

MOCVD를 이용한 SiO₂ 나노 입자상의 CeO₂ 박막 증착

안재희, 이관영*
고려대학교 화공생명공학과
(kylee@korea.ac.kr*)

CeO₂ thin film deposition on SiO₂ particles by MOCVD method for abrasive particles of CMP

Jae-hee Ahn, Kwan-Young Lee*
Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University
(kylee@korea.ac.kr*)

서론

Cerium dioxide(CeO₂)는 최근 반도체 평탄화 공정에 있어 CMP(Chemical Mechanical Polishing)용 연마입자로서 관심의 대상이 되고 있다. 기존에 사용되던 silicon dioxide (SiO₂)와는 달리 CeO₂는 산화막과의 강한 화학 결합 때문에 산화막에 대한 식각속도가 약 3배 정도 높게 나타난다.[1] 특히 Damascene 공정 등과 같이 최근에 대두되고 있는 선택적 연마공정(Selective CMP Process)에 있어서는 기존의 사용되던 연마입자인 SiO₂와 비교했을 때, 적은 입자농도로 높은 선택도 (Oxide / Si₃N₄ 연마속도)를 얻을 수 있으므로 많은 연구가 진행 중에 있다.[2] 그러나 입자간 응집되기 쉬운 표면 특성을 가지고 있고 입자의 비중이 커서 쉽게 침전이 발생하며 1차 입자의 결정이 각진 구조를 가지고 있으므로 공정상의 어려움이 지적된 바 있다.[3]

이러한 단점을 보완하기 위해 본 연구에서는 입자의 각진 형상을 제어하기 위하여 구형의 SiO₂ 입자에 CeO₂를 코팅하여(CeO₂-coated SiO₂), SiO₂의 물리적 특성(낮은 비중과 원형의 입자 모양)과 CeO₂의 화학적 표면 특성을 이용하기 위해서 sol-gel 법으로 합성한 100nm 정도의 SiO₂ 나노 입자위에 전구체 cerium acetate hydrate(Aldrich, 99.999%)를 사용하여 박막 증착을 하였다. 이를 위해 복합 산화물 박막의 합성법 중에서 비교적 저온 조작이 가능하다는 면에서 주목받고 있는 CVD를 사용했다. 선임 연구원이 수행한 Plasma를 이용한 PECVD로 반응기 온도 300℃에서 CeO₂ 박막을 증착하였으나 이번 연구에서는 MOCVD로 반응기 온도 400℃에서 CeO₂ 박막을 증착하였다. 기존의 PECVD와 비교할 때 반응 온도는 크게 차이가 나지 않으나 전구체의 가격과 설비가 저렴하다는 장점이 있다.

실험

1. 졸겔법에 의한 SiO₂ 나노 입자 합성

TEOS 30ml를 325ml의 C₂H₅OH(aldrich, 99%)에 녹여 용액 ①을 준비하고, 증류수 135ml에 25% NH₄OH 6~12ml를 녹여 용액 ②를 준비하였다. 용액 ①에 용액 ②를 서서히 가하여 주었다. Reflux 장치로 반응 장치의 안정성을 확보한 후 반응 온도를 50℃로 유지하면서 약 3시간 교반하였다. 이 때 반응물이 외부와 접촉하지 않도록 주의하였다. 반응이 진행됨에 따라 SiO₂ sol의 gelation 으로 인해 용액이 불투명해졌다. 반응 후 불투명한 용액을 Vacuum evaporator를 이용하여 50℃이하의 온도에서 solvent 제거 후 흰색의 입자가 생성되었고 그 후 50℃ vacuum oven에서 3시간 건조하여 SiO₂ 나노 입자를 얻을 수 있었다.

2. CeO₂ 전구체

기존의 RF 플라즈마 박막 증착용 CeO₂ 전구체로는 Cerium acetate hydrate (Aldrich, 99.999%) 및 Ce(dpm)₄를 사용하였는데 Ce(dpm)₄는 가격이 매우 비싸다는 단점이 있어서 MOCVD에서는 Cerium acetate hydrate(Aldrich, 99.999%)만을 사용하였다.

3. CeO₂-coated SiO₂ 입자 합성 - MOCVD

CeO₂의 전구체로는 Cerium acetate hydrate(Aldrich, 99.999%) 를 사용하였으며 산화제로는 O₂를 사용하였다. 전구체 분해 및 표면 증착을 위해서 MOCVD 방법을 사용하였다. 반응장치는 그림 1과 같다.

