

가스센서 적용을 위한 SnO₂ 박막의 CMP 특성 연구

A Study on CMP Properties of SnO₂ Thin Film for Application of Gas Sensor

이우선^{1,a}, 최권우¹, 김남훈², 박진성³, 서용진⁴

(Woo-Sun Lee^{1,a}, Gwon-Woo Choi¹, Nam-Hoon Kim², Jin-Seong Park³, and Yong-Jin Seo⁴)

Abstract

SnO₂ is one of the most suitable gas sensor materials. The microstructure and surface morphology of films must be controlled because the electrical and optical properties of SnO₂ films depend on these characteristics. The effects of chemical mechanical polishing(CMP) on the variation of morphology of SnO₂ films prepared by RF sputtering system were investigated. The commercially developed ceria-based oxide slurry, silica-based oxide slurry, and alumina-based tungsten slurry were used as CMP slurry. Non-uniformities of all slurries met stability standards of less than 5 %. Silica slurry had the highest removal rate among three different slurries, sufficient thin film topographies and suitable root mean square(RMS) values.

Key Words : CMP(chemical mechanical polishing), SnO₂ thin film, Removal rate, Non-uniformity

1. 서론

최근 산업의 발달과 여러 가스사고로 인해 가스 센서에 대한 관심이 고조되고 있다. 가스센서란 기체중에 함유된 특정성분의 가스를 적당한 전기적 신호로 감지정량하는 소자로서, SnO₂, ZnO, TiO₂, WO₃, Fe₂O₃ 등의 재료를 이용하고 있다. 그 중에서 화학적 안정성, 내구성 및 고감도성인 SnO₂를 이용한 가스센서에 대한 연구가 계속 되어왔다[1]. SnO₂는 산소결핍에 의한 비화학양론성으로 인하여 3.5 eV이상의 band gap을 갖는 n형 산화물 반도체이다. 첨가제 없이도 전도성이 좋고 투과율이 높아 광기전력 장치의 투명전극과 태양전지, 그리고

가스센서로 사용되어왔다. SnO₂ 소자의 전기전도성은 주석과 산소 사이의 비화학양론에 의존하며 전기전도도는 화학양론 조성으로부터의 편차에 의한 산소 빈자리의 양이 증가함에 따라 주로 비화학양론을 이용하여 박막의 전기전도성을 제어한다. SnO₂ 센서를 제작하기 위한 방법으로 고상반응법, 후막법, 박막법 등이 있다. SnO₂ 박막이 선택성이나 회복성에 있어 문제가 제기되었음에도 가스센서로 적용되어지는 것은 소자의 재생이나 작동온도가 낮고 증착이 비교적 용이하다는 장점 때문에 널리 이용되어 진다[1,2].

SnO₂ 가스센서의 특성개선을 위하여 적용되는 CMP(chemical mechanical polishing)공정은 deep 서브마이크론 집적회로의 다층배선구조를 실현하기 위해 IMD, ILD, PMD 층과 같은 절연막 외에도 W, Al, Cu와 같은 금속층을 평탄화하는데 효과적으로 사용되고 있다[3-7]. 본 연구에서는 스퍼터링에 의해 제작된 SnO₂ 박막을 다양한 슬러리를 사용하여 CMP공정을 수행하고 각 슬러리에 따른 연마율과 비균일도 특성을 연구하였다. 또한 각 슬러리의 입도분석을 통하여 평탄화 및 연마율과 슬러리 입도의 상관관계를 고찰하였다.

-
- 1. 조선대학교 전기공학과
(광주시 동구 서석동 375)
 - 2. 조선대학교 에너지자원신기술연구소
 - 3. 조선대학교 신소재공학과
 - 4. 대불대학교 전기전자공학과
- a. Corresponding Author : wslee@chosun.ac.kr
 접수일자 : 2004. 9. 8
 1차 심사 : 2004. 10. 29
 심사완료 : 2004. 11. 15

