

Ceria 입자 Oxide CMP에서의 연마 균일도 연구

임종훈, 이재동, 홍창기, 조한구, 문주태

삼성전자 반도체연구소

Investigation of Uniformity in Ceria based Oxide CMP

Jong-Heun Lim, Jae-Dong Lee, Changki Hong, HanKu Cho, and Joo-Tae Moon

Semiconductor R&D Center, Samsung Electronics Co.,Ltd

Abstract

본 연구는 Diluted Ceria 입자를 사용한 SiO₂(Oxide) CMP 현상에 대한 내용이다. Ceria Slurry의 경우 Silica Slurry와 비교하였을 때 Oxide Wafer 표면과 축합 화학반응을 일으키며 Chemistry Dominant 한 CMP Mechanism을 따르고, Wafer Center Removal Rate(RR) Fast의 특성을 가진다. Ceria Slurry의 문제점인 연마 불균일도를 해결하기 위해 Tribological System을 이용하였다. CMP Tribology는 Pad-Slurry 유막-Wafer의 System을 가지며 윤활막에 작용하는 마찰계수(COF)가 주요 인자이다. Tribology에 적용되는 Stribeck Curve를 통해 Slurry 윤활막의 두께(h) 정도를 예상할 수 있으며, 이 윤활막의 두께를 조절함으로써 Uniformity 향상이 가능하다. 이 Ceria Slurry CMP의 연마 불균일도를 향상시킬 수 있는 방법으로 pH 조절 및 점도 증가가 있다. Ceria 입자 CMP는 분산액의 pH 변화에 강한 작용을 받게 되며 pH5 근방에서 최적화된 Uniformity가 가능하다. 점도를 증가시키는 경우 유막 h가 증가하게 되어 Ceria Slurry의 유동이 균일 분포 상태에 가까워지며 Wafer Uniformity 향상이 가능하다.

Key Words : Ceria, Slurry, Friction, Viscosity, Hersey Number

1. 서 론

반도체 화학 기계적 연마(CMP) 공정은 연마 속도와 압력 이외에도 Pad, Slurry의 유막, Slurry의 화학 작용에 의해 Wafer 표면에 발생하는 박막 등의 다양한 변수가 작용되는 복잡한 공정이다. CMP 공정은 상대 운동하는 두 고체인 Pad와 Wafer 그리고, 유막을 형성하는 Slurry로 구성되어 있기 때문에, 두 마찰면의 마찰계수(COF)가 주요한 요소인 Tribological System으로 나타난다. 이를 배경으로 한 CMP 공정은 Slurry라는 유체가 개입된 두 개의 표면이 상대 속도와 압력을 가지고 운동을 하는 전형적인 윤활과 마멸을 이용하는 공정으로 Pad-Slurry-Wafer 계의 상호 작용의 결과로서 표면의 직접적인 연마가 발생하게 된다. [1,2]

Slurry가 주입된 상태에서 두 면의 접촉 상태는 그림1에서 볼 수 있는 Stribeck 곡선에 의해 나타난다. Stribeck 곡선은 유체 베어링에서 유막의 두께와 마찰계수(COF)의 변화를 나타낸 곡선으로 최근 반도체 CMP 분야에 이론적인 모델로 많이 사용되고 있다. Boundary Lubrication은 압력이 크거나 속도와 점도가 낮은 조건에서 발생하며 두 면이 직접 접촉하고 있는 상태로 COF 값이 높다. Mixed Lubrication은 중간영역으로 두면 사이의 Adhesion이 발생하는 경우 계면의 연마량이 증가한다. Hydrodynamic Lubrication은 Slurry 유막의 두께가 두꺼운 경우로 마찰 현상은 Slurry의 점도와 두께에 의존하며 압력에 대한 영향은 적다. 실제 CMP 공정에서는 공정 압력, Slurry 종류 및 입자 형태 등에 따라서 윤활 상태가 달라지게 된다. [3,4]

