

## 실리카 슬러리의 희석과 연마제의 첨가가 CMP 특성에 미치는 영향

### Effects of Diluted Silica Slurry and Abrasives on the CMP Characteristics

박창준\*, 김상용\*\*, 서용진\*

(Chang-Jun Park\*, Sang-Yong Kim\*\*, and Yong-Jin Seo\*)

#### Abstract

CMP(chemical mechanical polishing) process has been attracted as an essential technology of multi-level interconnection. However, the COO(cost of ownership) is very high, because of high consumable cost. Especially, among the consumables, slurry dominates more than 40 %. So, we focused how to reduce the consumption of raw slurry. In this paper, we presented the pH changes of diluted slurry and pH control as a function of KOH contents. Also, the removal rates of slurry with different dilution ratio were investigated. Finally, the CMP characteristics were discussed as a function of silica (SiO<sub>2</sub>) abrasive contents.

**Key Words** : CMP(chemical mechanical polishing), DIW(de-ionized water), Dilution ratio, Abrasive

#### 1. 서론

역사적으로 유리를 연마하기 위해 처음 시도되었던 CMP(chemical mechanical polishing)가 1980년 IBM에 의해 반도체 웨이퍼의 표면 연마를 위해 적용된 후, 많은 연구 개발의 노력으로 현재는 반도체 집적회로의 제조 공정 중 CMP 공정이 필수 핵심기술이 되었다[1]. 이처럼 CMP 공정 기술이 다층 배선 구조의 광역 평탄화를 위해서는 매우 효과적이지만[2,3], 그 어원에서도 알 수 있듯이 기계적인 연마패드(pad)와 화학적인 식각 작용을 하는 슬러리(slurry)를 이용하여 연마가 진행된다

로 공정 결함이 문제시되어 왔다[4,5]. 그 중에서도, 소모자재(연마패드, 탄성 지지대, 슬러리, 패드 컨디셔너)의 비용이 CMP 공정 비용의 70 % 이상을 차지하는 등 제조단가가 높다는 단점을 극복할 수가 없었다[6,7]. 특히, 고가의 슬러리가 차지하는 비중이 40 % 이상을 넘고 있어, 슬러리 원액의 소모량을 줄이기 위한 연구들이 현재 활발히 연구 중이다. 이러한 일례로 슬러리의 재활용에 의한 방법과 희석에 의한 방법이 가장 두드러지고 있다[8]. 슬러리 재활용의 경우에는 산화막 CMP 공정 시 연마제로 주로 사용되는 실리카(SiO<sub>2</sub>) 입자와 CMP 공정 후 산화막의 제거입자와의 선별이 문제가 되어 반응물을 함유한 화학액의 재처리를 거쳐 공정 전의 슬러리에 포함된 화학액의 순도로 다시 환원하는 것이 상당히 어려운 문제이다. 이러한 까닭에 슬러리의 재활용보다는 탈이온수(de-ionized water; DIW) 희석에 의한 방법을 많은 곳에서 채택 중이다.

\* : 대불대학교 전기공학과  
(전남 영암군 삼호면 산호리 대불대학교,  
Fax: 061-469-1265,  
E-mail: syj@mail.daebul.ac.kr)  
\*\* : 아남반도체 FAB 사업부  
2002년 6월 1일 접수, 2002년 7월 21일 1차 심사완료  
2002년 7월 30일 최종 심사완료

본 논문에서는 슬러리를 회석하였을 때 슬러리의 pH 변동에 대해서 1차적으로 살펴보고, 이러한 pH 변동치를 억제시키고 일정한 적정 pH로 유도하는 방법을 알아보았다. 또한, 이러한 화학적인 조절에 의해 회석된 슬러리들이 CMP 특성에 미치는 영향을 고찰해 보았고, 마지막으로 회석된 슬러리에 실리카(silica) 분말을 연마제로 첨가하여 CMP 특성에 영향을 주지 않으면서도 슬러리의 소비량을 줄일 수 있는 방법을 제안하고자 한다.

