

반도체 CMP 용 세리아 슬러리의 AMP 함량에 따른 분산안정성에 관한 연구

Study on dispersion stability according to AMP content of CMP ceria slurry for semiconductor

황소희¹, 임진아¹, 김운중^{1,*}
(Sohee Hwang¹, JinA Lim¹, and Woonjung Kim^{1,*})

요약

반도체 소자의 집적도는 높아져 왔으며 이는 더 작고 밀도가 높은 회로 및 소자를 제조하는 것을 의미한다. 이에 따라 다양한 층간 표면을 매끄럽게 유지하여 미세한 패턴을 형성하고 고밀도 회로를 안정적으로 제작하는데 평탄화 기술이 중요한 역할을 한다. 결과적으로 반도체에서의 CMP(chemical mechanical polishing) 공정은 다층 구조 소자를 만들기 위해서 반드시 필요한 공정이 되었다. 일반적으로 CMP 공정의 슬러리 조성은 세리아(ceria), 분산제(dispersant), 물(DI water) 이렇게 3 가지 성분이 균형을 이루는 것이 중요하다. 본 연구에서는 AMP(2-Amino-2-methyl-1-propanol) 함량을 달리한 양쪽성 계면활성제를 사용한 세리아 슬러리 안정성 연구를 수행하였다. 결과적으로 AMP 함량에 따라 카복실기(-COOH) 영향으로 pH 안정화 되었으며, 세리아 슬러리 응집현상이 발생하지 않았으며 분산 안정성 문제가 없는 것으로 확인되었다.

ABSTRACT

CMP (Chemical Mechanical Polishing) processes have become essential for creating multilayered component structures in semiconductor manufacturing. Typically, the slurry composition in CMP processes involves a balance of three components such as ceria, dispersant, and deionized water. In this study, we conducted research on the stability of ceria slurries using an amphoteric surfactant with controlled concentrations of AMP (2-Amino-2-methyl-1-propanol). The results indicated pH stabilization influenced by carboxylic (-COOH) groups depending on the AMP concentration. Additionally, there was no occurrence of aggregation in the ceria slurry, confirming the absence of dispersion stability issues.

KEY WORDS

CMP(chemical mechanical polishing); ceria slurry; dispersant; amphoteric surfactant; AMP (2-Amino-2-methyl-1-propanol); RR(removal rate)

I. 서론

반도체 소자의 집적도는 높아져 왔다. 이는 더 작고 밀도가 높은 회로 및 소자를 제조하는 것을 의미하며, 이때, 평탄화 기술이 중요한 역할을 한다[1].

평탄화는 다양한 층 간의 표면을 매끄럽게 유지하여 미세한 패턴을 형성하고 고밀도 회로를 안정적으로 제작하는데 필수적이다[2]. 한편, 반도체에서 CMP(chemical mechanical polishing) 공정은 다층 구조 소자를 만들기 위해서 반드시 필요한 공정이다.

CMP는 최근 반도체 기술에 대표적으로 쓰이는 평탄화 기술로써 화학 반응과 물리적 에칭(etching) 반응을 통해 웨이퍼를 평탄화시키는 폴리싱(polishing) 공정이다[3]. 이는

¹ Department of Chemistry, Hannam University
^{*}Corresponding author: Woonjung Kim, wjkim@hnu.kr
(Received Jan. 17, 2024, Revised Apr. 08, 2024,
Accepted Apr. 22, 2024)

화학액과 연마 입자로 구성된 슬러리의 화학적 작용과 연마기의 기계적 작용에 의해 웨이퍼 표면을 평탄화하여 다양한 층 간의 높은 평탄도를 유지하고 미세한 패턴을 정밀하게 형성한다[4]. CMP 공정은 대표적으로 oxide CMP와 metal CMP 공정이 주로 적용된다. oxide CMP는 산화막을 연마하는데 사용되고, metal CMP는 금속박막을 연마하는데 주로 사용되는 공정으로 W 및 Cu 슬러리 등이 있다[5]. 한편, oxide CMP 공정은 연마제로 실리카(SiO₂), 세리아(CeO₂)가 주로 사용되며, 세리아는 실리카 대비 연마 속도가 높다는 장점을 가지지만, scratch를 발생시킬 가능성이 높다. 이에 입자 크기를 작게 함으로써 defect 또는 스크래치(scratch)를 줄일 수 있다[6],[7].

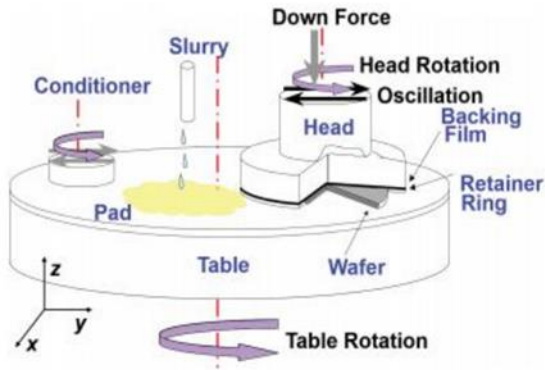


그림 1. CMP 평탄화 공정 시스템도

CMP 공정은 회전 운동하는 연마 테이블의 표면에 연마 패드를 붙여준다. 다음으로 연마제가 포함된 슬러리를 주입하고 연마 테이블과 연마 패드를 활용하여 웨이퍼 표면을 연마한다[8]. 연마 테이블은 웨이퍼의 위치를 고정하고 일정한 압력을 제공하며 연마 패드는 연마 입자와 함께 웨이퍼 표면을 닦으며 산화막의 두께를 조절하고 표면을 매끄럽게 만들어준다. 이때 웨이퍼 표면과 연마 패드 사이 압력을 받는 부분에서 CMP가 발생한다. 이러한 CMP 공정을 통해 그림1과 같이 반도체 소자의 높은 집적도와 정밀한 미세 패턴을 달성할 수 있다.

