

구리 CMP 슬러리를 위한 산화제 H₂O₂의 안정성

이도원, 김인표, 김남훈, 김상용*, 서용진**, 장의구

중앙대학교, 동부아남반도체*, 대불대학교**

Stability of Oxidizer H₂O₂ for Copper CMP Slurry

Do-Won Lee, In-Pyo Kim, Nam-Hoon Kim, Sang-Yong Kim*, Yong-Jin Seo**, and Eui-Goo Chang
Chung-Ang University, Dongbu-Anam Semiconductor*, Daebul University**

Abstract

Chemical mechanical polishing(CMP) is an essential process in the production of copper-based chips. On this work, the stability of Hydrogen Peroxide(H₂O₂) as oxidizer of Cu CMP slurry has been investigated. H₂O₂ is known as the most common oxidizer in Cu CMP slurry. Copper slowly dissolves in H₂O₂ solutions and the interaction of H₂O₂ with copper surface had been studied in the literature. Because hydrogen peroxide is a weak acid in aqueous solutions, a passivation-type slurry chemistry could be achieved only with pH buffered solution.[1] Moreover, H₂O₂ is so unstable that its stabilization is needed using as oxidizer. As adding KOH as pH buffering agent, stability of H₂O₂ decreased. However, stability went up with putting in small amount of BTA as film forming agent. There was no difference of H₂O₂ stability between KOH and TMAH at same pH. On the other hand, H₂O₂ dispersion of TMAH is lower than that of KOH. Furthermore, adding H₂O₂ in slurry in advance of bead milling lead to better stability than adding after bead milling. Generally, various solutions of phosphoric acids result in a higher stability. Using Alumina C as abrasive was good at stabilizing for H₂O₂; moreover, better stability was gotten by adding H₃PO₄.

Key Words : Hydrogen Peroxide, Cu CMP, KOH, Stability

1. 서론

Chemical Mechanical Polishing(CMP)이 Cu metallization을 위한 필수공정으로 크게 주목받고 있다. 반도체 소자의 고속화 및 고집적화에 따라 기존 공정들이 한계에 부딪치면서, 이미 옛날부터 실용화되었던 CMP 기술이 차세대 초고집적회로의 3차원 다층 배선구조를 위한 ILD, IMD, PMD층의 평탄화 기술로서의 가능성을 인정받았고, 현재 그것에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. Cu는 기존의 배선용으로 사용되는 Al-Cu(0.5%)합금에 비해 전기 비저항이 뛰어나며 electromigration이 적으므로 더 소형화되고 집적화된 IC chip 제작을 위한

유리한 대체 배선용 재료로 입증되었고 연구되어져 왔다.[2] CMP는 그 어원에서 알 수 있듯이 화학적 작용과 기계적 작용으로 구성되어 있다. 화학적 작용은 연마하고자 하는 물체의 표면을 화학적으로 연화시키는 작용으로서, 공정에 투입되는 슬러리 입자에 의해 이루어진다. 슬러리는 산화제, complexing agent, pH buffering agent등 여러 가지 성분들로 구성되어 있으며, 다양한 공정에 따라 적절한 슬러리가 사용되어진다. 많은 슬러리 제조 업체에서 가장 많이 이용되어 지는 산화제는 hydrogen peroxide(H₂O₂)로 알려져 있다. 이 H₂O₂는 상당히 불안정한 물질로 금속이온, 암모늄 이온, Amine의 존재하에서 분해하는 성질을 띤다.

H₂O₂는 산소를 발생시키면서 H₂O로 분해작용을 일으키게 되는데, 위의 세 가지 이외에 pH가 염기 쪽으로 가까워질수록 분해가 촉진된다. 이번 실험은 Cu CMP slurry의 산화제로서의 H₂O₂에 대한 여러 가지 기본적인 실험을 통해 H₂O₂ 안정성의 개선방안을 연구하였다.

