

## 준 무연마제 슬러리를 이용한 Cu CMP 연구

김남훈, 임종훈\*, 엄준철, 김상용\*\*, 김창일, 장의구  
중앙대학교, 동진세미켐\*, 동부아남반도체\*

### Study on Cu CMP by using Semi-Abrasive Free Slurry

Nam-Hoon Kim, Jong-Heun Lim\*, Jun-Chul Eom, Sang-Yong Kim\*\*, Chang-Il Kim and Eui-Goo Chang  
Chung-Ang University, Dongjin Semichem\*, Dongbu Anam Semiconductor Inc.\*\*

#### Abstract

The primary aim of this study is to investigate new semi-abrasive free slurry including acid colloidal silica and hydrogen peroxide for copper chemical-mechanical planarization (CMP). In general, slurry for copper CMP consists of colloidal silica as an abrasive, organic acid as a complex-forming agent, hydrogen peroxide as an oxidizing agent, a film forming agent, a pH control agent and several additives. We developed new semi-abrasive free slurry (SAFS) including below 0.5% acid colloidal silica. We evaluated additives as stabilizers for hydrogen peroxide as well as accelerators in tantalum nitride CMP process. We also estimated dispersion stability and Zeta potential of the acid colloidal silica with additives. The extent of enhancement in tantalum nitride CMP was verified through an electrochemical test. This approach may be useful for the application of single and first step copper CMP slurry with one package system.

**Key Words** : Copper CMP, TaN CMP, Semi-Abrasive Free Slurry (SAFS), Acid Colloidal Silica Slurry

#### 1. 서 론

초고속 ultra large-scale integration(ULSI) 응용에 구리 배선(copper interconnection)이 최초로 소개된 이래, 많은 반도체 제조업체들은 이 새로운 기술을 적용하기 시작했다. 구리는 낮은 전기적 저항률과 높은 electromigration 저항을 가지고 있기 때문에, 구리 배선은 알루미늄 대신 ULSI 회로에 이용되어져 왔다. 또한, copper dual damascene 방식의 chemical-mechanical planarization(CMP) 공정이 IC 제조에서 새로운 기술로서 소개되었다.

Cu CMP공정은 두가지 단계의 연마 공정으로 이루어져 있다. Cu CMP의 첫번째 단계는 일반적으로 밑에 덮힌 tantalum nitride(TaN) / tantalum(Ta) 확산 배리어(diffusion barrier)위에서 멈출 때까지 구리 벌크(bulk)를 제거하는 것이다. 이때 구리와 비

교해서 tantalum nitride는 상당히 다른 경도(hardness)와 화학적 성질을 지니고 있기 때문에 두번째 단계에서 연마 슬러리를 다른 것으로 교체할 필요가 있다. CMP 공정의 두번째 단계는 확산 배리어와 절연막(isulation layer)의 제거에 사용되는 슬러리를 사용하는 것이다. 배리어가 제거된 후 세번째 단계로서 웨이퍼를 닦고, 깨끗하게 하며 보호한다. 일반적으로 확산배리어의 제거율이 구리의 제거율과 다르기 때문에, Cu CMP공정은 한 단계가 아닌 두단계로 이루어지게 된다.

Cu CMP 슬러리는 일반적으로 연마제(abrasive)로서 부유 콜로이드 실리카(suspended colloidal silica), 복합제(complex-forming agent)로서 organic acid(유기산), 산화제로서 과산화수소(hydrogen peroxide), film forming agent(필름형성제), pH 조정제(pH controller) 등과 더불어 분산제

(dispersant), 킬레이트 화합물(chelator), 촉진제 (accelerator), colorant, lubricant를 포함한 한 개 이상의 첨가물들로 구성되었다. 콜로이드 실리카 (colloidal silica)는 연마제로서 쓰이는 물질이다. 그러나 colloidal silica는 pH 2-3의 등전점 (isoelectric point; IEP)를 가지고 있으며 산성도가 불안정한 것으로 잘 알려져 있다. 또한 산화제로 쓰이는 과산화수소(hydrogen peroxide)는 부식을 방지하기 위한 안정장치가 필요로 한다. 실험을 통해 산성 콜로이드 실리카를 기본으로 한 슬러리가 Cu와 tantalum nitride CMP에서 향상된 연마성과 과산화수소의 안정성을 가지고 있다는 좋은 결과를 얻어낼 수 있었다.

