

<응용논문>

DOI <http://dx.doi.org/10.3795/KSME-A.2014.38.9.1037>ISSN 1226-4873(Print)
2288-5226(Online)콜로이달 실리카 입자 형상에 따른 CMP 특성에 관한 연구[§]

김 문 성* · 정 해 도**

* 부산대학교 기계공학부

A Study on CMP Characteristics According to Shape of Colloidal Silica Particles

Moonsung Kim* and Haedo Jeong**

* School of Mechanical Engineering, Pusan Nat'l Univ.

(Received April 17, 2014 ; Revised June 2, 2014 ; Accepted June 2, 2014)

Key Words: Colloidal Silica(콜로이달 실리카), Silica Sol(실리카졸), CMP(기계적 화학적 연마), Slurry(연마입자), Removal Rate(연마율)

초록: 반도체 연마용 슬러리를 이온교환법, 가압방법 및 다단계 주입방법으로 제조하여 입자 크기와 형상에 따른 화학적 기계적 연마에 미치는 영향을 연구하였다. 이온교환법을 이용하여 구형의 콜로이달 실리카를 크기별로 입자로 제조하였다. 이렇게 제조한 구형의 실리카를 다시 가압방법을 이용해 입자간의 결합을 유도해 비구형의 형상을 가진 콜로이달 실리카를 제조하였고, 이온교환법과 가압방법의 특징을 살려 실리산을 다단계로 주입하여 입자 표면과 실리산의 반응으로, 2~3 개의 입자가 결합한 형상의 콜로이달 실리카를 제조하였다. 이렇게 제조한 입자를 CMP에 적용하여 콜로이달 실리카의 입자 형상에 따른 연마율을 기존의 상용 슬러리와 비교하였다. pH가 높을수록 연마율은 높아졌고, 입자가 결합한 비구형의 콜로이달 실리카는 가장 높은 연마율과 양호한 비균일도를 나타내었다.

Abstract: Slurry used for polishing semiconductors processed by exchange, pressurization, and multi-step feeding has been studied to investigate the effect of the size and shape of slurry particles on the oxide CMP removal rate. First, spherical silica sol was prepared by the ion exchange method. The spherical silica particle was used as a seed to grow non-spherical silica sol in accordance with the multi-step feeding of silicic acid by the ion exchange and pressurization methods. The oxide removal rate of both non-spherical silica sol and commercially available slurry were compared with increasing average particle size in the oxide CMP. The more alkaline the pH level of the non-spherical silica sol, the higher was the removal rate and non-uniformity.

1. 서 론

영국의 과학자 Tomas Graham 이 19 세기 중엽 콜로이드란 명칭을 사용한 후 오늘날 수많은 분야에 광범위하게 사용되고 있다. 나노기술의 발달은 이러한 입자상의 크기를 수백 nm 까지 세분화하여 생활 및 산업전반에 걸쳐 다양한 편의를 제공해 주고 있고, 특히 지구 표면의 60 wt% 정도를 구성하는 실리카는 콜로이드 화학의 대표적인 부산물

이다. 콜로이달 실리카 또는 실리카졸이란 음(-)전하를 띠는 무정질 실리카 입자가 수중에서 콜로이드 상태를 유지하는 것을 말한다. 외관상 투명하거나 유백색이고 일반적으로 구형의 형상을 가지고 있는데, 1915년 전기투석법(Electrodialysis)에 의해 상업적인 콜로이달 실리카가 처음 나왔다. 그리고 1941년 Nalco사에서 이온교환법으로 실리산(Silicic acid)을 제조할 수 있다는 것을 발견하였으며, 1959년경부터 본격적으로 상업적인 콜로이달 실리카의 생산이 진행되었다.⁽¹⁾ 이렇게 제조된 콜로이달 실리카는 다양한 응용분야에 적용되고 있는데, 그 중 특히 반도체 공정에 사용되는 CMP (Chemical Mechanical Polishing) 슬러리로도 사용되

§ 이 논문은 2014년도 대한기계학회 생산 및 설계공학부문 춘계학술대회(2014. 4. 24.-25., 라마다프라자호텔) 발표논문임

† Corresponding Author, hajeong@pusan.ac.kr

© 2014 The Korean Society of Mechanical Engineers

고 있다.

