

## CMP post cleaning 공정



박래학

현대반도체(주) 중앙연구소 차장

### 1. 서 론

반도체 제조 공정에서 미세 선 폭 형성을 위하여 증착 막의 균일성 및 defect 제어성(cleanness)을 중요시 여김에도 불구하고, 증착 막 평탄도(planarization) 차이에 따른 미세 선 폭 형성 시 어려움을 극복하기 위하여 wafer level 평탄화 공정으로 CMP 공정 적용이 필수적으로 요구되어지게 되었다<sup>1), 2)</sup>.

CMP 공정을 이용 함으로써 미세 선 폭 형성을 위한 평탄 도는 확보할 수 있으나, CMP 공정이란 미세 입자(particle)가 함유된 용액을 연마제로 이용하여 연마를 진행하는 공정으로 CMP 공정 중 wafer 표면에 부착된 slurry 미세 입자는 wafer 표면에 particle이나 scratch를 형성 시킬 뿐만 아니라 CMP 공정에서 발생하는 chemical contamination을 발생 시켜 미세 선 폭을 갖는 반도체 device의 신뢰성에 치명적인 손상을 일으킬 수 있다<sup>3), 4)</sup>.

그래서, CMP 공정이란 평탄 도를 얻기 위하여 증착 막 표면을 연마하는 것 못지 않게 미세 입자가 포함된 연마제(slurry)를 이용하여 연마가 완료된 wafer 표면을 CMP 공정으로부터 유기되는 defect나 chemical contamination이 없는 표면을 유지 하도록 CMP 공정을

완료 시키는 post cleaning기술이 중요하게 되었다<sup>5)</sup>.

Defect나 chemical contamination 허용치가 엄격하지 않았던 선 폭을 갖는 기존 device 제조 공정에서는 CMP 공정과 후속 cleaning 공정을 별개로 진행하여 polishing이 완료된 wafer를 chemical이 함유된 DIW bath 내에 보관한 후 다음 장비인 cleaner로 이동을 시켜 cleaning 공정을 진행하는 Dry-in/Wet-out방법을 사용 하였으나, 오염 허용 치가 더욱 엄격해지는 device에 CMP 공정을 적용 하면서부터 장기간 DIW bath 보관 하거나 공기에 노출 되어 이동할 때 부분적으로 wafer 일부가 dry 되어 표면에 흡착 되는 particle 발생을 억제하기 위하여 polishing 과 post cleaning 공정을 한 장치에서 일련의 module 공정으로 진행하며 chemical contamination을 효과적으로 제거할 수 있는 chemical을 추가한 cleaning 공정을 이용하는 Dry-in/Dry-out 공정 개념이 적용되게 되었다<sup>6), 7)</sup>.

### 2. Defect 흡착 원인 및 흡착 제어 방법

#### 1) 정전기적 상호 작용(electrostatic force)

CMP 공정 진행 중 또는 진행 완료 후 발생하는 대

부분의 Defect는 연마제로 사용되는 Slurry 내에 용해되어 있는 미세 입자로 부터 발생하므로 slurry 내부의 미세 입자와 wafer 표면 사이의 기본적인 상호작용을 이해하는 것이 CMP 공정에 따른 defect를 효과적으로 제어 하는데 도움이 될 것이다. 이 두 물질 간의 기본적인 상호 작용은 분자간 상호 작용(van der Walls)과 정전기적 상호 작용(electrostatic force)으로 구분 되어 진다.

