

산화제 첨가에 따른 W-CMP 특성

박창준, 서용진, 이경진, 정소영, 김철복*, 김상용**, 이우선***
대불대학교 전기공학과, 동성 A&T*, 동부아남 Fab**, 조선대학교 전기공학과***

W Chemical Mechanical Polishing (CMP) Characteristics by oxidizer addition

Chang-Jun Park, Yong-Jin Seo, Kyoung-Jin Lee, So-Young Jeong, Chul-Bok Kim*, Sang-Yong Kim**, and
Woo-Sun Lee***

Daebul Uni., Dongsung A&T*, Dongbu Anam Fab.**., Chosun Uni.***

Abstract

Chemical mechanical polishing (CMP) is an essential dielectric planarization in multilayer microelectronic device fabrication. In the CMP process it is necessary to minimize the extent of surface defect formation while maintaining good planarity and optimal material removal rates. The polishing mechanism of W-CMP process has been reported as the repeated process of passive layer formation by oxidizer and abrasion action by slurry abrasives. Thus, it is important to understand the effect of oxidizer on W passivation layer, in order to obtain higher removal rate (RR) and very low non-uniformity (NU%) during W-CMP process. In this paper, we compared the effects of oxidizer or W-CMP process with three different kind of oxidizers with 5% hydrogen peroxide such as $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, H_2O_2 , and KIO_3 . The difference in removal rate and roughness of W in stable and unstable slurries are believed to be caused by modification in the mechanical behavior of Al_2O_3 particles in presence of surfactant stabilizing the slurry.

Key Words : Chemical mechanical polishing (CMP), slurry, oxidizer, abrasive, removal rate (RR), non-uniformity (NU)

1. 서론

반도체 CMP 공정은 차세대 배선의 도입을 맞이하여, 연마할 대상은 더욱 다양해지고 있으며, 이에 발 맞추어서 소모재에 대한 개발도 활발히 연구중이다. 특히 금속 CMP의 경우에는 연마 대상이 텅스텐(W), 구리(Cu) 등과 같이 계속해서 제안되어지고 있지만 실용화 단계에 있는 물질은 유일하게 W 뿐이다. 그 이유는 W이 단단한 연마 입자로부터의 스크래치(scratch)[1]의 영향이 강하며, 산화막이 표면에 형성되면 내부까지 산화가 진행되지 않는 부동태(passivity) 형태로 되며 산화막의 연한 성질이 있는 재료로 연마해서 기계적으로 쉽게 제거할 수 있기 때문에 CMP 재료로는 이상적인 재료에 가깝다. 이러한 W CMP는 표면에 부동

태 산화막은 주로 WO_3 로 형성된다. WO_3 의 물에 대한 용해도는 pH가 클수록 커지게 되며 이러한 이유 때문에 알칼리 영역에서는 부식(corrosion) 현상이 발생하게 된다. 그래서 텅스텐 슬러리 영역은 pH 3~4 정도의 산성의 슬러리를 채택하고 있다[2,3]. 또한 W CMP용 슬러리의 산화제(oxidizer)로는 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 연마제로는 Al_2O_3 를 채용한 것이나, 산화제에 KIO_3 를 사용한 것, 그 외 H_2O_2 와 실리카계 슬러리[4] 등이 채용되고 있는데, 이러한 산화제들은 Fe의 오염이나 스크래치 또, SiO_2 의 표면이 거칠어지는 것, W/Ti/TiN/ SiO_2 의 선택성이 나빠지는 등의 과제가 남아 있다. 그리고 산화제의 영향에 따라서 연마율의 차이를 보이고 있기 때문에 각 슬러리의 영향에 맞춘 산화제를 선택하고, 투입량 또한 최적화가 필요하다. 이러한 산화제로

는 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, H_2O_2 와 자체적으로 산화 능력을 가지고 있는 MnO_2 등이 있는데 이러한 산화제들은 각 물질에 따라 CMP 특성이 달라진다.

본 논문에서 W CMP에서 산화제에 대한 부동태의 영향을 알아보기 위해 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, H_2O_2 , KIO_3 를 원액의 슬러리에 각 산화제를 5% 첨가하여서 연마후의 CMP 특성을 알아보았고[4], 각각의 산화제의 혼합을 통해서 산화 특성을 알아보기 위해서 일반적으로 CMP 특성이 가장 안정한 H_2O_2 5%에 KIO_3 와 부식 특성이 우수한 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 를 혼합하여 산화제로 첨가하여 CMP 특성을 알아보았다.

