

(19)대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C01B 33/14 (2006.01)	(45) 공고일자 2006년08월17일 (11) 등록번호 10-0613147 (24) 등록일자 2006년08월09일
---	--

(21) 출원번호	10-2004-0041496	(65) 공개번호	10-2005-0116470
(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) 표면 코팅층을 포함하는 화학 기계적 연마용 콜로이드 실리카의 제조방법

요약

반도체 회로 배선용 금속막에 대한 연마속도 및 연마선택비가 우수하며, 순도가 높을 뿐만 아니라, 저가로 제조될 수 있는, 표면 코팅층을 포함하는 화학 기계적 연마용 콜로이드 실리카 및 그 제조방법이 개시된다. 상기 콜로이드 실리카의 제조 방법은 양이온 교환체에 염기성 실리카 졸을 통과시켜, 염기성 실리카 졸에 포함된 금속이온을 제거하는 단계; 금속 이온이 제거된 실리카 졸에 가수분해 촉매 및 알코올 화합물을 첨가하고 가열하는 단계; 상기 가열된 실리카 졸 반응물에 실리콘 알콕사이드와 알코올 화합물의 혼합액을 첨가하는 단계; 및 상기 혼합액이 첨가된 반응액을 숙성(aging)시켜, 상기 금

속 이온이 제거된 실리카 졸 시드(seed)에 실리콘 알콕사이드 가수분해 생성물을 코팅하는 단계를 포함한다. 또한 상기 콜로이달 실리카는 실리카 입자; 및 상기 실리카 입자의 표면에 코팅되어 있으며, 실리콘 알콕사이드 가수분해 생성물로 이루어진 표면 코팅층을 포함한다.

색인어

콜로이달 실리카, TEOS, 표면 코팅, 가수분해, 고순도, 반도체, 금속막, 연마

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 표면 코팅층을 포함하는 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 반도체 회로 배선용 금속막에 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 글래스 연마제로서 오랫동안 사용되어 왔으며, 특히 반도체 제조 공정에 있어서 절연막인 산화규소막의 연마제로는 물론 구리, 알루미늄 등의 배선용 금속막의 연마제로도 널리 사용되고 있다. 상기 저가형 콜로이달 실리카는 제조비용이 낮다는 장점이 있으나, 불순물인 알칼리 금속의 함량이 많아 연마한 반도체 기판 또는 산화막 표면에 부착된 알칼리 금속으로 인해 반도체 회로의 절연불량, 회로의 단락, 유전율 저하 등의 문제가 발생하는데, 특히 나트륨은 입자가 작아 확산성이 높고, 피연마막의 미세한 스크래치 내에도 잔존하여 많은 문제를 야기시킨다. 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 뿐만 아니라, 반도체 회로 배선용 금속막에 대한 연마효율이 우수한 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 순도가 높아, 반도체 회로 배선용 금속막에 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 졸에 포함된 금속 이온을 제거하는 단계; 금속 이온이 제거된 실리카 졸에 가수분해 촉매 및 알코올 화합물을 첨가하고 가열하는 단계; 상기 가열된 실리카 졸 반응물에 실리콘 알콕사이드와 알코올 화합물의 혼합액을 첨가하는 단계; 및 상기 혼합액이 첨가된 반응액을 숙성(aging)시켜, 상기 금속 이온이 제거된 실리카 졸 시드(seed)에 실리콘 알콕사이드 가수분해 생성물을 코팅하는 단계를 포함하는 표면 코팅층을 포함하는 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카의 제조방법을 제공한다. 본 발명은 또한 실리콘 알콕사이드 가수분해 생성물로 표면이 코팅된 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카를 제공한다.

이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 따라 표면 코팅층을 가지는 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카를 제조하기 위해서는, 먼저, 양이온 교환체에 염기성 실리카 졸(silica sol)을 통과시켜, 염기성 실리카 졸에 포함된 Na^+ 등 금속이온을 제거한다. 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 Na^+ 이온 등

의 금속 이온이 전기적 이중층을 형성하여 입자간의 반발력에 의하여 용매에 안정하게 분산된다. 본 발명에 사용될 수 있는 염기성 실리카 졸로는 통상적으로 사용되는 실리카 졸을 제한 없이 사용할 수 있으며, 구체적으로는 시판되는 SS-SOL30H(신홍규산(주)), ST-ZL (Nissan Chemical사) 등, 실리카 입자의 평균 크기가 15 내지 200nm, 바람직하게는 30 내지 110nm이고, pH가 9 내지 10인 저가형 실리카 졸을 사용할 수 있다. 여기서 상기 실리카 입자의 크기가 15nm 미만이면, 코팅반응 시 입자 간의 응집이 발생할 우려가 있다.