수용액 중의 하전 계면에는 전기 이중 층이 형성되며 고체가 이 수용액에 분산 되어 있는 경우 대전된 고체 표면은 계면 근방에 있는 ion의 분포에 영향을 미치고, 계면 전하와 반대 부호의 ion은 계면으로부터 멀어지는 전기 이중 층이 존재한다. 용액내의 particle 주위에 형성된 전기 이중 층은 그림 1과 같으며 그림에 나타난 것과 같이 이 전기 이중 층 내 고체에 가까운 부분에는 Stern 층이 있고, 고체 표면과 반대의 ion이 흡착해 있는 외면에는 확산 층이 있다. 이 Stern 층의 외측에는 Slipping Plane이 존재하고 이 Slipping Plane에서의 전위를 zeta potential이라 하며 이 zeta potential이 particle의 흡착과 탈리에 깊히 관여하고 있는 물성 값이다. 이때 Slipping Plane이란 고체가 용액 중에서 운동을 할 때 고체 표면으로부터 어느 두께 까지 존재하는 용액은 표면에 흡착 되어 고체 표면과 같은 운동을 하여 본래의 액 층과는 구별이 되며 이러한 경계면을 Slipping Plane이라고 한다. wafer 표면에 particle이 Brown 운동 등에 의하여 가까이 간 경우 wafer 위에 증착된 박막 및 particle 표면에 형성된 전기 이중 층은 강력한 정전기 상호 작용(electrostatic force)이 발생하며, 이때 박막과 particle의 zeta potential이 같은 부호를 갖게 되면 척력이 발생하여 particle 탈리가, 같은 부호를 갖게 되면 인력이 발생하여 박막 표면에 particle이 흡착하게 된다.

전기 이중 층은 용액 중의 particle의 입자 size와 ion 농도에 의해 그 영향 범위가 달라져 입자 농도가  $1 \times 10^{-6}$  mol/l인 경우 particle size에 무관하게 ( $>0.1 \mu\text{m}$ ) 전기 이중 층 척력이 particle 사이의 인력으로 작용하는 van der Waals potential 보다 커져서 particle 부착이 발생 되지 않으며,  $1 \text{E}-02$  mol/l 이상인 경우 입자 size에 무관하게 전기 이중 층 척력이 미치는 범위가 줄어들어 particle 사이의 인력으로 작용하는 van der Waals potential 보다 급속히 작아져서 particle 부착이 발생 하게 된다. 또한 particle size가 너무 작은 경우 ( $<0.05 \mu\text{m}$ )도 전기 이중 층 척력의 zeta potential을 이용하여 wafer 표면의 particle 흡착을 제어하기가 불가능 해진다. 일반적으로 zeta potential은 용액내의 ion density에 따른 electrolyte concentration과 pH의 함수로 표현되며 electrolyte concentration과 pH가 증가함에 따라 zeta potential은 감소하게 된다. 일반적으로 CMP 공정 후 post cleaning 시 DIW에 chemical을 추가하여 cleaning 공정을 진행 할 때 노출되는 각 증착 막 표면과 Slurry 입자의 zeta potential 방향과 크기를 조절하여 zeta potential 차에 의한 particle 흡착을 제어하는 post cleaning 공정이 사용 되고 있다. 일반적으로 slurry 내의 particle 입자는 용액 내의 수분 또는 alkali chemical과 접촉하여  $\text{OH}^-$  기를 갖으며 (-)전위를 갖으며, Si 표면은 pH와 관계 없이 (-) 전위를 갖으나, 일부 증착 막과 cleaning 공정에 사용되는 polyvinyl alcohol(PVA) brush는 낮은 pH(산성)에서는 (+), 높은 pH(알칼리성)에서는 (-)전위를 갖게 되어, post cleaning chemical로는 같은 방향의 zeta potential을 갖게 할 수 있는 alkali성 chemical을 이용하여 cleaning 공정을 진행한다. post cleaning 공정 시 chemical contamination

