

텅스텐 CMP에서 산화제 영향에 관한 연구

A Study on Oxidizer Effects in Tungsten CMP

박범영¹, 이현섭¹, 박기현¹, 정석훈¹, 서헌덕¹, 정해도^{2,a}, 김호윤³, 김형재⁴
(Boumyoung Park¹, Hyunseop Lee¹, Kiyhun Park¹, Sukhoon Jeong¹, Heondeok Seo¹,
Haedo Jeong^{2,a}, Hoyoun Kim³, and Hyoungjae Kim⁴)

Abstract

Chemical mechanical polishing(CMP) has become the process of choice for modern semiconductor devices to achieve both local and global planarization. CMP is a complex process which depends on numerous variables such as macro, micro and nano-geometry of pad, relative velocity between pad and wafer stiffness and dampening characteristics of pad, slurry, pH, chemical components of slurry, abrasive concentration, abrasive size, abrasive shape, etc. Especially, an oxidizer of chemical components is very important remove a target material in metal CMP process. This paper introduces the effect of oxidizer such as H₂O₂, Fe(NO₃)₃ and KIO₃ in slurry for tungsten which is used in via or/and plug. Finally, the duplex reacting mechanism of oxidizer(H₂O₂) through adding the catalyst(Fe(NO₃)₃) could acquire the sufficient removal rate in tungsten CMP.

Key Words : Chemical mechanical polishing, Tungsten, Oxidizer, Catalyst, Removal rate

1. 서론

오늘날 반도체 디바이스(semiconductor device)는 선폭의 최소화, 다층배선화, 배선 및 절연 재료의 변화를 통해 고속도화 및 고집적화를 이루고 있다. 이러한 기술의 변천에는 미세 패턴을 형성하는 노광(lithography) 기술과 평탄화(planarization) 기술의 발전이 크게 공헌하고 있다. 여기서 평탄화 공정은 노광시 초점심도(depth of focus)의 여유를 확보하기 위해 웨이퍼 전면에 걸친 평탄화 및 칩 다이(die) 내의 평탄도를 확보하는 화학기계연마(CMP : chemical mechanical polishing) 공정으로 대표할 수

있다[1,2].

CMP 공정은 압력, 상대속도, 슬러리(slurry) 공급량 등의 공정 조건과 패드(pad), 슬러리와 같은 소모품, 연마 장비 등의 영향을 받는 아주 복잡한 공정이다[3]. 특히 연마입자를 포함한 슬러리는 SiO₂ 재질의 절연막, 수직 배선 재료인 W, 수평 배선 재료인 Cu 등의 평탄화 목적에 따라 연마입자의 종류는 물론 고품위 가공이 용이하도록 특정 화학 성분을 포함하고 있다. 특히, 화학 성분은 효과적인 재료 제거를 가능하게 하며, 패턴의 종점에 대해 2종 또는 3종 재료에 대한 선택비(selectivity) 특성[4]을 가지고 있다. 또한 화학적 작용에 의한 CMP 후의 표면 변화를 최소화하여 반도체 디바이스의 결함을 극소화해야 한다.

따라서 본 논문에서는 텅스텐 CMP에서 금속 박막의 효과적인 제거에 중요한 역할을 하는 산화제(oxidizer)에 대한 특성을 파악하고, CMP 효율과 관계되는 연마제거율(removal rate)을 확보할 수 있는 산화제의 선정 및 화학적 메커니즘을 파악하고자 한다.

1. 부산대학교 정밀기계공학과
2. 부산대학교 정밀정형 및 금형가공 연구소
(부산시 금정구 장전동 산30)
3. 동부아남반도체
4. UC Berkeley
a. Corresponding Author : hdjeong@pusan.ac.kr
접수일자 : 2005. 6. 3
1차 심사 : 2005. 6. 30
심사완료 : 2005. 7. 12

2. 텅스텐 박막의 화학적 영향

2.1 텅스텐 CMP 메커니즘

CMP는 대상 재료에 따라 산화막, 텅스텐, 알루미늄, 구리 CMP로 분류된다. 이러한 CMP 공정의 공통적인 제거 메커니즘은 그림 1과 같이 슬러리 내의 특정 화학 성분이 대상 재료와 반응하여 반응층을 생성하며 이를 연마입자에 의한 기계적 가압과 상대운동으로 제거한다는 것이다[5].

