구리 CMP시 확산방지막의 부식특성

이도원, 김남훈, 임종흔*, 김상용**, 이철인***, 장의구

중앙대학교, 동진세미컬*, 아남반도체**, 안산공대***

Corrosion Characteristics of Diffusion Barrier in Copper CMP

Do-Won Lee, Nam-Hoon Kim, Jong-Heun Lim*, Sang-Yong Kim**, Chul-In Lee***, and Eui-Gu Chang

Chung-Ang University, Dong-Jun Semichem*, Dongbu-Anam Semiconductor**, Ansan College of Technology***

Abstract

The corrosion characteristics of diffusion barrier in Copper CMP has been investigated. Key experimental variables that has been investigated are the corrosion rate by different agents containing slurry of Cu CMP. Whenever Cu and Ta films were corroded adding each oxidizer, the corrosion rate of Ta was much lower than that of Cu. That is, the difference in the corrosion rates of Ta by oxidizer was not larger as compared with Cu. As corroded by complexing agents, the corrosion rate of Ta was close to 0. The corrosion rate of Ta increased as added HNO_3 and CH_3COOH compared with the reference slurry; on the other hand, it decreased with addition of HF. In addition, resulting corrosion rate went up with lower pH of agent. The corrosion rates by agents were however significant small; hence, it doesn't affect on the removal rate of Cu CMP practically. Consequently, this can be explained by assuming that the mechanical effect dominates than the chemical effect on the polishing rate of Ta(TaN).

Key Words : CMP, Cu, Ta, corrosion

1. 서 론

반도체 소자의 고속화 및 고집적화에 따라 Cu CMP는 차세대 초고직접회로의 3차원 다층 배선구조를 위한 ILD, IMD, PMD층의 평탄화 기술로 현재 많은 연구가 진행되고 있다. Cu는 현재 배선용으로 사용되는 Al-Cu(0.5%)합금에 비해 전기 저항율이 낮고 electromigration이 적으므로 더 소형화되고 집적화된 IC chip 제작을 위한 유력한 대체 배선용 재료로 입증되었고 연구되어져 왔다.[1] 그러나 Cu는 확산계수가 매우 커서 산화막과 Si 내부로의 깊은 침투로 인해 실리콘 기판을 오염시킬 수 있으며 Si내의 오염은 접합누설전류를 증가시키고 반도체 소자의 손상을 일으키는 것으로 알려져 있다. 따라서 구리 금속과 산화막 사이에 Cu 확산을 방지하기 위한 확산방지물질의 개발과 연구가 이루어지고 있다.[2] Cu에 대한 확산방지막으로서 여러 가지 물질들이 연구되어 왔으며, 이 중에서 TiN과 Ta(TaN)가 유력한 물질로 떠올랐다. 비록 TiN는 Ta에 비해 간단한 공정으로 확산방지막을 얻을 수 있지만, Ta는 Ti에 비해 뛰어난 확산방지 특성과 소자의 향상된 수명을 획득할 수 있기에 더욱 주목받고 있다.[3] 그래서 Cu CMP 공정에서는 Ta(TaN)의 CMP도 함께 고려해야 한다. 이번 실험은 Ta의 연마에 영향을 끼치는 부식 특성에 대한 실험을 진행하였다.

2. 실 험

Cu CMP용 슬러리의 구성성분중 산화제에 대한 부식정도 실험을 EG&G 273A potentiostat를 통해 진행하였다. 기존의 Tafel curve 대신 신뢰성이 있는 분석을 위해 polarization resistance(Rp)법을 이용했다. 이때 평형전위를 기준으로 ±20㎷를 잡고 이 때의 E vs I slope를 구하여 이를 통해 부식정도를 구했다. 소프트상에 기본으로 들어가는 값인 Beta anodic(βa)과 Beta cathodic(βc)은 0.1V/decade로 고정시켰다. 산화제인 H_2O_2, HNO_3, $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6$, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, KIO_3, $(NH_4)_2S_2O_8$, $Fe(N0_3)_3$에 대하여 함량은 1%로 고정하여 Cu막과 Ta막에서의 부식특성을 실험했으며, 각각의 부식정도와 Cu 부식정도/Ta 부식정도 비율등을 측정하였다. complexing agent에 대한 부식 실험에서는 간단하게 H_2O_2, ammonium oxalate 1%, H_2O_2+ammonium oxalate 1%에 대해서 측정해 보았다. 기초 시약에 따른 Ta의 부석 실험에서는 슬러리 reference의 기본적인 조성을 P-4 5%, H_2O_2 5%, Tartaric acid 0.3%, BTA 0.05%, KOH 0.15%로 맞추었다. 여기에 Ta의 wet etchant로 쓰이는 HNO_3, HF, CH_3COOH에 대한 Ta의 부식특성을 파악하기 위해 각각 0.2, 0.5%씩을 첨가하였고, 시약별 pH를 변화시켜서 부식정도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산화제에 대한 부식정도 실험

