

부식 방지제와 Complexing Agent 첨가에 따른 Cu CMP 특성

김인표, 김남훈, 김상용*, 이철인**, 엄준철, 장의구

중앙대학교, 동부아남반도체*, 안산공대**

Cu CMP Property by Addition of Corrosion Inhibitor and Complexing Agent

In-Pyo Kim, Nam-Hoon Kim, Sang-Yong Kim*, Cheol-In Lee**, Joon-Cheol Eom, and Eui-Goo Chang
Chung-Ang Univ., Dongbu-Anam Semiconductor*, Ansan College of Technology**

Abstract

A systematic study of Cu CMP in terms of the effect of slurry chemicals(oxidizer, corrosion inhibitor, complexing agent) on the process characteristics has been performed. In acidic media, a corrosion inhibitor, benzotriazole(BTA) and tolytriazol(TTA) was used to control the removal rate and avoid isotropic etching. When complexing agent is added with H₂O₂ 2wt% in the slurry, a corrosion rate was presented very good. Most of all, it was appeared that BTA is possible to be replaced by TTA. The tartaric acid was distinguished for the effect among complexing agents. If we apply this results to copper CMP process, it is thought that we will be able to obtain better yield.

Key Words : Cu CMP, corrosion inhibitor, complexing agent, TTA

1. 서 론

1980년대 말 IBM에 의해 기계적, 화학적 제거 가공방식인 CMP(chemical mechanical polishing)가 새로운 연마공정으로 대두된 이래 수많은 반도체 제조업체들이 이 새로운 기술을 적용하기 시작했다. 특히 기존의 알루미늄 배선을 빠르게 대체하고 있는 구리 배선을 적용하는데 있어 CMP는 가히 필수적인 공정으로 인식되고 있다.[2] 구리는 Al-Cu 합금에 비해 저항이 적고 동일한 성능의 소자를 제작할 때 미세한 금속 배선 처리가 가능하며, RC 지연시간이 작아져 소자의 고속도화가 가능하다. 하지만 기존의 식각 방식으로는 구리 할로젠 화합물의 휘발성이 낮아 식각이 잘 안되는 문제점이 남아 있었는데 새로운 패터닝 기술로 CMP를 이용한 dual damascene 방식이 개발됨으로서 이러한 문제점이 해결되었다. CMP 공정을 수행하는데 있어 필요한 슬러리안에는 각각의 다른 역할을 담당하는 다양한 케미칼들이 들어간다. 그 중에

서도 산화제와 더불어 구리 CMP 슬러리에 없어서는 안될 Film forming agent는 부식 방지제라고도 하며 구리와 강하게 결합하여 얇은 monolayer를 형성시킨다. 이것은 구리 연마율과 식각율의 균형을 맞추기 위해 첨가하며 보호막을 형성하여 polishing 공정을 쉽게 한다. 슬러리 구성 성분중 complexing agent는 구리 이온들과 chelate complex를 형성하고 구리 산화막의 형성을 방지하여 연마율을 증가시키는 역할을 한다. 본 논문에서는 이러한 구리 CMP 공정에 사용되는 슬러리의 구성 성분중 film forming agent와 complexing agent의 기능을 담당하는 여러 가지 시약을 슬러리에 투여함으로써 최소의 비용으로 최적의 CMP 공정을 수행할 수 있는 케미칼을 찾고자 한다.

2. 실험

실험은 우선 각기 다른 10가지의 산화제 1 wt%

표 1. 산화제, 부식 방지제 및 complexing agent.

Oxidizer	Complexing Agent	Film Forming Agent
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Glycine	TTA
Fe(NO ₃) ₃	Ammonium hydroxide	BTA-1
HNO ₃	Ammonium nitrate	BTA-2
K ₄ Fe(CN) ₆	Ammonium chloride	Xylitol
K ₃ Fe(CN) ₆	Tartaric acid	Triethanolamine
NH ₂ OH	Citric acid	Gallic acid
KIO ₃	Succinic acid	Benzoic acid
KMnO ₄	Acetic acid	Succinic acid
K ₂ Cr ₂ O ₇	Oxalic acid	Citric acid
H ₂ O ₂	Ammonium oxalate	Reference

를 이용하여 기본적인 부식 속도를 측정 한 후에 여기에 각기 다른 film forming agent와 complexing agent를 첨가했을 때의 부식 속도를 서로 비교하여 그 중 우수한 특성을 보이는 케미칼을 찾고자 하였다.