2. 실험

본 실험에서 사용된 SnO₂ 박막은 다음과 같이 제조되었다. 비저항이 3~6 Ωcm의 4인치 n형 (111)방향의 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며, 세척 및 자연산화막제거를 위하여 기판을 1:4의 H₂SO₄:H₂O₂ 및 10:1의 H₂O:HF용액(DHF)과 탈이온수(DIW)를 각각 사용하였다. RF 스퍼터링 시스템으로 실리콘 웨이퍼 위에 직접 SnO₂ 박막을 증착시켰으며, 증착시의 공정조건은 Ar가스 20 sccm, power 60 W, 증착시간 60분, 타겟과 기판과의 거리는 6 cm, 진공은 5×10⁻³ Torr로 행하였으며, 박막을 증착시키는 동안 균일한 두께의 박막을 증착시키고자 실리콘 웨이퍼를 20 rpm으로 회전시켰다. 증착속도는 33 Å/min이었으며, 증착된 SnO₂ 박막의 두께는 약 2000~2100 Å 이었다. SnO₂박막의 두께는 Ellipsometer (JA woollam, M-2000V)를 이용하여 측정되었다. 표 1은 위에서 설명된 스퍼터링 공정 조건을 요약하여 나타낸 것이다.

표 1. 스퍼터링 공정조건.

Table 1. Sputtering process conditions.

Sputtering parameter	Sputtering condition
Flow rate	20 sccm
Power	60 W
Substrate temperature	28 °C
Deposition time	60 min
Substrate rotation	20 rpm
Vacuum pressure	5×10 ⁻³ Torr
Target	SnO ₂ (99.995 %)
Distance (target-substrate)	6 cm

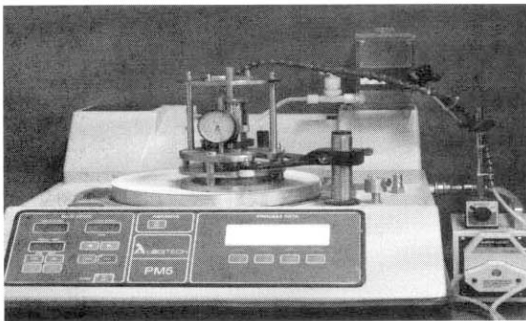


그림 1. CMP 장비의 구조와 조작 패널 (LOGITECH PM-5).

Fig. 1. Photographs of CMP equipment showing a control panel (LOGITECH PM-5).

SnO₂ 박막 증착후 RODEL사의 IC-1000/Suba-IV 연마패드 위에서 세리아(ceria), 실리카(silica), 텅스텐(tungsten) 슬러리를 사용하여 그림 1의 연마기(LOGITECH사 PM-5)에서 table speed 60 rpm, head speed 60 rpm, slurry flow rate 90 ml/min, down force 300 g/cm²의 동일한 연마조건에서 연마시간은 60초로 CMP공정을 진행하였다.

각 슬러리의 연마입자 크기를 측정하고자 PSS인 Accusizer 780을 사용하여 입자 크기를 측정하였다. CMP 공정 후 웨이퍼 세정은 NH₄OH:H₂O₂:H₂O를 1:2:7의 비율로 제조된 SC-1 케미컬에서 2분, 1:10의 DHF 용액에서 1분, 마지막으로 초음파 세척기를 이용하여 5분 동안 클리닝하는 시퀀스를 사용하였다. 패드는 안정된 상태이어서 교체 없이 사용하였으며, 슬러리는 에이징현상을 방지하기 위하여 연마 전에 교반기를 이용하여 충분히 교반시켜 주었다. CMP공정 후의 두께는 Ellipsometer를 이용하여 측정되었다. CMP공정 이후의 박막 표면형상은 Atomic Force Microscopy(AFM, PSIA사 XE-200)를 이용하여 측정하였다. 표 2에 CMP공정의 전반적인 공정조건을 나타내었다.

표 2. CMP 공정조건.

Table 2. CMP process conditions.