### 2. 슬러리의 회석과 pH변동

현재 산화막용 슬러리는 대부분 pH가 10~12 정도의 염기성이며, 연마제로는 실리카(SiO<sub>2</sub>)나 세리아(CeO<sub>2</sub>)계가 주류를 이루고 있다. 또한 pH를 적정수준으로 맞추기 위한 용액으로 NH<sub>4</sub>OH와 KOH 용액이 주로 사용되고 있다. 슬러리가 회석되면 원액에 비해 연마입자의 함유량이 적어지고 완충제의 양과 화학액의 양이 감소하게 된다. 그리고 수소 이온 지수인 pH 값이 변화하게 되며 CMP 공정 중의 pH 충격에 의한 대응력이 떨어진다. 이러한 여러 요인을 줄여주기 위해서 회석된 슬러리에 미량의 첨가제를 사용하여 회석된 슬러리의 특성을 보완하여 주고 있다.

일반적으로 수용액에서 [H<sup>+</sup>]나 [OH<sup>-</sup>]는 값이 매우 작으므로 척도로서 사용은 불가능하다. 따라서 수소 이온 지수를 많이 사용하고 있다. 수소 이온 지수인 pH는 수용액의 수소이온 농도([H<sup>+</sup>])의 역수의 상용 대수 값으로 정의되어진다[9].

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} = -\log[H^+]$$

탈이온수에 의해 회석된 슬러리 용액 내부의 수소 이온 농도가 변화하게 되므로 pH 값이 변화하게 된다. 산성의 용액은 초순수로 회석을 시키면 용액 내부의 수소 이온 농도가 줄어들어 pH 값이 증가하게 된다. 알칼리 용액의 경우에도 마찬가지로 초순수로 회석이 되면 수용액 중의 [OH<sup>-</sup>]의 농도가 감소하게 되는데, 이것은 수소 이온 농도가 증가하는 것과 같게 되므로 pH 값이 감소하게 된다.

### 3. 실험

실험은 크게 세 가지로 나누어 진행되었다. 첫

째는 CMP 공정 후 세정을 위한 조건을 확보하는 것이고, 두 번째는 초순수로 회석된 슬러리의 pH 값 변동 및 안정화에 대한 것이고, 세번째는 회석시킨 슬러리 및 연마제를 첨가하여 연마시킨 후 연마율과 비균일도를 구하는 실험이다.

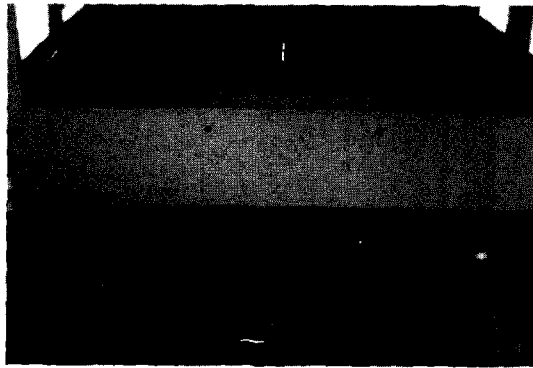
회석을 위해 슬러리는 두 종류(A사, B사)를 사용하였고, Millipore MILLI-Q를 통해 제조되는 탈이온수를 이용하여 회석시켰으며, 회석비는 1:3, 1:5, 1:10, 1:30, 1:50으로 나누어 진행하였다. 먼저 슬러리의 각 회석비에 따른 pH 값을 시간에 따라 측정하였으며, pH 값을 회복시키기 위한 완충제로 KOH를 첨가하여서 pH 변동을 조사해 보았다. 마지막으로 여기에 연마제로 실리카 분말을 첨가하여 CMP 연마율(removal rate) 및 비균일도(non-uniformity)를 고찰해 보았다. 시료 준비를 위해 4인치 블랭킷(blanket) 실리콘 웨이퍼를 1200 °C에서 6시간 동안 전기로에서 강제산화 시켰다. 산화막 두께는 대략 3500 Å 이었다. CMP 장비는 G & P Technology의 POLI-380을 사용하였고, 연마패드는 Redel사의 IC-1300과 Suba IV 패드를 PSA-II로 접착시킨 이중 패드를 사용하였다.