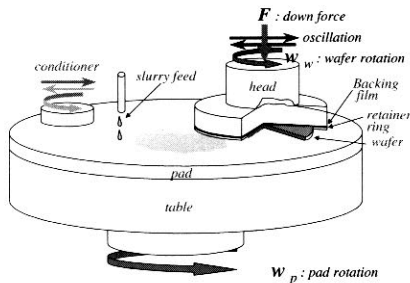
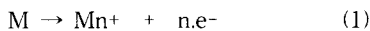


그림 1. CMP 개략도.
Fig. 1. Schematic diagram of CMP.

특히, 금속 CMP에서 반응층이란 식 (1)과 같이 전기 화학적 관점에서 금속 산화(oxidation) 메커니즘에 의한 부식(corrosion) 현상으로 설명할 수 있다.



이러한 반응에 의해 나타난 금속 이온은 용액 내에서 용해되거나 착물화(complexed)될 수 있다. 혹은 $MxOy$ 형태의 산화물(oxides)을 형성하여 금속의 산화 진행을 막아 금속 표면을 보호하는 역할을 하게 된다.

금속은 용액(solution)의 pH와 전위(potential)의 조건에 따라 부식(corrosion), 불변태(immunity), 부동태(passivation) 영역 중 어느 하나의 영역에 속하게 되는데, 이를 나타낸 것이 Pourbaix 선도이다. 그림 2는 반도체 디바이스의 배선 형성 공정에서 사용되는 금속(Al, W, Cu, Ti, Ta)에 대한 Pourbaix 선도를 보여주고 있으며 이 선도는 금속의 전기 화학적 현상에 의한 상태 변화를 나타낸다. Pourbaix 선도는 어떠한 착화제(complexing agent)의 첨가 없이 25 °C 수용액(aqueous solution)에서 금속의 pH에 따른 산화 전위(oxidation potentials)를 나타내고 있다. 일반적으로 금속 CMP에서 대상 물질은 슬러

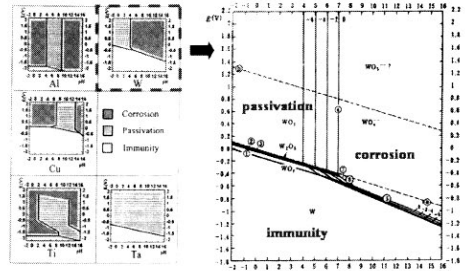
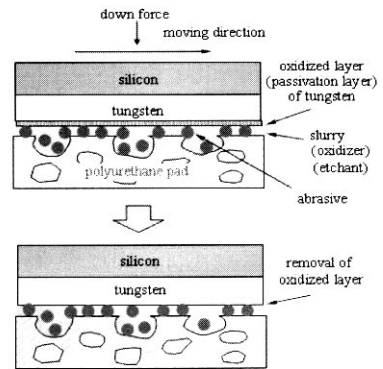
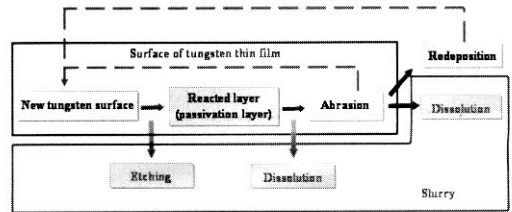


그림 2. 금속에 대한 Pourbaix 다이어그램.
Fig. 2. Pourbaix diagrams of the metals. Especially Pourbaix diagram for tungsten is presented.



(a)



(b)

그림 3. 텅스텐 재료제거 개략도.
Fig. 3. Schematic of removal mechanism of tungsten.