표 1은 본 실험에 사용된 산화제, 부식 방지제 그리고 complexing agent의 종류를 나타낸 것이다. 첫 번째로 complexing agent의 첨가특성을 알아본 실험에서 먼저 10가지의 complexing agent를 각각 1 wt%씩 만들어 구리 부식 테스트를 하였다. 그런 후에 2 wt%의 H₂O₂ 산화제와 섞어서 같은 방법으로 다시 테스트하여 이 두 가지를 비교해 보았다. 다음으로는 ammonium oxalate 1 wt%를 complexing agent로 쓰고, H₂O₂ 대신 가장 큰 부식 속도를 보였던 (NH₄)₂S₂O₈ 2 wt%를 사용하여 complexing agent에 산화력이 다른 산화제를 사용했을 경우의 부식 속도의 차이를 알아보았다. 마지막으로 film forming agent의 역할을 알아보기 위해 산화제 H₂O₂ 2 wt%에 complexing agent로 tartaric acid 1 wt%를 섞고 film forming agent 0.05 wt%를 넣어 부식 속도를 측정하였다. 그리고 film forming agent의 성능을 확실하게 알아보기 위해 complexing agent를 제외한 상태의 실험도 진행하였다. Film forming agent 가운데 BTA, Triethanolamin, Citric acid, Xylitol Succinic acid 등은 물에 녹여 테스트하였고, TTA (Tolytriazol), Benzoic acid는 IPA에 10:1의 비율로 녹였으며, CBTA(Carboxybenzotriazol)는 IPA에는 녹았으나 물에서 다시 석출되어 테스트가 불가능하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 potentiostat를 이용한 corrosion 측정 및 오차를 구하는데 있어 평형전위를 기준으로 ±250 mV를 plot하고 분석하는 타펠 방식(Tafel method)을 이용한다. 그러나 tafel법을 이용해 corrosion rate을 구할 경우, 적당한 범위를 지정해야 하는데 여기서 일정한 기준이 없기에 오차가 많다. 따라서 본 실험에서는 tafel법으로 plot 한 후에 분석은 평형전위를 기준으로 ±20 mV를 잡고 이때의 E vs I slope를 구하고 이를 통해 corrosion rate를 구하는 polarization resistance (Rp)법을 이용해 좀 더 신뢰성 있는 자료를 얻고자 하였다. corrosion rate에 대한 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Corrosion Rate MPY} &= I_{\text{corr}} \times A \times (1/\rho) \times \epsilon \\ I_{\text{corr}} &= [1/(2.303R_p)] [(\beta_a \times \beta_c) / (\beta_a + \beta_c)] \\ A &= 1.2866 \times 10^5 [\text{equivalents} \times \text{sec} \times \text{mills}] / \\ &\quad [\text{coulombs} \times \text{cm} \times \text{years}] \\ \rho &= \text{metal density in grams/cc} \\ \epsilon &= \text{equivalent weight} \end{aligned}$$

표 2. 산화제 부식 특성.

Chemical	pH	Corr rate mpy	Rp (kΩ)	Icorr (uA)	Ecorr (mV)	Cu/Ta
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	3.18	107.7	0.092	235.8	85	10355
Fe(NO ₃) ₃	1.99	86.34	0.115	189.1	78	7640
HNO ₃	0.88	17.31	0.573	37.91	30	501.7
K ₄ Fe(CN) ₆	6.98	0.339	29.80	0.729	51	184.9
K ₃ Fe(CN) ₆	7.08	0.283	35.04	0.620	358	27.0
NH ₂ OH	9.98	0.228	43.54	0.499	-158	569.5
KIO ₃	6.17	0.101	98.26	0.221	56	32.5
KMnO ₄	6.84	0.070	141.4	0.154	579	1.0
K ₂ Cr ₂ O ₇	4.18	0.033	299.9	0.072	173	2.4
H ₂ O ₂	6.10	0.017	578.8	0.038	340	13.2

