Printed in the Republic of Korea
ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 19, No. 5, 394-399, 2006

텅스텐 CMP 연마액에서 산화제와 첨가제가 연마 성능에 미치는 영향

이재석★ · 최범석
경희대학교 화학과
(2006. 7. 6. 접수, 2006. 8. 31. 승인)

Effect of oxidants and additives on the polishing performance in tungsten CMP slurry

Jae Seok Lee★ and Beom Suk Choi
Department of Chemistry, Kyung Hee University 1, Seocheon-dong Giheung-gu, Yongin~shi, Kyungki~do, Korea, 446-701
(Received July 6, 2006; Accepted August 31, 2006)

요 약: 본 연구에서는 반도체 웨이퍼 연마 공정에 사용한 산화제와 첨가제의 연마 속도에 미치는 영향과 전기 화학적 특성에 대해 조사하였다. 산화제로는 과산화수소, 질산화 철과 요오드산 칼륨을 사용하였으며, 이들은 연마액의 pH와 종류에 따라 텅스텐 막질에서 상이한 산화반응을 나타내었다. 이러한 차이점은 연마성능에 영향을 끼치며, 과산화수소는 식각반응이 질산화 철과 요오드산 칼륨에서는 부동태 반응이 우세하였다. 그리고 염기성 화합물인 TMAH와 KOH를 연마액에 첨가하였을 때 텅스텐에 대한 전위 에너지 변화 증가 및 연마 제거속도 증가를 확인할 수 있었으며, 제타 전위 값의 절대 값 증가를 통해 분산성 향상에도 도움이 되는 것을 알 수 있었다. 마지막으로 음이온 계면 활성제중 평균 분자량이 25만인 폴리아크릴산을 100 ppm 첨가시 연마 입자의 뭉침 현상이 줄어들면서 분산성 향상에 효과적인 것을 알 수 있었다.

Abstract: The polishing performance and the relationships of electrochemistry depending upon oxidizers and additives in the tungsten CMP slurry used in semiconductor industry were investigated. Hydrogen peroxide, ferric nitrate and potassium iodate were used as oxidizers and they showed different oxidation reactions on tungsten film depending on the kind of oxidizers and pH of slurry. The differences influenced the polishing performance. Etching reaction was predominated in the hydrogen peroxide. However, passivation reaction was prevailed in ferric nitrate and potassium iodate. TMAH and KOH raised the potential energy and removal rate of tungsten, and improved a dispersion characteristic of slurry by increasing absolute value of zeta potential. Addition of 100 ppm of poly(acrylic acid) of M.W. 250,000 improved dispersion ability.

Key words: CMP, 텅스텐, 연마액, 산화제, 계면활성제

★ Corresponding author
Phone : +82-(0)2-6677-3141 Fax : +82-(0)2-3489-8904
E-mail: ggiment@yahoo.co.kr

1. 서 론

최근 반도체 기술의 발전 방향은 반도체 회로의 미세 선폭 화와 다층 배선 구조의 적층화를 통하여 고집적화를 이루하고 있다. 이러한 기술을 이루기 위해서는 반도체 웨이퍼의 평탄화 기술을 반드시 이뤄야 하며, 이를 위하여 제시된 기술이 CMP(chemical mechanical polishing or planarization)이다. 최근 평탄화 기술에 층간 절연막을 평탄화 하는 기술이 처음 도입된 이후로 게이트 형성을 위한 STI(shallow trench isolation) CMP 및 금속막 CMP 기술이 도입되어 평탄화 기술의 필요성과 비중은 점차 증가하고 있다. 특히, 금속막 CMP는 이중 상감 방법을 통하여 반도체 회로 형성과 평탄화를 동시에 진행할 수 있는 장점을 가지고 있다. 따라서 최근 들어 금속막 연마 공정의 적용이 급격히 증가하고 있으나, 이와 관련된 연마액의 연구는 충분하지 않은 실정이다.

