

## 구리 CMP 적용을 위한 산성 콜로이드 실리카를 포함한 준무연마제 슬러리 연구

### A Study on Semi Abrasive Free Slurry including Acid Colloidal Silica for Copper Chemical Mechanical Planarization

김남훈<sup>1</sup>, 김상용<sup>2</sup>, 서용진<sup>3</sup>, 김태형<sup>4</sup>, 장의구<sup>1,a</sup>

(Nam-Hoon Kim<sup>1</sup>, Sang-Yong Kim<sup>2</sup>, Yong-Jin Seo<sup>3</sup>, Tae-Hyung Kim<sup>4</sup>, and Eui-Goo Chang<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

The primary aim of this study is to investigate new semi-abrasive free slurry including acid colloidal silica and hydrogen peroxide for copper chemical-mechanical planarization (CMP). In general, slurry for copper CMP consists of colloidal silica as an abrasive, organic acid as a complex-forming agent, hydrogen peroxide as an oxidizing agent, a film forming agent, a pH control agent and several additives. We developed new semi-abrasive free slurry (SAFS) including below 0.5% acid colloidal silica. We evaluated additives as stabilizers for hydrogen peroxide as well as accelerators in tantalum nitride CMP process. We also estimated dispersion stability and Zeta potential of the acid colloidal silica with additives. The extent of enhancement in tantalum nitride CMP was verified through anelectrochemical test. This approach may be useful for the application of single and first step copper CMP slurry with one package system.

**Key Words** : Semi Abrasive Free Slurry, Chemical Mechanical Planarization, Copper, Acid Colloidal Silica

#### 1. 서 론

1997년 초고속 ULSI 응용에 구리 배선이 최초로 소개된 이래, 많은 반도체 제조업체들은 이 새로운 기술을 적용하기 시작했다. 구리는 낮은 전기적 저항률과 높은 electromigration 저항을 가지고 있기 때문에, 구리 배선은 알루미늄 배선 대신 ULSI 회로에 이용되어져 왔다. 또한, 구리 dual damascene 방식의 CMP 공정이 IC 제조에서 새로

운 기술로서 소개되었다[1-5].

구리 CMP 공정은 두가지 단계의 연마 공정으로 이루어져 있다. Cu CMP의 첫 번째 단계는 일반적으로 밑에 덮힌 TaN/Ta 확산 방지막(diffusion barrier) 위에서 멈출 때까지 구리의 벌크(bulk)를 제거하는 것이다. 이때 구리와 비교해서 TaN은 확연히 다른 경도(hardness)와 화학적 성질을 지니고 있기 때문에, 두 번째 단계에서 연마 슬러리를 다른 것으로 교체할 필요가 있다. 구리 CMP 공정의 두 번째 단계는 확산 방지막과 절연층(insulating layer)의 제거에 사용되는 슬러리를 사용하는 것이다. 확산 방지막이 제거된 후, 세 번째 단계로서 웨이퍼를 닦고 깨끗하게 하며 보호한다. 표 1에서 보듯이 일반적으로 확산 방지막의 제거율이 구리의 제거율과 다르기 때문에, 구리 CMP 공정은 한 단계가 아닌 두 단계로 이루어지게 된다.

구리 CMP 슬러리는 일반적으로 연마제

1. 중앙대학교 전자전기공학부

(서울시 동작구 흑석동 221)

2. (주)동부아남반도체

3. 대불대학교 전기전자공학과

4. 여주대학 전기시스템디자인과

a. Corresponding Author : changeg@cau.ac.kr

접수일자 : 2003. 9. 23

1차 심사 : 2003. 12. 12

심사완료 : 2003. 12. 24

(abrasive)로 부유 콜로이드 실리카(suspended colloidal silica), 복합제(complex-forming agent)로서 유기산(organic acid), 산화제로서 과산화수소(hydrogen peroxide), 필름형성제(film forming agent), pH 조정제(pH controller) 등과 더불어 dispersant(분산제), 킬레이트 화합물(chelator), 촉진제(accelerator), 착색제(colorant), 윤활제(lubricant) 등을 포함한 한개 이상의 첨가물들로 구성되었다. 콜로이드 실리카는 연마제로서 쓰이는 물질이다. 그러나, 콜로이드 실리카는 pH 2-3의 등전점(isoelectric point; IEP)를 가지고 있으며, 산성도가 불안정한 것으로 알려져 있다[6]. 또한, 산화제로 쓰이는 과산화수소는 부식을 방지하기 위한 안정장치가 필요로 한다. 실험을 통해 우리는 산성 콜로이드 실리카를 기본으로 한 슬러리가 구리와 TaN CMP에서 향상된 연마성 및 과산화수소의 안정성을 확보한 좋은 결과를 얻어낼 수 있었다.