표 1은 본 CMP 공정에 적용된 공정변수를 요약한 것이다. 테이블과 헤드의 회전속도는 60 rpm으로 동일하게 셋팅하였고, 헤드압력은 300 g/cm<sup>2</sup>로 고정하였다. 연마시간도 모두 동일하게 90초로 고정시키고 실험하였다. 그리고 CMP 후의 세정공정은 NH<sub>4</sub>OH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 2 : 7의 비율로 섞인 SC-1 케미컬(chemical)에 3분간 세정하고 1:10의 DHF 용액에 2분간 담근 후, 4분 동안 초음파 세척하는 시퀀스를 적용하였다. CMP 후의 산화막 두께는 엘립소미터(Ellipsometer)를 사용하여 측정하였다. 또한, Micro Zoom 사의 1000배의 배율을 갖는 광학 현미경을 사용하여 웨이퍼 표면의 잔류 오염물 및 결함(defect)들을 검사하였다.

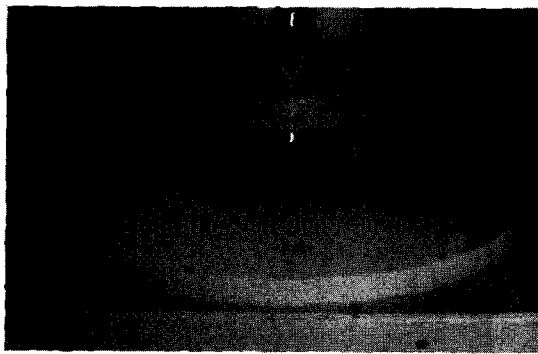
표 1. CMP 장비의 공정변수.

Table 1. Process variables of CMP equipment.

|                   |                         |
|-------------------|-------------------------|
| Table speed       | 60 rpm                  |
| Head speed        | 60 rpm                  |
| Polisher pressure | 300 g/cm <sup>2</sup>   |
| Pad width         | 16 inch                 |
| Pad               | IC 1300 / Suba IV       |
| Time              | 90 sec                  |
| Post-CMP cleaning | SC-1 → DHF → Ultrasonic |



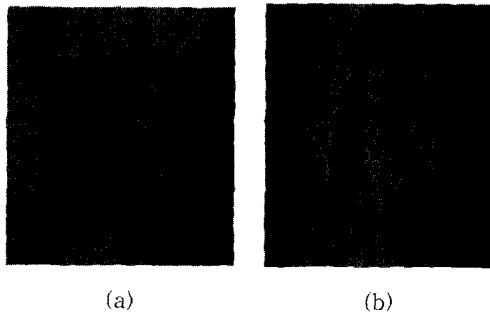
(a) CMP 장비의 조작 패널



(b) 연마판과 헤드부분

그림 1. CMP 장비 사진.

Fig. 1. Photographs of CMP equipment (a) control panel (b) platen and head part.



(a)

(b)

그림 2. CMP 공정 후 웨이퍼 표면에 남은 슬러리 잔류물들.

Fig. 2. Slurry residues of wafer surface after CMP process.

최종적으로 연마 제거율(removal rate)과 비균일도(non-uniformity)를 측정하여 회석된 슬러리와 원액의 CMP 특성을 비교하였다.

그림 1은 본 실험에서 사용된 CMP 장비 사진을 보인 것으로, (a)는 조작판넬을 보인 것이고, (b)는 16인치의 연마판과 4인치의 웨이퍼를 장착시키는 헤드부분을 나타낸 것이다.

그림 2는 CMP 연마 후에 슬러리가 완전히 세정되지 않고 웨이퍼 위에 남아 굳어진 슬러리 잔류물을 보인 것이다. 본 실험에서는  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 7$ 의 비율로 섞인 SC-1 케미컬에 3분간 세정 한 후 1:10의 DHF 용액에 2분간 담근 후, 4분 동안 초음파 세척하는 시퀀스를 적용함으로써 해결할 수 있었다.

