

CeO₂계 CMP 나노 연마입자의 제조와 표면개질

오명환, 이관영
고려대학교 화공생명공학과

Preparation and surface modification of CeO₂ abrasive particles for CMP

Myoung-Hwan Oh, Kwan-Young Lee
Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University

서론

Cerium dioxide (CeO₂)는 반도체 평탄화 공정에 있어 CMP (Chemical Mechanical Planarization)용 연마입자로서 관심의 대상이 되고 있다. 특히 Damascene 공정 등과 같이 최근에 대두 되고 있는 선택적 연마공정(Selective CMP Process)에 있어서는 기존의 연마입자와 비교했을 때, 적은 입자농도로 높은 선택도 (Oxide / Si₃N₄ 연마속도)를 얻을 수 있기 때문에 많은 연구가 진행 중에 있다 [1]. 본 연구에서는 수열합성법을 이용하여 CMP 공정에 사용이 가능하도록 크기가 제어된 CeO₂ 나노 입자를 제조 하였다. 그러나 입자간 응집되기 쉬운 표면 특성을 가지고 있고 입자의 비중이 커서 쉽게 침전이 되고 1 차 입자의 결정이 각진 구조를 가지고 있으므로 공정상의 어려움이 지적된 바 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 plasma를 이용하여 CeO₂ 입자 표면에 SiO₂를 코팅 한 후, 코팅된 입자가 친수성을 갖도록 하여 입자의 분산성을 높이는 연구를 수행하였으며, 입자의 각진 형상을 제어하기 위하여 구형의 SiO₂ 입자에 CeO₂를 코팅하여 CeO₂의 화학적 특성을 이용하는 연구를 수행 중에 있다.

SiO₂ film을 코팅하는 방법으로는 Sol-Gel [2-3], aerosol [4], spin-coating [5], RF plasma [6-8] 등이 있다. 그 중 RF plasma는 합성이 쉽고 물질과 단단한 film의 결합을 형성하므로 본 복합입자를 제조하는데 유리하다 하겠다. 또한 plasma를 이용하여 SiO₂ film을 제조하는 전구체로는 CVD등에서 사용되는 Silane gas [9-10]보다 독성이 낮으며 안정된 상태에서 쉽게 조작이 가능한 organosilicon compound가 일반적으로 사용된다. [11-13], 이 중 hexamethyldisiloxane (HMDSO)은 protective coating, biomedical material [14], dielectric films [15], optical coating [16] 등 plasma 중합에 사용된 바 있다. 그러나 CMP용 연마입자의 표면에 친수성을 주어 입자간 분산이 용이하도록 한 실험은 아직 없었다.

본 논문에서는 수열합성법을 이용한 나노 CeO₂ 입자에 plasma를 이용하여 표면 개질을 통한 친수성 CeO₂ 입자의 개발하고자 한다. 이를 통하여 입자의 응집을 막고 분산력을 증가시켜 CMP 공정에 유리하도록 하는데 목적이 있다.

실험

CeO₂는 수열합성에 의해 제조하였다[17]. CeO₂ 입자를 반응기 내부에 위치시키고 반응기 내부의 압력이 25 mtorr 이하가 되도록 조절하였다. 입자 표면의 불순물 제거와 반응물질간의 강한 결합을 위하여 산소 plasma 처리를 하였다 [18]. 산소 plasma 처리는 100 W의 RF power에서 76 mtorr의 압력으로 10 분간 수행하였다. 코팅을 위한 SiO₂의 전구체로는 hexamethyldisiloxane (HMDSO; (CH₃)₃SiOSi(CH₃)₃, Aldrich)을 사용하였으며, Plasma를 이용한 film의 형성에 대한 영향을 알아보기 위하여, 산소와 HMDSO간의 비, RF power의 양 (100-400W), 전체압력 (50-150 mtorr)을 달리하여 반응을 하였다. CeO₂ 입자표면과 SiO₂ film의 결합상태는 Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR; Perkin-Elmer FTIR Spectrum GX)로 분석하였으며, scanning electron microscopy with

energy dispersive spectroscopy (SEM-EDX; S-4700)를 사용하여 코팅입자의 형상과 성분을 알아보았다. 세리아, 실리카, 코팅입자의 제타전위는 zeta potential analyzer (Zeta Sizer 4)로 분석하였다.

