

실리카 슬러리의 에이징 효과 및 산화막 CMP 특성

Aging Effects of Silica Slurry and Oxide CMP Characteristics

이우선¹, 고필주¹, 이영식¹, 서용진^{2,a}, 홍광준³

(Woo-Sun Lee¹, Pil-Ju Ko¹, Young-Sik Lee¹, Yong-Jin Seo^{2,a}, and Kwang-Jun Hong³)

Abstract

CMP (Chemical Mechanical Polishing) technology for global planarization of multilevel interconnection structure has been widely studied for the next generation devices. Among the consumables for CMP process, especially, slurry and their chemical compositions play a very important role in the removal rates and within-wafer non-uniformity (WIWNU) for global planarization ability of CMP process. However, CMP slurries contain abrasive particles exceeding 1 μm size, which can cause micro-scratch on the wafer surface after CMP process. Such a large size particle in these slurries may be caused by particle agglomeration in slurry supply-line. In this work, to investigate the effects of agglomeration on the performance of oxide CMP slurry, we have studied an aging effect of silica slurry as a function of particle size distribution and aging time during one month. We prepared and compared the self-developed silica slurry by adding of alumina powders. Also, we have investigated the oxide CMP characteristics. As an experimental result, we could be obtained the relatively stable slurry characteristics comparable to aging effect of original silica slurry. Consequently, we can expect the saving of high-cost slurry.

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

1. 서론

반도체 집적회로 소자가 deep 서브마이크론 영역으로 스케일 다운(scale down) 됨에 따라 더욱 높아져 가는 소자의 단차(step height)를 극복하고자 CMP (Chemical Mechanical Polishing)에 의한 광역 평탄화(global planarization)가 필요하게 되었고, 결함이 전혀 없는 최적의 CMP 공정이 요구되어지고 있다[1-3]. 특히 ILD(inter-metal dielectric) 층에서 금속간의 피치(pitch) 사이즈가 더 작아짐

에 따라 미세한 마이크로 스크래치(micro-scratch)가 회로의 성능을 저하시키고 소자 수율(yield)에 미치는 영향이 매우 커 이러한 결함(defect)들을 줄이기 위하여 많은 연구가 활발히 연구되어지고 있다[4,5]. 슬러리(slurry) 측면에서 살펴보면 절연물질의 CMP 공정 시 사용되는 슬러리의 대부분은 입자(particle) 크기가 대략 0.2 μm 인 폼드 실리카(fumed-silica)로 구성되어 있다. 그러나 이러한 연마 입자들은 연마가 진행되는 동안 슬러리 공급라인에서 슬러리가 덩어리져(agglomerate) 생기는 것으로 연마 동안 웨이퍼 표면과 만나서 마이크로 스크래치와 같은 결함을 유발하게 된다. 또한 IMD(inter-metal dielectric)층 위에 있는 미세한 마이크로 스크래치 주위에 남아 있는 금속 잔존물(metal residue) 등은 금속 브릿지(bridge)의 원인이 되거나 하부 금속층과의 침목(stringer) 역할을 하기도 한다. 또한 심각한 정도로 큰 스크래치는

1. 조선대학교 전기공학과
2. 대불대학교 전기전자공학과
(전남 영암군 삼호면 산호리 72)
3. 조선대학교 물리학과
a. Corresponding Author : syj@mail.daebul.ac.kr
접수일자 : 2003. 8. 1
1차 심사 : 2003. 9. 3
심사완료 : 2003. 10. 17

하부층에 있는 박막의 금속 배선에도 직접 영향을 주게 된다. 특히, post-CMP 세정 공정 동안 이러한 갈라진 틈(crack)을 통해 케미컬(chemical)들이 하부 금속배선으로 침투하여 금속을 부식(corrosion) 시키기도 한다[6,7]. 이렇게 심각한 결함들을 발생시키는 응고 현상의 원인으로서는 연마제가 통과하는 파이프 관에 고체화된 상태로 형성되기도 하고, 연마제의 제조 시나 운반 시 건조화되거나 저장 탱크 속에서 온도 변화, pH shock, 습도 변화 등에 영향을 받는다[6-9].

