

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2010년 11월 25일 (25.11.2010)



(10) 국제공개번호
WO 2010/134741 A2

- (51) 국제특허분류:
C01F 17/00 (2006.01) C09K 3/14 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/003131
- (22) 국제출원일: 2010년 5월 18일 (18.05.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2009-0043970 2009년 5월 20일 (20.05.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 인천 서구 가좌동 472-2, 404-253, Incheon (KR).
- (72) 발명자: 김
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 김종원 (KIM, Jong-Won) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-Do (KR). 이호규 (LEE, Ho Kyu) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-Do (KR). 신종철 (SHIN, Jong Chul) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-Do (KR). 공현구 (KONG, Hyun Goo) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3,

445-931 Gyeonggi-Do (KR). 박종대 (PARK, Jong Dai) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-Do (KR).

(74) 대리인: 이상현 (LEE, Sang-Hun); 서울 강남구 역삼동 739-5 영원빌딩 503호 한누리특허사무소, 135-924 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

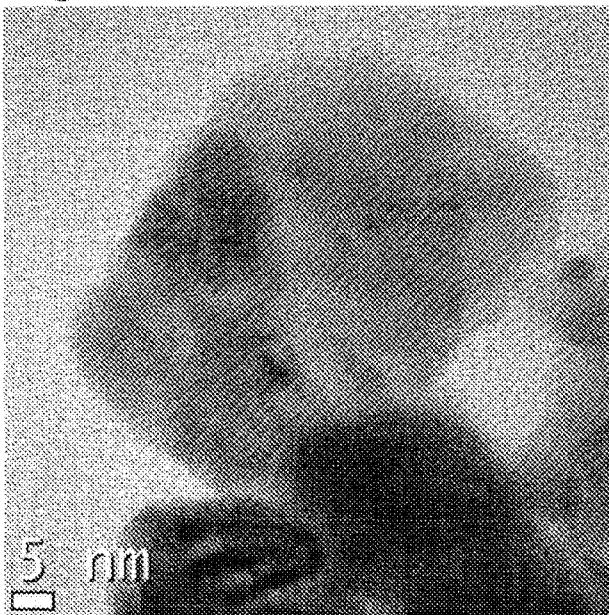
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CERIUM OXIDE PRODUCTION METHOD AND A SLURRY COMPOSITION COMPRISING THE SAME

(54) 발명의 명칭 : 산화세륨 제조방법 및 이를 포함하는 슬러리 조성물

[Fig. 1]



(57) Abstract: Disclosed are a production method for cerium oxide (ceria) powder and a slurry composition comprising the same. The slurry composition allows a high polishing rate and high polishing selectively and can reduce micro scratches in chemical-mechanical polishing. The production method for cerium oxide powder comprises the steps of: rapidly heating a cerium compound to between 700 and 1,000°C; calcining the cerium compound at between 700 and 1,000°C in order to produce calcined cerium oxide; and rapidly cooling the calcined cerium oxide to between 15 and 30°C. Here, the step of calcining the cerium compound is carried out for between 10 minutes and 2 hours and, in the rapid heating step, the cerium compound is heated at a heating rate of between 20 and 900°C/minute while, in the rapid cooling step, the calcined cerium oxide is preferably cooled at a cooling rate of between 20 and 400°C/minute.

(57) 요약서: 산화세륨(cerium oxide, ceria) 파우더의 제조방법 및 이를 포함하는 슬러리 조성물이 개시된다. 상기 슬러리 조성물은, 화학기계적 연마 공정에서, 높은 연마 속도 및 높은 연마 선택성을 가지며, 미세 스크래치(micro scratches)를 감소시킬 수 있다. 상기 산화세륨 파우더의 제조방법은, 세륨 화합물을 700 내지 1,000°C까지 급가열시키는 단계; 하소된 산화세륨(calcined cerium oxide)을 생성시키기 위하여, 상기 세륨 화합물을 700 내지 1,000°C에서 하소(calcining)하는 단계; 및 하소된 산화세륨을 15 내지 30°C까지 급냉각시

키는 단계를 포함한다. 여기서, 상기 세륨 화합물을 하소하는 단계는 10분 내지 2시간 동안 수행되는 것이고, 상기 급가열 단계에서, 상기 세륨 화합물은 20 내지 900°C/분의 가열 속도로 가열되는 것이며, 상기 급냉각 단계에서, 상기 하소된 산화세륨은 20 내지 400°C/분의 냉각 속도로 냉각되는 것이 바람직하다.

WO 2010/134741 A2



TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

규칙 4.17 에 의한 선언서:

— 특허출원 및 특허를 받을 수 있는 출원인의 자격에 관한 선언 (규칙 4.17(ii))

명세서

발명의 명칭: 산화세륨 제조방법 및 이를 포함하는 슬러리 조성물 기술분야

- [1] 본 발명은 산화세륨(cerium oxide, ceria) 파우더의 제조방법 및 이를 포함하는 슬러리 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 슬러리 조성물은, 화학기계적 연마 공정에서, 높은 연마 속도 및 높은 연마 선택성을 가지며, 미세 스크래치(micro scratches)를 감소시킬 수 있다.

배경기술

- [2] 반도체 소자의 집적도가 증가함에 따라, 반도체 소자 제조를 위한 고정밀도의 노광 공정에서 마진을 확보하기 위하여 광역평탄화 공정이 도입되었다. 화학기계적 연마(Chemical Mechanical Polishing: CMP) 공정은 이러한 반도체 소자의 광역평탄화에 일반적으로 이용되고 있으며, 다른 평탄화 방법과 비교하여, CMP 공정의 평탄화 능력이 우수하고, 공정이 상대적으로 간단한 장점이 있다.

[3]

- [4] 화학기계적 연마 공정에 사용되는 연마 슬러리 조성물은 일반적으로 연마 입자, 탈이온수 및 다양한 첨가제를 포함하고 있다. 상기 연마 입자의 대표적인 예로는 콜로이드 실리카 입자, 폼드 실리카 입자 등이 있다. 그러나, 이러한 통상의 연마 입자는 산화막의 연마 속도가 낮고, 산화막과 질화막의 연마 선택성이 낮아, 원하는 연마 결과를 얻기 위해서는, 여러 단계의 공정이 추가로 진행되어야 하는 점에서, 충분히 만족스럽지 못하다.

[5]

- [6] 상기 문제점을 보완하기 위하여, 산화세륨 입자를 사용하는 슬러리 조성물이 연구되고 있다. 상기 산화세륨 입자는 유리 제품의 가공에 일반적으로 사용되고 있다. 또한, 산화세륨 입자를 포함하는 슬러리 조성물은 산화막의 연마 속도 및 산화막과 질화막의 연마 선택성을 증가시키는 것으로 알려져 있다. 그러나, 산화세륨 입자의 비중은 실리카 입자에 비하여 6 내지 8배 높으며, 이는 슬러리 조성물의 분산 안정성을 저해한다. 더욱이, 산화세륨 입자들은 CMP 공정 중 응집되기 쉬우므로, 연마 기관에 바람직하지 못한 미세 스크래치를 발생시킵니다. 특히, STI(Shallow Trench Isolation) CMP 공정은 트렌치의 깊이가 얇기 때문에, STI CMP 공정에서 생성된 미세 스크래치는 반도체 소자의 품질이나 생산성에 심각한 저하를 가져올 수 있다. 미세 스크래치의 생성은 연마 입자의 모양과 크기에 기인하는 것으로 알려져 있다.

