

텅스텐 슬러리를 사용한 Cu-CMP 특성에서 산화제 첨가의 영향

Effects of Oxidizer Additive on the Performance of Copper-Chemical Mechanical Polishing using Tungsten Slurry

이우선¹, 최권우¹, 이영식¹, 최연옥¹, 오용택¹, 서용진^{2,a}

(Woo-Sun Lee¹, Gwon-Woo Choi¹, Young-Sik Lee¹, Yeon-Ok Choi¹, Yong-Taek Oh¹, and Yong-Jin Seo^{2,a})

Abstract

We investigated the effects of oxidizer additive on the performance of Cu-CMP process using commonly used tungsten slurry. In order to compare the removal rate and non-uniformity as a function of oxidizer contents, we used alumina-based tungsten slurry and copper blanket wafers deposited by DC sputtering method. According to the CMP removal rates and particle size distribution, and the microstructures of surface layer by SEM image as a function of oxidizer contents were greatly influenced by the slurry chemical composition of oxidizers. The difference in removal rate and roughness of copper surface are believed to cause by modification in the mechanical behavior of Al₂O₃ abrasive particles in CMP slurry.

Key Words : Chemical mechanical polishing (CMP), Tungsten slurry, Removal rate, Non-uniformity, SEM

1. 서론

CMP공정은 deep 서브마이크론 집적회로의 다층배선구조를 실현하기 위해 IMD, ILD, PMD층과 같은 절연막 외에도 W, Al, Cu와 같은 금속층을 평탄화하는데 효과적으로 사용되고 있으며, 다양한 소자 제작 및 새로운 물질 등에도 광범위하게 응용되고 있다[1-3]. 금속막의 CMP는 산화막의 연마 메카니즘과는 달리 표면산화와 더불어 부동태층(passive layer)을 형성하면서 연마가 진행되기 때문에 산화제가 슬러리에 혼합되어 사용되어야 한다. 일반적으로 혼합되는 산화제로서는 질산철

((FeNO₃)₃), 과산화수소(H₂O₂), 옥소산칼륨(KIO₃)등이 검토되고 있으며, pH 2~4 정도의 산성 슬러리가 일반적이다[3-6]. Cu의 경우는 산화성이 큰 물질로서 연마과정 중 슬러리 내의 산화제에 의한 Cu₂O와 같은 부동태층의 형성과 기계적인 패드(pad)에 의한 복합적인 연마작용이 Cu-CMP의 주요 관건이라 할 수 있겠다[7-9]. 그러나 현재 Cu-CMP를 위해 상용화되어 있는 Cu용 슬러리는 없으며 알루미늄, 텅스텐과 같은 금속막용으로 개발된 슬러리에 다양한 첨가제를 혼합하여 사용하고 있는 실정이다. 따라서 본 논문에서는 텅스텐용 슬러리를 Cu-CMP에 적용하기 위해 텅스텐 슬러리에 산화제를 1:1 (W-slurry : oxidizer), 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6의 비율로 각각 배합하여 슬러리를 제조한 후, 산화제의 첨가량에 따른 Cu-CMP의 특성을 고찰하였다. 또한 산화제의 첨가량에 따른 연마입자의 크기를 측정하여 원액 슬러리에 적절한 산화제의 첨가량을 알아보고자 하였다.

1. 조선대학교 전기공학과

2. 대불대학교 전기전자공학과

(전남 영암군 삼호면 산호리 72)

a. Corresponding Author : syj@daebul.ac.kr

접수일자 : 2003. 8. 1

1차 심사 : 2003. 8. 28

심사완료 : 2003. 10. 27

2. 실험

본 실험에서 사용된 블랭킷 웨이퍼는 다음과 같이 제조되었다. 비저항이 3~6 Ωcm인 4인치 n형 (111) 방향의 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며 세척 및 자인 산화막 제거를 위하여 1:4의 H₂SO₄:H₂O₂ 및 10:1의 H₂O:HF용액과 탈이온수(deionized water)를 각각 사용하였다. DC 스퍼터링 시스템으로 실리콘 웨이퍼 위에 직접 Cu 박막을 증착시켰으며 증착시의 공정조건은 Ar가스 20sccm, power 206W, 증착시간 20분, 진공은 10⁻⁶Torr의 조건으로 하였다. 박막을 증착시키는 동안 균일한 두께의 박막을 얻기 위해 실리콘 웨이퍼를 20rpm으로 회전시켰다. 증착 속도는 550Å/min이었으며 증착된 Cu 박막의 두께는 약 11,000Å 이었다. 박막의 두께는 α-step(GINCO사 5001)을 이용하여 측정되었다. 표1은 위에서 설명된 스퍼터 공정조건을 요약하여 나타낸 것이다.