반도체 직접회로 기술의 눈부신 발전으로 미세 선폭과 다층 배선의 필요성이라는 시대의 기술적 요구에 대응하기 위해서 평탄화 CMP 공정이 요구되어지고 있다.⁽²⁾ 그러나 CMP 공정은 슬러리, 패드, 탄성지지대, 패드컨디셔너 등과 같은 소모재의 비용이 매우 커 제조 단가가 높다는 단점이 있고 특히 슬러리는 연마공정의 성능에 중요한 요인이기도 하지만, 비용에서 슬러리가 차지하는 비중이 높아 슬러리의 소모량을 줄이거나 슬러리의 성능을 높이기 위한 연구들이 현재 활발히 진행되고 있다.⁽³⁻⁵⁾ 반도체 평탄화 공정에 사용되는 슬러리의 원재료인 프드실리카(Fumed silica)는 실리카 분말을 물에 분산시켜 제조하는데, 99% 이상의 고순도인 반면 콜로이달 실리카는 순도가 다소 떨어지고 Na 함량 조절이 어렵다는 이유로 사용이 기피되었다. 그러나 콜로이달 실리카는 입자 크기가 작아 나노급 사이즈로 조절이 가능하며, 입자가 구형이고 물성이 소프트하기 때문에 회로에 마이크로 스크래치(Micro-scratch) 발생율이 훨씬 낮아 그만큼 불량률이 낮아지는 효과가 있다. 이러한 장점에 비해 콜로이달 실리카는 프드실리카에 비해 연마율(Removal rate)이 낮아 높은 함량으로 슬러리를 사용하는 단점이 있다.⁽⁶⁾

본 연구에서는 일반적인 이온교환법(Ion Exchange Method)으로 입자 크기별 실리카졸을 제조하고 그 연마특성을 비교하였다. 일반적인 이온교환법으로 제조된 콜로이달 실리카에 또 다시 가압방법(Pressurization Method)을 이용해 여러 가지 조건으로 변화를 주어 입자 크기 및 분포를 분석하였고, 마지막으로 입자생성의 주요인자인 실리식산의 주입속도(Feeding rate)와 알카리 촉매의 양을 조절하여 콜로이달 실리카를 제조하고, 이를 CMP 슬러리로 사용하여, 연마율 및 비균일도(Non-Uniformity)를 비교하였다.

2. 실험

2.1 이온교환법을 이용한 콜로이달 실리카 제조

일반적인 이온교환법을 이용하여 콜로이달 실리카를 제조할 때 알카리 촉매로 KOH, NaOH, NH₄OH 등을 첨가한다. CMP 용 슬러리로 주로 사용되는 KOH 를 사용하여 온도, 반응시간 등을 조절하여 입자 크기를 제어해 크기별 3 종의 단분산 콜로이달 실리카를 얻었다. Fig. 1은 이온교환수지의 구조를 나타낸다.

