

(19)대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C01B 33/14 (2006.01)		(45) 공고일자	2006년08월17일
		(11) 등록번호	10-0613142
		(24) 등록일자	2006년08월09일
(21) 출원번호	10-2004-0041498	(65) 공개번호	10-2005-0116472
(22) 출원일자	2004년06월07일	(43) 공개일자	2005년12월13일
(73) 특허권자	요업기술원 서울 금천구 가산동 233-5		
	주식회사 동진세미켐 인천 서구 가좌3동 472번지 2호		
(72) 발명자	정수철 경기도 성남시 분당구 금곡동 위브아파트 102동 1704호		
	이승호 서울특별시 광진구 광장동 579 광장11차 현대홈타운 1107-204호		
	임형미 서울특별시 강서구 화곡동 916-18		
	유대선 인천광역시 부평구 갈산동 171-32 대산빌라 3동 201호		
	박종대 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3		
	신영섭 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3		
(74) 대리인	이상헌		

심사관 : 이종국

(54) 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카의 제조방법

요약

반도체 회로 배선용 금속 막에 대한 연마속도 및 연마선택비가 우수하며, 순도가 높을 뿐만 아니라, 저가로 제조될 수 있는 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카 및 그 제조방법이 개시된다. 상기 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카의 제조 방법은 양이온 교환체에 염기성 실리카 졸을 통과시켜, 염기성 실리카 졸을 산성 실리카졸로 만드는 단계; 생성된 산성 실리카 졸을 수열 처리하는 단계; 및 수열 처리된 실리카 졸을 여과 및 정제하는 단계를 포함한다.

대표도

도 1

색인어

콜로이달 실리카, 수열 처리, 양이온 교환체, 고순도, 구리막, 연마속도

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 내지 6은 본 발명에 따라 제조된 콜로이달 실리카 입자의 분포도 및 투과 전자현미경 사진(transmission electromicroscope: TEM)이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 반도체 회로 배선용 금속 막에 대한 연마속도 및 연마선택비가 우수하며, 순도가 높을 뿐만 아니라, 저가로 제조될 수 있는 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카 및 그 제조방법에 관한 것이다.

일반적으로 콜로이달 실리카는 알칼리 금속 실리케이트를 출발 물질로 하는 저가형과 알콕시 실란(alkoxy silane) 등의 실리콘 알콕사이드(silicon alkoxide)를 원료로 하는 고순도형으로 나뉘어진다. 저가형 콜로이달 실리카는 다양한 분야의 기능성 첨가제 및 웨이퍼나 글라스 연마제로서 오랫동안 사용되어 왔으며, 특히 반도체 제조 공정에 있어서 절연막인 산화규소 막의 연마제로는 물론 구리, 알루미늄 등의 배선용 금속 막의 연마제로도 널리 사용되고 있다. 상기 저가형 콜로이달 실리카는 제조비용이 낮다는 장점이 있으나, 불순물인 알칼리 금속의 함량이 많아 연마한 반도체 기판 또는 산화 막 표면에 부착된 알칼리 금속으로 인해 반도체 회로의 절연불량, 회로의 단락, 유전을 저하 등의 문제가 발생하는데, 특히 나트륨은 입자가 작아 확산성이 높고, 피연마막의 미세한 스크래치 내에도 잔존하여 많은 문제를 야기 시킨다. 이와 같은 문제점을 보완하기 위해, 불순물의 함량이 낮은 고순도형 콜로이달 실리카의 사용이 증가하고 있으나, 합성의 출발 물질인 실리콘 알콕사이드의 단가가 높아 경제성이 저하된다는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명의 목적은 저가로 제조될 수 있을 뿐 만 아니라, 반도체 회로 배선용 금속 막에 대한 연마효율이 우수한 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 순도가 높아, 반도체 회로 배선용 금속 막에 바람직하지 못한 영향을 미치지 않는, 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 양이온 교환체에 염기성 실리카 졸을 통과시켜, 염기성 실리카 졸을 산성 실리카 졸로 만드는 단계; 생성된 산성 실리카 졸을 수열 처리(hydrothermal treatment)하는 단계; 및 수열 처리된 실리카 졸을 여과 및 정제하는 단계를 포함하는 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카의 제조 방법을 제공한다. 여기서, 상기 산성 실리카 졸을 10 내지 30 중량%의 농도로 희석하는 단계 및 상기 수열 처리된 실리카 졸을 20 내지 40 중량%의 농도로 농축하는 단계를 더욱 수행하는 것이 바람직하며, 상기 수열 처리 단계는 120 내지 300℃에서 수행되는 것이 바람직하다. 본 발명은 또한 상기 방법에 의하여 제조된 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카를 제공한다.