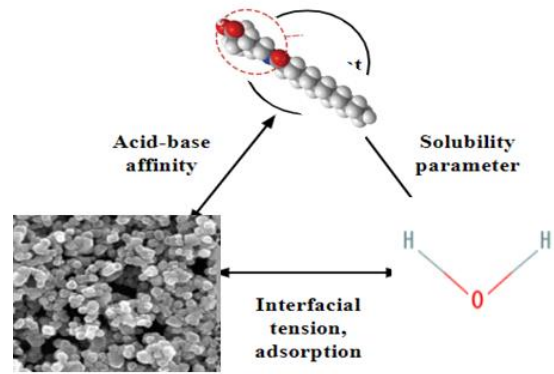


그림 2. 세리아 슬러리 3성분 모식도

한편, 분산제는 세리아 입자들을 분산시키고 슬러리 입자의 크기 분포를 안정하게 유지하기 위해 사용된다. 분산제는 슬러리의 세리아와 물과의 균형을 이루어 존재하며, 각각 함량에 따라 슬러리 속 입자의 분산성에 영향을 받기도 하고, 입자의 응집이 발생하기도 한다. 따라서 그림 2와 같이 슬러리 조성인 세리아, 분산제, 물 이렇게 세 가지의 성분이 균형을 이루는 것은 CMP 공정에서 매우 중요하다.

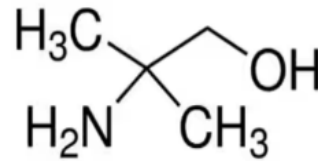


그림 3. AMP(2-Amino-2-methyl-1-propanol)

화학식 구조

양쪽성 계면활성제를 사용해 연구를 진행하였다. 양쪽성 계면활성제(amphoteric surfactant)는 전체적으로 균일도가 우수한 장점을 가지고 있다. 하지만, pH가 감소하면서 세리아 입자에 응집 현상이 발생할 수 있으며, 이러한 응집현상으로 세리아 슬러리 입자 크기가 증가하고 이는 scratch를 발생시켜 CMP 공정시 성능을 저하시킬 수 있다[3].

본 논문에서는 양쪽성 계면활성제에 그림 3과 같이 하이드록실 그룹(hydroxyl group)과 아민 그룹(amine functional group)을 [9]가지는 AMP(2-Amino-2-methyl-1-propanol)를 각각 0.5 wt%, 1.0 wt%, 3.0 wt% 를 첨가한 후 실온과 고온 조건에서 세리아 슬러리의 안정성을 확인하는 연구를 수행하였다.

II. 본 론

1. 실험

1.1 재료 및 장치(materials and Equipment)

탄산세륨($Ce_2(CO_3)_3$) 분말을 600~1000 °C 의 온도 조건에서 소성하여 산화세륨(CeO_2) 즉, 세리아 분말을 얻었다. 세리아 슬러리를 제조하기 위해 DI water (Milli Q PLUS) 와 양쪽성 계면활성제(DISPERBYK, Germany) 를 분산제로써 사용하였다.

양쪽성 계면활성제 Commercial A의 함량을 선정하기 위해 입도분포도(particle size distribution)와 평균 입도 사이즈를 확인하였다. Commercial A의 함량을 1.5 wt%, 2.5 wt%, 3.5 wt%, 4.5 wt%로 실험을 진행하였다.

양쪽성 계면활성제 1.5 wt%, 2.5 wt%, 3.5 wt%은 2~3개의 사이즈 peak가 확인되어 분산 성능이 없는 것으로 확인되었다. 반면에, 4.5 wt% 분산제 함량에서는 그림 4와 같이 균일한 1개의 peak가 검출되어 분산 성능이 있는 것으로 평가되었다. 덧붙여 4주 동안 사이즈 안정성 평가를 통해 일정한 크기 결과가 관찰되었다.

진처리 교반(pre-mixing)을 30분 동안 진행해 주고, NP mill 장비를 사용하여 슬러리 4,000 g을 기준으로 세리아 파우더 1,200 g과 분산제 136.85 g, DI water 2,663.15 g을 넣고 Milling 공정을 진행하였다. 그 후 AMP를 0.5, 1.0, 3.0 wt% 각 함량별로 첨가 후 잘 혼합될 수 있도록 150 rpm으로 30분간 교반 시켜 세리아 슬러리를 제조하였다[2].

제조한 슬러리의 물성 및 안정성 평가를 위해 pH meter(Thermoscientific, Orion-starsA215 USA), Conductivity (Thermoscientific, OrionstarsA215 USA), Viscosity (Brookfield, DVNext Cone/Plate Rheometer, USA)를 사용하였고, 슬러리 입자의 응집을 확인하기 위해 OM(optical microscope, Samwon, DN-10A, China)를 사용하였으며, 입자의 크기와 크기 분포 측정을 위해 DLS(dynamic light scattering, ELS-2000, Otsuka Electronics, Japan)을 사용하였다.

