

## 혼합 산화제가 W-CMP 특성에 미치는 영향

### Effects of Mixed Oxidizer on the W-CMP Characteristics

박창준\*, 서용진\*, 김상용\*\*, 이우선\*\*\*

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

#### Abstract

Chemical Mechanical Polishing (CMP) is an essential dielectric planarization in multilayer microelectronic device fabrication. In the CMP process, it is necessary to minimize the extent of surface defect formation while maintaining good planarity and optimal material removal rates. 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 W passivation layer, in order to obtain higher removal rate (RR) and very low non-uniformity (NU %) during W-CMP process.

In this paper, we compared the effects of oxidizer or W-CMP process with three different kind of oxidizers with 5 wt% hydrogen peroxide such as Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and KIO<sub>3</sub>. The difference in removal rate and roughness of W in stable and unstable slurries are believed to be caused by modification in the mechanical behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles in presence of surfactant stabilizing the slurry.

**Key Words** : Chemical Mechanical Polishing (CMP), Slurry, Oxidizer, Abrasive, Removal rate (RR), Non-uniformity (NU)

#### 1. 서론

반도체 CMP 공정은 차세대 금속 배선의 도입을 맞이하여, 연마할 대상은 더욱 다양해지고 있으며, 이에 발 맞추어서 소모재에 대한 개발도 활발히 연구중이다[1]. 특히 금속 CMP의 경우에는 연마 대상이 텅스텐(W)[2], 구리(Cu)[3] 등과 같이 계속해서 제안되어지고 있지만, 실용화 단계에 있는 물질은 유일하게 W 뿐이다. 그 이유는 W이 단단한 연마 입자에 의한 스크래치(scratch)[4]의 영

향에 강하며, 산화막이 표면에 형성되면 내부까지 산화가 진행되지 않는 부동태(passivity) 형태로 층이 형성되며 산화막과 같이 연한 성질이 있는 재료로 연마해도 기계적으로 쉽게 제거될 수 있기 때문에 CMP 재료로는 이상적인 재료에 가깝다. 이러한 W-CMP는 표면에 부동태 산화막으로 주로 WO<sub>3</sub>가 형성된다. WO<sub>3</sub>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[5]. 또한 W CMP용 슬러리 [6]의 산화제 (oxidizer)로는 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 연마제로는 알루미늄나 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 채용한 것이나, 산화제로 KIO<sub>3</sub>를 사용한 것, 그 외 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 실리카계 슬러리 등이 채용되고 있는데, 이러한 산화제들은 Fe의 오염이나 스크래치, SiO<sub>2</sub>의 표면이 거칠어지는 것, W/Ti/TiN/SiO<sub>2</sub>의 선택성이 나빠지

\* : 대불대학교 전기공학과  
(진남 영암군 삼호면 산호리 산 72번지  
Fax: 061-469-1260  
Corresponding Author: syj@mail.daebul.ac.kr)  
\*\* : (주)아남반도체 FAB 사업부  
\*\*\* : 조선대학교 전기공학과  
2003년 8월 8일 접수, 2003년 1월 27일 1차 심사완료,  
2003년 9월 18일 최종 심사완료

는 등 해결해야 할 과제가 남아 있다. 그리고 산화제의 영향에 따라서 연마율의 차이를 보이고 있기 때문에 각 슬러리의 영향에 알맞은 산화제를 선택하고, 투입량 또한 최적화가 필요하다. 이러한 산화제로는  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 와 자체적으로 산화 능력을 가지고 있는  $\text{MnO}_2$ [7] 등이 있는데 이러한 산화제들은 각 물질에 따라 CMP 특성이 달라진다.

