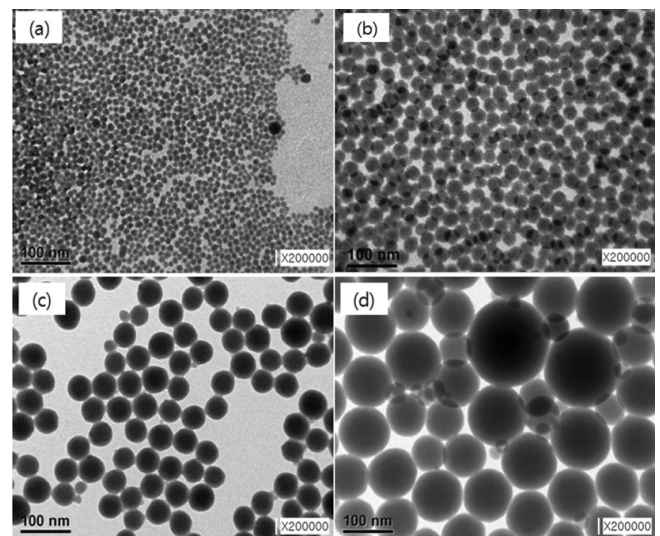


Figure 3. TEM images of spherical colloidal silica of (a) 10 nm, (b) 35 nm, (c) 60 nm, and (d) 100 nm prepared by direct oxidation.

분산 실리카는 응집이 거의 없이 분산되어 있어서 TEM에서 관찰되는 입자크기와 레이저광산란법으로 관찰된 평균입경이 거의 같다. 따라서 PSA 입경과 TEM 입경의 비율로 정의할 수 있는 구형비는 거의 1에 가깝다. 정의에 따라 1에 가까울수록 진구형에 가까운 형상을 의미하는 것을 알 수 있다.

Figure 3(a)의 10 nm 실리카는 응집 유도 시드의 제조에 사용된 입자이다. 단분산의 실리카졸을 응집을 유도하고 이를 시드로 사용하여 두 개 이상의 입자가 응집되어 있는 형상의 비구형 실리카졸을 제조하여 CMP 연마율에 미치는 영향을 관찰하였다. 실리카 입자간의 응집을 유도한 응집유도 시드졸을 제조하기 위해, 산, 알콜, 실란이 첨가되었는데, 산의 첨가에 따라 중성 영역을 지나면서 졸의 안정성이 급격히 떨어져 응집이 일어나며, 제타전위값은 더 작아짐에 따라, 입자의 응집이 더 많이 일어나게 된다. 물보다 극성이 낮은 알콜의 첨가는 입자표면에 있는 전기이중층의 크기를 감소함에 따라 입자 간의 반발력을 감소시킴으로써 물분산 실리카졸의 안정성을 떨어뜨려 응집을 유도하게 된다. 또한 실란은 가수분해와 축합을 거치며, 실란이 실리카 입자의 표면과 반응하여 입자간 결합을 유도하는 응집유도제 역할을 하였다. 이렇게 제조된 응집 상태의 실리카졸을 시드로 사용하여, 실리콘 분말과 알칼리 촉매를 이용하여 직접산화법 공정을 거치게 되