2. 실험

본 실험의 웨이퍼는 W/Ti/TiN/SiO₂을 증착시킨 웨이퍼를 사용하였으며, 슬러리는 A사의 Al₂O₃-Based 슬러리를 사용하였으며, 산화제로는 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, H_2O_2 , KIO_3 를 사용하였고 산화제 첨가량은 5%로 고정하였으며 산화제의 혼합의 경우에는 1%, 3%, 5%로 나누어서 실험을 진행하였다. CMP 장비는 그림 1에 개략도로 나타낸 G & P Technology의 POLI-380을 사용하였고, 연마패드는 Rodel사의 IC-1300과 Suba IV 패드를 PSA-II로 접착시킨 이중 패드를 사용하였으며, 장비 공정 변수들은 시간, 헤드 압력, 슬러리 유속, 헤드와 테이블의 속도이다.

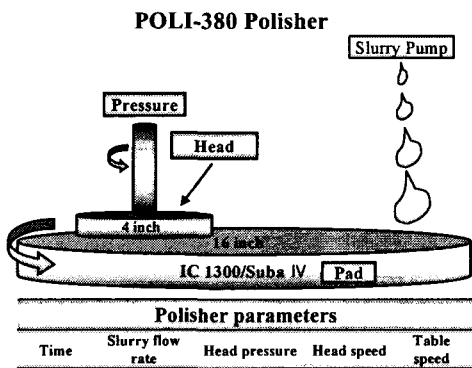


그림 1. CMP 장비 개략도.

Fig. 1. Schematic of CMP Polisher.

표 1은 본 CMP 공정에 적용된 공정변수를 요약한 것이다. 테이블과 헤드의 회전속도는 70 rpm으로 동일하게 셋팅하였고, 헤드압력은 60 g/cm²로

고정하였다. 연마시간도 모두 동일하게 60초로 고정시키고 실험하였다. 슬러리의 내의 산화제의 분산을 위해서 SONY사의 초음파 분산기를 이용하였으며, 혼합된 슬러리의 aging 현상 및 침전을 방지하기 위해서 연마하기 전에 교반기를 이용하여서 충분히 교반시켜주었고, CMP 후의 세정공정은 2%의 NH₄OH 용액을 이용하여 세정 후, 4분 동안 초음파 세척하는 시퀀스를 적용하였다.

표 1. CMP 장비의 공정 변수.

Table 1. Typical CMP process parameter.

| | |
|-------------------|---------------------------------|
| Table Speed | 70 rpm |
| Head Speed | 70 rpm |
| Polisher Pressure | 60 g/cm ² |
| Pad Width | 16 inch |
| Pad | IC 1300 + Suba IV |
| Time | 60 sec |
| Post-CMP Cleaning | NH ₄ OH → Ultrasonic |

3. 결과 및 고찰

3.1 금속 CMP 메커니즘

금속 CMP 메커니즘은 그림에서 2와 3에서 보는 것처럼 3단계 시퀀스로 진행되면 Kaufman등에 의해서 제안되어져왔다.

- 1) 슬러리 내에 포함되어져 있는 oxidation areas에 의해서 금속막의 up-areas와 down areas로 나뉘어진 부분에 화학적으로 passivation layer가 형성되어진다.
- 2) 연마패드/연마제의 영향에 의해서 기계적으로 Metal Oxide가 제거된다.
- 3) Metal Oxide가 제거된 곳에는 슬러리 내의 자연 부식의 영향으로 인해서 up-areas에 부동태층(passivation layer)이 재 생성되며, down areas에서는 화학적으로 passivation layer가 형성되면서 금속 구성 요소들이 파괴된다.

또한, 금속 CMP 공정에서는 절연막을 만날 때까지 화학적인 산화와 기계적인 연마가 계속되어지기 때문에 절연막을 만나는 연마패드의 경도와 유연성이 매우 중요하며, 금속간의 다른 연마율로 인해서 슬러리 내의 화학적 구성 요소들의 조절로

높은 연마율, 양호한 평탄도, 국부적인 균일도와 높은 선택비를 얻을 수가 있어야 한다. 그리고 CMP 공정 이후에 남아 있는 금속 잔존 물들은 소자의 수율에 커다란 영향을 미치기 때문에 Post-CMP cleaning 또한 매우 중요하다. 그 이외에도 슬러리의 pH 조절과 Etching rate와 Oxidation의 조절 등 Metal CMP 공정에서의 많은 변수들이 있다.