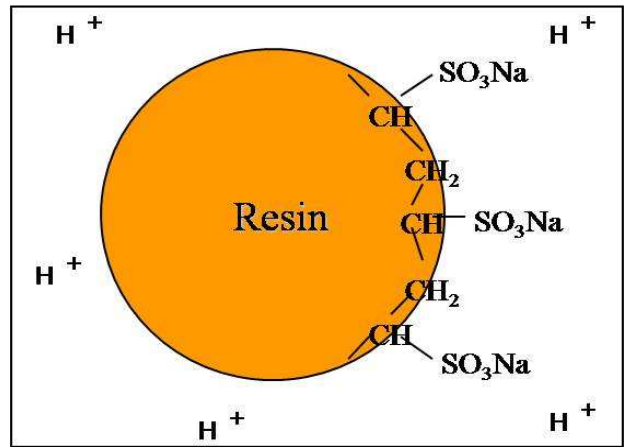


Fig. 1 Construction of ion exchange resin

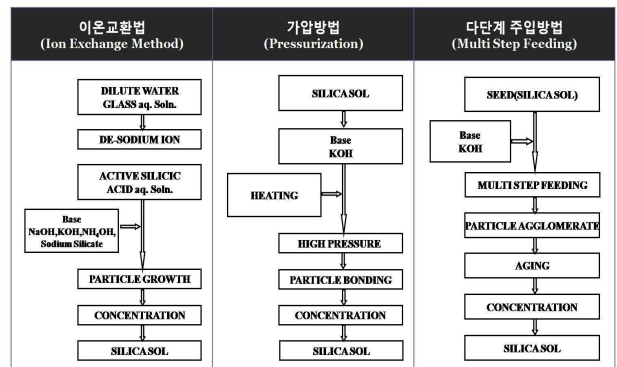


Fig. 2 Experimental flowchart of manufacture method

먼저 6~8 wt%로 희석된 규산소다를 표면이 Na⁺에서 H⁺로 치환된 이온교환수지를 이용하여 활성화된 실리식산을 만들고, 1~3 wt%로 희석된 KOH 수용액을 반응기에 넣어 내부 온도를 100℃ 이상으로 상승시킨 후 5 hr 동안 5.3 ml/min의 속도로 활성화된 실리식산을 주입하였다. 이렇게 합성된 콜로이달 실리카의 1차 입자 크기는 30~40 nm 수준이었다. 이렇게 합성된 1차 입자와 1~3 wt%로 희석된 KOH 수용액을 함께 섞은 후 반응기에 넣어 위와 같은 조건으로 2차 입자를 합성하였다. 만들어진 2차 입자의 크기는 50~60 nm 였고, 다시 같은 방법으로 3차 실리카 입자인 IEM-3을 얻었다. 최종 입자로 제조된 IEM-3은 열감압장치를 이용하여 15 wt%까지 농축하였다. Fig. 2는 이온교환법, 가압방법 및 다단계 주입방법을 이용해 콜로이달 실리카 제조하는 공정도이다.

2.2 가압방법을 이용한 콜로이달 실리카 제조

함량이 15 wt%인 최종 IEM-3 콜로이달 실리카를 5 L의 가압반응기에 4 Kg를 채우고, 알카리

촉매인 KOH 를 0.15 wt% 첨가한 후 2°C/min 의 가열속도로 180°C에서 8 hr 동안 100 rpm 으로 교반하면서 반응을 진행해 비구형 입자를 제조하였다.

2.3 다단계 주입방법을 이용한 콜로이달 실리카 제조

이온교환법과 가압방법을 응용해 좀더 비구형인 콜로이달 실리카를 합성하였다. 먼저 동일한 조건으로 활성화된 실리식산을 만들고, 알카리 촉매인 KOH 의 농도를 5~8 wt%로 높여 반응기에 넣어 내부 온도를 100°C 이상으로 상승시킨 후 5hr 동안 실리식산을 다단계로 주입(Multi Step Feeding)하며 반응을 진행하였다. 그리고 가압방법을 응용해 숙성(Aging)시간으로 100°C 이상의 온도에서 5 hr 을 교반 하였다. 실리식산의 주입 속도는 3 단계로 나누어 진행하였고, 1 단계는 2 hr 동안 3.3 ml/min 의 속도로 주입하고, 2 단계는 4.4ml/min 으로 1hr 30min 동안, 마지막 3 단계는 1 hr 30 min 동안 8.9 ml/min 으로 실리식산을 주입하였다. 이렇게 3 단계로 만들어진 1 차 입자 MSF-1 크기는 65~75nm 였고, 동일한 방법으로 2 차 입자인 MSF-2 를 합성하였다. 그리고 15 wt%까지 농축한 후 CMP 연마를 진행하였다.

2.4 특성분석

입자의 형상 및 크기를 관찰하기 위해 TEM (Transmission Electron Microscopy, 120kV, HITACHI, Japan) 을 이용하였고, 입자의 평균입경은 광산란 방식의 Zeta sizer (ELS-Z, Otsuka, Japan)로 측정하였고, 입자의 비표면적은 BET (Brunauer-Emmett-Teller equation, BEL, Japan)로 분석하였다.

2.5 CMP 실험조건

산화막을 CMP 하기 위해, 웨이퍼와 리테이너링에 각각 280 g/cm², 350 g/cm² 의 압력을 가한 상태에서 헤드와 테이블을 각각 동일하게 35 rpm 으로 회전시키면서, 슬러리를 150 ml/min 로 공급하면서 60 초 동안 가공하였다.

3. 결과 및 고찰

이온교환법으로 제조된 단분산 구형의 실리카와 가압반응으로 처리된 비구형의 실리카, 다단계 주입방법을 이용한 실리카 그리고 기존 상용화된 CMP 슬러리에 사용하는 폼드 및 콜로이달 실리카 샘플 총 7 종의 입자 크기, pH 등 물성을 Table 1 에 나타내었다. 그리고 Fig. 3 은 샘플 1, 2, 3, 5 입자의 형상을 보여주는 TEM 사진이다.