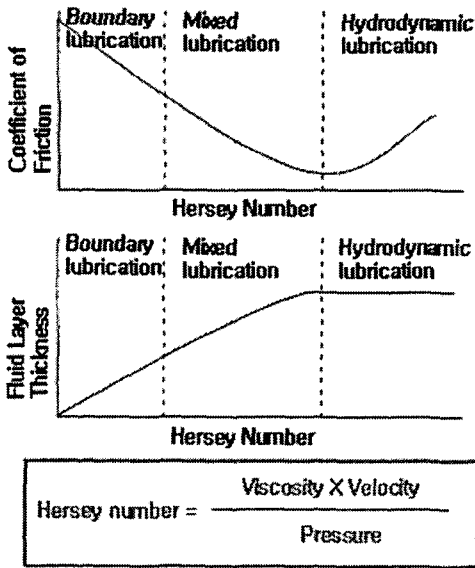


그림1. Stribeck 곡선과 Hersey Number

그림1에 나타나고 있는 Hersey Number가 크면 Hydrodynamic Lubrication에 가까움을 의미한다. Hersey Number는 윤활상태를 좋게 하는 값(점도*속도)과 윤활상태를 억제하는 값(압력)의 비를 나타내고 있으며, 이 수가 클수록 Slurry 윤활 두께가 크게 된다.

현 CMP 공정에 사용되는 Ceria Slurry는 Silica Slurry에 비하여 고선택비를 가지고 있기 때문에 공정 Control이 용이하고 Pattern Size와 Density 의존성이 적어 Dishing과 Erosion이 작은 장점을 가진다. 일반적으로 Ceria 연마 입자는 Silica 연마입자에 비해 Oxide와의 화학반응이 빨라 1/10 이하의 적은 입자 양으로도 동등한 연마속도를 낼 수 있다. 이 Ceria 연마 입자를 이용한 CMP는 Silica 입자를 사용한 것과 비교하여 CMP 거동에서 많은 차이를 가진다. 본 논문에서는 Ceria 입자의 CMP 거동을 Tribology적인 입장에서 살펴보고 Ceria CMP의 Uniformity를 향상시키는 방안을 살펴본다.

2. 본 론

2.1 Ceria Abrasive 의 CMP 거동 현상

Ceria 입자를 사용하는 Slurry의 경우, 기존의 Silica Slurry에 비해 분산성은 좋지

않으나 고선택비 등 많은 장점을 가지고 있어 CMP 공정의 사용량이 점점 늘어나고 있다. 하지만 Ceria CMP는 Wafer Center Removal Rate(RR)이 높고 Loading Time이 발생하는 등의 Silica 입자를 사용하였을 때와는 다른 CMP 거동을 보인다. Ceria 입자의 CMP 거동 현상을 알아보기 위하여 Diluted Ceria의 CMP 기본 특성을 테스트 하였다. Ceria는 Hitachi사의 HS8005A 5% 원액을 50배 희석한 0.1%로 사용하였으며 첨가제를 더하지 않았다. Polisher는 Rohm&Hass IC1000/Suba4 Pad가 장착된 AMAT사의 Mirra 장비를 사용하였고, 공정 조건은 Platen 93rpm/ Head 87rpm/ Down Pressure 3.3psi로 CMP를 진행하였다.