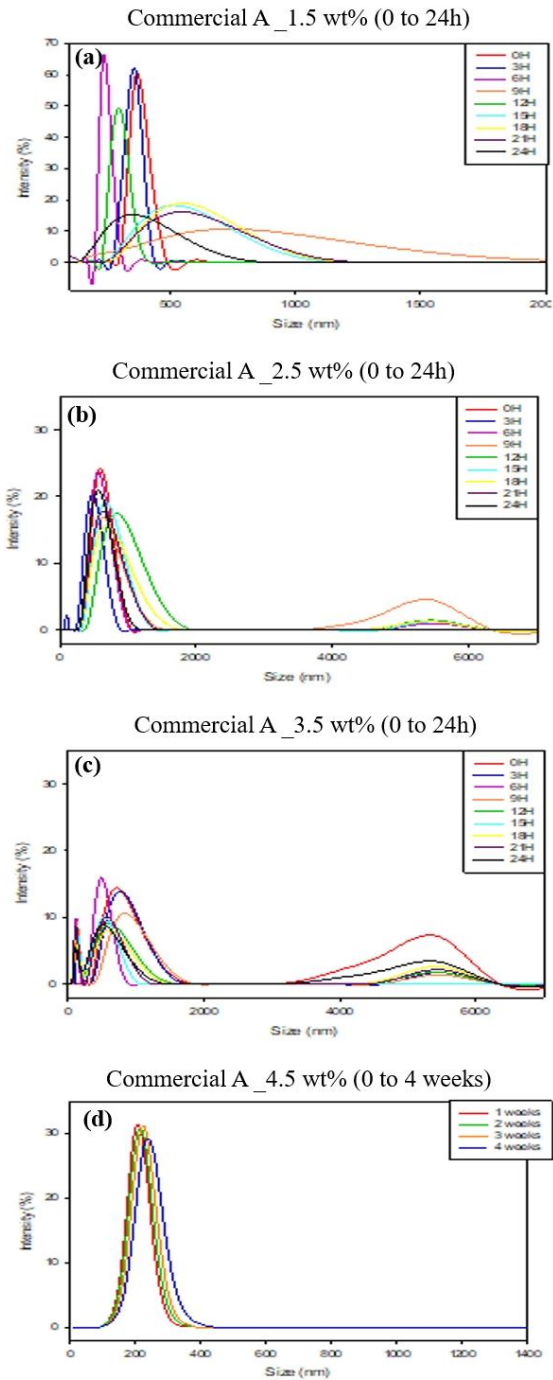


그림 4. 분산제 함량에 따른 입자 크기 분포 (a) commercial A_1.5 wt%, (b) commercial A_2.5 wt%, (c) commercial A_3.5 wt%, (d) commercial A_4.5 wt%.

1.2 세리아 슬러리 안정성 테스트(Stability test of ceria)

pH 안정화제를 첨가하지 않은 것(대조군)과 pH 안정화제 AMP를 0.5 wt%, 1.0 wt%, 3.0 wt% 각각 함량별로 첨가해 6주 동안 일주일 단위로 안정성 테스트를 진행하였다. CMP 슬러리는 유통 과정에서 온도변화에 의해 입자의 분산 안정성에 영향을 끼칠 수 있다^[10]. 따라서 세리아 입자와 분산제의 안정적인 흡착 결합은 중요하기 때문에 본 연구에서는 실온, 고온(60 °C)에서 안정성을 확인하였다.

1.3 연마 테스트(CMP performance)

AP-300 를 사용하여 연마 테스트를 진행하였다. 하향 하중을 가한 상태의 패드를 200 rpm 의 회전속도로 설정하고, 슬러리의 유속을 160 mL/min 으로 유지하였다. 60 s 로 동일한 연마 시간을 설정하였고, 컨디셔닝은 10 분간 컨디셔너를 사용하여 진행하였다. 사용된 웨이퍼는 Peteos, Silicon nitride, HDP, Polysilicon 을 사용하였으며, 연마 진행 전 패드를 대조군으로 하여 각 슬러리 별 연마율(removal rate)과 균일도(uniformity) 를 비교하였다.

2. 결과 및 토의

2.1 pH & Conductivity

표 1 과 그림 5 는 실온 및 고온에서 슬러리에 함량별로 pH 안정제를 첨가했을 때 pH 와 conductivity 측정 결과이다.

표 1. pH 및 Conductivity 결과

		AMP 함량 (wt%)			
		Slurry (0.0)	Slurry (0.5)	Slurry (1.0)	Slurry (3.0)
pH	0 weeks	8.07	10.7	11.6	12.1
	6 weeks (RT)	7.63	10.0	10.7	10.9
	6 weeks (60 °C)	7.63	9.81	10.2	10.6
Cond	0 weeks	367.3	652.3	635.1	797.8
	6 weeks (RT)	381.6	1051	1055	1295
	6 weeks (60°C)	381.6	1097	1216	1325

실온 조건에서 기준 슬러리는 6주 후 pH 7 부근을 나타내고, 슬러리에 첨가제의 함량이 많아질수록 실온과 고온 모두에서 pH 가 증가해 pH 10 부근을 나타내는 것을

확인하였다. conductivity 결과, 기준 슬러리는 실온과 고온에서 6주 후, 1000 mS/cm 부근을 나타내는 것을 확인하였다.