Table 1 Properties of silica slurry

No.	Item	pH	Solids (wt%)	Mean particle size by BET (m ² /g)	Mean particle Size by PSA (nm)	Silica type
1	S company	10.95	12.5	81	156	Fumed
2	DC company	10.91	15.0	60	77	colloidal
3	IEM-3	9.30	15.0	55	79	colloidal
4	IEM-3*	10.95	15.0	55	78	colloidal
5	PM-180*	10.96	15.0	54	93	colloidal
6	MSF-1	11.19	15.0	92	69	colloidal
7	MSF-2	10.98	15.0	54	118	colloidal

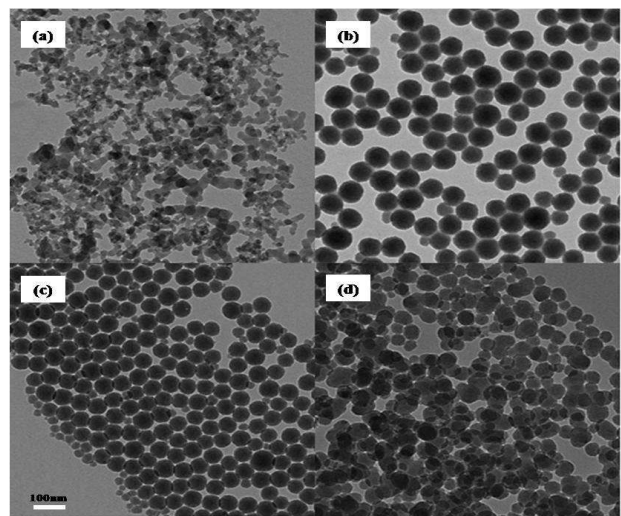


Fig. 3 TEM image of silica (a) No.1, (b) No.2, (c) No. 3, and (d) No.5 prepared by pressurization

샘플 1 과 2 는 현재 사용되고 있는 상용 슬러리의 물성으로, 실리카 타입이 폼드와 콜로이달로서 다르다. 샘플 5 는 이온교환법으로 만들어진 샘플 3 을 사용하여 가압방법으로 재합성된 슬러리로 비표면적은 서로 거의 동일하나 입자 크기는 커졌고, 입자의 모양은 전혀 다른 비구형을 나타내었다. 그리고 샘플 4 는 pH 에 따른 연마특성을 알아보기 위해 샘플 3 에 KOH 를 첨가 하였으나 입자의 크기 및 비표면적의 변화는 없었다.

이온교환법과 가압방법의 특징을 혼합한 다단계 주입방법으로 만든 샘플 6 은 1 차 입자임에도 불구하고 비표면적은 기존의 슬러리에 비해 훨씬 작았으나 입자 크기는 큰 차이가 없었다. 특히 최종 입자인 샘플 7 의 비표면적은 콜로이달 실리카 슬러리와 거의 차이가 없었지만, 입자의 크기는 폼드실리카 다음으로 큰 것을 알 수 있었다.

다단계 주입방법으로 제조된 실리카 입자는 1 차 입자부터 콜로이달 실리카의 형상 변화를 유도하

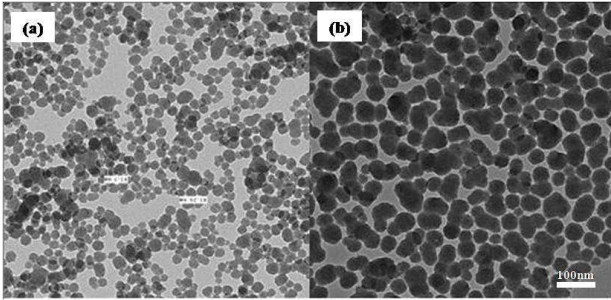


Fig. 4 TEM image of silica (a)MSF-1, (b)MSF-2

고 이를 시드로 사용하여 두 개 이상의 입자가 붙어있는 형태의 비구형 콜로이달 실리카를 제조하여 연마율 및 비균일도를 관찰하였다. 실리카 입자간의 인위적 응집을 유도하기 위해 실리식산을 기존의 일정한 속도의 주입 방법이 아닌 초기 주입시간을 매우 느리게 하여 실리카 입자 표면과 실리식산이 반응하여 입자간 결합을 유도하게 하였다. 여기에 알카리 촉매인 KOH 를 이용하여 입자 표면을 더욱 활성화 하였고, 5 hr의 숙성시간을 거쳐 최종적으로 두 개 이상의 입자가 붙어 있는 땅콩 모양의 비구형 콜로이달 실리카 제조가 가능하였다. 이렇게 제조된 비구형 실리카는 입자간의 물리적 결합으로 단순히 응집된 것이 아니라, 실리카 입자 표면에서 알카리 촉매에 의해 실리카 표면과 활성화된 실리식산이 강알카리 용액 환경에서 용해되고 다시 높은 온도에 의해 결합된 형태의 비구형인 실리카 입자로 성장하게 된다.

