

산화제 및 연마제 첨가를 통한 Nickel CMP 특성 개선 연구

Improvement of Chemical Mechanical Polishing (CMP) Performance of Nickel by Additions of Abrasive and Various Oxidizers

최권우¹, 김남훈², 서용진³, 이우선^{1,a}

(Gwon-Woo Choi¹, Nam-Hoon Kim², Yong-Jin Seo³, and Woo-Sun Lee^{1,a})

Abstract

Chemical mechanical polishing (CMP) of Ni was performed by the various ratios of four kinds of oxidizers and an addition of alumina powders as an abrasive in each slurry with the different oxidizers. Moreover, the interaction between the Ni and the each oxidizer was discussed by potentiodynamic polarization measurement, in order to compare the effects of Ni-CMP and electrochemical characteristics on the Ni with the different oxidizers. As an experimental result, the removal rate of Ni reached a maximum at 1 vol% of H₂O₂. Also the removal rates of Ni increased with the addition of alumina abrasives in each slurry. The potentiodynamic polarization of Ni under dynamic condition showed a significant difference in electrochemical behavior by addition of H₂O₂ in solutions. Ni showed the perfect passivation behavior in solution without H₂O₂ under potentiodynamic polarization condition, while active dissolution dominates in solution with the addition of H₂O₂. The results indicate that the surface chemistry and electrochemical characteristics of Ni play an important role in controlling the polishing behavior of Ni.

Key Words : Nickel, Chemical mechanical polishing(CMP), Oxidizer, Potentiodynamic polarization

1. 서 론

MEMS(Micro electro-mechanical systems)는 초소형전자부품, 초소형구동장치, 마이크로센서로 구성되는 집약 시스템으로 마이크로머신(micro machining) 기술과 IC 공정 혹은 일괄 제조 기술을 이용하여 주요 부분의 조립 단계 없이 제조되는 것으로 마이크로 크기의 전기적, 기계적 구동이 가능한 장치의 총칭이다[1]. MEMS 기술은 기존의 반도체 공정, 특히 집적회로 기술을 응용한 미세 가공 기술을 이용한다. 즉, 미세 가공 기술을 마이

크로 단위의 초소형 센서나 구동기 및 전기 기계적 구조물을 제작하는데 응용하고 있다. 한편, MEMS 기술들로 구현되는 미세장치나 구조물은 거시적 스케일의 구조물에서보다 사용되는 재료 자체가 가지는 물리적, 화학적 특성 및 결합 등에 의해 전체 구조물의 특성이나 성능이 크게 좌우된다. 일반적으로 마이크로 구조물로 사용되는 재료는 Cu, Ni, Al, Au 등이며, 그 중 Ni은 기계적 성질이 우수하고, Ni 합금은 상온 부근에서의 열팽창 계수가 0에 가까우므로 전자재료와 특수재료 및 마이크로 금속 구조물의 재료로 많이 연구되고 있다[2]. MEMS 소자 내에서 구조물을 제작하는 방법으로 표면 미세가공과 벌크(bulk) 미세가공 등으로 나눌 수 있다. 따라서 본 연구에서는 MEMS 소자 적용을 목적으로 Ni 표면 미세가공에 따른 CMP(chemical mechanical polishing) 성능과 전기 화학적 분극특성을 고찰하여 최적의 Ni 미세공정

1. 조선대학교 전기공학과
(광주시 동구 서석동 375)
2. 조선대학교 에너지자원기술연구소
3. 대불대학교 전기전자공학과
a. Corresponding Author : wslee@chosun.ac.kr
접수일자 : 2005. 5. 11
심사완료 : 2005. 6. 10

