

## Slurry에 첨가 되는 pH 적정제가 Cu CMP에 미치는 영향 분석

강영재, 엄대홍, 송재훈, 박진구  
한양대학교 금속재료공학과

### The effect of pH adjustor on the Cu CMP (Chemical Mechanical Planarization)

Young-Jae Kang, Dae-Hong Eom, Jae-Hoon Song, Jin-Goo Park

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hanyang university,  
Ansan, 426-791, Korea

#### Abstract

현재 사용 되고 있는 Cu CMP slurry에서 pH 적정제의 역할은 slurry의 연마 거동을 결정 하는 중요한 요소이다. 일반적으로 사용 되고 있는 적정제로는  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{KOH}$ 가 있다. 구리 CMP용 슬러리내에서 CMP 공정 중에 과산화수소 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )의 영향에 관한 연구는 있으나, 과산화수소의 농도 (vol %) 변화에 따라서 pH 적정제가 하는 역할과 반응이 CMP 공정중에 미치는 영향에 관해서 연구된 바 없다. 이 논문에서는 pH 적정제가 과산화수소의 농도에 따라서 산성, 중성, 염기성에서 어떠한 변화를 일으키는지에 관해서 dynamic etch rate과 removal rate을 비교 하였고, static etch rate을 이용하여 Cu 표면이 etching 되는 속도를 비교 하였다. 그 결과, 산성과 중성에서는  $\text{NH}_4\text{OH}$ 와  $\text{KOH}$ 의 경향성은 비슷하였으나, 염기성에서는  $\text{KOH}$ 를 첨가한 경우 변화가 나타나지 않았다. 따라서, pH가 염기성으로 갈수록 과산화수소의 저 농도에서  $\text{NH}_4\text{OH}$ 의 영향이 더 커짐을 알 수 있었다.

**key words** : CMP,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{KOH}$ , pH adjustor

#### 1. 서 론

반도체 업계에서는 패턴의 미세화 (1차원), wafer의 대구경화 및 chip size의 대면적화 (2차원), 3차원 다층 배선을 시도 하고 있다. 따라서, 현재보다 고정밀의 노광, 증착, etching 등의 공정 기술이 필요 하게 되었으며, 이들 기술을 back-up 하면서 근본적으로 고정밀도 화를 실현하기 위해서는 wafer 표면의 평탄화가 필수적으로 이용 되게 된다. 현재 CMP 공정에서 wafer의 평탄화를 결정 하고 있는 요소들은 pad, slurry, conditioning, pressure등 많은 요소들이 있다. Cu CMP공정에서 wafer 평탄화를 구성 하는 여러 가지 요소 중에 wafer의 removal rate을 결정 하는 주요 인자들 중에 하나인 slurry를 선택하여 실험을 하게 되었다. slurry에서 pH adjustor ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{KOH}$ )를 이용 하여 산성, 중성 그리고 염기성으로 각각의 pH

변화에 따라 과수 농도별로 어떤 영향을 미치게 되는지 연구 하였다[1, 2, 3].

#### 2. 실험

이 실험에 사용 된 Cu는 wafer를 대신 하여 순도 99%인 Disc를 이용 하여 실험을 하였으며, Slurry의 제조에 사용된  $\gamma$ -Alumina (Degussa)를 사용 하였다. BET surface area는  $100 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 평균 주요 입자 크기는 13 nm, 밀도는 3.2 g/ml의 특성을 갖고 있다. Complex agent로 사용된 Citric acid의 특성은 분자 구조식  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 의 구조를 가지고 있으며, Aldrich 회사에서 구입 하였다. 산화제로 사용 된 과산화수소 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 30 wt%는 Dong-Woo Fine chem에서 구입을 하여 사용 하였다. pH 적정제로 사용 되는  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Dong-woo Fine Chem. Co., 28 wt%) and  $\text{KOH}$  (Aldrich