[7]

- [8] 한국특허공개 10-2007-0087037호(국제공개 No. WO 2000/39843의 국내단계)에는 산화세륨 입자의 제조방법 및 이를 포함하는 CMP 슬러리

조성물에 대하여 개시되어 있다. 상기 특허에는 STI CMP 슬러리 조성물용 연마 입자의 바람직한 특성과 바람직한 첨가제들이 개시되어 있다. 한편, 한국특허공개 10-2007-0087840호는 슬러리 조성물을 숙성시켜 미세 스크래치를 감소시킨다. 한국특허공개 10-2002-0009619호(국제공개 No. WO 2000/73211의 국내단계)에는 가열 속도에 따른 산화세륨 입자의 제조방법에 대하여 개시되어 있다. 그러나, 상기 산화세륨 입자 제조방법들은 산화세륨 입자에 의한 미세 스크래치 감소에 있어서, 충분히 만족스럽지 못하다.

[9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 따라서, 본 발명의 목적은, CMP 공정에서, 높은 연마 속도 및 연마 선택성을 가지며, 미세 스크래치를 감소시킬 수 있는, 산화세륨 파우더의 제조방법 및 이를 포함하는 슬러리 조성물을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은, STI(Shallow Trench Isolation) CMP 공정에 적합한 산화세륨 파우더의 제조방법 및 이를 포함하는 슬러리 조성물을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 세륨 화합물을 700 내지 1,000°C까지 급가열시키는 단계; 하소된 산화세륨(calcined cerium oxide)을 생성시키기 위하여, 상기 세륨 화합물을 700 내지 1,000°C에서 하소(calcining)하는 단계; 및 하소된 산화세륨을 15 내지 30°C까지 급냉각시키는 단계를 포함하는 산화세륨 파우더의 제조방법을 제공한다. 여기서, 상기 세륨 화합물을 하소하는 단계는 10분 내지 2시간 동안 수행되는 것이고, 상기 급가열 단계에서, 상기 세륨 화합물은 20 내지 900°C/분의 가열 속도로 가열되는 것이며, 상기 급냉각 단계에서, 상기 하소된 산화세륨은 20 내지 400°C/분의 냉각 속도로 냉각되는 것이 바람직하다.

[12]

- [13] 또한, 본 발명은 슬러리 조성물 전체 중량에 대하여, 상기 산화세륨 입자 0.1 내지 10중량%; 상기 산화세륨 입자 100중량부에 대하여, 분산제 2 내지 20중량부; 및 나머지 물(water)를 포함하는, 산화세륨을 포함하는 슬러리 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [14] 본 발명에 따른 산화세륨(cerium oxide, ceria) 파우더 제조방법은, 세륨 화합물을 하소하는 과정에서, 급가열 및 급냉각 단계를 통해 산화세륨 입자(연마 입자) 표면에 미세한 균열을 형성하는 것으로서, 제조된 연마 입자는 표면이 불균일하고 입자의 치밀도가 낮아, 외부 충격에 쉽게 부서질 수 있는 성질을 가지게 된다. 따라서, 본 발명의 연마 입자는, 웨이퍼 연마 공정 중에, 외부 압력에 의하여 쉽게 부서짐으로써 피연마면의 미세 스크래치를 현저히

감소시킬 수 있고, 부서진 연마 입자들이 또다시 웨이퍼의 연마를 진행하기 때문에, 높은 연마 속도 및 연마 선택성을 가지게 되므로, 민감한 STI(Shallow Trench Isolation) 화학기계적 연마(CMP) 공정에 유용하다.

도면의 간단한 설명

[15] 도 1 내지 14는, 각각 본 발명의 실시예 1 내지 14의 방법으로 제조된 산화세륨 입자의 TEM 사진.

[16] 도 15는, 비교예 1의 방법으로 제조된 산화세륨 입자의 TEM 사진.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[17] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

[18] 본 발명의 산화세륨 제조 방법은, 세륨 화합물을 700 내지 1,000°C, 바람직하게는 750 내지 950°C까지 급가열시키는 단계; 상기 세륨 화합물을 700 내지 1,000°C, 바람직하게는 750 내지 950°C에서 하소(calcining)하여, 하소된 산화세륨(calcined cerium oxide)을 생성시키는 단계; 및 하소된 산화세륨을 15 내지 30°C, 바람직하게는 18 내지 28°C, 더욱 바람직하게는 상온(25°C)까지 급냉각시키는 단계를 포함한다. 상기 하소(calcine or calcination)는, 어떤 물질을 고온으로 가열하여, 그 물질의 휘발성분(volatile fraction) 일부 또는 전부를 제거하는 열처리 공정(thermal treatment process)을 의미하는 것으로서, 본 발명에서, 상기 세륨 화합물은 하소에 의해 산화세륨(연마 입자)으로 형성된다. 예를 들어, 하소에 의하여, 탄산세륨($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)에서 이산화탄소(CO_2), 수분(H_2O) 등이 제거되어 산화세륨(2CeO_2)이 형성되는 것이다.

[19]

[20] 본 발명에 있어서, 상기 하소 온도는, 세륨 화합물 종류에 따라 달라질 수 있으며, 약 700 내지 1,000°C, 바람직하게는 약 750 내지 950°C이다. 상기 세륨 화합물을 하소하는 단계는 10분 내지 2시간, 바람직하게는 15 내지 90분 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 하소 시간이 10분 미만이면, 세륨 화합물의 하소가 불완전하여 산화세륨 형성이 완전하지 못할 우려가 있고, 2시간을 초과하면, 생성되는 산화세륨의 강도를 과도하게 증가시키고, 상기 단단한 산화세륨이 웨이퍼 등의 연마 기관에 스크래치를 유발할 우려가 있으며, 비경제적이다. 상기 하소 온도가 상기 범위를 벗어날 경우, 세륨 화합물의 하소가 불완전하거나 과도하게 수행되고, 생성된 산화세륨이 바람직한 성질을 갖지 못할 우려가 있고, 상기 급냉각 단계의 온도가 상기 범위를 벗어날 경우, 생성되는 산화세륨 입자의 표면에 미세한 균열을 완전히 형성시키지 못할 우려가 있다.