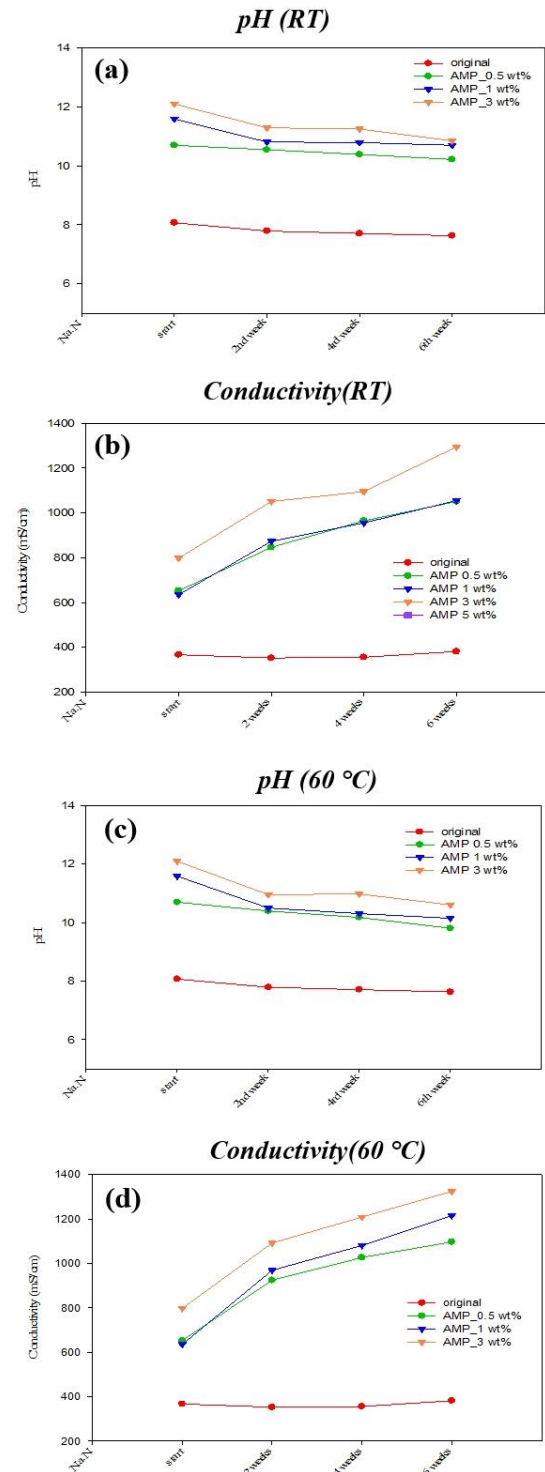


그림 5. 실온 및 고온 조건에서 AMP 함량에 따른 pH 및 conductivity 결과. (a) 실온-pH, (b) 실온-conductivity, (c) 고온-pH, (d) 고온-conductivity.

이는 분산제에 함유되어 있는 이온 성분의 영향과 세리아 표면에 분산제가 잘 흡착되었다는 것을 의미한다.

2.2 슬러리 세리아 입자 응집 실험

세리아 슬러리의 분산성과 입자의 응집 여부를 확인하기 위해 OM 분석을 진행하였다. 그림 6은 기준 슬러리와 첨가제를 함량별로 첨가한 슬러리를 400배로 확대한 이미지이다. OM 결과를 보면, 기준 슬러리는 6주 후 고온에서 응집이 보이는 것을 확인하였다. 반면에, AMP를 함량별로 첨가한 슬러리의 실온과 고온 모두 입자의 응집은 보이지 않고 균일한 분산성을 보이는 것을 확인하였다. 한편, 약간의 응집 현상이 보이는 것은 테스트 밀링(milling) 공정 시 필터링 과정을 거치지 않아 큰 입자들이 보이며, 이는 필터링 과정을 거친다면 응집이 생기지 않는다.

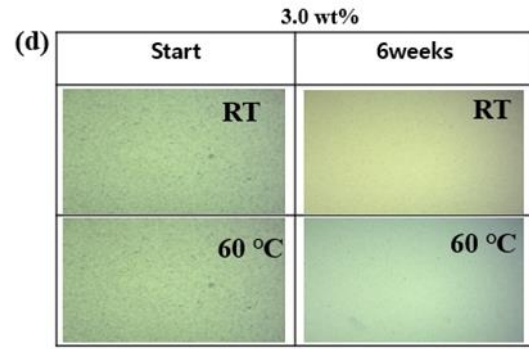
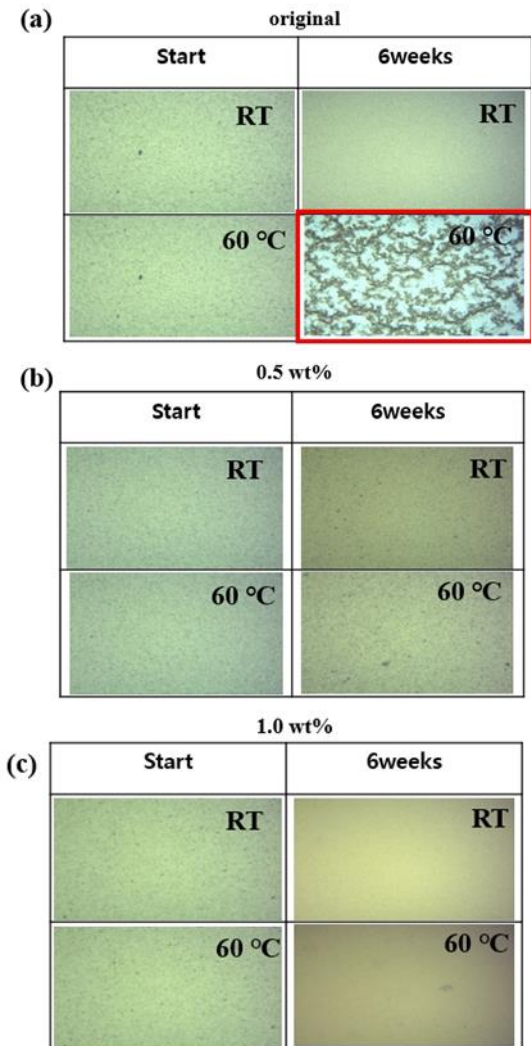


