

# Cu 박막 CMP 공정중 슬러리 첨가제에 따른 특성 평가 (The Effects of Additives in Cu CMP Slurry on Polishing)

박점용, 홍의관, 엄대홍, 박진구  
한양대학교 금속재료공학과

## Abstract

본 연구에서는 Alumina( $Al_2O_3$ ) based Slurry를 이용하여 Cu CMP를 할 때 첨가제의 영향을 Removal rate와 Etch rate 측면에서 조사하였다. 각각의 첨가제의 종류와 조성의 변화에 따라 Polishing에 미치는 영향을 연구하였다. Cu의 Removal rate는 Etch rate와 달리 Organic acid의 종류에 직접적으로 영향을 받는다. Citric acid는 높은 Removal rate와 슬러리 내에서 안정성이 가장 좋은 결과를 보이고 있다. Citric acid의 농도가 증가하면 증가할수록 Removal rate는 증가하였다. BTA의 농도에 따라서 Cu의 Removal rate와 Etch rate의 감소를 확인할 수 있다. EDTA의 농도에 따라서는 증가함을 볼 수 있다.

## 1. Introduction

CMP(Chemical Mechanical Planarization)는 화학적 기계적 평탄화 작업으로, 반도체 제조의 최근 추세인 미세 회로 선평과 다층 배선의 제조를 위해 등장한 반도체 제조 기술이다. 또한 소자의 집적도가 증가함에 따라 기존의 Al배선에서 Cu로 대체되고있으며, 이것은 Cu가 가지는 low resistivity, RC time delay, electro-migration, cross talk등이 Al보다 더 뛰어난 성능을 가져오기 때문이다[1].

Cu CMP 공정에는 해결해야 할 문제점들이 존재하며 Dishing, erosion 그리고 corrosion 등이 대표적인 것들이다. Dishing과 erosion은 웨이퍼 표면의 평탄도를 감소시켜 다양한 integration 문제점들을 유발시킨다. 이러한 dishing과 erosion은 CMP의 연마제인 슬러리의 화학액과 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있으며, 웨이퍼 표면과 화학액과의 메커니즘을 이해하는 것이 Cu CMP에 있어서 중요하다. Cu CMP에 사용되는 슬러리는 연마 입자와 산화제, 에칭제, complexing agent, corrosion inhibitor로 구성되어 있으며, 알루미나 연마 입자를 사용한 산성 또는 중성 pH의 슬러리가 Cu CMP에 널리 사용되고 있다. 이러한 슬러리는 Cu 박막의 높은 연마율과 barrier 박막 및 oxide 박막과의 우수한 선택비(연마비율) 특성을 보여준다[2]. 현재 Cu CMP는 2단계 연마 공정을 통해 시행되고 있다. 1단계의 Cu의 polishing에서는 높은 Polishing rate와 낮은 Etch rate, Corrosion rate을 요구한다. 이에 대해 여러가지 종류와 농도의 첨가제가 Cu slurry에 첨가될 때 polishing rate, etch rate, corrosion rate에 어떠한 영향을 미치는지, 또한 이들 각각의 rate와의 상호관계를 살펴보았다. 이들 상호관계를 이해하여, 첨가제의 종류와 조성을 변화시킴으로써 dishing, scratch를 방지하고자 하였다.

## 2. Experimental

Si 웨이퍼 상에 CVD 방법으로 TaN 박막을 형성한 다음 그 위에 Electrodeposition 방법으로 1  $\mu m$  두께의 Cu 박막을 성장시켰으며 성장된 웨이퍼는 연마와 에칭 실험을 위해 2cm  $\times$  2cm로 절단해서 사용하였다. 슬러리 제조를 위해서는 Degussa Co.의  $\gamma$  alumina 파티클(<50 nm)이 연마 입자로 사용되었으며 Aldrich Co.의 citric acid, oxalic acid, succinic acid가 etchant로 사용되었다.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, BTA, EDTA는 각각 oxidant, corrosion inhibitor, chelating agent로 슬러리에 첨가되었다. 연마 실험을 위해 초순수에 화학액들이 일정한 농도 비율로 첨가되어졌으며 pH를 적정하기 위해 NH<sub>4</sub>OH가 사용되었다. 모든 연마 실험은 Logitech polisher (PM5)와 Rodel Co.사의 Suba IV pad 를 이용하여 carrier와 platen의 속도는 30 rpm, carrier의 압력은 6.5 psi, 슬러리의 공급량은 125 ml/min인 공정 조건에서 수행되었다. 연마 실험과 에칭 실험은 모두 1분간 수행되었고, 연마와 에칭 실험 후 DI water에 rinsing 후 N<sub>2</sub>로 웨이퍼 표면을 건조시켰다. Removal rate(연마율)과 etching rate(에칭 속도)는 four-point probe (Chang Min Tech Co. Ltd, CMT-SR1000N)로 측정하였다.