상기 양이온 교환체는 상기 염기성 실리카졸의 표면에 있는 Na^+ 이온 등 금속이온을 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. 상기 양이온 교환 반응은 상온, 상압 하에서 수행될 수 있으며, 실리카 졸에 포함된 Na^+ 등 금속이온을 제거하기에 충분할 시간동안 진행된다.

이와 같이 나트륨 이온 등 금속 이온이 제거된 실리카 졸에 가수분해촉매, 바람직하게는 암모니아 가수분해 촉매와, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 등의 알코올 화합물 및 필요에 따라 물을 첨가하고 가열한다. 상기 물은 추후 첨가되는 TEOS(tetraethyl ortho silicate) 등 실리콘 알콕사이드를 가수분해시키는 반응물의 역할을 하고, 에탄올 등 알코올 화합물은, 상기 실리콘 알콕사이드와 물이 혼합되게 하는 반응용매의 역할을 한다. 상기 가수분해 촉매의 사용량은 실리콘 알콕사이드 100ml을 기준으로 2 ml 내지 8 ml이고, 상기 물의 사용량은 10 내지 50 ml 이며, 상기 알코올 화합물의 사용량은 200 ml 내지 1000 ml 인 것이 바람직하다. 여기서 상기 가수분해 촉매의 사용량이 2 ml 미만인 경우에는 실리콘 알콕사이드 가수분해 반응의 수율이 저하될 우려가 있고, 8 ml를 초과하면 과량의 암모니아가 빠른 가수분해 및 축합 반응을 유도하여 응집 및 침전물이 발생하는 단점이 있다. 상기 물의 사용량이 10ml 미만인 경우에는 미반응물이 남을 우려가 있고, 50ml 초과하여도 특별한 이익이 없이 경제적으로 불리할 뿐이다. 한편 상기 알코올 화합물의 사용량은 추후 TEOS와 함께 공급되는 알코올 화합물의 사용량을 포함한 것으로서, 상기 알코올 화합물의 사용량이 200ml 미만인 경우에는 입자간의 응집이 발생할 우려가 있고, 1000 ml를 초과하여도 특별한 이익이 없이 경제적으로 불리할 뿐이다.

상기 가수분해 촉매 등을 첨가한 후, 실리카 졸 혼합물의 가열 온도는 용매가 에탄올인 경우 30 내지 50 $^{\circ}\text{C}$ 인 것이 바람직하고, 약 45 $^{\circ}\text{C}$ 이면 더욱 바람직하며, 가열 시간은 1 내지 3 시간인 것이 바람직하다. 가열온도가 50 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하거나, 가열 시간이 3시간을 초과하면 입자 간의 응집이 발생할 우려가 있다.

다음으로, 공기 내의 수분에 의하여 실리콘 알콕사이드가 가수분해되는 것을 방지하기 위하여 외부 공기를 차단한 상태에서, 실리콘 알콕사이드와 알코올 화합물을 혼합하고, 상기 혼합액을 가열된 실리카 졸 반응물에 첨가한다. 상기 실리콘 알콕사이드로는 테트라에틸 오쏘실리케이트(tetraethyl ortho silicate: TEOS), 테트라메틸 오쏘실리케이트(Tetramethyl ortho silicate: TMOS) 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으며, 상기 알코올 화합물로는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있고, 바람직하게는 상기 실리콘 알콕사이드로서 TEOS와 상기 알코올 화합물로서 에탄올을 사용할 수 있다. 상기 실리콘 알콕사이드의 사용량은 40중량% 실리카 졸 100ml를 기준으로 60 내지 200ml이며, 상기 알코올 화합물의 사용량은 실리콘 알콕사이드 100ml를 기준으로 첨가되는 알코올 화합물 전체가 200 내지 1000ml가 되도록 하는 것이 바람직하다. 여기서 상기 실리콘 알콕사이드의 사용량이 상기 범위 이내 일 때 코팅효과 및 경제성에 있어 가장 바람직하다. 상기 실리콘 알콕사이드와 상기 알코올 화합물의 혼합물을 가열된 실리카 졸 반응물에 첨가하는 과정은 상기 혼합물을 정량펌프를 이용하여 일정 유속, 예를 들면 5ml/min의 유속으로 상기 실리카 졸 반응물에 첨가함으로써 수행할 수 있다. 이와 같이, 실리콘 알콕사이드와 알코올 화합물을 첨가한 후, 반응액을 30 내지 48 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 약 45 $^{\circ}\text{C}$ 에서, 3 내지 5시간 동안 가열하여, 숙성(aging)시킴으로써, 나트륨 이온이 제거된 실리카 졸 시드(seed)에 실리콘 알콕사이드 가수분해 생성물을 코팅시킨다.

