

## Cu CMP 슬러리에서 화학첨가제 조건의 최적화

김인표, 김남훈, 임종훈\*, 김상용\*\*, 김창일, 장의구

중앙대학교, 동진세미켐\*, 동부아남반도체\*\*

### Optimization of Condition of Chemical Additives in Cu CMP Slurry

In-Pyo Kim, Nam-Hoon Kim, Jong-Heun Lim\*, Sang-Yong Kim\*\*, Chang-Il Kim, and Eui-Goo Chang

Chung-Ang Univ., Dong-Jin Semichem\*, Dongbu-Anam Semiconductor\*\*

#### Abstract

Replacement of aluminum by copper for interconnections in the semiconductor industry has raised a number of important issues. The integration of copper interconnection can be carried out by CMP(chemical mechanical polishing) is used to planarize the surface topography. In this experiments, we evaluated the optimization of several conditions for chemical additives during Cu CMP process. It was presented that the main cause of grown particle size is tartaric acid. The particle size was in inverse propotion to a quantity of bead and the time of milling process. The slurry stabilizer and oxidizer have been shown to have very good effect by addition in later milling process.

**Key Words** : Cu CMP, chemical additives, milling process, slurry stabilizer

#### 1. 서 론

현재의 반도체 공정은 소자의 성능이 점점 더 고성능화 되어가고, 고집적화와 초소형화가 되어감에 따라 엄격한 제조 환경을 요구하고 있다. 소자의 성능을 향상시키기 위해 고집적화에 따른 다층 금속 배선구조를 가지게 되었고, 엄격한 초점심도와 디자인 룰의 적용을 만족시키기 위해 각층마다 계속적인 평탄화 공정은 필수적이다. 따라서 이러한 광역적인 평탄화를 형성하기 위해 CMP(chemical mechanical polishing) 공정이 대두되었고 소자 집적화, 금속 배선, 복잡한 논리 회로, 층간 절연 평탄화 등 많은 응용 분야에서 점차 사용이 증가할 전망이다.[1-2] 본 논문에서는 CMP 공정 중에서도 차세대 반도체 칩의 금속 배선 재료로 연구가 진행중인 Cu의 적용을 위한 CMP에 대해 조사하였다. 낮은 전기저항과 칩 면적의 감소, 신뢰성 향상 등 많은 장점을 가지고 있는 Cu는 기존의 Al 배선을 대체할 수 있는 새로운 제조 기술로 각광을 받고 있다. 그러나, 아직까지 Cu의 배선 메카니즘이 제대로 규명되지 못했고, 슬러리 조성

및 pH, 첨가제를 통한 평탄도, 선택비, 슬러리 입자 제거 문제 등 해결해야할 많은 과제들이 남아 있는 상태이다. 본 실험에서는 효율적인 Cu CMP를 위해서는 이상적인 슬러리의 구현이 가장 절실하다고 판단하여 슬러리에 들어가는 여러 Chemical들을 각기 투입한 후의 CMP 특성을 관찰해 Cu를 CMP 하기 위한 최적의 첨가제 투입시기와 적절한 milling 시간을 도출해 보았다.

#### 2. 실험

실험은 크게 두 가지로 나뉘어 진행되었다. 첫째, bead milling을 실시함에 있어서 사용되는 bead의 적절량과 최적 milling 시간을 찾기 위한 실험에서, 슬러리량을 1 kg, milling 시간을 20시간으로 고정시켜 놓은 상태에서 입자크기를 관찰하여 적절한 bead량을 책정하고, 다음으로 슬러리량과 bead량을 1 kg으로 고정시킨 상태에서 milling 시간을 달리하였을 때의 입도를 측정하였다.

마지막으로 같은 milling 시간에서 슬러리와 bead량이 각각 1 kg일 때와 0.5 kg일 때의 결과를

비교 분석하여 최종적으로 적정 bead량과 milling 시간을 도출하였다. 실험에 쓰인 연마제로는 Alumina-C와 P-4 두 가지로서 각각의 경우에 대해 동일한 조건에서 실험을 진행하였다. 두 번째로, 슬러리에 첨가되는 케미칼들의 적정 투여시기와 공정 특성이 뛰어난 milling 시간을 찾기 위해 DI water 711.83g + Alumina-C(P-4) 50g + Bead 1g 용액에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 비롯한 나머지 케미칼들을 한꺼번에 투여한 경우와 단계적으로 하나씩 투여했을 때의 입도 및 점도, pH에 대한 결과들을 비교·분석하여 적절한 투여시기를 도출하였다.

표 1은 실험에 사용된 케미칼들의 성분별 함량 및 슬러리 안에서의 비율을 나타낸 것이다. 이와 같이 기본적인 슬러리 구성요소에 첨가성분과 첨가시기를 달리 하였을 경우와 여기에 따른 milling 시간을 달리 했을 경우의 입도 및 점도, 이때의 pH 등을 조사하여 Cu CMP를 위한 최적의 케미칼 첨가 조건과 bead milling 공정의 최적화를 도모하였다.