Co.)를 구입하여 각각 사용 하였다. slurry의 제조는  $\gamma$ -Alumina particle 3 wt%에  $H_2O_2$  1, 3, 5, 10, 20 30vol%로 변화를 주었으며, Citric acid 0.15 mol을 첨가 하여 제조 하였으며, pH는 4, 6, 8로 각각의 pH 적정제를 이용 하여 적정 하였다. EG&G 273-A를 이용 하여 pH 4, 6에서의 Tafel curve를 비교 하였다. 이 실험에 사용 된 polisher 장비는 Poli-500 (G&P Technology co.)를 이용 하여 연마속도를 측정 하였고, Cu disc의 무게 측정 장비로는 미량저울 (Shimadzu AY 220) Poli-500 (G&P Technology co.)의 장비를 사용 하여 Cu disc removal rate, dynamic etch rate을 측정 하였고, 공정 조건은 4.1 psi의 압력을 주고, pad는 83 rpm, head의 rpm은 50rpm으로 하여 1분간 공정을 실시하였다. Polishing pad로는 IC-1400 동심원 모양의 k-groove (Rodel co.), conditioning 방법으로는 ex-situ diamond disk (Shin Han Diamond co.)을 사용 하였다. Static etch rate의 측정은 용액 안에 Cu disc를 넣은 후 무게 변화를 측정 하여 etch rate을 서로 비교 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

각각의 pH 적정제의 특성을 비교하기 위해서 우선은 서로의 zeta potential을 비교해 보았으며, 그 결과는 그림 1에서 잘 보여 주고 있다. 그림 1에서 보면, citric acid 1000 ppm과  $\gamma$ -Alumina particle 500 ppm을 첨가하여 각각의 pH 적정제를 이용하여 pH 변화를 주었을 때 zeta potential의 변화를 보여주고 있으며, 그 결과 서로 pH의 변화에 따라서 유사한 경향성을 보여 주고 있다는 것을 알 수 있었다.

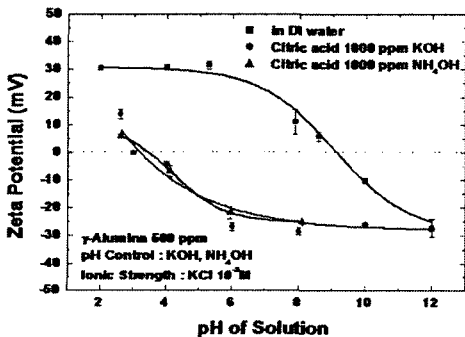
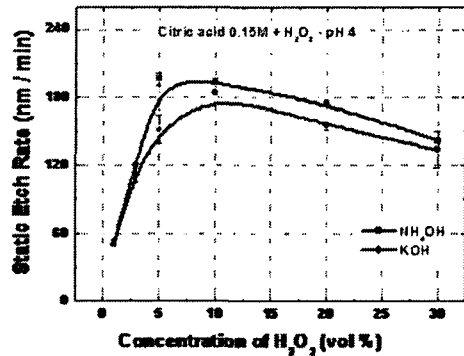
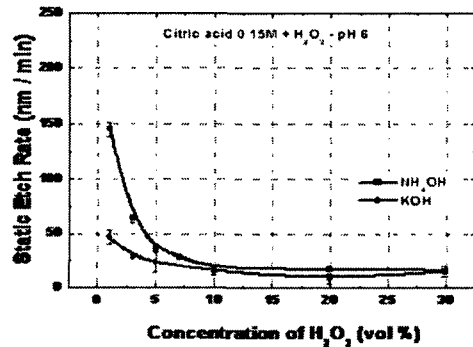


그림 1. pH 변화에 대한  $NH_4OH$ 와  $KOH$ 의 zeta

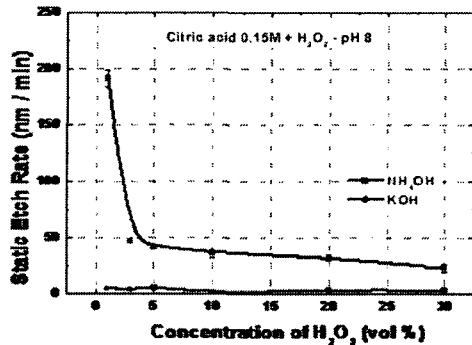
potential 비교



(a)



(b)

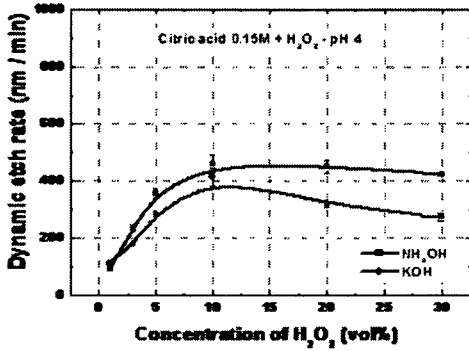


(c)

