

## 금속 CMP 공정에서 연마제와 슬러리 케미컬에 의한 passivation layer의 연마특성

박창준, 서용진, 이경진, 정소영, 김상용\*, 이우선\*\*

대불대학교 전기공학과, 동부아남 Fab\*, 조선대학교 전기공학과

### Polishing Characteristics of passivation layer by abrasive particles and slurry chemical in the Metal CMP process.

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

Daebul Uni., Dongbu Anam Fab\*, Chosun Uni.\*\*

#### Abstract

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 tungsten passivation layer in order to obtain higher removal rate (RR) and very low non-uniformity (NU%) during W-CMP process. In this paper, we investigated the effects of oxidizer on W-CMP process with three different kinds of oxidizers, such as  $H_2O_2$ ,  $Fe(NO_3)_3$ , and  $KIO_3$ . In order to compare the removal rate and non-uniformity of three oxidizers, we used alumina-based slurry of pH 4. According to the CMP tests, three oxidizers showed different removal mechanism on tungsten surface. Also, the microstructures of surface layer by AFM image were greatly influenced by the slurry chemical composition of oxidizers. The difference in removal rate and roughness of tungsten surface are believed to be caused by modification in the mechanical behavior of  $Al_2O_3$  abrasive particles in CMP slurry. Our stabilized slurries can be used as a guideline and promising method for improved W-CMP process.

#### 1. 서론

반도체 CMP 공정은 차세대 배선의 도입을 맞이하여, 연마할 대상은 더욱 다양해지고 있으며, 이에 발 맞추어서 소모제에 대한 개발도 활발히 연구중이다[1]. 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)[2]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 부동태 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[3]. 또한 W CMP용 슬러리의 산화제(oxidizer)로는  $Fe(NO_3)_3$ , 연마제로는  $Al_2O_3$ 를 채용한 것이나, 산화제에  $KIO_3$ 를 사용한 것, 그 외  $H_2O_2$ 와 실리카계 슬러리 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 알맞은 산화제를 선택하고, 투입량 또한 최적화가 필요하다. 이러한 산화제로는  $Fe(NO_3)_3$ ,  $H_2O_2$ 와 자체적으로 산화 능력을 가지고

있는 MnO<sub>2</sub> 등이 있는데 이러한 산화제들은 각 물질에 따라 CMP 특성이 달라진다.

본 논문에서 W CMP에서 산화제에 의한 부동태층(Passivation layer)의 연마 특성을 비교 고찰하기 위해 산화제로서 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KIO<sub>3</sub>을 이용하여서 W CMP 공정을 수행하였다.

## 2. 실험

본 실험에서는 산화제로는 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KIO<sub>3</sub>을 사용하였고, DIW를 이용하여 각각 5% 수용액 제조하여 첨가하였다. 연마를 위해 사용된 웨이퍼는 W/Ti/TiN/TEOS/Si 구조로 증착된 블랑켓 웨이퍼였으며, 슬러리는 R사의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based 슬러리를 사용하였으며, CMP 장비는 그림 1과 같이 G & P Technology의 POLI-380을 사용하였고, 연마패드는 Redel사의 IC-1300과 Suba IV 패드를 PSA-II로 접착시킨 이중 패드를 사용하였다.

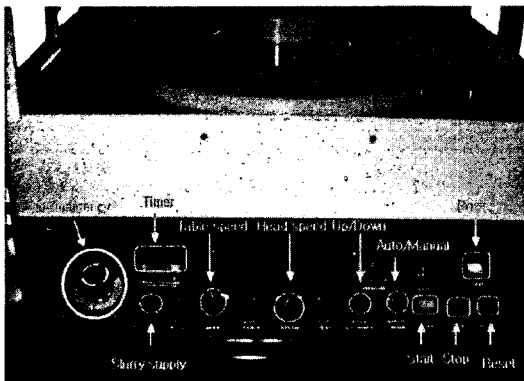


그림 1. CMP 장비의 조작 패널.

Fig. 1. Photographs of CMP equipment showing a control panel.

