

구리 CMP 슬러리중 산화제의 부식 특성

이도원, 김인표, 김남훈, 김상용*, 김태형**, 장의구
중앙대학교, 동부아남반도체*, 여주대학**

Corrosion Characteristics by Oxidizers for Copper CMP Slurry

Do-Won Lee, In-Pyo Kim, Nam-Hoon Kim, Sang-Yong Kim*, Tae-Hyung Kim**, and Eui-Goo Chang
Chung-Ang University, Dongbu-Anam Semiconductor*, Yeojoo Institute of Technology**

Abstract

The corrosion characteristics of Copper by oxidizers in Cu CMP slurry has been investigated. Key experimental variables that has been investigate are the corrosion rate by different oxidizers containing slurry of Cu CMP. Oxidizers in Cu CMP slurry reacts with Cu surfaces to raise the oxidation state of the metal via a reduction-oxidation reaction, resulting in either dissolution of the Cu or the formation of Ta surface film on the metal.[1] When Cu films were corroded adding each oxidizer, corrosion rate increased as much as higher Icorrosion. The corrosion rate of Cu was the largest as added $(NH_4)_2S_2O_8$. The higher content of Urea Hydrogen peroxide was, the higher corrosion rate was measured. Putting in tartaric acid as complexing agent, the corrosion rates of the compounds(Urea hydrogen peroxide+ H_2O_2) are uniformly. As a result of Cu corrosion by $Cu(NO_3)_2$, the high corrosion rate was determined by even small amounts of $Cu(NO_3)_2$. Consequently, this can be explained by assuming that corrosion by oxidizers has primary effects on the removal rate of Cu and the proper oxidizer needs to be chosen in accordance with relationship of each slurry agent.

Key Words : CMP, corrosion, copper, oxidizer

1. 서론

차세대 LSI 디바이스를 실현하기 위해서는 광역 평탄화 기술이 필수적으로 필요하지만, 기존 반도체 공정만으로는 그것을 획득하기에는 한계점을 들어내게 되면서, Chemical Mechanical Polishing(CMP)라고 부르는 화학적 기계적 복합 연마에 의한 평탄화법이 많이 연구되고 있다. 특히 Al-Cu(0.5%)합금에서 구리로 대체하기 위한 기술로 CMP에 의한 Daul Damascene공정이 큰 관심을 보이고 있다.[2] CMP는 그 어원에서 알 수 있듯이 화학적 작용과 기계적 작용으로 구성되어 있다. 이중 화학적 작용은 연마하고자 하는 물체의

표면을 화학적으로 연화시키는 작용으로서, 공정에 투입되는 슬러리에 의해 이루어진다. 슬러리는 산화제(oxidizer), complexing agent, pH buffering agent등 여러 가지 성분들로 구성되어 있으며, 다양한 CMP공정에 따라 적절한 슬러리가 사용된다. Cu CMP 슬러리의 구성성분중 산화제는 Cu 표면과 전기화학적(electrochemical)으로 반응하고, 산화-환원 반응을 통하여 Cu의 산화 상태를 증대시키는 역할을 한다. 결국에는 Cu 위에 표면 박막을 형성함으로써 연마에 큰 영향을 준다. 이번 실험에서는 Cu의 제거율에 큰 영향을 미치는 각종 산화제에 대한 Cu막의 부식특성에 대해 실험해 보았다.

2. 실험

Cu CMP용 슬러리의 구성성분중 산화제에 대한 부식정도 실험을 EG&G 273A potentiostat를 통해 진행하였다. 표 1에 적혀진 다양한 시약들에 대하여 Cu막에 대해 실험하였으며, 산화제의 함량은 1%로 고정하였고 pH, Ecorr, Icorr를 측정하고, 이를 기존의 Tafel 곡선 대신 신뢰성이 있는 분석을 위해 polarization resistance(Rp)법을 이용하여 부식정도를 구했다. 이때 평형전위를 기준으로 ± 20 mV를 잡고 E vs I slope를 구하여 이를 통해 부식정도를 구했다. 소프트상에 기본으로 들어가는 값인 Beta anodic(βa)과 Beta cathodic(βc)은 0.1V/decade로 고정시켰다.