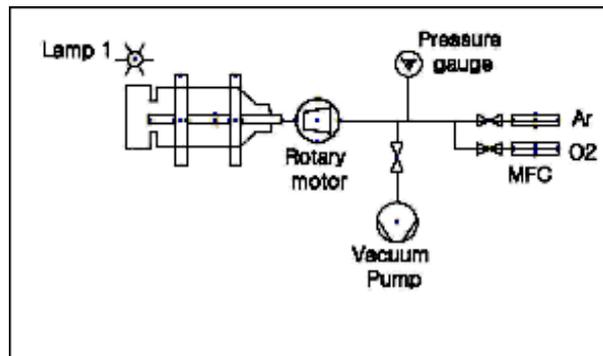


그림 1. Schematic diagram of apparatus

가스 유량 조절을 위해 MFC(mass flow controller, Bronkhorst high-tech co.)와 power supply readout controller (Young Heung Corp., PRC-series)를 사용하였으며, 반응 system 내부압력을 측정하기 위해서 baratron gauge(MKS, 626type)을 설치하였다. 반응기는 pyrex 재질의 굴곡이 있는 원통 모양으로 제작 되었으며, 반응기 회전을 위해 rotary 모터와 연결하여 구동시켰다. 반응기의 가열을 위해서는 특수 제작된 halogen lamp를 사용하였다. 소비전력은 1KW, 최고표면온도는 2000K이었다. 반응기 온도는 슬라이더스(대림전기, 1kW)를 통한 halogen lamp로의 입력 전압을 조절함으로써 원하는 온도로 setting하였다. 전구체부를 400℃로 가열하였다.

반응순서는 위에서 제조한 SiO₂ 입자와 Ce 전구체를 반응기 안에 loading 시키고 반응 system 내부 압력이 100 mtorr 될 때까지 진공을 걸어주었다. 그 후 halogen lamp를 사용하여 반응기 및 전구체부를 가열하는데 전구체 승화부를 400℃로 가열하고 온도가 안정되기를 기다렸다. 온도가 안정되면 산소의 분압을 100mtorr로 올려 반응을 시작하였다. 반응은 30분간 수행하였다.

결과 및 토론

그림 2에는 MOCVD에 의한 CeO₂ 박막 증착 전/후 입자의 SEM 이미지를 나타내었다. 증착전 SiO₂ 입자의 크기는 100nm 정도이며 CeO₂ 증착 전후 입자의 크기 및 모양은 크게 변하지 않은 것을 확인할 수 있었다. SEM 이미지만으로는 입자의 크기 변화로부터 CeO₂의 증착 여부를 확인 할 수 없었기 때문에 CeO₂의 존재 여부를 알아보기 위해 물질의 표면 성분 분석을 실시하였다. 이를 위해서 EDX 분석을 실시하였으며 그 결과를 표 1에 나타내었다. 분석 결과 Cerium acetate hydrate 사용 시 Ce 성분이 0.59 atomic% 가 검출되었다. 이러한 결과로부터 SiO₂ 표면에 CeO₂ 성분이 증착되었음을 확인할 수 있었다.

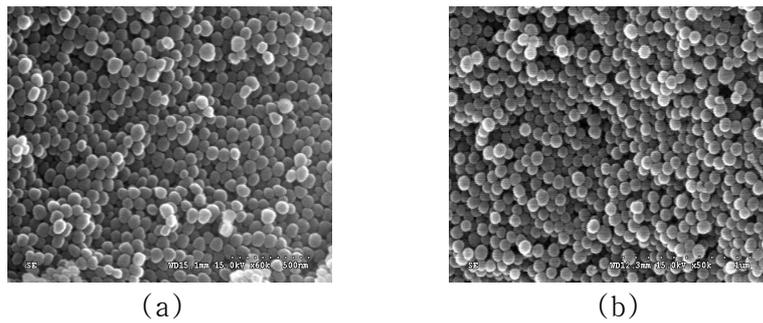


그림 2. MOCVD를 이용한 CeO_2 박막증착 전/후 SEM 사진
(a) SiO_2 (b) CeO_2 -coated SiO_2

표 1. MOCVD를 이용한 CeO_2 증착 전/후 EDX 분석결과

Atomic %	SiO_2	CeO_2 -coated SiO_2 (MOCVD)	CeO_2 -coated SiO_2 (PECVD)
O	68.47	29.17	63.61
Si	31.53	70.23	35.85
Ce	0.0	0.59	0.54