본 논문에서 W-CMP에서 산화제에 대한 부동태층의 영향을 알아보기 위해  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KIO}_3$ 를 산화제로 이용하여 W-CMP 특성을 고찰하기 위하여 원액의 슬러리에 각 산화제를 5 wt% 첨가한 후, 입도 분석을 통해서 산화제에 따른 연마 입자의 크기를 알아보았고, 연마 후의 CMP 특성을 고찰하였다[8,9]. 또한 각각의 산화제의 혼합을 통해서 산화 특성을 고찰하기 위해 일반적으로 산화 특성이 가장 안정한  $\text{H}_2\text{O}_2$  5 wt%에  $\text{KIO}_3$ 와 부식 특성이 우수한  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 를 혼합한 새로운 산화제를 첨가하여 W-CMP 특성을 비교 고찰하였다.

## 2. 실험

본 실험에서는 W/Ti/TiN/SiO<sub>2</sub>의 구조로 증착된 웨이퍼를 사용하였으며, 슬러리는 R사의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based 슬러리를 사용하였으며, 산화제로는  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KIO}_3$ 를 채택하였다. 산화제 첨가량은 5 wt%로 고정하였으며 산화제의 혼합은 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%로 나누어서 실험을 진행하였다. CMP 장비는 G & P Technology의 POLI-380을 사용하였고, 연마패드는 Rodel사의 IC-1300과 Suba IV 패드를 PSA-II로 접착시킨 이중 패드를 사용하였다. 표 1은 본 CMP 공정에 적용된 공정 변수를 요약한 것이다. 테이블과 헤드의 회전속도는 70 rpm으로 동일하게 세팅하였고, 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 노화 현상 및 침전을 방지하기 위해서 연마하기 전에 교반기를 이용하여 충분히 교반시켜주었고, CMP 후의 세정공정은 2 %의 NH<sub>4</sub>OH 용액을 이용하여 세정 후, 4분 동안 초음파 세척하는 시퀀스를 적용하였으며, 입도 분석을 위해서는 Particle Technology Solutions사의 AccuSizer 780/SPOS Single Particle Optical Sizer를 사용하였다.

표 1. CMP 장비의 공정 변수.

Table 1. Typical CMP process parameters.

|                   |                                 |
|-------------------|---------------------------------|
| 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 텅스텐 슬러리의 입도 분석

그림 1에 보인 것과 같이 산화제를 첨가하지 않은 W-슬러리의 평균 입자 크기는 2.01 μm이었으며, 산화제 원액 입자 크기는 1.39 μm이었다. 입도 분석을 통한 연마 입자의 크기에서도 알 수 있듯이 주 연마제로 사용되어진 연마제의 입자들이 산화제 내에 포함되어 있는 입자들보다 2배정도 크를 확인할 수가 있었다.

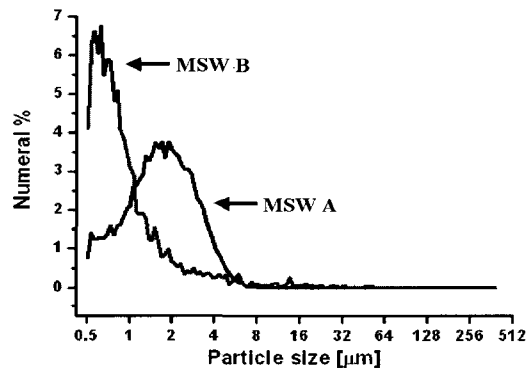
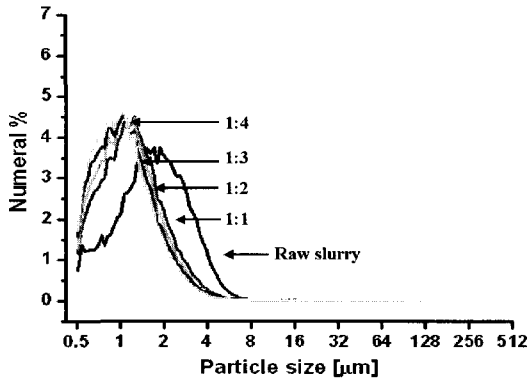


그림 1. 텅스텐 슬러리 연마입자 크기 분석.