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 따라 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카를 제조하기 위해서는, 먼저, 양이온 교환체에 염기성 실리카 졸(silica sol)을 통과시켜, 염기성 실리카 졸을 산성 실리카졸로 만든다. 염기성 실리카 졸은 용매에 안정적으로 분산되어 있는 콜로이드 상의 실리카로서, 내부는 규소원자와 산소원자가 실록산 결합(Si-O-Si)을 이루고 있고, 표면에는 다수의 OH기를 가지고 있어 염기성을 띄는 것을 말한다. 상기 염기성 실리카 졸은 표면에 알칼리 이온인 Na^+ 이온 등이 전기적 이중층을 형성하여 입자간의 반발력에 의하여 용매에 안정하게 분산된다. 본 발명에 사용될 수 있는 염기성 실리카 졸로는 통상적으로 사용되는 실리카 졸을 제한없이 사용할 수 있으며, 구체적으로는 시판되는 SS-SOL30H(신홍규산(주)) 등, 실리카 입자의 평균 크기가 15 내지 150nm, 바람직하게는 30 내지 110nm이고, pH가 9 내지 10인 실리카 졸을 사용할 수 있다. 여기서 상기 실리카 입자의 크기가 15nm 미만이면, 수열처리 시 응집이 발생할 우려가 있고, 150nm를 초과하면 연마막의 표면이 거칠어질 우려가 있다.

상기 양이온 교환체는 상기 염기성 실리카졸의 표면에 있는 Na^+ 이온을 H^+ 이온으로 교환하는 역할을 하는 것으로서, 통상적으로 사용되는 양이온 교환 광물 또는 양이온 교환 수지 등의 양이온 교환체를 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 망상구조의 고분자 모체에 교환기로서 술폰산기($-\text{SO}_3\text{H}$), 카르복실기($-\text{COOH}$) 등을 결합시킨 양이온 교환수지를 사용할 수 있다. 양이온 교환수지는 용매 내에서 불용성의 고체 산과 같이 작용하여, 양이온 교환 수지 자체가 가지고 있는 양이온보다도 친화성이 있는 유-무기 양이온이 접근하면, 이들과 결합하는 대신 초기에 결합되어 있는 양이온을 방출하여 양이온 교환 작용을 한다. 양이온이 교환된 산성 실리카졸의 수소이온농도(pH)는 2 내지 3인 것이 바람직하다.

다음으로, 필요에 따라, 상기 양이온이 교환된 산성 실리카 졸의 농도를 10 내지 30 중량%, 바람직하게는 약 20 중량% 농도로 희석한다. 만일 상기 실리카 졸의 농도가 10 중량% 미만이면 경제적으로 바람직하지 못하며, 30 중량%를 초과하면 추후의 공정에서 실리카 졸이 겔(gel)화할 우려가 있다. 이와 같은 희석 과정의 용매로는 통상적인 실리카 졸의 분산용매, 예를 들면, 물, 바람직하게는 초순수를 사용할 수 있다.

다음으로, 이와 같이 생성된 산성 실리카 졸을 수열 처리(hydrothermal treatment)한다. 수열 처리는 밀폐된 용기에 반응물과 물을 투입하고, 물의 끓는점이상으로 온도를 올려, 물을 기화시킴으로서, 고압력과 고온의 환경에서 반응물이 반응하도록 하는 과정이다. 이와 같은 수열 처리 공정을 수행하면, 산성 실리카 졸의 입자 표면이 고온 고압의 조건에서 용해-응축되는 과정을 거침으로서 매끄러운(smooth)표면을 형성하게 된다. 상기 수열 처리는 바람직하게는 오토클레이브(autoclave) 내에서 가압 없이 120 내지 300℃의 온도 하에서 1 내지 4시간 동안 수행할 수 있다. 상기 수열 처리 온도가 120℃미만이거나 처리 시간이 1시간 미만이면 반응의 속도가 느리거나 수율이 저하되고, 수열 처리 온도가 300℃를 초과하거나 처리 시간이 4시간을 초과하면, 실리카 졸이 응집할 우려가 있다.