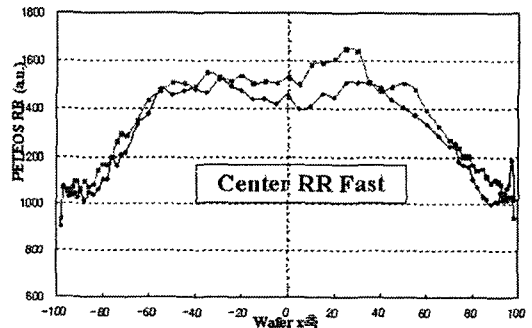


그림2. Ceria Oxide CMP 시의 x축 연마율 Profile

그림2는 Ceria 입자를 사용하여 Oxide CMP를 한 후의 Wafer x축 제거량 Profile을 나타내고 있다. 제거량 기준에서 Wafer의 Edge에 비해 Center의 연마량이 크다. 이는 Silica 입자를 사용하였을 때는 나타나지 않는 결과로 CMP 후의 Uniformity를 나쁘게 하는 주 요인이 된다. 이러한 현상은 지금까지 정확한 해답이 없는 상태로 Ceria 입자의 CMP Mechanism에서 유추해 볼 수 있다. Silica 입자를 사용한 Oxide CMP Mechanism은 먼저 Oxide가 $Si(OH)_4$ 수산화물을 형성한다. 수산화물 층은 약하기 때문에 Silica 연마 입자에 의해 물리적으로 제거됨과 동시에 제거된 수산화물의 일부는 용해되는 과정을 가지는 Mechanical한 면이 강하다. 반면에 Ceria Slurry는 Silanol Group과 Ceria 입자 표면과의 축합 화학반응 (Condensation Reaction)을 통한 연마 매커니즘을 가진다. [5,6] $Ce-OH + -Si-OH \rightarrow Ce-O-Si- + H_2O$ 형태의 반응식을 따르며 Ceria

입자를 사용하였을 경우, Oxide 표면을 뜯어내는 형태 (Chemical Tooth)의 CMP Mechanism을 가진다. 이는 Ceria와 Silica 사이에 강한 화학적 작용(Chemical Interaction)이 작용하기 때문이며, Silica 입자에 비해 Chemical한 면이 중요한 Factor이다.

이러한 Ceria 입자의 CMP Mechanism과 그림1에서 살펴본 Stribeck Curve 의 관계를 이용하면 다음과 같은 이론이 성립된다. CMP 진행시의 Wafer 내 Slurry의 유동 현상은 Wafer Center 에 비해 Edge의 Flow가 훨씬 크다.[7] 이는 Modeling 방법을 통해서도 나타나고 있으며, Particle Image Velocimetry (PIV)에서 실제 Edge Fast 유동 현상을 통해 Slurry Flow가 확인되어진다. Wafer와 Pad 사이의 Slurry 유회 영역의 크기 h 는 그림1의 Hersey Number와 관련되며 점도(Viscosity)와 속도 (Velocity)에 비례하는 함수이다. [8,9]

h 가 높을수록 Hydrodynamic Lubrication 영역에 가까워지며, h 가 작을수록 Boundary Lubrication 영역으로 가게 된다. Wafer Center 부분은 h 가 낮아 Edge에 비해 Boundary Lubrication 영역에 가까운 상태가 된다. Boundary Lubrication 영역의 특징은 Wafer와 Pad의 Contact Area가 많으며, Hydrodynamic Lubrication 영역에 비해 상대적으로 Chemistry 작용에 따른 연마효율이 크다. Ceria 입자를 사용한 Oxide CMP는 Contact이 많은 지역에서 CMP 특성을 잘 나타내며, Hydrodynamic Lubrication 에서는 CMP 현상이 상대적으로 낮다. [6]

2.2 pH 변화에 따른 Ceria based Oxide CMP

Ceria 입자 분산액은 기본적으로 중성을 가진다. KOH와 HCl 을 첨가하여 pH를 변화시켜가면서 Oxide CMP를 진행하였을 때의 RR과 연마 불균일도를 그림3에 나타내었다. Oxide RR은 pH 8~10에서 최고값을 가지며, 그 이상의 pH에서는 더 이상 증가하지 않고 pH가 산성 영역으로 떨어지면 RR 이 급속하게 감소한다. Silica 입자의 경우, pH가 염기 쪽으로 증가할수록 Oxide CMP의 RR이 계속 커지나, Ceria 입자는 약염기 영역에서 최고 RR 값을 가진다. 산성에서 RR이 낮은 것은 pH가 산성 영역일수록 Silanol Group의 해리(Dissociation) 정도가