을 연구하고자 한다. 여기서 Ni를 연마하기 위한 방법인 CMP는 플레이트(platen)에 부착된 고분자 물질 계열의 패드(pad) 위에 슬러리(slurry)입자를 공급하고, 캐리어에 하중을 가하며 가공물의 표면을 연마하는 방법으로 가공물을 탄성패드에 누르면서 상대 운동시켜 가공물과 친화력이 우수한 부식액으로 화학적 제거를함과 동시에 초미립자로 기계적 제거를 하는 것이다[3,4]. 또한 본 연구에서는 금속막용 슬러리에 다양한 산화제를 첨가하여 CMP 공정을 실시하였고[5-7], 각 산화제별 전기화학적 분극특성을 고찰하여 연마율과의 상관관계를 연구하였다. 더불어 CMP 후 Ni의 표면형상을 조사하고 MEMS 소자의 제작시 구조재로 사용되어지고 있는 Ni를 수십 nm로 제어할 수 있는 기술을 도모하고자 한다.

2. 실험

본 실험에서는 두께 0.3 cm, 직경 9.4 cm, 질량 190 g, 순도 99.995 %의 Ni 디스크를 시험편으로 사용하였다. 슬러리는 금속막용 MSW2000A를 사용하였고, 산화제로는 MSW2000B, H₂O₂, KIO₃ 및 Fe(NO₃)₃를 각각 사용하였으며 연마제로는 2 μm의 크기를 갖는 알루미나(Al₂O₃) 분말을 사용하였다. Ni CMP 공정을 수행하기 위해 LOGITECH사의 PM-5 장비를 사용하였다[5,6]. CMP 후 Ni의 연마율은 전자질량계(LIBROR AEX-200G, SHIMADZU사)를 이용하여 질량감소법에 의하여 구하였다. 표 1은 CMP에 적용된 공정변수를 요약한 것이다. 테이블 및 헤드의 회전속도는 70 rpm으로 동일하게 설정하였고, 헤드압력은 300 gf/cm²로 고정하였다. 연마시간은 5분으로 고정시키고 실험하였다. 혼합된 슬러리의 노화 현상 및 연마제의 침전을 방지하기 위해 연마 전에 교반기를 이용하여 충분히 교반시켜주었으며, CMP 공정 중에도 지속적으로 교반을 시켜주었다. CMP 후의 세정공정은 SC2 용액을 이용하여 세정 후, 4분 동안 초음파 세척하는 시퀀스를 적용하였다. 표 2는 슬러리(MSW2000A)와 산화제(MSW2000B, H₂O₂, KIO₃, Fe(NO₃)₃)의 배합조건을 나타낸 것이다. 분극특성 실험장치는 Gamry사의 Potentiostat CMS-100 전기화학적 부식측정시스템을 사용하였다[7]. 기준 전극은 포화 카로멜 전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였고, 대극으로는 탄소봉(carbon electrode)을 사용하였다. 전기화학적 평가방법으로 -500 mV/SCE 에서 정방향으로 +1,000 mV/SCE 까지

표 1. CMP 장비의 공정 조건.

Table 1. Process conditions of CMP equipment.

Pad	IC 1400
Slurry flow rate	90 ml/min
Head speed	70 rpm
Table speed	70 rpm
Polisher pressure	300 gf/cm ²
Pad width	16 inch
Polishing time	5 min
Post-CMP cleaning	SC2 → Ultrasonic

표 2. 슬러리와 산화제의 조건.

Table 2. Split conditions of slurry and oxidizers.

Split conditions	첨가비율
MSW2000A + MSW2000B	1 : 0
	1 : 1
	1 : 2
	1 : 3
	1 : 5
MSW2000A + H ₂ O ₂	1 vol% H ₂ O ₂
	3 vol% H ₂ O ₂
	5 vol% H ₂ O ₂
	10 vol% H ₂ O ₂
MSW2000A + KIO ₃	1 wt% KIO ₃
MSW2000A + Fe(NO ₃) ₃	1 wt% Fe(NO ₃) ₃