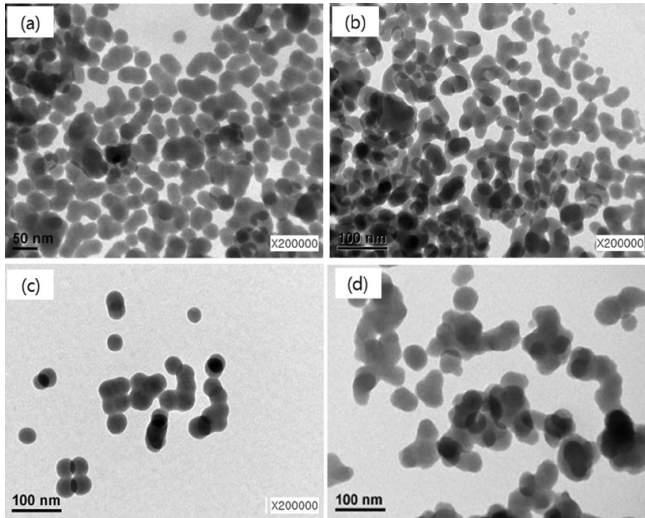


Figure 4. TEM images of non-spherical silica abrasives grown from various seed sols. (a) seed aggregated by acid, (b) seed aggregated by ethanol, (c) seed aggregated by silane, and (d) seed obtained from milling of fumed silica.

면 시드가 성장하여 최종적으로는 두 개 이상의 입자가 붙어있는 응집 상태의 형상이 유지되어 비구형의 실리카졸 제조가 가능하다. 이렇게 제조된 비구형 실리카는 입자간에 물리적 결합으로 단순히 응집된 것이 아니라, 실리콘 입자 표면에서 촉매에 의해 산화된 표면의 실리카 성분이 강알칼리 용액 환경에서 용해되어 응집형 실리카 시드의 형상이 남겨진 비구형인 실리카 입자로 성장하게 된다. 따라서 pH나 첨가제의 조절로 입자 간의 약한 결합력으로 이루어진 연마제와는 그 특성이 차별화된다고 볼 수 있다.

물유리를 출발물질로 실리카졸을 제조하는 공정의 경우에, 물유리를 희석하여 실리실산을 제조하고, 알칼리 용액에 일정한 속도로 실리실산을 공급하여, 시드의 함량이 실리카 생성에 미치는 영향에 대한 연구결과에 따르면, 시드의 함량이 0.62% 이하일 때에는 Na 이온이 제거된 실리실산에서 균일한 핵생성이 가능하지만, 0.62~1.36 wt% 범위에서는 불균일한 핵생성이 일어나며, 1.36~2.48 wt% 범위에서는 시드 표면에서의 성장이 일어나, 단분산 입자가 생성되지만, 2.48 wt% 이상의 농도에서는 시드 입자가 응집되고 겔화가 발생하는 것으로 보고하고 있다[9]. 상업적으로는 고농도 조건에서 생성되므로, 결과적으로 단분산이라기 보다는 1차 입자가 응집되어 성장한 비구형 입자가 생성되기 쉽다. 반면, 실리콘의 직접산화법을 이용한 공정에서는 알칼리 촉매 하에서 실리콘의 산화 및 용해가 단계적으로 일어나므로, 이때 용해된 실리카는 과포화 상태가 되면, 바로 시드 실리카 입자 표면에 석출되면서 실리카 입자의 성장이 일어나므로 고농도의 시드 조건에서도 단분산을 유지하게 된다. 물유리의 이온교환방법에서 시드는 알칼리에 분산되어 있지만, 공급되는 실리실산이 산성이라서 고농도 조건에서는 입자의 응집이 일어나지만, 실리콘의 직접산화법에서는 시드의 함량이 높다고 하더라도, 초기 시드가 단분산 상태이면, 알칼리 촉매 하에서 실리카가 생성되므로, 단분산의 실리카 입자로 성장한다. 따라서 초기에 공급되는 시드가 원하는 수준으로 응집된 경우에만 응집형상이 유지된 비구형 실리카로 성장할 수 있다.