따라서 본 연구에서는 CMP 슬러리 응고 특성에 큰 영향을 미치는 슬러리 노화현상(slurry aging effect)에 대해서 고찰하였다. 슬러리는 원액의 슬러리와 탈이온수로 희석을 한 후의 슬러리, 그리고 알루미늄 연마제를 첨가한 슬러리에 대해 시간 경과 후의 응고 현상을 살펴보았다. 모든 슬러리에서 정도의 차이는 있었지만 슬러리 응고 현상을 보이고 있음을 알 수가 있었다. 이러한 현상은 슬러리 내에서 입자들간의 화학적으로 응력이 커져서 발생하게된다. 이러한 응력의 감소를 위해서 열처리한 알루미늄 연마제를 첨가하여서 슬러리 노화 현상을 줄일 수가 있었다.

2. 실험

본 실험에서는 슬러리의 응고 현상을 분석하기 위해 표 1에 보인 바와 같이 원액의 실리카 슬러리와 탈이온수를 1:10으로 희석한 슬러리, 원액 실리카 슬러리와 탈이온수를 1:10으로 희석한 슬러리에 열처리하지 않은 Al₂O₃ 파우더를 0.5wt% 첨가한 슬러리, 원액 실리카와 탈이온수를 1:10으로 희석한 슬러리에 1500°C로 열처리한 Al₂O₃ 파우더를 0.5wt% 첨가한 슬러리를 각각 제조하였다. 시간의 경과에 따른 입도 분석을 알아보기 위해 그림 1에 보인 PSS(Particle Sizing System)인 Accusizer 780을 사용하여 한달 동안 슬러리의 입도를 관찰하였다.

또한, CMP 운전비용의 70 %이상을 차지하는 슬러리의 조성이 산화막 CMP 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 각각의 슬러리 조성에 따른 연마제거율과 비균일도를 측정하여 산화막 CMP 특성과의 관계를 조사하였다. 그림 2는 본 실험에서 사용된 CMP 장비인 모델 PM5를 보인 것으로, 약 4000A 두께의 열산화막이 증착된 4인치 웨이퍼를 연마하는데 사용하였다.

표 1. 슬러리의 조성.

Table 1. Slurry composition.

No.	Slurry Composition
1	Original Silica Slurry
2	1:10 Diluted Silica Slurry
3	Adding of non-annealed Al ₂ O ₃ powder at 1:10 Diluted Silica Slurry
4	Adding of annealed Al ₂ O ₃ powder at 1:10 Diluted Silica Slurry

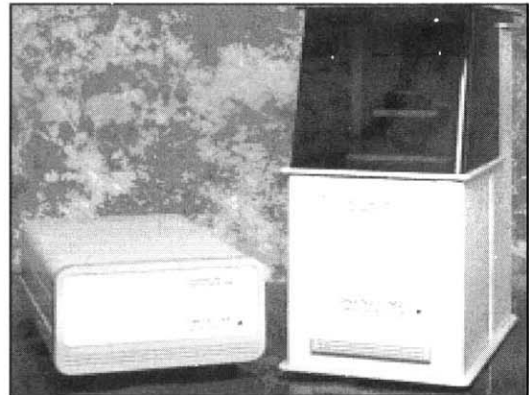


그림 1. 입도 분석기(Accusizer 780).

Fig. 1. Particle size analyzer(Accusizer 780).

표 2. CMP 장비 공정 조건.

Table 2. Process condition of CMP equipment.

Table speed	60 [rpm]
Polishing time	90 [sec]
Slurry flow rate	90 [ml/min]

표 2는 CMP의 공정조건을 나타낸 것으로 테이블의 회전 속도는 60 rpm, 슬러리의 유속은 90 ml/min으로 설정하여 90초 동안 연마를 진행하였다. 연마패드는 Rodel사의 IC-1300과 Suba IV를 PSA II로 집착시킨 이중패드를 사용하였다. CMP 공정 후 웨이퍼 세정은 NH₄OH : H₂O₂ : H₂O를 1 : 2 : 7의 비율로 제조된 SC-1 케미컬에서 2분, 1:10의 DHF 용액에서 1분, 마지막으로 초음파 세척기를 이용하여 5분 동안 클리닝하는 시퀀스를 사용하였다. 또한, 패드 컨디셔닝에 의한 특성의 변화를 막기 위해 컨디셔닝 압력은 2 kg/cm²으로

고정하였고, 패드는 안정된 상태이어서 교체 없이 사용하였으며, 슬러리는 에이징 현상을 방지하기 위하여 연마 전에 교반기를 이용하여 충분히 교반시켜 주었다. 마지막으로 연마율을 계산할 때 측정 에 따른 오차를 막기 위해 나노스펙(nano-spec)을 이용하여 각각 웨이퍼 10장을 측정하였다. 측정 위치는 중앙에서 가장자리까지 9점들을 측정하였다.