구리 CMP 연구의 초기 당시, CMP의 기존의 구리 슬러리들을 사용했을 때에 미세 스크래치들(micro scratch), 입자 잔류물(particle residue), 디싱/부식(dishing/erosion) 같은 여러 가지 문제들이 발생했다. 이러한 문제들은 연마 가루를 이용한 기계적 연마와 구리 막에서의 화학적 반응 모두의 견지에서부터 해결해야만 했다. 이런 관점에서 연마제가 필요없는 구리 CMP 용액이 제안되어 개발되었으며, CMP의 구리 배선에 적용되어지고 있다.

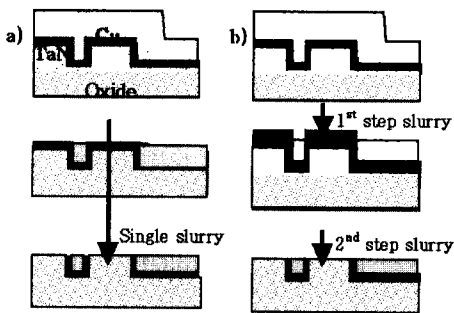


그림 1. 구리 CMP공정 : (a) 단일 및 (b) 2단계공정.  
Fig. 1. Copper CMP process : (a) Single Step Approach and (b) Two Step Approach.

## 2. 실험

본 실험에서 Rodel IC-1400 k-groove 폴리우레탄 패드를 사용하는 G&P Technology POLI-500CETM chemical mechanical polisher가 이용되었다. 구리로 전기도금된 16000Å 두께의 웨

이퍼, 스퍼터링된 250Å의 TaN 웨이퍼, 10000Å의 PETEOS 웨이퍼가 연마에 사용되어졌다. 패턴된 웨이퍼로써 사용되어진 SKW 6-3 구리 웨이퍼는 최저 feature 크기가 0.25 $\mu$ m인 SEMATECH 854와 같은 것이다. 헤드(head) 속도와 테이블(table) 속도는 각각 50rpm, 50rpm으로 돌려 연마가 이루어졌다. 헤드의 다운압력(down pressure)는 4.3psi이며, 슬러리 공급량은 300ml/min으로 조정했다.

슬러리의 zeta 포텐셜과 입자의 크기 측정을 위해 Brookhaven ZetaPlus instrument를 사용했다. 이 방법은 부유하는 슬러리 입자들의 유동성(mobility)과 zeta 포텐셜 모두를 동시에 측정할 수 있다. Zeta 포텐셜 측정을 위한 입자들은 10-3M KCl 용액에 분산시켰고, pH는 KOH나 HCl로 조정하였다. 입자 크기의 평균치와 분산된 입자들의 크기 분포를 측정하기 위해서, 이 측정장비에서는 dynamic light scattering (DLS) 방식이 사용되어졌다.

전기화학적 곡선은 EG&G 273A Potentiostat를 통해 얻었다. 그림 2에서 나타냈듯이 연마패드와 접촉시킨 회전자(rotator)와 전극을 가지고 100rpm의 전극 순환을 해서, 전기적 화학적 데이터를 얻었다. 따라서 연마가 끝난 후 뿐만 아니라 표면이 연마되어질 때에도 금속 분해가 이루어질 수 있게 했다. 일반적 테스트에서는 Tafel plot으로 전기화학적 데이터를 기록했다. 개로준위(open circuit potential; OCP)는 약 250mV에서 분극을 시작했고, 포텐셜은 OCP에서 250mV 이상일 때까지 증가시켰다. TitroProcessor를 이용하여 과산화수소의 농도를 측정했다. Hitachi S-4300를 사용하여 FESEM 이미지를 얻을 수 있었다. PerkinElmer ICP-Mass instrument를 사용하여 슬러리의 금속 오염도를 측정했다[7].