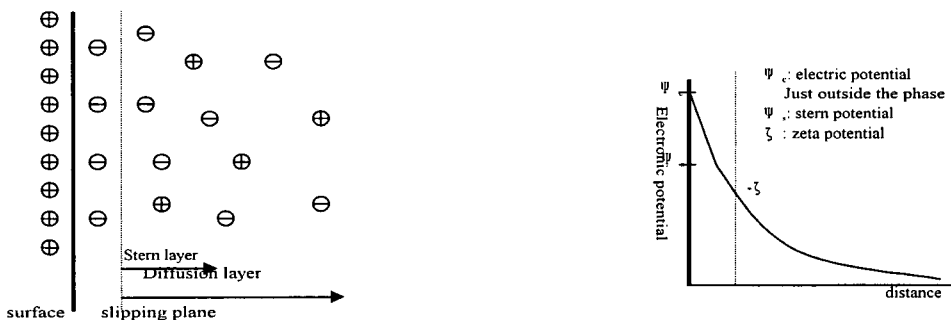


그림 1. Stern의 이론에 근거한 전기 이중 층의 구조

등의 제거를 목적으로 중성의 DIW나 DHF 같은 acid chemical을 사용하게 될 경우 각 노출 material 별 zeta potential 방향 변화에 따른 particle 흡착 제어를 목적으로 계면 활성제를 사용하게 되며, 이때 사용 되는 계면 활성제는 친수기와 소수기의 유무에 따라 ion성 과 non-ion 성 계면 활성제로 구분되며, 전리되는 ion에 따라 anion 성(R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)과 cation 성(R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) 계면 활성제로 구분 된다.

	Without Surfactant	Anionic A	Cationic A
Si	-23	-32	63
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	43	-52	45
SiO <sub>2</sub>	7	-7	55
PSL Particles	39	-67	78

표 1은 pH 3.3인 염산 중에서의 Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> 표면 및 slurry particle의 zeta potential을 나타내고 있으며 Si 표면의 zeta potential은 (-), Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Particle은 (+) zeta potential을 나타내어 Si 표면 위에서 효과적으로 particle 흡착을 제어 할 수가 없다. 그러나, anion 성 계면 활성제를 이용할 경우 모든 표면에서의 zeta potential을 (-)로, cation 성 계면 활성제를 이용할 경우 모든 표면에서의 zeta potential을 (+)로 바꾸어 효과적인 particle 흡착 역제가 가능해진다. 그러나 실제 Si 표면과 particle 흡착을 test 하면 anion 성 계면 활성제는 두 material 모두 (-) zeta potential을 갖게 되어 particle 흡착이 효과적으로 제어 되나 cation 성 계면 활성제는 Si 표면에 배양 되어 (+) zeta potential로 바뀔 때 까지 particle이 표면에 흡착 되어 초기 particle 흡착을 효과적으로 제어하기가 힘들다<sup>8), 9)</sup>.

## 2) Capillary Force

Particle이 표면에 흡착하려는 힘에는 앞에서 언급한 정전기적 상호 작용(electrostatic force) 과 van der Waals force 외에 두 입자 사이에 얇은 liquid 박막 층이 존재 할 경우 얇은 liquid 박막이 두 입자를 구속하려는 capillary force가 존재 한다. 이 capillary force는 wet 상태로 유지 되는 cleaning 공정 중 발생하는 particle 흡착력이 아니고

wafer 표면이 wetting에서 dry로 전환되는 시점, wetting 된 표면이 air를 만날 때나, cleaning 하던 wafer가 cleaning 직 후 bath로부터 air로 이동 할 때 발생하는 force로 발생 현상은 그림 2와 같으며, 반경이 R인 particle과 wafer interface에 contact angle이 0에 가까운 wetting liquid 에 의한 capillary force는

$$F_c = 4\pi R\gamma_L$$

와 같으며 입자 size가 작을수록 또는 surface tension을 줄일수록 particle 흡착을 제어 할 수 있어 Cleaning 공정 시 surface tension을 높이기 위하여 H<sub>2</sub>O(FC = 76 dyne/cm)를 사용하는 것 보다 ethylene glycol(FC = 48 dyne/cm) 이나 n-hexan(FC = 18.5 dyne/cm)을 사용 할 경우 FC를 더욱 낮추어 particle 제어를 더욱 효과적으로 할 수 있다.

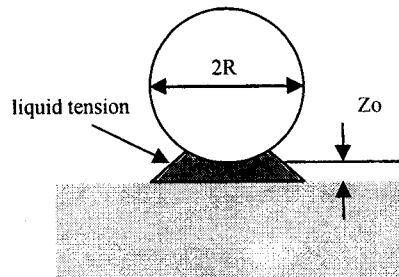


그림 2. capillary force 모델

## 3) Chemical contamination and chemical defect

Chemical contamination은 polishing 공정 중 연마제 와 연마포로 사용되는 slurry와 pad에첨가된 chemical 내에 존재하는 강한 화학 결합력을 갖는 원자와 분자들이 CMP 공정 중 연마 되는 박막의 표면 물질과의 화학 결합에 의하여 발생하거나 polishing 되어진 금속 박막 성분이 주변에 존재하는 dielectric 박막과 반응하여 dielectric 내부에 금속 막 성분이 침투 결합 되어 발생 된다. 특히 금속 막 polishing 시에는 slurry 내부에 존재하는 chemical과 polishing이 완료된 금속 막이 화학 반응을 일으켜 부분적으로 금속 막이 소실 되거나 interface attack이 발생 할 수 있다. 반면에 chemical defect는 slurry 나 pad 입자와 연마되