더불어, 과산화수소의 안정성을 개선시키는 것으로 알려진 Urea Hydrogen Peroxide에 대한 부식특성을 실험을 통해 파악하였다. Urea Hydrogen peroxide와 H₂O₂ 각각의 함량을 변화시키며 둘의 총함량을 2%로 하여 바꾸어 가면서 Cu의 부식특성 실험을 했다. 또한 실제 조건에 가깝게 하기 위해 같은 조건을 얻기 위해서, 그 합성 시약에 Complexing agent인 tartaric acid 1%를 첨가하여서 Cu의 부식정도를 구해 보고, 그 결과를 비교 분석하였다.

Cu(NO₃)₂는 간단한 부식 특성만을 측정했다. Cu(NO₃)₂의 함량, H₂O₂의 첨가에 따른 Rp값을 구하여 부식정도를 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산화제에 대한 Cu의 부식특성

그림 1은 산화제에 따른 구리의 Tafel 곡선을 나타낸 것이고, 표 1은 산화제에 따른 구리의 부식정도 및 포텐셜과 전류값, Rp값을 보여주고 있다. 일반적으로 Ecorr값이 낮고 Icorr 값이 높을수록 부식정도가 커지는 경향을 나타냈다. 표를 보면 Icorr 값과 부식정도는 경향이 일치하지만 포텐셜 값과는 그러하지 못했다. 이는 시편과 시약의 특성상 나타나는 현상이다. 따라서 전류의 흐름과 부식의 상관관계가 정확하게 나타낼 수 있었다. 산화제들중 (NH₄)₂S₂O₈, Fe(NO₃)₃의 부식정도가 가장 큼을 알 수 있다. 다음으로는 Fe(NO₃)₃, HNO₃ 순으로 기타 산화제들의 부식정도는 0에 가깝게 나왔다.

표 1. 각종 산화제의 pH값, 산화제 반응에 의한 Rp값, Cu 부식정도.

산화제	pH	Icorr (μA)	Ecorr (mV)	Rp (kΩ)	Corr (mpy)
A (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	3.18	235.8	85	0.092	107.7
B Fe(NO ₃) ₃	1.99	189.1	78	0.1149	86.34
C HNO ₃	0.88	37.91	30	0.5728	17.31
D K ₄ Fe(CN) ₆	6.98	0.729	51	29.80	0.3328
E K ₃ Fe(CN) ₆	7.08	0.620	358	35.04	0.2830
F NH ₂ OH	9.98	0.499	-158	43.54	0.2278
G KIO ₃	6.17	0.221	56	98.26	0.1009
H KMnO ₄	6.84	0.154	578	141.4	0.0701
I K ₂ Cr ₂ O ₇	4.18	0.072	173	299.9	0.0331
J H ₂ O ₂	6.10	0.038	340	578.8	0.0171

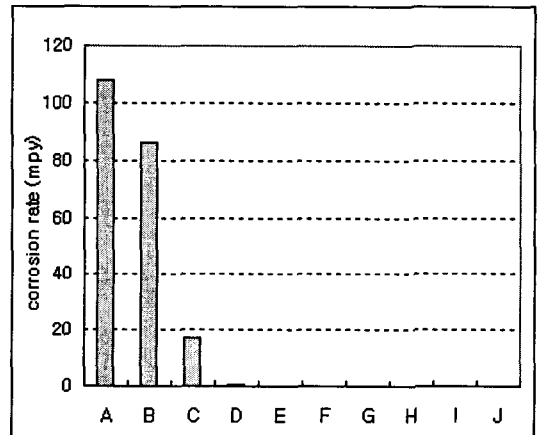


그림 1. 각종 산화제에 대한 Cu의 부식정도.

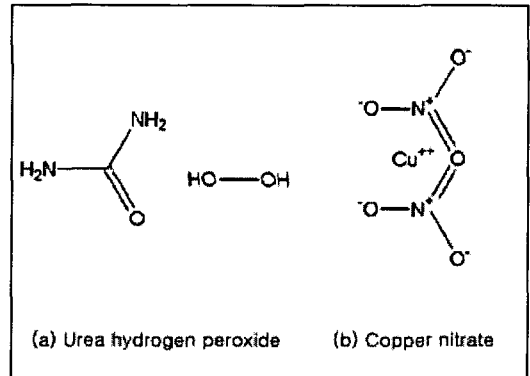


그림 2. Urea hydrogen peroxide와 copper nitrate의 화학표.