다음으로, 상기 실리콘 알콕사이드 가수분해 생성물이 코팅된 실리카 졸의 용매를 치환한다. 이와 같은 용매 치환 단계는 통상적으로 사용되는 순환 멤브레인 필터(circulation membrane filter), 증발기(evaporator) 등을 사용하여, 에탄올 용매를 제거하고, 바람직하게는 물, 더욱 바람직하게는 초순수를 공급함으로써 수행할 수 있다. 용매를 치환한 후, 필요에 따라 실리카 졸의 농도가 20 내지 45 중량%, 바람직하게는 약 35 중량%가 되도록 농축한다. 또한 필요한 경우에는, 농축된 실리카 졸을 여과 및 정제하여, 필요한 입자 크기를 가지는 화학 기계적 연마제용 콜로이드 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 콜로이드 실리카를 제조할 수 있다.

상기 방법에 따라 제조된 콜로이달 실리카는 실리카 입자, 예를 들면, 저가형 실리카 입자의 표면에 실리콘 알콕사이드가 수분해 생성물이 코팅되어 있으며, 이와 같은 표면 코팅층을 포함하는 실리카 입자의 크기는 원료 실리카 입자 및 사용된 실리콘 알콕사이드의 농도나 함량에 따라 달라질 수 있으나, 통상 50 내지 160nm의 평균 입자 크기를 가진다.

이하, 구체적인 실시 예 및 비교 예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시 예는 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 하기 실시 예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1] TEOS 코팅 반응을 이용한 콜로이달 실리카의 제조

평균 110nm 크기의 실리카 입자의 함량이 40 중량% 인 염기성 실리카 졸(Nissan Chemical사, SNOWTEX ST-ZL)을 양이온 교환수지(PUROLITE사 C100H)에 통과시켜 실리카 졸 표면에 존재하는 나트륨이온을 제거한 다음, 나트륨이온이 제거된 실리카 졸 4ml, 물 0.98ml, 수산화암모늄 0.2ml 및 에탄올 16ml를 혼합하고 45℃로 30분 동안 가열하였다. 가열된 실리카 졸 혼합물에, 외부공기가 차단된 상태에서 혼합된 TEOS 5ml 및 에탄올 5ml 혼합물을 5ml/min의 유속으로 첨가하면서, 3시간 동안 TEOS 코팅반응을 수행하였다. 상기 TEOS 코팅 반응이 완결된 후, 순환 멤브레인 필터를 사용하여 용매인 에탄올을 물로 치환하였고, 용매가 치환된 실리카 졸을 농축하여 35 중량% 농도의 콜로이달 실리카를 제조하였다.

[실시예 2] TEOS 코팅 반응을 이용한 콜로이달 실리카의 제조

나트륨이온이 제거된 실리카 졸 4.5ml를 사용한 것과 농축을 실시하지 않은 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였으며 11.7 중량% 농도의 콜로이달 실리카를 제조하였다.

[실시예 3] TEOS 코팅 반응을 이용한 콜로이달 실리카의 제조 및 분석

상기 실시예 2의 각 물질 사용량에 비해 40 배 스케일업(scale-up)하여 콜로이달 실리카를 제조하였다. 즉, 나트륨이온이 제거된 실리카 졸 180ml, 물 39.2ml, 수산화암모늄 8ml 및 에탄올 600ml를 혼합하고 45℃로 1시간 동안 가열하였다. 가열된 실리카 졸 혼합물에, 외부공기가 차단된 상태에서 혼합된 TEOS 200ml 및 에탄올 200 ml의 혼합물을 5 ml/min의 유속으로 첨가하면서, 3시간 동안 실리카 졸 입자표면에 TEOS 코팅 반응을 수행하였다. 상기 TEOS 코팅 반응이 완결된 후, 11 중량% 농도의 콜로이달 실리카 졸을 얻었고, 순환 멤브레인 필터를 사용하여 용매인 콜로이달 실리카 졸의 에탄올을 물로 치환하였으며, 용매가 치환된 실리카 졸을 농축하여 35wt% 농도의 콜로이달 실리카를 얻었다.