다음으로, 필요에 따라, 수열 처리 된 실리카 졸을 20 내지 40 중량% 농도로 농축한다. 만일 상기 실리카 졸의 농축 농도가 40 중량%를 초과하면 안정성이 낮아진다. 이와 같은 농축 과정은 85 내지 100℃, 바람직하게는 95℃의 온도에서 실리카 졸을 가열하여 수행할 수 있다.

마지막으로, 농축된 실리카 졸을 여과 및 정제하여, 필요한 입자 크기를 가지는 화학 기계적 연마제용 콜로이달 실리카를 제조할 수 있다. 예를 들면, 농축된 실리카 졸을, 체(sieve)로 거르고, 걸러진 실리카 졸을 여과종이(filter paper)로 여과하여 응집된 졸을 제거함으로써, 목적하는 콜로이달 실리카를 제조한다. 따라서 상기 체(sieve)의 메쉬(mesh) 크기를 조절하여, 원하는 콜로이달 실리카의 평균입자크기 및 분산도를 조절할 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 콜로이달 실리카는 예를 들면 40 내지 60nm의 평균 입자 크기를 가질 수 있다.

이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1] 콜로이달 실리카의 제조(수열 처리온도: 120℃)

평균 입자 크기가 30nm인 실리카 입자를 30 중량% 포함하는 염기성 실리카졸(신홍규산(주), SS-SOL30H)을 양이온 교환 수지(Purolite사, C100H)에 통과시켜 pH가 2인 산성 실리카 졸을 제조한 다음, 물을 첨가하여 실리카 졸을 농도 20 중량%로 희석하였다. 희석된 실리카 졸을 오토클레이브 장치에 투입하고, 압력을 가하지 않고 120℃에서 1시간 동안 수열 처리한 다음, 수열 처리 된 실리카 졸을 90℃로 가열하여 실리카 졸의 농도가 40 중량%가 되도록 농축하였다. 농축된 실리카 졸을 400 메쉬의 체(sieve)로 거르고, 걸러진 실리카 졸을 여과종이(filter paper)로 여과하여, 평균 입자 크기가 42nm

인 콜로이달 실리카를 제조하였다. 제조된 콜로이달 실리카의 입자크기 및 분포도를 광산란 입도 분석기(Otuska Electronics사, ELS-8000)로 분석하여, 도 1에 나타내었고, 콜로이달 실리카의 투과 전자 현미경 사진을 도 2에 나타내었다.

[실시예 2] 콜로이달 실리카의 제조(수열 처리온도: 150℃)

수열 처리를 150℃에서 수행한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여, 평균 입자 크기가 43nm인 콜로이달 실리카를 제조하였다. 제조된 콜로이달 실리카의 입자크기 및 분포도를 광산란 입도 분석기(Otuska Electronics사, ELS-8000)로 분석하여, 도 3에 나타내었고, 콜로이달 실리카의 투과 전자 현미경 사진을 도 4에 나타내었다.

[실시예 3] 콜로이달 실리카의 제조(수열 처리온도: 200℃)

수열 처리를 200℃에서 수행한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여, 평균 입자 크기가 50nm인 콜로이달 실리카를 제조하였다. 제조된 콜로이달 실리카의 입자크기 및 분포도를 광산란 입도 분석기(Otuska Electronics사, ELS-8000)로 분석하여, 도 5에 나타내었고, 콜로이달 실리카의 투과 전자 현미경 사진을 도 6에 나타내었다.

도 1에서, 입자의 크기가 서로 다른 2 영역으로 구분되는 것은, 저온(120 ℃)에서 수열처리한 경우에는 입자 간의 반응성이 낮아, 입자가 서로 다른 크기로 성장하기 때문인 것으로 판단되며, 수열처리 온도가 높은 경우(150 및 200 ℃, 도 3 및 도 5)에는 입자간의 용해-응축 반응이 활발하여 입자의 크기가 1영역으로 성장하는 것으로 판단된다.