Fig. 4의 TEM 이미지에서 실리카의 입자 형상은 입자 2~3 개가 합쳐진 듯한 비구형의 땅콩 모양을 보이고 있는데, 1차 입자를 씨앗으로 사용한 2차 입자가 더 심한 현상을 보였다. 일반적인 단분산 구형의 실리카는 TEM에서 관찰되는 입자 크기와 광산란법으로 관찰된 평균입경이 거의 같음은 Table 1에서도 알 수 있다. 따라서 TEM과 광산란법의 입자크기가 거의 동일한 경우는 진구형에 가까운 형상이라고 할 수 있다. 광산란법으로 측정된 입자의 크기와 TEM으로 측정된 입자 크기의 비율 차이가 클수록 입자의 모양은 점점 더 비구형 형태로 되는 것을 볼 수 있었고, 가압 방식보다는 단단계 주입방식이 입자 크기나 형상에 더 큰 편차를 보였다.

단분산 구형의 콜로이달 실리카와 비구형 땅콩 형태의 콜로이달 실리카를 산화막 CMP 슬러리로 사용하여 측정된 연마율 및 비균일도는 Fig. 5를 보면 확인할 수가 있다. 단분산 콜로이달 실리카인 샘플 3인 경우 연마율이 961Å/min 낮음을 볼 수 있으나, pH를 보정하였을 때, 콜로이달 실리카

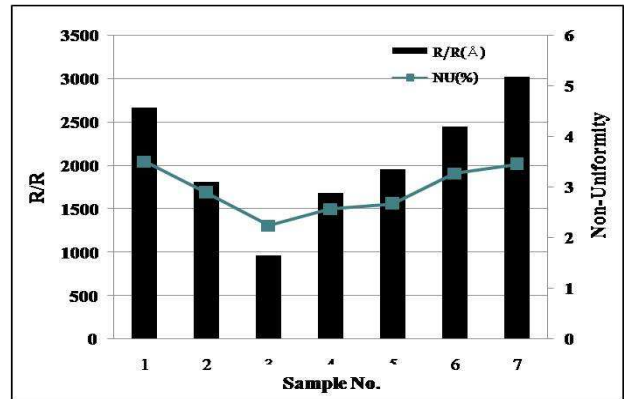


Fig. 5 Removal rate and non-uniformity of silica slurry

를 재료로 한 상용 슬러리인 샘플 2의 1811Å/min과 거의 비슷한 1683Å/min로 연마율의 증가를 확인하였다. 그리고 이것을 다시 가압반응으로 입자의 형태를 비구형으로 바꾼 슬러리는 연마율이 1960Å/min 증가하였다. 이는 첨가되는 알카리에 의한 화학적 연마와 입자 형태 변화에 의한 기계적 연마의 증가에 기인한다.

구형으로 된 콜로이달 실리카의 가압방법으로 인한 입자 크기 및 형태의 변화에 따른 연마율의 증가 폭은 277Å/min으로 현재 상용화되고 있는 샘플 2보다 높은 연마율을 보였으나, 폼드실리카 슬러리인 샘플 1보다는 현저하게 낮았다. 하지만 단단계 주입 방법으로 만들어진 샘플 6은 작은 입자 사이즈에도 불구하고 2449Å/min의 연마율 증가를 보였고, 특히 샘플 7번은 폼드실리카 연마율보다 높은 3022Å/min로 증가하였다. 이것은 입자의 형상에 밀접하게 관련이 있으며, 단단계 주입방법으로 제조된 실리카에서 연마율이 현저하게 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 샘플 6번 같은 경우 pH가 다른 슬러리에 비해 높아 연마율의 상승이 화학적 연마에 기인한다고 볼 수 있으나, 샘플 7의 경우 pH차이는 거의 없으나 연마율의 상승폭이 가장 큰 것으로 보아 입자의 형상이 연마율에 끼치는 영향이 더욱 크다는 것을 알 수 있었다. 특히 일반적으로 알고 있는 연마율의 증가에 따른 비균일도의 증가도 Fig. 5에 잘 나와있다. 연마율이 높은 슬러리일수록 비균일도 또한 비례해서 증가하는 것을 알 수 있었다. 하지만 폼드 실리카 슬러리보다도 높은 연마율을 가진 샘플 7경우 3.45%로 상용 슬러리인 샘플 1의 3.51%보다 낮은 비균일도를 보였다. 이는 콜로이달 실리카 슬러리 경우 단분산된 입자들이 웨이퍼 (Wafer)와 패드(Pad) 사이에 고르게 분산되어 비균일도에 좋은 영향을 준다고 볼 수 있다. 그러나