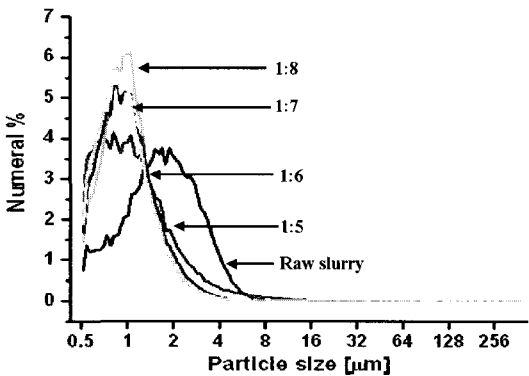
Fig. 1. Particle size analysis of tungsten slurry.

그림 2의 (a)와 (b)는 산화제의 첨가에 따른 슬러리의 연마 입자들의 분포를 알아보기 위해서 산화제를 각각 1 : 1 ~ 1 : 8 까지의 비율로 첨가할 경우 텅스텐 슬러리의 평균 연마 입자 크기는 1.40 μm ~ 1.20 μm 이었으며, 산화제를 첨가하는 비율이 1 : 4 까지 높아지면 연마 입자의 크기는 상대

적으로 줄어들었고, 1 : 5 ~ 1 : 8의 배율에서는 연마 입자의 크기에서는 어느 정도 안정된 상태를 보이고 있으며, 연마 입자의 수량에서만 차이를 보이고 있음을 알 수가 있었다. 이로서 우리는 원액의 슬러리와 산화제의 혼합비는 1 : 5 에서 적정 수준을 유지함을 확인 할 수가 있었다.



(a)



(b)

그림 2. 입도 분석을 통한 연마입자 크기 분포.  
Fig. 2. Particle size distribution of each sample.

산화제 첨가량이 증가할수록 그림 2의 (a)와 (b)에 보인 것처럼 연마입자의 크기는 감소하였는데, 이는 산화제가 금속표면을 WO<sub>3</sub>의 부동태층(passivity)의 금속 산화막으로 변환시킴과 동시에 그림 3의 개략도에 보인 것처럼 화학적인 corrosion 반응에 의해 연마입자의 입자반경이 줄어들어 전체적으로 연마제 입자의 평균크기를 감소시킨 것으로 추측된다.

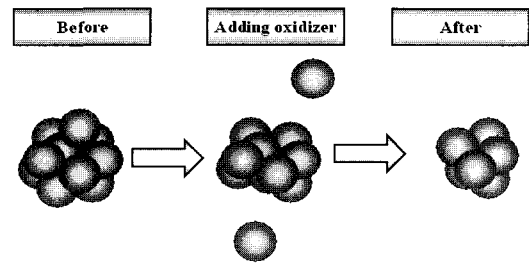


그림 3. 연마 입자 감소의 개략도.  
Fig. 3. Schematic diagram of particle size reduction.

### 3.2 산화제에 따른 연마율 특성

그림 4는 각 산화제에 대한 연마율을 비교하여 나타낸 그래프이다. 그림에서 알 수 있듯이 상업용으로 시판되는 원액의 W 슬러리의 경우에는 1500 Å/min의 연마율을 보이고 있고, DIW와 KIO<sub>3</sub>를 첨가한 경우에는 거의 연마가 되지 않았고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에서는 700 Å/min 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, 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>가 사용된 경우에는 복잡한 non-stoichiometric의 WO<sub>2</sub> / WO<sub>3</sub>와 같은 이중 산화막을 형성하기 때문으로 생각된다.

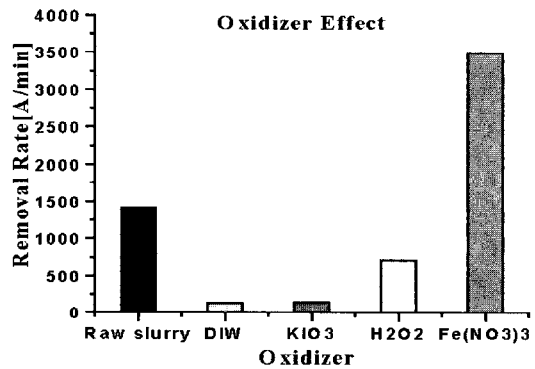


그림 4. 산화제에 따른 연마율 비교.  
Fig. 4. Comparison of removal rate as a function of different oxidizers.