표 1. 박막 증착 공정 조건.

Table 1. Sputter process condition.

Sputter parameters	Sputter condition
Flow rate	20 sccm
Power	206 W
Substrate temperature	28°C
Deposition time	20 min
Ssubstrate rotation	24 rpm
Working vacuum pressure	10 ⁻⁶ Torr
Target	Cu(99.995%)
Target to substrate distance	6 cm



그림 1. CMP 장비.

Fig. 1. CMP machine(LOGITECH PM-5).

Cu 박막 증착 후, 텅스텐 슬러리(MSW 2000A)에 산화제(MSW-2000B)가 각각의 비율로 배합된 슬러리를 사용하여 RODEL사의 IC-1000/Suba-IV 구조의 이중 연마패드 위에서 연마하였다. 그림1은 본 실험에서 사용한 CMP 연마기(LOGITECH사 PM-5)를 보인 것으로, 테이블 속도는 30 rpm, 슬러리 유속은 90 ml/min, 연마시간은 60초로 동일하게 셋팅하여 CMP 공정을 수행하였다. 산화제 첨가량의 증가에 따른 연마입자의 크기를 측정하고자 PSS(Particle Sizing System)인 Accusizer 780을 사용하여 입자크기를 측정하였다. 배합된 슬러리의 침전을 방지하기 위하여 연마전 교반기를 이용하여 충분히 교반시켜 주었으며 CMP 공정후의 두께 측정은 α-step을 이용하여 측정되었다. 표 2에 CMP 공정의 전반적인 공정 조건을 나타내었다.

표 2. CMP 공정 조건.

Table 2. CMP process condition.

CMP machine	CMP condition
Wafer(4inch)	Blanket wafer
Pad	IC1000/Suba-IV
Slurry	W-slurry(MSW-2000A) + Oxidizer(MSW-2000B)
Slurry flow rate	90 ml/min
Table speed	30 rpm
Polishing time	60 sec

3. 결과 및 고찰

그림 2에 PSS(Particle Sizing System)인 Accusizer 780을 사용하여 각각의 산화제 첨가량에 따른 개별적인 연마입자의 갯수를 나타내었다. 또한 그림 3은 이들 각각의 결과를 한 그래프에서 분석하기 위해 그림 2의 결과에 보인 연마입자의 갯수를 백분율(%)로 변환시켜 나타낸 것이다. 그림 2에서 보는 바와 같이 산화제 첨가량이 증가함에 따라 연마입자의 % 분포는 왼쪽으로 이동하는 특성을 보였다. 이는 산화제 첨가량이 증가함에 따라 연마입자의 크기가 감소함을 의미하는 것이다. 따라서 이를 더 자세하게 분석하기 위해 그림 4를 적용하였다.

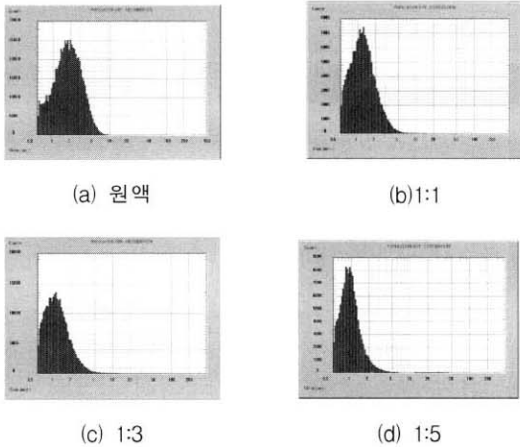


그림 2. Accusizer 780으로 측정된 연마슬러리의 입도분석(Al_2O_3).