주사속도 1 mV/s로 동전위 분극 시험을 실시하여 부식전위, 부식전류밀도 등의 부식거동을 분석하였다. 분극 시험 조건은 슬러리와 산화제의 비율을 달리하여 부식거동을 분석하였다. 또한 부식용액으로 산화제 H₂O₂의 vol%를 달리하였고, 산화제 비교를 위해 1 wt% Fe(NO₃)₃와 KIO₃를 추가실험 하였다. 용액의 온도는 25±1 °C로 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 슬러리(MSW2000A)와 산화제(MSW2000B)의 혼합조건에 따른 연마율을 나타낸 결과이다. 슬러리 원액만으로 CMP 후의 연마율은 167.1 Å이었고, 산화제인 MSW2000B를 1:1로 첨가하였을 때의 연마율은 258 Å로서 가장 높은 연마율을 보였으며, 1:1 이상의 비율로 산화제 첨가량이 증가할수록 연마율은 감소됨을 알 수 있었다.

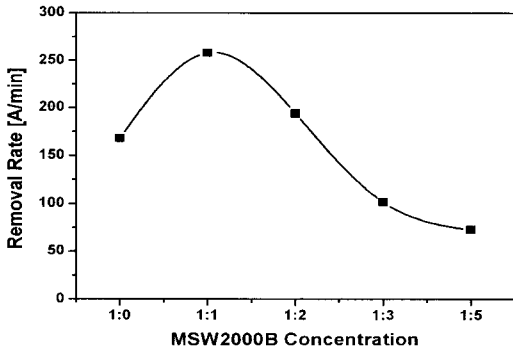


그림 1. 슬러리:산화제 혼합비에 따른 Ni의 연마율.
Fig. 1. Removal rate of nickel as a function of mixing ratio of slurry and oxidizer.

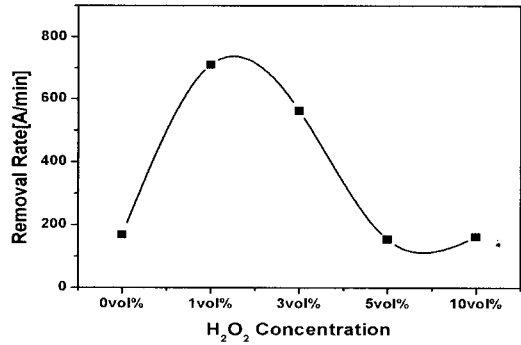


그림 3. H₂O₂ 첨가량에 따른 Ni의 연마율.
Fig. 3. Removal rate of nickel as a function of H₂O₂ contents.

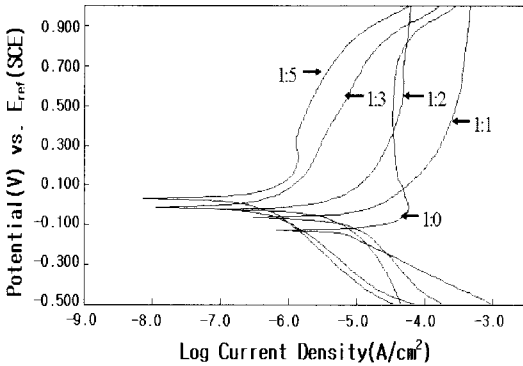


그림 2. 슬러리:산화제 비율에 따른 Ni의 분극곡선.
Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves of nickel as a function of mixing ratio of slurry and oxidizer.

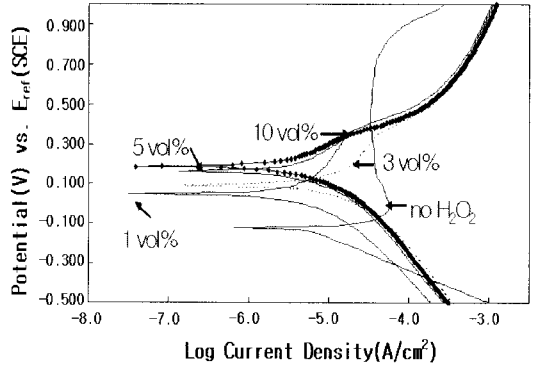


그림 4. H₂O₂ 첨가량에 따른 Ni의 분극곡선.
Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves for Nickel with the various concentration of H₂O₂.