는 증착 막 표면 입자와의 상호 작용에 의하여 발생하며 polishing pressure나 friction force에 의하여 slurry 입자나 polishing 되어진 박막의 일부가 polishing이 완료된 박막 내부에 침투하여 defect로 존재한다. 이러한 오염을 제거하는 cleaning 방법으로는 post cleaning 시 오염원을 쉽게 용해 시킬 수 있는 특정한 chemical을 사용하여 박막 내 오염 농도를 줄이거나, CMP가 완료된 표면을 일부 stain etch 하여 오염 부위를 제거하는 cleaning 방법이 사용 된다.

### 3. Mechanical particle 제거 방법

앞 장에서는 particle이 wafer 표면에 흡착 되는 현상을 설명하고, 이 현상을 이용하여 particle 부착 확률을 최대한 억제 할 수 있는 방법에 대하여 설명 하였다. 본 장에서는 polishing 공정을 완료한 wafer 표면에 particle이 흡착 된 경우 wafer 표면이 dry 상태로 되어 wafer 표면에 solid로 흡착 되어 particle 제거가 불가능 해지기 전에 post cleaning step에서 mechanical force를 이용하여 표면에 흡착된 particle을 효과적으로 제거하는 방법에 대하여 설명하고자 한다<sup>10), 11)</sup>.

#### 1) Double side brush를 이용한 scrubbing 방법

Wafer 표면에 흡착된 particle을 제거하는 방법으로 일반적으로 재질이 polyvinyl alcohol(PVA)인 brush를 이용한 scrubbing 방법을 사용하고 있으며, 막 polishing이 완료되어 wafer 표면에 결합력이 약한 다량의 particle과 particle size가 비교적 큰 1 $\mu$ m 이상의 particle을 제거 하는데 효과적이고 wafer surface가 hydrophobic, hydrophilic 특성을 갖을 경우 모두 적용 가능하다. Brush를 이용한 scrubbing 방식은 Brush의 bristle이 wafer의 표면과 직접 contact 하는 방식과 bristle 이동에 의하여 발생하는 liquid의 moving force가 particle을 제거하는 non-contact 방식이 있으나 두 가지 방식 모두 wafer surface에 가해지는 mechanical force에 의하여 surface roughness나 scratch를 발생 시킬 수 있다.

#### 2) Hydrodynamic jets

High pressure liquid를 wafer 표면에 가하여 wafer 표면의 particle을 제거하는 방법으로 높은

압력(1000~2000psi)을 가할 경우 scrubbing step에서 제거가 불가능한 sub-micron particle을 제거 할 수 있다. 그러나 이처럼 높은 압력을 가할 경우 wafer surface에 mechanical damage를 줄 수 있어 실제 post cleaning 적용은 scrubbing 방식을 이용하여 대부분의 particle을 제거 한 후 dry station에서 낮은 압력의 liquid와 spinning force를 병행하여 사용하는 방법이 주로 사용 된다.

#### 3) Acoustic technique

Cleaning bath 내부에 acoustic transducer를 장착하여 high frequency pressure waver를 만들어 ultrasonic(20~40kHz)과 megasonic(700~1000kHz)을 이용하는 cleaning 방법으로, ultrasonic의 경우 wafer 표면의 압력 불 균일에 의하여 cavitation이 발생 할 수 있어 대부분 megasonic을 이용하며, 이때 cleaning 효과를 배가 시키기 위하여 SC-1 solution(NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:DIW=0.2:1:10)을 사용하기도 한다. 이러한 acoustic 방법을 이용하여 위에 언급한 cleaning 방법으로 제거가 힘든 미세 particle (<0.3 $\mu$ m) 제거가 가능하다.