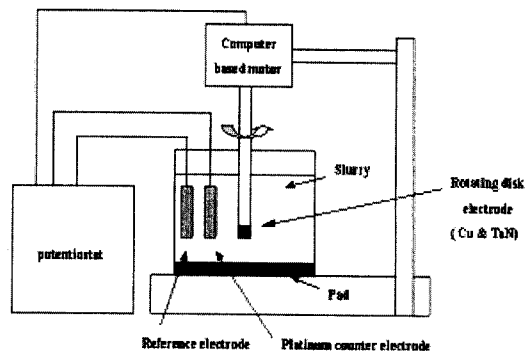


그림 2. Potentiostat 장비 개략도.  
Fig. 2. Diagram of Potentiostat equipment.

### 3. 결과 및 고찰

그림 3에서 보듯이 0.5 wt% 이하의 산성 콜로이드 실리카를 포함한 준 무연마제 슬러리(semi abrasive free slurry; SAFS)를 개발하였다. 실리카는 pH 2-3 사이의 pH의 등전점을 가지고 있는 것으로 잘 알려져 있다. 표면 전하는 pH를 조정하거나 소금(salt)과 계면활성제(surfactant)같은 대전된 첨가제들을 사용함으로써 조정할 수 있었다.

그림 4는 10-3M KCl 용액내에 첨가제의 추가 여부에 따른 슬러리내의 콜로이드 실리카의 pH에 따른 zeta 포텐셜의 변화를 나타낸다. 계면활성제가 콜로이드 실리카 슬러리에 첨가되었을 때, zeta 포텐셜은 0에서부터 증가하였고 pH 2-3 범위에서 전하의 급격한 반전이 일어났다. 따라서, 화학적으로 첨가된 pH 2.5의 콜로이드 실리카 슬러리에서 입자의 분산성은 그림 5에서 보듯이 90일 동안 안정적이다[8].



그림 3. 준 무연마제 슬러리(SAFS).  
Fig. 3. Semi Abrasive Free Slurry(SAFS).

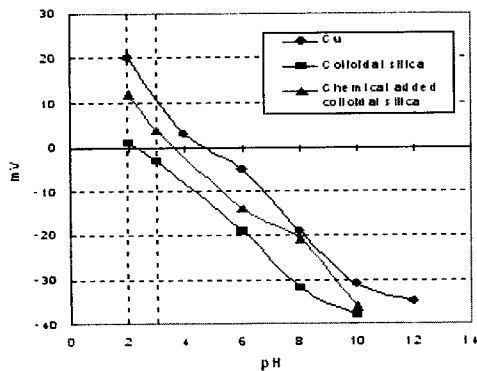


그림 4. 구리, 콜로이드 실리카, 화학적 첨가된 콜로이드 실리카의 pH에 따른 zeta 포텐셜.  
Fig. 4. Zeta potentials of copper, colloidal silica and chemical added colloidal silica particle as function of pH.

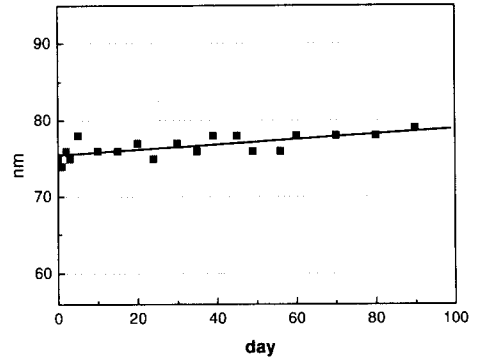


그림 5. 입자의 분산안정성 실험.  
Fig. 5. Particle dispersion stability test.

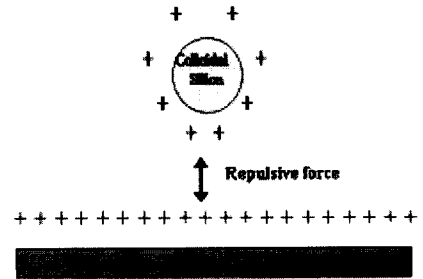


그림 6. 입자 전하와 반발력과의 관계.  
Fig. 6. Relationship between Particle charge and Repulsive force.