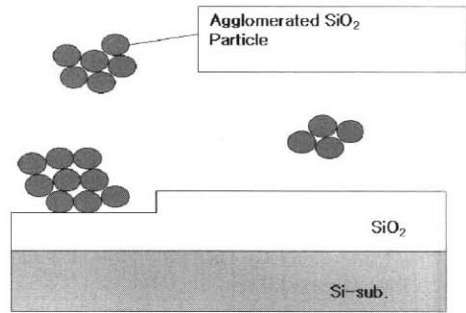
그림 2. CMP 장비 사진.
Fig. 2. Photograph of CMP equipment.

3. 실험 결과 및 고찰

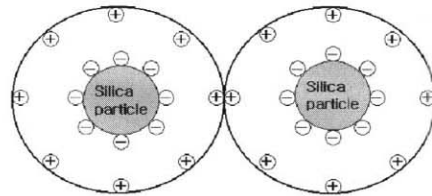
그림 3(a)는 슬러리 내부의 연마제 입자들이 서로 엉켜 붙어 덩어리지지 CMP 공정에 미치는 메카니즘을 개략적으로 나타낸 것이고, 그림 3(b)는 슬러리 연마 입자들의 응고현상과 분산 특성을 개략적으로 표현한 그림이다. 시간이 경과함에 따라 슬러리 연마 입자들끼리 전자들의 반발로 인해 분산되어 있다가 시간이 경과할수록 전자들의 응력 증가로 인해 엉켜 붙게 되어 덩어리짐으로써 슬러리 내부의 평균 입자의 크기가 커지게 된다. 이를 증명하기 위해 각 슬러리의 30일이 경과하는 동안의 입도 분석을 비교하였다.

그림 4와 표 4는 원액 실리카 슬러리의 첫째 날부터 30일 동안의 입도분석 결과를 비교한 것이다. 첫째 날 원액의 실리카 슬러리는 1 μm 부근에서 가장 많은 입자들이 분포하고 있음을 알 수 있다. 그러나 30일까지 경과하는 동안 1 μm 부근의 입자 분포가 조금씩 줄어들고 그래프가 우측 상단 쪽으로 이동한 것으로 보아 입자 크기가 커짐을 알 수 있었다. 이것은 시간이 경과함에 따라 슬러리 내부의 입자들이 화학적으로 서로 엉켜 붙어 응고가 진행됨에 따라 입자 크기가 커진 것으로

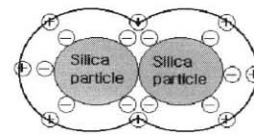
생각된다. 공정시 문제를 일으킬 수 있는 particle sizes는 1.5 μm 이상일 경우이며 particle의 %는 대략 20%정도이다.



(a)



Dispersion



Agglomeration

(b)

그림 3. 슬러리 입자의 응고 및 분산 개략도.

Fig. 3. Schematic diagram showing agglomerate and dispersion of slurry particle.

표 3. 각 슬러리의 CMP 공정 후 표면 거칠기 비교.

Table 3. Comparison of surface roughness as a function of each slurry composition.

Slurry composition	RR [Å/min]	NU [%]	R _a [nm]	RMS [nm]
Raw silica slurry	1738	4	1.5	2.8
Diluted slurry	243	3	4.0	7.1
Nonannealed slurry	933	9	5.3	9.6
Annealed slurry	1177	5	5.0	9.1

표 4. 원액 슬러리의 입도분석.