### 3. Results and Discussion

그림 1은 각각의 organic acid의 종류에 따른 Cu 박막의 Removal rate와 Etching rate 결과를 보여주고 있다. 연마와 에칭 실험은 10 vol%의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화제, 3 wt%의 alumina 연마 입자에 1 wt%의 citric (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>), oxalic (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), succinic (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>) acid를 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 이들 organic acid는 Cu 슬러리에 에칭제와 complexing agent로 널리 사용되고 있으며[3], Cu 박막의 removal rate는 이들 organic acid의 종류에 크게 의존하였다. 실험 결과, Cu 박막의 removal rate는 citric acid와 oxalic acid에서 각각 3572 Å/min, 4533 Å/min 으로 측정되었다. 하지만 succinic acid의 경우 688 Å/min의 낮은 Removal rate을 나타내었다. Cu 박막의 removal rate 결과와 달리 etch rate는 슬러리에 사용된 organic acid 종류에 크게 의존하지 않았으며 측정된 etch rate는 325~425 Å/min의 결과가 관찰되었다.

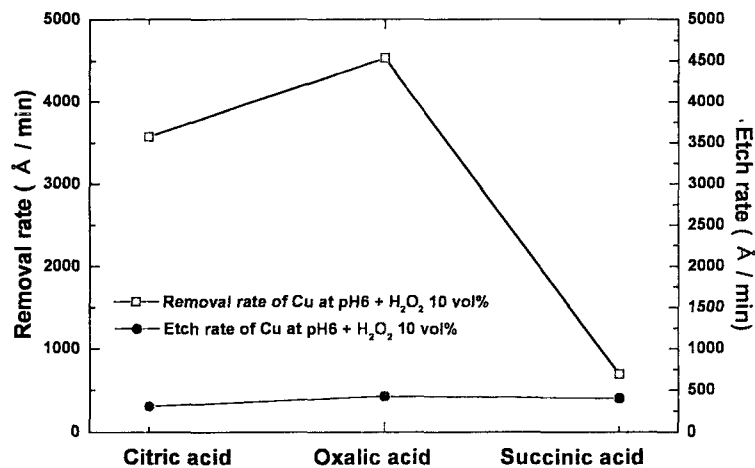


그림 1. 슬러리 내 첨가된 organic acid 종류에 따른 Cu 박막의 removal rate와 etch rate

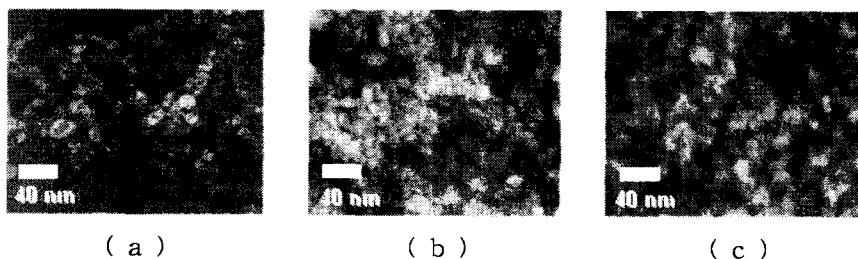


그림 2. pH 6에서 분산된 연마 입자의 TEM 이미지 (a)citric acid (b)oxalic acid (c) succinic acid

그림 2는 앞서 organic acid들의 입자안정성을 보기 위해 TEM을 이용하여 조사하였다. 첨가한 organic acid들 중 citric acid가 가장 분산이 잘됨을 확인하였다.

앞에서와 같은 이유로 citric acid를 적절한 etchant로 선정하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화제가 첨가된 슬러리 용액에서의 citric acid의 역할을 이해하기 위해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도를 10 vol%로 일정하게 유지시키고 citric acid의 농도 변화에 따른 Cu 박막의 removal rate와 etch rate를 측정하였다. 그림 3은 citric acid의 농도가 1 wt%에서 3wt%로 증가하게 되면 Cu 박막의 removal rate가 최대 3500 Å/min에서 8000 Å/min으로 크게 증가함을 보여준다. 그러나 etch rate는 10 vol% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 조건에서 300 Å/min에서 200 Å/min으로 크게 감소하지 않았다.