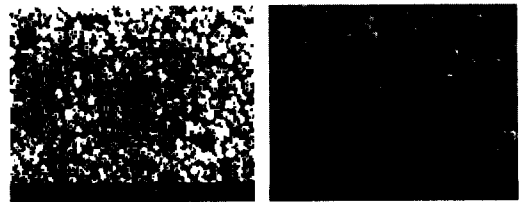


그림 7. Dipping 후의 구리 오염: (a) pH 2.5 콜로이드 실리카 슬러리와 (b) 화학적 첨가된 pH 2.5 콜로이드 실리카 슬러리.  
Fig. 7. Particle Contamination on Cu after dipping: (a) colloidal silica slurry at pH 2.5 and (b) chemical added colloidal silica slurry at pH 2.5.

산성 콜로이드 실리카 슬러리에 계면활성제를 추가하면, 실리카 입자는 양성의 zeta 포텐셜을 가지게 된다. 결과적으로 구리 웨이퍼 표면과 콜로이드 실리카 입자간의 상호작용력은 서로 반발하게 된다. 이들은 모두 같은 (+)전하를 가지게 된다. 그림 6은 구리 웨이퍼와 실리카 입자들간의 입자 전하와 반발력 관계를 보여준다[9,10]. 화학적 첨가된 콜로이드 실리카 슬러리를 이용한 구리 웨이퍼는 화학적 첨가를 하지 않은 슬러리보다 더 깨끗했음을 그림 7에서 볼 수 있다. 이것은 post-CMP 클리닝에서 매우 중요한 요소이다[11].

기존 구리 CMP 공정은 2단계로 되어 있다. 첫 번째 단계는 하부의 TaN 확산 방지막 위에서 멈출 때까지 구리의 벌크를 제거하는 것이다. 그림 8에서 보듯이 구리나 TaN의 제거율이 비슷하고 SiO<sub>2</sub>에 대한 선택도가 100:1 이상이기 때문에, 준무연마제 슬러리는 2단계 공정뿐만 아니라, 단일 공정에서도 사용 가능성을 지니고 있다. 그림 8은 0.5 wt%의 콜로이드 실리카를 포함한 슬러리를 사용했을 때의 구리, TaN, PETEOS의 연마 결과를 보여준다[12]. 또한, SKW SEMATECH 854 패턴 웨이퍼를 가지고 실험에 적용해 보았다. 0.5%의 콜로이드 실리카를 포함한 동일 슬러리를 사용하여, 0.25 $\mu$ m의 feature 패턴을 통해 연마 결과를 측정해 보았다. 그림 9는 CMP 전후의 연마결과를 보여주는 패턴 맵과 사진들이다.

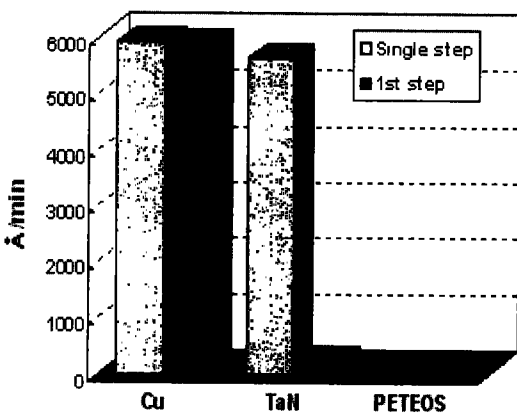


그림 8. 구리, TaN, SiO<sub>2</sub> 연마율.  
Fig. 8. Cu, TaN, and SiO<sub>2</sub> polishing results (Head 50rpm, Table 50rpm, Pressure 4.3psi).

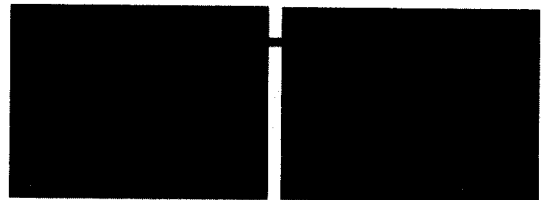
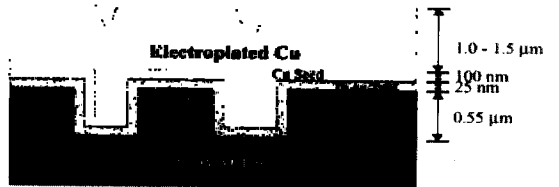
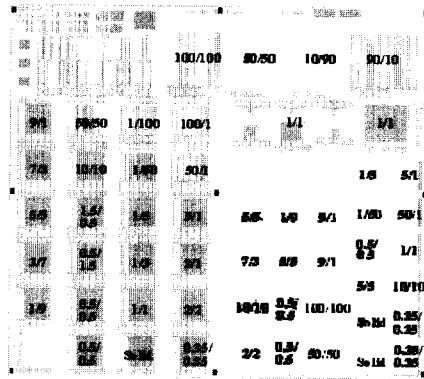


그림 9. Sematech 854 패턴 웨이퍼(0.25 $\mu$ m)의 패턴맵과 CMP 결과.  
Fig. 9. Sematech 854 Pattern Wafer test (0.25 $\mu$ m) and pattern map.