비교용으로 흠드실리카(fumed silica) 분말을 시드로 사용하여 제조된 비구형의 실리카는 Figure 4에서와 같이 다른 응집유도 시드졸을 이용하여 제조된 비구형 실리카와 함께 나타내었다. Figure 4(a)는 산

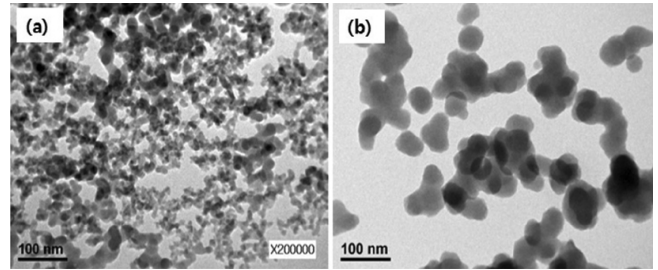


Figure 5. TEM images of (a) fumed silica seed and (b) silica particle grown from fumed silica seed by direct oxidation of silicon.

응집 유도 시드졸로 제조된 실리카졸 입자이며, Figure 4(b)는 알콜응집 유도졸 시드로 제조된 실리카졸 입자이다. Figure 4(c)는 실란응집 유도졸 시드로 제조된 실리카졸 입자이며, Figure 4(d)는 흠드실리카를 시드로 제조된 실리카졸 입자이다. 각 입자마다 두 개 혹은 3개 이상의 입자가 붙어있는 비구형 실리카 입자인 것을 확인할 수가 있다.

Figure 5(a)의 TEM 이미지는 입자 성장반응 전 시드 상태의 흠드실리카 분산상에서의 입자 형상이며 Figure 5(b)는 (a)를 시드로 사용하여 직접산화법 공정으로 제조한 비구형 실리카졸 입자형상이다. 이처럼 응집형상의 시드졸을 사용하여 직접산화법으로 제조한 실리카졸의 입자 형상은 두 개 혹은 3개 이상의 입자들이 응집되어 성장하였고, 1차 입자의 크기는 시드로 사용한 10 nm의 실리카 입자보다 성장하여 대략 40~50 nm 정도의 1차 입자를 확인하였다.

Figure 6은 시드로 사용된 10 nm 실리카의 입도 분포와 응집유도 시드로 제조된 실리카를 시드로 하여 제조된 실리카 연마제의 평균입도 분포를 나타낸 것이다. 단분산 실리카의 입도분포는 상대적으로 좁게 분포하지만, 산응집 시드 및 실란 시드졸이 사용하여 입자 성장을 이룬 비구형 실리카졸의 입도분포는 상대적으로 넓다. 광산란법으로 측정된 평균입경과 TEM으로 측정된 1차 입자크기의 비율로 표현되는 응집도는 Table 1에서와 같이 단분산 입자의 경우 1에 가깝고, 응집 상태의 시드를 사용하여 제조된 비구형 실리카 연마제는 2~3으로 높다.

3.2. 응집유도 실리카 슬러리의 산화막 웨이퍼 CMP 결과

입자 크기별 단분산 실리카 졸과 비구형 실리카졸을 산화막 CMP 슬러리로 사용하여 측정된 연마율은 Table 1과 Figure 7을 보면 확인할 수가 있다. 단분산 실리카졸의 경우 입자의 크기가 증가할수록 연마율 또한 증가하는 것을 확인하였다. 10 nm 실리카졸의 연마율은 23 Å/min 이고, 100 nm의 실리카졸의 연마율은 220 Å/min이다. 연마 슬러리는 3.2 wt% pH 10 내외로 제조되는데, 이때 첨가하는 알칼리의 함량을 50% 증가하여, pH를 11 정도 수준으로 높이면, 연마율은 약 20% 증가하는 경향을 보인다. 하지만, 입자를 100 nm 수준으로 키우고, 첨가하는 알칼리의 양을 높여도 최종 연마율의 현저한 상승은 관찰되지 않았다.