슬러리 생산업체에서 많이 사용하고 있는 산화제인 H_2O_2 의 경우 낮은 부식속도를 나타냈다. 또한, H_2O_2 는 불안정한 물질로도 알려져 있는데, 이런 낮은 부식도와 불안정성에도 불구하고 H_2O_2 가 CMP 공정상 다른 좋은 특성을 지니고 있기 때문에 산화제로 많이 쓰이고 있다. 부식정도가 큰 3가지 시약의 경우 1% 함량에서의 pH가 3.18, 1.99, 0.88로 다른 시약에 비해 상당히 낮은 값을 나타냈다. 이는 Cu의 산화정도와 관련이 있다.

3.2 Urea H_2O_2 에 대한 부식정도

총함량을 2%로 하여 Urea Hydrogen peroxide와 H_2O_2 각각의 함량을 변화시키며 Cu의 부식특성 실험을 했다. 그림 2-(a)의 Urea hydrogen peroxide는 hydrogen peroxide와 함께 쓸 수 있는 물질로서, 기존의 hydrogen peroxide에 비하여 같은 수준의 산화 능력을 가지면서 H_2O_2 문제점중의 하나였던 안정성을 많이 개선시키는 역할을 한다고 나와 있다. 실제로 Cabot사의 데이터에 의하면, Urea hydrogen peroxide인 경우에 H_2O_2 의 감소속도(0.03%/week)가 hydrogen peroxide만을 썼을 때(0.22%/week)에 비하여 많이 줄었음을 볼 때 안정성을 많이 향상시킴을 알 수 있다.

그림 3은 Urea hydrogen peroxide와 H_2O_2 에 대한 함량별 Cu의 부식정도이다. Hydrogen peroxide 2wt%를 기준으로 하여 Urea hydrogen peroxide를 첨가함으로써 함량비를 조절하여 부식정도의 성능비를 측정하였다. 산화제만 2wt%를 사용하였을 때나, 두 화합물을 2wt%함량으로 맞추었을 때의 부식정도를 측정하였을 경우 큰 차이점이 없이 0에 가까웠다. 단지 H_2O_2 없이 Urea hydrogen peroxide 2%만의 화합물은 부식정도가 0.6596mpy로 같은 함량인 H_2O_2 0.72%+Urea 1.28%에 비해 상당히 큰 값을 가졌다. Urea H_2O_2 첨가는 H_2O_2 에 의한 Cu의 부식정도에 큰 영향을 끼치지 못하지만, Urea H_2O_2 자체의 Cu 부식정도는 H_2O_2 의 그것보다 상대적으로 큼을 알 수 있다.

위와 같은 조건에서 실제 슬러리 조건에 가깝게 하기 위하여 complexing agent인 tartaric acid 1%를 첨가하여 Cu의 부식정도를 구하여 보았다. Urea hydrogen peroxide을 미량 함유시 부식정도 감소를 제외하고는 전반적으로 20mpy근방의 값을

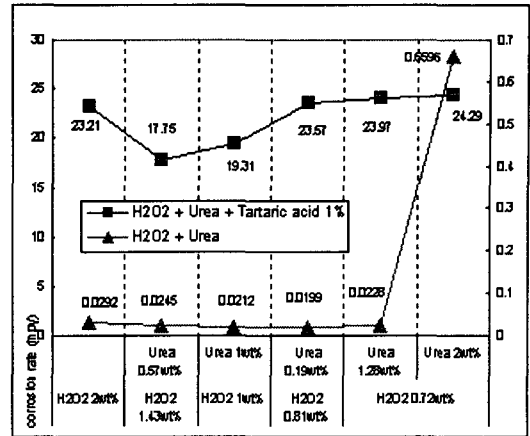


그림 3. Urea hydrogen peroxide와 H_2O_2 에 대한 함량별 Cu의 부식정도 및 complexing agent 첨가시 부식정도 비교.

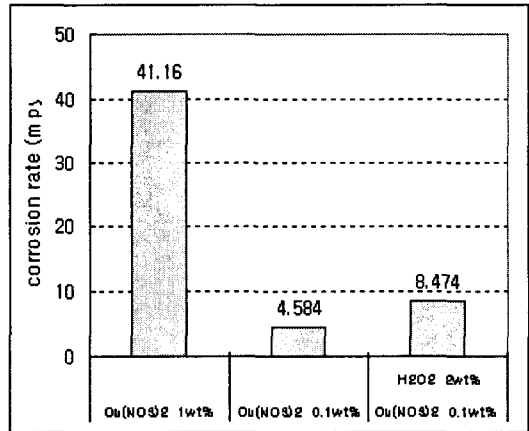


그림 4. copper nitrate의 함량과 H_2O_2 첨가에 따른 Cu의 부식정도.