그림 1은 산화제에 대한 Cu와 Ta의 부식정도이다. Cu에서는 $(NH_4)_2S_2O_8$, $Fe(N0_3)_3$가 큰 부식정도를 보였고, Ta에서는 HNO_3, $KMnO_4$가 다른 산화제에 비해 큰 부식정도를 보였지만 매우 미미한 값이었다. 일반적으로 CMP의 산화제로 많이 쓰이는 H_2O_2의 경우 Cu와 Ta 모두에서 가장 낮은 부식정도를 가지는 특성을 보였다. 부식정도가 매우 낮으면서도 실제 CMP공정에서 많이 쓰이는 이유는 연마시 H_2O_2가 다른 좋은 특성을 지니고 있기 때문으로 추론된다.

표 1은 산화제에 대한 Ta와 Cu의 부식정도 비율을 나타낸 것이다. 산화제에 대한 Ta의 경우 Cu에 비하여 부식정도가 현저하게 떨어짐을 알 수 있다. 특히 $(NH_4)_2S_2O_8$, $Fe(N0_3)_3$는 그 비율이 엄청

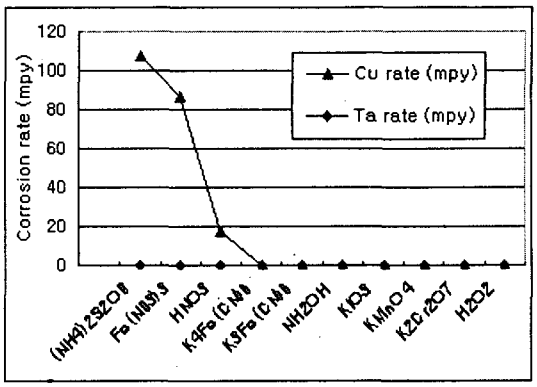

그림 1. 산화제에 대한 Cu와 Ta의 부식정도.

표 1. 산화제에 대한 Ta와 Cu의 부식정도 비율.

chemical	pH	Cu rate (mpy)	Ta rate (mpy)	Cu rate / Ta rate
$(NH_4)_2S_2O_8$ 1wt%	3.18	107.7	0.0104	10355.8
$Fe(N0_3)_3$ 1wt%	1.99	86.34	0.0113	7640.7
HNO_3 1wt%	0.88	17.31	0.0345	501.7
$K_4Fe(CN)_6$ 1wt%	6.98	0.3328	0.0018	184.9
$K_3Fe(CN)_6$ 1wt%	7.08	0.2830	0.0105	27.0
NH_2OH 1wt%	9.98	0.2278	0.0004	569.5
KIO_3 1wt%	6.17	0.1009	0.0031	32.5
$KMnO_4$ 1wt%	6.84	0.0701	0.0701	1.0
$K_2Cr_2O_7$ 1wt%	4.18	0.0331	0.0138	2.4
H_2O_2 1wt%	6.10	0.0171	0.0013	13.2

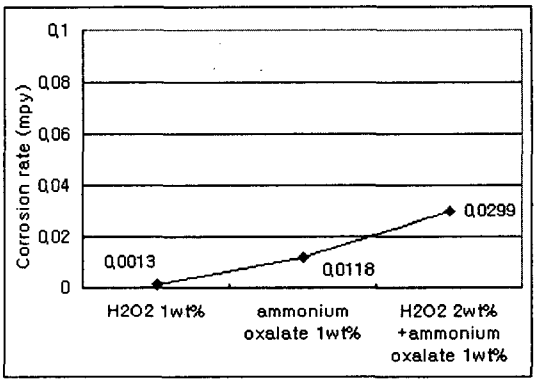

그림 2. complexing agent에 대한 Ta의 부식정도.