Table 4. Raw slurry particle size.

slurry	particle size					
	0.5 μm	0.6 μm	0.7 μm	0.8 μm	0.9 μm	1.0 μm
Raw silica slurry	1.77	3.47	4.16	4.59	4.29	3.70
After 10 days	2.15	3.01	3.37	3.69	2.88	3.05
After 15 days	2.48	3.97	3.94	4.10	3.19	2.94
After 20 days	2.17	3.36	3.88	4.03	3.81	3.72
After 25 days	2.16	2.97	3.26	3.66	3.18	2.98
After 30 days	1.54	2.56	3.04	3.64	3.52	3.51

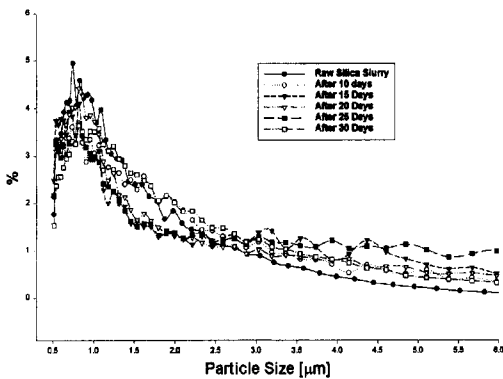


그림 4. 원액 실리카 슬러리의 30일 동안의 입도 분석.

Fig. 4. Particle size analysis of raw silica slurry in 30 days.

그림 5와 표 5는 원액 실리카와 탈이온수를 1:10으로 희석해 만든 슬러리의 제조 첫째 날부터 30일까지의 입도 분석을 보이고 있다. 그림 4에 보인 슬러리의 입도분석 결과와 유사하게 시간이 경과함에 따라 응고가 점차 진행되어 입자 크기가 커지는 비슷한 경향을 보이고 있다. 슬러리를 증류수에 희석하는 경우 응고 현상에는 큰 영향을 끼치지 않는 것으로 생각된다.

표 5. 희석 슬러리의 입도분석.

Table 5. Dilution slurry particle size.

slurry	particle size					
	0.5 μm	0.6 μm	0.7 μm	0.8 μm	0.9 μm	1.0 μm
1:10 Dilution silica slurry	1.63	3.59	4.03	5.12	4.38	3.06
After 10 days	2.04	3.41	3.96	3.76	3.03	3.24
After 15 days	2.23	4.06	4.15	3.94	3.25	2.44
After 20 days	2.09	3.45	3.76	4.21	3.74	3.81
After 25 days	2.20	3.12	3.21	3.45	3.25	2.76
After 30 days	1.64	.76	3.08	4.05	3.28	3.41

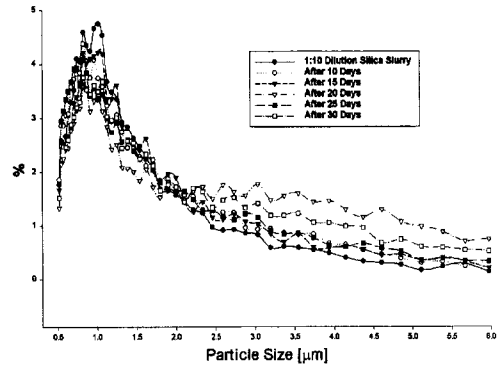


그림 5. 희석 실리카 슬러리의 30일 동안 입도 분석.
Fig. 5. Particle size analysis of diluted silica slurry in 30 days.

그림 6은 원액 실리카와 탈이온수를 1:10으로 희석한 슬러리에 열처리하지 않은 Al_2O_3 파우더를 첨가해 만든 슬러리의 제조 첫째 날과 30일이 경과한 후의 입도 분석과 원액 실리카와 탈이온수를 1:10으로 희석한 슬러리에 전기로에서 1500°C 에서 6시간 동안 열처리한 Al_2O_3 파우더를 첨가해 만든 슬러리의 제조 첫째 날과 30일이 경과한 후의 입도 분석을 비교한 그림이다. 원액 실리카와 탈이온수를 1:10으로 희석한 슬러리에 열처리하지 않은 Al_2O_3 파우더를 첨가해 만든 슬러리의 입도 분포는 원액 실리카보다 큰 3~4 μm 부근에서 가장 많은 분포를 보이고 있었고, 30일이 경과한 후에는 처음 제조했을 때 가장 많은 분포를 보였던 3~4 μm 부근의 분포는 줄어들었고, 4~8 μm 의 아주 큰 입자들이 보였다. 이것은 파우더가 열처리되지 않아 원액 실리카 슬러리보다 더 빠르고 많은 응고들이 일어난 것으로 보인다. 하지만 열처리된 파우더를 첨가해 만든 슬러리는 비열처리된 파우더를 첨가해 만든 슬러리와 비교해보면 많은 차이를 보였다. 먼저 열처리된 파우더를 첨가해 만든 슬러리는 첫째 날에 원액 실리카와 비슷하게 1 μm 부근의 작은 입자들의 분포가 가장 많았다. 이는 파우더의 열처리 과정에서 고온의 열처리로 인해 파우더의 기계적 강도가 더 커졌고, 나노 분쇄에 의해 입자크기가 더 작아진 것으로 보인다. 30일이 경과한 후에는 다른 슬러리와 마찬가지로 응고현상이 일어남으로써 조금씩은 입자의 크기가 커진 것을 알 수 있지만, 비열처리 슬러리와 비교해볼 때 열처리된 연마제의 입도분석에서는 큰 변화를 보이지 않았다. 이는 열처리된 파우더는 파우더를 열처리함으로 인해 상대적으로 시간이 경과함에도 입자들끼리의 응고 현상이 적게 나타난 것으로 보인다.

