

구리CMP공정시 알루미나 슬러리 안정성을 위한 Hydrogen peroxide의 적용

이도원, 김남훈, 김인표, 김상용, 김태형, 서용진, 장의구
중앙대학교, 동부아남반도체, 여주대학, 대불대학교

Application of Hydrogen Peroxide for Alumina Slurry Stability in Cu CMP

Do-Won Lee, Nam-Hoon Kim, In-Pyo Kim, Sang-Yong Kim, Tae-Hyoung Kim, Yong-Jin Seo and Eui-Goo Chang

Chung-Ang University, Dongbu-Anam Semiconductor, Yeju Institute of Technology, Daebul University.

Abstract

Copper has attractive properties as a multi-level interconnection material due to lower resistivity and higher electromigration resistance as compared with Alumina and its alloy with Copper(0.5%). Among a variety of agents in Copper CMP slurry, H_2O_2 has commonly been used as the oxidizer. However, H_2O_2 is so unstable that it requires stabilization to use as oxidizer. Hence, stabilization of H_2O_2 is a vital process to get better yield in practical CMP process. In this article the stability of Hydrogen Peroxide as oxidizer of Copper CMP slurry has been investigated. When alumina abrasive was used, γ -particle Alumina C had a better stability than α -particle abrasive. As adding KOH as pH buffering agent, H_2O_2 stability in slurry decreased. Urea hydrogen peroxide was used as oxidizer, an enhanced stability was gotten. When H_3PO_4 as H_2O_2 stabilizer was added, the decrease of H_2O_2 concentration in slurry became slower. Even though adding H_2O_2 in slurry after bead milling lead to better stability than in advance of bead milling, it had a lower dispersibility.

Key Words : CMP, Copper, Cu, Stability, hydrogen peroxide

1. 서론

CMP는 multilevel metallization기술의 도래로 말미암아 global planarization, defect density 축소를 획득하기 위해 가장 실효성이 있는 공정이 되어가고 있다. 또한 Copper는 low resistivity와 high electromigration resistance의 큰 이점으로 인해, 반도체산업에서 interconnect 물질로서 기존의 aluminum을 급속도로 대체해 가고 있다. 그래서, Copper의 CMP는 가장 중요한 공정중 하나로 인식되고 있다. CMP는 화학적 작용과 기계적 작용으로 구성되어 있으며, 화학적 작용은 연마하고자 하는 물체의 표면을 화학적으로 연화시키는 작용

이다. 이는 공정에 투입되는 슬러리 입자에 의해 이루어지며, 슬러리는 산화제, complexing agent, pH buffering agent등 여러 가지 성분들로 구성되어 있다. 이 중에서 산화제는 슬러리의 중추적인 역할을 하게 된다. 현재 CMP 슬러리의 산화제로서도 널리 사용되는 hydrogen peroxide(H_2O_2)는 매우 불안정한 물질이다. H_2O_2 는 순수한 용역상태에서는 매우 안정적인 물질이지만, 조그만 자극에서도 쉽게 불안정되는 경향이 있다. 메탈이온, 암모늄이온, Amine등의 촉진제에 의해서 잘 분해되며, pH가 염기쪽으로 가까워질수록 분해가 촉진된다. 이때 산소를 발생시키면서 H_2O 로 분해작용을 일으키게 된다. H_2O_2 의 불안정성에도 불구하고 CMP

슬러리의 산화제로서 많이 쓰이는 이유는 다른 이점들이 있기 때문이다. 구리 CMP 슬러리에서의 H_2O_2 의 역할은 구리를 이온들로 용해시키고 제거율을 향상하기 위해 첨가되는데, 실제적으로 passivating film이 빠르게 형성시키기 때문에 실제 제거율에는 크게 영향을 미치지 않는다. 그러나, 산화제로 H_2O_2 미첨가시에는 제거율이 매우 낮은 반면 미량 첨가시 제거율의 상승을 나타낸다. 그래서 향상된 수율의 공정을 획득하기 위해서는 슬러리내의 지속적인 H_2O_2 농도를 유지해야 하기 때문에 슬러리내 산화제로서의 H_2O_2 안정성이 확보되어야 한다. 이번 실험은 H_2O_2 에 대한 기본적인 실험들을 통해 H_2O_2 안정성의 개선방안을 연구하였다.