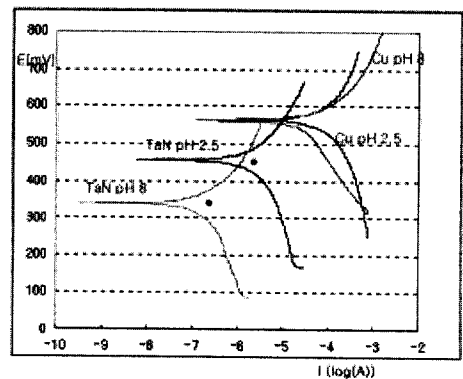


그림 10. 콜로이드 실리카 기반 슬러리 하에서 구리 및 TaN의 tafel 곡선 (pH2.5, 8).  
Fig. 10. Tafel curve of Cu and TaN in colloidal silica based slurry (pH2.5, 8).

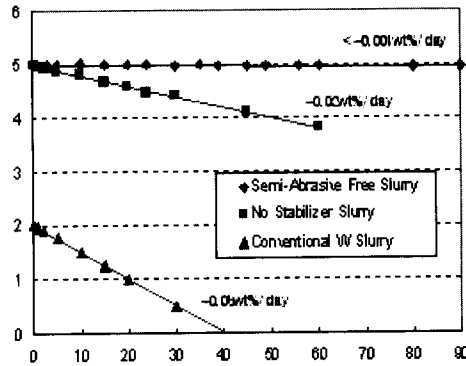


그림 11. 슬러리내의 과산화수소 안정성 평가.

Fig. 11. Stability evaluation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in slurry.

전기화학적 테스트를 통해 TaN CMP의 향상을 예상할 수 있다. Potentiostat는 구리와 TaN의 전기화학적 특성과 전위역학적(potentiodynamic) 특성을 측정하는 장비이다. Potentiostat과 회전식 디스크 시스템(rotating disk system)을 사용하여, 비슷한 연마 조건(100rpm)에서 테스트가 행해졌다. 회전식 디스크 전극은 유체역학적(hydrodynamic) 상태에서의 TaN과 구리의 용해 작용을 조사하기 위해 사용되었다. 그림 10은 구리와 TaN의 Tafel 곡선을 보여준다. 이때, pH 2.5의 TaN과 슬러리의 경우, 개로준위의 상승과 전류밀도의 증가가 있었다. 이들 결과는 pH 2.5의 산성 슬러리는 TaN를 쉽게 제거하게 만든다는 것을 보여준다. 이는 TaN 표면에서의 화학적 변화가 낮은 pH에서 더 활발하게 이루어지는 것이라고 사료된다.

구리를 연마하기 위해 사용되는 일반적인 chemistry는 텅스텐 또는 ILD 연마에 사용되는 chemistry보다 더욱더 복잡하다. 구리 슬러리에서 산화제는 Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>같은 구리 이온들을 표면에서 산화시키게 된다. 일반적인 산화제는 불안정한 과산화수소이다. 그림 11과 표 1에서 보듯이 금속과 암모늄(ammonium)과 아민(amine)이 없고, 유기산(organic acid)이 있을 경우 슬러리의 과산화수소는 매우 안정적이고 용해도가 0.001 wt%/day 이하였다. 따라서, 불안정한 과산화수소 때문에 이와같은 슬러리 특성은 재래적이고 불편한 2단계 패키지 시스템보다는 단일 패키지 시스템에 더욱 잘 활용되어 진다[13].

표 1. 금속 불순물 (초고순도 슬러리).