일반적으로 전기화학적 분극특성에서는 부식전위 (E_{corr})와 파괴전위(E_b)가 낮거나 부식전류밀도 (I_{corr}), 부동태전류밀도(I_p) 및 임계전류밀도(I_{crit})가 커질수록 부식성이 크게 나타난다. 따라서, 그림 2에 슬러리:산화제 비율 조건에 따른 동전위 분극곡선의 결과와 같이 슬러리 원액의 경우 부동태막이 형성되었으나, 슬러리:산화제 비율이 1:1일때 부식전위는 -65 mV/SCE, 부식전류밀도는 $0.3 \mu A/cm^2$ 로 부식성이 강해짐과 동시에 부동태막이 파괴되어 연마율은 증가되었음을 알 수 있다.

그림 3은 H₂O₂의 첨가량에 따른 연마율을 보이고 있다. 그 결과, 산화제가 첨가되지 않았을 경우 167.7 Å으로서 낮은 값을 보였으나 1 vol% 첨가

됨에 따라 709.6 Å 값을 보여 연마율이 크게 향상됨을 알 수 있었다. 한편 산화제가 1 vol% 이상으로 증가함에 따라 연마율은 감소되었다.

그림 4는 산화제 H₂O₂의 첨가량에 따른 동전위 분극곡선 결과로서, H₂O₂가 1 vol%일 경우는 45 mV/SCE으로서 가장 낮은 부식전위를 보여 부식성이 우수함을 알 수 있었다. 반면, 산화제가 첨가되지 않은 슬러리의 경우 부동태 막이 형성됨을 알 수 있었다. 이러한 결과는 산화제 첨가에 따라 부동태 층이 파괴되어 부식성이 증가되는 것으로 사료되며, 이때 형성된 부식층이 연마율을 증가시키는 것으로 판단된다. 한편, 1 vol% 이상의 H₂O₂ 조건하에서는 산화력의 강화로 NiO 산화막이 형성

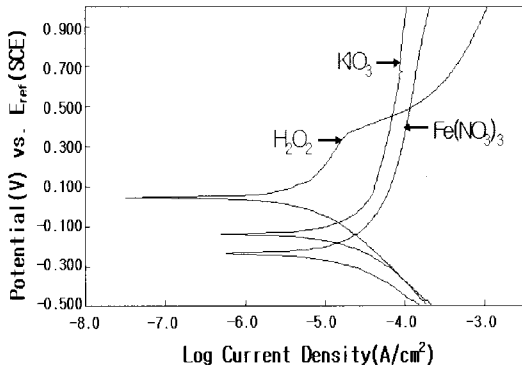


그림 5. 산화제 종류에 따른 Ni의 분극곡선.
 Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves for nickel in 1 wt% of different oxidizers.

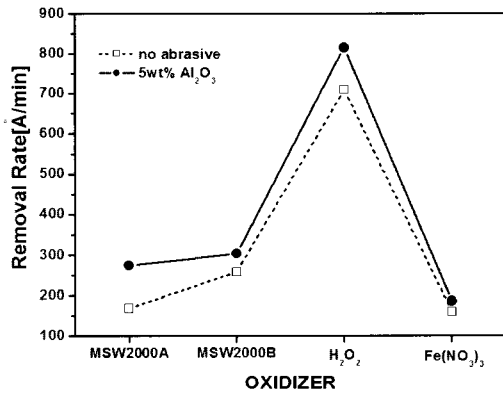


그림 6. 산화제 종류 및 연마제 첨가 유무에 따른 Ni의 연마율 비교.
 Fig. 6. Removal rate of nickel by an addition of abrasive and different oxidizers.

되어 다시 부식성은 낮아지고, 연마율도 감소하는 것으로 사료된다. 이는 Vimal Desai 등에 의해 발표된 연구 결과와 거의 일치함을 확인할 수 있다 [8]. 그림 5는 앞서 설명한 바와 같이 1 vol%의 H₂O₂가 첨가된 경우와 1 wt%의 KIO₃와 Fe(NO₃)₃의 분극곡선을 추가 비교한 것이다. 그 결과 부식 전위는 H₂O₂에 비해 KIO₃와 Fe(NO₃)₃ 모두 낮은 값을 보였으나 KIO₃와 Fe(NO₃)₃의 경우는 부동태층이 형성됨을 알 수 있었다. 한편, H₂O₂의 경우 부동태층이 형성되지 않았다.