본론

Fig. 1.는 HMDSO와 각기 다른 산소조성비에 따라 제조된 film들의 IR spectra를 보여 주고 있다. RF power와 전체압력은 각각 400 W, 100 mtorr이었으며, 15 분간 반응을 시켰다. 전형적인 Si-O-Si 흡수밴드는 1060-1069 cm^{-1} 와 810-820 cm^{-1} 에 나타나는데, 각각 stretching 과 bending modes에 해당한다. 또한 3430 cm^{-1} 부근에는 Si-OH 결합에 의한 특성 밴드가 나타나며, 2960 cm^{-1} 부근에는 Si-CH₃의 결합이 나타난다. 한편 1200-1650 cm^{-1} 사이에는 Si-C_xH_y (1230 cm^{-1} 에서 SiC₂H₅, 1570 cm^{-1} 에서 SiCH₃, 1630 cm^{-1} 에서 SiC₆H₅) 결합에 의한 특성밴드가 존재한다. 여기서 CeO₂에 의한 흡수 밴드는 400 cm^{-1} 부근에서 존재하므로 볼 수 없었다. Fig. 1.에서 알 수 있듯이 O₂의 양이 상대적으로 많을 때 (Fig. 1a b, c), 1060-1069 cm^{-1} 에서 Si-O-Si의 결합이 강하고 1200-1650 cm^{-1} 범위에 걸쳐 Si-C_xH_y의 특성밴드와 같은 불순물이 약하게 나타나므로 비교적 순수한 SiO₂ film이 생성됨을 알 수 있었다.

Fig. 2.은 RF power에 대한 영향을 보여 주고 있다. HMDSO:O₂의 혼합비와 전체압력은 각각 1:20과 100 mtorr 이며, 15 분간 반응을 시켰다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 RF power가 낮을수록 (Fig. 2c, d), Si-C_xH_y과 Si-OH의 결합이 강하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이것은 낮은 RF power가 충분한 활성 에너지를 공급하지 못하므로 반응 가스가 완전히 해리 되지 못하기 때문에 나타나는 현상으로 해석된다. Si-C_xH_y 밴드들은 반응 시 hydrocarbon radical의 불완전 산화에 의해 생성된 것이며, 이것을 최소화하기 위해서는 300 W 이상의 충분한 에너지를 공급해야 함을 알 수 있다.

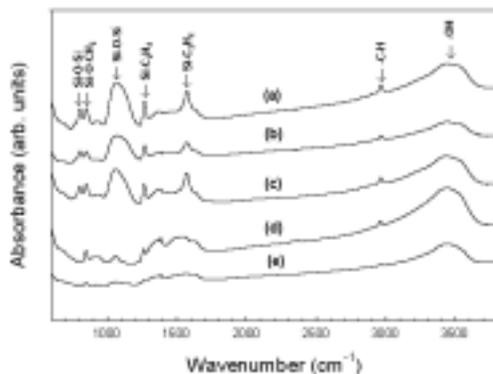


Fig. 1. 산소조성비에 따라 생성된 SiO₂ film의 FTIR spectra: HMDSO:O₂ 비는 각각 (a) 1:30, (b) 1:20, (c) 1:10, (d) 1:5, (e) 1:2

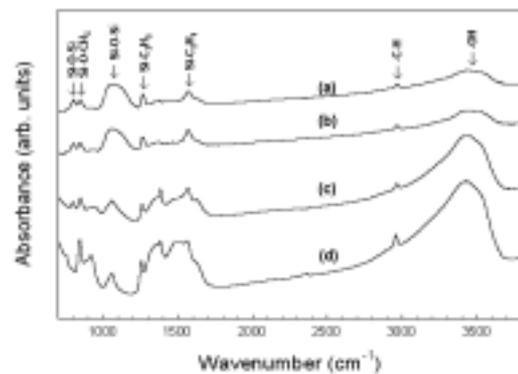


Fig. 2. RF power에 따라 생성된 SiO₂ film의 FTIR spectra: (a) 400 W, (b) 300 W, (c) 200 W, (d) 100 W

Fig. 3.는 반응 가스의 양에 따른 IR spectra 결과이다. RF power와 산소조성비는 각각 400 W와 1:20이며, 15 분간 반응을 시켰다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 반응 가스 양에 따라 입자와 film 사이의 화학결합상태에 대한 변화는 거의 없었다.