#### 4) Chemical etching

Polishing이 완료된 표면의 chemical contamination이나 chemical defect 와 같은 오염을 제거 하는 cleaning 방법으로는 post cleaning 시 오염원을 쉽게 용해 시킬 수 있는 특정한 chemical을 사용하여 박막 내 오염 농도를 줄이거나, CMP가 완료된 표면을 일부 stain etch 하여 오염 부위를 제거하는 cleaning 방법이 사용 된다. 이때 사용하는 chemical로는 NH<sub>4</sub>OH, DHF, SC-1 등이 사용 된다. 특히 diffusivity가 높은 금속 막 polishing의 경우 cleaning 공정 시 wafer backside에 오염된 금속이나 polishing 되는 표면에 동시에 노출 되는 절연 막 내부에 오염된 trace 금속 성분을 선택적으로 용해가 가능한 chemical 사용이 필수적이다.

## 4. 결 론

지금까지 CMP 공정 중 wafer 표면에 particle이 흡착하는 원인과 particle 흡착을 최소화 하는 공정 조건 및 wafer에 부착된 particle을 wafer가 dry 되기 전 제거 하는 방법에 대하여 살펴 보았다. CMP 공정이란 평탄화 또는 Pattern의 용이성을 위하여 기

존의 평탄화 공정에 추가 되어지거나 기존 patterning 공정 대체로 사용 되는 공정으로 이러한 CMP 공정을 in-line process로 사용 할 경우 위에서 언급한 평탄화 공정의 장점을 얻을 수는 있지만 단점으로 위에서 언급된 CMP 공정으로부터 야기되는 defect 문제를 필수적으로 수반하게 된다. 이러한 CMP 공정은 항상 wetting 상태에서 공정이 진행 되며, 이때 발생한 particle은 wafer가 dry 된 경우는 제거 할 수 없는 문제가 발생하므로 polishing 공정이 진행된 후 in-situ 공정으로 cleaning 공정이 진행되어 particle이 완전히 제거 된 후 dry 상태로 후속 공정으로 wafer processing이 진행 되어져야 한다. 즉 CMP 공정 이란 polishing 공정 과 cleaning 공정이 integration 되어 평탄화 특성 확보 외에도 CMP 공정 완료 후 CMP 공정이 진행 되기 전 cleanness를 유지하도록 동시에 개발 되어야만 한다.

### 참 고 문 헌

1. Particle Deposition and removal in wet cleaning processes for semiconductor manufacturing IEEE Trans. On Semiconductor Manufacturing, 5 (2), pp. 114-120(1992. 5).
2. Particle removal from silicon wafer surface in wet cleaning process, IEEE Trans. On Semiconductor Manufacturing 6 (3), pp. 258-267(1993. 8).
3. The deposition of liquid based contaminants onto silicon surface Proc. 36th annual technical meeting of the Institute of Environmental Science, New Orleans, pp. 224-

- 228(1990. 4).
4. The Deposition of contaminants from deionized water onto hydrophobic silicon wafer, Proc. 37th Annual Technical Meeting of the Institute of Environmental Science, San Diego, pp. 885-891(1991).
5. Particle deposition mechanism onto silicon wafer, Ext. Abs. Of the 21th Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, pp. 409-412(1989. 8).
6. The Behavior of particles and their deposition control onto silicon wafer surface, Chemical Proceedings, Semiconductor Pure Water & Chemicals Conference, Santa Clara, California, pp. 144-158(1993. 5).
7. A Mechanistic study of silicon etching in NH3/H2O2 Cleaning solution J. Electrochem. Soc. 137 (4), pp. 1239-1243(1990. 4).
8. Chemical mechanical planarization of micro-electronic materials Joseph M. Steigerwald, Shyam P. Murarka, Ronald J. Gutmann, pp. 289-303.
9. J. N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, 2nd Ed. Academic Press, New York(1992), pp. 81, 152, 176.
10. R. Jairath, J. Farkas, C. K. Huaang, M. Stell, and S. M. Tzeng, Solid state Technol. 37, 71(1994).
11. R. P. Donoban, T. Yamamoto, and R. Periasamy, Mat. Res. Soc. Proc. 315, 3(1993).