이를 이용한 산화제의 부식 특성을 표 2에 나타내었다. 표를 보면 부식속도가 클수록 Cu / Ta rate

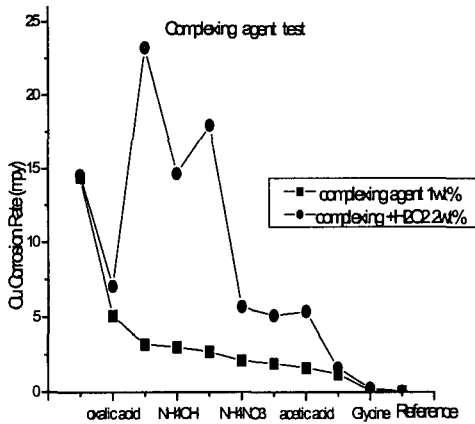


그림 1. 산화제 첨가 유무에 의한 complexing agent 부식 속도.

의 비가 큰 경향성을 보였고, 전체적인 경향성은 식에서 나온 것처럼 Rp가 작고 Icorr이 클수록 큰 부식 속도를 나타냈다. 또한 가장 큰 부식 특성을 보인 산화제는 (NH₄)₂S₂O₈인 것으로 나타났다.

그림 1은 각기 다른 complexing agent 1 wt%의 부식 속도와 complexing agent에 산화제 H₂O₂ 2 wt%를 섞었을 때의 부식 속도를 비교한 그림이다. 결과를 보면 전체적으로 산화제인 H₂O₂ 2 wt%만 썼을 때에 비해(0.0513 mpy) complexing agent를 넣었을 때 부식 속도가 증가하는 것을 볼 수 있었다. complexing agent는 기본적으로 산화제의 능력을 가지고 있는데, 이것은 complexing agent 1 wt%만 썼을 때의 부식 속도를 보면 알 수 있으며, ammonium oxalate의 경우 14.9 mpy나 된다. 전반적인 complexing agent의 능력은 tartaric acid, citric acid가 뛰어난을 알 수 있다. ammonium oxalate의 부식 테스트 결과 역시 전반적으로 높은 값을 보였는데, 다만 H₂O₂의 유무에 별다른 차이를 보이지 않았다. tartaric acid의 경우에는 산화제와 함께 썼을 때 가장 좋은 부식 특성을 보여 실제 공정상 효용 가능성이 높게 나왔다.

다음은 같은 complexing agent(ammonium oxalate)에 대해 다른 산화제를 썼을 때의 차이점을 비교해 보았다. 표 3은 산화제로 사용했던 H₂O₂에 의 가장 큰 부식 속도가 나왔던 (NH₄)₂S₂O₈를 사용해 비교한 것이다. 여기서 H₂O₂는

표 3. 산화제 차이에 의한 complexing agent 부식 특성.

Chemical	pH	Corr rate	Rp	Icorr	Ecorr
H ₂ O ₂ 2wt%	5.91	0.0513	193.5	0.112	397
H ₂ O ₂ 2wt% + ammonium oxalate 1wt%	6.70	14.56	0.681	31.88	245
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 2wt%	1.70	257.0	0.387	562.7	71
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 2wt% + ammonium oxalate 1wt%	4.20	29.71	0.334	65.07	-66

표 4. complexing agent 첨가 유무에 의한 film forming agent 부식 속도.

Film Forming Agent	Oxidizer+Film Forming agent	Oxidizer+Film Forming agent +Complex agent
TTA	0.0067	23.16
BTA-1	0.0099	23.26
BTA-2	0.0143	23.24
Xylitol	0.0232	22.3
Triethanolamine	0.0292	23.21
Gallic acid	0.4754	19.61
Benzoic acid	1.084	22.47
Succinic acid	1.228	22.59
Citric acid	1.341	22.77
Reference	3.135	21.66

complexing agent의 영향을 받아 부식 속도가 0.0513 mpy에서 14.56 mpy로 증가하였으나, (NH₄)₂S₂O₈는 오히려 257.0 mpy에서 29.71 mpy로 감소하였다. 여기서 알 수 있는 것은 산화력이 아주 뛰어난 산화제의 경우는 complexing agent가 오히려 방해제로서의 역할을 한다는 사실이다. 반대로 산화력이 낮은 산화제의 경우 complexing agent의 첨가는 필수적이다.