리 내에서 부식, 스크래치와 같은 결함이 발생하지 않으면서 제거가 용이한 부동태 영역에 속하게 된다. 이러한 영역에서 금속은 슬러리 내의 화학액과 반응하여 부동태막(passivation layer)를 형성하게

된다. 부동태막은 금속 표면에 안정화된 금속 산화물(metal oxide)이 생성되어 더 이상의 부식을 방지하는 층을 말한다[6].

그림 3(a), 그림 3(b)은 텅스텐 박막의 CMP 중 제거 메커니즘을 나타내고 있다. 일반적으로 텅스텐 CMP는 pH 4 이하의 산성영역에서 이루어진다. 텅스텐 박막은 CMP 중 슬러리 내의 금속 산화(oxidation)를 촉진하는 산화제(oxidizer)에 의해 전자를 잃고 텅스텐 산화물을 형성하게 된다. 이러한 금속 산화물은 텅스텐 자체보다 경도가 낮기 때문에 연마입자와 패드의 기계적 작용에 의해 제거되며 연마제거율(removal rate)을 높이는 결과를 준다. 또한 텅스텐 박막에 형성된 금속 산화물이나 제거된 산화물은 일부 슬러리 내에 용해(dissolution)되며, 다시 텅스텐 박막에 재증착(redeposition)되기도 한다. 텅스텐 산화물이 제거된 순간, 신생면이 나타나게 되면 다시 산화제에 의해 텅스텐은 전자를 잃어 산화되며 슬러리 내에 에칭(etching)되기도 한다. 그러나 안정화된 텅스텐 산화물이 그 순간 생성되어 부동태층(passivation layer)으로 작용하여 에칭을 방해하게 된다. 결국 텅스텐 CMP는 텅스텐 박막의 에칭을 방해하는 금속 산화물을 형성시켜서 이를 대부분 기계적 작용으로 제거하게 되는 과정을 반복하게 된다[7].

2.2 산화제의 특성

일반적으로 금속 CMP용 슬러리는 산화제(oxidizer), 산(acid), 부식방지제(inhibitor), 계면활성제(surfactant), 착화제(complexing agent), 킬레이트제(chelating agent) 등과 같은 화학 성분이 포함되어 있다. 특히 산화제는 금속 CMP 메커니즘에 따라 금속 표면을 산화시켜 금속 산화막의 형성을 촉진할 수 있는 것으로 슬러리의 CMP 특성을 가장 크게 좌우하게 된다.

CMP에서 대표적인 산화제는 H_2O_2 (hydrogen peroxide), $Fe(NO_3)_3$ (ferric nitride), KIO_3 (potassium iodate) 등이 있다. 문헌에 따르면 $Fe(NO_3)_3$ 의 Fe^{3+} 이온은 $FeWO_4$ 의 텅스텐 산화물을 형성시키며, KIO_3 와 H_2O_2 는 WO_2 , WO_3 의 이중의(duplex) 산화물을 형성시킨다[8]. 그러나 이러한 각 산화제는 장점과 단점을 가지고 있다. $Fe(NO_3)_3$ 를 산화제로 사용하였을 경우 금속의 연마속도는 빠르지만 과도한 산화작용과 철 이온에 의한 오염을 발생시키는 단점이 있다. 또한 KIO_3 는 대체적으로 안정한 산화제이지만 물에 대한 용해도에 제한이 있으며 칼륨 이온에 의한 오염을 발생시킨다. 따라서 일반적으로

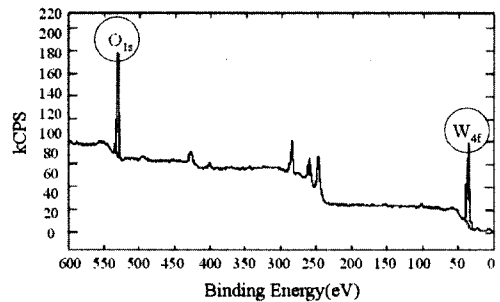


그림 4. 산화 텅스텐에 대한 Binding 에너지 스펙트럼.

Fig. 4. Binding energy spectrum when X-ray beam impinge upon oxidized tungsten film.