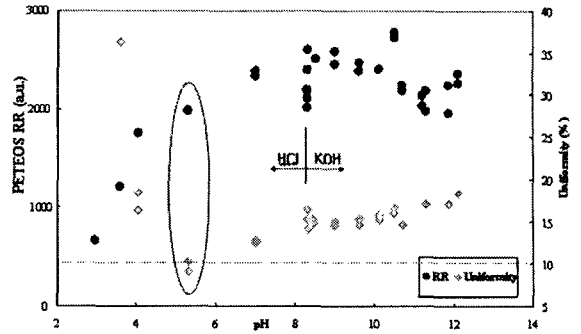


그림3. Ceria Slurry pH별 CMP RR & WIWNU 관계

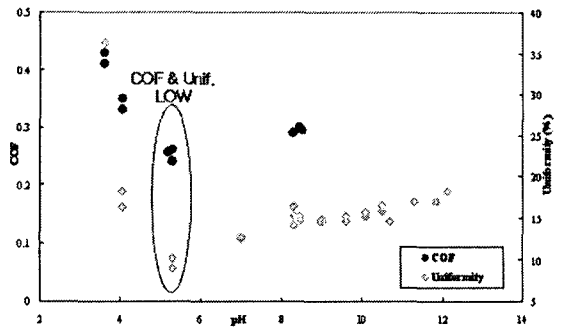


그림4. Ceria Slurry pH별 COF & WIWNU 관계

낮아져서 Ceria 입자 표면과의 축합 화학반응의 연마 매커니즘을 가지기 어렵기 때문이다.[4] Oxide CMP RR과 연마 불균일도는 pH가 낮아짐에 따라 떨어지는 비슷한 경향을 보이나 강산 영역에서는 경향성이 맞지 않다. 이 연마 불균일도의 관계를 CMP시 나타나는 마찰계수 (COF)와 비교하여 보았다.

그림4는 Ceria Slurry의 pH에 따른 COF와 연마 불균일도(WIWNU)의 관계를 나타내고 있다. COF와 Uniformity와의 관계를 보면 COF와 불균일도는 비례함을 알 수 있다. 이것은 힘이 Wafer에 작용하는 지점과 관련 되어지고 COF가 커질수록 Wafer Edge 쪽으로 힘의 작용점이 이동하게 되어 연마 불균일도가 나빠진다는 'Von Mises Stress' 현상과 연마 불균일도와와의 관계 이론으로 설명되어진다.[10]

Ceria Slurry의 pH가 변함에 따라 COF 값의 변화가 일어나는데 이 COF는 Interfacial Electrostatic Interaction (내부 정전기적 상호작용), Wafer 표면의 상태, Slurry 입자 크기 등에 강하게 의존하는 것으로 알려져 있다.[11]

그림4에서 pH5 근방에서 COF 값이 가장 낮고 중성이나 산성 영역 쪽 영역에서는 상대적으로 COF 값이 높게 나오고 있다. 중성 또는 염기성 영역에서 COF 값이 높은 결과를 보이는 것은 Ceria 입자와 Oxide Wafer 표면의 Electrostatic Interaction 변화에 원인이 있다.

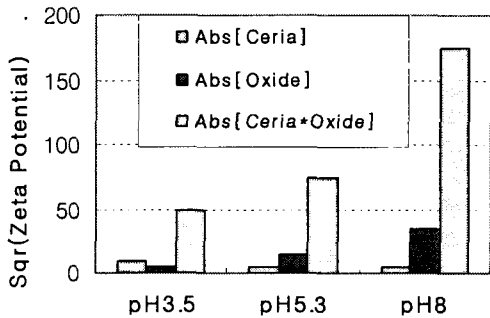


그림5. Ceria-Oxide의 pH별 Zeta전위 곱(절대치)

두 표면 사이의 Electrostatic Interaction은 각 표면 전하를 곱한 절대값 ($Abs[F \cdot q1 \cdot q2]$)에 비례한다.[11] 여기서, F는 Electrostatic Force 이고 q는 표면 전하이다. 따라서 pH에 따른 Ceria 입자와 Oxide Wafer의 Zeta Potential의 곱은 Electrostatic Interaction의 정도를 나타내는 척도로 사용이 되며 그림5에서 그 값을 표기하고 있다. 그러나, $Abs[Ceria \cdot Oxide]$ 결과에 따르면, pH가 강한 산성 영역으로 변할 때의 Electrostatic Interaction과 COF가 비례하는 결과는 보이지 않고 있다. 이는 COF가 Electrostatic Interaction에 영향을 받지만 Slurry 입자의 크기 변화에도 의존성이 있다는 것을 보여 준다. 실제 Ceria Slurry의 pH별 입자 평균 크기를 측정한 결과, pH4 이하의 산성 영역에서는 Ceria 입자의 분산성이 나빠지고 평균 입도가 증가하는 현상을 보였다. 마찰력은 입자에 의해 영향을 크게 받게 되며, 이러한 Ceria의 평균 입도 증가는 낮은 pH 영역에서의 마찰력을 증가시키는 원인으로 판단된다.