[21]

[22] 상기 급가열 단계에서, 상기 세륨 화합물은, 15 내지 30°C, 바람직하게는 18 내지 28°C, 더욱 바람직하게는 상온(25°C)에서, 20 내지 900°C/분, 바람직하게는, 50 내지 500°C/분의 가열 속도로 가열되는 것이며, 상기 급냉각 단계에서, 상기

하소된 산화세륨은 20 내지 400°C/분, 바람직하게는, 20 내지 100°C/분의 냉각 속도로 냉각되는 것이 바람직하다. 상기 급가열 단계의 가열 속도가 상기 범위를 벗어날 경우, 산화세륨 형성이 어려워지거나, 산화세륨 입자의 표면에 미세한 균열을 충분히 형성시키지 못할 우려가 있고, 상기 급냉각 단계의 냉각 속도가 상기 범위를 벗어날 경우, 산화세륨 입자의 표면에 미세한 균열을 충분히 형성시키지 못할 우려가 있다.

[23]

[24] 본 발명에 있어서, 상기 급가열, 하소 및 급냉각 단계는 적어도 1회 수행되는 것으로서, 바람직하게는 1회 이상, 더욱 바람직하게는 2 내지 3회 반복할 수 있다. 상기 급가열, 하소 및 급냉각 단계를 반복 수행함으로써, 산화세륨 입자의 표면은 더욱 불균일해지고, 산화세륨 입자의 치밀도는 더욱 감소되며, 산화세륨 입자는 외부 충격에 의해 더욱 쉽게 부서질 수 있게 된다. 본 발명에 사용되는 세륨 화합물로는, 산화세륨 제조에 쓰이는 통상적인 세륨 화합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 탄산세륨(cerium carbonate), 수산화세륨(cerium hydroxide), 황산세륨(cerium sulfate), 옥살산세륨(cerium oxalate) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 세륨 화합물, 더욱 바람직하게는 탄산세륨을 사용할 수 있다.

[25]

[26] 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 산화세륨은, X선 회절그래프에서, 2 θ 값이 27 내지 30°인 주 피크와 30 내지 35°인 부 피크를 가지며, 주 피크와 부 피크의 면적강도비(intensity ratio(area ratio): 주 피크/부 피크)가 3.0 이상인 것이다. 상기 산화세륨 분말(입자)의 평균 입자(결정) 크기는 20 내지 50nm, 바람직하게는 25 내지 45nm이다. 상기 산화세륨 분말의 입자(결정) 크기는 산화세륨 분말의 X선 회절법(X-ray diffraction analysis)에 의한 주 피크의 반값 폭(full width at half maximum, FWHM)을 셰러 방정식(Scherrer Equation)에 대입하여 얻을 수 있다. 상기 산화세륨 분말의 입자 크기가 20nm 미만인 경우, CMP 공정에서의 연마 속도 및 연마 선택성이 떨어질 우려가 있고, 상기 산화세륨 분말의 입자 크기가 50nm를 초과할 경우, CMP 공정에서 연마 기판에 미세 스크래치가 발생할 우려가 있다.

[27]

[28] 본 발명에 따른 슬러리 조성물은, 상기 산화세륨 입자를 포함하는 것으로서, 미세 스크래치에 의해 반도체 소자의 성능이나 생산성이 크게 떨어지는 STI CMP 공정에 특히 적합한 것이다. 본 발명의 슬러리 조성물은, 슬러리 조성물 전체 중량에 대하여, 산화세륨 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5중량%, 상기 산화세륨 입자 100중량부에 대하여, 분산제 2 내지 20중량부, 바람직하게는 3 내지 15중량부 및 나머지 물(water), 바람직하게는 탈이온수 또는 순수를 포함한다. 상기 산화세륨 입자의 함량이 0.1중량% 미만이면, 산화세륨 입자가 연마 입자의 기능을 충분히 할 수 없어, 연마 속도 및 연마 선택성 등이 떨어질

우려가 있으며, 상기 산화세륜 입자의 함량이 10중량%를 초과하면, 산화세륜 입자의 엉김, 응집 또는 침전으로 인한 슬러리 조성물의 충분리가 발생할 우려가 있고, CMP 공정에서 미세 스크래치가 더욱 발생될 우려가 있다.

[29]

[30] 본 발명에 사용되는 분산제는, 슬러리 조성물에서 연마 입자를 균일하게 분산시키기 위하여 첨가하는 것으로서, 통상의 CMP 슬러리 조성물에 사용되는 통상의 분산제를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 카르복실산 또는 그 염 등의 분산제를 사용할 수 있다. 바람직하게는 폴리카르복실산 또는 그 염, 더욱 바람직하게는 폴리아크릴산(polyacrylic acid) 또는 그 염(폴리아크릴산 암모늄염 등)을 사용할 수 있다. 상기 카르복실산의 구체적인 예로는 글루타르산(glutaric acid), 글루콘산(gluconic acid), 글리콜산(glycolic acid), 라우르산(lauric acid), 락트산(lactic acid), 말산(malic acid), 말론산(malonic acid), 발레르산(valeric acid), 시트르산(citric acid), 스테아르산(stearic acid), 숙신산(succinic acid), 아세트산(acetic acid), 옥살산(oxalic acid), 아디프산(adipic acid), 카프르산(capric acid), 카프로산(caproic acid), 카프릴산(caprylic acid), 포름산(formic acid), 푸마르산(fumaric acid), 프탈산(phthalic acid), 프로피온산(propionic acid), 피루브산(pyruvic acid), 타르타르산(tartaric acid), 폴리아크릴산(polyacrylic acid) 및 이들의 염, 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있다. 그리고 상기 카르복실산의 염으로는 나트륨염, 암모늄염, 포타시움염 등 통상적인 카르복실산 염들을 사용할 수 있다. 분산제로서, 상기 카르복실산 또는 그 염이 하나 이상 사용될 수 있다. 상기 분산제가 폴리카르복실산일 경우, 상기 분산제의 중량 평균 분자량은 5000 내지 20000, 바람직하게는 10000 내지 15000이며, 상기 분산제의 중량 평균 분자량이 5000 미만이거나 20000을 초과하면, 슬러리 조성물의 분산성이 충분하지 못할 우려가 있다. 상기 분산제의 함량이 상기 산화세륜 입자 100중량부에 대하여, 2중량부 미만이면, 슬러리 조성물 내의 산화세륜이 충분히 분산이 안 되어, 엉김, 응집 또는 침전될 우려가 있고, 20중량부를 초과하면, 과량의 분산제가 불순물로서 작용할 우려가 있을 뿐, 특별한 장점은 없다.