H_2O_2 를 산화제로 사용하지만 그 농도를 제한하고 산화속도와 산화량을 제어하는 첨가제가 들어가지 않으면 금속 박막에 결함을 발생시킬 수 있다[9].

각 산화제 H_2O_2 , $Fe(NO_3)_3$, KIO_3 의 텅스텐 박막에 대한 산화 효과를 알아보기 위해 텅스텐 박막과 반응 후 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 산화된 원자 수를 측정하였다. XPS는 X-선을 시편 표면에 조사(irradiation)하여 표면에서 방출되는 광전자(photoelectron)의 운동에너지를 측정함으로써 표면의 구성요소와 그 화학결합 상태를 알 수 있는 표면 화학 분석 장치이다. 각 산화제는 동일한 조건에서의 산화 효과를 보기 위해 물농도를 일치시켰다. 그림 4는 XPS에 의해 측정된 산화된 텅스텐 시편의 결합 에너지 스펙트럼(binding energy spectrum)의 예를 나타낸 것이다. 이러한 측정 결과를 이용하여 산소와 텅스텐의 상대적인 양을 비교하여 산화량 및 산화 균일도를 평가할 수 있다. 또한 스펙트럼은 각 원소(element)의 특성이며 산화된 표면 물질의 구성을 결정하는데 사용될 수 있다.

그림 5는 각 산화제에 대한 산화된 텅스텐 시편의 표면과 20 nm 깊이에서 산소 원자의 비율과 편차를 나타낸 것이다. 즉, 산화량과 산화 균일도를 평가한 것인데, 20 nm 깊이에서의 평가는 산화제의 확산(diffusion) 특성을 고려한 것이다. XPS 측정 결과 $Fe(NO_3)_3$ 는 다른 산화제에 비해 좋은 산화 성능을 보여주고 있다. 텅스텐 박막 표면에서 $Fe(NO_3)_3$ 에 의한 산소 원자는 84.22 %로 H_2O_2 , KIO_3 와 비교해서 가장 높은 비율을 나타내고 있다. 또한 $Fe(NO_3)_3$

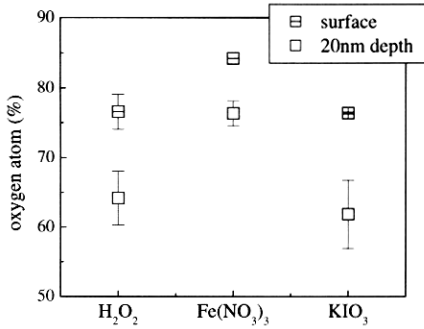


그림 5. 화학액에 의한 산화층의 산소 원자비와 편차.

Fig. 5. Ratio and deviation of oxygen atom in an oxidized layer after dipping into chemicals.

에 의한 산화층의 균일도(uniformity)는 산소 원자 비율의 편차로부터 H₂O₂와 비교해 보다 균일한 것을 알 수 있다. 하지만 앞서 설명한 것처럼 Fe(NO₃)₃는 철 이온에 의한 금속 오염의 근본적인 문제를 가지고 있다. KIO₃는 다른 산화제에 비해 텅스텐 박막 표면에서 가장 균일한 산화 성능을 가지고 있다. 그러나 나쁜 확산 특성에 의해 20 nm 깊이에서 가장 나쁜 산화 균일도를 보여주고 있다. 따라서 슬러리 내의 산화제는 금속 오염과 텅스텐 박막의 산화 균일도를 고려하여 H₂O₂가 양호한 것으로 보인다.