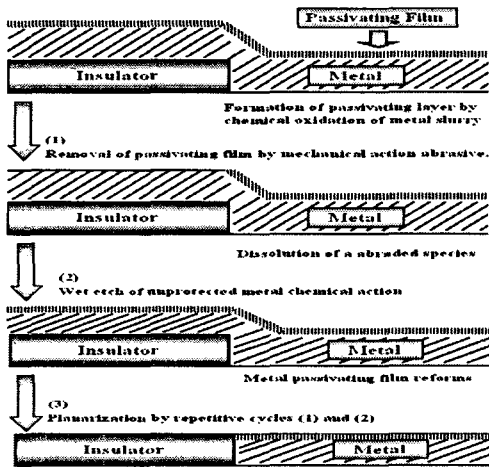


그림 2. 금속 CMP 모델의 3 단계 시퀀스.
Fig. 2. Sequence three step of metal CMP model.

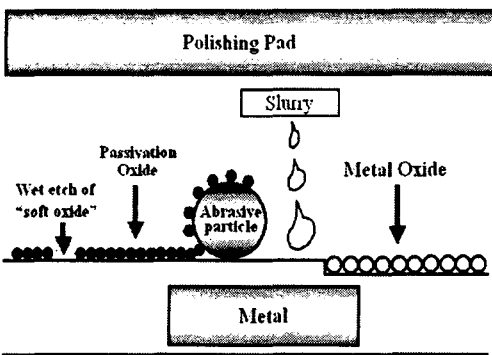


그림 3. 금속 CMP 공정 개략도.
Fig. 3. Schematic of metal CMP process.

3.2. 산화제에 따른 W-CMP 특성

표 2는 각각의 산화제에 대한 연마율을 나타낸 것이다. 표에서 알 수 있듯이 W 원액의 슬러리의

경우에는 1408A의 연마율을 보이고 있고 DIW와 KIO_3 를 첨가한 경우에는 128A ~ 144A로 거의 연마가 되지 않았고, H_2O_2 에서는 700A 정도의 연마율을 보였으나 $Fe(NO_3)_3$ 를 산화제로 첨가한 경우에는 원액의 W 슬러리보다 3배에 가까운 3500 A 정도의 우수한 CMP 특성을 보이고 있음을 알 수가 있었다. 이를 바탕으로 우리는 다른 어떠한 경우보다도 $Fe(NO_3)_3$ 첨가한 경우에 우수한 CMP 특성을 가지고 있음을 알 수가 있었다. 표면 거칠기 면에서는 세 종류 모두 0.107nm ~ 0.184nm로 우수하게 제어됨을 표 3을 통해서 알 수가 있었다. 그러나 각각의 산화제에서 조금씩의 defect들이 형성되고 있음을 알 수 있었는데 이는 산화제의 첨가량의 문제인 것 같다.

표 2. 산화제에 따른 연마율.
Table 2. Removal Rate as a function of oxidizer.

| Slurry | Raw Slurry | DIW | H_2O_2 | KIO_3 | $Fe(NO_3)_3$ |
|----------------------|------------|-------|----------|---------|--------------|
| Removal Rate [A/min] | 1408 | 128.5 | 144.5 | 707.5 | 3494 |

표 3. 산화제에 따른 표면 거칠기.
Table 3. Roughness as a function of oxidizer.

| Oxidizer | H_2O_2 | KIO_3 | $Fe(NO_3)_3$ |
|---------------|----------|---------|--------------|
| Roughness[nm] | 0.110 | 0.107 | 0.184 |

표 4는 산화제의 산화 특성을 개선하기 위해서 가장 안정적인 산화 특성을 가지는 H_2O_2 5%에 KIO_3 와 부식 특성이 우수한 $Fe(NO_3)_3$ 을 1% ~ 5%를 첨가하여서 CMP 특성을 알아보기 위한 첨가량에 따른 조건들이다. 산화제의 가장 큰 영향을 미치는 pH면에서는 KIO_3 를 첨가한 경우 pH가 증가하는 경향을 나타냈고, $Fe(NO_3)_3$ 경우에는 점점 감소하는 경향을 보였으며, 적정 pH를 유지하는 경우는 표 4의 시료 2번 3번뿐이었다. 그림 4는 각각의 산화제의 연마율을 보인 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 H_2O_2 5%에 $Fe(NO_3)_3$ 를 첨가한 모든 경우에는 높게 나타났으며, KIO_3 를 첨가한 모든 경우에는 거의 나타나지 않음을 알 수가 있었다.

표 4. 혼합 산화제의 스플릿 조건.