2. 실험

기본적인 reference 슬러리는 Cu CMP용 슬러리에서 산화제로 5% H₂O₂를 썼으며 complexing agent는 Tartaric acid 2%, Abrasive는 α 입자인 P-4 5%를 사용하였다.

pH buffering agent인 KOH의 함량에 따른 H₂O₂ 안정성 실험을 하기 위해서, KOH를 세가지 조건 KOH 0.5%, KOH 1.0%, KOH 1.0%+BTA 0.05%으로 첨가하여, 첨가후 경과일에 따른 H₂O₂ 감소량을 측정하여 비교해 보았다.

pH buffering agent인 KOH와 TMAH에 대한 H₂O₂ 안정성 비교실험을 하였다. pH 조절제에 의한 비슷한 pH상에서 H₂O₂의 감소량을 알아보기 위해서, KOH와 TMAH를 첨가하였다. 첫 번째 시편에서는 KOH의 함량을 1.0% 첨가하여 pH 4.57 맞추고, 두 번째 시편에서는 다른 pH buffering agent인 TMAH를 2.0% 첨가하여 pH 4.65 맞추었다. 각각 첨가후 2·3·8·10·13일 경과후의 H₂O₂ 감소량을 측정하여 보았다.

Bead milling 전후의 H₂O₂ 첨가에 따른 H₂O₂ 안정성 비교실험을 위해서, 첫 번째 슬러리에는 bead milling한 후에 H₂O₂를 첨가하고, 다른 시편에는 milling하기 전에 H₂O₂를 첨가한 후 2·3·8·10·13일 경과후의 H₂O₂ 감소량을 측정하여 보았다.

또한, 현재 STI용 슬러리의 H₂O₂ 안정제로 쓰이고 있는 시약들에 대한 실험을 진행하였다. STI용 슬러리의 H₂O₂ 안정제로 쓰이는 Potassium stannate, Potassium diphosphate, Phosphoric acid의 개별적인 성능을 보기 위해 0.2%씩 넣고 H₂O₂ 안정성을 평가하였다.

다른 실험으로 기존의 H₂O₂ 안정성 실험과 같은 조건에서 Abrasive를 γ 입자의 알루미나 C로 바꾸어 진행하였다. reference 슬러리(pH 4.63)는 알루미나 C 5.0%, H₂O₂ 5.0%, Tartaric acid 2.0%,

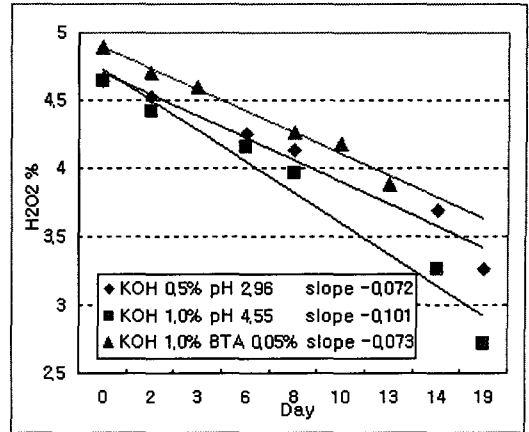


그림 1. KOH의 함량과 BTA 첨가에 따른 H₂O₂ 안정성.

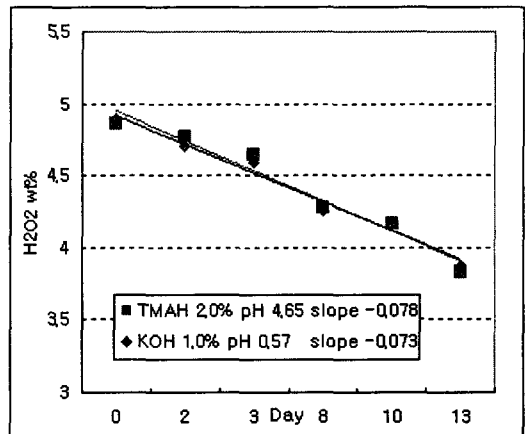


그림 2. KOH와 TMAH의 H₂O₂ 안정성 비교.