가졌으며 함량별로 일정한 경향성을 띄었다. Tartaric acid 1%를 안 넣었을 때와는 다르게 Urea hydrogen peroxide 2wt% 화합물과 일반 urea hydrogen peroxide+hydrogen peroxide와의 차이도 거의 없었다. Urea hydrogen peroxide가 포함되어 있는 경우 Hydrogen peroxide 함량이 적을 때, 즉 Urea hydrogen peroxide 함량이 많을 때 부식정도가 크게 나왔다.

3.3 $Cu(NO_3)_2$ 에 대한 부식정도

Copper nitrate($Cu(NO_3)_2$)는 강한 산화제이면서

Cu 이온을 포함하고 있기 때문에 CMP 공정중 적절한 농도 내에서 Cu의 용해능력을 조절하는 역할을 하게 된다. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1wt%를 썼을 때 산화제로서 상당히 높은 부식정도를 나타내고 있는데 반해, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.1wt%를 썼을 때는 5mpy정도의 작은 부식정도를 나타낸다. 이는 실제 부식에만 관계된 데이터이며 실제로는 Cu이온의 함량이 용액 내에서 커지기 때문에 상당히 복잡한 거동을 띠고 알려져 있다. Cu^{2+} 와 NO_3^- 의 source 역할을 하며 과량 포함되면 Cu의 산화를 방해한다.

4. 결론

각종 산화제들에 대한 Cu의 부식특성을 실험한 결과, 일반적으로 Icorr 값과 부식정도는 경향이 일치해서, 전류의 흐름과 부식의 상관관계가 정확하게 나타났다. 산화제중 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 의 부식정도가 가장 크게 나타났으며, 기타 산화제들중 HNO_3 를 제외하고는 거의 0에 가까운 부식정도를 보였다. 이 부식정도를 응용하여 Cu의 제거율을 조정함으로써, 두 단계의 CMP공정을 위한 각각의 슬러리 제조에 적용할 수 있을 것이다.

더불어, 과산화수소의 안정성을 개선시키는 것으로 알려진 Urea hydrogen peroxide에 대한 부식특성을 실험한 결과, Urea hydrogen peroxide의 첨가는 H_2O_2 에 의한 Cu의 부식정도에 큰 영향을 끼치지 못하지만, Urea hydrogen peroxide 자체의 Cu 부식정도는 H_2O_2 의 그것보다 상대적으로 큼을 알 수 있다. 여기에 complexing agent인 tartaric acid 1%를 첨가하였을 때 전반적으로 20mpy의 일정한 부식정도를 보였다. Urea hydrogen peroxide가 포함되어 있는 경우 Hydrogen peroxide 함량이 적을 때, 즉 Urea hydrogen peroxide 함량이 많을 때 부식정도가 크게 나왔다.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 에 대한 실험에서는 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1wt%를 썼을 때 산화제로서 상당히 높은 부식정도값을 나타내고 있는데 반해, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.1wt%를 썼을 때는 작은 부식정도를 나타낸다.

산화제에 의한 부식은 Cu 제거율에 큰 영향을 끼치고 산화제에 의한 Cu 부식정도가 다양하기 때문에, 실제 슬러리 제조시 다른 슬러리의 시약들의 관련성을 고려해 적절한 산화제를 선택해야 한다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술원 목격기초연구(R01-2002-000-00375-0) 지원으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] J. Steigerwald, S. Murarka, and R. Gutmann "Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials", John Wiley & Sons, Inc, p. 40, 1997.
- [2] 김상용, 서용진, 김태형, 이우선, 김창일, 장의구, "Chemical Mechanical Polishing(CMP)공정을 이용한 Multilevel Metal 구조의 광역평탄화에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 제11권, 제12호, p. 1084, 1998.
- [3] S. Kondo, N. Sakuma, Yoshio Homma and N. Ohashi, "Slurry Chemical Corrosion and Galvanic Corrosion during Copper Chemical Mechanical Polishing", Jpn. J. App. Phys. 제 39권, 제11호, p. 6216, 2000.
- [4] W. Huang, S. Raghavan, M. Peterson and R. Small, "Dissolution of Copper and Tantalum Films in Hydroxylamine Based Silica Slurries under CMP Conditions", Proc. ECS, 제99권, 제37호, 2002.
- [5] T. Dpi, T. Kasai, and T. Nakagawa, "半導體平坦化CMP技術", 1998.