Table 1. Metal impurity (Ultra High Purity Slurry).

| ppb | New SAFS | Conventional Oxide Slurry |
|-----|----------|---------------------------|
| B   | ND       | 71                        |
| Na  | 30       | 1073                      |
| Mg  | ND       | 15                        |
| Al  | ND       | 11                        |
| K   | ND       | >10000                    |
| Ca  | 42       | 243                       |
| Ti  | 18       | ND                        |
| Cr  | ND       | 62                        |
| Mn  | ND       | ND                        |
| Fe  | 12       | 181                       |
| Ni  | ND       | 66                        |
| Co  | ND       | ND                        |
| Cu  | ND       | ND                        |
| Zn  | 89       | 124                       |
| Zr  | ND       | ND                        |

#### 4. 결론

새로운 준무연마제 슬러리를 제안하였다. 이 슬러리는 0.5 wt% 이하의 산성 콜로이드 실리카, 과산화수소, 다른 첨가물로 이루어져 있다. SAFS는 우수한 과산화수소 안정성 및 뛰어난 콜로이드 실리카 분산력을 가지고 있으며, post-CMP 클리닝을 쉽게 만들고, TaN CMP 과정을 촉진시킨다. 우리는 실제 연마실험에 특수 chemistry와 전기화학적 conduct를 적용했다. 이와 같은 연구법은 단일 패키지 시스템에서의 단일공정 및 1단계 구리 CMP 공정 개발에 유용할 것이다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2002-00-00375-0) 지원으로 수행되었음.

#### 참고 문헌

[1] J. Li, R. S. Blewer, and J. W. Mayer, "Copper-based metallization for ULSI

- application", *Mater. Res. Soc. Bull.*, Vol. 18, No. 6, p. 18, 1993.
- [2] C. K. Hu, B. Luther, F. B. Kaufman, J. Hummel, C. Uzoh, and D. J. Pearson, "Copper interconnection integration and reliability", *Thin Solid Films*, Vol. 262, p. 84, 1995.
- [3] 김상용, 서용진, 김태형, 이우선, 김창일, 장의구, "Chemical Mechanical Polishing (CMP) 공정을 이용한 Multilevel Metal 구조의 광역 평탄화에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 11권, 12호, p. 1084, 1998.
- [4] Sang-Yong Kim, Nam-Hoon Kim, In-Pyo Kim, Eui-Goo Chang, Yong-Jin Seo, and Hun-Sang Chung, "A study on the corrosion effects by addition of complexing agent in the copper CMP process", *Trans. on EEM*, Vol. 4, No. 6, p. 28, 2003.
- [5] Sang-Yong Kim, Jong-Heun Lim, Chong-Hee Yu, Nam-Hoon Kim, and Eui-Goo Chang, "Roles of phosphoric acid in slurry for Cu and TaN CMP," *Trans. on EEM*, Vol. 4, No. 2, p. 1, 2003.
- [6] J. M. Steigerwald, S. P. Murarka, and R. J. Gutmann, "Chemical mechanical planarization of microelectronic materials", *John Wiley & Sons, Inc.*, p. 142, 1997.
- [7] S. Y. Kim, N. H. Kim, J. H. Lim, and E. G. Chang, "H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> addition to slurry for Cu and TaN CMP", *Electronics Letters*, Vol. 39, No. 9, p. 718, 2003.
- [8] D. H. Eom, J. G. Park, and E. S. Lee, "Effect of organic acids in copper chemical mechanical planarization slurry on slurry stability and particle contamination on copper surfaces", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 41, No. 3A, p. 1305, 2002.
- [9] C. A. P. Zevenhoven, "Uni-polar field charging of particles: effects of particle conductivity and rotation", *Journal of Electrostatics*, Vol. 46, p. 1, 1999.
- [10] H. Merlitz and D. Pelte, "The role of the quantum dispersion in the coulomb correction of Bose-Einstein correlations", *Phys. Lett. B*, Vol. 415, p. 411, 1997.
- [11] R. Lindberg, G. Sundholm, J. Sjlom, P. Ahonen, and E. I. Kauppinen, "Studies of adhesion of metal particles to silica particles based on zeta potential measurements", *J. Dispersion Science and Technology*, Vol. 20, p. 715, 1999.
- [12] M. Hanazono, J. Amanokura, and Y. Kamigata, "Development and application of an abrasive-free polishing solution for copper", *MRS Bulletin*, Vol. 27, No. 10, p. 772, 2002.
- [13] J. Bian, J. Quanci, and M. VanHanehem, "Removal of TaN/Ta barrier with variable selectivity to copper and TEOS", *2002 Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 732E, p. I3.2.1, 2002.