

## W-slurry의 산화제 첨가량에 따른 Cu-CMP 특성

이우선, 최권우, 서용진\*

조선대학교 전기공학과, 대불대학교 전기전자공학과\*

### The Cu-CMP's features regarding the additional volume of oxidizer to W-Slurry

Woo-Sun Lee, Gwon-Woo Choi, and Young-Jin Seo\*

Chosun Univ., Daebul Univ.\*

#### Abstract

As the integrated circuit device shrinks to the smaller dimension, the chemical mechanical polishing (CMP) process was required for the global planarization of inter-metal dielectric(IMD) layer with free-defect. However, as the IMD layer gets thinner, micro-scratches are becoming as major defects. Chemical-Mechanical Planarization(CMP) of conductors is a key process in Damascene patterning of advanced interconnect structure. The effect of alternative commercial slurries pads, and post-CMP cleaning alternatives are discussed, with removal rate, scratch density, surface roughness, dishing, erosion and particulate density used as performance metrics. Electroplated copper deposition is a mature process from a historical point of view, but a very young process from a CMP perspective. While copper electrodeposition has been used and studied for decades, its application to Cu damascene wafer processing is only now gaining complete acceptance in the semiconductor industry. The polishing mechanism of Cu CMP process has been reported as the repeated process of passive layer formation by oxidizer and abrasion action by slurry abrasives. However it is important to understand the effect of oxidizer on copper passivation layer in order to obtain higher removal rate and non-uniformity during Cu-CMP process. In this paper, we investigated the effects of oxidizer on Cu-CMP process regarding the additional volume of oxidizer.

**Key Words** : chemical mechanical polishing (CMP), Cu Damascene, IMD

#### 1. 서론

CMP (chemecal mechanical polishing)공정은 deep 서브마이크론 집적회로의 다층배선구조를 실현하기 위해 IMD, ILD, PMD 층과 같은 절연막 외에도 W, Al, Cu와 같은 금속층을 평탄화 하는데 효과적으로 사용되고 있으며, 다양한 소자 제작 및 새로운 물질 등에도 광범위하게 응용되고 있다. 금속막의 CMP는 산화막의 연마 메카니즘과는 달리 표면산화와 더불어 부동태층(passivity)을 형성하면서 연마가 진행되기 때문에 산화제가 슬러리에 혼합된다. 일반적으로 혼합되는 산화제로서는 질산철( $(\text{FeNO}_3)_3$ ), 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 옥소산칼륨

( $\text{KIO}_3$ ) 등이 검토되고 있으며 pH 2~4정도의 산성 슬러리가 일반적이다. Cu의 경우는 산화성이 큰 물질로서 연마과정 중 슬러리내의 산화제에 의한  $\text{Cu}_2\text{O}$ 와 같은 부동태층의 형성과 기계적인 패드(pad)에 의한 복합적인 연마작용이 Cu CMP의 주요 관건이라 할 수 있겠다. 그러나 현재 Cu CMP를 위해 상용화되어 있는 슬러리는 없으며 알루미늄, 텅스텐과 같은 금속막용으로 개발된 슬러리에 다양한 첨가제를 혼합하여 사용하고 있는 실정이다. 따라서 본 논문에서는 텅스텐용 슬러리를 Cu CMP에 적용하기 위해 본 논문에서는 DC-sputtering으로 증착된 Cu박막을 W-slurry에 산화제를 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5의 비율로 배합하여 산화제의 첨가

량에 따른 Cu-CMP의 특성을 연구하였다. 또한 산화제의 첨가량에 따른 연마입자의 크기를 측정하여 원액 W-slurry에 적절한 산화제의 첨가량을 알아보고자 하였다.

## 2. 실험

본 실험에서 사용된 블랭킷 웨이퍼는 다음과 같이 제조되었다. 비저항이 3~6Ωcm의 4인치 N형(111)방향의 silicon wafer를 사용하였으며 세척 및 자연산화막 제거를 위하여 기판을 1:4의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 10:1의 H<sub>2</sub>O:HF용액과 탈이온수(deionized water)를 각각 사용하였다. DC-sputtering 시스템으로 silicon wafer위에 직접 Cu박막을 증착시켰으며 증착시의 공정조건은 Ar 가스 20sccm, power 206W, 증착시간 20분, 진공은 10<sup>-6</sup>Torr로 행하였으며 박막을 증착시키는 동안 균일한 두께의 박막을 증착시키고자 silicon wafer를 20rpm으로 rotation하였다. 증착속도는 550Å/min 이었으며 증착된 Cu박막의 두께는 약 11,000Å 이었다. 박막의 두께는 α-step (TINCO사 5001)을 이용하여 측정되었다. 표1은 위에서 설명된 스퍼터 공정 조건을 요약하여 나타낸 것이다.

표 1. 박막증착 공정 조건.

