

Cu/TaN CMP시 H₂O₂ 적정방법

유해영, 김남훈, 김상용*, 김태형**, 장의구
중앙대학교, 동부아남반도체*, 여주대학**

Titration methods of H₂O₂ in Cu/TaN CMP

Hae-Young Yoo, Nam-Hoon Kim, Sang-Yong Kim*, Tae-Hyung Kim** and Eui-Goo Chang
Chung-Ang University, DongbuAnam Semiconductor*, Yeojoo Institute of Technology**

Abstract

The oxidizer plays an important role in the metal chemical mechanical polishing(CMP) slurry. Currently, the oxidizer used in CMP slurry is nearly divided into several kinds such as Fe(NO₃)₃, H₂O₂, KIO₃ and H₅IO₆. It is generally known that oxidizer character of H₂O₂ is more effective than other oxidizers. In this work, we have been studied the characteristics for the H₂O₂ concentration of copper slurry, which can applicable in the recent semiconductor manufacturing process. Also, it plays an important role in the planarization of copper films using copper slurries during micro-electronic device fabrication. In this work, we confirmed that removal rate of Cu/TaN changed by H₂O₂ concentration on copper slurry. And we used KMnO₄ in the measurement method of H₂O₂. In analysis results, we confirmed that the difference of results is large. We thought that the difference was due to organic component existence. So in titration method of H₂O₂ concentration, we used Na₂S₂O₃ instead of KMnO₄ as solution. Consequently, using the titration method, we could calculate correct data reduced error. And H₂O₂ concentration has been adjusted to the target concentration of 0.1wt%.

Key Words : H₂O₂, Cu/TaN, CMP(Chemical Mechanical Polishing), slurry, Na₂S₂O₃

1. 서론

반도체 소자의 고속화 및 고집적화에 따라 CMP는 차세대 초고집적회로의 3차원 다층 배선구조를 위한 평탄화 기술로 현재 많은 연구가 진행되고 있다. 금속막용 슬러리에서 보통 산성의 용액에 Fe(NO₃)₃, H₂O₂ 등의 산화제를 포함하고 있는데, 이들 산화제가 금속 표면을 산화시켜 부동태 막을 형성한다. 그리고 단차가 높은 지역의 피막은 연마제 입자에 의해 기계적으로 제거되고 새로 들어난 금속 층은 슬러리에 포함된 etchant에 의해 화학적으로 식각됨과 동시에 산화제에 의해 부동태 막이 형성되는 과정을 반복하여 연마가 진행되는 것이

다. 그리고 산화제는 Fe(NO₃)₃, H₂O₂, KIO₃, H₅IO₆ 등과 같이 여러 가지 종류가 있는데, 이 중에서 H₂O₂가 여러 가지 면에서 좋은 특성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 특히 H₂O₂ 농도 변화는 제거율의 변화에 많은 영향을 준다.[1] 이렇게 H₂O₂는 반도체 제조공정 동안에 copper 슬러리에 사용되어 copper film의 평탄화에 중요한 역할을 하고있다. 이 실험의 목적은 copper 슬러리에서 H₂O₂ 농도 변화에 따른 특징들을 분석하여 H₂O₂가 CMP에서의 역할과 중요성에 대하여 알아보고, H₂O₂ 농도를 분석하기 위하여 적정법을 이용하여 슬러리내의 H₂O₂ 농도를 분석하는 방법을 알아보는 것이다.

2. 실험

이 실험에서 먼저 우리는 copper 슬러리에 31% H₂O₂를 DIW로 희석후, 슬러리와 3:1로 혼합하여, 최종적으로 H₂O₂ 0.1wt%를 맞추었다. 혼합후 copper 슬러리내의 H₂O₂ 농도 분석을 실시하였다. 분석법은 액상내의 H₂O₂ 농도 측정의 대표적인 적정법인 1N-KMnO₄를 이용한 산화적정을 이용하여 분석을 실시하였다. 분석 장비는 716 DMS Titrino를 사용하였고 전극은 산화환원 전극(3M KCL, Metrohn 6.045100)을 사용하였다. 그리고 sample 제조는 DIW 100g+ 50% H₂SO₄ 10ml+ Slurry 5~6g으로 만들었다. 그런데 KMnO₄를 이용한 방식에서는 오차범위가 크기 때문에 다른 새로운 방식으로 실험을 하게 되었다. 따라서 본 연구에서는 적정법으로 0.1N-Na₂S₂O₃를 이용하여 다시 분석을 실시하였다. 여기서는 슬러리는 10g을 첨가하였고, 10wt% H₂SO₄ 5ml, 10wt% KI 10ml를 첨가하여 실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. H₂O₂ 농도에 따른 Cu/TaN 제거율 측정 실험