## 2. 실험

본 실험에서 Rodel IC-1400 k-groove polyurethane pad를 사용하는 G&P Technology POLI-500CETM chemical mechanical polisher가 이용되어 졌다. 구리로 전기도금된 1600Å 두께의 웨이퍼, 스퍼터링된 tantalum nitride 웨이퍼, 10000 Å의 PETEOS 웨이퍼가 연마에 사용되어 졌다. 패턴된 웨이퍼로써 사용되어진 SKW 6-3 구리 웨이퍼는 최저 feature 크기가 0.25µm인 SEMATECH 854와 같은 것이다. 헤드(head) 속도와 테이블(table) 속도는 각각 50rpm, 50rpm으로 돌려 연마가 이루어졌다. 헤드의 다운압력(down pressure)는 4.3psi이며, 슬러리 공급률은 300ml/min으로 조정했다.

슬러리의 zeta potential과 파티클의 크기 측정을 위해 Brookhaven ZetaPlus instrument를 사용했다. 이 방법은 부유하는 슬러리 파티클들의 유동성(mobility)과 zeta potential 모두를 동시에 측정할 수 있다. Zeta potential 측정을 위한 파티클들은 10-3M KCl 용액에 분산시켰고, pH는 KOH나 HCl로 조정하였다. 파티클 크기의 평균치와 분산된 파티클들의 크기 분포를 측정하기 위해서, 측정 장비에서는 dynamic light scattering (DLS) 방식이 사용되어졌다.

전기적 화학적 곡선은 EG&G 273A Potentiostat를 통해 얻었다. 연마패드와 접촉시킨 회전자(rotator)와 전극을 가지고 100rpm의 전극 순환을 해서, 전기적 화학적 데이터를 얻었다. 그

래서 연마가 끝난 후 뿐만 아니라 표면이 연마되어질 때에도 금속 분해가 이루어질 수 있게 했다. 일반적 테스트에서는 Tafel plot으로 전기화학적 데이터를 기록했다. 개로준위(open circuit potential, OCP)는 약 250mV에서 분극을 시작했고, 포텐셜은 OCP에서 250mV 이상일 때까지 증가시켰다. TitroProcessor를 이용하여 과산화수소의 농도를 측정했다. Hitachi S-4300를 사용하여 FE-SEM 이미지를 얻을 수 있었다. PerkinElmer ICP-Mass instrument를 사용하여 슬러리의 금속 오염도를 측정했다.

## 3. 결과 및 고찰

Cu CMP 연구의 초기 당시, CMP의 재래식 Cu 슬러리들을 사용했을때 미세 스크래치들 (micro-scratche), 파티클 찌꺼기 (particle residue), 디싱/부식 (dishing/erosion) 같은 여러 가지 문제들이 발생했다. 그들 문제들은 연마 가루를 이용한 기계적 연마와 Cu 필름에서의 화학적 반응 모두의 견지에서부터 해결해야만 했다. 그들 관점에서부터, 연마제가 필요없는 Cu CMP 용액이 제안되었고 개발되었으며, CMP의 Cu 배선에 적용되었다.

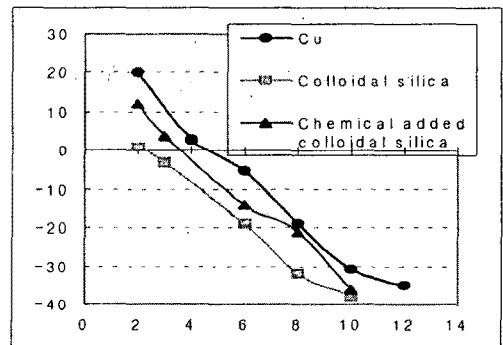
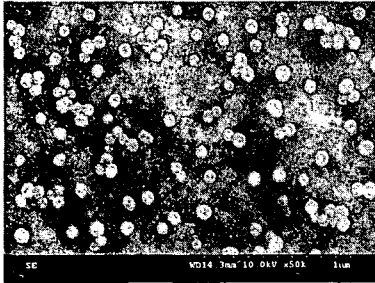


그림 1. 콜로이드 실리카의 pH에 따른 제타포텐셜.