Fig. 2. Particle size distribution measured by Accusizer 780.

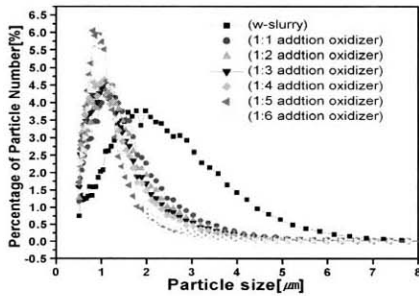


그림 3. 산화제 첨가량에 따른 연마입자의 크기 분포.

Fig. 3. Particle size distribution as a function of oxidizer contents.

그림 4는 산화제 첨가량에 따른 연마입자의 평균크기를 나타낸 것이다. 산화제 첨가에 따른 연마입자의 평균크기의 변화를 나타낸 것이다. 산화제를 첨가하지 않은 텅스텐 슬러리의 평균 입자 크기는 대략 $2.01\mu m$ 이었으며, 산화제가 각각 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8의 비율로 첨가된 텅스텐 슬러리의 평균 입자 크기는 각각 $1.40\mu m$, $1.29\mu m$, $1.26\mu m$, $1.21\mu m$, $1.25\mu m$, $1.11\mu m$, $1.07\mu m$, $1.12\mu m$ 을 감소하는 경향을 보였다. 이처럼 산화제 첨가량이 증가할수록 그림 4와 같이 연마입자의 평균 크기가 감소하는 것은 G.B. Basim[10]의 연구결과

와 같이 산화제가 금속표면을 Cu_2O 의 부동태층(passivity)의 금속 산화막으로 변환시킴과 동시에 그림5의 개략도에 예측한 것처럼 연마입자를 산화시키는 화학적 반응에 의해 입자반경이 줄어들어 연마입자의 평균 크기가 감소한 것으로 추측된다. 산화제가 1:4의 첨가 비율까지는 $1.21\mu m$ 로 연마입자가 계속 감소하는 현상을 보이다가 1:5의 첨가 비율에서는 다시 연마입자의 크기가 다소 $1.25\mu m$ 로 증가를 하였는데 이는 산화제의 과잉첨가가 연마입자의 뭉침현상(aggregation)을 발생시키기 때문으로 생각된다. 또한 1:6의 첨가비율에서부터는 $1.11\mu m$ 로서 연마입자가 다시 감소현상을 보이며 1:6이상의 비율부터는 산화, 환원의 계속적인 반응에 의하여 연마입자의 크기가 $1.0\mu m \sim 1.1\mu m$ 사이의 입자크기에서 거의 일정함을 관찰 할 수 있었다. 여기서 주목해야할 것은 1:6의 첨가량 이후부

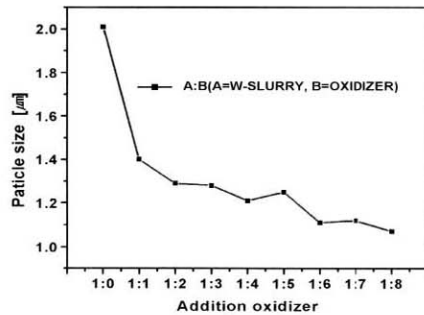


그림 4. 산화제 첨가량에 따른 연마입자의 평균 크기 감소.

Fig. 4. Average particle size decreases as oxidizer contents.

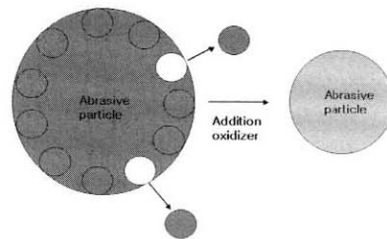


그림 5. 산화제 첨가에 의한 연마입자의 이온반경 감소 메카니즘.

Fig. 5. Effect of added oxidizer on the reduction of particle size and mechanism.

터 더 이상 연마입자 크기가 줄어들지 않고 포화하는 경향을 보이는 것으로 보아 본 실험에서 사용한 슬러리는 종래의 보고문헌과는 달리 1:6으로 판단된다.