[실험예] 실시예 1 내지 3에서 제조한 콜로이달 실리카와 종래의 콜로이달 실리카를 이용한 화학-기계적 연마 성능 시험

통상적인 저가형 콜로이달 실리카(SS-SOL30H, 비교예 1), 고가형 콜로이달 실리카(TS30, TS80, 비교예 2), 및 상기 실시예 1 내지 3에서 제조한 콜로이달 실리카 5 중량%와 과산화수소(산화제) 7 중량%, 유기산 (complexing agent) 0.1 중량%, 벤조트리아졸(Film forming agent) 0.01 중량% 및 잔부로서 물을 포함하는 화학 기계적 연마용 슬러리 조성물을 제조하였다. 제조된 슬러리 조성물을 이용하여 동일한 조건에서 구리막, 탄탈륨(Ta)막 및 산화규소(SiO₂)막을 연마하였으며, 각각의 막에 대한 연마속도를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

실리카 종류	연마 속도 (Å/min)			선택비(Selectivity)
	Cu	Ta	SiO ₂	
실시예 1	11701	48	47	249/1/1
실시예 2	15749	58	33	477/2/1
실시예 3	15758	50	63	250/1/1
비교예 1(SS-SOL30H)	12554	213	200	63/1/1
비교예 2(TS80)	7002	295	661	11/0.4/1

상기 표 1로부터, 본 발명에 따라 수열 처리하여 제조한 콜로이달 실리카는 비교예 1 및 2의 콜로이달 실리카와 비교하여, 탄탈륨(Ta)막 및 산화규소(SiO₂)막에 대한 연마속도는 느린 반면, 구리막에 대한 연마 속도가 빨라, 구리막에 대한 선택비가 우수함을 알 수 있다.

발명의 효과

이상 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카는 저가로 제조될 수 있으며, 반도체 회로 배선용 금속막에 대한 연마속도 및 연마선택비가 우수할 뿐만 아니라, 알칼리 금속 등의 불순물이 적고 순도가 높아, 반도체 제조 공정의 불량률을 낮추고, 공정 안정성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

양이온 교환체에 염기성 실리카 졸을 통과시켜, 염기성 실리카 졸을 수소이온농도(pH) 2 내지 3의 산성 실리카졸로 만드는 단계;

상기 산성 실리카 졸을 10 내지 30 중량%의 농도로 희석하는 단계;

생성된 산성 실리카 졸을 수열 처리(hydrothermal treatment)하는 단계;

상기 수열 처리된 실리카 졸을 20 내지 40 중량%의 농도로 농축하는 단계; 및

수열 처리된 실리카 졸을 여과 및 정제하는 단계를 포함하는 구리막의 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카의 제조 방법.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 염기성 실리카 졸의 실리카 평균 입자 크기는 15 내지 150nm 인 것인 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카의 제조 방법.

청구항 5.

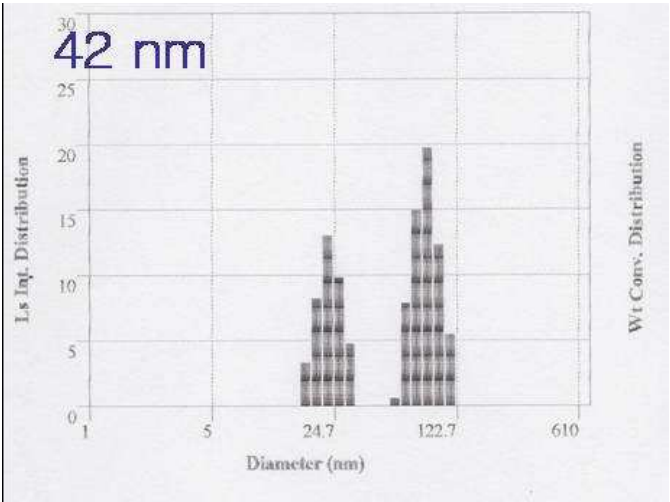
제1항에 있어서, 상기 수열 처리 단계는 120 내지 300℃에서 수행되는 것인 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카의 제조 방법.

청구항 6.

