

산화제 첨가에 따른 WO₃ 박막의 CMP 평탄화 특성

Planarization Characteristics of CMP for WO₃ Film with an Addition of Oxidizers

이우선^{1,a}, 고필주¹, 김남훈², 서용진³
(Woo-Sun Lee^{1,a}, Pil-Ju Ko¹, Nam-Hoon Kim², and Yong-Jin Seo³)

Abstract

Chemical mechanical polishing (CMP) process is one of the most useful methods for improving the surface roughness of films. The effects of CMP on the surface morphology of WO₃ films prepared by RF sputtering system were investigated in this paper. A removal rate of films increased, and the uniformity performance of surface decreased with the addition of an oxidizer to the tungsten slurry. Non-uniformity performance of surface was superior as its value was below 5 % when oxidizers of 5.0 vol% and 2.5 vol%, respectively, were added to the tungsten slurry. The optimized oxidizer concentration, reflected both the improved roughness values and hillock-free surface with the good uniformity performance, was 5.0 vol% as an atomic force microscopy(AFM) analysis of thin film topographies. Our CMP results will be a useful reference for advanced technology of thin films for gas sensor applications in the near future.

Key Words : Chemical mechanical polishing(CMP), WO₃, Slurry, Removal rate, Non-uniformity

1. 서론

최근 산업 발달에 따른 가스사고로 인해 가스센서에 대한 관심이 고조되고 있다. 가스센서란 기체 중에 함유된 특정성분의 가스를 특정 전기 신호로 감지 정량하는 소자로서, 가스센서 적용을 위해 저온에서는 절연체(insulator)이며 고온에서는 도체(conductor)가 되는 무기(inorganic) 화합물(compounds)의 재료 및 전기적 특성에 대한 관심이 고조되고 있다[1,2]. 특히, WO₃, SnO₂, TiO₂ 및 ZnO와 같은 n형 반도체가 가스센서로서 광범위하게

연구되어지고 있다[3-5]. 가스센서로 사용하기 위해서는 이러한 막(film)들은 벌크의 넓은 표면적을 확보할 수 있는 작은 그레인(grain) 크기의 미세구조를 가져야만 한다. 또한 막 표면의 거칠기는 빛반사, 패턴 분해능(resolution) 및 소자 특성을 저하시키게 되고, 이러한 문제들은 모두 표면형상(morphology)에 의해서 좌우된다[3]. 따라서, 이러한 막들을 향후 센서 응용 분야에서 적용하기 위해서는 막의 미세구조 및 표면형상 개선은 해결해야 할 중요한 문제일 수밖에 없다. 가스센서의 특성개선을 위하여 적용되는 CMP(화학기계적연마; chemical mechanical polishing) 공정은 deep 서브마이크론 집적회로의 다층배선구조를 실현하기 위해 IMD, ILD, PMD 층과 같은 절연막 외에도 W, Al, Cu와 같은 금속층을 평탄화 하는데 사용되고 있다[6-8]. 본 논문에서는 텅스텐 슬러리에 산화제를 첨가하여 WO₃ 박막의 연마특성을 연구하였다. 산화제 첨가에 따른 슬러리의 입도분석을 측정하였고, 각각의 슬러리와 산화제의 조성비에

1. 조선대학교 전기공학과
(광주시 동구 서석동 375)
2. 조선대학교 에너지자원신기술연구소
3. 대불대학교 전기전자공학과
a. Corresponding Author : wslee@chosun.ac.kr
접수일자 : 2004. 10. 14
1차 심사 : 2004. 11. 15
심사완료 : 2004. 11. 19

다른 연마율과 비균일도 특성을 연구하여, CMP 공정을 적용한 WO₃ 막의 센서 응용 가능성을 연구하고자 한다[9-11].