폼드실리카 슬러리는 입자간 네트워크의 형성으로 거대 입자가 발생하는 현상에 기인한다고 할 수 있다. 다단계 주입방법으로 제조되는 실리카 입자는 입자의 크기와 형상이 연마 효율에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 이렇듯 입자 크기가 크고, pH 가 높은 그리고 입자가 2~3 개가 결합된 비구형의 연마 입자가 산화막 CMP 에 더 효과적이었다.

4. 결 론

이번 실험은 이온교환법으로 실리카 입자를 만들고, 그것을 다시 가압방법을 통해 입자의 형상을 변형시킨 콜로이달 실리카를 합성하였다. 그리고 이 합성법의 장점을 살려 다단계 주입방법으로 입자가 결합된 비구형의 입자를 제조하였고, 제조된 실리카 입자를 현재 상용되고 있는 산화막용 연마 슬러리와 CMP 특성을 비교하였다. 먼저 이온교환법으로 만든 구형의 콜로이달 실리카는 낮은 연마 특성을 보였으나, KOH 를 이용하여 pH 를 조절하였을 때 연마율은 상승하였다. 가압방법으로 입자의 형상이 변형된 콜로이달 실리카는, 이온교환법으로 만든 구형의 실리카 입자를 높은 온도와 압력으로 입자와 입자를 결합시켜 제조하였고, CMP 실험 결과 콜로이달 실리카로 만들어진 상용 제품 보다 높은 연마율을 보였다. 그리고 다단계 주입방법으로 제조된 콜로이달 실리카는 폼드실리카로 만들어진 슬러리 보다도 높은 연마율과 낮은 비균일도를 보였다. 제조된 콜로이달 실리카 입자별 연마속도를 관찰한 결과, 슬러리의 pH 가 높을수록 연마율은 증가하고, 입자 크기의 증가에 따라, 그리고 구형보다 비구형의 입자인 경우에 더욱 연마율은 증가 하였다. 비균일도 또한 폼드실리카 슬러리에 비해 콜로이달 실리카 슬러리가 더 좋았다. 알카리인 KOH 는 산화막 식각에 큰 역할을 하는 화학적인 요소로,

입자가 서로 결합된 비구형의 모양으로 형상이 변형된 실리카 입자는 기계적 요소로서 CMP 연마속도에 매우 중요한 인자임을 알 수 있었다. 비구형의 실리카 입자는 기존의 콜로이달 실리카를 베이스로 한 산화막 슬러리의 단점중 하나인 낮은 연마율을 극복할 수 있어 폼드실리카 대체품으로 충분히 적용가능 할 것으로 예상된다.

후 기

본 연구는 주식회사 에이스나노켄의 연구지원을 받아 수행되었음.

참고문헌

(References)

- (1) M. F. Bechtold and O. E. Snyder, 1951, U. S. Patent.
- (2) Robert R. Schaller., 2004, "Technological Innovation in the Semiconductor Industry," A Case Study of the International Technology Road map for Semiconductors, 2004 edition, pp.183.
- (3) Park, S. W., Kim, S. Y and Seo, Y. J., 2002, "Optimization of Double polishing pad for STI-CMP Applications," *Trans. of the KIEE*, Vol. 51C, No. 7, pp. 311~315.
- (4) Lee, W. S., Seo, Y. J., Kim, S.Y and Chang, E. K., 2001, "A Study on the Nitride Residue and pad Oxide Damage of Shallow Trench Isolation(STI)-Chemical Mechanical Polishing(CMP) Process," *Trans. of the KIEE*, Vol. 50C, No. 9, pp. 438~443.
- (5) Kim, S. Y., Seo, Y. J., Kim, T. H., Lee, W. S., Kim, C. I and Chang, E. G., 1998, "An Optimized Nitride Residue Phenomena of Shallow Trench Isolation(STI) Process by Chemical Mechanical Polishing(CMP)," *IUMRS-ICEM-98*, p. 468.
- (6) Kim, D. W., 2005. 04. 27, "CMP, Dominance of the Transition to Colloidal Silica," *CHEMICAL JOURNAL-DAILY*.