CMP parameter	CMP condition
Wafer (4 inch)	blanket wafer
Pad	IC1000/Suba-IV
Slurry	Ceria, Silica, W-slurry
Slurry flow rate	90 ml/min
Head speed	60 rpm
Table speed	60 rpm
Polishing time	60 sec

3. 결과 및 고찰

그림 2는 SnO₂ CMP공정에 사용된 세리아, 실리카, 텅스텐 슬러리에 따른 SnO₂박막의 AFM 형상이다. 그림 2의 (a)는 CMP 전의 SnO₂ 박막의 AFM 형상으로서 균열없이 일반적인 경계에 의해 연결된 입자들이 뾰족히 쌓인 표면을 보인다. 그림 2의 (b)는 실리카 슬러리를 사용한 경우의 AFM 형상으로서 CMP 전의 SnO₂ 박막과 비교해보면 평탄화가 잘 이루어졌음을 알 수 있었고, 이로써 박막 표면이 검출가스와 더 많은 접촉면적을 확보함

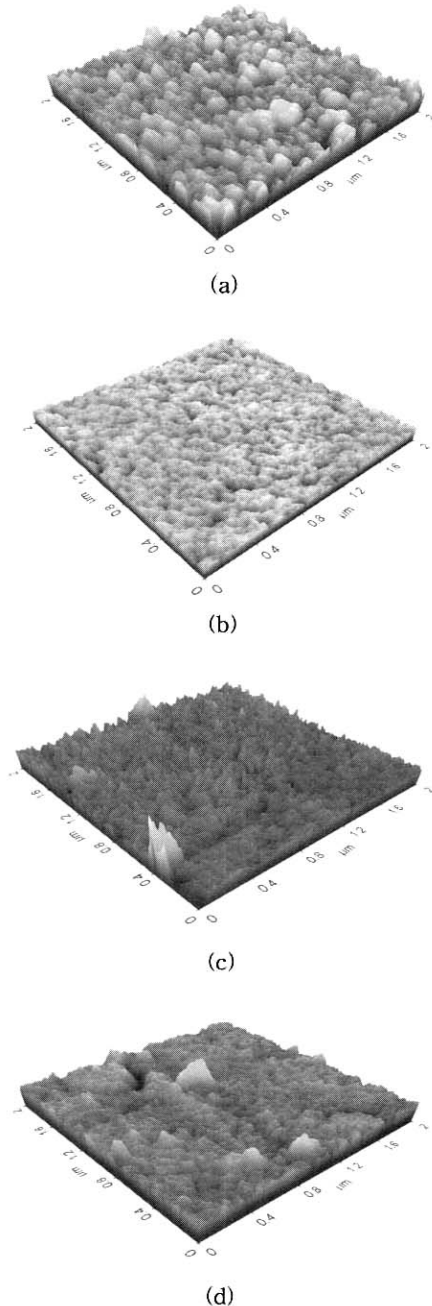


그림 2. 슬러리 종류에 따른 AFM 형상; (a) CMP 전, (b) 실리카, (c) 세리아, (d) 텅스텐 슬러리.

Fig. 2. AFM images; (a) pre-CMP, polished with (b) silica, (c) ceria, and (d) tungsten slurry.

을 고려한다면 보다 빨리 반응하고 민감한 가스센서로서의 향상이 있을 것으로 예상된다[1]. 그림 2의 (c)와 (d)는 세리아와 텅스텐 슬러리를 사용하여 CMP공정을 하였을 시의 SnO₂ 박막의 표면형상으로서 CMP 전에 비해서는 향상된 표면상태를 보였지만 SnO₂와 슬러리 간의 화학적인 반응에 의해 부분적으로 hillock이 형성됨으로써 가스센서로 적용하기에는 어려움이 있음을 알 수 있다.

그림 3은 CMP공정에 사용된 슬러리 종류에 따른 표면의 거칠기 profile이다. 그림 3(a)의 profile처럼 CMP 전의 SnO₂ 박막은 RMS(root mean square roughness)가 28.61 Å로서 균일하지 못한 특성을 나타내었으며, 그림 3(b)와 같이 실리카 슬러리를 사용하여 CMP를 하였을 시는 RMS가 8.5 Å으로서 균일한 profile 결과를 확보 할 수 있었다. 세리아와 텅스텐 슬러리는 RMS가 각각 20.95 Å와 17.2 Å로서 CMP 전의 RMS보다는 낮은 수치를 나타내지만, 박막 표면에 hillock의 형성으로 가스센서로서의 적용에 있어서는 부적합하다는 것을 알 수 있다.