표 1은 본 CMP 공정에 적용된 공정변수를 요약한 것이다. 테이블과 헤드의 회전속도는 70 rpm으로 동일하게 셋팅하였고, 헤드압력은 60 g/cm<sup>2</sup>로 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 이용해서 충분히 교반시켜주었고, CMP 후의 세정공정은 2%의 NH<sub>4</sub>OH

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 <sup>2</sup>
Pad Width	16 inch
Pad	IC 1300 + Suba IV
Time	60 sec
Post-CMP Cleaning	NH <sub>4</sub> OH → Ultrasonic

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 W CMP Mechanism

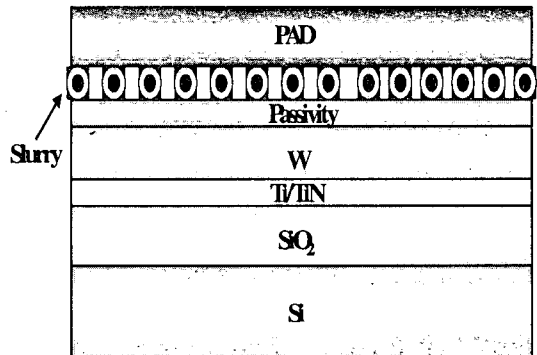


그림 2. 텅스텐 CMP 메커니즘의 개략도.

Fig. 2. Schematic diagram of W CMP Mechanism.

W CMP의 메커니즘은 그림 2와 같이 슬러리 연마제에 의한 연마와 슬러리 케미컬에 의한 표면 패시베이션의 반복된 공정으로 진행되어진다. CMP 동안 높은 연마율과 낮은 균일도를 달성하는데 있어 필수적인 단계로서 금속 패시베이션에 대한 산화제의 효과를 이해하는 것이 매우 중요하다. 그림 2에서도 알 수 있듯이 W 막질 위에 슬러리에 의해서 부동태(passivity) 층이 형성되어지고 기계적인 PAD

와의 연마(abrasion) 작용에 의해서 연질의 산화층이 연마되어지게 된다.

3.2. 산화제에 따른 연마율 특성

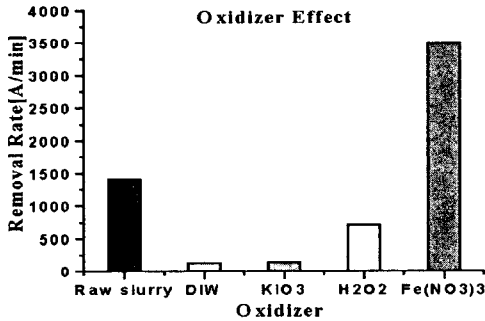


그림 3. 산화제 따른 연마율 비교

Fig. 3. Comparison of removal rate as a function of different oxidizers.

그림 3은 각 산화제에 대한 연마율을 비교하여 나타난 그래프이다. 그림에서 알 수 있듯이 상업용으로 시판되는 W 원액의 슬러리의 경우에는 1500Å의 연마율을 보이고 있고, DIW와 KIO<sub>3</sub>를 첨가한 경우에는 거의 연마가 되지 않았고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에서는 700Å 정도의 연마율을 보였으나 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 산화제로 첨가한 경우에는 원액의 W 슬러리보다 3배 정도의 우수한 CMP 특성을 보이고 있음을 알 수가 있다. 이는 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>가 가장 우수한 산화제 역할을 하고 있음을 의미하는 것으로 다음과 같이 passivation layer의 형성 메카니즘을 예측해 볼 수 있다. 산화제로 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>가 사용되었을 때 Fe<sup>+3</sup> 이온들과의 산화작용으로 인해 FeWO<sub>4</sub>의 표면층이 형성되는 반면에 KIO<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>이 사용된 경우에는 복잡한 non-stoichiometric의 WO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>와 같은 이중 산화막을 형성하기 때문으로 생각된다.

3.2 AFM 분석

그림 4에서 그림 6은 W CMP 후 AFM에 의한 표면 사진을 나타낸 것이다. 세 종류의 산화제 모두 Roughness들은 0.11nm ~ 0.164nm로 모두 양호하게 나타났다. 그러나 그림에서도 알 수 있듯이 산화제의 영향으로 하얗게 보이는 defect들이 다수 형성

되고 있음을 볼 수 있다. 특히, 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 슬러리에서 많이 발생하였다. 이는 산화제의 첨가량을 5%로 고정하지 않고, 다른 논문들에서 보고[4]된 바와 같이 소량으로 적절히 조절하면 해결될 수 있을 것으로 생각된다. 이미 적정 수준의 산화제가 첨가되어 있는 상업용 완제품의 슬러리에 산화제의 영향을 알아보기 위해서 5%의 산화제를 더 첨가함으로써 산화제가 과다한 양으로 첨가되는 결과를 초래하여 산화제의 영향이 너무 강해서 defect가 다수 형성되어진 것으로 예측된다. 그러나 이런 점들을 보완하기 위해서 앞으로는 산화제의 적정량을 조사하여 defect의 영향을 최소화하는 것이 무엇보다 더 중요한 것이다. 즉, 대표적인 산화제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>와 KIO<sub>3</sub>을 소량 첨가하여 연마특성을 개선할 수 있는 연구도 수반되어야 할 것이다.