[31]

[32] 상기 산화세륜 슬러리 조성물은, 상기 산화세륜 입자 및 분산제를 물(탈이온수)에 첨가함으로써 제조할 수 있다. 산화세륜 입자를 물에 분산시킬 때, 슬러리 조성물에서 산화세륜 입자가 응집되는 것을 방지하기 위하여, 분산 장치를 사용할 수 있다. 상기 분산 장치는 통상의 교반기(stirrer) 및 분산기(dispersion device)를 사용할 수 있으며, 구체적인 예로는 셰이커(shaker), 호모지나이저(homogenizer), 페인트 셰이커(paint shaker), 초음파 분산기(ultrasonic homogenizer), 비드밀(bead mill), 롤밀(roll mill), 아펙스밀(apex mill), 진동볼밀(vibration ball mill) 및 이들을 혼용한 분산장치 등을 예시할 수 있다. 비드밀을 사용하는 경우, 분산 매체로서, 지르코니아 비드, 알루미나 비드 및 유리 비드 등 통상의 비드를 사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [33] 이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [34] [실시예 1] 산화세륨의 제조
- [35] 실온(25°C)의 탄산세륨 분말 30g을 백금용기(platinum bowl)에 담아, 서서히 700°C(하소 온도)로 가열된 튜브로(tube-shaped furnace)에 밀어 넣었다. 이때 상기 백금용기를 밀어 넣는 속도를 조절하여, 탄산세륨 분말의 가열 속도를 100°C/분으로 조절하였다. 상기 탄산세륨 분말을 하소 온도(700°C)까지 승온시킨 후, 1시간 동안 하소시켰다. 다음으로, 상기 백금용기를 꺼내어 미리 준비한 데시케이터에 넣고, 실온으로 냉각(냉각 속도 50°C/분)시켜 노란색의 분말을 얻었다. 상기 냉각 속도는 데시케이터 주변에 흐르는 냉각수의 온도를 조절함으로써 조정하였다. X선 회절법으로 분석하여, 상기 노란색 분말이 산화세륨인 것을 확인하였고, 상기 산화세륨 분말을 X선 회절법에 의한 주 피크의 반값 폭(full width at half maximum, FWHM)을 셰러 방정식(Scherrer Equation)에 대입한 결과, 평균 입자 크기가 약 28nm인 것을 확인할 수 있었다(표 1). 실시예 1에서 제조된 산화세륨 분말의 TEM(transmission electron microscopy) 사진을 도 1에 나타내었다.
- [36]
- [37] [실시예 2 내지 4] 산화세륨의 제조
- [38] 하소 온도를 700°C 대신 800°C(실시예 2), 900°C(실시예 3) 및 1000°C(실시예 4)로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 노란색의 분말을 제조하였다. X선 회절법으로 분석하여, 상기 노란색 분말이 산화세륨인 것을 확인하였고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 각각의 산화세륨 입자의 평균 입자 크기를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다. 실시예 2 내지 4에서 제조된 산화세륨 분말의 TEM 사진을 도 2 내지 4에 나타내었다.
- [39]
- [40] [실시예 5 내지 8] 산화세륨의 제조
- [41] 하소 온도를 700°C 대신 900°C로 변경하고, 가열 속도를 100°C/분 대신 20°C/분(실시예 5), 50°C/분(실시예 6) 450°C/분(실시예 7) 및 900°C/분(실시예 8)으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 노란색의 분말을 제조하였다. X선 회절법으로 분석하여, 상기 노란색 분말이 산화세륨인 것을 확인하였고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 각각의 산화세륨 입자의 평균 입자 크기를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다. 실시예 5 내지 8에서 제조된 산화세륨 분말의 TEM 사진을 도 5 내지 8에 나타내었다.
- [42]
- [43] [실시예 9 내지 11] 산화세륨의 제조

- [44] 하소 온도를 700°C 대신 900°C로, 가열 속도를 100°C/분 대신 450°C/분으로 변경하고, 냉각 속도를 50°C/분 대신 20°C/분(실시예 9), 100°C/분(실시예 10) 및 200°C/분(실시예 11)으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 노란색의 분말을 제조하였다. X선 회절법으로 분석하여, 상기 노란색 분말이 산화세륨인 것을 확인하였고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 각각의 산화세륨 입자의 평균 입자 크기를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다. 실시예 9 내지 11에서 제조된 산화세륨 분말의 TEM 사진을 도 9 내지 11에 나타내었다.
- [45]
- [46] [실시예 12] 산화세륨의 제조
- [47] 하소 온도를 700°C 대신 900°C로, 가열 속도를 100°C/분 대신 450°C/분으로 변경하고, 하소 시간을 1시간 대신 30분으로 변경하고 가열, 하소 및 냉각 단계를 1회 더욱 반복한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 노란색의 분말을 제조하였다. X선 회절법으로 분석하여, 상기 노란색 분말이 산화세륨인 것을 확인하였고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 산화세륨 입자의 평균 입자 크기를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다. 실시예 12에서 제조된 산화세륨 분말의 TEM 사진을 도 12에 나타내었다.
- [48]
- [49] [실시예 13] 산화세륨의 제조
- [50] 하소 시간을 30분 대신 20분으로 변경하고 가열, 하소 및 냉각 단계를 2회 더욱 반복한 것을 제외하고는, 상기 실시예 12와 동일한 방법으로 노란색의 분말을 제조하였다. X선 회절법으로 분석하여, 상기 노란색 분말이 산화세륨인 것을 확인하였고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 산화세륨 입자의 평균 입자 크기를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다. 실시예 13에서 제조된 산화세륨 분말의 TEM 사진을 도 13에 나타내었다.
- [51]
- [52] [실시예 14] 산화세륨의 제조
- [53] 하소 시간을 30분 대신 15분으로 변경하고 가열, 하소 및 냉각 단계를 3회 더욱 반복한 것을 제외하고는, 상기 실시예 12와 동일한 방법으로 노란색의 분말을 제조하였다. X선 회절법으로 분석하여, 상기 노란색 분말이 산화세륨인 것을 확인하였고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 산화세륨 입자의 평균 입자 크기를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다. 실시예 14에서 제조된 산화세륨 분말의 TEM 사진을 도 14에 나타내었다.
- [54]
- [55] [비교예 1] 산화세륨의 제조
- [56] 실온(25°C)의 탄산세륨 분말 30g을 백금용기(platinum bowl)에 담아, 서서히 900°C(하소 온도)로 가열된 튜브로(tube-shaped furnace)에 밀어 넣었다. 이때 상기 백금용기를 밀어 넣는 속도를 조절하여, 탄산세륨 분말의 가열 속도를 10°C/분으로 조절하였다. 상기 탄산세륨 분말을 하소 온도(900°C)까지 승온시킨

후, 900°C에서 1시간 동안 하소시켰다. 다음으로, 하소된 산화세륨을 튜브로 내에서 실온으로 냉각(냉각 속도 10°C/분)시켜 노란색의 분말을 얻었다. X선 회절법으로 분석하여, 상기 노란색 분말이 산화세륨인 것을 확인하였고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 산화세륨 입자의 평균 입자 크기를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다. 비교예 1에서 제조된 산화세륨 분말의 TEM 사진을 도 15에 나타내었다.