현재 CMP 공정 중에서 차세대 반도체 칩의 금속 배선 재료로 Cu CMP 연구가 진행 중이다. 이 연구에서 슬러리 조성이 가장 큰 비중을 차지하고 있으며, 슬러리를 구성하는 화학물질들의 비율을 조절하여 Cu를 CMP 하기위한 최적의 슬러리 조건을 조성하는 것이 가장 큰 과제가 되고 있다. 슬러리에 첨가되는 화학물질에는 여러 가지 종류가 있는데, 이 중에서 산화제로 쓰이는 H₂O₂는 농도 변화에 따라서 제거율등이 달라진다는 특성을 가지고 있다고 알려져 있다.[2] 먼저 이 실험에서 우리는 copper 슬러리에서 H₂O₂ 농도 변화에 따라서 변화하는 제거율을 조사하였다. 그림 1에서 보면 H₂O₂의 초반 소량 첨가에 Cu의 제거율이 줄어드는 것을 볼 수가 있고, TaN의 경우에는 H₂O₂ 농도 변화에 따라서 제거율이 크게 상승함을 볼 수가 있었다. 주지할 것은 미량의 산화제 농도 변화에 따라서도 제거율변화가 상당히 크다는 것이다. 이 제거율의 변화는 Cu/TaN CMP에서 상당히 중요한 요소중 하나이다.

3-2. 0.1N-KMnO₄ 적정법을 이용한 H₂O₂ 농도

측정 실험

3-1 실험에서 볼 수 있듯이 H₂O₂의 농도변화는 Cu/TaN CMP에 상당히 중요한 영향을 미친다. 따라서 copper 슬러리에서 H₂O₂의 농도를 정확히 조절해야 하는 필요성이 있다. 슬러리에서 H₂O₂의 농도를 조절하는 방법에는 산화적정법이 있다. 산화적정은 산화제의 표준용액을 써서 시료물질을 완전히 산화시키는데 소모된 양을 측정하여 시료물질을 정량하는 부피분석법의 하나이다.[3]~[4] 그림 2는 액상내의 H₂O₂농도 조절의 대표적인 적정법인 0.1N-KMnO₄를 이용한 방법을 이용하여 분석을 실시한 것이다. 실험에서 우리는 산화환원적정법으로 전극 미사용 분석자를 유관(변색여부식별)으로 측정을 하였다. 분석결과 Test A와 Test B와 Test C 사이에 오차가 많이 나는 것을 그림 2에서 볼 수가 있다. 원인을 분석결과 오차는 슬러리에서 적정에 영향을 끼칠 수 있는 organic components의 존재로 인한 것으로 확인되어졌다. 따라서 KMnO₄를 이용한 적정방법에서는 오차 범위가 크기 때문에 우리는 좀더 정확한 결과 값을 얻을 수 있는 다른 적정방법을 모색하게 되었다.

3-3. 0.1N-Na₂S₂O₃ 적정법을 이용한 H₂O₂ 농도 측정 실험

우리는 3-2 실험에서 슬러리의 H₂O₂의 농도를 조절하는 적정법으로 0.1N-KMnO₄를 사용하였는데, 이 방법에 오차가 많음을 확인하였다. 3-2 실험의 오차 값을 줄일 수 있는 방법으로 우리는 H₂O₂ 농도 측정 방법에서 0.1N-KMnO₄를 사용하는 대신 0.1N-Na₂S₂O₃를 사용하여 표 1에서 보는 것과 같이 3-2 실험에 비해 Test A, Test B Test C 사이에 오차를 줄일 수 있었고, 재현성도 확보할 수 있었다. 그리고 경험적 실험결과를 통해서 다음과 같은 공식을 얻을 수 있었다.

$$H_2O_2(\%) = (0.1701 * T) / X$$

위의 공식에서 X는 sample 슬러리의 양(X g)을 나타내는 것이고 T는 0.1N-Na₂S₂O₃의 양(T ml)을 나타낸다. 표 1에서 볼 수 있듯이 결과 값이 spec 0.1wt%에 거의 맞추어진 것도 확인할 수가 있었다.

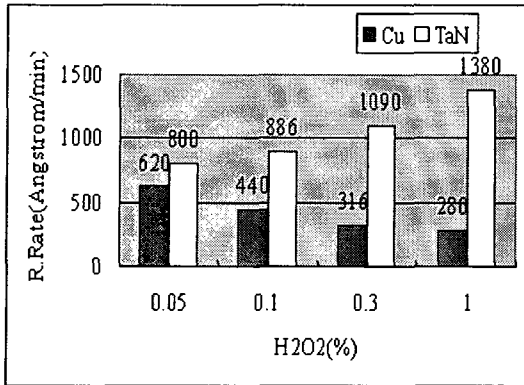
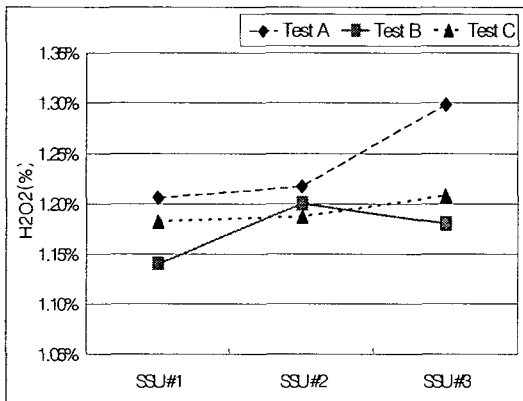


그림 1. H₂O₂ 농도에 따른 Cu/TaN 제거율.