반도체 웨이퍼를 연마하는 CMP 공정은 폴리우레탄 재질의 연마 패드와 웨이퍼 사이에 연마액을 공급 하면서 웨이퍼 및 연마 패드가 회전 및 좌우 운동에 의해서 웨이퍼 표면의 막질을 제거하게 된다. 이때 연마액 및 연마패드의 화학적 기계적 특성에 의해서 웨이퍼 표면을 광범위하게 평탄화한다.

CMP 공정에서 피 연마 막질을 제거하는 연마 제거 속도는 웨이퍼와 연마패드 사이의 압력과 상대 선속도에 각각 비례관계를 가지고 있으며, 컨디셔너와 연마액등에 의해서도 연마 제거 속도에 영향을 끼칠 수 있음을 Preston[1,2]등이 제시한 바가 있다. 이후 CMP 공정 및 연마액에 관한 다양한 연구가 Ernur[3]등에 의해 진행되었으면 절연막 제거 CMP 보다는 텅스텐 또는 구리등과 같은 금속막 제거 CMP에서 연마액의 중요성과 연마 제거 속도에 미치는 영향이 더 큰 것으로 알려졌다.

최근에 사용되는 대부분의 텅스텐 연마용 연마액의 산화제는 시안화철 칼륨과 같은 금속 산화제보다는 과산화수소와 같은 과산화 화합물을 사용하고 있다. 금속 산화제를 사용할 경우, 연마 후 웨이퍼 표면에 잔류하게 되는 금속이온의 심각한 오염 문제점을 가지게 되어 금속 산화제 사용을 꺼린다. 그러나 과산화수소는 높은 산화 전위로 인하여 텅스텐 CVD과정에서 취약한 부분에서 식각이 발생되므로 빈 구멍이 발생되거나 확장되는 단점을 가지게 된다. 따라서 현재 일반적으로 사용되는 연마액의 산화제는 과산화수소를 주산화제로 사용하며 질산화 철을 보조 산화제로 사용하는 이중 산화제를 이용하고 있으나 연마액의 안정성에 있어서 취약한 특성을 가지고 있어 유산과 같은 카르복시산을 첨가하여 산화제의 단점을 보완하고 있다.

Yang등[4]은 요오드산 칼륨은 과산화수소와 같이 자체 분해가 일어나 산화제가 시간 경과에 따른 소멸이 발생하지 않을 뿐만 아니라 텅스텐에 대한 높은 산화력을 가져 부동태 막 형성에 유리한 장점을 가지고 있고 보고하였다. 그러나 물에 대한 용해도가 낮아 사용량에 한계를 가지고 있으며, 요오드 이온의 산화에 의해 연마 설비 등에 오염을 일으킬 수 있는 단점을 가지고 있다.

본 연구에서는 텅스텐막을 연마하는 연마액에 첨가되는 산화제와 염기성 화합물, 계면 활성제들이 연마액의 특성과 연마 성능에 미치는 상관성을 분석하여 연마액에 첨가되는 화합물의 역할을 보다 상세히 알아보고자 한다.

2. 실 험

2.1 시약

본 연구에서 사용한 콜로이달 실리카는 Fuso chemicals사(Osaka, Japan) PL-1을 사용하였다. 과산화수소는 동우 화인켐사(익산, 대한민국)의 반도체급을 사용하였다. 기타 시약들은 Aldrich사(St. Louis, U.S.A.)의 ACS 급 시약을 정제 없이 사용하였다.

2.2 실험방법 및 기기

2.2.1 Tafel 측정 및 제타전위 측정방법

전위 에너지 및 산화전류 측정은 Princeton Applied Research사(Oak Ridge, U.S.A.)의 potentiostats 273A를 이용하였으며, 기준 전극은 Ag/AgCl 전극을 이용하였으며, 보조 전극은 백금을 이용하였다. 작업 전극은 측정 전 아세톤으로 씻은 후 사용하였다. 그리고 주사속도는 5.0 mV/s, 초기 전압은 -0.25 V, 최종 전압은 0.25 V로 하였다.