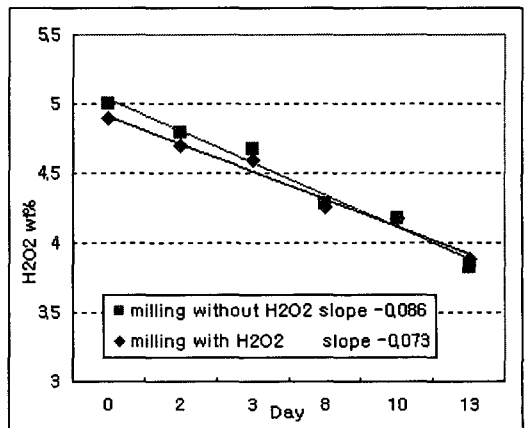


그림 3. Bead milling전후의 H₂O₂ 첨가시 안정성.

BTA 0.05%, KOH 1.0% 정하였다. 비교대상으로
 는 안정제인 H₃PO₄ 0.2%, 0.5%, H₃PO₄ 0.2%+P
 diphosphate 0.2%를 첨가하여, 각 슬러리의 2일, 6
 일, 12일 경과후 H₂O₂ 감소량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 KOH의 함량에 따른 H₂O₂의 안정성

그림 1를 보면 KOH 0.5% 첨가한 슬러리의
 H₂O₂ 감소량이 0.072%/day로 1.0%의 0.101%/day
 에 비해 작았다. 이는 금속 성분인 K의 감소 효과
 와 함께 pH가 상대적으로 낮기 때문에 나타나는
 복합작용으로 보인다. KOH 1% 첨가한 슬러리에
 film forming agent인 BTA를 0.05% 첨가시 H₂O₂
 의 감소량이 KOH 0.5%와 상용하게 떨어져서 안
 정성이 증가함을 보였다.

3.2 KOH와 TMAH에 따른 H₂O₂ 안정성

그림 2에서 보는 것처럼 거의 동일한 pH상에서
 KOH와 TMAH의 H₂O₂ 안정성 차이는 특별하게
 나지 않았다. 이는 TMAH의 암모늄 이온이 역시
 분해작용을 촉진하기 때문으로 보여진다. TMAH
 의 경우 분산 안정성이 KOH에 비하여 좋지 않았
 다.

3.3 Bead milling 전·후의 H₂O₂ 첨가

그림 3에서 보는 것처럼 같은 시편에 대하여
 bead milling 전·후의 H₂O₂첨가에 따른 분해속도
 를 비교해 보면, 오히려 milling 하기 전에 H₂O₂를
 첨가한 쪽이 낮게 나왔다. 추가적인 실험이 필요하
 나 H₂O₂가 milling 작용을 통해 충분히 다른 물질
 들과 섞여 나타나는 현상을 보인다. 특히 두 가지
 의 분산안정성을 보면 milling하기 전에 H₂O₂를 첨
 가한 것이 훨씬 분산안정성이 뛰어난을 보였다.

3.4 STI용 슬러리의 안정제들 실험

Phosphoric acid(인산)이 0.035%/day로 reference
 에 비해 60% 정도의 향상 효과를 가져왔다.
 Potassium stannate, Potassium diphosphate는 안정
 성에 별로 기여하지 못한 반면, 인산 계열이 안정
 성에 큰 효과를 가져오는 것으로 나타났다. 안정제
 를 첨가하기 전후를 비교하여 보면 약 0.05%/day
 정도의 변화량을 보였다.

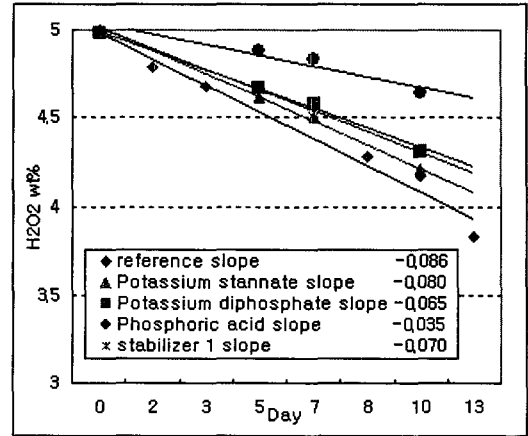


그림 4. STI CMP용 슬러리의 H₂O₂ 안정제들에
 따른 H₂O₂ 안정성 비교.

