

Oxidizer modify에 의한 Metal CMP 특성

박성우¹, 김철복², 김상용³,이우선⁴, 장의구⁵, 서용진¹
대불대학교 전기전자공학과¹, 동성A&T주식회사², (주)동부 아남 반도체³, 조선대학교 전기공학과⁴,
중앙대학교 전자전기공학부⁵

Metal CMP Characteristics by Oxidizer Modification

Sung-Woo Park¹, Chul-Bok Kim², Sang-Yong Kim³,Woo-Sun Lee⁴, Eui-Goo Chang⁵, and Yong-Jin Seo¹
Daebul University¹, Dong-Sung A&T², Dongbu-Anam Semiconductor³, Chosun Univ⁴., Chung-Ang Univ⁵.

Abstract

In this paper, so as to investigate the influence of oxidizer for each metal film using the alumina-based slurry, we have performed the W/Ti metal-CMP process by adding H₂O₂ as a representative oxidizer from 1 wt% to 9 wt%, respectively. As an experimental result, for the case of 5 wt% oxidizer added, the removal rates were improved and polishing selectivity of 1.4 : 1 was obtained. Also, we compared the effects of oxidizer or W-CMP process with three different kind of oxidizers with 5 wt% hydrogen peroxide such as Fe(NO₃)₃, H₂O₂, and KIO₃. Finally, atomic force microscope (AFM) measurements were carried out for the analysis of surface morphology and root mean square (RMS) roughness after CMP process.

Key Words : Oxidizer, W-CMP, Fe(NO₃)₃, H₂O₂, KIO₃, Selectivity.

1. 서 론

반도체 소자가 고속화 및 고집적화 되어 감에 따라 나노 (nano) 크기의 회로 선폭 미세화를 극복하고자 최적의 CMP (chemical mechanical polishing) 공정이 요구되어지고 있다 [1]. 특히, 텅스텐 막의 CMP 공정은 다층 배선 구조의 플러그 (plug)에 주로 많이 사용되어 지고 있다 [2, 3]. 그러나 SiO₂와의 접착 (adhesion) 특성이 약하여 장벽 (barrier) 층으로 Ti/TiN을 SiO₂ 위에 증착한 후, 텅스텐을 증착하여 접착특성을 높이는 방법이 사용되고 있어 W/Ti/TiN 막의 연마 선택비를 조절하는 산화제의 역할이 매우 중요하다. 하지만 이러한 산화제들은 Fe의 오염이나 스크래치, SiO₂의 표면이 거칠어지는 것, W/Ti/TiN/SiO₂의 선택성이

나빠지는 등, 산화제의 영향에 따라서 연마율의 차이를 보이고 있기 때문에 각 슬러리의 영향에 알맞은 산화제를 선택하고, 투입량 또한 최적화가 필요할 것이다 [4].

따라서 본 논문에서는 텅스텐 슬러리와 산화제의 희석비에 따른 입도 분석을 통해 적절한 희석비를 알아본 후, 각각의 금속막에 대해 산화제가 미치는 영향을 산화 특성이 가장 안정적인 H₂O₂를 각각 1 wt%에서부터 9 wt%까지 첨가하여 CMP 특성을 고찰하였다. 그리고 선행된 실험 결과에 의해 가능성이 제시된 5 w%의 H₂O₂를 기본 산화제로 사용하여 KIO₃와 부식 특성이 우수한 Fe(NO₃)₃의 혼합을 통해서 pH 측정과 CMP 특성을 비교 분석 하였다.

2. 실험

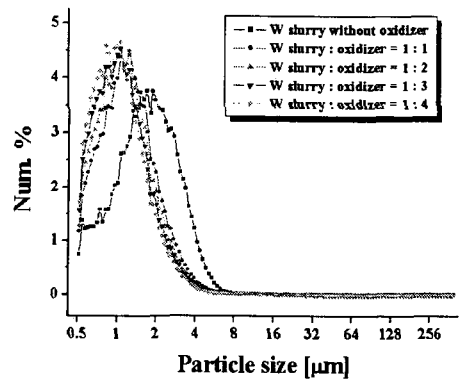
본 실험에서 주로 사용된 슬러리는 pH가 3.5 ~ 4인 알루미늄 (Al_2O_3) 계열의 텅스텐용 슬러리였으며, 800 nm의 텅스텐 막과 1800 nm의 TEOS 막 사이에 장벽 (barrier) 층으로 100 nm의 Ti 막을 증착시킨 blanket 웨이퍼를 사용하였다. CMP 연마 장치는 G&P Technology사의 POLI-380을 사용하였으며, 연마 패드는 Rodel사의 IC 1300과 Suba IV를 접착시킨 이중 연마 패드를 사용하였다. 실험에서 사용된 CMP 공정 변수는 테이블 속도와 헤드 속도는 동일하게 20 rpm으로 적용하였고, 연마 압력은 40 g/cm^2 , 슬러리 유속은 30 ml/min , 연마 시간은 모두 60 초로 동일하게 설정하여 실험하였다. 슬러리의 내의 산화제의 분산을 위해서 Sonic Tech.사의 초음파 분산기를 이용하였으며, 혼합된 슬러리의 노화 (aging) 현상 및 침전을 방지하기 위해서 연마 전에 교반기를 사용하여 충분히 교반시켜 주었다. Post-CMP 세정은 먼저 20 초 동안 2%의 NH_4OH 에 세정한 후, 초음파 세척기를 이용하여 4분 동안 클리닝하였다. 입도 분석을 위해 Particle Technology Solutions사의 AccuSizer 780을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