#### 4. 실험결과 및 고찰

##### 4.1 회석된 슬러리의 pH 변동 및 안정화 특성

슬러리의 회석은 슬러리 원액의 소모를 줄이는데 상당히 효과적인 방법이다. 그러나 슬러리의 회석은 슬러리 내의 pH 변화, 연마율 변화, 비균일도의 변화를 일으켜 CMP 특성에 상당한 영향을 초래한다. 따라서 본 실험에서는 위에서 제시한 pH에 대한 몇 가지 실험을 통해 pH와 CMP 슬러리 사이의 상호관계를 비교하여 보았다.

그림 3과 4는 각기 다른 회석비(1:3~1:50) 및 시간 경과에 따른 슬러리의 pH 변동 및 안정화 경향을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 회석비가 높아질수록 시간 경과에 따른 pH 변동치가 증가함을 알 수 있다. 또한 초기에는 상당한 pH

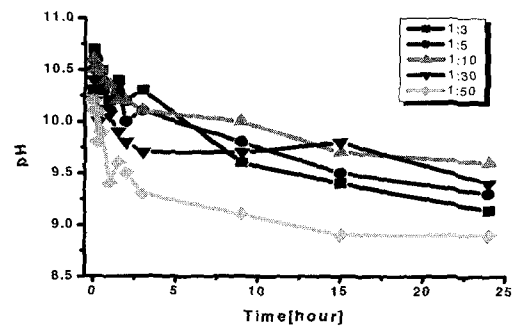


그림 3. 슬러리 A의 시간에 따른 pH 안정화.

Fig. 3. pH stability of slurry A as a function of aging time.

변동을 보이다가 두 경우 모두 5시간 이후부터는 안정화 특성을 보였다. 이러한 현상은 다음과 같이 설명될 수 있다. 회석비가 높아질수록 슬러리 내부의 수소 이온농도  $[H^+]$ 가 줄어든다. 반응 속도는 반응물질의 농도가 증가하면 분자수가 많아져 충돌 횟수가 증가하게 되어서 빨라진다. 즉, 반응 속도는 반응물질의 몰(mole)농도의 곱에 비례한다. 따라서 슬러리 내의 화학액과 탈이온수가 반응할 때 고 회석비에서는 초순수의 몰농도는 화학액의 몰농도에 비해서 상당히 높아지므로 상대적으로 반응 속도가 낮은 회석비에 비해 높게 되기 때문이다. 결과적으로 슬러리는 쉽게 중화된다. CMP 공정에 있어서 적정 영역의 pH 값을 갖지 않는 슬러리를 사용하면 연마 제거율이 감소하므로 슬러리의 회석 후에는 반드시 pH 값을 일정 영역으로

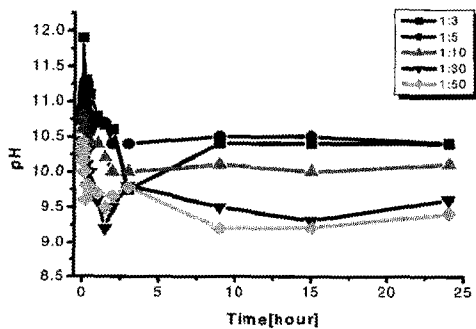


그림 4. 슬러리 B의 시간에 따른 pH 안정화.  
Fig. 4. pH stability of slurry B as a function of aging time.

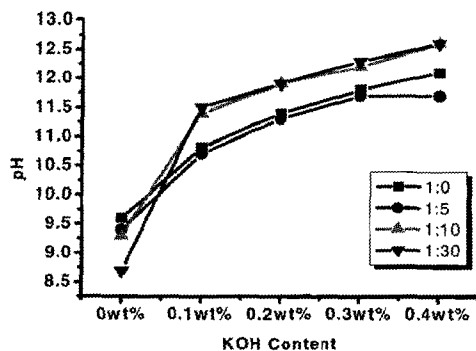


그림 5. KOH 함유량에 따른 pH의 변화.  
Fig. 5. pH changes as a function of KOH content.

조절해 주어야 함을 알 수 있다.

pH의 변화를 회복할 수 있는 완충제의 영향을 알아보기 위해 그림 3과 4에 보인 바와 같이 24시간 후, 거의 안정화된 각각의 회석 슬러리에 KOH를 첨가하여 pH의 회복을 KOH 함유량에 따라 측정하여 보았다.