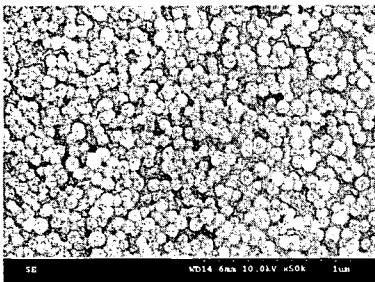
0.5wt%이하의 acid colloidal silica를 포함한 semi-abrasive free slurry(SAFS)를 개발했다. silica는 pH 2-3사이의 pH의 등전점(isoelectric point; IEP)를 가지고 있는 것으로 잘 알려져 있다. 표면 전하는 pH를 조정하거나 소금(salt)과 계면활

성제(surfactant)같은 대전된 첨가제들을 사용함으로써 조정할 수 있었다. 그림 1은 10-3M KCl 용액내에 첨가제를 추가하거나 추가하지 않았을 때 슬러리내의 콜로이달 실리카의 pH에 따른 zeta potential의 변화를 보여준다. 계면활성제가 콜로이달 실리카 슬러리에 첨가되었을 때, 제타 포텐셜은 0에서부터 증가하였고, pH 2-3 범위에서 전하의 급격한 반전이 일어났다. 그래서 화학적으로 추가된 pH 2.5의 콜로이달 실리카 슬러리에서 파티클의 산포도는 90일동안 안정적이었다.

산성 콜로이달 실리카 슬러리에 계면활성제를 추가하면, 실리카 파티클은 양성의 제타 포텐셜을 가지게 된다. 결과적으로, Cu 웨이퍼 표면과 콜로이달 실리카 파티클간의 상호작용력은 서로 반발하게 된다. 그들은 모두 같은 (+)전하를 가지게 된다. 화학적 추가된 콜로이달 실리카 슬러리를 이용한 Cu 웨이퍼는 화학물을 이용하지 않은 슬러리보다 더 깨끗했다. 이것은 post-CMP cleaning에서 매우 중요한 요소이다.



(a) 화학적 첨가된 colloidal silica slurry at pH 2.5



(b) colloidal silica slurry at pH 2.5

그림 2. Particle Contamination on Cu.

전기화학적 테스트를 통해 tantalum nitride CMP의 향상을 얻었다. Potentiostat는 구리(Cu)와

tantalum nitride의 전기화학적 특성과 전위역학적 (potentiodynamic) 특성을 측정하는 데 사용하는 장비이다. potentiostat과 회전식 디스크 시스템 (rotating disk system)을 사용하여, 비슷한 연마 조건(100rpm)에서 테스트가 행해졌다. 회전식 디스크 전극은 유체역학적 상태(hydrodynamic condition)에서의 tantalum nitride과 구리(Cu)의 용해 작용을 조사하기 위해 사용되었다. 그림 3은 Cu와 TaN의 Tafel 곡선을 보여준다. pH 2.5의 tantalum nitride과 slurry의 경우, open-circuit potential의 상승과 전류밀도의 증가가 있었다. 이들 결과는 pH 2.5의 산성 슬러리는 tantalum nitride를 쉽게 제거하게 만든다는 것을 보여준다. 필시 TaN 표면의 화학적 변화가 낮은 pH에서 더 활발하게 이루어질 것이다. 이 현상을 연구하기 위해 우리 연구실에서 더 많은 연구가 행해지고 있는 중이다.

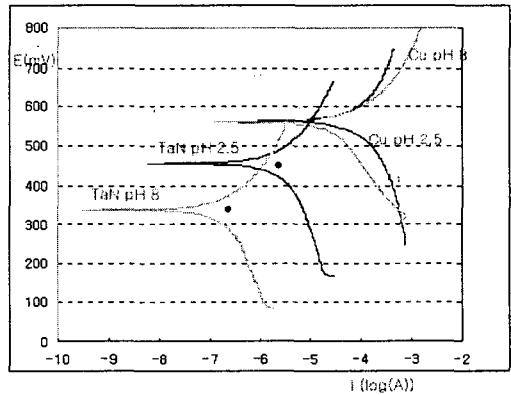


그림 3. Cu 및 TaN의 Tafel 곡선.