연마액의 입자 크기와 연마액의 제타 전위 측정 및 연마액과 텅스텐 웨이퍼 표면의 제타 전위 측정은 Otsuka electronics사(Kyoto, Japan)의 ELS-8000를 이용하였다. 연마 입자 크기 측정 시에는 광원과 검출기의 각은 90도로 설정하여 측정하였고 제타전위 측정 시에는 각도를 20도로 설정하였다.

2.2.2 웨이퍼 연마 방법

금속막 웨이퍼의 두께는 Veeco사(New York, U.S.A.)

Table 1. Polishing conditions

Parameter	Condition
Head speed	90 rpm
Table speed	90 rpm
Down force	3 psi
Back pressure	0 psi
Temperature	Not control
Polishing time	60 sec
Pad type	Stacked pad with IC1000/SubaIV
Slurry flow rate	200 cc/min

의 FPP-5000을 이용하여 측정하였다. 웨이퍼 연마장치는 Ebara사(Tokyo, Japan)의 F-REX222이었으며, 연마 조건은 *Table* 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

텅스텐 CMP 공정의 연마 메카니즘은 Kaufman등[5~8]에 의해 처음 제시되었으며 그 메카니즘은 다음과 같다. 첫 번째 단계에서 연마액에 포함된 산화제에 의해서 텅스텐 웨이퍼의 표면을 WO_3등의 텅스텐 산화물인 부동태 막을 형성을 시킨다. 두 번째 단계에서 산화된 웨이퍼 표면 중 상대적으로 높은 부분을 연마액의 연마제를 이용하여 제거한다. 마지막 단계에서, 제거된 WO_3등은 착화제등을 이용하여 용해시키며, 제거된 텅스텐 표면은 산화제에 의해 다시 부동태 막을 형성시킨다. 이러한 일련의 단계를 계속 반복하여 텅스텐 웨이퍼를 평탄화 및 연마한다고 하였다. 따라서 텅스텐 연마액은 아래 식 1보다는 식 2이 우세하게 진행되어야 한다고 하였다.

$$W + 6Fe(CN)_6^{-3} + 4H_2O \rightarrow WO_4^{-2} + 6Fe(CN)_6^{-4} + 8H^+ \quad (식1)$$

$$W + 6Fe(CN)_6^{-3} + 3H_2O \rightarrow WO_3 + 6Fe(CN)_6^{-4} + 8H^+ \quad (식2)$$

3.1 산화제에 대한 Tafel 분석과 연마

금속에 대한 산화제는 환경에 따라서 각기 다른 산화 속도와 다른 산화 반응을 가지게 된다. 따라서 금속막 CMP 공정에서 웨이퍼의 연마 제거속도와 연마된 금속 표면의 특성 등은 연마액의 조성과 pH 등에 의해서 많은 영향을 받게 된다. pH와 산화 에너지의 관계는 Pourbaix[9]에 의해 정리되었다. Kaufman등에 의해 제시된 텅스텐 연마 메카니즘에 따르면 텅스텐의 연마 속도는 텅스텐 표면의 산화 상태와 산화 속

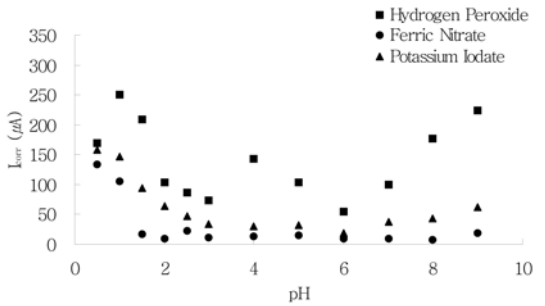

Fig. 1. Corrosion currents by oxidizers at various pH.