※ SSU: Slurry Supply Unit

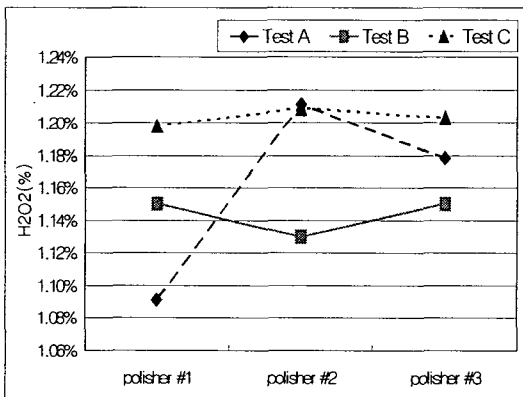


그림 2. H₂O₂ 농도 측정 방법에서 적정법으로

KMnO₄ 사용 시 분석결과.

표 1. H₂O₂ 농도 측정 방법에서 적정법으로 0.1N-Na₂S₂O₃ 사용 시 분석결과.

	Test A	Test B	Test C
Slurry supply unit	0.083%	0.083%	0.088%
polisher	0.072%	0.081%	0.088%
Spec.	0.1wt%		

4. 결론

이번 연구에서 우리는 슬러리에서 미량의 H₂O₂ 농도변화가 Cu/TaN에서 제거율에 영향을 주어 CMP에서 상당히 중요한 역할을 하고 있다는 것을 확인하였다. 따라서 H₂O₂의 정확한 농도 측정 방법을 강구하게 되었다. 현재 슬러리에서 대표적인 적정법으로는 KMnO₄ 방법이 사용되고 있는데, 우리는 첫 번째 실험을 통하여 이 방법에 오차가 상당히 크다는 것을 확인하였다. 오차의 원인은 슬러리 내에 적정에 영향을 줄 수 있는 organic components의 존재로 인한 것으로 조사되었다. 따라서 오차를 줄일 수 있는 방법으로 Na₂S₂O₃ 적정법을 제안하여 각 Test들 사이의 H₂O₂ 농도 오차를 많이 줄일 수 있었고, 결과 값도 spec 0.1wt%에 거의 맞출 수 있었다. 한편, 다수의 경험적 실험 결과를 통해서 H₂O₂ 산화제 농도 측정 방법을 위한 수식을 제시하였다. 같은 조건에서라면 본 논문에서 제시한 공식을 통하여 H₂O₂ 산화제의 농도를 조절할 수 있을 것으로 사료된다. 이와 같은 실험 결과를 토대로 앞으로 Cu/TaN CMP 공정에 첨가되는 슬러리 내에 H₂O₂ 농도 측정을 위한 적정법은 Na₂S₂O₃가 최적의 적정법으로 판단된다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] 이도원, 김남훈, 임종훈, 김상용, 이철인, 장의구, "구리 CMP시 확산방지막의 부식특성", 한국전기전자재료학회논문지, 춘계학술대회 논문집, pp.162 ~ 165, 2003.
- [2] 김남훈, 김인표, 임종훈, 김상용, 이우선, 장의구, "알루미나 슬러리의 화학조성에 따른 구리 CMP 공정 특성", 대한전기학회 전기재료 연구회 춘계학술대회 논문집, pp.56-58, 2003.
- [3] 박병빈, 신호상, 이한형, "위상각 측정에 의한 적정의 정확한 종말점 검출법에 관한 연구", 분석과학, vol.12, No.4, pp.290 ~ 299, 1999.
- [4] 최규원, "산화-환원 적정 곡선", 대한화학회지, Vol.11, No.4, pp.159 ~ 165
- [5] 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, pp.3563-3566, 1996.
- [6] J. Hernandez, P. Wrschka, and G. S. Oehrlein, "Surface Chemistry Studies of Copper Chemical Mechanical Planarization", Journal of The Electrochemical Society, 148 (7), pp.G389-G397, 2001.
- [7] Seiichi KONDO, Noriyuki SAKUMA, Yoshio HOMMA, Naofumi OHASHI, "Slurry Chemical Corrosion and Galvanic Corrosion during Copper Chemical Mechanical Polishing", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.39, pp.6216-6222, 2000.