3. 촉매산화제의 영향

3.1 촉매산화제의 메커니즘

텅스텐 CMP에서 연마제거율은 산화제 H₂O₂ 농도(concentration)가 증가할 수록 같이 증가하게 된다. 하지만 CMP 효율을 위해 산화제의 농도를 증가시키면 텅스텐 표면의 부식 현상이 일어나며 표면 거칠기의 악화를 가져올 수 있다. 따라서 낮은 산화제 농도에서 높은 연마제거율을 확보하려면 산화 효율에 영향을 주는 H₂O₂의 분해를 촉진시키는 물질이 필요하다. 철 화합물(ferric compounds)은 수용액(liquid solution) 상에서 철 이온 상태로 존재하게 된다. 촉매(catalyst)로서 철 화합물 Fe(NO₃)₃를 H₂O₂가 들어 있는 화학액에 첨가할 경우, Fe³⁺는 텅스텐과 서로 전자를 교환하게 된다. 그리고 각각은 Fe²⁺와 W⁺로 변화한다. 즉, 식 (2)와 같이 철 이온과

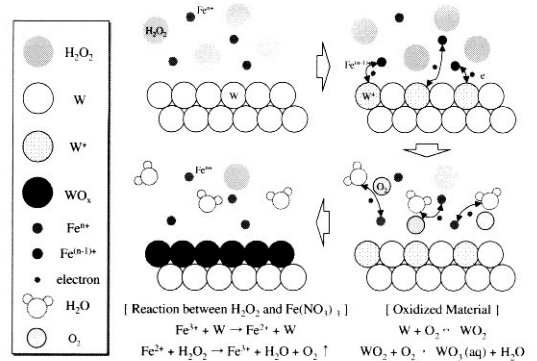
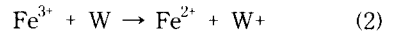


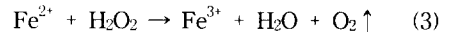
그림 6. 산화제로써 H₂O₂와 촉매로써 Fe(NO₃)₃를 사용하였을 경우 산화 메커니즘.

Fig. 6. oxidizing mechanism using H₂O₂ as a oxidizer and Fe(NO₃)₃ as a catalyst.

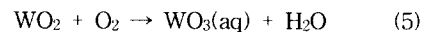
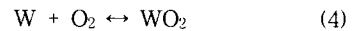
텅스텐이 반응하여 철 이온은 환원(reduction)되고 텅스텐 원자는 산화(oxidation) 된다.



전자를 교환한 Fe²⁺는 식(3)과 같이 화학액 중 H₂O₂의 분해를 촉진하고 자신은 환원되어 Fe³⁺가 된다.



텅스텐 박막은 이 과정에서 식(4), 식(5)와 같이 화학액 중의 O₂와 반응하여 텅스텐 산화물 WO₂와 WO₃을 형성시킨다.



이러한 텅스텐 산화물은 연마입자와 패드사이의 마찰에 의해 대부분 제거되며 화학액에 분해(decomposition) 혹은 용해(dissolution)될 수 있다. 특히, WO₃의 경우는 화학액에 용해되는 물질이다. 결과적으로 촉매로써 철 이온은 H₂O₂와 산화·환원 반응을 통하여 같은 농도를 유지하게 된다. 여기서 H₂O₂는 주 산화제로 산화력은 크나 반응속도가 느려 산화막 형성 속도 및 에칭 반응속도가 느린 산화제를 말하며, Fe(NO₃)₃는 촉매 산화제로 산화력은 작지만 금속과 반응속도가 빠른 산화제를 말한다. 그림 6은 산화제로 H₂O₂와 촉매로 Fe(NO₃)₃를 사용한 텅스텐 CMP에서의 산화 메커니즘을 보여준다 [10,11].

3.2 텅스텐 CMP 결과

텅스텐 CMP에서 주 산화제, 촉매 산화제와 연마제거울의 관계를 알아보기 위해 표 1과 같은 공정 조건으로 CMP를 실시하였다. 실험에서는 연마입자가 연마제거울에 미치는 영향을 배제하고 화학 성분만의 영향을 알아보기 위해 연마입자의 CMP 참여를 최소화할 수 있는 고정입자패드(fixed abrasive pad)를 사용하였다.

고정입자패드를 이용하였을 경우는 슬러리 내의 화학성분을 대신할 화학액을 공급해 주어야 한다. 여기서 화학액은 본 논문에서 선행 연구된 주 산화제, 촉매 산화제, 산 등의 성분을 포함하게 된다[12].