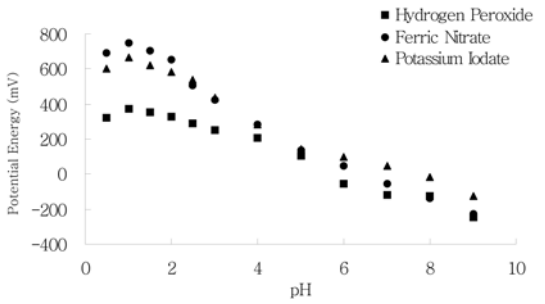

Fig. 2. Potential energies by oxidizers at various pH.

도에 직접적인 영향을 받는다고 하였다. 따라서 텅스텐 연마액의 전기 화학 특성과 연마 속도와의 상관성을 비교하여 연마액의 특성을 확인하였다.

연마액의 산화 전류는 산화 속도를 나타내는 지표로 이용할 수 있으며, 산화 전위 에너지는 금속 표면의 산화 능력을 나타내는 지표로 이용할 수 있다. 따라서 Tafel 분석결과와 실제 금속막 CMP에서의 특성을 비교하였다. *Fig.* 1과 *Fig.* 2는 텅스텐 연마액에서 일반적으로 사용되는 산화제인 과산화수소, 질산화 철 그리고 요오드산 칼륨을 이용하여 제조된 연마액에서 텅스텐에 대한 산화 전위 에너지와 산화 전류를 측정한 결과이다. 측정 결과 산화 전류 값(*Fig.* 1)은 과산화수소가 가장 높은 값을 가지고 있었으며 요오드산 칼륨과 질산화 철의 순이었다. 따라서 과산화수소를 산화제로 사용할 경우 텅스텐은 식각 반응이 우세할 것으로 예상된다. 따라서 Kaufman이 제시한 텅스텐 CMP 메카니즘에서 산화막 형성이 식각보다 중요하고, 과산화수소보다는 요오드산 칼륨이나 질산화 철이 금속막 연마액의 산화제로 적합하다. 또한 pH 2.0이하에서 산화막 형성이 유리 할 것으로 판단된다.

산화 전위 에너지(*Fig.* 2)는 질산화 철 > 요오드산 칼륨 > 과산화수소 순이었으며, pH 0.5~2.0에서 가장 높은 산화 전위 에너지 값이 측정되었다. 그리고 pH

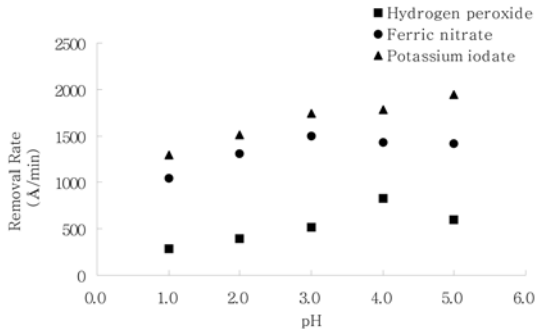

Fig. 3. Polishing removal rates by oxidizers at various pH.

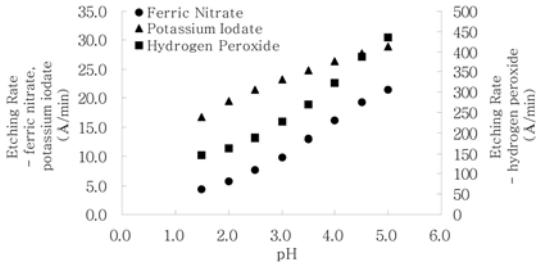

Fig. 4. Etching rates by oxidizers at various pH.

증가에 따라 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 요오드산 칼륨은 pH 변화에 대해 산화 전위 에너지가 가장 적게 영향을 받는 것을 알 수 있었으며, 과산화수소는 좁은 pH 범위에서만 부동태 층이 형성 될 것으로 분석되었다.