Table 1. sputtering process condition.

sputter parameters	sputter condition
flow rate	20sccm
power	206W
substrate temperature	28℃
deposition time	20min
substrate rotation	24rpm
Vacuum pressure	10 <sup>-6</sup> Torr
target	Cu(99.99%)
target to substrate distance	6cm

Cu박막 증착 후 RODEL사의 IC-1000/Suba-IV 연마패드위에서 W-slurry(MSW-2000A)에 산화제(MSW-2000B)가 각각 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5의 비율로 배합된 slurry를 사용하여 연마기 (LOGITECH사 PM-5)에서 table speed는 30rpm, slurry flow rate는 90ml/min로 동일하게하여 연마시간은 60초로 CMP공정을 진행하였으며 산화제 첨가량의 증가에 따른 연마입자의 크기를 측정하고자 PSS(Particle Sizing System)인 Accusizer 780을 사용하여 particle size를 측정하였다. 배합된 슬러

리의 침전을 방지하기 위하여 연마전 교반기를 이용하여 충분히 교반시켜 주었으며 CMP공정후의 두께 측정또한 α-step을 이용하여 측정되었다. 표 2에 CMP공정의 전반적인 parameters를 나타내었다.

표 2. CMP공정 조건.

Table 2. CMP process condition.

CMP machine	CMP condition
wafer(4inch)	blanket wafer
pad	IC1000/Suba-IV
slurry	w-slurry(MSW-2000A) + Oxidizer(MSW-2000B)
slurry flow rate	90ml/min
Table speed	30rpm
polishing time	60sec

## 3. 결과 및 고찰

산화제를 첨가하지 않은 W-slurry의 평균 particle size는 2.01μm이었으며 산화제가 각각 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5의 비율로 첨가된 W-slurry의 평균 particle size는 1.40μm, 1.29μm, 1.26μm, 1.21μm, 1.35μm 이었다. 산화제 첨가량이 증가할수록 그림1에서와 같이 연마입자의 크기는 감소하였는데, 이는 산화제가 금속표면을 Cu<sub>2</sub>O의 부동태층(passivity)의 금속산화막으로 변환시킴과 동시에 그림2의 개략도에 보인 것처럼 연마입자를 산화시키는 화학적 반응에 의해 연마입자의 전자가 떨어져 나가면서 입자반경이 줄어들어 연마제 입자의 크기가 감소를 한 것으로 추측된다. 산화제가 1:4의 첨가 비율까지는 1.21μm로 연마입자가 계속 감소하는 현상을 보이다가 1:5의 첨가 비율에서는 다시 연마입자의 크기가 다소 1.35μm로 증가를 하였는데 이는 산화제의 과잉첨가가 연마입자의 뭉침현상(agggregation)을 발생시키기 때문으로 생각된다. 그러나 첨가량이 더 증가하면서부터 산화와 환원의 계속적인 반응에 의하여 연마입자의 크기가 거의 일정함을 관찰 할 수 있었다. 여기서 주목해야할 것은 1:6의 첨가량 이후 부터 더 이상 연마입자 크기가 줄어들지 않고 포화하는 경향을 보이는 것으로 보아 본 실험에서 사용한 슬러리는 종래의 보고문헌과는 달리 1:6으로 판단된다.

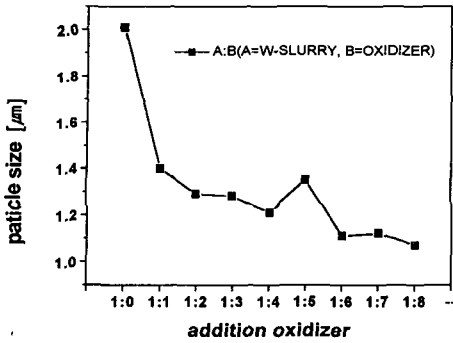


그림 1. 산화제 첨가량에 따른 연마입자크기.  
Fig. 1. particle size regarding the additional volume of oxidizer.

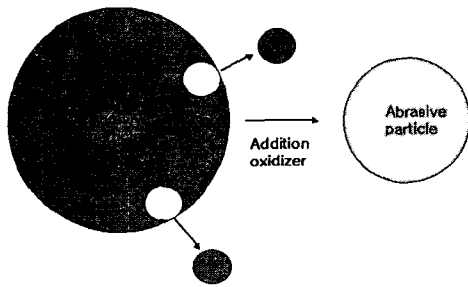


그림 2. 연마입자의 산화에 의한 이온반경 감소.  
Fig. 2. Schematic diagram of particle size decrease.

Cu박막의 부동태층(passivity-Cu<sub>2</sub>O)의 형성은 그림3과 같은 개략도처럼 진행된다고 예측해 볼 수 있다. Cu<sub>2</sub>O막 층이 슬러리의 Cu박막으로의 유입을 억제하면서 Cu박막의 부식을 방지하며 패드에 의해 연질의 Cu<sub>2</sub>O막 층이 제거됨과 동시에 노출된 Cu 박막이 다시 Cu<sub>2</sub>O 층으로 형성되는 반복적인 메카니즘을 갖는다. 그림4는 연마율과 비균일도를 나타낸 그림이다. 연마율은 산화제의 첨가량이 1:1~1:5까지 증가함에 따라 증가를 하는데 1:1에서는 313Å 정도의 연마율을 보였으며 1:2에서는373Å 정도의 약간의 증가를 보였고 1:3에서는 440Å 정도의 연마율을 보였다.