그림 6. 세리아 슬러리 내 AMP 함량에 따른 광학현미경 결과: (a) original, (b) AMP_0.5 wt%, (c) AMP_1.0 wt%, (d) AMP_3.0 wt%.

2.3 슬러리 입자 크기 테스트

표2는 DLS를 사용하여 기준 슬러리와 첨가제를 함량별로 첨가한 슬러리의 입자 크기를 PSD (particle size distribution), D90을 기준으로 Intensity 값을 측정하여 얻은 결과이다. 6주 경과 후 기준 슬러리의 고온에서 응집현상이 발생하여 406 nm로 입자 크기가 커짐을 알 수 있다. 한편, 기준 슬러리에 AMP 첨가제를 넣은 경우 입자의 크기가 감소하는 것을 확인하였다. 이는 분산제의 함량이 증가할수록 입자 표면에 분산제가 잘 흡착되어 입자 간의 정전기적 척력이 증가해 입자크기가 작아진다고 판단하였다[11] - [13].

표 2. 실온 및 고온 조건에서 AMP 첨가제 함량에 따른 세리아 슬러리 입자 크기

	0 weeks	6 weeks (RT)	6 weeks (60°C)
Slurry	171.3 ± 1.18	196.3 ± 4.20	406.0 ± 13.0
Slurry + 0.5 wt%	177.2 ± 5.50	153.2 ± 2.00	178.1 ± 3.90
Slurry + 1.0 wt%	164.5 ± 7.98	159.9 ± 1.20	163.9 ± 5.50
Slurry + 3.0 wt%	172.2 ± 2.95	159.8 ± 1.20	151.2 ± 4.20

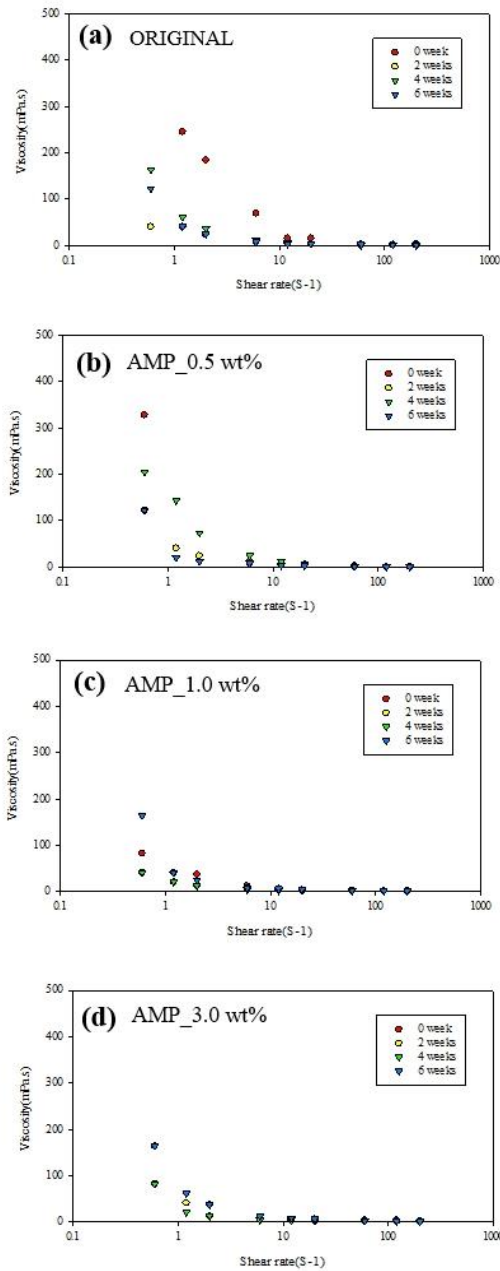


그림 7. AMP 첨가량에 따른 세리아 슬러리 viscosity vs shear rate 결과(실온): (a) 슬러리 (original), (b) 슬러리 + 0.5 wt%, (c) 슬러리 + 1.0 wt%, (d) 슬러리 + 3.0 wt%

2.4 점도 (Viscosity) 테스트

그림 7,8는 실온과 고온에서 viscosity의 실온과 고온의 측정 결과이다. viscosity vs shear rate 결과, 실온과 고온 모두 AMP 첨가제의 함량이 증가할수록 viscosity 값이 낮아지는 것을 확인하였다. 이는 첨가제의

함량이 증가할수록 슬러리 속에 카복실기(-COOH)가 증가하여 점성을 지닌 Thixotropic 거동에서 점성 응력이 선형인 Newtonian 거동을 나타내는 것을 의미한다.