그림 7은 화학성분의 첨가에 따른 연마제거울 관계를 종합적으로 보여주고 있다. 각 조건에 대한 실험은 기초실험을 통하여 pH 2.5의 최적 연마제거울 조건에서 실시하였다. 먼저, 화학액 성분에 주 산화제인 H_2O_2 만이 5 wt%로 첨가되었을 경우는 연마제거울이 260 Å/min으로 아주 낮은 값을 보여주고 있다. H_2O_2 농도를 증가 시키면 연마제거울은 상승하게 되나 텅스텐의 용해율(dissolution rate)이 증가하게 되어 표면 거칠기 악화와 화학적 결함이 발생할 수 있으므로 상용 슬러리의 경우는 5 wt% 이하로 제한하고 있다. 다음으로 촉매 산화제인 $Fe(NO_3)_3$ 를 25 ppm 첨가하였는데, 여기서 $Fe(NO_3)_3$ 의 첨가량은 최적의 첨가량이며 이 값을 넘으면 오히려 연마제거울은 감소하고 화학액 내의 H_2O_2 와의 반응이 크게 일어나 안정성이 떨어지게 된다. 촉매 산화제의 첨가를 통해 연마제거울은 2배 정도가 상승하고 있음을 볼 수 있다.

주 산화제와 촉매 산화제의 2종 산화제가 텅스텐 표면을 보다 효과적이고 균일하게 산화시키기 위해서는 산의 첨가를 통해 산화제에 의한 텅스텐 박막의 용해(dissolution)를 억제시키고 산화제의 안정된 반응을 이루어야 한다[13]. 여기서 주 산화제 H_2O_2 에 H_3PO_4 의 0.1 wt% 첨가하면 연마제거울은 산을 첨가하지 않았을 경우 보다 5 nm 정도로 아주 극미하게 낮아짐을 확인할 수 있다. 하지만, 주 산화제와 촉매 산화제의 2종 산화제를 가지는 화학액의 경우에는 H_3PO_4 의 첨가에 의해서 연마제거울은 H_2O_2 만의 화학액 보다 크게 상승하여 대략 1000 Å/min 범위의 연마제거울을 얻을 수 있다. 이러한 현상은 산의 첨가를 통하여 2종 산화제 간의 산화·환원의 안정성을 확보하여 텅스텐 산화물이 효과적으로 형성되기 때문이라 보여진다[14]. 결과적으로 낮은 농도의 산화제를 통하여 어느 정도 높은 연마제거울을 확보하려면 촉매 산화제 및 산의 첨가를 통하여 화학성분의 시너지 효과를 달성해야 한다고 생각된다.

표 1. 실험 조건.

Table 1. Experimental conditions.

parameter	conditions
pressure	300 g/cm ²
velocity	table(60 rpm)/head(60 rpm)
slurry flow rate	150 cc/min
pad	Fixed Abrasive Pad (G&P Technology, Inc.)
wafer	sputtered tungsten 10000 Å
conditioning	N/A
polishing time	1 min.
CMP polisher	GNP POLI400 (G&P Technology, Inc.)

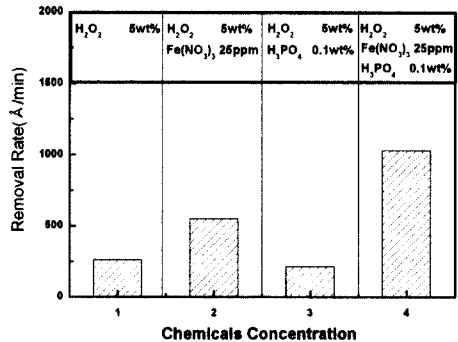


그림 7. 화학액 농도에 따른 연마제거울(H_2O_2 , $Fe(NO_3)_3$, H_3PO_4).

Fig. 7. Removal rate as a function of chemicals concentration(H_2O_2 , $Fe(NO_3)_3$, and H_3PO_4).