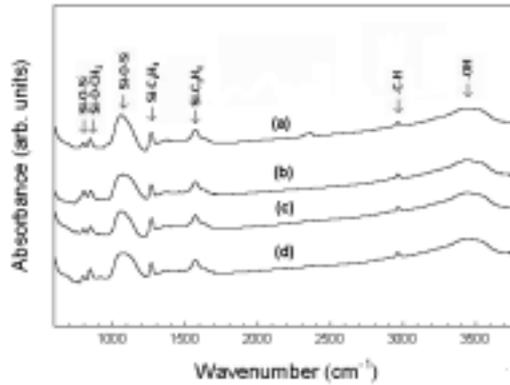


Fig. 3. 반응 가스의 양에 따라 생성된 SiO₂ film의 FTIR spectra:

(a) 150 mtorr, (b) 100 mtorr, (c) 75 mtorr, (d) 50 mtorr

Fig. 4는 코팅된 입자의 형상과 성분을 보여 주고 있다. SiO₂ coating은 산소혼합비 1:20과 400 W의 RF power에 100 mtorr의 압력을 가지고 10 분간 반응을 하였다. 반응결과 SiO₂ 필름이 CeO₂ 입자 표면에 균일하게 형성되었으며, 15 nm/min의 속도로 film이 형성되었다. SEM-EDS 분석은 Ce, Si, O, C가 검출되었다. C의 검출은 FT-IR에서와 마찬가지로 반응시 hydrocarbon radical의 불완전 산화에 의해 생성된 것으로 해석이 된다.

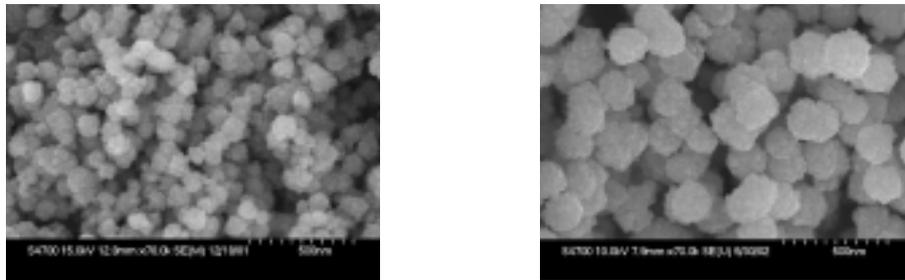


Fig. 4. SEM 형상: (a) 수열합성법에 의해 생성된 CeO₂ 입자, (b) RF plasma에 의해 생성된 SiO₂-coated CeO₂ 입자 (400 W, HMDSO:O₂=1:20, 10min)

Fig. 5은 pH에 따른 각 입자의 제타전위를 측정된 결과이다. SiO₂가 coating된 CeO₂ 입자는 산소혼합비 1:20과 400 W의 RF power에 100 mtorr의 압력을 가지고 3 분간 반응을 하였으며, CeO₂는 수열합성법에 의해 제조된 입자이고, SiO₂는 Sol-Gel법에 의해 제조된 입자의 제타전위를 보여 주고 있다. 각 입자의 제타전위를 비교 할 때, SiO₂가 코팅된 CeO₂ 입자의 제타 전위가 SiO₂ 입자의 제타전위와 비슷한 경향을 갖는 것을 볼 수 있다. 이것으로 SiO₂ film이 CeO₂의 표면에 형성된 것임을 알 수 있으며, Fig. 4의 EDS의 결과를 뒷받침 해 주는 결과이다.