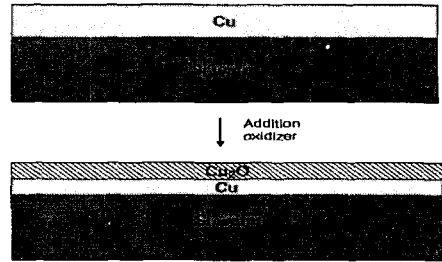


그림 3. Cu-CMP공정의 부동태층 형성.  
Fig. 3. Schematic diagram of Cu-CMP Mechanism.

이는 산화제의 첨가량이 증가함에 따라 빠른 부동태층의 형성과 빠른 제거에 기인한 것으로 보이며 1:5에서는 1060Å로서 아주 높은 연마율을 보였으나 그림5와 그림6에서와 같이 SEM분석 결과 표면층의 micro scratch가 많이 발생함과 동시에 부식층을 일으켰음을 육안으로 확인할 수 있다. 이는 산화제의 첨가량이 증가할수록 연마율은 증가를 하나 박막표면이 Cu<sub>2</sub>O의 이상적인 부동태층이 형성이 되기 이전에 급속한 화학반응에 의해 CuO의 박막의 형성이 이루어진 것으로 보이며 표면층의 micro scratch는 연마입자의 aggregation현상에 의해 연마입자가 1.35μm로 증가하기 때문으로 생각된다. 비균일도는 산화제의 첨가량이 1:1인 경우가 2.98로서 안정된 균일도를 나타냈으며 전반적으로 7%이하의 비균일도 특성을 나타내었다

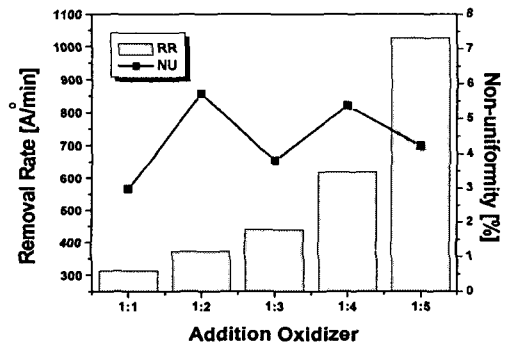


그림 4. 산화제 첨가량에 따른 연마율과 비균일도.  
Fig. 4. non-uniformity and removal rate regarding the additional volume of oxidizer.

#### 4.결 론

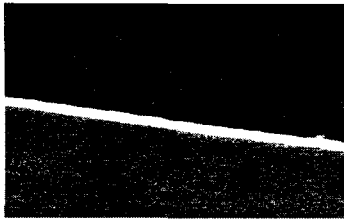
본 논문에서는 산화제의 첨가량에 따른 W 슬러리의 Cu CMP특성과 연마제 입자의 입도특성을 알아보았다. 산화제의 첨가량이 1:1~1:4까지 증가할수록 연마입자는 산화 부식작용에 의해 계속 감소함을 알수 있었으며 1:5에서는 aggregation현상에 의해 다시 증가를 보임과 동시에 micro scratch가 형성되었음을 알수 있었다. 또한 비균일도는 전반적으로 7%이하의 안정적인 특성을 보였다. 이상과 같이 Cu CMP에 있어서 산화제의 역할이 중요함을 알수 있었고 이상적인 부동태 층을 형성과 더불어 높은 연마율과 안정적인 비균일특성을 얻기 위해서는 산화제의 적절한 배합이 고려되어야 할것이다.

#### 감사의 글

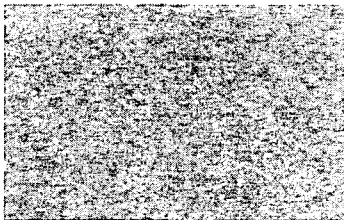
이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음.(KRF-2002-005-D00011)

#### 참고 문헌

- [1] 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), pp .77-79, 1999.
- [2] 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, pp. 322-326, 1999.
- [3] Woo-Sun Lee, Sang-Yong Kim, Yong-Jin Seo, 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, pp. 63-68. 2001.
- [4] Z. Lin, J. Zahka, and G. Vasilopoulos,"Filtration of CMP Slurries in Chemical Delivery Systems, Proceedings of Workshop on Contamination in Liquid Chemical Distribution Systems", SEMICON West 97, July 13, 1997.



(a)



(b)

그림 5. 산화제 첨가량 1:1의 SEM(a)단면, (b)표면.  
Fig. 5. SEM image of post-CMP(1:1 ratio)  
(a)cross sectional image (b)surface image.



(a)



(b)

그림 6. 산화제 첨가량 1:5의 SEM(a)단면, (b)표면  
Fig. 6. SEM image of postCMP(1:5 ratio)  
(a)cross sectional image (b)surface image.