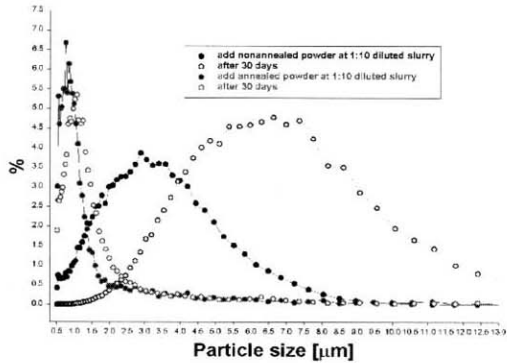


그림 6. 비열처리된 파우더를 첨가해 만든 슬러리와 열처리된 파우더를 첨가해 만든 슬러리의 30일 후의 입도 분석 비교.

Fig. 6. Particle size analysis comparative of added nonannealed powder slurry and added annealed powder slurry after 30 days.

표 3은 위 실험에서 제조한 4가지의 슬러리를 산화막 CMP공정에 적용시킨 후, 각 슬러리의 연마율과 비균일도, 표면거칠기(R_a)와 RMS 값을 나타낸 것이고, 그림 7은 위 실험에서 제조한 4가지의 슬러리를 산화막 CMP공정에 적용시킨 후 연마 전의 웨이퍼의 두께와 연마 후의 두께를 비교함으로써 구해진 연마율과 비균일도를 나타낸 그래프이다.

본 실험에 주요하게 사용된 슬러리는 KOH-based 실리카 슬러리로써 표 1과 같이 슬러리 원액과 DIW를 1:10으로 희석한 슬러리와 희석한 슬러리에 연마제로 각각 0.1wt%와 0.5wt%의 Al_2O_3 첨가하여 실험하였다.

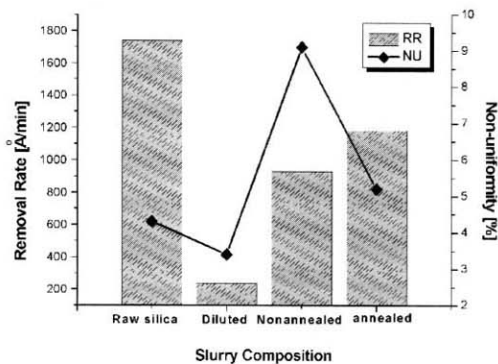


그림 7. 각 슬러리의 연마율과 비균일도 비교.

Fig. 7. Removal rate and non-uniformity comparative of each slurry.

원액 실리카 슬러리로 연마를 진행했을 때 약 1740 Å 정도의 가장 높은 연마율을 나타냈고, 원액 실리카와 탈이온수를 1:10으로 희석한 슬러리는 240 Å 정도의 연마율을 보였다. 원액 실리카와 탈이온수를 1:10으로 희석한 슬러리에 열처리된 파우더와 비열처리된 파우더를 첨가해 만든 슬러리로 연마했을 경우에는 각각 930 Å, 1180 Å의 향상된 연마율을 보였다. 또한 비균일도는 희석 실리카 슬러리가 약 3%로 가장 낮은 비균일도를 보였고 원액 실리카 슬러리, 열처리된 파우더를 첨가한 슬러리, 비열처리된 파우더를 첨가한 슬러리 순으로 약 4%, 5%, 9%를 나타내 비균일도가 점점 높아지는 것을 알 수 있었다. 원액 실리카와 탈이온수를 1:10으로 희석한 슬러리에 파우더를 첨가한 슬러리로 연마를 진행했을 경우 당연히 원액 실리카 슬러리 보다는 연마율과 비균일도가 낮게 나타났지만, CMP 슬러리의 단가를 낮추기 위한 새로운 슬러리의 개발 측면에서 본다면, 열처리된 파우더를 첨가해 만든 슬러리는 상업용으로 시판되고 있는 원액 슬러리의 특성에 필적할 만한 비교적 높은 연마율과 낮은 비균일도를 나타낸다고 볼 수 있다. 즉, 고가의 CMP 슬러리 절약을 기대할 수 있는 것이다.