그림 6은 각 산화제에 따라 가장 우수한 연마율을 보인 조건에 연마제(Al₂O₃) 첨가 유무에 따른

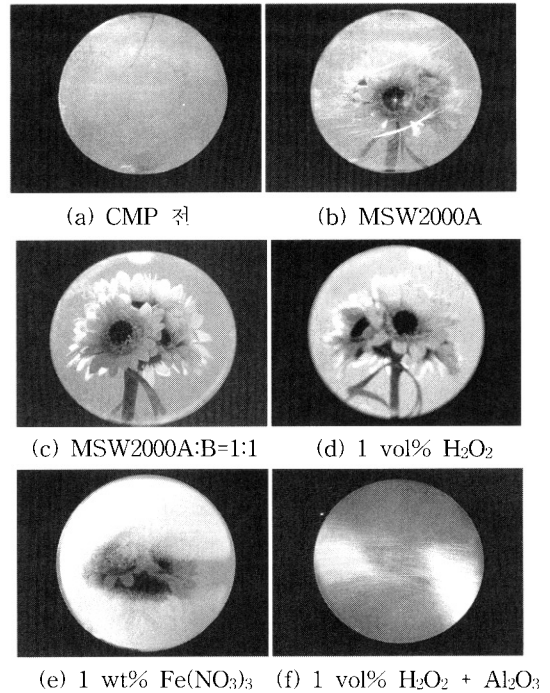


그림 7. 산화제에 따른 표면형상 비교.
 Fig. 7. Surface photographs of polished Ni discs according to the different oxidizers.

연마율을 나타낸다. 이때 연마제의 입자크기는 2 μm이고, 첨가량은 5 wt%였다. 모든 조건에서 연마제가 첨가되지 않은 슬러리에 비해 연마제가 첨가되었을 경우 연마율이 증가하는 경향을 보였다. 특히, 슬러리 MSW2000A에 H₂O₂ 1 vol%를 첨가하였던 조건에 연마제를 첨가하게 되면 105.6 Å의 연마율이 증가를 보인다. 한편 MSW2000A 슬러리에 1 wt%의 Fe(NO₃)₃를 첨가하였을 경우는 연마제 첨가에 따라서 26 Å의 증가율을 보였으나, 연마 이후 표면에 많은 스크래치(scratch)가 형성되어 표면 결함 측면에서는 좋지 않은 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한, CMP 공정시 산화제 KIO₃를 첨가하였을 경우에는 고품질의 성분이 과다하게 형성됨에 따라 슬러리 주입 노즐과 진공라인에 막힘을 초래하는 등 장비의 문제점이 제기되었다.

그림 7은 서로 다른 산화제 첨가에 따라 CMP 공정 후의 표면 사진을 보인 것이다. 그림 7(a)는 CMP 공정 전의 Ni 표면의 형상을 보인 것이다. 그림 7(b)는 슬러리 원액 MSW2000A를 사용하여 CMP 공정 수행 후의 Ni 표면을 나타낸 것으로