2. 실험

이번 실험에서는 Cu CMP 슬러리의 abrasive로서 알루미나를 사용하였으며, 알루미나 abrasive로서 α 입자인 P-4와 γ 입자의 알루미나 C를 사용하였다. 슬러리의 구성시약들의 함량비를 바꾸어 가면서, 첨가후 경과일에 따른 슬러리의 H_2O_2 감소량을 측정하여 비교해 보았다.

첫 번째 실험의 reference 슬러리의 구성은 abrasive를 α 입자인 p-4 5%로 사용하였으며, 산화제로 5% H_2O_2 , complexing agent로 Tartaric acid 2%, pH buffering agent로 KOH 1.0%이다. pH buffering agent인 KOH의 함량에 따른 H_2O_2 안정성 실험을 하기 위해서, KOH 0.5%, KOH 1.0%를 첨가했을 경우 H_2O_2 감소량을 측정하여 비교해 보았다. pH buffering agent의 메탈성분 함유에 따른 H_2O_2 의 안정성을 측정하기 위해서, KOH와 메탈성분이 없는 TMAH 첨가에 따른 H_2O_2 감소량을 실험해 보았다. 비슷한 pH상에서 H_2O_2 감소량을 알아보기 위해서, 하나의 시편에서는 KOH 1.0%를 첨가하여 pH 4.57 맞추고, 다른 시편에서는 TMAH를 2.0% 첨가하여 pH 4.65 맞추었다. 첨가후 2·3·8·10·13일 경과후의 H_2O_2 평균 감소량을 측정하였다. H_2O_2 안정성을 향상한 산화제로 알려진 Urea hydrogen peroxide의 실제 안정성 실험을 위해서, 산화제로 H_2O_2 5%와 Urea hydrogen peroxide 5%를 첨가하였을 때 비교하여 보았다.

두 번째 실험의 reference 슬러리의 구성은

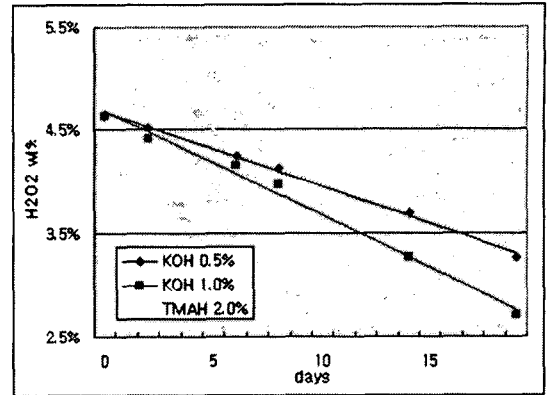


그림 1. KOH 함량과 TMAH 첨가에 따른 안정성

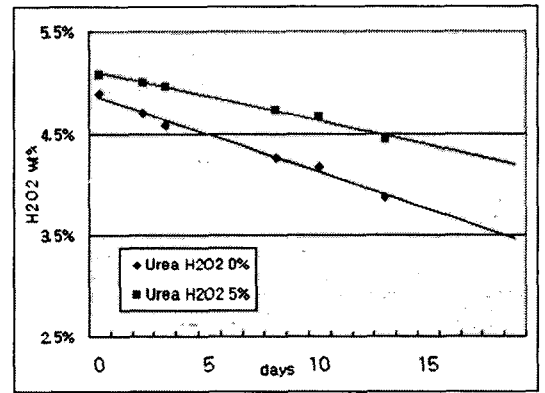


그림 2. Urea hydrogen peroxide의 첨가에 따른 H_2O_2 안정성

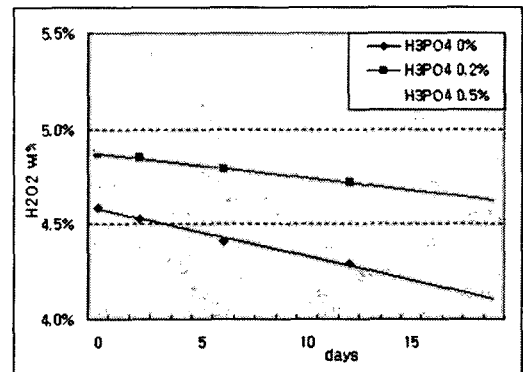


그림 3. H_3PO_4 의 첨가에 따른 H_2O_2 안정성

abrasive를 γ 입자인 알루미나 C 5%를 사용하였다. 산화제, complexing agent, film forming agent, pH buffering agent로 각각 H_2O_2 5.0%, Tartaric acid 2.0%, BTA 0.05%, KOH 1.0%를 사