그림 5는 각기 다른 회석비를 갖는 경우 pH의 회복을 위해 완충제로 KOH를 0.1 wt% 씩 첨가한 경우 pH의 변화를 보인 것이다. 회석비 변화에 따라 pH 변화가 현저한 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 1:3과 1:5의 낮은 회석비의 경우에는 KOH 0.1 wt%의 증분에 따라 평균 pH 농도도 0.6만큼 증가하는 적정 회복곡선을 보이고 있는 반면에, 회석비가 높은 1:10과 1:30의 경우에는 KOH 함유량에 따라 급격한 변화를 보이고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과를 통해 회석비가 높을수록 KOH가 pH에 미치는 영향이 크다는 결론을 얻을 수 있었다. 이 결과의 의미는 슬러리에서 pH의 영향을 무시할 수 없으며, 회석시켜 사용하더라도 적정선에서 회석시켜야 함을 지적해주는 결과이다. 본 실험의 범위 내에서는 KOH의 적정량은 1:3과 1:5의 회석비의 경우에는 0.3 wt%이고, 1:10과 1:30의 경우에는 0.2 wt% 정도이었다.

#### 4.2 회석된 슬러리 및 실리카 연마제 첨가에 의한 CMP 특성

표 2는 회석비에 따른 pH 농도와 잔류박막의 두께를 비교한 것이다. 그림 6을 통하여 알 수 있듯이 슬러리의 회석비가 높아질수록 CMP 후의 잔류 박막은 예상했던 대로 높게 나타났다. 이때 초기 산화막 두께 값은 3500 Å 이었다.

그림 7은 각각의 회석된 슬러리를 사용하여 90초 동안 CMP를 행한 후의 연마율을 가장자리(edge)와 중심(center) 영역으로 나누어 나타낸 것이다. 회석비가 증가할수록 연마율은 원액의 연마

표 2. 회석비에 따른 pH 농도와 잔류 박막의 두께 데이터.

Table 2. Data of pH and residue thickness as a function of dilution ratio.

| Dilution ratio     | 1:0    | 1:5    | 1:10 | 1:30   |
|--------------------|--------|--------|------|--------|
| pH                 | 11.2   | 10.5   | 10.4 | 10.0   |
| post-CMP thickness | 2091.5 | 2948.1 | 3145 | 3355.5 |

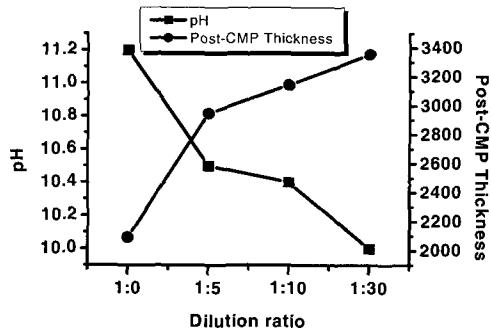


그림 6. 희석비에 따른 pH 농도와 잔류 박막의 두께 비교.

Fig. 6. Comparison between pH and residue thickness as a function of dilution ratio.

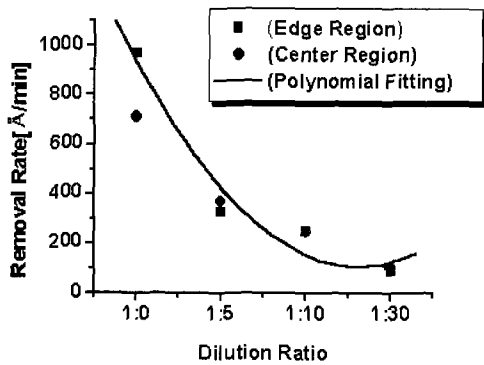


그림 7. 슬러리 희석비에 따른 가장자리와 중심영역에서의 연마율 비교.

Fig 7. Comparison of removal rates in the edge and center region as a function of slurry dilution.