Tzu-Hsuan Tsai[11]가 제시한 것과 같이 Cu박막의 부동태층(passivity-Cu₂O)의 형성은 그림6과 같은 개략도처럼 진행된다고 예측해 볼 수 있다. Cu₂O막 층이 슬러리의 Cu박막으로의 유입을 억제하면서 Cu 박막의 부식을 방지하며 패드에 의해 연결의 Cu₂O막 층이 제거됨과 동시에 노출된 Cu 박막이 다시 Cu₂O층으로 형성되는 반복적인 메카니즘을 갖는다.

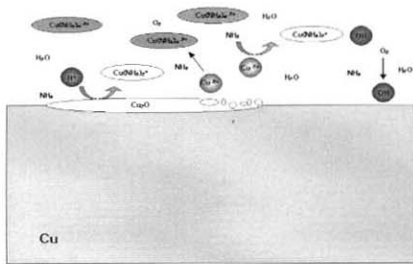


그림 6. Cu-CMP 공정의 부동태층 형성 메카니즘.
Fig. 6. During chemical mechanical polishing of the Cu layer.

그림 7은 산화제 첨가량에 따른 연마율과 비균일도를 나타낸 것이다. 산화제의 첨가량이 1:1에서 1:5까지 증가함에 따라 연마율도 증가를 하였다. 1:1에서는 313Å 정도의 매우 낮은 연마율을 보였으

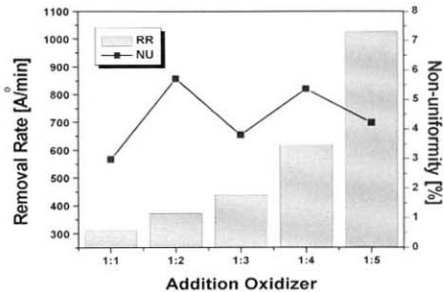
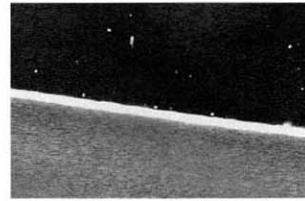
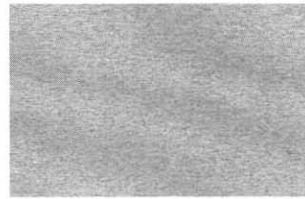


그림 7. 산화제 첨가량에 따른 연마율과 비균일도.
Fig. 7. Non-uniformity and removal rate as a function of oxidizer contents.



(a)



(b)

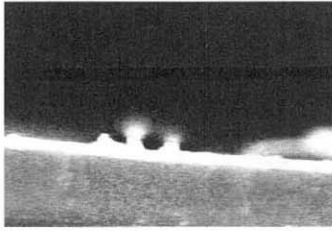
그림 8. 산화제 첨가량 1:1의 SEM.

(a) 단면, (b) 표면

Fig. 8. SEM image of CMP using a mixture of tungsten-slurry / oxidizer (1:1) (a) cross sectional image (b) surface image.

며 1:2에서는 373Å 정도로 약간 증가를 하였고 1:3에서는 440Å 정도의 연마율을 보였다. 이는 산화제의 첨가량이 증가함에 따라 빠른 부동태층의 형성과 빠른 제거에 기인한 것으로 보이며, 1:5에서는 1060Å로서 아주 높은 연마율을 보였다.

그림 8은 1:1의 비율로 산화제를 첨가하여 CMP 공정을 수행한 경우의 SEM 분석결과로서 산화제가 Cu 표면에 화학적인 영향을 주지 않았음을 알 수 있었다. 그러나 그림 9와 같이 1:5의 비율로 산화제를 첨가한 슬러리를 사용하여 CMP를 한 Cu 표면층에서는 Ronald J. Gutmann[12]이 제시하였듯이 산화제의 과다한 화학적인 작용에 의하여 부식층이 형성되었음을 확인할 수 있다. 이는 산화제의 첨가량이 증가할수록 연마율은 증가를 하지만, 박막 표면이 이상적인 Cu₂O의 부동태층을 형성하기 전에 급속한 화학반응에 의해 비이상적인 CuO 층의 형성이 먼저 이루어진 것으로 보이며, 비균일도는 산화제 첨가량에 따라 약간씩 변화했으나 전체적으로 7% 이하의 우수한 비균일도 특성을 나타내었다.