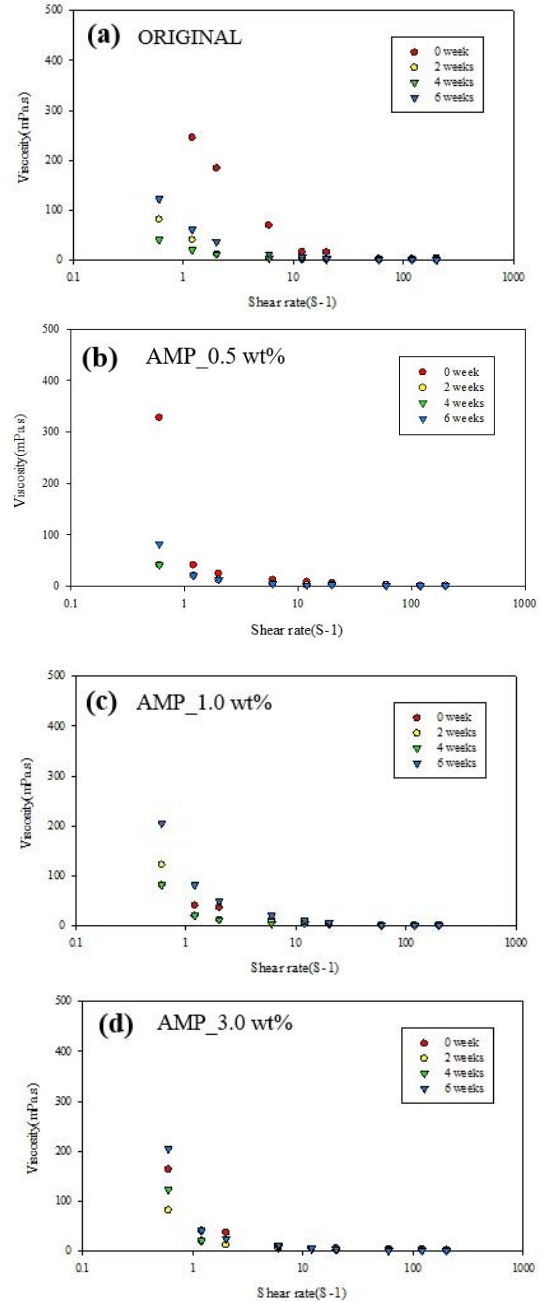


그림 8. AMP 첨가량에 따른 세리아 슬러리 viscosity vs shear rate 결과(고온): (a) 슬러리 (original), (b) 슬러리 + 0.5 wt%, (c) 슬러리 + 1.0 wt%, (d) 슬러리 + 3.0 wt%

그림 9, 10은 실온과 고온의 shear stress 를 측정 한 결과이다. shear stress 는 입자

사이를 떼어낼 때 사용되는 힘을 의미한다. shear stress 값이 높으면 입자 사이를 떼어낼 때 들어가는 힘이 세지고, 분산성이 낮다는 것을 의미한다. AMP 첨가제를 첨가한 후 전체적으로 입자의 분산 상태가 안정적인 것을 확인하였다.

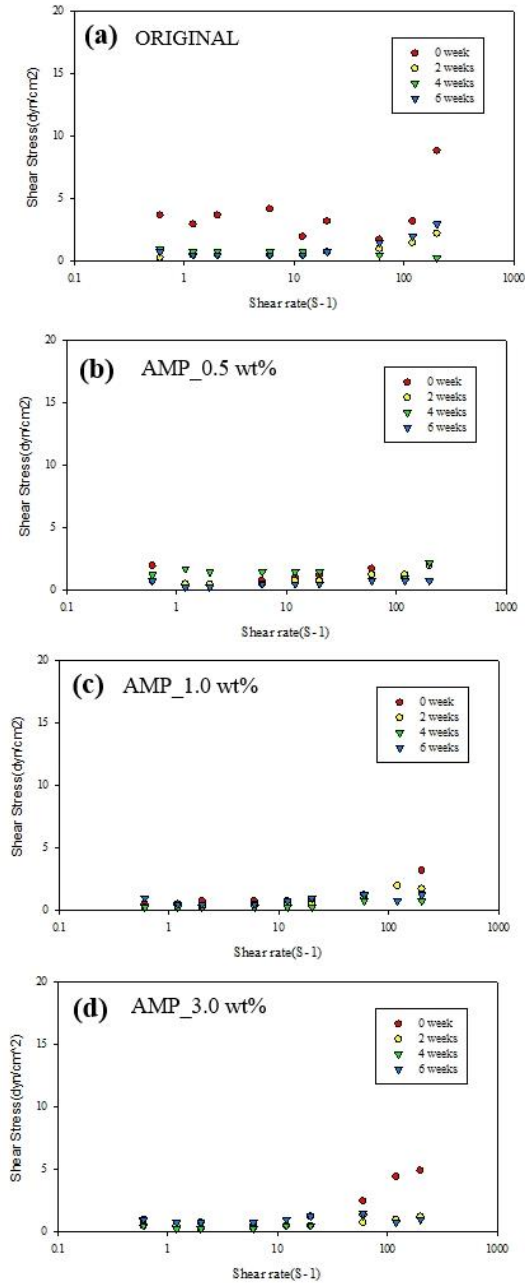


그림 9. AMP 첨가량에 따른 세리아 슬러리 shear stress vs shear rate 결과(실온): (a) 슬러리, (b) 슬러리 + 0.5 wt%, (c) 슬러리 + 1.0 wt%, (d) 슬러리 + 3.0 wt%