[57] 표 1

	산화세륨 제조 조건					평균 입자 크기 (nm)
	가열 속도(°C/분)	하소 온도(°C)	하소 시간(분)	냉각 속도(°C/분)	추가적인 가열/냉각	
실시예 1	100	700	60	50		28
실시예 2		800				30
실시예 3		900				36
실시예 4		1000				42
실시예 5	20	900				36
실시예 6	50				35	
실시예 7	450				31	
실시예 8	900				29	
실시예 9	450			20	31	
실시예 10				100	38	
실시예 11				200	39	
실시예 12			30	50	1회 반복	35
실시예 13	20		2회 반복		34	
실시예 14	15		3회 반복		33	
비교예 1	10			60	10	

[58] [실시예 15 내지 28 및 비교예 2] 산화세륨 슬러리 조성물의 제조 및 평가

[59] 탈이온수(순수) 1.5kg과 폴리아크릴산 암모늄염용액 1.05g을 프리믹싱 용기에 서서히 투입하여 혼합시킨 후, 각각 상기 실시예 1 내지 14 및 비교예 1에서 제조한 산화세륨 분말 15g을 첨가하고, 상기 혼합물을 지르코니아 비드를 사용하여 비드 밀로 30분 동안 분산시켜, 산화세륨 슬러리 조성물(실시예 15 내지 28 및 비교예 2)을 얻었다.

[60]

[61] 슬러리 조성물의 평가

[62] 실시예 15 내지 28 및 비교예 2에서 제조된 각각의 슬러리 조성물 및 Entrepix, Inc.(미국)의 IPEC AVANTI 472 연마 장치를 사용하여, 실리콘 산화막(silicon oxide layer, 두께: 1.0 μ m)을 갖는 블랭킷 실리콘 웨이퍼(직경: 8인치(inch)) 및 질화규소막(silicon nitride layer)을 갖는 블랭킷 실리콘 웨이퍼(직경: 8인치(inch))를 연마하였다. 상기 실리콘 산화막은 TEOS(Tetra Ethyl Ortho Silicate)-플라즈마(plasma) CVD(chemical vapor deposition)법으로 제작하였고, 상기 질화규소막은 저압 CVD법으로 제작하였다. 상기 연마는 4psi의 하강압력(downward head pressure), 테이블 속도 60rpm, 헤드(Head) 속도 50rpm에서, 150cc/min의 슬러리 유속으로 1분간 수행되었다. 연마 후, 웨이퍼를 탈이온수(순수)로 세척하고 건조한 다음, 하기 표 2의 산화막 및 질화막의 연마 속도를 측정하기 위하여, 웨이퍼에 잔존하는 실리콘 산화막 및 질화규소막의 두께를 광학 간섭계(optical interferometer)로 측정하였다. 또한, 0.3~2.5 μ m 크기의 미세 스크래치의 개수를 측정하여 표 2에 나타내었다.

[63] 표 2

	평가 결과		
	산화막 연마 속도($\text{\AA}/\text{분}$)	질화막 연마 속도($\text{\AA}/\text{분}$)	미세 스크래치 개수
실시예 15	2845	57	54
실시예 16	3194	72	61
실시예 17	3318	81	63
실시예 18	3452	102	72
실시예 19	3128	74	65
실시예 20	3217	65	67
실시예 21	3026	57	48
실시예 22	2766	51	71
실시예 23	3157	81	66
실시예 24	3311	48	52
실시예 25	2631	50	75
실시예 26	3411	55	45
실시예 27	3215	53	37
실시예 28	3029	49	36
비교예 2	2455	107	176

[64]

[65] 상기 표 2로부터, 본 발명의 산화세륨 입자(실시예 1 내지 14)를 포함하는 슬러리 조성물은, 통상의 산화세륨 입자(비교예 1)를 포함하는 슬러리 조성물에 비하여, 빠른 산화막 제거 속도와 상대적으로 느린 질화막 제거 속도를 가지므로, 연산화막과 질화막의 연마 선택성이 우수함을 알 수 있다. 또한, 하기 도 1 내지 14로부터, 본 발명의 산화세륨 입자는 격자무늬(lattice pattern)가 여러 방향으로 일정하지 않게 배열되고, 희미하게 나타나는 것을 알 수 있다. 이러한 불균일한 격자무늬는, 가열 속도와 냉각 속도의 조절에 의하여 생성되는 산화세륨 입자 표면의 미세한 균열에 의해 형성되는 것이다. 본 발명의 산화세륨 연마 입자는 연마 공정 중에 외부 압력에 의하여 쉽게 부서짐으로써, 피연마면의 미세 스크래치 형성을 감소시킬 수 있고, 부서진 연마 입자들은 또다시 연마를 진행한다. 따라서, 본 발명의 산화세륨 연마 입자는 높은 연마 속도 및 연마 선택성을 가지게 되고, STI(Shallow Trench Isolation) CMP 공정에 특히 적합하다.

[66]

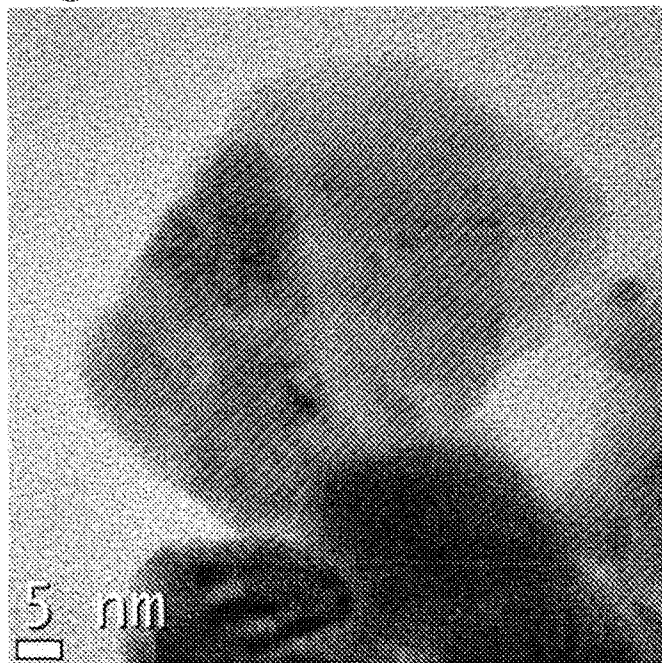
[67] 실시예 21(실시예 7) 및 실시예 26 내지 28(실시예 12 내지 14)로부터, 가열 및 냉각 과정을 1회 이상 더욱 수행하면, 산화막에 대한 슬러리 조성물의 연마 속도가 상승하고, 질화막에 대한 연마 속도 및 미세 스크래치 개수는 감소함을 알 수 있다. 도 7 및 도 12 내지 14를 비교하면, 도 12 내지 14의 연마 입자의 격자무늬가 도 7의 연마 입자의 격자무늬 보다 더욱 불균일하게 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 차이는 산화세륨 연마입자 제조 시, 급가열 및 급냉각 단계의 반복을 통하여 연마 입자에 형성되는 미세한 균열이 증가하였기 때문이다.