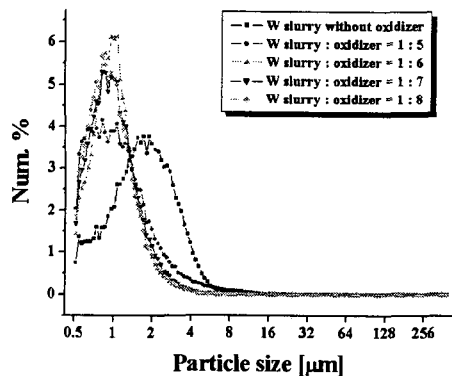
그림 1의 (a)와 (b)는 산화제의 첨가에 따른 슬러리의 연마 입자들의 분포를 알아보기 위해서 텅스텐 슬러리와 산화제의 비를 각각 1 : 1 ~ 1 : 8 까지 희석하였다. 텅스텐 슬러리의 평균 연마 입자 크기는 $1.40 \mu\text{m} \sim 1.20 \mu\text{m}$ 이었으며, 산화제의 희석 비율에 따라 1 : 4 까지 높아지면 연마 입자의 크기는 상대적으로 줄어들었고, 1 : 5 ~ 1 : 8의 배율에서는 연마 입자의 크기에서는 어느 정도 안정된 상태를 보이고 있으며, 연마 입자의 수량에서만 차이를 보이고 있음을 알 수가 있었다. 이로써 우리는 원액의 슬러리와 산화제의 혼합비는 1 : 5에서 적정 수준을 유지함을 확인 할 수 있었다.

그림 2는 W과 Ti 막에 산화제인 H_2O_2 의 첨가량에 따른 연마 제거율과 연마 선택비를 나타낸 것이다. H_2O_2 를 1 wt%부터 9 wt%까지 계속 증가시켜가며 첨가한 결과, 연마 제거율 측면에서 W막과 Ti 막 모두 H_2O_2 의 첨가량이 증가함에 따라 5 wt%까지 선형적으로 증가하여 5 wt%에서 가장

높은 연마 제거율을 보였으나, 그 이상의 H_2O_2 를 첨가하면 비선형적인 연마 제거율을 나타내었다. 이는 Hernandez 등에 의해 발표된 연구 결과[5]와 거의 일치함을 알 수 있다. Hernandez의 해석에 따르면 H_2O_2 의 첨가량이 5 wt% 이하일 경우에는 WO_3 의 부동태 층이 충분히 형성되지 못하고, 불안정한 WO_x 막을 형성하여 텅스텐 연마가 텅스텐 자체의 낮은 산화 속도 및 연마제의 기계적인 힘에 의해서만 제어되었으나, 5 wt% 이상의 H_2O_2 를 첨가한 경우에는 부동태층인 WO_3 의 형성과 식각 (etching)이 거의 동시에 이루어져 비선형적인 연마 제거율을 나타내었다. 그러나, 5 wt%를 첨가하였을 경우에는 텅스텐이 충분한 WO_3 의 부동태 층을 형성하여 기계적·화학적 작용이 동시에 작용하기 때문에 연마 제거율이 가장 우수한 것으로 생각된다.



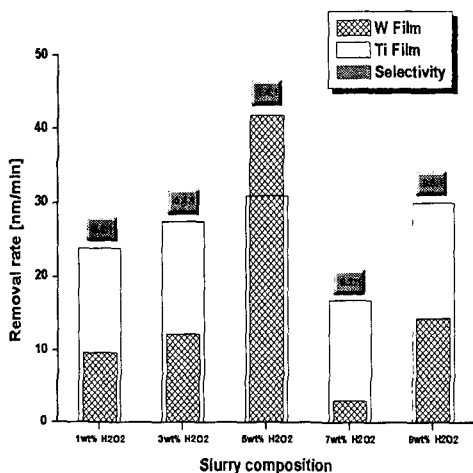
(a)



(b)

그림 1. 입도 분석을 통한 연마입자 크기 분포.