율에 비해 현저히 감소를 하였고, 희석비가 1:30일 때의 연마율은 200 [Å/min]으로 가장 낮았다. 또한 희석비가 낮은 경우에는 가장자리 영역과 중심영역의 연마율 차이가 컸으나, 희석비가 높을수록 가장자리와 중심부분의 연마율은 거의 동일하게 나타났다. 따라서 희석비 증가에 따라 연마율이 감소하는 경향을 보이므로 희석할 때 일정량의 연마입자(abrasive)를 동시에 첨가하여 연마율을 증가시켜줄 필요가 있다.

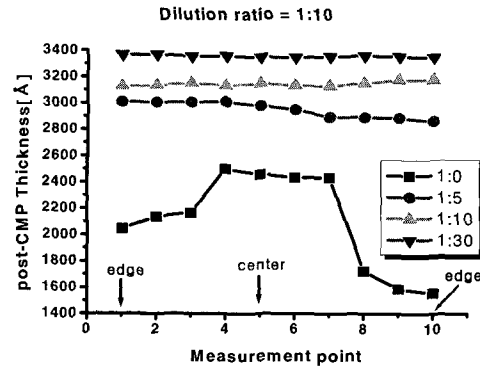


그림 8. 희석비에 따른 두께 균일성 비교.

Fig 8. Comparison of thickness uniformity as a function of dilution ratio.

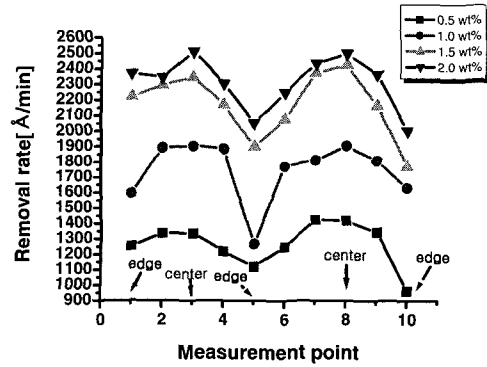


그림 9. 희석비가 1:10인 경우 실리카 함량에 따른 연마율 비교.

Fig. 9. Comparison of removal rates as a function of silica(SiO<sub>2</sub>) content of 1:10 diluted slurry.

그림 8은 희석비에 따른 CMP 후의 잔류 산화막의 면내균일성을 웨이퍼 측정위치에 따라 나타낸 것이다. 여기서 두께 측정은 웨이퍼의 좌측(포인트 1)에서 우측(포인트 10)으로 옮겨가면서 10 포인트를 측정하였다. 즉, 포인트 1과 10은 가장자리 영역이고, 포인트 5와 6은 센터 영역에 해당한다. 측정 데이터는 각 포인트에 대해 10번씩 측정된 후의 평균값을 나타낸 것이다. CMP 공정 전의 산화막 두께는 3500 Å이었다. 1:30으로 희석된 슬러리의 경우 거의 연마되지 않고 있음을 알 수 있는데, 이는 희석비가 너무 높아 슬러리가 케미컬 역할을 다하지 못하고 있기 때문이다. 그러나 1:5와 1:10은

로 회석된 경우에는 측정 위치에 따라 320~640 [Å/min]의 연마율을 나타내었다. 그러나 원액의 경우에는 가장자리와 센터 영역이 1000~2000 [Å/min]의 현저한 연마율 차이를 보여 두께 균일도가 상당히 떨어지고 있음을 알 수 있다. 이는 연마 후 웨이퍼의 가장자리 부분이 더 연마되는 bull's eye effect에 기인한 것으로 생각된다. 이 원인은 슬러리가 회전에 의한 원심력으로 웨이퍼의 바깥쪽으로 많이 분포하여 바깥쪽 연마가 더 빨리 진행되기 때문이다.

그림 9는 회석비가 1:10인 슬러리의 경우 실리카 연마제의 첨가량에 따른 연마율을 비교하여 나타낸 것이다. 여기에 두께 측정은 웨이퍼의 위쪽(포인트 1)에서 아래쪽(포인트 5)으로 옮겨가면서 포인트마다 10번씩 반복 측정하여 평균하였다. 즉, 측정 위치의 포인트 1, 5, 10은 가장자리 영역이고, 포인트 3과 8은 센터 영역에 해당한다. 실리카 첨가량이 증가함에 따라 연마율이 상승하였다. 따라서 1:10으로 슬러리를 회석시킨 후 0.5 wt% ~ 2 wt%의 실리카 연마제를 각각 첨가한 경우, 2.0 wt%를 첨가한 경우가 가장 우수한 특성을 나타내었지만 1.5wt%와 2.0wt%를 비교하면 연마율이 100 Å 정도 밖에 차이가 나지 않고 있으므로 실리카 연마제의 경제적인 측면을 고려하고 마이크로 스크래치와 같은 공정결함의 방지를 위해서는 1.5 wt% 정도 첨가하는 것이 가장 적합하다고 볼 수 있다.