연마 불균일도를 평균값으로 비교하는 방법도 있으나 Wafer Center/Edge의 CMP 정도를 보려면 x축 RR Profile 비교가 필요하다. Ceria를 사용한 CMP는 분산액의 pH의 변동에 강한 작용을 받게 되며, 연마 불균일도에도 영향을 미친다.[11]

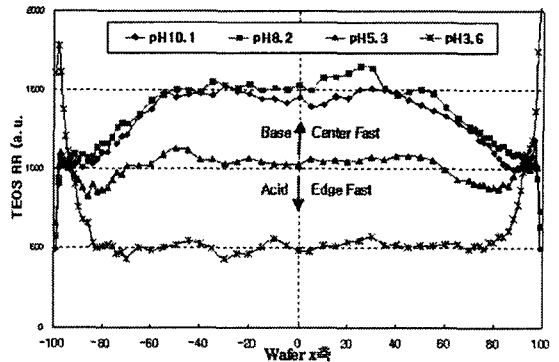


그림6. Ceria Slurry pH별 연마율 x축 Profile

그림6은 Ceria Slurry pH에 따른 Oxide 연마율의 Wafer x축 Profile을 나타내고 있다. 중성 및 염기성 영역에서 Wafer Center RR Fast 현상이 나타나며, pH가 산성 영역으로 갈수록 상대적으로 Wafer Edge RR은 증가한다. 이 현상은 앞에서 살펴본 Stribeck Curve 이론으로 풀이할 수 있다. 중성 및 염기성 영역에서의 Center RR Fast는 그림2을 통해서 살펴보았으며, 산성 영역으로 옮겨질수록 Silanol Group과 Ceria 입자 표면과의 화학반응을 통한 연마 매커니즘을 갖기 어렵다. 이는 Wafer Center의 윤활 두께 h가 작아 CMP 영향을 많이 받았으나, 산성에서는 그 효과가 반감되고 상대적으로 Center RR이 낮아지는 결과를 가져온다.

2.3 점도 변화에 따른 Ceria based Oxide CMP

Uniformity 향상은 Slurry 점도 (Viscosity)의 변화를 통해서도 얻을 수 있다. 그림7은 Ceria Slurry 점도 증가에 따른 Oxide 연마율의 Wafer x축 Profile 변화 및 Hersey Number와 Uniformity와의 관계를 나타내고 있다. 점도 증가는 고분자 화합물을 첨가하여 Slurry 특성을 변화시켰다. Stribeck Curve 이론에 따르면 윤활 영역의 크기 h는 점도에 비례한다.[8,9] Slurry의 점도가 커졌을 때, Hersey Number가 커지게 되며 h가 높아지게 되고 Hydrodynamic Lubrication 영역에 가까운 상태가 된다. Hydrodynamic Lubrication 상태에 가까워질수록 Slurry의 유동상태는 원활하여 균일 분포(Homogeneous Distribution) 상태에 근접하게 된다. 이러한 특성이 Wafer 내 연마 불균일도를 낮추는 역할을 하는 것이다.