2. 실험

본 실험에서 사용된 WO₃ 박막은 다음과 같이 제조되었다. 비저항이 3 ~ 6 Ωcm의 4인치 n형 (111)방향의 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. RF 스퍼터링 시스템으로 실리콘 웨이퍼 위에 직접 WO₃ 박막을 증착시켰으며, 증착시의 공정조건은 표 1과 같이 flow rate는 20 sccm, power 60 W, 증착시간 60분, 진공은 5×10⁻³ Torr로 하였으며 20 rpm으로 회전 하였다. 본 실험에 사용된 슬러리는 표 2과 같이 텅스텐 슬러리에 산화제를 각각 2.0 vol%, 2.5 vol%, 3.3 vol%, 5.0 vol%로 첨가한 슬러리를 사용하여 실험을 하였다. 표 3은 CMP의 공정조건을 나타낸 것으로, 그림 1의 LOGITECH 사 PM-5 연마기로 테이블의 회전 속도는 60 rpm, 헤드 속도는 60 rpm, 헤드 압력은 300 g/cm, 슬러리의 유속은 90 ml/min으로 설정하여 90초 동안 연마를 진행하였다. 연마패드는 Rodel사의 IC-1300과 Suba IV를 PSA II로 접착시킨 이중패드를 사용하였다.

CMP 공정 후 웨이퍼 세정은 2분동안 NH₄OH:H₂O₂:H₂O를 1:2:7의 비율로 제조된 SC-1 케미컬에서 2분간 1:10의 DHF 용액에서 1분간 및 마지막으로 초음파 세척기를 이용하여 5분 동안 클리닝 하였다. 또한, 패드 컨디션에 의한 영향을 막기 위해 컨디션 압력을 2 kg/cm²으로 고정하였고, 패드는 안정된 상태이어서 교체 없이 사용하였으며, 슬러리는 aging 현상을 방지하기 위하여 연마전에 교반기를 이용하여 충분히 교반시켜 주었다. 연마율을 계산할 때 측정에 따른 변수를 막기 위해 Ellipsometers를 이용하여 측정위치를 중앙에서 가장자리까지 9점의 동일한 지점들을 측정하였다.

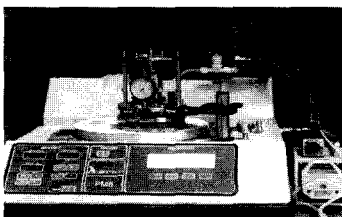


그림 1. CMP 장비 (LOGITECH PM-5).
Fig. 1. CMP equipment (LOGITECH PM-5).

표 1. WO₃ 증착 공정 조건.

Table 1. Deposition process condition WO₃.

Sputter parameters	Sputter condition
Flow rate	20 sccm
Power	60 W
Substrate temperature	28 °C
Deposition time	60 min
Substrate rotation	20 rpm
Working vacuum pressure	5×10 ⁻³ Torr
Target	WO ₃ (99.995 %)
Target to substrate distance	6 cm
Deposition thickness	800 nm

표 2. 슬러리의 산화제 첨가 조건.

Table 2. Composition of oxidizer to W-slurry.

No	Slurry composition
1	W slurry(MSW-2000A) + Oxidizer(MSW-2000B) (2.0 vol%)
2	W slurry(MSW-2000A) + Oxidizer(MSW-2000B) (2.5 vol%)
3	W slurry(MSW-2000A) + Oxidizer(MSW-2000B) (3.3 vol%)
4	W slurry(MSW-2000A) + Oxidizer(MSW-2000B) (5.0 vol%)

표 3. CMP장비의 공정조건.

Table 3. Process condition of CMP equipment.

Table speed	60 rpm
Head speed	60 rpm
Down Force	300 g/cm
Polishing time	90 sec
Slurry flow rate	90 ml/min

3. 결과 및 고찰

그림 2는 WO₃ 막을 CMP전 SEM 사진과 각각 2.5 vol%, 5.0 vol%의 산화제를 첨가한 후 CMP 실시한 SEM 사진이다. 그림 2(b)에서 CMP전의 표면에 비해서 향상된 표면 특성을 볼 수 있지만, 몇몇 힐락(hillock)들이 발견되기도 하였다. 한편 그림 2(c)의 SEM 사진의 결과처럼 힐락의 형상도 없이 표면 평탄화 측면에서도 만족스러운 결과를 5.0 vol%의 산화제 첨가 조건에서 확보할 수 있었다.

