

구리 CMP시 비이온 계면활성제의 알루미늄 슬러리 안정성에 대한 효과

이도원, 김남훈, 김상용*, 서용진**, 장의구
중앙대학교, 동부아남반도체*, 대불대**

Characteristics by Surfactant Condition at Copper CMP

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

Abstract

In this study, physical characteristics of alumina slurry on variation of pH value and the effect of non-ionic surfactants on alumina slurry for copper chemical mechanical planarization (CMP) slurry have been investigated. After pH value of the slurry with alumina abrasive was changed by adding various amount of HNO_3 or KOH, the differences of settling rate, particle size, and zeta-potential were estimated. Better settling rates were shown in slurries with alumina abrasive at near pH 1. Higher zeta-potential was shown at around pH 2 in alumina slurry and the point of zero charge (PZC) was measured at about pH 9~10. Non-ionic surfactant was added in the slurry with 5wt% alumina abrasive to get its effect on slurry practically. Abrasive size was smaller increased when amount of surfactant increased in slurry with P-4 as abrasive; on the other side, it was smaller when amount of surfactant decreased with AES-12. Variation of zeta-potential has no tendency with adding surfactant; however, values of zeta-potential were between 35~50mV. The proper amount of surfactant was 0.1~1.0wt% in slurry with P-4 and 0.5~1.0wt% in slurry with AES-12 respectively. Excellent dispersion stabilization was obtained by addition of non-ionic surfactant

1. 서론

반도체 소자가 집적화함에 따라서 금속배선재료로 기존에 쓰이는 알루미늄(Al)은 한계점을 들어낸 반면, 현재 차세대 반도체 소자의 금속 배선재료로서 구리(Cu)의 연구가 많이 이루어지고 있다. Cu는 Al에 비해 무거워서 electromigration이 적은 데다가, Al-Cu(0.5%) 합금에 비해 전기 저항율이 절반 정도이기 때문에 회로의 RC 지연시간을 줄일 수 있으므로, 소자의 크기를 줄여주면서 고속도화시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.[1] 게다가 Al 배선을 사용하면 전원선의 전위 강하를 억제하기 위해 선폭을 넓게 해야하기 때문에 칩면적의 증대가 부득이한 반면, 저저항 구리배선을 이용하면 패턴롤을 느슨히 하지 않은 상태에서 전위강하를 억제시킬 수 있기 때문에 향후 반도체 생산에 있어

구리 배선을 위한 CMP 기술에 대한 연구가 필수적이다.[2] 그러나 Cu CMP 기술이 반도체 칩 제조에 있어 꼭 필요함에도 불구하고, 공정중에 발생하는 슬러리의 뭉침 현상과 분산안정성 문제로 인해 스크래치를 발생시켜 웨이퍼 표면에 손상을 주는 등 소자 수율에 막대한 영향을 주는 문제점들을 일으키고 있다. 그 메카니즘의 규명이 현재 제대로 이루어지지 않은 상태이다. 따라서 본 연구에서는 Cu CMP 공정에서 생기는 문제점들을 개선하기 위해 다른 종류의 계면활성제를 첨가하여 그에 따른 특성들을 측정하였다. 또한 계면활성제의 농도와 첨가 시기를 달리 했을 경우의 슬러리 안정성 변화를 분석하여 구리 CMP 공정에 계면활성제가 미치는 영향에 대해서도 연구해 보았다. 이상의 연구 결과를 토대로 최적의 알루미늄 슬러리를 제조하여 반도체 소자의 수율 개선을 도모하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 연마제는 알루미늄 계열의 P-4, AES-12, A16SG이며, 바이온 계면활성제로는 Polyoxyethylene Louryl Ether인 Brij-35와 polyethylene glycol(PEG) 500,000과 PEG 2,000,000이 사용되어 졌다.

첫 번째 실험에서는 각 알루미늄 슬러리에 대한 적정 pH를 알아보기로 했다. 첨가된 HNO₃와 KOH를 0.1~1.05% 첨가하여 pH를 조절하고 24시간의 milling 후 각각의 침전도, 입자 크기, 제타포텐셜을 측정해 보았다.