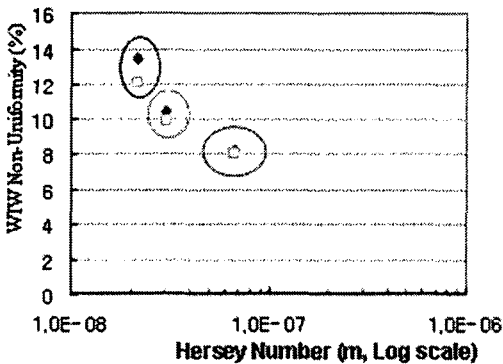
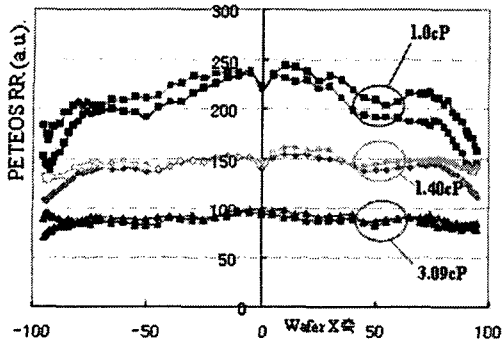


그림7. Ceria Slurry 점도 변화에 따른 연마 균일도 및 Hersey Number와의 관계

또한, Wafer Center 쪽이 Boundary Lubrication 영역에서 멀어지므로 CMP 특성이 낮아지게 되고 상대적으로 Wafer Center RR이 떨어지게 된다. 이러한 특성으로 인해 Slurry 점도 증가 시 Hersey Number 및 윤활 두께가 증가하게 되고 그림7에서처럼 연마 불균일도도 개선되게 된다.

3. 결론

지금까지 Diluted Ceria 입자를 사용한 Oxide CMP 특성을 알아보았다. COF가 주요 인자인 Tribology 현상을 CMP Mechanism에 잘 적용시킬 때는 연마 불균일도를 향상시킬 수 있는 중요한 해결 방안을 알 수가 있다.

Ceria Slurry CMP의 연마 불균일도를 향상시킬 수 있는 방법으로 pH 조절 및 점도 증가가 가능하다. Ceria 입자 CMP는 분산액의 pH 변화에 강한 작용을 받게 되며 pH5 근방에서

최적화된 Uniformity가 가능하다. 점도를 증가시키는 경우 Slurry 유막 h가 증가하게 되어 Ceria Slurry의 유동이 균일 분포 상태에 가까워지며 Uniformity 향상이 가능하다.

참고 문헌

- [1] 박범영, 이현섭, 김형재, 서현덕, 김구연, 정해도, "CMP 결과에 영향을 미치는 마찰 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회 논문지, 17권, 10호, p.1041, 2004.
- [2] 김형재, "CMP 공정에서 재료 제거 기구에 영향을 미치는 접촉 계면 특성에 관한 연구", 부산대학교 공학박사 학위논문, 2003.
- [3] S. Runnels, "Tribology Analysis of Chemical-Mechanical Polishing", J. Electrochem. Soc., Vol.141, No.6, p.1698, 1994.
- [4] D. Evans, "Slurry Admittance and Its Effect on Polishing", Mat. Res. Soc. Symp., Proc. Vol.767, 2003.
- [5] L. Cook, "Chemical Processes in Glass Polishing", J. Non-Crystalline Solids, 120, p.152, 1990.
- [6] D. Evans, "Cerium Oxide Abrasives-Observation and Analysis", Mat. Res. Soc. Symp., Proc. Vol.816, 2004.
- [7] G. Muldowney, "A Computational Study of Slurry Flow in Grooved CMP Polishing Pads", CMP-MIC Conference, 2004.
- [8] B. Mullany, "The Effect of Slurry Viscosity on Chemical-Mechanical Polishing of Silicon Wafers", J. Materials Processing Technology, 132, p28, 2003.
- [9] H. Jacobsen, "Metrological Assessment of the Coefficient of Friction of Various Types of Silica Using the Motor Current During ILD-CMP", Mat. Res. Soc. Symp., Proc. Vol.816, 2004.
- [10] D. Wang et al., "Von Mises Stress in Chemical-Mechanical Polishing Process", J. Electrochem. Soc., Vol.144, No.3, p1121, 1997.
- [11] J. Abiade, "Investigation and Control of Chemical and Surface Chemical Effect During Dielectric CMP", Mat. Res. Soc. Symp., Proc. Vol.816, 2004.