4. 결론

이상의 실험을 통해 슬러리는 시간이 경과함에 따라 슬러리 케미컬 내에서의 입자들끼리의 인력에 의해 응고 현상이 일어나게 되어 연마 입자의 크기가 더 커짐을 알 수 있었다. 또한 원액의 실리카 슬러리를 탈이온수와 1:10으로 희석시킨 다음, 열처리 전과 후의 Al_2O_3 파우더를 각각 첨가하여 만든 슬러리의 30일 후 입도분석 비교 결과는 열처리된 연마입자를 갖은 슬러리가 열처리되지 않은 슬러리보다 응고현상이 더 적게 일어난 것으로 보아 시간이 경과에 따른 슬러리 노화 현상이 더 억제되고 있음을 알 수 있었다.

따라서, 본 논문에서 제안하는 바와 같이 알루미늄 연마제 파우더를 열처리한 후, 다시 분쇄하여 희석된 슬러리에 첨가시켜 줌으로써 슬러리 응고현상을 막을 수 있었고, 슬러리 희석에 의해 약해진 연마입자들의 mechanical force의 보상효과를 더 꾀할 수 있었다. 또한 CMP 연마 공정에 적용한 결과 1500°C 열처리한 Al_2O_3 파우더를 첨가한 슬러리에서 비교적 높은 연마율과 낮은 비균일도

를 얻음으로서 어닐링된 연마제의 우수성을 입증, 확인할 수 있었다. 앞으로 더 다양한 열처리 온도 및 시간에서 제조된 연마제를 첨가하여 제조된 슬러리를 이용한 CMP 연마 특성의 고찰이 더 요구되고 있다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력공학 공동연구소 주관으로 수행된 과제임(01-지역-01) .

참고 문헌

- [1] Sivaram, H. Bath, R. Legegett, A. Maury, K. Monning, and R. Tolles, "Planarizing Interlevel Dielectric by Chemical Mechanical Polishing", *Soild State Tech.* p. 87, 1992.
- [2] 김상용, 이우선, 장의구, 서용진, "실리콘 웨이퍼위에 증착된 실리케이트 산화막의 CMP 슬러리의 오염 특성", *전기전자재료학회논문지*, 13권, 2호, p. 131, 2000.
- [3] 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, p. 63. 2001
- [4] M. Lin, C. Y. Chang, D. C. Liao, B. Wang, and Allen Henderson, "Improved STI CMP Technology for micro-scratch issue", *Proceeding of CMP-STI*, p. 322, 1999.
- [5] Y. J. Seo, S. W. Park, S. Y. Jeong, W. S. Choi, and S. Y. Kim, "Sluury induced metallic contaminations on different silicate oxides by as-deposited and post-CMP cleaning", *Proceeding of CMP-MIC*, p. 287. 2001.
- [6] Z. Lin, J. Zahka, and G. Vasilopoulos, "Filtration of CMP Slurries in Chemaical Delivery Systems, Proceeding of Workshop on Contamination in Liquid Chemical Distribution System", SEMICON West 97, July 13. 1997.
- [7] G. Bahar Basim and Brij M. Moudgil, "Effect

of soft agglomerates on CMP slurry performance", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 256, p. 137, 2002.

- [8] 김상용, 이우선, 서용진, 장의구, 이강현, "슬러리와 패드변화에 따른 텅스텐 플러그 CMP 공정의 최적화", *전기전자재료학회논문지*, 13권, 7호. p. 568, 2000.
- [9] 이우선, 김상용, 박진성, 서용진, 최운식, 박창준, "탈이온수로 회석된 실리카 슬러리에 알루미늄나 연마제가 첨가된 혼합 연마제 슬러리의 CMP 특성", *전기전자재료학회논문지*, 16권, 6호. p. 465, 2003.