## 5. 결론

실리카 슬러리의 회석과 실리카 연마제의 첨가가 CMP 특성에 미치는 영향에 대해 고찰하여 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 회석비가 높아질수록 시간 경과에 따른 pH 변동치가 증가하였으나, 초기에는 상당한 pH 변동을 보이다가 두 경우 모두 5시간 이후부터 안정한 특성을 보였다.
2. 회석비에 따라 pH 변화는 현저한 차이를 보였다. 1:3과 1:5의 낮은 회석비의 경우에는 KOH 0.1 wt%의 증분에 따라 평균 pH 농도도 0.6 만큼 증가하는 적정 회복곡선을 보이고 있는 반면에, 회석비가 높은 1:10과 1:30의 경우에는

KOH 함유량에 따라 급격한 변화를 보였다.

3. 회석비가 증가할수록 연마율은 현저하게 감소하였으나, 실리카 연마제의 첨가량이 증가함에 따라 다시 연마율이 상승하였다. 1:10으로 슬러리를 회석시킨 후, 1.5 wt%의 실리카 연마제를 첨가한 경우가 가장 우수한 특성을 나타내었다.

이상의 결과를 종합하여 보면 1:10 정도로 슬러리를 회석시키고, 여기에 1.5 wt%의 실리카 연마제를 첨가한 경우, 고가의 슬러리를 절약할 수 있어 제조단가를 낮출 수 있을 것으로 기대된다. 앞으로 본 논문에서 제안하는 회석된 슬러리와 연마제 첨가에 따라 제조된 슬러리의 신뢰성 평가를 위해 패터닝 웨이퍼의 연마 특성 및 웨이퍼 표면의 마이크로 스크래치와 같은 공정 결함들에 대한 조사도 이루어져야 할 것으로 본다.

## 감사의 글

본 논문은 정보통신부에서 지원하는 기초기술연구지원사업(2002-042-185-3)으로 수행된 결과의 일부이며, 이에 감사 드립니다.

## 참고 문헌

- [1] W. S. Lee, S. Y. Kim, Y. J. Seo, and J. K. 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, No. 1, p. 63, 2001.
- [2] S. Y. Kim, Y. J. Seo, W. S. Lee, and E. G. Chang, "Study of micro-defect on oxide CMP in VLSI circuits", Electrochem. Soc. Proc., Vol. 99, p. 275, 1999.
- [3] William J. Patrick, "Application of chemical mechanical polishing to the fabrication of VLSI circuit interconnection", Journal of Electrochemical Society, Vol. 138, p. 555, 1991.
- [4] J. Luo and D. Dorfeld, "Optimization of chemical mechanical polishing from the

- viewpoint of consumable effect", Proceeding of VMIC, p. 281, 2001.
- [5] 장의구, "Chemical Mechanical Polishing 공정 기술의 이해", 전기전자재료, 12권, 10호, p. 1, 1999.
  - [6] 정해도, "CMP 공정에 사용되는 연마 소모자재의 기술의 이해", 전기전자재료, 12권, 10호, p. 19, 1999.
  - [7] 김상용, "Chemical Mechanical Polishing 공정 변수의 이해", 전기전자재료, 12권, 10호, p. 9, 1999.
  - [8] 김종필, 백운규, "CMP(Chemical Mechanical Polishing) 공정", Trends in Materials, Information Center for Materials, Vol, 1, p. 8, 2000.
  - [9] J. M. Steigerwald, S. P. Murarka, and R. J. Getmann, "Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials", Chapter 3, John Wiley & Sons, Inc, p. 36, 1997.