두 번째 실험에서는 첫 번째 실험에서 얻은 적정 pH의 알루미늄 슬러리에 대한 계면활성제의 첨가시 특성에 대해 고찰해 보았다. 이 실험은 크게 두 가지로 나누어 진행되었다. 첫째로 일단 계면활성제 첨가시에 의한 특성 변화를 살펴보기 위해 알루미늄 연마제 5 wt%와 HNO₃ 산화제를 DI water에 혼합한 다음 PEG 2,000,000을 0.5~1.0 wt% 첨가하고 24시간동안 milling한 슬러리와, 첨가하지 않은 상태에서 23시간동안 milling한 후 PEG 2,000,000을 첨가하고 1시간 추가 milling한 슬러리의 입도를 측정하여 좀 더 우수한 분산안정성을 가지는 계면활성제의 첨가시 조건을 분석해 보았다. 이에 따른 결론을 토대로 계면활성제 외에 다른 첨가제에 의해서도 비슷한 결과가 나올 것을 예상하고, 알루미늄 5 wt%를 DI water에 분산시킨 슬러리에 산화제인 HNO₃를 milling전에 투입한 슬러리와 milling 후에 투입한 슬러리의 입도 및 pH를 비교해 보았다. 계면활성제는 두 가지 경우 모두 23시간동안 milling 후 첨가하였고, 후자의 슬러리는 계면활성제를 투입 후 1시간동안 추가로 milling 한 연후에 HNO₃를 첨가하였다. 두 가지 슬러리 모두 milling 시간은 24시간이었다. 두 번째로 계면활성제의 종류 및 농도에 따른 분산안정성 변화를 알아보기 위해 알루미늄 슬러리에 Brij-35, PEG 500,000, PEG 2000,000를 각각 0.1, 0.5, 1.0 wt% 첨가했을 경우의 침전율과 입도 변화, 제타포텐셜을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에서 보듯이, 시간별 침전율은 뚜렷한 특성을 보이지 않고 있다. P-4 슬러리는 높은 pH상

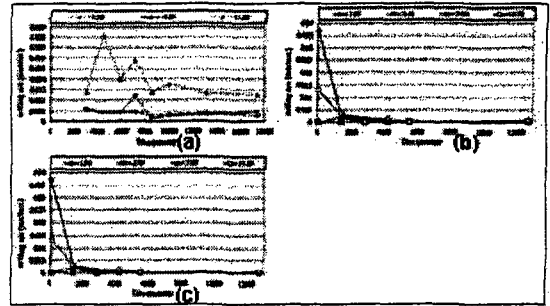


그림 1. 알루미늄 슬러리들의 pH값에 따른 시간별 침전율. (a) P-4 (b) AES-12 (c) A16SG.

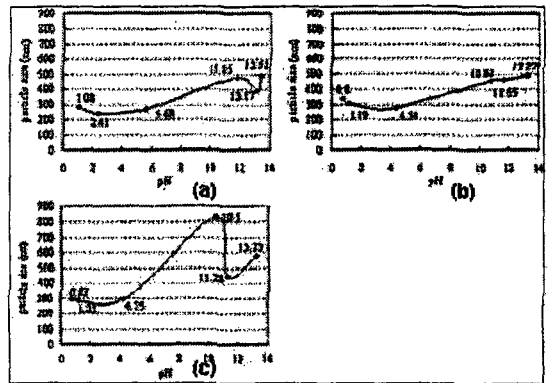


그림 2. 알루미늄 슬러리들의 pH값에 따른 입자 크기. (a) P-4 (b) AES-12 (c) A16SG.

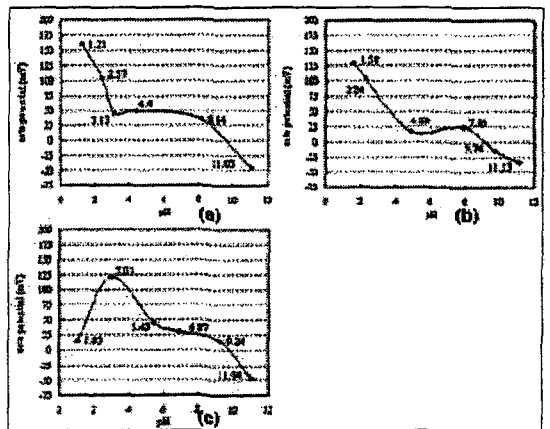


그림 3. 알루미늄 슬러리들의 pH값에 따른 제타포텐셜. (a) P-4 (b) AES-12 (c) A16SG.

에서 측정과 동시에 침전반응이 일어났으며, AES-12와 A16SG의 경우에는 측정과 동시에 매우

낮은 pH와 매우 높은 pH상에서 침전반응이 일어났다. 다른 것에 비해 AES-12 슬러리가 pH 4이하에서 좋은 침전율을 보였다.