### 3.3 AFM 분석

그림 5는 W CMP 후 AFM에 의한 표면 사진을 나타낸 것이다. 세 종류의 산화제 모두 Roughness 들은 0.11 nm ~ 0.164 nm로 모두 양호하게 나타났다. 그러나 그림에서도 알 수 있듯이 산화제의 영향으로 하얗게 보이는 defect들이 다수 형성되고 있음을 볼 수 있다. 특히, 5 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 슬러리에서 많이 발생하였다. 이는 산화제의 첨가량을 5 wt%로 고정하지 않고, 다른 논문들에서 보고 [10]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 wt%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 중요할 것이다.

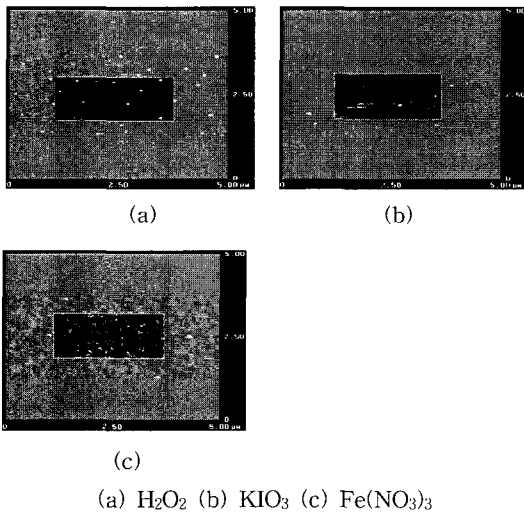


그림 5. 각각의 산화제에 대한 AFM 이미지 비교.  
Fig. 5. Comparison of AFM image as a function of different oxidizer.

### 3.4 SEM 분석

그림 6은 산화제 첨가에 따른 CMP 연마 특성 및 균일도를 SEM을 통해서 알아본 사진이다. 그림 (a)는 Ti/TiN/SiO<sub>2</sub>/Si 구조로 증착된 웨이퍼 위에 8000 Å의 W이 증착된 후 CMP 전의 SEM 사진을 나타낸 사진이다. 그림에서도 알 수 있듯이 W 층은 다소 불 균일한 구조를 가지고 있음을 알

수가 있었다. 그림 (b)는 일반적으로 상용화되어 사용되고 있는 W-슬러리와 산화제를 1:5로 혼합한 슬러리를 사용하여 연마한 후의 SEM 사진을 살펴본 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 CMP 연마에 의해서 어느 정도 연마가 진행되어 표면의 균일도가 우수하게 제어됨을 알 수가 있었다. 그림 (c)은 일반적으로 사용되는 W-슬러리 원액에 산화제로 KIO<sub>3</sub>를 첨가하여 연마후의 SEM 사진을 보인 것이다. 연마후의 균일도는 향상되었지만, 연마울면에서는 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 경우에는 그림 (d)에서 알 수 있듯이 균일도 측면에서는 조금은 향상되었지만, 연마울면에서는 KIO<sub>3</sub>와 마찬가지로 큰 영향을 주지는 못하는 것으로 나타났다. FeNO<sub>3</sub>의 경우에는 그림 (e)에서 알 수 있듯이 연마율과 균일도 측면에서 우수하게 제어되고 있음을 알 수가 있었다. 이는 FeNO<sub>3</sub>의 부식 특성의 영향이 강하기 때문에 화학적으로 W과 FeNO<sub>3</sub>의 급속한 반응으로 인해서 높은 연마율이 형성되어진 것으로 생각된다.