용하였다. 안정제인 H_3PO_4 의 함량에 따른 H_2O_2 안정성을 실험하기 위해, H_3PO_4 0%, H_3PO_4 0.2%, H_3PO_4 0.5%를 첨가하였을 때 각각의 H_2O_2 감소량을 측정하였다. 다음으로는 Bead milling 전후의 H_2O_2 첨가에 따른 H_2O_2 안정성을 확인하기 위해서, bead milling한 후에 H_2O_2 를 가한 경우와 bead milling하기 전에 H_2O_2 를 첨가한 경우의 H_2O_2 감소량을 측정하여 보았다. 산화제로 Urea hydrogen peroxide 5%를 사용시, H_3PO_4 와 KOH의 첨가에 따른 H_2O_2 안정성을 확인하기 위해서, H_3PO_4 0%, H_3PO_4 0.2%, H_3PO_4 0.2%+KOH 1%를 첨가하였을 시 H_2O_2 감소량을 측정하여 보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 KOH의 함량과 TMAH 첨가에 따른 안정성

abrasive로 알루미나 α 입자인 P-4를 사용했을 때, 그림 1처럼 KOH 0.5% 첨가한 슬러리의 H_2O_2 감소량이 0.072%/day로 1.0%의 0.101%/day에 비해 작았다. 이는 금속 성분인 K의 감소 효과와 함께 pH가 상대적으로 낮기 때문에 나타나는 복합작용으로 보인다. 거의 동일한 pH상에서 KOH와 TMAH의 첨가하였을 때, 비슷한 H_2O_2 안정성을 보였다. 이는 TMAH이 H_2O_2 분해를 촉진하는 메탈이온이 없음에도 암모늄이온이 역시 분해작용을 촉진하기 때문으로 보여진다. 이 때, TMAH는 분산 안정성면에서 KOH에 떨어졌다.

3.2 Urea hydrogen peroxide의 첨가에 따른 H_2O_2 안정성

abrasive로 알루미나 α 입자인 P-4를 사용하고 산화제로서 H_2O_2 와 urea hydrogen peroxide를 사용했을 경우를 비교해 보면, 그림 2처럼 기대했던 것처럼 Urea hydrogen peroxide 첨가시 전체적인 안정성에서 매우 향상됨을 보였다. H_2O_2 의 분해작용을 억제하기 때문이다. Urea hydrogen peroxide는 H_2O_2 와 비슷한 산화도를 지니면서 H_2O_2 의 안정성 측면에서 크게 향상시키는 것으로 알려져 있다.

3.3 H_3PO_4 의 첨가에 따른 H_2O_2 안정성

abrasive로 알루미나 γ 입자인 알루미나 C를 사용했을 때, H_2O_2 의 안정제인 H_3PO_4 의 함량이 증가할 경우 안정성이 높아졌다. 함량이 0.5%까지 증