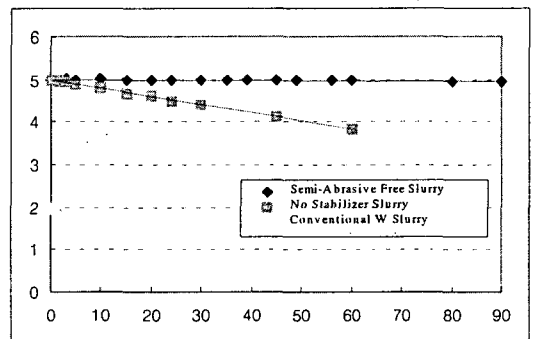


그림 4. Stability evaluation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in slurry.

구리를 연마하기 위해 사용되는 일반적인 화학 물은 텅스텐(tungsten) 또는 ILD 연마에 사용되는 화학물보다 더욱더 복잡하다. 구리 슬러리에서 산화제는  $Cu_2O$ ,  $CuO$ ,  $Cu(OH)_2$  같은 구리 이온들을 표면에서 산화시키게 된다. 일반적인 산화제는 불안정한 과산화수소이다. 그러나 그림 4에서 보듯이 금속과 암모늄(ammonium)과 아민(amine)이 없고 organic acid에 있을 경우, 슬러리의 과산화수소는 매우 안정적이고, 용해도가 0.001wt%/day 이하였다. 그래서, 불안정한 과산화수소 때문에 슬러리의 이같은 타입은 재래적이고 불편한 두 패키지 시스템보다는 단일 패키지 시스템에서 더 잘 활용되어 진다.

#### 4. 결론

새로운 semi-abrasive free slurry(SAFS)이 제안되었다. 이 슬러리는 0.5wt%이하의 acid colloidal silica, 과산화수소, 다른 첨가물로 이루어져 있다. SAFS는 좋은 과산화수소 안정성과 뛰어난 콜로이드 실리카 분산력을 가지고 있으며, Post-CMP cleaning을 쉽게 만들고, TaN CMP 과정을 촉진시킨다. 우리는 실제 연마실험에 특수 화학물과 전기화학적 conduct를 적용했다. 이와 같은 연구법은 단일 패키지 시스템에서의 단일의 최초의 Cu CMP의 개발에 유용할 것이다.

#### 감사의 글

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

#### 참고 문헌

- [1] Joseph M. Steigerwald, Shyam P. Murarka, Ronald J. Gutmann, Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials, John Wiley & Sons, Inc. (1997)
- [2] Shyam P. Murarka, Igor V. Verner, Ronald J. Gutmann, Copper- Fundamental Mechanisms for Mechanisms for Microelectronic Applications, John Wiley & Sons, Inc (2000)
- [3] Shin Hwa Li, Robert O. Miller, Chemical Polishing in Silicon Processing, Semiconductor and Semimetals vol.63, Academic Press (2000)
- [4] Jong-Heun LIM, Min-Ho KIM, Jong-Dai PARK and Chan-Seok PARK, Characteristics of Slurry Including Phosphoric Acid for CMP of Copper and Tantalum Nitride, 7th CMP-MIC Conference, Santa Clara, CA (2002)
- [5] Dae-Hong EOM, Jin-Goo Park and Eung-Sug LEE, Effect of Organic Acids in Copper Chemical Mechanical Planarization Slurry on Slurry Stability and Particle Contamination on Copper Surfaces, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.41 pp1305 (2002)
- [6] Srimi Raghaven and Wayne Huang, Electrochemical Behavior of Copper and Tantalum in Silica Slurries Containing Hydroxylamine, 6th VMIC Conference, Santa Clara, CA (1999)
- [7] Ritva Lindberg and Goran Sundholm, Studies of Adhesion of Metal Particles to Silica Particles based on Zeta Potential Measurements, J. Dispersion Science and Technology, 20, 715-722 (1999)
- [8] J. Gavoille and J. Takadoum, Study of Surface Forces Dependence on pH by Atomic Force Microscopy, J. Colloidal and Interface Science, 250, 104-107 (2002)
- [9] Masanobu Hanazono, Jin Amanokura and Yasuo Kamigata, Development and Application of an Abrasive-Free Polishing Solution for Copper, MRS Bulletin, Vol.27, No.10 (2002)
- [10] Jinru Bian, John Quanci and Matthew VanHanehem Removal of TaN/Ta Barrier with Variable Selectivity to Copper and TEOS, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.732E (2002)