만약 CeO_2 가 표면에 고르게 박막을 형성하지 않았다면 드러난 SiO_2 면적에 비례하여 좀 더 SiO_2 에 가까운 zeta-potential 특성을 나타내겠지만 CeO_2 -coated SiO_2 가 균일한 CeO_2 박막을 가진다면 CeO_2 입자와 유사한 zeta-potential을 가지게 될 것이다. 이를 확인하기 위해 CeO_2 증착 전/후와 CeO_2 입자의 pH에 따른 zeta-potential(Otsuka Electronics Co. Ltd., ELS 8000)을 측정하였다. 그림 3은 SiO_2 , CeO_2 , CeO_2 -coated SiO_2 각각의 pH에 따른 zeta-potential 결과를 나타내었다. SiO_2 표면에 CeO_2 입자의 코팅여부를 증명하기 위하여 TEM(Philips, CM30)분석을 실시하였으며 그 결과를 그림 4에 나타내었다. SiO_2 에 대한 전구체의 비율을 1.5로 세팅하여 실험을 한 것이 그림 4.(a) 인데, CeO_2 입자가 증착되지 않고 CeO_2 의 aggregation이 일어났음을 알 수 있다. 이를 제어하기 위해 SiO_2 에 대한 전구체의 비율을 1.0으로 세팅하여 전구체의 기화량을 감소시켜 얻은 결과가 그림 4.(b)와 4.(c)이다. 이 시료에서는 CeO_2 의 aggregation은 찾아 볼 수 없다. 4.(b)와 같이 비교적 증착이 잘 일어난 부분이 있기는 하나 4.(c)에서 볼 수 있는 것처럼 대체적으로 SiO_2 입자상에 CeO_2 가 부분 증착 되었다.

위의 결과를 종합해 보면 기존의 PECVD와 비교했을 때 비슷한 양의 CeO_2 가 증착되었음을 알 수 있다. 또한 PECVD는 장비의 가격이 비싸다는 단점이 있었으나 MOCVD는 장비가 비교적 저렴하며 전구체 역시 저렴한 것을 사용한다는 점에서 기존의 문제점을 보완했다. 현재는 CeO_2 의 양과 기타 실험 조건의 조절을 통한 박막 증착의 최적화와 대량 생산을 위해 반응기의 형태 개선과 가열장치 개량을 연구 중에 있다.

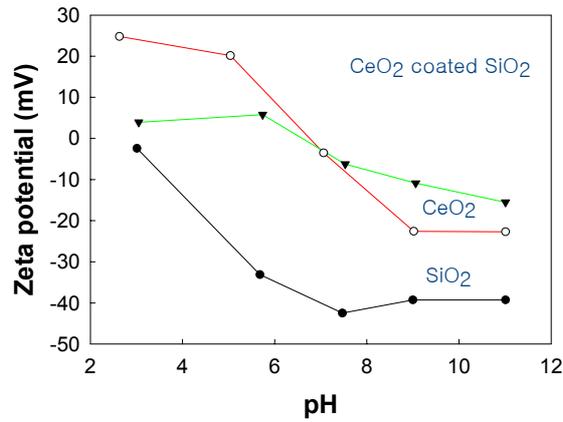


그림 3. MOCVD를 이용한 CeO₂ 박막증착 전/후 pH에 따른 zeta-potential 측정 결과 비교

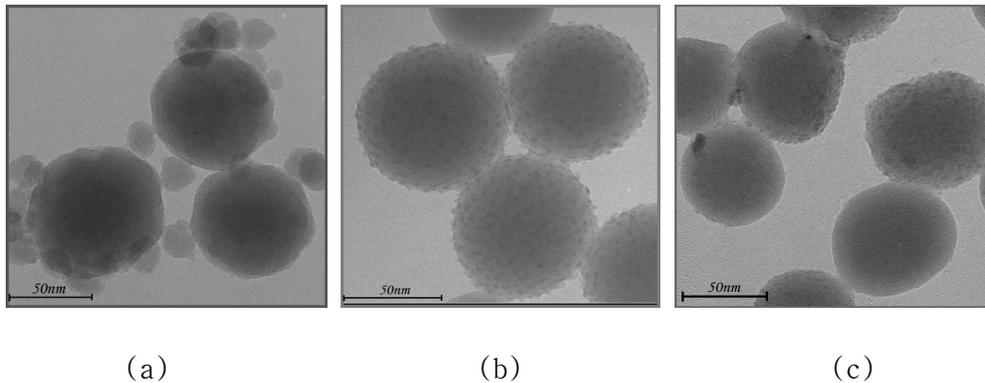


그림 4. MOCVD를 이용한 CeO₂ 박막증착 후 TEM 사진 비교
(a) CeO₂ aggregated on SiO₂ (b), (c) CeO₂ partially coated on SiO₂

참고문헌

- [1] R. Jairath, and D. Scherber, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **337**, 121 (1994).
- [2] Modak, P. Monteith and N. Parekh, "Components of within-wafer non uniformity in a dielectric CMP process." *CMP-MIC proceeding*, pp. 169-172, (1997).
- [3] R. Srinivasan, W. G. America, Y-S. Her and S. V. Babu, "Ceria based slurries for STI planarization", *CMP-MIC conference*, pp.148-154, (2000).