[68]

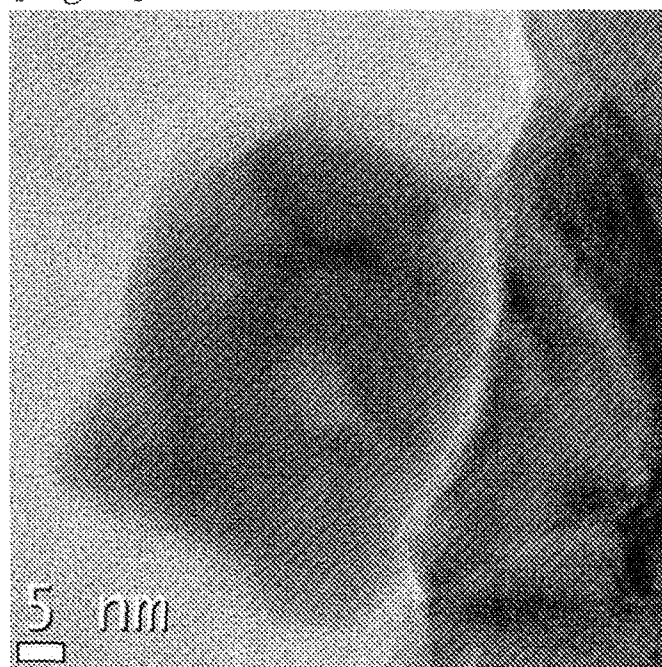
청구범위

- [청구항 1] 세륨 화합물을 700 내지 1,000°C까지 급가열시키는 단계;
하소된 산화세륨(calcined cerium oxide)을 생성시키기 위하여, 상기 세륨 화합물을 700 내지 1,000°C에서 하소(calcining)하는 단계; 및
하소된 산화세륨을 15 내지 30°C까지 급냉각시키는 단계를 포함하는 산화세륨 파우더의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 세륨 화합물을 하소하는 단계는 10분 내지 2시간 동안 수행되는 것이고, 상기 급가열 단계에서, 상기 세륨 화합물은 20 내지 900°C/분의 가열 속도로 가열되는 것이며, 상기 급냉각 단계에서, 상기 하소된 산화세륨은 20 내지 400°C/분의 냉각 속도로 냉각되는 것인 산화세륨 파우더의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 산화세륨 제조 방법은, 상기 급가열, 하소 및 급냉각 단계가 1회 이상 반복되는 것인 산화세륨 파우더의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 세륨 화합물은 탄산세륨, 수산화세륨, 황산세륨, 옥살산세륨 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 산화세륨 파우더의 제조방법.
- [청구항 5] 슬러리 조성물 전체 중량에 대하여, 산화세륨 입자 0.1 내지 10중량%;
상기 산화세륨 입자 100중량부에 대하여, 분산제 2 내지 20중량부; 및
나머지 물(water)을 포함하며,
상기 산화세륨은, 세륨 화합물을 700 내지 1,000°C까지 급가열시키는 단계; 하소된 산화세륨(calcined cerium oxide)을 생성시키기 위하여, 상기 세륨 화합물을 700 내지 1,000°C에서 하소(calcining)하는 단계; 및 하소된 산화세륨을 15 내지 30°C까지 급냉각시키는 단계를 포함하는 산화세륨 파우더의 제조방법으로 제조된 것인 산화세륨을 포함하는 슬러리 조성물.

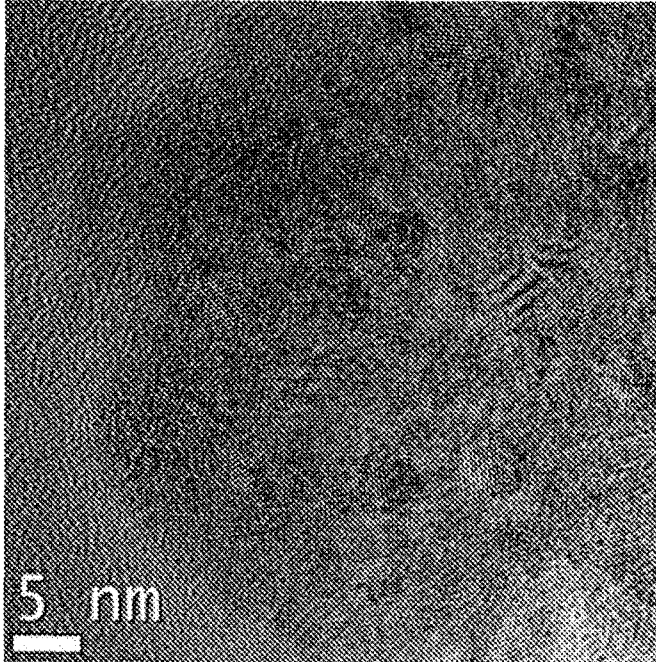
[Fig. 1]



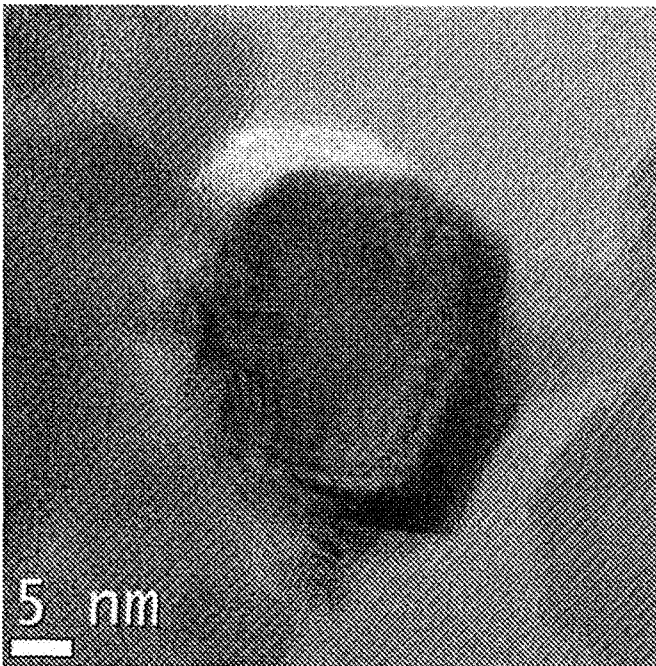
[Fig. 2]



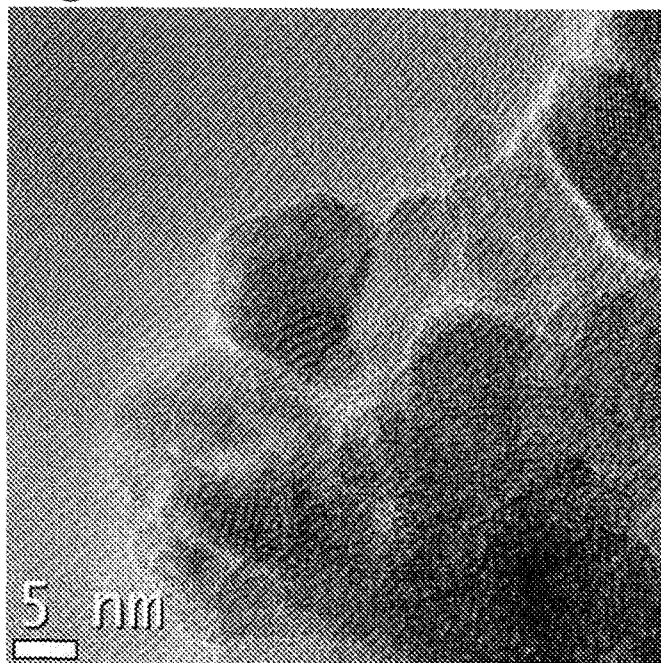
[Fig. 3]