그림 3은 WO₃ 박막을 CMP후 AFM에 의해서 가로 2 μm 세로 2 μm를 스캐닝 하였을 때 사진과

표면 거칠기 형상(profile)이다. 그림 3(a)는 CMP 전의 WO₃ 막의 AFM 형상으로 결정들이 서로 떨어져서 불균일하고 조밀하게 형성되어 있음을 확인할 수 있고, 평균 거칠기는 3.7 nm이다. 그림 3(b)와 3(c)는 각각 2.5 vol% 및 5.0 vol%의 산화제를 첨가하여 CMP한 후의 표면 형상이다. 2.5 vol% 첨가 조건에서는 CMP전에 비해서는 평균 표면 거칠기가 3.4 nm로 다소 향상되었지만, 표면에 많은 힐락들이 존재함을 볼 수 있다. 이는 그림 2의 SEM 사진 결과와도 일치한다. 반면에 5.0 vol%의 산화제를 첨가하여 CMP한 시편의 표면은 다른 어떤 조건보다 우수함을 그림 3(c)를 통해서 확인할 수 있고, 이때의 평균 표면 거칠기는 0.7 nm 정도로 대단히 우수하였다. 가스센서 적용을 위해서는 무엇보다 넓고 부드러운 접촉표면을 확보하여야 하기 때문에 산화제 5.0 vol% 조건은 가스센서 적용 가능성이 충분히 있어 보인다.

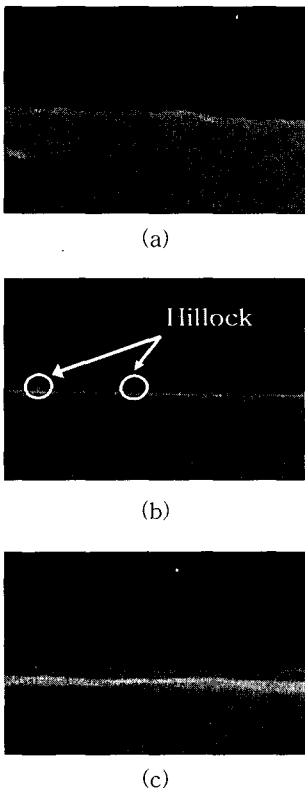


그림 2. WO₃ SEM 사진; (a) CMP전, (b) 2.5 vol%, (c) 5.0 vol%.
 Fig. 2. SEM image of samples; (a) pre-CMP, (b) 2.5 vol%, and (c) 5.0 vol%.

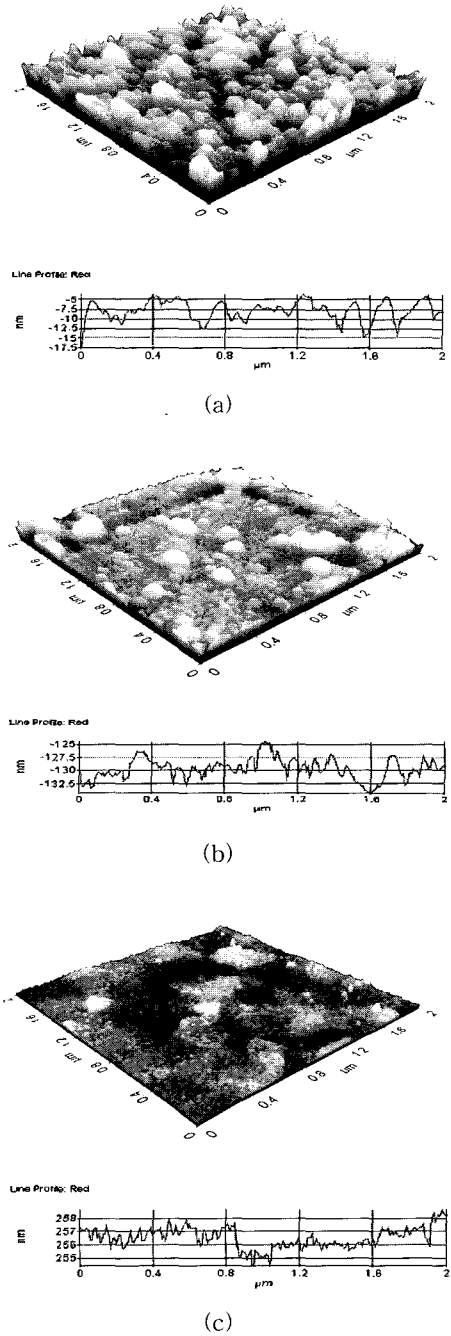


그림 3. AFM 사진과 표면 거칠기; (a) CMP전, (b) 2.5 vol%, (c) 5.0 vol%.
 Fig. 3. AFM image and surface roughness; (a) pre-CMP, (b) 2.5 vol%, and (c) 5.0 vol%.