### 3. 결과 및 고찰

표 2는 연마제로 P-4를 사용했을 경우의 milling 시간과 일정한 슬러리량에 대응하는 bead량의 변화에 따른 입도 변화를 나타낸 것이다. 표를 자세히 살펴보면 일단 milling 시간이 20 시간일 때 슬러리 1 kg에 대해 bead량이 증가할수록 입도는 작아짐을 알 수 있다. 또한 같은 milling 시간에 대해서 슬러리량과 bead량이 각각 1 kg일 때보다 0.5kg일 때 입도가 커지는 현상을 보였다. 마지막으로 milling 시간에 따른 입도 변화를 알아보기 위해 슬러리량: bead량 = 1 kg: 1 kg으로 놓고 milling 시간을 달리하였을 경우에 시간이 길어질수록 입도는 점차 작아지는 경향을 나타냈다. 이와 같은 사항들을 고려해 볼 때 입도는 bead량이 증가할수록 또한 milling 시간이 많을수록 작아지는 것을 알 수 있으며, 실제 실험이 가능한 상황을 고려해 볼 때 test milling 조건은 시간은 약 24 시간 정도가 적당하고, 일정한 슬러리에 상응하는 bead량은 슬러리량의 약 1.5 배 정도가 바람직한 것으로 추정된다.

또한 슬러리량과 bead량이 각기 1 kg으로 같은 조건에서 Alumina-C 연마제를 사용하여 milling 시간변화에 따른 입도 변화를 살펴본 추가실험에

표 1. 케미칼 성분별 함량 및 비율.

Chemical	component	함량(g)	비율(%)
Abrasive	Alumina-C(P-4)	50.00	5.0
Oxidizer	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	166.67	5.0
Complexing	Tartaric acid	20.00	2.0
Film forming	BTA	0.50	0.05
pH control	KOH	50.00	1.0
Surfactant	PEG 2,000,000	1.00	0.1
Solvent	DI water	711.83	86.9
	total	1000.00	100.0

표 2. Bead량과 milling 시간에 따른 입도변화.

Slurry 양	Bead 양	Milling	입도(nm)
1 kg	0.5 kg	20 hr	405.5
	1 kg		342.8
	1.5 kg		324.8
1 kg	1 kg	20 hr	342.8
0.5 kg	0.5 kg		345.8
1 kg	1 kg	15 hr	371.7
		20 hr	342.8
		24 hr	307.2

표 3. 케미칼 첨가와 milling 시간에 따른 입도.

step \ abrasive		Alumina-C			P-4		
		입도 nm	다분 산도	pH	입도 nm	다분 산도	pH
1-1	DI+Abrasive 22hr milling	116.2	0.255	6.00	426.3	0.168	10.29
1-2	DI+Abr+PEG 1hr milling	104.2	0.179	6.04	365.1	0.146	10.33
1-3	1-2+나머지 1hr milling	5000	0.175	4.55	349.0	0.095	4.57
1-4	1-3 1hr milling	3000	0.153	4.58	311.3	0.085	4.55
1-5	1-4 15hr milling	154.0	0.259	4.69	257.9	0.155	4.55
1-6	milling 후 15hr 경과	173.4	0.223	5.72	345.7	0.143	6.25

표 4. 케미칼 첨가와 milling 시간에 따른 입도.

step	Chemical	milling time
2-1	DI711.83g+Abrasive50g+Bead1500g	22hr
2-1	2-1 + PEG2,000,000 1g	1hr
2-3	2-2 + H2O2 166.67g	1hr
2-4	2-3 + tartaric acid 20g	1hr
2-5	2-4 + BTA 0.50g	1hr
2-6	2-5 + KOH 50.0g	1hr
2-7	2-6 상태에서 16hr 추가 milling	16hr
Reference: 처음부터 전부 투입후 측정		

서도 20 시간동안 milling했을 때 약 153 nm인 입자 크기가 40 시간 정도 경과한 후 116 nm 정도로 감소하였다. 이 상태에서 시간에 따른 입자의 뭉침 현상을 살펴보기 위해 그대로 방치해둔 결과 116 nm였던 입자크기가 4 시간동안 방치해 뒀을 때 129 nm, 24 시간이 흘렀을 때 150 nm로 커져 분산안정성이 충분히 확보되지 못한 상황에서는 시간에 따라 입도가 많이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 그러므로 이처럼 슬러리의 조성을 바꾸어가며 관찰하는 실험에 있어서 신속한 CMP test가 필요할 것으로 사료된다.

다음으로 milling 효과를 높이기 위한 적절한 케미칼 투입 시기를 살펴보았다. 표 3은 DI water 711.83 g에 연마제 50 g과 bead 1 g을 넣은 상태에서 케미칼 투입 및 milling 시간 변화에 따른 입도 및 pH 변화를 관찰한 것이다. 표를 보면 Alumina-C를 연마제로 사용한 경우 DI water에 연마제와 bead만을 첨가해 22 시간동안 milling(1-1) 시켰을 때 116.2 nm였던 입자크기가 추가로 계면활성제 PEG 2,000,000을 첨가하고 1 시간 milling(1-2) 시킨 다음, 나머지 케미칼(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Tartaric acid, BTA, KOH)을 한꺼번에 투입하고 1 시간 milling(1-3) 시켰을 때 무려 5000 nm까지 급증하는 것을 볼 수 있었다. 점도 역시 나머지 케미칼을 투입하기 전에는 약 1.21 정도에 불과했으나 (1-5)의 과정까지 거친 후에, 추가 milling으로 인해 점도가 낮아졌음에도 불구하고 2.11로 증가하는 모습을 보였다.