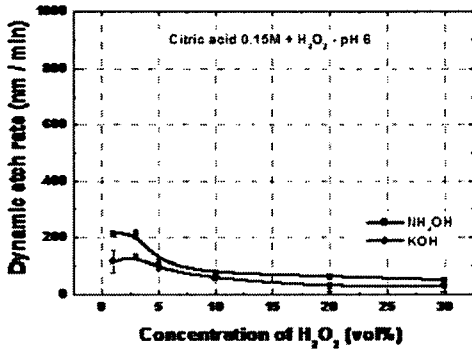
그림 2. pH 4, 6, 8에서  $NH_4OH$ 와  $KOH$ 로 적정한 경우 static etch rate 측정; (a) pH 4 (b) pH 6 (c) pH 8

그림 2. (a)는 pH 4에서 과수 농도가 5 vol% 까지 증가하다가, 10 vol%부터 감소하는 것을 알 수 있었다. (b)는  $NH_4OH$ 로 적정한 pH 6에서 과수 농도가 5 vol%까지 급격히 감소하다가 10 vol%부터는 느린 속도로 감소하는 것을 알 수 있고,  $KOH$ 로 적정한 경우는 static etch rate의 경향성은 비슷하지

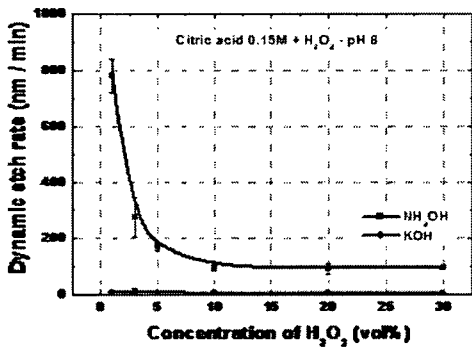
만  $\text{NH}_4\text{OH}$  보다는 낮은 etch rate을 보인다. (c)는  $\text{NH}_4\text{OH}$ 로 적정한 pH 8에서 과수 농도가 3 vol%까지 pH 6에서 보는 것 보다 더 급격히 감소 하다가 5 vol%부터는 느린 속도로 감소하는 것을 알 수 있고, KOH로 적정한 경우 변화가 일어나지 않는다는 것을 알 수 있었다.



(a)



(b)

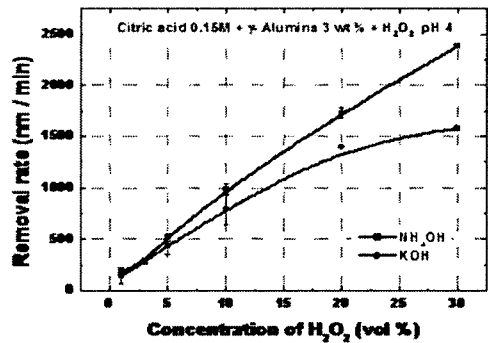


(c)

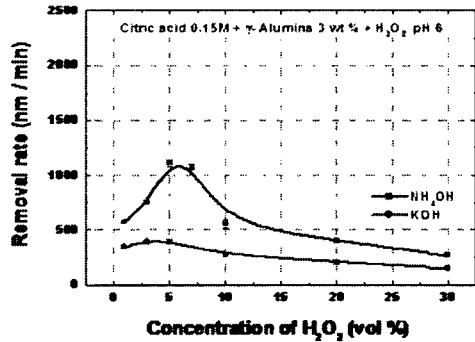
그림 3. pH 4, 6, 8에서  $\text{NH}_4\text{OH}$ 와 KOH로 적정한 경우 Dynamic etch rate 측정; (a) pH 4 (b) pH 6 (c) pH 8

그림 3. (a), (b), (c)의 결과는 그림 2와 동일함을 알 수 있었다. 단, pH 6에서 과수 농도가 3 vol%까지 증가하다가 5 vol%부터 감소하는 경향이 있다는 점이 다르다.

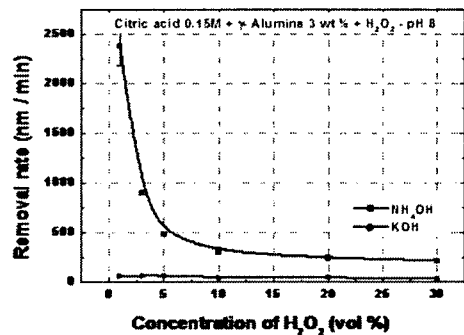
그림 2와 3을 비교한 결과 과수의 농도가 증가하면, pH의 변화에 따라서 다소 차이는 있지만, 어느 지점을 지나게 되면 etch rate이 감소하는 경향을 보이는 것은 동일하다. 이러한 결과로 볼 때, 과수의 농도가 많아짐에 따라서 산화막의 두께가 증가하여 etch rate이 감소한다는 사실을 예상 할 수 있었다.