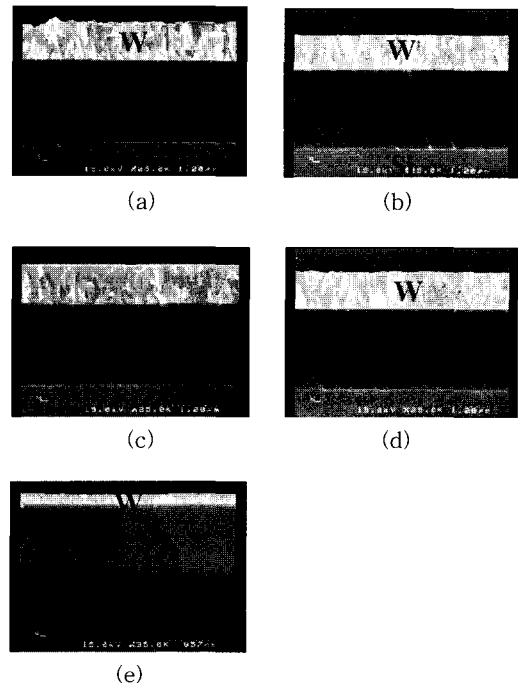


그림 6. 각각의 산화제에 대한 SEM 이미지 비교.  
Fig. 6. Comparison of SEM image as a function of different oxidizer.

### 3.5 혼합 산화제 첨가에 따른 W-CMP 특성

표 2. 혼합 산화제의 스플릿 조건 및 pH값.  
Table 2. Split Conditions of mixed Oxidizer.

|   | New Oxidizer   | pH   |
|---|--|------|
| 1 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5wt% + KIO <sub>3</sub> 1wt%   | 4.72 |
| 2 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5wt% 5wt% + Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1wt%                           | 2.03 |
| 3 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5wt% + Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.5wt%<br>+ KIO <sub>3</sub> 0.5wt% | 2.31 |
| 4 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5wt% + KIO <sub>3</sub> 3wt%   | 4.92 |
| 5 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5wt% + Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 3wt%                                | 1.64 |
| 6 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5wt% + Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1.5wt%<br>+ KIO <sub>3</sub> 1.5wt% | 1.84 |
| 7 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5wt% + + KIO <sub>3</sub> 5wt%   | 5.03 |
| 8 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5wt% + Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5wt%                                | 1.45 |
| 9 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5wt% + Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 2.5wt%<br>+ KIO <sub>3</sub> 2.5wt% | 1.68 |

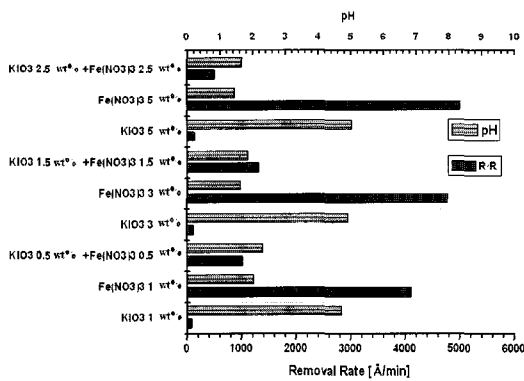


그림 7. 혼합 산화제에 따른 연마율.  
Fig. 7. Removal rate and as a function of mixed oxidizers.

표 2는 혼합 산화제의 산화 특성을 개선하기 위해서 가장 안정적인 산화 특성을 가지는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 wt%에 KIO<sub>3</sub>와 부식 특성이 우수한 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 각각 1 wt% ~ 5 wt%를 첨가하여서 CMP 특성을 조사하였다. 산화제에 가장 큰 영향을 미치는 pH 면에서는 KIO<sub>3</sub>를 첨가한 경우 pH가 증가하는 경향을 나타내었고, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 경우에는 점점 감소하는 경향을 보였으며, 적정 pH를 유지하는 경우는 표 2의 시료 2번과 3번뿐이었다. 연마율면에서는 그림 7과 같이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 wt%에 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 첨가한 모든 경우에는는 높게 나타났으며, KIO<sub>3</sub>를 첨가한

모든 경우에는 거의 연마되지 않음을 알 수가 있었다. 그러나 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>의 경우에도 그림 7에서 알 수 있듯이 첨가량에 따라서 연마율이 선형적으로 증가하는 것이 아니라 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>의 1 wt% 첨가 이후에는 그다지 큰 연마율의 향상을 보이지 않고 있음을 알 수가 있었다. 이는 첨가량의 적정량의 조절이 매우 중요함을 의미하는 것이다.