모든 슬러리는 그림 2에서 보듯이 pH 4근방에서 가장 작은 연마제 입도를 보인 반면, pH 10근방에서 가장 큰 입도를 보였다. P-4 슬러리가 가장 작은 입도를 보였는데, 이는 그것의 비표면적이 가장 크기 때문이다. 그림 3은 각 슬러리들의 제타 포텐셜을 보이고 있다. pH 1상에서의 제타포텐셜은 넓게 퍼져서 믿을만한 데이터가 아니다. 반면에 모든 슬러리는 pH 2-3에서 가장 높은 제타포텐셜을 보였고, PZC(point of zero charge)는 pH 9-10정도였다. PZC 근방에서의 입도크기가 가장 크며, 침전도 역시 가장 큰 값을 보였다. 이것은 전기적 반발작용이 알루미늄 슬러리의 안정도에 연관이 있음을 보여준다.

표 1에서 알 수 있듯이 계면활성제가 milling 후 첨가된 경우에 입도가 작아졌고, 이 결과는 계면활성제를 초기에 첨가하면 milling 전에 응집되어 있는 입자에 계면활성제가 흡착되어 milling에 의해 응집된 입자의 재분산이 방해되기 때문에 발생하는 것으로 추정된다. 또한 농도가 0.1 wt%일 때의 P-4, AES-12를 제외하고는 대체로 계면활성제 농도가 높을수록 milling 후의 입자크기가 milling 전보다 작아지는 경향을 나타내었다.

표 2를 보면 PEG 500,000 첨가시 알루미늄의 입도 및 pH는 대체로 milling 전보다 milling 후 HNO₃를 첨가했을 때 작은 값을 가짐을 알 수 있다. milling 후 pH 감소의 이유는 계면활성제가 HNO₃ 보다 먼저 연마제에 흡착하여 H⁺ 이온이 슬러리내에 더 많이 존재하기 때문이다. 계면활성제가 Brij 35인 경우, pH는 PEG 500,000과 마찬가지로 milling 후 HNO₃를 첨가했을 때 낮아진 반면에 입도는 커지는 것을 볼 수 있는데, 이는 Brij 35의 분자량이 1198로 PEG 500,000(M.W 500,000)에 비해 매우 작으므로, milling에 의해 분산된 알루미늄 연마제의 재응집을 충분히 억제하지 못했기 때문일 것이다. 또한 Brij 35 첨가시 AES-12의 pH 변화 폭이 두드러지는데, 이는 AES-12가 다른 알루미늄 연마제에 비해 H⁺ 이온과 반응하기 쉬운 경향을 가지고 있기 때문인 것으로 생각된다.

각 계면활성제의 농도에 대한 알루미늄 슬러리의 침전율 비교결과가 표 3에 나타내었다. 빈 칸은

표 1. PEG 2,000,000의 milling전후 첨가에 따른 입도 변화.

Abrasive	surf. 농도	Milling전 surf. 첨가	Milling후 surf. 첨가
P-4	0.1 wt%	257.5 nm	266.1 nm
	0.5 wt%	280.7 nm	263.7 nm
	1.0 wt%	373.5 nm	266.0 nm
AES-12	0.1 wt%	322.2 nm	319.5 nm
	0.5 wt%	329.9 nm	320.1 nm
	1.0 wt%	370.8 nm	324.2 nm
A16SG	0.1 wt%	282.1 nm	233.4 nm
	0.5 wt%	300.2 nm	293.4 nm
	1.0 wt%	316.4 nm	294.7 nm

표 2. HNO₃의 milling 전후 첨가에 따른 입도와 pH 변화.

첨가 조건	Milling 전				Milling 후			
	PEG 500,000		Brij 35		PEG 500,000		Brij 35	
	입도	pH	입도	pH	입도	pH	입도	pH
P-4	258.8 nm	1.66	257.3 nm	1.67	248.8 nm	1.03	262.3 nm	1.14
AES-12	328.2 nm	4.24	325.9 nm	4.19	316.3 nm	2.48	328.2 nm	2.46
A16SG	302.7 nm	1.25	286.9 nm	1.35	305.4 nm	1.27	289.6 nm	1.19

표 3. 계면활성제의 농도에 따른 각 알루미늄 슬러리의 침전율 비교 결과.

		0.01%	0.05%	0.10%	0.50%	1.00%
P-4	Brij35					
	P500000				양호	양호
	P200000	양호	양호	양호	나쁨	나쁨
AES-12	Brij35					
	P500000				양호	양호
	P200000				양호	양호
A16SG	Brij35					
	P500000			양호	나쁨	나쁨
	P200000			양호	나쁨	나쁨

보통인 중간상태로 안정한 상태를 나타낸다. 결론적으로 P-4에서는 계면활성제의 분자량이 너무 높으면 오히려 안정성이 떨어지고 첨가량은 0.1~1.0 wt%가 바람직하다. 또한 AES-12에서는 첨가량이 0.5~1.0 wt%가 적당하며, A16SG에서는 각 분자

량에서 0.5 wt% 이상이 첨가되면 안정성이 떨어짐을 알 수 있다.