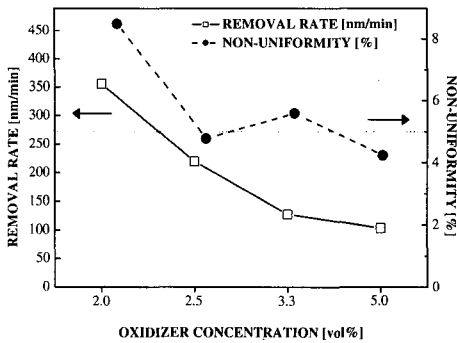


그림 4. 산화제 첨가에 따른 연마율과 비균일도.
 Fig. 4. Removal rate and non-uniformity as all addition of oxidizer.

그림 4는 WO₃ 막에 산화제 첨가에 따른 연마 제거율과 비균일도를 나타낸 것으로, 텅스텐 슬러리와 산화제를 각각 2.0 vol%, 2.5 vol%, 3.3 vol%, 5.0 vol%를 첨가하였다. WO₃ 막의 연마율은 산화제의 첨가조건에 따라 356.1 nm/min, 219.7 nm/min, 127.9 nm/min, 103.6 nm/min으로 나타났다. 한편 비균일도는 같은 조건에서 8.50 %, 4.77 %, 5.59 %, 4.23 %으로 나타났다. 산화제 첨가 조건 2.0vol%는 가장 높은 연마율을 보였지만, 가장 균일하지 못한 특성을 보였다. 반대로 산화제 첨가 조건 5.0 vol%에서는 비교적 균일한 연마특성을 보이지만, 현격히 낮은 연마율을 보였다. 대체적으로 이 그림을 통해서 산화제 첨가에 따라서 연마율은 감소하고 균일도는 향상되는 것을 확인할 수 있다. 안정적인 연마 특성을 확보하기 위해서는 5.0 % 이하의 비균일도를 유지해야 하는데, 이러한 관점에서 2.5 vol%와 5.0 %가 이에 상응하는 조건이라 할 수 있다. 만일 연마율을 고려한다면 2.5 vol% 산화제 첨가 조건이 더욱 적합한 WO₃ 연마 조건으로 사료된다.

그림 5는 텅스텐 슬러리 첨가에 따른 입도분석을 나타낸 그림이다. 산화제를 첨가하지 않은 텅스텐 슬러리의 평균 파티클 크기는 2.01 μm이었으며, 각각 2.0 vol%, 2.5 vol%, 3.3 vol%, 5.0 vol%, 10.0 vol%로 산화제가 첨가된 텅스텐 슬러리의 평균 파티클 크기는 1.40 μm, 1.29 μm, 1.26 μm, 1.21 μm, 1.35 μm이었다. 산화제 첨가량이 증가할수록 그림 4에서와 같이 연마입자의 크기는 대체적으로 감소하였다. 산화제가 5.0 vol%의 첨가 비율까지는 1.21 μm로 연마입자가 계속 감소하는 현상을 보이

다가 10.0 vol%의 첨가 비율에서는 다시 연마입자의 크기가 다소 1.35 μm로 증가를 하였는데 이는 산화제의 과잉첨가가 연마입자의 뭉침 현상(aggregation)을 발생시키기 때문으로 생각된다[12]. 하지만, 첨가량이 더 증가하면서부터 산화와 환원의 계속적인 반응에 의하여 연마입자의 크기가 거의 일정함을 나타내었다.

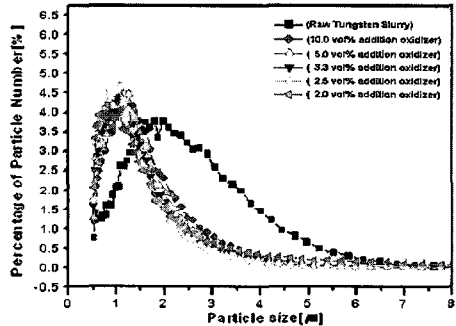


그림 5. 산화제 첨가량에 따른 연마제의 입자크기.
 Fig. 5. Particle size regarding the additional volume of oxidizer.