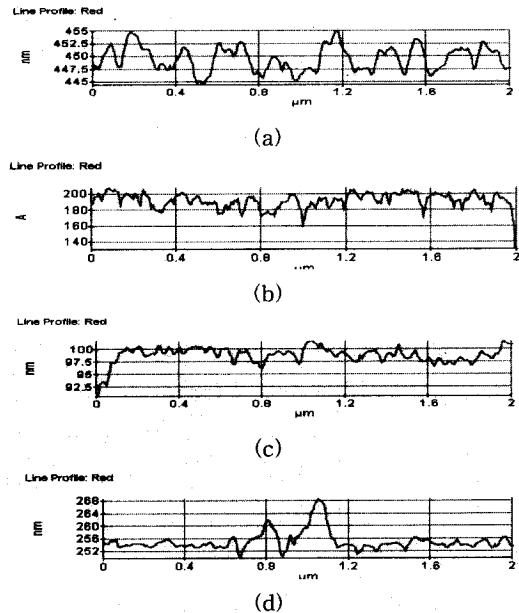


그림 3. CMP 공정전후의 표면 거칠기; (a) CMP 전, (b) 실리카, (c) 세리아, (d) 텅스텐 슬러리.

Fig. 3. Surface roughness profiles; (a) pre-CMP, polished with (b) silica, (c) ceria, and (d) tungsten slurry.

그림 4는 세리아, 실리카, 텅스텐 슬러리의 입도 분석 결과를 나타낸 그림이다. 세리아의 경우는 평균 입자 크기가 1.05 μm 이었으며 실리카의 경우는 1.72 μm , 텅스텐 슬러리의 경우는 2.01 μm 이었다. 분석 결과와 같이 텅스텐 슬러리가 연마입자가 컸으나 CMP 후 박막의 표면형상을 볼 때에 텅스텐 슬러리는 평탄화 측면에서 적당하지 않은 것으로 판단되며, SnO₂ 박막이 산화막과 유사한 연마특성을 갖는다고 가정할 때에 산화막에 사용되는 세리아 슬러리와 실리카 슬러리 중 입자크기가 큰 실리카 슬러리가 높은 연마율 특성을 보일 것으로 예상된다.

그림 5는 슬러리 종류에 따른 SnO₂ 박막의 연마율과 비균일도 특성을 나타낸 그림이다. 결과와 같이 세리아 슬러리를 사용한 경우의 연마율은 113 Å/min, 실리카 슬러리를 사용한 경우는 1104 Å/min, 텅스텐 슬러리를 사용한 경우는 513 Å/min임을 알 수 있었다. 실리카 슬러리가 연마율 1104 Å/min으로써 SnO₂ 박막의 실험에 사용된 슬러리중 가장 우수한 연마율을 보임을 알 수 있는데, SnO₂ 박막이 산화막과 유사한 연마특성을 가지고 있는 것으로 판단된다. 절연막과 금속막의 비균일도는 5 % 이하이어야 하는데, 그림 5와 같이 세리아 슬러리의 경우 0.49 %, 실리카 슬러리의 경우 0.9 %, 텅스텐 슬러리의 경우 1.37 %로서 CMP공정에 사용된 슬러리 모두 상당히 안정된 균일도 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 특히 실리카 슬러리의 경우는 0.9 %의 비균일도로서, 대단히 높은 연마율을 감안할 때 다른 슬러리에 비해 SnO₂ 박막에 적용함에 있어 우수한 연마특성을 나타냄을 알 수 있었다.

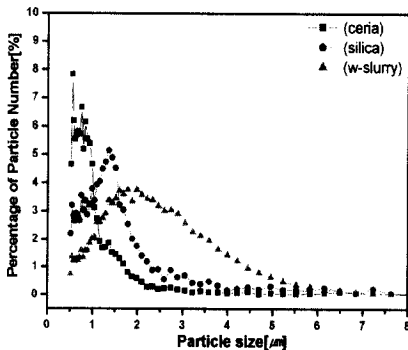


그림 4. 각 슬러리의 입도 분석.
Fig. 4. Particle size analysis of various slurries.