4. 결론

본 논문은 반도체 디바이스 제작에서 금속 수직 배선으로 사용되는 텅스텐에 대한 CMP에서 텅스텐 박막의 효과적인 제거를 위한 슬러리 내의 산화제에 대한 작용 메커니즘과 연마제거울 관계를 연구하였다.

연구 결과, XPS 측정으로 최소한의 금속 오염과 텅스텐의 균일한 산화를 고려하여 H_2O_2 를 주 산화제로 선정하였다. 또한 보다 효과적인 텅스텐 박막의 산화를 위하여 촉매 산화제 $Fe(NO_3)_3$ 를 첨가하였으며 이들 2종 산화제의 메커니즘을 파악하였다. 텅스텐 박막에 대한 산화제의 안정된 반응성을 위한 소량의 산의 첨가와 촉매 산화제에 의해 가공

효율과 관련된 연마제거율을 크게 확보될 수 있었다.

이러한 화학성분은 텅스텐 CMP 용 H_2O_2 를 산화제로 사용하는 상용 슬러리에 첨가된 성분과 거의 일치한다. 결국, 연마입자의 분산 기술이 뒷받침된다면 이러한 화학액을 이용한 슬러리 제작 기술로 발전시킬 수 있을 것이라 보여 진다.

참고 문헌

- [1] H. D. Jeong and H. Y. Kim, "Eco-process in semiconductor manufacturing process", J. of KSPE, Vol. 18, No. 9, p. 25, 2000.
- [2] 김상용, 서용진, 이우선, 이강현, 장의구, "슬러리와 패드 변화에 따른 텅스텐 플러그 CMP 공정의 최적화", 전기전자재료학회논문지, 13권, 7호, p. 568, 2000.
- [3] H. Y. Kim, H. J. Kim, and H. D. Jeong, "Development of an abrasive embedded pad for dishing reduction and uniformity enhancement", J. of KPS, Vol. 37, No. 6, p. 948, 2000.
- [4] 나은영, 서용진, 이우선, "혼합 산화제를 사용한 텅스텐 막의 전기화학적 부식 및 CMP 특성", 전기전자재료학회논문지, 18권, 4호, p. 303, 2005.
- [5] H. S. Lee, B. Y. Park, G. Y. Kim, H. J. Kim, H. D. Seo, and H. D. Jeong, "Effects of friction energy on polishing results in CMP process", J. of KSME(A), Vol. 28, No. 11, p. 1807, 2004.
- [6] H. L. Shin and R. O. Miller, "Chemical mechanical polishing in silicon processing", Academic Press, New York, Vol. 63, p. 186, 2000.
- [7] J. M. Steigerwald, "Chemical Mechanical Planarization of Microelectric Materials", John Wiley & Sons, New York, p. 181, 1997.
- [8] E. Paul, "Application of a CMP model to tungsten CMP", J. of The Electrochemical Society, Vol. 148, No. 6, p. G359, 2001.
- [9] Samsung Electronics Co., Ltd., "CMP Slurry for Metal Film and its CMP Method", Korea Patent, No. 1999-0085105.
- [10] Samsung Electronics Co., Ltd., "Non-selective Metal Slurry for CMP and its CMP Method", Korea Patent, No. 2001-0035669.
- [11] G. L. Lim, J. H. Lee, J. S. Kim, H. W. Lee, and S. H. Hyun, "Effects of oxidants on the removal of tungsten in CMP process", Wear, Vol. 257, p. 863, 2004.
- [12] B. Y. Park, H. Y. Kim, H. J. Kim, G. Y. Kim, and H. D. Jeong, "Tungsten CMP in fixed abrasive pad using hydrophilic polymer", J. of KSPE, Vol. 21, No. 7, p. 22, 2004.
- [13] M. R. Oliver, "Chemical-mechanical Planarization of Semiconductor Materials", Springer, Berlin Heidelberg, p. 85, 2004.
- [14] N. H. Kim, J. H. Lim, S. Y. Kim, and E. G. Chang, "Effects of phosphoric acid stabilizer on copper and tantalum nitride CMP", Materials Letters, Vol. 57, p. 4601, 2003.