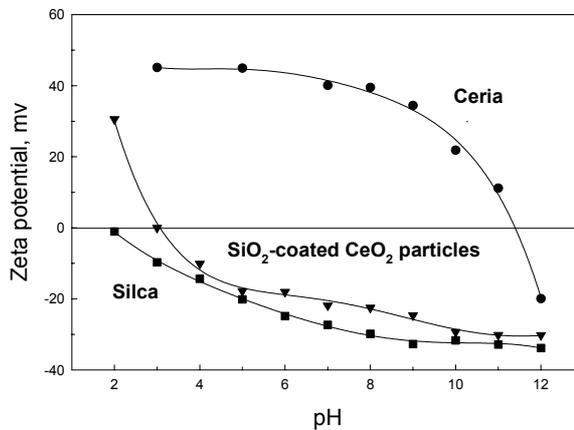


Fig. 5. 다른 pH 영역에서 측정된 각 입자들의 제타전위 (● CeO₂, ▼ SiO₂-coated CeO₂, ■ SiO₂)

결론

본 실험에서는 수열합성에 의해 제조된 나노크기의 CeO₂ 입자에 RF plasma를 이용하여 SiO₂ film이 코팅된 입자를 제조함으로써 입자를 코팅하는 새로운 방법을 제시하였다. 순수한 SiO₂ film을 코팅하기 위해 산소조성비, RF power, 반응 가스의 양을 달리해 가며 실험을 하였다. 반응 시 산소량이 많을 경우 (Fig. 1a, b, c), 비교적 순수한 SiO₂ film이 제조되었으며, 산소량이 낮을 경우 -C_xH_y와 같은 불순물이 많이 생성되었음을 알 수 있었다. 또한 순수한 SiO₂ film을 제조하기 위해서는 300 W이상의 충분한 에너지를 공급해야 하며, SiO₂ film이 제조되는데 있어, 반응 가스의 양의 영향이 크지 않음을 알 수 있었다. 또한 SEM 형상과 제타전위를 통해, plasma를 이용하여 CeO₂ 입자 표면에 SiO₂ film을 균일하게 형성할 수 있음을 보였다.

참고문헌

- [1] B. U. Yoon, *SEDEX 세미나 프로시딩*, 한국교육대학교, 215 (2000)
- [2] Y. Natsume, H. Sakata, *Thin Solid Films*, **372**, 30 (2000)
- [3] L. Garcia-Cerda, E. Prokhorov, *J. Vac. Sci. Technol. B.*, **18(1)**, 288 (2000)
- [4] S. Jain, G. P. Fotou, T. T. Kodas, *J. Coll. Inter. Sci.*, **185(1)**, 21 (1997)
- [5] S. Mintova, T. Bein, *Advan. Mater.*, **13(24)**, 1880 (2001)
- [6] C. Mariadriana, F. Pierre, *Surf. Coat. Technol.*, **142-144**, 163 (2001)
- [7] T. Katsuya, T. Osamu, *Surf. Coat. Technol.*, **146-147**, 451 (2001)
- [8] D. H. Kuo, D. G. Yang, *J. Electrochem. Sci.*, **147(7)**, 2679 (2000)
- [9] J. Batey, E. Tierney, *J. Appl. Phys.*, **60**, 3136 (1986)
- [10] J. C. Alonso, V. Pankov, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16**, 3211 (1998)
- [11] S. C. Deshmukh, E. S. Aydil, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 3185 (1994)
- [12] Y. Inoue, O. Takai, *Thin Solid Films*, **341**, 47 (1999)
- [13] Y. Inoue, H. Sugimura, O. Takai, *Thin Solid Films*, **345**, 90 (1999)
- [14] A. S. Chawla, *Trans. Am. Soc. Intem. Organs*, **25**, 287 (1978)
- [15] Y. Segui, A. Bui, *Thin Solid Films*, **50**, 321 (1978)
- [16] H. U. Poll, E. KreyBig, *Surf. Coat. Technol.*, **59**, 365 (1993)
- [17] M. Hirano, M. Inagaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83(5)**, 1287 (2000)
- [18] K. Teshima, O. Takai, *Surf. Coat. Technol.*, **146-147**, 451 (2001)