나게 큼을 알 수 있다. 이는 Ta의 경우 산화제에 따른 부식정도의 차이가 크지 않지만, Cu는 그 차이가 시약별로 크기 때문이다. 이 비율은 실제 Cu

CMP에 사용하게 될 1st, 2nd 단계의 슬러리에 선택비를 위해 바로 적용될 수 있다. Cu를 주로 연마하는 1st 단계에서는 선택비가 커야 하며, Cu와 확산방지막을 동시에 연마하는 2nd 단계에서는 선택비가 1에 가까워야 한다.

3.2 complexing agent에 대한 부식정도 실험

그림 2는 complexing agent에 대한 Ta의 부식정도를 나타내고 있다. 3.1의 결과처럼 H_2O_2에 대해서는 거의 0에 가까운 부식정도가 나왔으며, H_2O_2+ammonium oxalate 1%에서 0.0299로 올라가는 양상을 보이기는 하나 역시 0에 가까워 부식이 거의 되지 않는 것으로 나타났다. 이는 complexing agent의 역할이 주로 Cu에 맞추었기 때문이다.

3.3 시약별 pH에 대한 Ta 부식정도 실험

시약별 pH에 따른 Ta 부식정도의 결과는 그림 3 그래프와 같다. reference에 비하여 HNO_3, CH_3COOH를 첨가한 것은 부식정도가 증가하였고 HF는 오히려 감소하였다. 전반적으로 같은 시약에서 pH가 낮을수록 부식능력이 증가하였다. HNO_3를 넣은 슬러리는 상대적으로 분산안정성이 아주 좋지 않아 1시간 후에 거의 가라앉을 정도였다.

전체 데이터를 보면 부식정도가 워낙 낮은 측정값을 가지고 있어서 실제 CMP 과정에서는 그 영향이 크지 않을 것으로 여겨진다. 이는 그림 4에 나와있는 Ta의 pourbaix diagram을 분석하면 이론적으로 추론할 수 있다. Cu의 경우 부식영역이 있는 반면 Ta는 부동태영역(Ta)와 불변태영역(Ta_2O_5)만이 존재한다. 이를 확대해 보면 그림 5와 같다. CMP에 있어서 연마제 중에서 금속 표면에 부동태가 형성되며 연마되지 않은 금속면의 부식이 진행되는 것을 방지해야 하지만, 동시에 연마면에서의 연마입자에 의한 스크래치의 발생을 억제하고 금속면이 평탄화되기 위해서는 연마면에서 상당히 느리게 부식이 일어나게 만들어야만 양호한 특성을 얻을 수 있다. 이러한 이유로 CMP는 슬러리 속에서 부동태가 약간만 용출되는 조건에서 이루어지게 한다. CMP 공정은 연마제의 pH를 조절함과 동시에 산화제를 첨가함으로서 부동태영역중 부식과의 경계 근처인 조건에서 실시하게 되지만, Ta는 부식영역이 존재하지 않는다. 이번 실

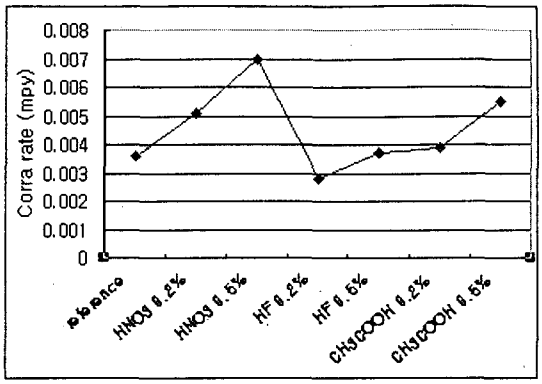

그림 3. 시약별 pH에 따른 Ta의 부식정도.

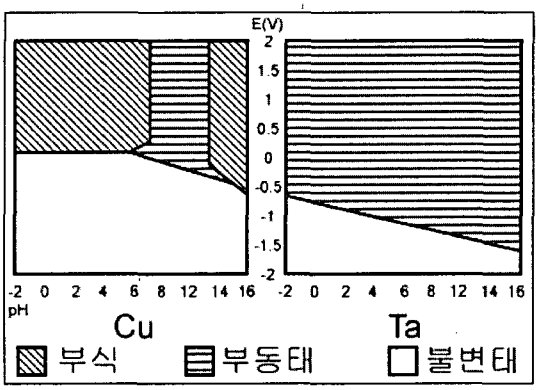

그림 4. Cu와 Ta의 pourbaix diagram (E vs pH).