Fig. 3과 *Fig.* 4는 앞에서 분석한 결과와 실제 연마 성능과 식각 속도를 측정한 결과를 비교하기 위하여 연마액의 pH를 변화하여 측정하였다. 연마액은 콜로이달 실리카를 8 wt% 첨가하여 제조하였으며, Tafel 실험에서와 같이 질산과 수산화칼륨으로 pH를 조절하였다. *Fig.* 3을 보면 요오드산 칼륨을 산화제로 사용한 연마액의 연마 속도가 가장 높은 것을 알 수 있었으며, 산화 전위 에너지가 가장 낮았던 과산화수소의 연마액이 가장 낮은 연마 속도를 나타내었다. 또한 *Fig.* 4를 보면 산화 전류가 높을수록 연마속도가 낮은 결과를 나타내었다. 따라서 연마속도는 산화 전위 에너지에 비례하며, 산화 전류에는 반비례하는 관계를 가진다. 또한 과산화수소의 연마액의 경우 텅스텐의 식각 속도가 가장 높았으며, 요오드산 칼륨, 질산화철의 순서이었다. pH가 증가함에 따라 산화 전류가 감소하는 경향을 가지고 있었으나, 부동태 막 형성이 감소함으로 인하여 식각 속도는 pH가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다.

3.2 연마액에서 TMAH와 KOH의 영향

3.2.1 산화 전위 에너지와 연마속도

산화막 연마액에서 TMAH(tetramethylammonium hydroxide)와 KOH등과 같은 염기성 화합물은 일반적으로 절연막의 규소-산소 결합을 수화시켜 silanol로 만들어 절연막의 표면을 연화시켜 연마 속도를 증가시키는 목적으로 사용한다. 금속막 연마액에서 염기성 화합물이 끼치는 영향을 알아보기 위하여 산화 전위 에너지와 연마 속도를 측정하였다.

Fig. 5는 각각의 염기성 화합물의 첨가량에 따른 산화 전위 에너지의 변화를 측정한 결과이다. 연마액의 pH는 질산을 이용하여 pH4.0으로 조절하여 측정하였다. 측정결과 TMAH가 KOH보다 높은 산화 전위 에너지를 가지는 것을 알 수 있었으며, 이는 TMAH가 KOH보다 부동태 막 형성에 있어서 상대적으로 유리한 장점을 가지는 것을 의미한다. *Fig.* 6은 TMAH와 KOH가 첨가된 연마액의 연마 속도를 측정한 결과로 염기성 화합물은 산화막의 연마 속도를 증가 시킬 뿐만 아니라 금속막의 연마 속도도 증가 시킬 수 있음을 알 수 있었다.

3.2.2 제타전위 측정

TMAH 또는 KOH의 첨가에 따라 연마액의 분산안

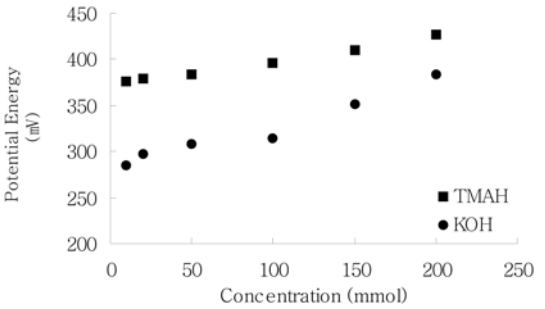

Fig. 5. Potential energies depend upon the amount of alkali compounds.

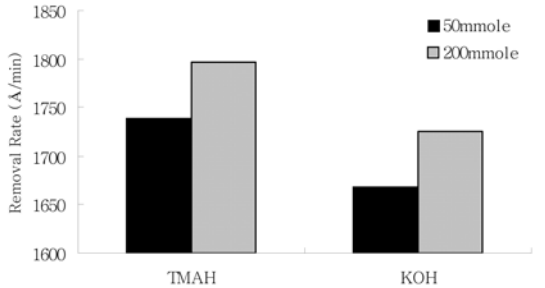

Fig. 6. Polishing removal rates depend upon the amount of alkali compounds.