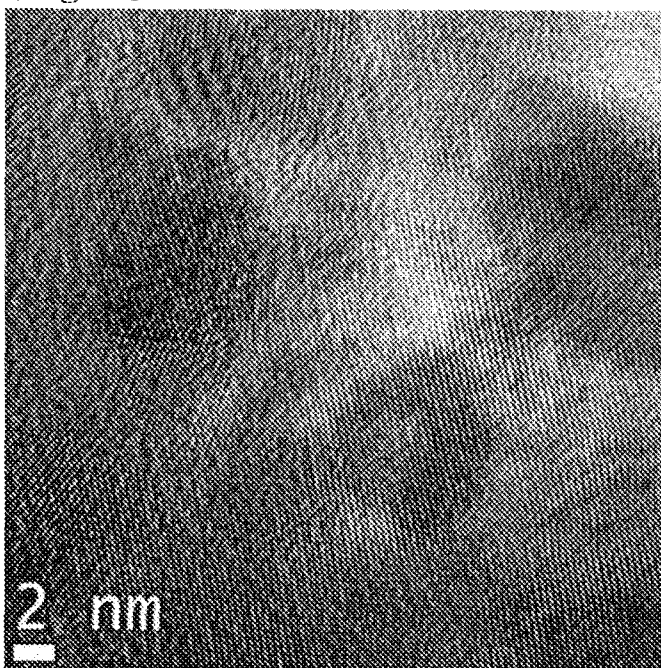
[Fig. 4]



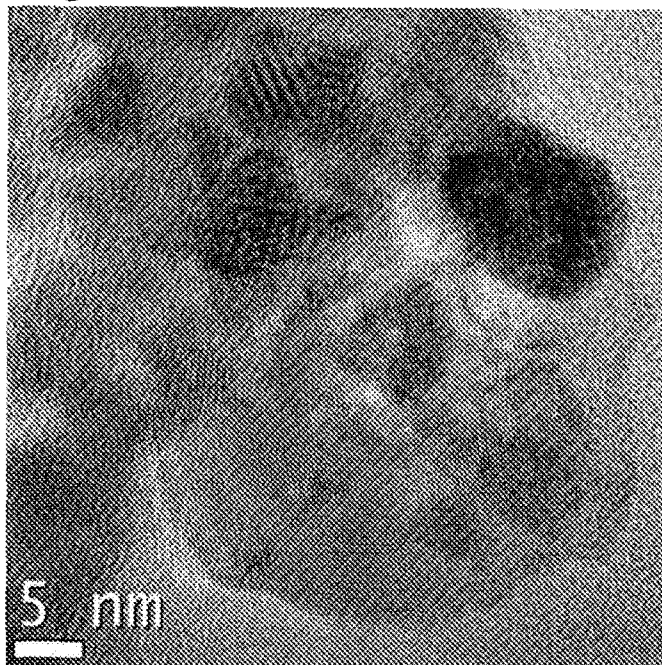
[Fig. 5]



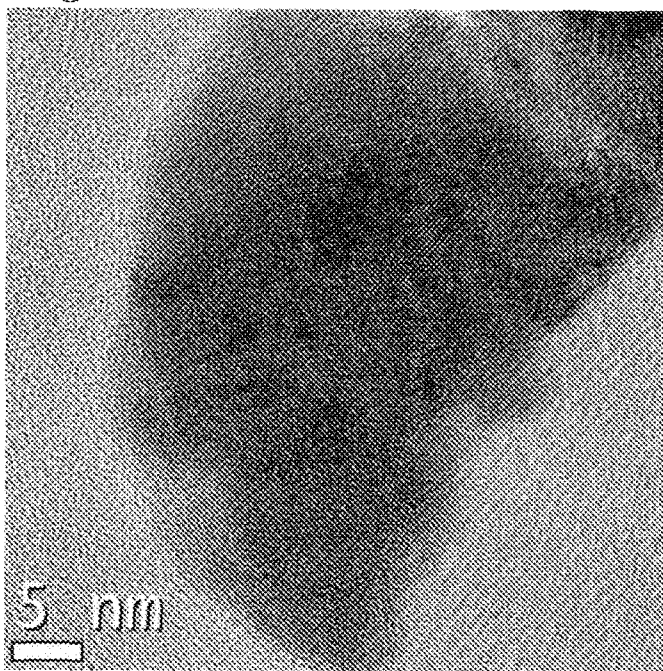
[Fig. 6]



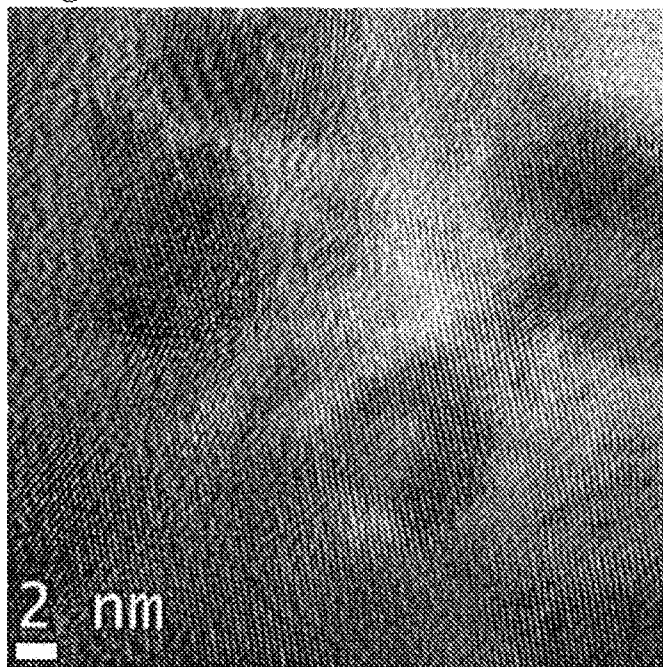
[Fig. 7]