### 4. 결론

이상에서 고찰한 바와 같이 W-CMP에서 산화제의 역할은 매우 중요함을 알 수 있었다. 본 실험에서는 산화제로 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 사용한 경우 상업용 슬러리보다 더 우수한 특성을 나타내었다. 이러한 산화제들은 여러 가지 종류들이 있고, 산화제들이 슬러리 내의 특성 또한 각기 조금씩은 다르게 나타났다. 특히 연마율면에서 살펴보았던 것처럼 각각의 산화제의 영향에 의해서 많은 양의 연마율의 차이를 보이고 있음을 알 수가 있었다. AFM 이미지를 살펴보다도 Roughness들이 2 nm 이하로 양호하게 제어되었으나, 산화제의 첨가량에 따라서 조금씩의 결함들이 발생하였다. 따라서 향후, 높은 연마율, 양호한 광역 또는 국부적인 평탄도, 고선택비의 확보, post-CMP 표면 세정 등과 같이 CMP 공정이 요구하는 필요조건들을 모두 만족할 수 있는 산화제의 개발을 위해서는 complexing agent를 적정량 첨가하여 산화제를 안정하게 제어하는 것이 선행되어야 할 것으로 보인다. 또한 산화제들의 혼합으로 인해서 우수한 텅스텐 슬러리를 개발 할 수 있는 가능성을 확인 할 수 있었다.

### 감사의 글

이 논문은 2002년도 학술진흥재단 중점연구소의 지원에 의해서 연구되었음. (KRF - 2002 - 005 - D00011).

### 참고 문헌

[1] 정해도, "CMP 공정에 사용되는 연마 소모자재의 기술의 이해", 전기전자재료학회논문지, 12권, 10호 p. 19, 1999.  
[2] F. B. Kaufman, D. B. Thompson, R. E. Broadie, M. A. Jaso, W. L. Guthrie, D. J.

- Pearson, and M. B. Small, "Chemical-Mechanical Polishing for Fabricating Patterned W Metal Features as Chip Interconnects", *Electrochem Soc.*, 138, p. 3460, 1991.
- [3] S. Y. Kim, J. H. Lim, C. H. Yu, N. H. Kim, and E. G. Chang, "Roles of phosphoric acid in slurry for Cu and TaN CMP", *Transaction on Electronic Materials*, Vol. 4, No. 2, p. 1, 2003.
- [4] 김철복, 김상용, 서용진, "CMP 공정에서 마이크로 스크래치 감소를 위한 슬러리 필터의 특성", *전기전자재료학회논문지*, 14권, 7호, p. 557, 2001.
- [5] 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.
- [6] M. Biemann, U. Mahajan, R. K. Singh, D. O. Shah, and B. J. Palla "Enhanced tungsten chemical mechanical polishing using stable alumina slurries", *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 2, No. 3, p. 148, 1999.
- [7] T. Hara, T. Tomisawa, T. Kurson, and T. Doy, " Chemical mechanical polishing of polyarylether low dielectric constant layers by manganese oxide slurry." *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 146, No. 6, p. 2333, 1999.
- [8] 박창준, 서용진, 이우선, 정소영, 김상용, 이우선, "금속 CMP 공정에서 연마제와 슬러리 케미컬에 의한 passivation layer의 연마특성", *한국전기전자재료학회 춘계학술대회논문집*, p. 45, 2003.
- [9] 박창준, 서용진, 이경진, 정소영, 김철복, 김상용, 이우선, "산화제 첨가에 따른 W-CMP 특성", *한국전기전자재료학회 하계학술대회논문집*, p. 46, 2003.
- [10] 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