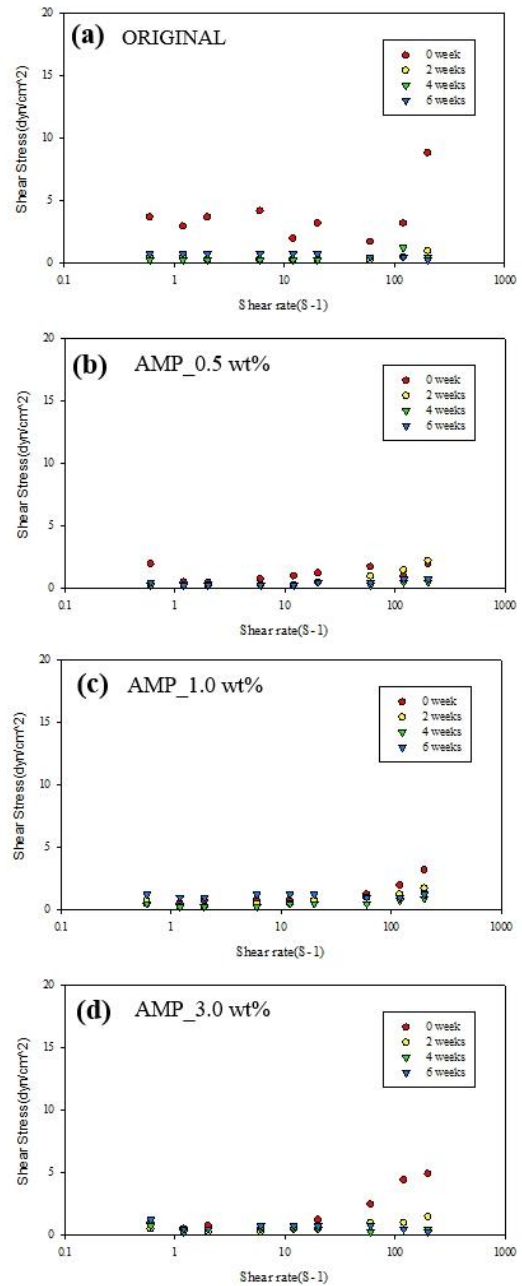


그림 10. AMP 첨가량에 따른 세리아 슬러리 shear stress vs shear rate 결과(고온): (a) 슬러리, (b) 슬러리 + 0.5 wt%, (c) 슬러리 + 1.0 wt%, (d) 슬러리 + 3.0 wt%

2.5 슬러리 평탄화 테스트

실온에서 AMP(2-Amino-2-methyl-1-propanol) 첨가제를 1 wt% 첨가한 제조 슬러리를 이용해 연마공정을 수행하였다. 그림 12는 웨이퍼의 막질별 연마율과 평탄도에 대한 연마 결과를 보여준다.

TEOS(tetraethylorthosilicate) 연마율은 2,161, 평탄도는 18이 나왔고, HDP(high density plasma)는 연마율 2,081, 평탄도 11이 확인되었다. NIT(silicon nitride stop)는 연마율 742, 평탄도 16이 나왔고, POLY(polysilicon stop)은 연마율 71과 평탄도 77이 나온 것을 연마를 통해 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 분산 안정성에는 문제가 없는 것으로 확인되었다.

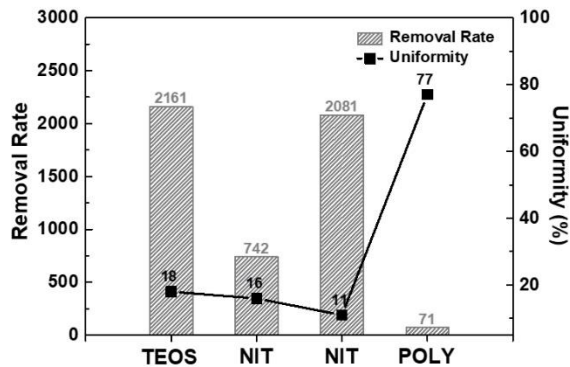


그림 11. 첨가제 AMP (1.0 wt%)를 함유한 세리아 슬러리의 연마율 및 평탄도 결과

III. 결론

본 연구에서는 IMD CMP 공정 중 분산제로 양쪽성 계면활성제를 사용해 세리아 슬러리를 제조하였다. 양쪽성 계면활성제는 pH가 감소하면서 세리아 입자에 응집이 발생한다. 이때, 응집이 발생하면 scratch나 defect이 생길 수 있어 pH 감소를 해결하고자 pH 안정제로 AMP를 각각 0.5, 1, 3 wt% 함량별로 첨가하였다. pH와 conductivity를 통해 세리아 표면에 분산제 또는 분산제에 포함된 이온인 카복실기 (-COOH)의 영향으로 확인되었다. viscosity 결과로부터 분산제의 함량이 증가할수록 카복실기 (-COOH)가 증가하여 점성 응력이 감소하여 Thixotropic 거동에서 점점 Newtonian 거동을 나타냈고, shear stress는 전체적으로 안정적인 것을 확인하였다. 고온에서 기준 슬러리는 6주 경과 후 OM을 통해 응집이 발생하였고, DLS를 통해 입자의 크기가 커진 것을 보아 기준 슬러리에서 응집이 발생한 것을 알 수 있었다. 이에 반해, AMP를 0.5, 1, 3 wt% 함량별로 첨가하였을 경우 OM과 DLS 모두에서 응집이 발생하지 않았다. 이는 AMP 첨가제가 세리아 슬러리의 안정성과 분산성에 영향을 끼쳤음을 의미한다. 또한, 제조한

슬러리로 연마를 진행하였을 때, 분산 안정성에는 문제가 없는 것으로 판단된다. 결과적으로, 실온과 고온 모두에서 양쪽성 계면활성제에 AMP 물질을 첨가하여 안정성이 확인되었다.