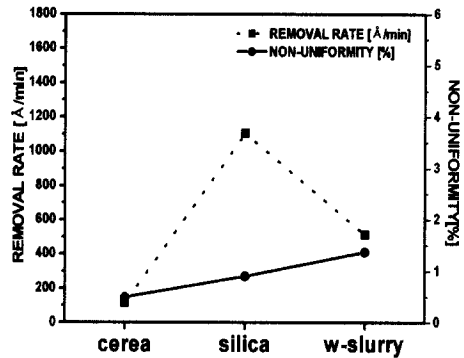


그림 5. 슬러리 종류에 따른 연마율과 비균일도.
Fig. 5. Removal rate and non-uniformity with the various slurries.

4. 결론

본 논문에서는 SnO₂ 박막의 특성을 개선하여 가스센서에 응용하고자 SnO₂ 박막의 CMP 특성과 연마제 입자의 입도특성에 대하여 연구하였다. 본 실험에 사용되었던 세리아 슬러리, 실리카 슬러리, 텅스텐 슬러리 중 실리카 슬러리가 1104 Å로 가장 높은 연마율을 보였으며, 비균일도 또한 5 %이하의 안정된 특성을 보였다. 세리아 슬러리, 실리카 슬러리, 텅스텐 슬러리의 입도분석 결과를 통해서 텅스텐 슬러리가 큰 입자 크기의 연마제들이 슬러리 내에 분포하고 있으나, SnO₂ 박막 CMP 후의 AFM분석을 보면 텅스텐 슬러리는 적용에 어려움이 있음을 알 수 있었다. 산화막에 적용되어 지는 세리아 슬러리, 실리카 슬러리 중에서는 세리아 슬러리 보다는 입자크기가 큰 실리카 슬러리가 대단히 높은 연마율을 갖음을 알 수 있었다. AFM 분석에 의한 박막의 topography와 RMS값을 통해서도 실리카 슬러리가 SnO₂ 박막에 적용하기에 우수한 특성을 나타냄을 확인 할 수 있었다. 차후로 SnO₂ 박막의 가스감도 특성을 측정하기 위해서는 CMP전 전극의 형성과 더불어 CMP 공정시 헤드의 회전력과 화학적인 슬러리에 의한 리드선의 정착성이 고려되어야 할 것이며 연마율의 제어와 보다 우수한 비균일도 특성을 갖도록 SnO₂ 박막에 적용할 수 있는 MAS(Mixed Abrasive Slurry)의 개발이 고려되어야 할 것이다.

감사의 글

본 논문은 2004년도 조선대학교 해외파견 연구비의 지원에 의해 연구되었음.

참고 문헌

- [1] 김상연, 송준태, “박막형 SnO₂ 가스 센서의 특성에 관한 연구” 한국전기전자재료학회논문지 8권, 3호, p. 278, 1995.
- [2] 박경희, 서용진, 이우선, 박진성, “SnO₂ 박막 특성에 미치는 annealing 효과” 전기전자재료학회 춘계학술대회논문집 p. 99, 2003.
- [3] 김상용, 서용진, 김태형, 이우선, 김창일, 장의구, “Chemical Mechanical Polishing(CMP) 공정을 이용한 multilevel metal 구조의 광역평탄화에 관한 연구”, 한국전기전자재료학회논문지 11권, 12호, p. 1084, 1998.
- [4] 서용진, 정현상, 김상용, 이우선, 이강현, 장의구, “STI-CMP 공정에서 torn oxide 결함 해결에 관한 연구”, 한국전기전자재료학회논문지, 14권, 1호, p. 1, 2001.
- [5] Woo-Sun Lee, Sang-Yong Kim, Yong-Jin Seo, and Jong-Kook Lee, “An optimization of tungsten plug chemical mechanical polishing (CMP) using different consumables”, Journal of Materials Science : Materials in Electronics, Kluwer Academic Publishers, Vol. 12, Issue 1, p. 63, 2001.
- [6] J. Huang, H. C. Chen, J. Y. Wu, and W. Lur, “Investigation of CMP Micro-scratch in the Fabrication of Sub-quarter Micron VLSI circuit”, Proceeding of Chemical Mechanical Polishing-Multilevel Interconnection Conference (CMP-MIC), p. 77, 1999.
- [7] M. Lin, C. Y. Chang, D. C. Liao, B. Wang, and Allen Henderson, “Improved STI CMP Technology for Micro-scratch Issue”, Proceedings of CMP-MIC, p. 322, 1999.