또한, 그림 2에 표로 나타낸 W막과 Ti막의 연마 선택비 측면에서도 1.4 : 1로 나타나 5 wt%의 H₂O₂를 첨가한 경우에 매우 양호한 특성을 나타내었다. RMS 거칠기는 W 막과 Ti 막 모두 H₂O₂의 첨가량이 증가함에 따라 5 wt%까지 선형적으로 감소하여 5 wt%에서 W/Ti 막의 RMS 거칠기 각각 3.4 nm와 2.81 nm로 가장 우수한 RMS 거칠기를 보였으나, 그 이상의 H₂O₂를 첨가하면 비선형적인 RMS 거칠기를 나타내었다.



Contents	Slurry composition				
	1wt% H ₂ O ₂	3wt% H ₂ O ₂	5wt% H ₂ O ₂	7wt% H ₂ O ₂	9wt% H ₂ O ₂
RMS of w	12.8	11.6	3.5	17.8	20.2
RMS of Ti	5.4	4.9	2.8	3.6	2.2

그림 2. H₂O₂의 첨가량에 따른 W/Ti 막의 CMP 특성과 RMS 거칠기 분석

그림 3은 세 종류의 산화제인 H₂O₂, KIO₃, Fe(NO₃)₃를 5 wt%씩 첨가하여, 텅스텐 막을 CMP한 후 AFM 사진을 비교한 것이다. 산화제인 H₂O₂를 5 wt% 첨가하여 CMP한 후 RMS 표면 거칠기는 3.4 nm 이었으며, KIO₃를 5 wt% 첨가한 경우에는 24.3 nm로 매우 높은 표면 거칠기를 나타내었다. 마지막으로 Fe(NO₃)₃를 5 wt% 첨가한 경우에는 2.6 nm로 RMS 값이 가장 우수하였는데, 이는 Fe(NO₃)₃의 corrosion effect가 우수하여 텅스텐과 급속한 화학반응을 하여 높은 연마 제거율과 동시에 우수한 표면 거칠기를 보인 것으로 생각된다.

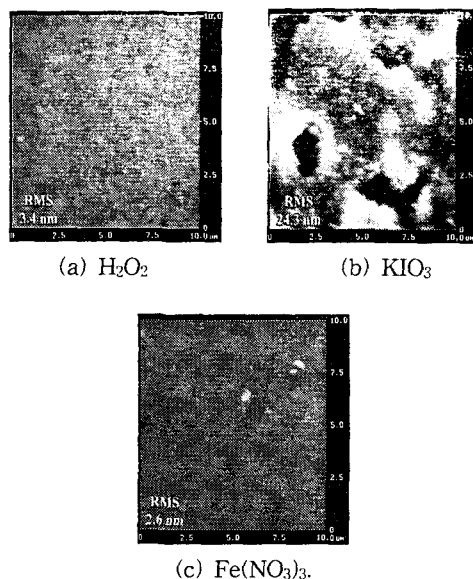
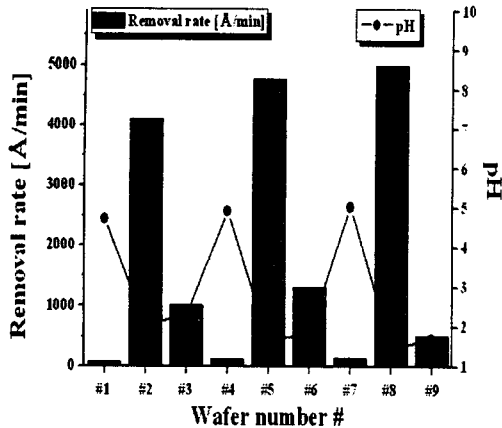


그림 3. 각각의 산화제에 대한 AFM 이미지 비교

앞서 실험한 여러 가지 산화제의 CMP 특성을 토대로 산화제의 산화 특성을 개선하기 위해서 가장 안정적인 산화 특성을 가지는 H₂O₂ 5 wt%에 KIO₃와 부식 특성이 우수한 Fe(NO₃)₃를 각각 1 wt% ~ 5 wt%를 첨가하여서 CMP 특성을 조사하였다. 산화제에 가장 큰 영향을 미치는 pH 측면에서는 KIO₃를 첨가한 경우 pH가 증가하는 경향을 나타내었고, Fe(NO₃)₃ 경우에는 점점 감소하는 경향을 보였으며, 5 wt%의 H₂O₂에 Fe(NO₃)₃를 1wt% 첨가한 경우와 역시 5 wt%의 H₂O₂에 0.5 wt%의 Fe(NO₃)₃와 0.5 wt%의 KIO₃를 첨가한 경우에 낮은 pH를 유지하였다. 연마 제거율 측면에서는 5 wt%의 H₂O₂에 Fe(NO₃)₃를 첨가한 모든 경우에는 높게 나타났으며, KIO₃를 첨가한 모든 경우에는 거의 연마되지 않음을 알 수가 있었다. 그러나 Fe(NO₃)₃의 경우에서도 알 수 있듯이 첨가량에 따라서 연마 제거율이 선형적으로 증가하는 것이 아니라 Fe(NO₃)₃의 1 wt% 첨가 이후에는 그다지 큰 연마 제거율의 향상을 보이지 않고 있음을 알 수가 있었다. 이는 첨가량의 적정량의 조절이 매우 중요함을 의미하는 것이다.