4. 결론

본 논문에서는 WO₃ 박막을 센서로 활용하기 위한 물질 및 연마특성을 연구하기 위하여 텅스텐 슬러리에 산화제 첨가에 의한 CMP특성을 실험하였다. 산화제를 첨가하여 WO₃ CMP를 하였을 때 산화제의 첨가량이 높아질수록 연마율은 감소하였으나, 비균일도는 산화제를 첨가할수록 대체적으로 향상됨을 알 수 있었다. AFM에 의해서 가로 2 μm 세로 2 μm를 스캐닝 하였을 때, 산화제 첨가량이 높아질수록 표면 거칠기가 향상되는 것을 알 수 있다. 연마율을 고려한 평탄화 특성은 2.5 vol%의 산화제 첨가시로 판단되지만, 표면에 다량의 힐락이 발생되어 배제하였다. 따라서, 가스센서 적용을 위한 WO₃ 막의 우수한 광역평탄화 특성은 텅스텐 슬러리에 산화제를 5.0 vol% 첨가한 조건으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 학술진흥재단의 중점 연구소 지원에 의해서 연구되었음(KRF-2004-005-D00007).

참고 문헌

- [1] Kyung-Hee Park, Hyun-Wook Ryu, Yong-Jin Seo, Woo-Sun Lee, and Kwang-Jun Hong, "Hillock formation of SnO₂ thin films prepared by metal-organic chemical vapor deposition", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 42, No. 11, p. 7071, 2003.
- [2] H. W. Ryu, B. S. Park, S. A. Akbar, W. S. Lee, K. J. Hong, Y. J. Seo, D. C. Shin, J. S. Park, and G. P. Choi, "ZnO sol-gel derived porous film for CO gas sensing", Sensor Actuat. B-Chem., Vol. 96, No. 3, p. 717, 2003.
- [3] G. P. Choi, H. W. Ryu, Y. J. Seo, W. S. Lee, K. J. Hong, D. C. Shin, J. S. Park, and S. A. Akbar, "Cauliower hillock formation through crystallite migration of SnO₂ thin films prepared on alumina substrates by using MOCVD", J. Korean Phys. Soc., Vol. 43, No. 6, p. L967, 2003.
- [4] W. Noh, Y. Shin, J. Kim, W. Lee, K. Hong, S. A. Akbar, and J. Park, "Effects of NiO addition in WO₃-based gas sensors prepared by thick film process", Solid State Ionics, Vol. 152-153, p. 827, 2002.
- [5] D. S. Lee, K. H. Nam, and D. D. Lee, "Effect of substrate on NO₂-sensing properties of WO₃ thin film gas sensors", Thin Solid Films, Vol. 375, No. 1-2, p. 142, 2000.
- [6] Woo-Sun Lee, Sang-Youg Kim, Youg-Jin Seo, and Jong-Kook Lee, "An optimization of tungsten plug chemical mechanical polishing(CMP) using different consumables", Journal of Materials Science : Materials in Electronics, Vol. 12, No. 1, p. 63, 2001.
- [7] Youg-Jin Seo, Sang-Youg Kim, and Woo-Sun Lee, "Optimization of pre-metal dielectric(PMD) materials", Journal of Materials Science : Materials in Electronics, Kluwer Academic Publishers, Vol. 12, No. 9, p. 551, 2001.
- [8] 이우선, 최권우, 김남훈, 박진성, 서용진, "가스센서 적용을 위한 SnO₂ 박막의 CMP 특성 연구", 전기전자재료학회논문지, 17권, 12호, p. 1296, 2004.
- [9] 서용진, 정현상, 김상용, 이우선, 이강현, 장의구, "STI-CMP 공정에서 torn oxide 결함 해결에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 14권, 1호, p. 1, 2001.
- [10] 김상용, 서용진, 김태형, 이우선, 김창일, 장의구, "Chemical mechanical polishing(CMP) 공정을 이용한 multilevel metal 구조의 광역평탄화에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 11권, 12호, p. 1084, 1998.
- [11] 이우선, 최권우, 이영식, 최연옥, 오용택, 서용진 "텅스텐 슬러리를 사용한 Cu-CMP 특성에 있어 산화제 첨가의 영향", 전기전자재료학회논문지, 17권, 2호, p. 156, 2004.
- [12] Kevin Cooper, Anand Gupta, and Stephen Beaudoin, "Theoretical analysis of the adhesion of asymmetrical alumina particles to thin films", Process of Electrochemical Society, Vol. 37, No. 1, p. 391, 1999.