그림 4에서 보듯이, P-4는 PEG 500,000을 첨가했을 때 입도가 작고, AES-12와 A16SG는 PEG 2,000,000을 첨가했을 때 전반적으로 입도가 작게 나타났다. 또한 비표면적이 큰 P-4는 계면활성제의 첨가량이 높을수록 입도가 낮아지고 이로 인해 안정성도 증가하는 반면에, 비표면적이 상대적으로 작은 AES-12와 A16SG는 첨가량이 낮을수록 입도가 작고 안정성이 증가하는 것을 볼 수 있다. 각각의 슬러리에 대해 제타포텐셜을 측정해 본 결과, 계면활성제의 농도는 제타포텐셜과 특정한 경향을 보이지 않았다.

4. 결론

알루미늄 슬러리 사용시 적정 pH에 대한 실험에서, 모든 슬러리는 pH 2-3에서 가장 높은 제타포텐셜을 보였고, PZC는 pH 9-10정도였다. PZC 근방에서의 입도크기가 가장 크며, 침전도 역시 가장 큰 값을 보였다. 이것은 전기적 반발작용이 알루미늄 슬러리의 안정도에 연관이 있음을 보여준다.

슬러리의 분산 안정성을 개선하기 위해 먼저 각기 다른 계면활성제를 첨가한 본 실험에서, 계면활성제와 산화제를 milling 후에 첨가하는 것은 입도와 pH가 milling 전에 첨가한 것보다 낮아졌다. 그러므로 슬러리 제조시 초기에 KOH를 비롯한 pH 조절제를 첨가하는 것에 비해 제조 후 추가로 혼합하는 것이 슬러리의 안정성이나 입도면에서 우수할 것으로 생각된다. 침전율은 각 알루미늄에 따라 약간의 차이는 있으나 0.1-1.0wt%의 비이온성 계면활성제를 첨가하였을 때 대체로 안정하였다. 분자량이 너무 낮으면 분산효과가 작고, PEG 500,000이나 PEG 2,000,000과 같이 긴 소수성기를 갖는 고분자가 효과가 우수한 것으로 나타났다. 그러나 분자량이 큰 계면활성제의 첨가량이 1.0wt% 이상이면 안정성이 떨어지는 것으로 나타났다. 따라서 비이온성 계면활성제를 슬러리의 안정성을 위해 첨가하기 위해서는 분자량이 약 500,000 정도가 가장 우수한 조건인 것으로 판단된다. 이상의 결과를 향후 Cu CMP 공정에 적용시킨다면 반도체 소자의 수율 향상에 크게 개선이 될 것이라 사료된다.

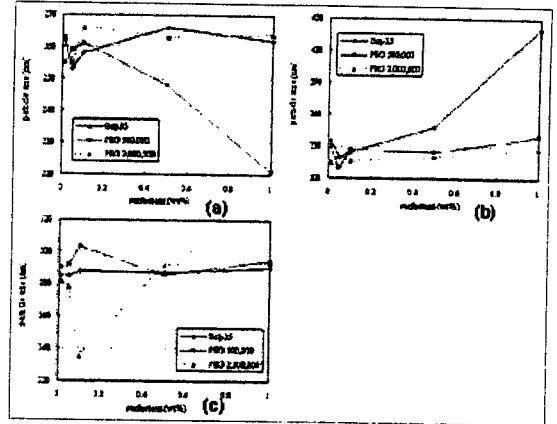


그림 4. 알루미늄 슬러리들의 계면활성제의 농도에 따른 입자 크기. (a) P-4 (b) AES-12 (c) A16SG.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] 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.
- [2] M. Hariharaputhiran, J. Zhang, S. Ramarajan, J. J. Keleher, Y. Li, and S. V. Babu, "Hydroxyl radical formation in H₂O₂-amino acid mixtures and chemical mechanical polishing of copper", J. of Electrochem. Soc., Vol. 147, No. 10, p. 3820, 2000.
- [3] 박창준, 김상용, 서용진, "실리카 슬러리의 회석과 연마제의 첨가가 CMP 특성에 미치는 영향", 전기전자재료학회논문지, 제15권, 제10호, p. 851, 2002.