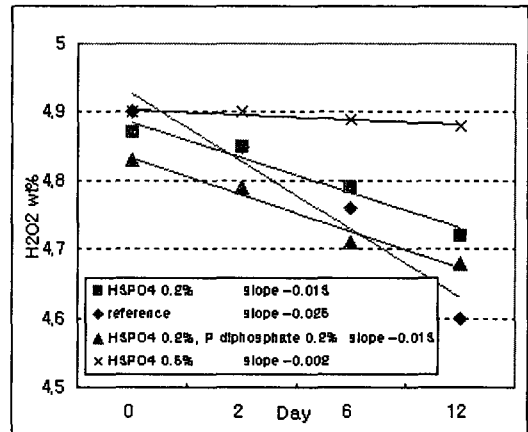


그림 5. H₃PO₄ 함량에 따른 H₂O₂안정성 비교.

표 1. 각종 H₂O₂ 안정성 실험.

reference : Abrasive 5.0%, H₂O₂ 5.0%, Tartaric
 acid 2.0%, BTA 0.05%, KOH 1.0%

시 편	pH	분해속도 (wt%/day)	분 산 안정성
reference	4.63	0.025	
Ref. + H ₃ PO ₄ 0.2%	4.48	0.013	
Ref. + H ₃ PO ₄ 0.2% + P diphosphate 0.2%	4.69	0.013	×
Ref. + H ₃ PO ₄ 0.5%	4.21	0.002	×
Ref. - KOH	2.06	0.009	×
Ref. - KOH + H ₃ PO ₄ 0.2%	1.86	0.006	×

3.5 안정제 H₃PO₄ 첨가후 안정성 실험

Abrasive로 γ 입자인 알루미나 C를 썼을 경우 H₂O₂가 상당히 안정해짐을 그림 5를 통하여 알 수가 있다. 전체적으로 안정제인 H₃PO₄를 넣었을 때 상당히 안정해짐을 알 수 있다. 함량이 0.5%까지 증가하였을 경우 0.002%/day 정도의 낮은 감소율을 보이고 있다. 안정성이 증가하는 대신에 나타나는 문제는 지금의 reference와 같은 시약 조건에서는 안정제인 H₃PO₄가 들어갔을 경우에 분산안정성이 떨어진다는 것을 발견하였다.

표 1은 지금까지의 안정성 실험을 표로 나타내었다. 실험들을 종합하여 볼 때 H₂O₂ 안정성만을 고려했을 때 가장 좋은 슬러리의 조합은 Abrasive로 알루미나 C(γ 입자), 산화제는 Urea Hydrogen peroxide, H₂O₂안정제는 H₃PO₄, pH buffering agent는 NH₄OH이다.

4. 결론

H₂O₂가 슬러리의 산화제로 쓰일 경우 기본적인 H₂O₂ 안정제가 첨가되어야 한다. pH buffering agent인 KOH를 첨가할수록 안정성 측면에서는 떨어졌지만, film forming agent인 BTA를 소량 첨가시 안정성이 증가함을 보였다. 거의 동일한 pH상에서 KOH와 TMAH의 H₂O₂ 안정성 차이는 크지 않았다. 반면, TMAH는 분산 안정성이 KOH에 비해 떨어졌다. 같은 조건에서 bead milling하기 전에 H₂O₂를 첨가한 쪽이 안정성이 낮은 반면, 분산 안정성 면에서는 유리했다. 더불어, 전체적으로 인산 계열의 안정제가 큰 효과를 가져오는 것으로 나타났다. 알루미나 C를 썼을 경우 H₂O₂가 상당히 안정적이었으며, 안정제인 H₃PO₄를 첨가시 더욱 좋은 안정성을 얻었다. 그러나, H₃PO₄ 첨가시 분산 안정성은 떨어졌다.

감사의 글

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

참고 문헌

[1] R. Carpio, J. Farkas and R. Jairath, "Initial study on copper CMP slurry chemistries",

Elsevier Science, Thin Solid Films 266, 1995.

- [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] Q. Luo, D. R. Campbell, and S. V. Babu, "Stabilization of Alumina Slurry for Chemical-Mechanical Polishing of Copper", Langmuir, 제12권, 제15호, p. 102, 1996.
- [4] T. Dpi, T. Kasai, and T. Nakagawa, "半導體平坦化CMP技術", 1998.