(a)



(b)



(c)

그림 4. pH 4, 6, 8에서  $\text{NH}_4\text{OH}$ 와  $\text{KOH}$ 로 적정한 경우 removal rate 측정: (a) pH 4 (b) pH 6 (c) pH 8

그림 2와 3의 결과를 바탕으로 abrasive particle을 첨가하여 그림 4와 같은 결과를 나타내었다. 그림 4. (a), (b), (c)의 결과는  $\text{NH}_4\text{OH}$ 와  $\text{KOH}$ 를 이용하여 pH를 4, 6, 8로 적정한 후 과수 농도의 변화에 따라서 removal rate을 측정 하였다. 그림 (a)의 경우는 pH 4에서의 removal rate의 결과이며,  $\text{NH}_4\text{OH}$ 와  $\text{KOH}$ 를 사용 하여 pH 4로 적정한 경우 두 가지 다 과수의 농도가 증가함에 따라 removal rate도 증가함을 알 수 있다. Dynamic etch rate과는 다르게 과수 농도 10 vol%부터 감소하던 경향성은 없어지고 계속 증가 하는 경향을 보여 준다. 이러한 경향은 abrasive particle이 없는 dynamic etch rate의 결과와는 반대의 결과를 보여준다. 따라서, 이러한 경향은 과수의 산화막 두께가 증가하는 것 보다는 abrasive particle의 역할이 더 크게 작용을 하므로 removal rate이 감소하지 않고 증가 한다는 것을 예상 할 수 있게 한다.

#### 4. 결론

이 논문의 목적은 과수 농도의 변화에 따라서 pH를  $\text{NH}_4\text{OH}$ 와  $\text{KOH}$ 로 적정 하였을 때, 산성, 중성 그리고 염기성에서의 Cu CMP에 미치는 영향을 전기 화학적인 방법과 기계적인 방법을 이용 하여 분석 하였다. Zeta probe를 이용 하여 pH의 변화에 따라서  $\text{KOH}$ 와  $\text{NH}_4\text{OH}$ 의 Zeta potential을 측정 한 결과 같은 값을 가지고 있다는 것을 알 수 있었다.  $\text{NH}_4\text{OH}$ 와  $\text{KOH}$ 로 pH를 4, 6, 8로 적정한 후 과수 농도에 따른 static etch rate을 측정한 결과, pH 4와 6에서는  $\text{KOH}$ 로 적정한 용액에서의 static etch rate은  $\text{NH}_4\text{OH}$ 보다 낮은 값을 나타내었지만 경향성은 같다는 것을 알았다. 단지, pH 8에서는  $\text{KOH}$ 로 적정한 경우 반응이 일어나지 않음을 알 수 있었다. 이러한 경향성은 Dynamic etch rate과 removal rate에서도 나타난다. pH 6과 8의 경우 과수의 농도가 증가하면 removal rate은 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 이유는 과수의 농도가 증가하면 할수록 산화막의 두께가 증가하여 나타난 현상으로 예상 되어 진다. 하지만, pH 4인 경우 과수 농도에 영향을 받지 않고 계속 증가함을 보여준다. 여기서

예상 할 수 있는 것은 pH 4에서는 과수의 영향 보다는 abrasive particle의 영향이 더 크게 작용 한다는 것을 예상 할 수 있다. 또한, 염기성에서는  $\text{KOH}$ 로 적정한 경우 아무런 결과를 알아 낼 수 없다는 사실도 알게 되었다. 따라서, 산성과 중성에서는  $\text{KOH}$ 를 경우에 따라서 사용 하여도 되지만, 염기성에서는 사용 하지 않아야 된다고 사료 된다.

#### 참고 문헌

- [1]. Serdar Aksu, Ling Wang and Fiona M. Doyle, J. Electrochem. Soc. 150 (11) G718-G723 (2003)
- [2] Serdar Aksu and Fiona M. Doyle, J. Electrochem. Soc. 149 (6) G352-G361 (2002)
- [3] Tianbao Du, Dnyanesh Tamboli, Vimal Desai, J. Microelectronic Engineering 69 (2003) 1 - 9