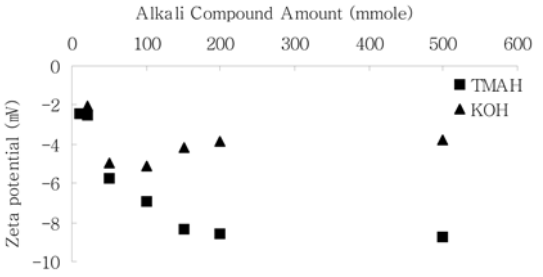

Fig. 7. Zeta potentials depend upon the amount of alkali compounds.

정성 변화를 알아보기 위하여 제타전위를 측정하였다. 제타전위 측정에 사용한 연마액은 연마제의 평균입자가 50 nm인 콜로이달 실리카가 8 wt% 첨가된 연마액을 이용하였다. 광산란법을 이용하여 제타전위를 측정하였으며, 측정값의 재현성을 향상시키기 위하여 연마액을 27,000 rpm에서 60분간 원심분리 후 얻은 상층액으로 연마액을 희석하여 측정하였다. 측정결과는 *Fig.* 7에 나타내었다. 측정결과에 의하면, TMAH가 첨가된 연마액의 경우 첨가량이 증가함에 따라 제타전위가 서서히 증가하였으며 약 -8~-9 mV 범위에서 포화되어 더 이상 제타 전위가 증가하지 않았다. 또한 KOH의 경우 제타 전위가 -5.13 mV 까지 증가한 후 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 TMAH를 연마액에 사용할 경우 KOH를 사용한 연마액보다 안정적인 분산성을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

3.3 계면활성제 첨가에 따른 분산성

CMP 공정에 사용되는 연마액은 금속산화물이 분산된 현탁액으로 분산상태를 장시간 유지하기 위하여 계면활성제를 연마액에 첨가한다. 계면활성제 첨가에 따라 연마제의 표면 제타전위가 영향을 받게 됨에 따라 연마 성능이 영향을 받게 된다. Palla등[10]의 연구결과에 의하면 산성 조건의 연마액에 비이온성 계면활성제인 polyoxyethylene sorbitan monooleate(Tween 80)와 양이온 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate (SDS)를 함께 첨가할 경우 분산 안정성이 향상된다고 하였다. 하지만 이러한 계면활성제는 나트륨 이온을 함유하고 있을 뿐만 아니라 CMP 공정에 적용을 위하여 연마액 취급 시 많은 기포 발생으로 인하여 적용에 많은 문제점을 가지게 된다. 실리카의 표면 전위는 pH 4.0이상에서 음의 값을 갖는 것으로 알려져 있다. 따라서 pH 4.0이상의 연마액에서 계면활성제를 이용하여 표면 제타전위를 음의 값으로 크게 할 경우 연마제간의 반발력이 커져 안정적인 분산성을 얻을 수 있다.

Table 2. Zeta potentials of anionic surfactant to slurry

Surfactant	Amount (ppm)	Zeta potential (−)
Poly(acrylic acid) MW : 2,000	10	2.91 mV
	100	7.92 mV
	1,000	3.62 mV
Poly(acrylic acid) MW : 5,000	10	6.42 mV
	100	15.42 mV
	1,000	13.01 mV
Poly(acrylic acid) MW : 250,000	10	9.91 mV
	100	17.55 mV
	1,000	17.83 mV
Isophthalic acid	100	7.42 mV
	1,000	8.95 mV
4-Carboxyphthalic anhydride	100	12.53 mV
	1,000	14.76 mV

계면활성제중 음이온 계면활성제인 poly(acrylic acid), isophthalic acid, 그리고 4-carboxyphthalic anhydride를 첨가하여 연마액의 제타 전위를 측정하였으며 그 결과를 *Table* 2에 나타내었다. 측정 결과에 의하면 평균 분자량이 250,000인 poly (acrylic acid)를 1,000 ppm첨가 하였을 때, 제타 전위 값이 가장 높은 절대 값을 나타내었다. isophthalic acid도 제타 전위 향상에 도움을 주는 것을 알 수 있었다.