단분산 구형 실리카졸의 크기 변화에 따른 연마율의 증가 폭은 그렇게 크지 않은 반면, 비구형 실리카졸의 연마율은 300 Å/min 이상으로, 1차 입자의 크기 및 평균입경 대비 현저하게 증가된 것을 알 수 있고, 이것은 입자의 형상 및 응집도와 밀접하게 관련이 있으며, 특히 흠드 실리카 분산상 상태의 시드에서 성장하여 제조된 비구형 실리카에서 연마율이 현저하게 높아지는 것을 확인할 수 있다. 산응집 실리카졸은 311 Å/min, 알콜응집 실리카졸은 329 Å/min이고, 실란응집 실리카졸은 324 Å/min, 흠드실리카를 시드로 사용한 비구형 실리카졸의 연마율은 452 Å/min의 가장 높은 연마율을 보였다. 흠드실리카

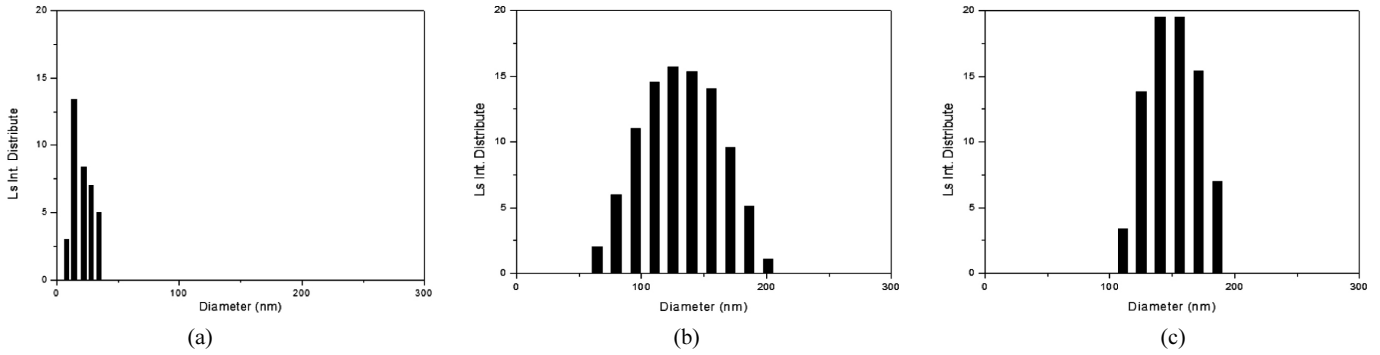


Figure 6. Particle size analysis of (a) monodisperse 10 nm silica-sol by direct oxidation, (b) non spherical silica abrasive grown from seed aggregated by acid, and (c) non spherical silica abrasive grown from seed aggregated by silane.

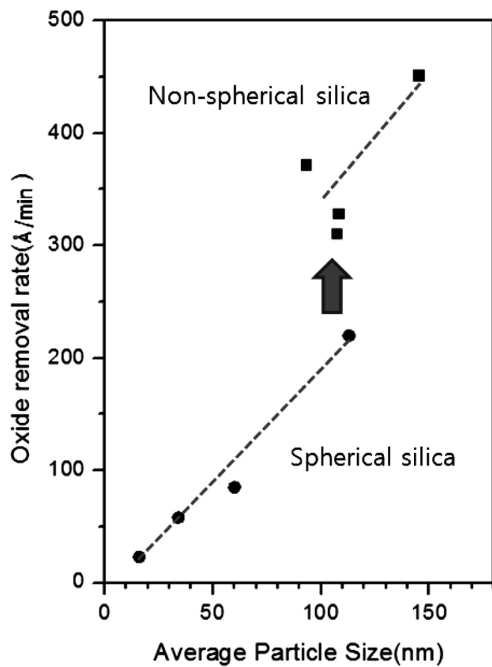


Figure 7 Oxide removal rate dependance on average particle size of spherical and non spherical silica abrasive particles.

의 입자 간 네트워크가 가장 발달하여 성장된 입자에서도 가장 큰 응집도를 가져, 연마율 향상에 기여한 것으로 설명할 수 있다. 따라서 Table 1에서 보는 바와 같이 응집도가 높은 시료에서 높은 연마율을 나타냈다. 비구형 실리카도 대략적으로 평균입径의 증가에 따라 연마율이 높아지는 것을 관찰하였다.