Wafer No.	Mixed oxidizer composition
#1	H ₂ O ₂ 5wt% + KIO ₃ 1wt%
#2	H ₂ O ₂ 5wt% + Fe(NO ₃) ₃ 1wt%
#3	H ₂ O ₂ 5wt% + Fe(NO ₃) ₃ 0.5wt% + KIO ₃ 0.5wt%
#4	H ₂ O ₂ 5wt% + KIO ₃ 3wt%
#5	H ₂ O ₂ 5wt% + Fe(NO ₃) ₃ 3wt%
#6	H ₂ O ₂ 5wt% + Fe(NO ₃) ₃ 1.5wt% + KIO ₃ 1.5wt%
#7	H ₂ O ₂ 5wt% + KIO ₃ 5wt%
#8	H ₂ O ₂ 5wt% + Fe(NO ₃) ₃ 5wt%
#9	H ₂ O ₂ 5wt% + Fe(NO ₃) ₃ 2.5wt% + KIO ₃ 2.5wt%

그림 4. 혼합 산화제의 조성에 따른 연마율과 pH 특성

4. 결론

금속막에 대해 연마 제거율을 개선하기 위해 산화제로 H₂O₂를 1 wt%에서부터 9 wt%까지 첨가량을 증가시키며 실험한 결과, 5 wt%를 첨가하였을 경우에 텅스텐이 충분한 WO₃의 부동태 층이 형성되어 기계적·화학적 작용이 동시에 이루어지기 때문에 높은 연마 제거율을 나타내었다. 게다가, 연마 선택비 측면에서도 비교적 양호한 결과를 나타내었으며, RMS 거칠기도 개선된 평탄화 특성을 얻을 수 있었다. 또한, 산화제의 특성을 조절하기 위해 가장 안정적인 산화 특성을 가지는 H₂O₂ 5 wt%에 KIO₃와 부식 특성이 우수한 Fe(NO₃)₃를 각각 1 wt% ~ 5 wt%를 첨가하여 실험한 결과, pH 측면에서 적정 pH를 유지하는 경우는 5 wt%의 H₂O₂에 Fe(NO₃)₃를 1 wt% 첨가한 경우와 역시 5 wt%의 H₂O₂에 0.5 wt%의 Fe(NO₃)₃와 0.5 wt%의 KIO₃를 첨가한 경우밖에 없었고, 연마 제거율 측

면에서는 5 wt%의 H₂O₂에 Fe(NO₃)₃를 첨가한 모든 경우에는 높게 나타났으며, 첨가량에 따라서 연마 제거율이 선형적으로 증가하는 것이 아니라 Fe(NO₃)₃의 1 wt% 첨가 이후에는 그다지 큰 연마 제거율의 향상을 보이지 않는 것으로 보아 적정량의 첨가량 조절이 매우 중요함을 확인하였다.

감사의글

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

참고 문헌

- [1] Joseph M. steigerwald, Shyam P. Murarka, Ronald J. Gutmann, Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials, John Wiley.
- [2] F. B. Kaufman, D. B. Thompson, R. E. Broadie, M. A. Jaso, W. L. Gutherie, D. J. Pearson, and M. B. Small, "Chemical mechanical polishing for fabricating patterned W metal features as chip interconnects", J. Electrochem. Soc. Vol. 138, No. 11, p. 3460, 1991.
- [3] Woo-Sun Lee, Sang-Yong Kim, Yong-Jin Seo, Jong-Kook Lee, " An Optimization of Tungsten Plug Chemical Mechanical Polishing (CMP) using Different Consumables, Journal of Materials Science : Materials in Electronics, Vol. 12, No. 1, pp. 63-68, 2001.
- [4] Yong-Jin Seo, Nam-Hoon Kim, Woo-Sun Lee, and Eui-Goo Chang, Oxidants in Alumina Slurry for Metal CMP Applications, International Conference on Electrode Processes (ICEP), Abstract Book, p. 159. (September 15-18, 2004), Szczyrk, Poland.
- [5] J. Hernandez, P. Wrschka, and G. S. Oehrlein, "Surface chemistry studies of copper chemical mechanical planarization", J. Electrochem. Soc. Vol. 148, No. 7, p. G359, 2001.