(a)



(b)

그림 9. 산화제 첨가량 1:5의 SEM.

(a) 단면, (b) 표면

Fig. 9. SEM image of CMP using a mixture of tungsten-slurry / oxidizer (1:5) (a) cross sectional image (b) surface image.

4. 결 론

본 논문에서는 산화제의 첨가량에 따른 텅스텐 슬러리의 Cu-CMP 특성과 연마제 입자의 입도특성을 알아보았다. 산화제의 첨가량이 1:1에서 1:4 까지 증가할수록 연마입자는 산화 부식작용에 의해 계속 감소함을 알 수 있었으며 1:5에서는 aggregation현상에 의해 다시 증가를 보임과 동시에 과도한 부식층이 형성되었다. 1:6 이상부터는 다시 감소현상을 보이며 $1.0\mu\text{m} \sim 1.1\mu\text{m}$ 의 입도분포를 보이면서 포화됨을 알 수 있었다. 연마율은 산화제의 첨가량이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있었으며 또한 비균일도는 전반적으로 7%이하의 안정적인 특성을 보였다. 이상과 같이 Cu-CMP에 있어서 산화제의 역할이 중요함을 알 수 있었고 이상적인 부동태층의 형성과 더불어 높은 연마율과 낮은 비균일특성을 얻기 위해서는 산화제의 적절한 배합이 고려되어야 할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 한국 학술진흥재단의 중점 연구소 지원 사업에 의하여 연구되었음.

(KRF-2002-005-D00011)

참고 문헌

- [1] J. Huang, H. C. Chen, J. Y. Wu, and W. Lur, "Investigation of CMP Micro-Scratch in the Fabrication of Sub-quarter Micron VLSI circuit", Proceeding of CMP-MIC, p. 77, 1999.
- [2] M. Lin, C. Y. Chang, D. C. Liao, B. Wang, and Allen Henderson, "Improved STI CMP Technology for Micro-scratch Issue", Proceedings of CMP-MIC, p. 322, 1999.
- [3] T. Hara, T. Tomisawa, T. Kurosu, 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.
- [4] 박창준, 서용진, 김상용, 이우선, "혼합 산화제가 W-CMP 특성에 미치는 영향", 전기전자재료학회논문지, 16권, 12S호, p. 1181, 2003.
- [5] K. Derbyshire, Ed Korczynski, "Giant Magnetoresistance for Tomorrow's Hard Drives", Solid State Technology, Vol. 38, p. 57, 1995.
- [6] Shyam P. Murarka and Steve W. Hymes, "Copper Metalization for ULSI and Beyond", Critical Reviews in Solid State and Materials Science, Vol. 20, p. 87, 1995.
- [7] C. Dennison, "Developing effective inspection systems and strategies for monitoring CMP processes", in MICRO Magazine, Feb. p. 31, 1998.
- [8] W. S. Lee, G. W. Choi, Y. J. Seo, Y. O. Choi, K. J. Hong, "Effects of Oxidizer Additive on the Performance of Copper Chemical Mechanical Polishing Using Tungsten Slurry", 20th VMIC Conference, Proceedings, p. 373, Sep. 22-25, 2003.

- [9] W. S. Lee, S. Y. Kim, Y. J. Seo, 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.
- [10] G. B. Basim, J. J. Adler, U. Mahajan, R. K. Singh, and B. M. Moudgil, "Optimal Size Distribution of CMP Slurry for Enhanced Polishing with Minimal Defects", Department of Materials Science and Engineering and Engineering Research Center For Particle Science and Technology, University of Florida, Gainesville, Florida 32611, USA.
- [11] Tzu-Hsuan Tsai and Shi-Chern Yen "Localized Corrosion Effect and Modifications of Acidic and Alkaline Slurries Copper Chemical Polishing", Department of chemical engineering, national Taiwan University, Taipei 106-17, Taiwan.
- [12] J. M. Steigerwald, S. P. Murarka, and R. J. Gutmann, "Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials", John Wiley and Sons, New York, 1997.