다음으로 film forming agent를 첨가시의 부식 특성을 알아보았다. 표 4는 H₂O₂ 2 wt%에 각기 다른 film forming agent 0.05 %를 집어 넣은 후, complexing agent(tartaric acid 1 wt%)를 첨가했

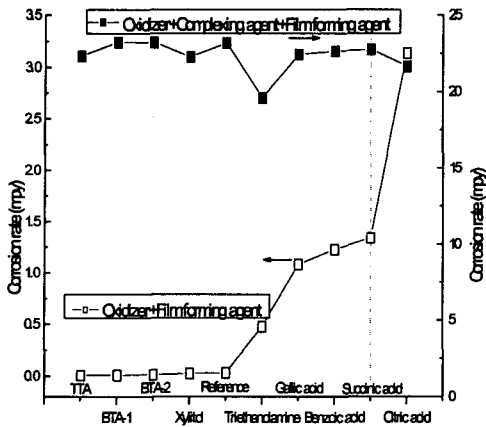


그림 2. complexing agent 첨가 전과 첨가 후 부식 속도 차이.

을 때와 첨가하지 않았을 때의 부식특성을 비교한 것으로 이것을 다시 그림 2에 나타내 보았다. 우선 tartaric acid를 첨가했을 경우에는 reference에 비해 부식 속도의 많은 변화를 보이지 않은 것을 알 수 있었다. 산화제에 complexing agent를 첨가하였을 경우 H₂O₂에서는 0.0292에서 23.21 mpy로 부식속도 변화가 생겼다. 이것은 complexing agent가 chelating agent의 역할을 하여 Cu의 분해를 증가시켰기 때문에 일어난 것으로 보여진다. 이 상태에서 tartaric agent를 제외시켰을 경우의 결과를 살펴보면 부식 속도의 감소효과를 가진 것은 TTA, BTA, Xylitol 등이었으며, 나머지는 오히려 부식 속도가 증가하는 결과를 가져왔다. 실제 공정상 광범위하게 사용되고 있는 BTA외에 TTA의 경우 결과치는 BTA와 비슷한 수준의 효과를 보여 BTA 대용으로 사용이 가능할 것으로 보였다. TTA는 물에 잘 녹지 않는 성질로 인해 본 실험에서는 IPA에 10:1 비율로 녹여 사용하였다. 끝으로 오히려 부식 속도가 증가한 나머지 organic acid중 CBTA는 pH 10인 물에 잘 녹기 때문에 2차 슬러리 용도로 고려해 볼만한 것으로 나타났다.

4. 결론

슬러리에 함유된 각종 케미칼들의 첨가효과를 살펴본 본 실험에서, 비교적 오차가 작고 좀 더 신뢰성있는 corrosion rate 측정을 위해 Rp법을 사용

하였다. 실험 결과 산화력이 낮은 산화제의 경우 complexing agent를 첨가는 필수적이지만, 반대로 산화력이 아주 뛰어난 산화제에 complexing agent의 첨가는 오히려 역효과를 불러 일으키는 것을 볼 수 있었다. 전반적인 complexing agent의 능력은 tartaric acid과 citric acid가 우수한 특성을 보였다. 또한 acetic acid는 2nd step용으로 고려해 볼만한 것으로 나타났다. 마지막으로 film forming agent는 그 효과의 우수성이 입증된 BTA뿐만 아니라 TTA 역시 비슷한 수준의 성능을 보여 앞으로 BTA 대용으로 활용 가능할 것으로 보인다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] 김상용, 김남훈, 김창일, 장의구, "연마 시간 관계식을 이용한 STI CMP의 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 제12권, 제9호, p. 751, 1999.
- [2] T.-H. Kim, W.-S. Lee, Y.-J. Seo, C.-I. Kim, and E.-G. Chang, "A Study for Global Planarization of Multilevel Metal by CMP", J. of KIEEME, Vol.11, No.12, p. 1084, 1998.
- [3] J. Jui, et al., "Scaling limitation of submicron LOCOS technology," Tech. Dig. IEDM, p. 392, 1985.
- [4] D. Hansen, G. Moloney, and M. Witty, "Copper CMP : The role of barrier material and its effect on dishing and oxide erosion", J. of Electrochem Soc., Vol. 99, No. 37, p. 136, 1999.
- [5] S. Kondo, N. Sakuma, Y. Homma, and N. Ohashi, "Slurry chemical corrosion and galvanic corrosion during copper chemical mechanical polishing", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 39, No. 11, p. 6216, 2000.