계면활성제 첨가에 따라 제타 전위 값과 연마제의 분산성 사이의 상관성을 확인하기 위하여 연마액에 제타 전위 값의 절대 값이 가장 큰 분자량 250,000인 poly(acrylic acid)의 1,000 ppm이 첨가된 연마액과 4-carboxyphthalic anhydride 1,000 ppm이 첨가된 연마액을 60일간 방치하면서 연마제의 입자 크기 변화를 측정하였다. 음이온 계면활성제가 첨가되지 않은 연마액의 경우 60일 경과 후, 평균 입자 크기가 44 nm가 증가되어 일일 평균 약 0.7 nm가 증가되는 것을 알 수 있었다. 20일 경과 후 평균 입자 크기의 변화는 증가율이 다소 감소되는 것을 알 수 있었다. 음이온 계면활성제를 첨가한 연마액의 입자 크기는 변화는 60일 경과 후, 평균 입자 크기가 각각 13 nm 및 15 nm 증가하였으나, 계면활성제가 미 첨가된 연마액 대비 약 34% 수준의 낮은 입자 크기 증가율을 보였다. 이는 제타 전위의 절대 값 증가에 따른 연마제간의 반발력 증가로 인하여 분산 안정성이 향상된 결과이다.

4. 결 론

텅스텐 연마액에 주로 사용되는 산화제 중 과산화수소는 높은 산화에너지를 가지고 있어 낮은 pH에서도 부동태막의 형성 및 유지가 어려워 부동태 반응보다는 식각 반응이 우세하며 웨이퍼 연마시 높은 연마 제거속도를 가지지 못한다. 반면 질산화 철과 요오드산 칼륨을 사용한 연마액은 부동태 반응이 우세하여 높은 연마 속도와 낮은 식각 속도를 얻을 수 있었다. 텅스텐 연마액에 첨가되는 염기성 화합물은 산화전위 에너지가 첨가량이 증가함에 따라 함께 증가하였으며, 금속막의 연마 속도 또한 함께 증가하였다. 그리고, 염기성 화합물의 첨가에 따라 제타 전위값의 절대 값이 증가하여 분산성의 향상을 기대할 수 있었으며, KOH 보다는 TMAH가 보다 효과적이었다. 연마액의 분산성 향상을 위한 계면활성제는 평균 분자량이 250,000인 poly(acrylic acid)를 1,000 ppm 첨가시 가장 낮은 제타전위를 가지고 있어 분산성 향상에 효과적이었다.

참고문헌

1. F. Preston, *J. the society of glass technology*, **11**, 214 (1972).
2. M. Ziomek-Moroz, A. Miller, J. Hawk, K. Cadien, D.Y. Li, *Wear*, **255**, 869 (2003).
3. D. Ernur, V. Terzieva, J. Schuhmacher, V.M. Whelan, K. Maex, *J. Electroche. soc.* **152**, B512 (2005).
4. K. Yang, R.J. Gutmann, S.P. Murark, E. Stonebraker, and H. Atkins, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **337**, 145, (1994).
5. F.B, Kaufman, D.B. Thompson, R.E. Broadie, M.A. Jaso, W.L. Guthrie, D.J. Pearsons and M.B. Small, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3460 (1991).
6. G. Lim, J.H. Lee, J.W. Son, H.W. Lee, J. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, B169 (2006).
7. D.J. Stein, D. Hetherington, T. Guilinger, and J.L. Cecchi, **144**, 3190 (1998).
8. D. Ernur, V. Terzieva, J. Sehuhmacher, V. Suteliffe, C.M. Whelan, and K. Maex, *J. Electrochem. Soc.,* **152**, 12, (2005).
9. M. Pourbaix, “Atrlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions” NACE, Houstonn, TX (1974).
10. B.J. Palla, and D.O. Shah, *J. Colloid and Interface Science*, **223**, 102 (2000).