이와 같은 결과에 따라 입도 및 점도를 증가시키는 원인을 알아보기 위해 최초의 실험 조건에서

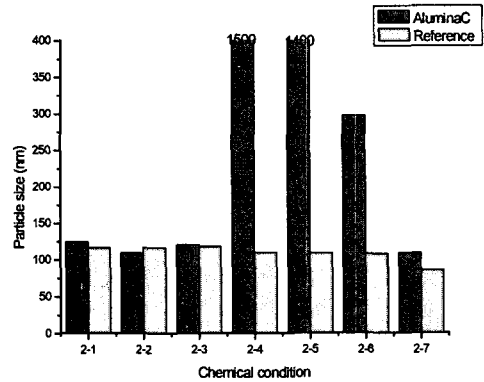


그림 1. 케미칼 첨가에 따른 입도 변화.

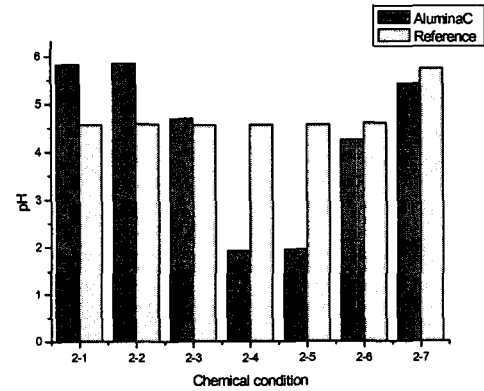


그림 2. 케미칼 첨가에 따른 pH 변화.

표 4처럼 앞선 나머지 케미칼들을 하나씩 개별적으로 첨가 후 milling해 보았다. 그림 1, 2는 표 4의 실험절차를 토대로 하여 그에 따른 입자 크기 및 pH 변화를 처음부터 케미칼을 모두 투입한 후 측정된 Reference와 비교한 그림이다. 그림을 보면 Alumina-C 연마제를 사용했을 때 Tartaric acid 첨가 시(2-4) 입도 및 점도가 급격히 증가하고 pH는 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 이 상태를 유지한 후에 (2-6)의 단계에서 pH를 제어하는 KOH를 넣었을 때 다시 입도가 많이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이것은 pH에 의한 영향과 tartaric acid(organic acid)의 특성상 입자들을 뭉치게 하는 복합효과로 판단된다. 또한 milling 시간이 증가할수록 입도는 계속적으로 줄어들고 계면활성제

PEG 2,000,000의 첨가는 슬러리의 점도를 어느 정도 증가시키는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 실험에서는 전기 저항이 적고 미세한 금속 배선이 가능해 기존의 알루미늄 배선을 대신할 차세대 배선으로 주목받고 있는 구리를 CMP 하기 위한 bead milling의 최적화 실험 조건을 도출해 보았다. 실험 결과 Cu 슬러리 milling 공정에서 입도를 증가시키는 주요 케미칼은 tartaric acid인 것으로 나타났다. 또한 pH가 강산이나 강염기 상태에서는 입도가 전반적으로 증가하므로 milling시 pH는 4~8 정도로 유지하는 것이 바람직한 것으로 보여진다. 입도는 bead량이 증가할수록 작아졌으며, milling 시간에도 역시 반비례하는 경향을 띠었다. 그리고 안정한 상태에서 산화제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하였을 경우 입도가 유지되지 않고 소폭 상승하며, 분해 작용으로 인해 내부의 압력을 증가시키므로 milling 후반부에 넣는 것이 바람직할 것으로 사료된다. 마지막으로 tartaric acid를 비롯한 케미칼들은 미리 넣어준 상태에서 milling 하고, 분산안정제는 어느 정도 milling이 진행된 후 첨가하는 것이 좋은 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

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

#### 참고 문헌

- [1] Q. Luo, D. R. Campbell, and S. V. Babu, "Stabilization of Alumina Slurry for Chemical-Mechanical Polishing of Copper", American Chemical Society, Langmuir, Vol. 12, No. 15, p. 3563, 1996.
- [2] J. Hernandez, P. Wrschka, and G. S. Oehricin, "Surface Chemistry Studies of Copper Chemical Mechanical Planarization", J. of Electrochem. Soc., Vol. 148, No. 7, p. 389, 2001.
- [3] 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.

- [4] 김상용, 서용진, 김태형, 이우선, 김창일, 장의구, "Chemical Mechanical Polishing(CMP) 공정을 이용한 Multilevel Metal 구조의 광역 평탄화에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 제11권, 제12호, p. 1084, 1998.
- [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.[5] S. Kondo, N. Sakuma, Y. Homma, and N.