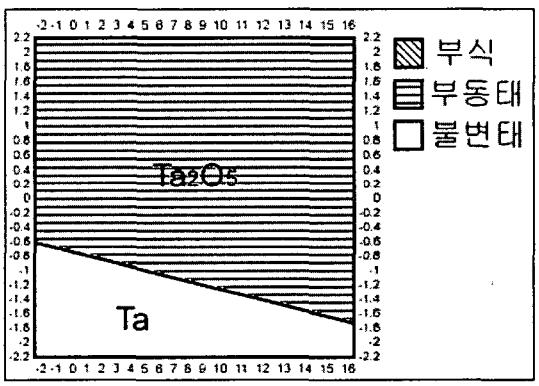

그림 5. Ta의 pourbaix 확대 그림.

험의 산화제와 complexing agent등의 여러 시약들에 대한 부식정도 측정 결과도 거의 0에 가까운 값을 나타낸다. 왜냐하면 Ta는 큰 내식성을 가져

서 부동태 피막이 모든 전위 뿐만 아니라 모든 pH에 걸쳐 안정적으로 존재하기 때문이다. 현재까지의 연구로는 concentrated HF만이 Ta_2O_5를 용해할 수 있다고 알려져 있다. 실제 연마에서도 슬러리와 닿았을 때 Ta_2O_5의 형태로 부동태되고 Ta와 Ta_2O_5를 연마해야 하는 메커니즘을 가지고 있어서 높은 제거율이 나오지 않는다. 현재의 연마기술에서 Ta의 제거율은 1000Å/min이하로 낮은 값을 가지고 있어서, 현 CMP 공정의 2nd 단계에서는 Ta의 제거율을 증가시키는 것은 어려움이 많다. 이때 Cu의 제거율을 몇백 Å단위로 맞추어 선택비를 맞추어 준다.

4. 결 론

Ta는 모든 산화제들에 대해서 Cu에 비하여 부식정도가 현저하게 떨어졌고, 특히 $(NH_4)_2S_2O_8$, $Fe(N0_3)_3$는 그 비율이 엄청나게 컸다. 이는 Ta의 경우 산화제에 따른 부식정도가 워낙 낮아서 그 차이가 크지 않지만 Cu는 그 차이가 시약별로 많기 때문이다.

complexing agent에 대한 Ta의 부식 실험에서는 H_2O_2를 첨가했을 때 거의 부식이 일어나지 않았고, H_2O_2+ammonium oxalate 1%에서도 약간 올라갔지만 역시 0에 가까운 부식정도가 나타났다. 이는 complexing agent의 역할이 주로 Cu의 부식에 맞추었기 때문이다.

reference에 HNO_3, CH_3COOH를 첨가하여 Ta의 부식정도는 증가하였고, HF를 첨가한 것은 감소하였다. 모든 시약에서 그 함량을 변화시켰을 때, pH가 낮으면 부식정도가 증가하였다.

산화제, complexing agent등 슬러리로 연구되고 있는 시약들에 대한 부식정도의 측정값은 매우 미미하여 실제 CMP공정의 제거율에는 큰 영향을 끼치지 않는 것으로 나타났다. 따라서 Cu CMP 공정시 Ta와 TaN의 제거율은 화학적 효과보다는 물리적인 측면이 우세한 것으로 추론된다.

감사의 글

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

참고 문헌

[1] 김상용, 서용진, 김태형, 이우선, 김창일, 장의구, "Chemical Mechanical Polishing(CMP)공정을 이용한 Multilevel Metal 구조의 광역평탄화에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 제11권, 제12호, p.1084, 1998.

[2] 장성근, "구리 확산에 대한 Pt/Ti 및 Ni/Ti 확산 방지막 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 제16권, 제2호, p. 97, 2003.

[3] D. Hansen, G. Moloney, and M. Witty, "Copper CMP : The Role of Barrier Material and its effect on dishing and oxider erosion", J. of ECS, Vol. 99, No. 37, p. 136, 1999.

[4] T. Dpi, T. Kasai, and T. Nakagawa, "半導體平坦化CMP技術", 1999.

[5] M. Pourbaix, N de Zoubov, and H van Muylder, "Atlas of Electrochemical Equililibrium", Pergamon Press-CEBELCOR, 1999.