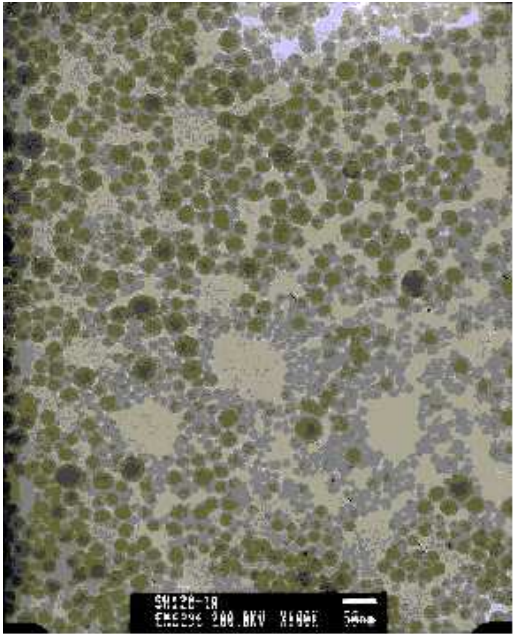
삭제

도면

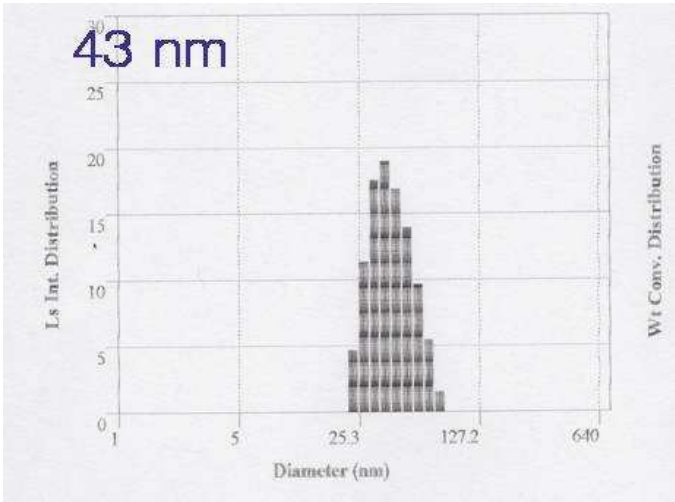
도면1



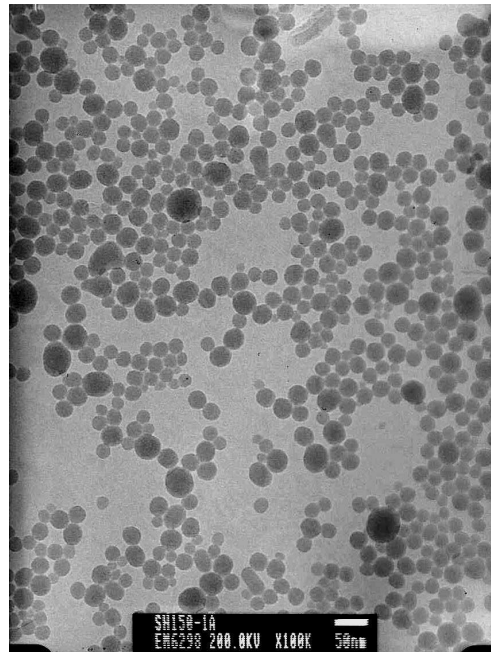
도면2



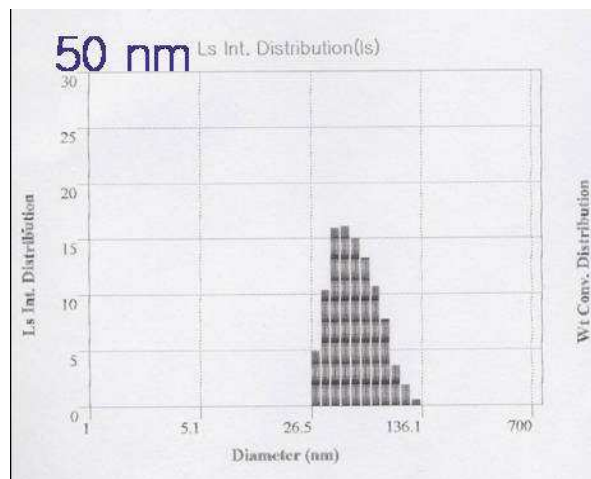
도면3



도면4



도면5



도면6