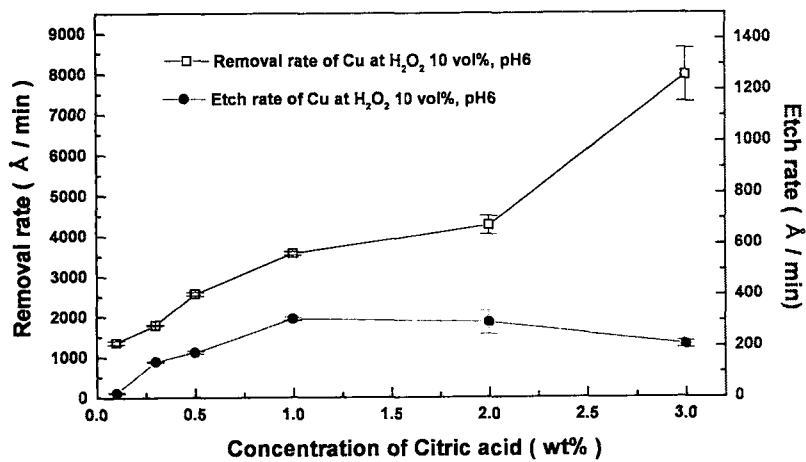


그림 3. pH 6에서 10 vol% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액에 첨가된 citric acid 농도 변화에 따른 Cu 박막의 removal rate과 etch rate

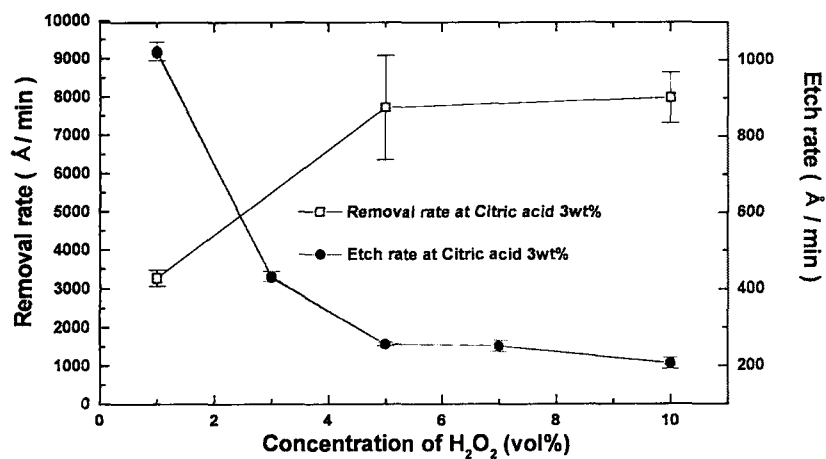


그림 4. pH 6, 3 wt% citric acid의 용액에 첨가된 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도 변화에 따른 Cu 박막의 removal rate과 etch rate

그림 4에서는 앞서 citric acid 1~3 wt%의 실험결과에서 3wt% 농도에서 높은 removal rate와

낮은 etch rate를 보였으므로 3wt%를 적절한 농도로 정하고 이에 대해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도를 변화를 주면서 첨가하여 removal rate와 etch rate를 측정하였다.

그림 5는 Cu 슬러리에 corrosion inhibitor로 첨가되는 BTA의 영향을 보여주고 있다. 슬러리 용액에 0.05%의 BTA만 첨가하여도 Cu 박막의 removal rate는 8000Å/min에서 5000Å/min으로 etch rate는 200Å/min에서 50Å/min으로 각각 감소함을 알 수 있었다. 그러므로 최적의 Cu CMP 공정을 위해서는 슬러리 용액에 BTA가 첨가될 경우 BTA 농도 조절에 주의를 기울여야 함을 알 수 있다.

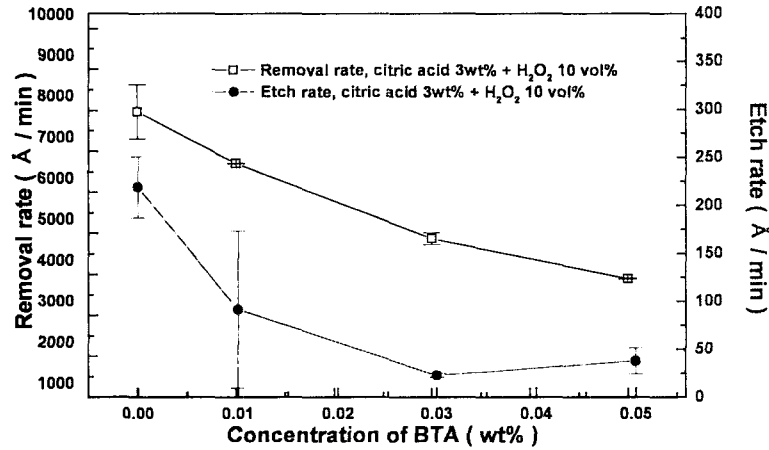


그림 5. pH 6, 3 wt% citric acid, 10 vol% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 슬러리 용액에 첨가된 BTA 농도 변화에 따른 Cu 박막의 removal rate과 etch rate