감사의 글

This work was supported by the "Leaders in Industry-university Cooperation 3.0" Project and the National Research Foundation of Korea(NRF) grant funded by the Korea government(MSIT) (RS-2023-00281517). Also, this work was supported by the Regional Specialized Industry Development Plus Program(S3367957) and the Development of new products subject to purchase conditions(S3233769) funded by the Ministry of SMEs and Startups(MSS, Korea).

참고 문헌

- [1] M, S. Kim, H, D. Jeong, "A study on CMP characteristics according to shape of colloidal silica particles", *Korean Soc. Mech. Eng. A*, vol.38, No. 9, pp.1037-1041, 2014.
- [2] I, P. Kim, N. H. Kim, J.-H. Lim, S.-Y. Kim, C.-I. Kim, E.-G. Chang, "Optimization of condition of chemical additives in Cu CMP slurry", *Korea Institute of Electrical and Electronics Materials*, vol. 07a, pp.304-307, 2003.
- [3] H. W. Yun, D. Kim, D. H. Han, D. W. Kim, W.-B. Kim, "Effect of surfactant on the dispersion stability of slurry for semiconductor silicon CMP". *J. Korean Powder Metall. Inst.*, Vol. 25, No. 5, pp 395-401, 2018.
- [4] K. Mahadevaiyer, J. W. Nalaskowski, M. C. Lee, "Chemical mechanical planarization: slurry chemistry, materials, and mechanisms". *Chem. Rev.*, vol.110, pp 178-204, 2010.
- [5] C.-J. Park, Y.-J. Seo, K.-J. Lee, S.-Y. Jeong, C.-B. Kim, S.-Y. Kim, W.-S. Lee, "W chemical, mechanical polishing (CMP) characteristics by oxidizer addition", *Korea Institute of Electrical and Electronics Materials*, vol.07a, pp 46-49, 2003.
- [6] Won, S, H. "The study on polishing rate improvement of CMP slurry ceria in synthesis parameters". Master's Degree, Inha university graduate school of engineering, 2022.
- [7] B, Y. Park, Y. Kim, H. Kim, H. Jeong, David A. Dornfeld, "Effect of ceria abrasives on planarization efficiency in STI CMP process", *The Electrochemical Society*, Vol.19 No.7, pp.51-59, 2009.

- [8] J. S. Lee, B. S. Choi “Effect of oxidants and additives on the polishing performance in tungsten CMP slurry”, *Analytical Science & Technology*, Vol.19 No.5, pp 394-399, 2006.
- [9] K. S. Park, “Selectivity enhancement on removal of SiO₂-to-Si₃N₄ films with addition of triethanolamine in ceria slurry during STI-CMP”. Master's Degree, Hanyang University, 2008.
- [10] P. J. Ko, S.-W. Park, N.-H. Kim, Y.-J. Seo, W.-S. Lee, “Polishing properties by change of slurry temperature in oxide CMP”, *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, vol.18 No. 3, pp 219, 2005.
- [11] Michael C. Pohl, Duncan A. Griffiths, “The importance of particle size to the performance of abrasive particles in the CMP process”, *Journal of Electronics Materials*, vol. 25, pp 1612-1616, 1996.
- [12] D. Kwon, B. Park, G. Ju, D. Kim, H. Lee, J. S. Lee, E. Suk, H. Kwoun, Y. Jang, S. Bae, M. Lee, “Effect of ionic strength on particle aggregation in ceria slurry” *New Physics*, vol.73, pp 920-924, 2023.
- [13] S. Hwang, W. Kim, “Characterization of ceria nanoparticles as abrasives applied with defoaming polymers for CMP (Chemical Mechanical Polishing) applications”, *Polymers*, vol. 16, pp 844-859, 2024.

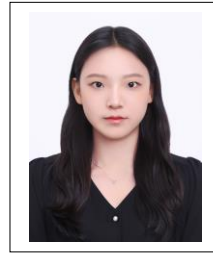
황 소 희 (Sohee Hwang), 학생회원



2012년 8월 : 연세대학교
화학공학과 박사 졸업
2024년 02월~현재 : 한남
대학교 화학과 박사과정

<관심분야> 반도체소자/공정, 분석

임 진 아 (JinA Lim)



2024년 2월 : 한남대학교
화학과 졸업

<관심분야> 반도체소자/공정

김 운 중 (Woonjung Kim), 정회원



2014년 2월 : 한남대학교
화학과 박사 졸업
2015년 4월~현재 : 한남대
학교 화학과 교수
2023년 08월~현재 : 한남
대학교 국가반도체사업
단장

<관심분야> 반도체소자/공정, 기기분석