응집 유도로 제조된 시드는 첨가제의 종류에 따라 표면에 잔류하는 산, 알콜, 실란 등으로 표면 특성에 변화가 있을 수 있지만, 이것을 시드로 하여 실리콘 분말과 알칼리 촉매 하에서 실리카를 제조하면서, 실리콘 분말에서 직접산화로 생성되는 실리카는 알칼리 조건에서 용해되었다가 시드 입자 표면에서 성장하는 메커니즘으로 입자가 생성되므로, 최종의 비구형 실리카 표면의 특성은 사용되는 시드의 종류에는 무관하게 직접산화법으로 제조되는 실리카의 특성과 모두 동일할 것으로 추정된다. 직접산화법으로 제조되는 실리카 연마제 입자는 입자 크기와 형상이 연마 효율에 뚜렷한 영향을 미치는 것으로 관찰되었다. 입자 크기가 클수록 그리고 구형보다는 비구형 연마 입자가 산화막의 연마 속도를 높이는 데 효과적이었다.

4. 결 론

본 실험은 실리카 졸에 응집유도 물질을 넣어 입자간의 응집을 유도하고 그것을 시드로 사용하여 직접산화법으로 비구형상 실리카졸을 제조하였고, 제조된 실리카 입자를 실리콘 웨이퍼 산화막 연마제로 사용하여 연마특성을 비교하였다. 응집 유도 시드졸은 10 nm 단분산 실리카졸에 응집 유도제로 산, 알콜, 실란과 같은 응집유도제를 첨가하여 제조하였다. 입자 간의 응집이 유도된 실리카 입자 표면에 실리콘의 직접산화에 의해 생성된 실리카가 공급되어 응집형의 실리카 시드의 성장이 이루어져, 초기 시드를 구성하는 10 nm 입자간의 계면이 연결된 비구형 실리카졸의 제조가 가능하였다. 직접산화법으로 제조된 10~100 nm 크기의 단분산 실리카졸에 대한 입자 크기별 산화막 연마속도를 관찰한 결과, 입자 크기의 증가에 따라 연마율은 증가하고, 비구형 입자인 경우에 연마속도는 더욱 현저한 증가를 보였다. 따라서 직접산화법을 이용한 실리카 입자의 형상은 연마슬러리로 적용될 때 산화막 CMP 연마속도에 미치는 영향에 매우 중요한 인자임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. F. Bechtold and O. E. Snyder, U. S. Pat. 9,574,902 (1951).
2. A. Yoshida, The Colloid Chemistry of Silica, Advances in Chemistry, Series 234, ed. H. E. Bergna, p51-62, American Chemical Society, Washington DC, USA (1994).
3. J. Y. Kim, Korea Patent 10-0349632 (Young Il Chem. Co.) (2002).
4. H. M. Lim, H. C. Shin, S. H. Huh, and S. H. Lee, *Solid State Phenomena*, **124-126**, 667 (2007).
5. W. K. Na, H. M. Lim, S. H. Huh, S. E. Park, Y. S. Lee, and S. H. Lee, *Mater. Sci. Eng. B*, **163**, 82 (2009).
6. H. M. Lim, J. Lee, J.-H. Jeong, S.-G. Oh, and S.-H. Lee, *Engineering*, **2**, 998 (2010).
7. H. S. Lee, B. Y. Park, H. D. Seo, J. W. Jung, S. H. Jeong, and H. D. Jeong, *Transactions of the KSME A*, **29**, 983 (2005).
8. Z. Lu, S.-H. Lee, S. V. Babu, and E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.*, **261**, 55 (2003).
9. M.-S. Tsai, C.-H. Yang, and P.-Y. Huang, *Mater. Sci. Eng. B*, **123**, 238 (2005).