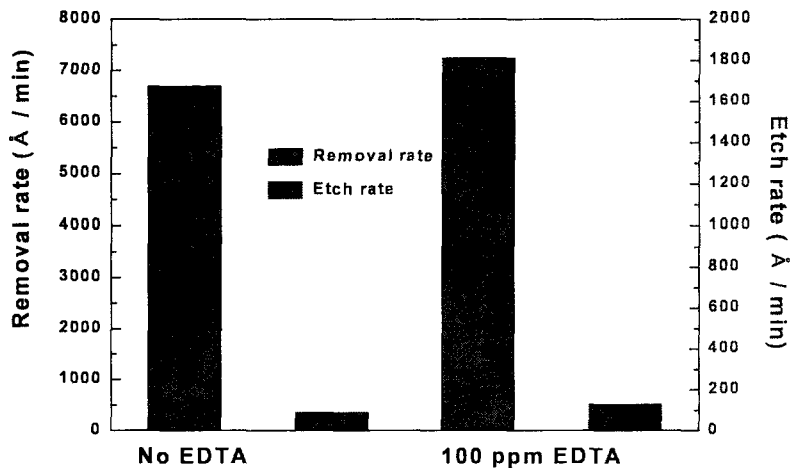


그림 6. pH 6, 3 wt% citric acid, 10 vol% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, BTA 첨가된 슬러리 용액에서 chelating agent EDTA 첨가 효과

Citric acid 자체가 Cu 에칭에 있어서 chelating agent로 작용함에도 불구하고, chelating agent의 영향을 알아보기 위해 EDTA가 사용되었다. 그림 6은 EDTA가 첨가된 경우와 그렇지 않은 경

우의 Cu 박막의 removal rate와 etching rate의 실험 결과를 보여주고 있다. EDTA의 용해도가 작기 때문에, 100ppm의 수량이 슬러리 용액에 첨가되었다. 예측했던 결과와 마찬가지로 EDTA가 첨가되어 etch rate와 removal rate 값이 증가됨을 관찰하였다.

#### 4. Conclusion

현재 사용되고 있는 organic acid 중 citric acid로 제조한 슬러리에서 Cu 박막의 높은 removal rate를 얻을 수 있었으며 연마 입자의 안정성이 가장 우수하였다. Cu 박막의 removal rate와 etch rate는 citric acid 농도에 크게 의존하였으며 슬러리 용액의 pH는  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 이용하여 중성화 하였다. Citric acid 자체로는 Cu 박막의 removal rate를 크게 향상시키지 못하였으나 산화제인  $\text{H}_2\text{O}_2$ 가 첨가되면 removal rate가 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. 그렇지만 citric acid의 농도가 증가함에 따라 Cu 박막의 removal rate가 증가하여도 화학적인 etch rate는 감소하였다.  $\text{NH}_4\text{OH}$ 는 슬러리 용액에 첨가되었지만 Cu 박막의 removal rate와 etch rate에 별다른 영향을 주지는 않았다. 3 wt% citric acid, 10 vol%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 6의 공정 조건에서  $8000\text{\AA}/\text{min}$ 의 removal rate 결과를 얻을 수 있었다. Corrosion inhibitor로 사용되는 BTA는 0.05 vol%만 첨가하여도  $5000\text{\AA}/\text{min}$ 으로 removal rate가 감소하였으며 Cu 박막의 removal rate 변화는 BTA의 농도 변화에 크게 의존함을 알 수 있었다. Chelating agent인 EDTA가 첨가됨에 따라 슬러리 용액내의 Cu 이온 complexation이 향상되어 removal rate와 etch rate가 증가하였다.

#### References

- [1] P. Singer, Semiconductor International, June, 91 (1998)
- [2] M. Hariharaputhiran, J. Zhang, S. Ramarajan, J. J. Keleher, Yuzhuo Li and S. V. Babu, J. Electrochem. Soc., 147(10), 3820-3826, (2000)
- [3] S. Kondo, N. Sakuma, PV 98-6, pp.195-205, The Electrochem. Soc. Proceeding Series, Penninton, NJ(1998)