Table 4. Split Conditions of mixed Oxidizer.

| | New Oxidizer | pH |
|---|--|------|
| 1 | H ₂ O ₂ 5wt% + KIO ₃ 1wt% | 4.72 |
| 2 | H ₂ O ₂ 5wt% 5wt% + Fe(NO ₃) ₃ 1wt% | 2.03 |
| 3 | H ₂ O ₂ 5wt% + Fe(NO ₃) ₃ 0.5wt% + KIO ₃ 0.5wt% | 2.31 |
| 4 | H ₂ O ₂ 5wt% + KIO ₃ 3wt% | 4.92 |
| 5 | H ₂ O ₂ 5wt% + Fe(NO ₃) ₃ 3wt% | 1.64 |
| 6 | H ₂ O ₂ 5wt% + Fe(NO ₃) ₃ 1.5wt%+ KIO ₃ 1.5wt% | 1.84 |
| 7 | H ₂ O ₂ 5wt% + KIO ₃ 5wt% | 5.03 |
| 8 | H ₂ O ₂ 5wt% + Fe(NO ₃) ₃ 5wt% | 1.45 |
| 9 | H ₂ O ₂ 5wt% + Fe(NO ₃) ₃ 2.5wt% + KIO ₃ 2.5wt% | 1.68 |

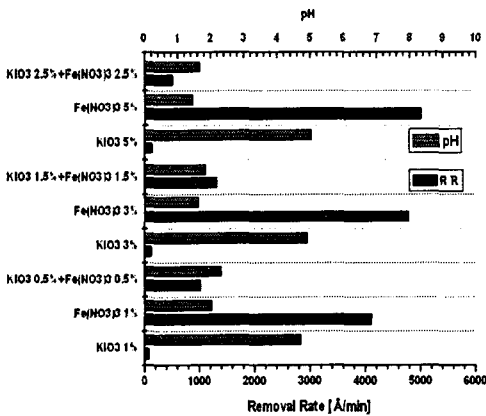


그림 4. 혼합 산화제에 따른 연마율.

Fig. 4. Removal Rate and as a function of mixed oxidizers.

4. 결론

앞에서 살펴본 결과처럼 W CMP에서 산화제의 역할은 매우 중요하다. 이러한 산화제들은 여러 가지 종류들이 있고, 산화제들이 슬러리 내의 특성 또한 각기 조금씩은 달랐다. 특히 연마율면에서 살펴봐왔던 것처럼 각각의 산화제의 영향에 의해서 많은 양의 연마율의 차이를 보이고 있음을 알 수가 있었고 Fe(NO₃)₃를 첨가한 경우 가장 좋은 CMP 특성을 얻을 수가 있었으며, 혼합 산화제의 경우에도 정도는 있었지만 Fe(NO₃)₃을 첨가한 경

우에서 우수한 CMP 특성을 얻을 수가 있었다. 표면 거칠기에서는 0.2nm 이하로 양호하게 제어되었으나, 산화제의 첨가량에 따라서 조금씩의 결함들이 발생하였다. 그래서 이런 점들을 보완하기 위해서 산화제의 적정량으로 제어하는 것이 중요함을 알 수가 있었다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 학술진흥재단의 지원에 의해서 연구되었음. (KRF-2002-041-D00235).

참고 문헌

- [1] 김철복, 김상용, 서용진, "CMP 공정에서 마이크로 스크래치 감소를 위한 슬러리 필터의 특성", 전기전자재료학회 논문지, Vol. 14, No. 7, p.557, 2001.
- [2] S. Y. Kim, K. J. Lee, Y. J. Seo, "In-situ End Point Detection (EPD) of STI-CMP Process Using High Selectivity Slurry", Microelectronic Engineering, Vol. 66, Issue 1-4, p. 463, 2003.
- [3] W. S. Lee, S. Y. Kim, Y. J. Seo, Jong-Kook Lee, "An Optimization of Tungsten Plug Chemical Mechanical Polishing (CMP) using Different Consumables", J. of Materials Science : Materials in Electronics, Kluwer Academic Publishers, Vol. 12, No. 7, p. 411, 2001.
- [4] 박창준, 김상용, 서용진, "실리카 슬러리의 회석과 연마제의 첨가가 CMP 특성에 미치는 영향", 전기전자재료학회 논문지, 15권 10호, p.851, 2002.
- [5] 박창준, 서용진, 이우선, 정소영, 김상용, 이우선, "금속 CMP 공정에서 연마제와 슬러리 케미컬에 의한 passivation layer의 연마특성", 전기전자재료학회 춘계학술대회논문집, p.45, 2003.