실시예 3에서 제조된 콜로이달 실리카 졸 및 통상적인 저가형 염기성 실리카 졸(Nissan chemical사, ST-ZL, 비교예)의 수소이온농도, 이온 전도도(ion conductivity), 평균입자크기 및 제타 포텐셜을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다. 상기 평균 입자 크기는 광산란 입도 분석기(Otuska Electronics사, ELS-8000)로 측정하였으며, 용액의 이온 전도도는 Orion사, model 125 으로 측정하였고, 제타 포텐셜은 Otuska Electronics사, ELS-8000으로 측정하였다.

[표 1]

실리카 졸	pH	실리카 졸의 이온전도도 (μS)	평균입자크기(nm)	제타 포텐셜(mV)		
				pH=2.5	pH=7.0	pH=1.05
비교예	9.51	5,800	116	-23.86	-33.02	-36.30
실시예 3	8.52	290	154	-12.49	-34.48	-39.21

상기 표 1로부터, 실시예 3에 의해 제조된 TEOS 표면 코팅된 콜로이달 실리카 졸의 이온 전도도는 290μS으로서, 비교예의 저가형 콜로이달 실리카(ST-TL)의 이온 전도도 값인 5,800μS보다 현저하게 낮음은 물론, 고가의 TEOS 만으로 합성된 고가형 콜로이달 실리카의 이온 전도도 값인 330 내지 990 μS 보다 낮아, 실시예 3의 콜로이달 실리카의 순도가 TEOS 코팅되지 않은 저가형 콜로이달 실리카 및 고가형 콜로이달 실리카보다 높음을 알 수 있다. 또한 중성(pH=7.0) 및 알칼리성(pH=10.5) 영역에서 저가형 콜로이달 실리카(비교예)보다 제타 포텐셜의 절대값이 커 분산안정성이 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 뿐 만 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 졸에 포함된 금속이온을 제거하는 단계;

별도의 전처리 단계를 거치지 않고, 상기 금속 이온이 제거된 실리카 졸에 가수분해 촉매 및 알코올 화합물을 첨가하고 가열하는 단계;

상기 가열된 실리카 졸 반응물에 실리콘 알콕사이드와 알코올 화합물의 혼합액을 첨가하는 단계; 및

상기 혼합액이 첨가된 반응액을 숙성(aging)시켜, 상기 금속 이온이 제거된 실리카 졸 시드(seed)에 실리콘 알콕사이드 가수분해 생성물을 코팅하는 단계를 포함하는 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 금속 이온이 제거된 실리카 졸 시드에 실리콘 알콕사이드 가수분해 생성물을 코팅한 후, 실리카 졸의 용매를 치환하는 단계를 더욱 포함하는 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카의 제조방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 실리콘 알콕사이드는 테트라에틸 오쏘실리케이트, 테트라메틸 오쏘실리케이트 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것인 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카의 제조방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 알코올 화합물은 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카의 제조방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 실리콘 알콕사이드의 사용량은 실리카 졸 시드 40 중량% 100ml을 기준으로 80 ml 내지 200 ml이며, 상기 알코올 화합물의 사용량은 실리콘 알콕사이드 100ml를 기준으로 하되 전체 사용량이 200ml 내지 1000 ml인 것인 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카의 제조방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 가수분해 촉매의 사용량은 알콕사이드 100ml을 기준으로 2 ml 내지 8 ml인 것인 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카의 제조방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 가수분해 촉매를 첨가한 후, 실리카 졸 혼합물의 가열 온도는 30 내지 50 ℃이고, 가열 시간은 1 내지 3 시간인 것인 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카의 제조방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 숙성 단계는 반응액을 30 내지 48 ℃에서, 3 시간 내지 5 시간 동안 가열하여 수행되는 것인 화학 기계적 연마용 콜로이달 실리카의 제조방법.

청구항 9.

삭제