CMP 전 표면에 비해서는 연마가 비교적 잘 진행되었으나 표면에 약간의 스크래치가 형성되었음을 볼 수 있다. 그림 7(c)는 MSW2000A:MSW2000B의 비율을 1:1로 혼합한 후 Ni의 CMP 공정 후의 사진으로 표면이 매끄럽게 연마가 되었으나 가장 자리에 스크래치가 형성됨을 보였다. 그림 7(d)는 산화제 H₂O₂를 1 vol% 첨가하였을 경우 표면사진으로서 우수한 연마율과 표면 특성을 보이고 있다. 한편 그림 7(e)는 산화제 Fe(NO₃)₃을 1 wt% 첨가하였을 때의 형상으로서 표면에 뿌옇게 부동태층이 형성되어짐을 육안으로 확인 할 수 있었으며, 이 부동태층이 연마에 있어 저해요인으로 작용하여 낮은 연마율을 보인 것으로 사료된다. 또한 그림 7(f)는 1 vol% H₂O₂ 산화제를 첨가한 조건에 연마제 Al₂O₃를 5 wt% 첨가하여 CMP 공정을 하였을때의 표면으로서 연마율은 증가하였지만, 과도한 스크래치가 형성되어 표면에 많은 손상을 주었다.

4. 결론

본 논문에서는 슬러리와 산화제 조건을 달리하여 Ni-CMP 특성과 전기화학적 분극특성을 비교 분석하였으며, CMP 공정 후 Ni의 연마율과 표면 형상을 연구하였다. CMP 공정시 연마율 특성에서는 각 산화제에 의해 상당한 양의 연마율의 차이를 보였다. MSW2000A에 MSW2000B가 첨가된 경우에는 비율 조건이 1:1의 경우가 높은 연마율을 보였고, H₂O₂가 첨가된 경우에는 1 vol%의 비율이 우수한 연마특성을 보였다. 이러한 결과는 전기화학적 분극특성과도 일치한 경향을 보여, MSW 2000A와 MSW2000B의 비율이 1:1일 때와 H₂O₂가 1 vol% 첨가된 경우가 부식성이 우수함을 알 수 있었으며, 결과적으로 Ni CMP의 특성과 전기화학적 분극특성과는 상관성을 가지고 있음을 확인 할 수 있었다. CMP 이후 표면형상은 H₂O₂가 1 vol% 첨가된 경우가 가장 우수하였으며 연마제를 혼합하였을 경우 연마율은 증가를 하였으나 표면에 스크래치를 발생시켰다. 향후 Ni CMP 공정에서 연마 특성을 향상시키기 위해서는 본 연구 결과를 바탕으로 상용용 슬러리와 산화제의 적정 비율의 혼합을 통해서 우수한 Ni용 슬러리 및 연마제의 개발이 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] H. Miyajima and M. Mehregany, "High-aspect-ratio photolithography for MEMS applications", IEEE Journal of Microelectromechanical Systems, Vol. 4, No. 4, p. 220, 1995.
- [2] M. Bao and W. Wang, "Future of micro-electromechanical systems (MEMS)", Sensor and Actuators A: Physical, Vol. 56, Iss. 1-2, p. 135, 1996.
- [3] S.-Y. Kim, Y.-J. Seo, C.-i. Kim, W. S. Lee, and E. G. Chang, "Study of micro-defect on oxide CMP in VLSI circuits", Electrochem. Soc. Proc., Vol. 99-37, p. 275, 1999.
- [4] S.-W. Park, Y.-J. Seo, and S.-Y. Kim, "Optimization of polishing pad set for direct STI-CMP applications", Proceedings of 18th VLSI Multilevel Interconnection Conference (VMIC), p. 230, 2001.
- [5] 이우선, 최권우, 김남훈, 박진성, 서용진, "가스 센서 적용을 위한 SnO₂ 박막의 CMP특성 연구", 전기전자재료학회논문지, 17권, 12호, p. 296, 2004.
- [6] 최권우, 김남훈, 서용진, 이우선, "CMP 패드 컨디셔닝 온도에 따른 산화막의 연마특성", 전기전자재료학회논문지, 18권, 4호, p. 297, 2005.
- [7] 박창준, 서용진, 김상용, 이우선, "혼합 산화제가 W-CMP 특성에 미치는 영향", 전기전자재료학회논문지, 16권, 12호, p. 1181, 2003.
- [8] T. Du, A. Vijayakumar, K. Sundaram, and V. Desai, "Chemical mechanical polishing of nickel for applications in MEMS devices", Microelectronic Engineering, Vol. 75, Iss. 2, p. 234, 2004.