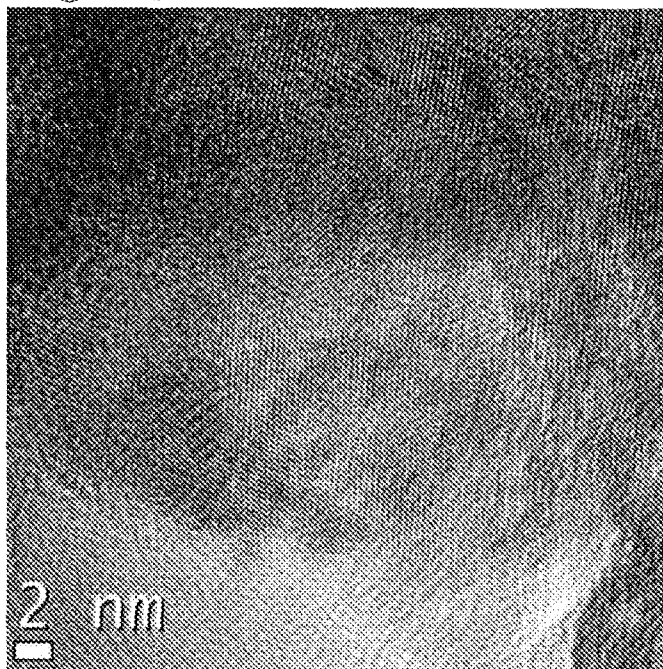
[Fig. 8]



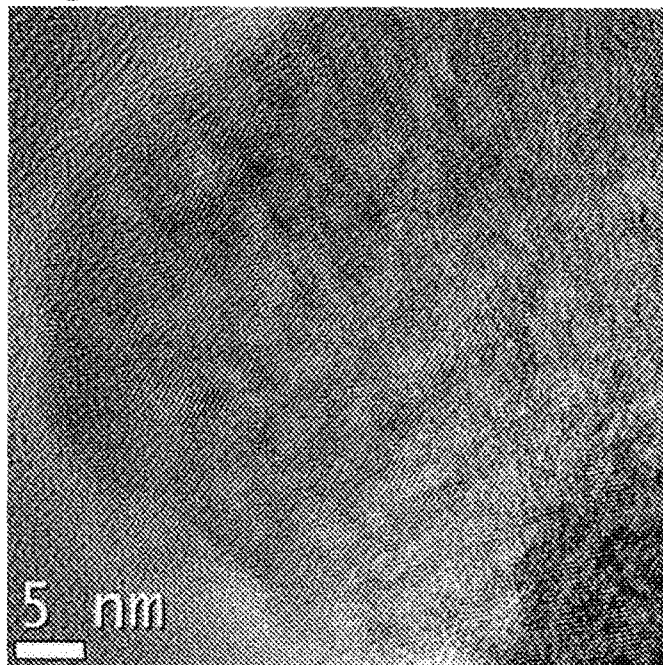
[Fig. 9]



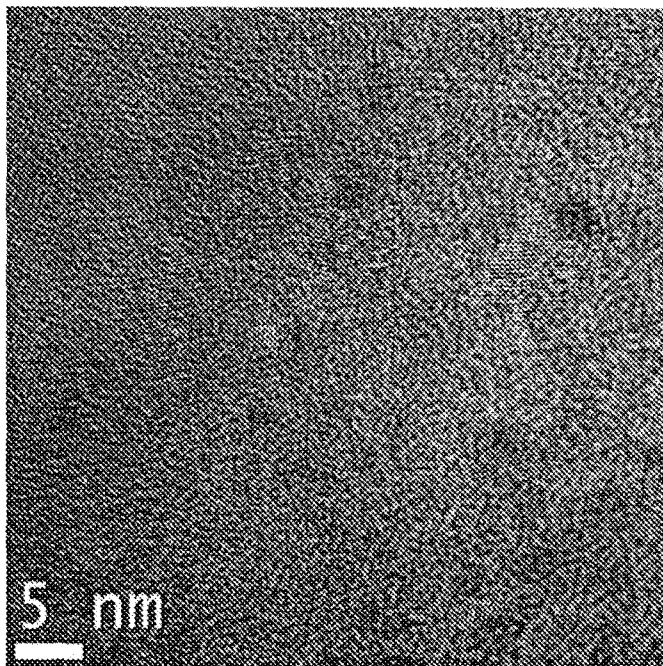
[Fig. 10]



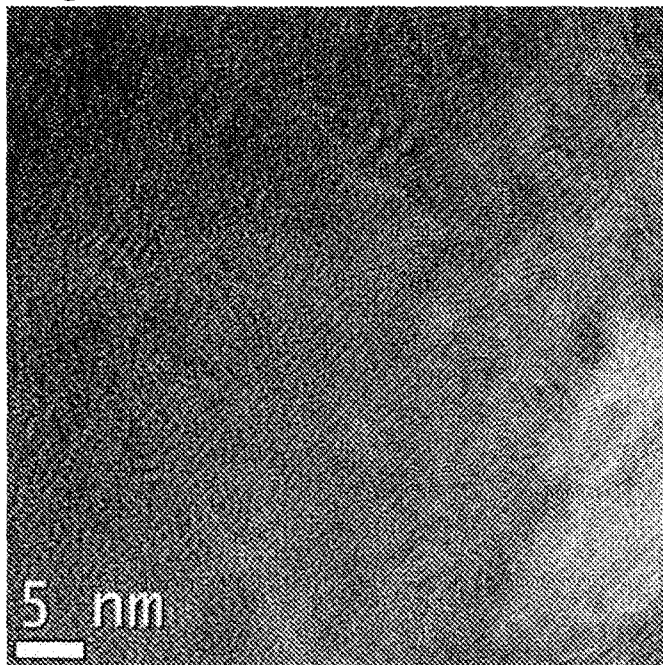
[Fig. 11]



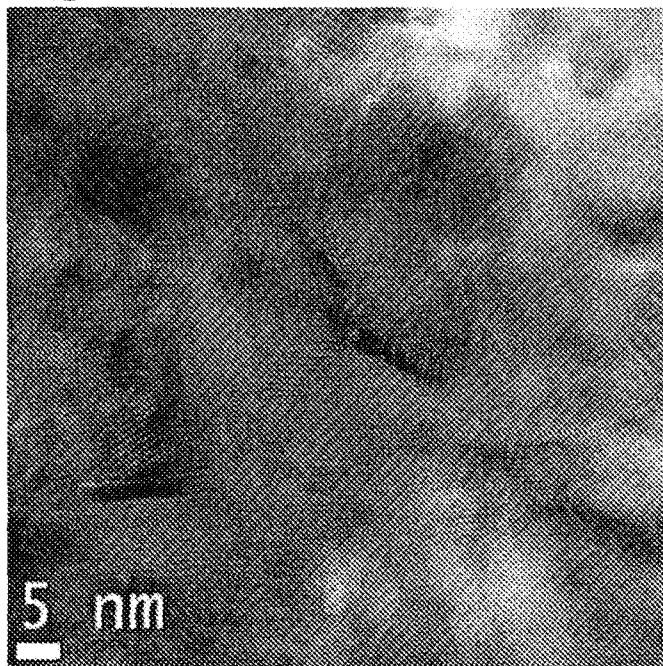
[Fig. 12]



[Fig. 13]



[Fig. 14]



[Fig. 15]