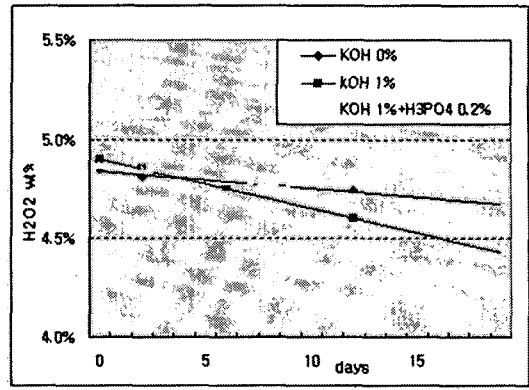


그림 4. KOH 첨가와 H_3PO_4 에 따른 H_2O_2 안정성

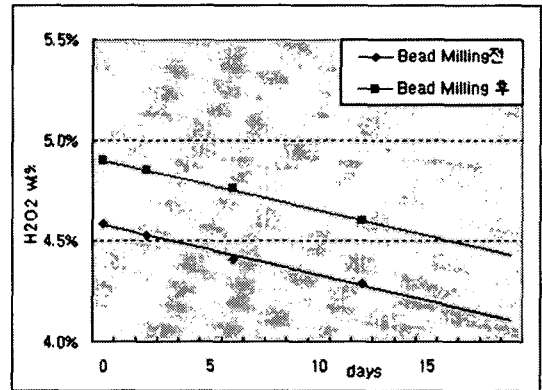


그림 5. Bead milling 전후의 H_2O_2 첨가시기에 따른 H_2O_2 안정성

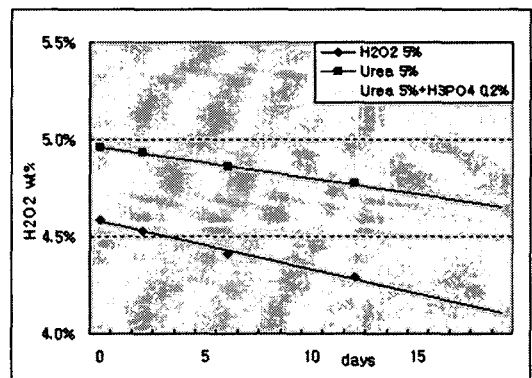


그림 6. Urea hydrogen peroxide 첨가와 H_3PO_4 첨가에 따른 H_2O_2 안정성

가하였을 경우 0.002%/day 정도의 매우 낮은 감소율을 보였으나, 분산안정성이 떨어진다는 단점을 보였다.

3.4 KOH 첨가와 H₃PO₄에 따른 H₂O₂ 안정성

abrasive로 알루미늄 γ 입자인 알루미늄 C를 사용했을 때, KOH를 미첨가시 역시 안정성이 향상되었다. 그러나 KOH를 넣지 않으면 pH가 2.06로 떨어짐으로 인해서 분산 안정성의 문제점을 보였다. H₃PO₄ 0.2% 첨가한 조건에서 KOH를 첨가했을 때, 기대했던 대로 H₂O₂ 안정성의 하락을 보였다. 그러나, H₃PO₄의 영향과 KOH의 미첨가로 인해 pH가 1대로 떨어져서 분산안정성 면에서 나빠졌다.

3.5 Bead milling 전후의 H₂O₂ 첨가시기에 따른 H₂O₂ 안정성

abrasive로 알루미늄 γ 입자인 알루미늄 C를 사용했을 때 bead milling 전·후의 H₂O₂첨가에 따른 분해속도를 비교해 보면, 1일당 감소량은 비슷하게 나왔다. 그러나 milling전에 H₂O₂ 첨가한 경우가 milling후에 첨가한 경우보다 전체적인 함량면에서 낮게 나왔다. 이는 H₂O₂가 milling 작용을 통해 충분히 다른 물질들과 섞여 나타나는 현상을 보인다.

3.6 Urea hydrogen peroxide 첨가와 H₃PO₄ 첨가에 따른 H₂O₂ 안정성

앞의 알루미늄 α 입자 결과처럼 γ 입자 실험에서도 H₂O₂를 썼을 때보다 Urea hydrogen peroxide 5%를 사용할 경우 전체적인 감소율에서는 별로 차이가 없지만 전체적인 안정성은 매우 향상되는 것으로 보였다. Urea hydrogen peroxide를 산화제로 사용했을 때도 H₃PO₄ 0.2%를 첨가함에 의해 H₂O₂ 안정성이 늘어났으나, 이것도 분산안정성면에서 떨어지는 결과를 보였다.

4. 결 론

H₂O₂가 슬러리의 산화제로 쓰일 경우 안정성의 확보를 위해서는 H₂O₂ 안정제가 첨가되어야 한다. 알루미늄 abrasive를 쓸 경우, α 입자보다 γ 입자인 Alumina C가 더 좋은 안정성을 보였다. Oxidizer로는 Urea hydrogen peroxide를 사용함으로써 안정성을 크게 향상시켰고, H₂O₂ 안정제로서 H₃PO₄가 좋은 효과를 보였으나, 함량이 클수록 분산안정성면에서 떨어졌다. bead milling하기 전에

H₂O₂ 첨가한 것이 안정성이 낮은 반면, 분산 안정성 면에서는 유리했다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2002-000-00375-0) 지원으로 수행되었음. 감사의 글 내용이 들어가는 부분입니다.

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, S. Ramarajan, and S. V. Babu, "Modification of the Preston equation for the chemical-mechanical polishing of copper", Thin Solid Films 335, p. 160, 1998.
- [4] 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.
- [5] T. Dpi, T. Kasai, and T. Nakagawa, "半導體平坦化CMP技術", 1998.