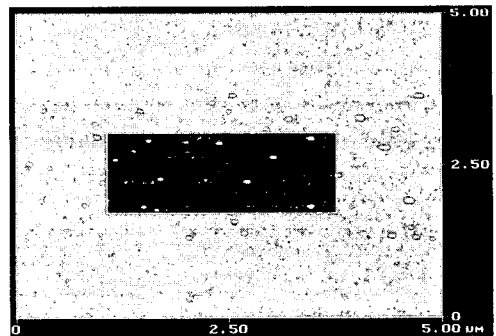


그림 4. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화제의 경우 AFM 이미지.

Fig. 4. AFM image as a function of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidizer.

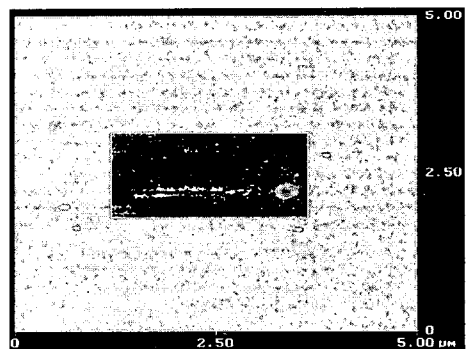


그림 5. KIO<sub>3</sub> 산화제의 AFM 이미지.

Fig. 5. AFM image of KIO<sub>3</sub> oxidizer.

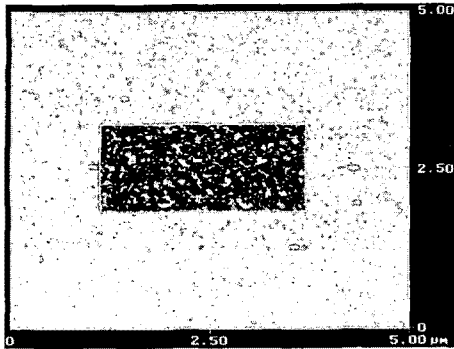


그림 6. Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 산화제의 AFM 이미지.  
 Fig. 6. AFM image of Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oxidizer.

#### 4. 결 론

이상에서 고찰한 바와 같이 W CMP에서 산화제의 역할은 매우 중요함을 알 수 있었다. 본 실험에 서는 산화제로 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 사용한 경우 상업용 슬러 리 보다 더 우수한 특성을 나타내었다. 이러한 산화 제들은 여러 가지 종류들이 있고, 산화제들이 슬러리 내의 특성 또한 각기 조금씩은 다르게 나타났다. 특 히 연마율면에서 살펴보았던 것처럼 각각의 산화제 의 영향에 의해서 많은 양의 연마율의 차이를 보이 고 있음을 알 수가 있었다. AFM 이미지를 살펴보다 라도 Roughness들이 2nm 이하로 양호하게 제어되 었으나, 산화제의 첨가량에 따라서 조금씩의 결함들 이 발생하였다. 따라서 향후, 높은 연마율, 양호한 광 역 또는 국부적인 평탄도, 고선택비의 확보, post-CMP 표면 세정 등과 같이 CMP 공정이 요구 하는 필요조건들을 모두 만족할 수 있는 산화제의 개발을 위해서는 complexing agent를 적정량 첨가하 여 산화제를 안정하게 제어하는 것이 선행되어야 할 것으로 보인다.

#### 감사의 글

이 논문은 2002년 학술진흥재단의 중점연구소 지원 에 의해서 연구되었음.(KRF-2002-005-D00011).

#### 참고 문헌

[1] 정해도, "CMP 공정에 사용되는 연마 소모자재의 기술의 이해", 전기전자재료 학회지, Vol. 12, No. 10, p.19, 1999.

[2] 김철복, 김상용, 서용진, "CMP 공정에서 마이크로 스크래치 감소를 위한 슬러리 필터의 특성", 한국전기전자재료학회 논문지, Vol. 14, No. 7, p. 557, 2001.

[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",

[4] C. Raghunath, K. T. Lee, E. A. Kneer, V. Mathew, and S. Raghavan, in Chemical Mechanical Planarization I, I. Ali, and S. Raghavan, Editors, PV 96-22, p. 1, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1996).