

## 부식방지제(BTA)가 첨가된 Cu CMP 슬러리에서의 연마거동과

김인권, 강영재, 홍의관, 김태곤, 박진구  
한양대학교 금속재료공학과

### Polishing Behavior and Characterization of Cu Surface in Citric Acid based Slurry with Corrosion Inhibitor (BTA)

In-Kwon Kim, Young-Jae Kang, Yi-Kwan Hong, Tae-Gon Kim, Jin-Goo Park  
Hanyang Univ.

**Abstract :** 본 연구에서는 Cu 슬러리에 부식방지제인 BTA를 첨가하여 슬러리내의 과수의 농도, pH의 변화, 연마입자의 종류에 따라 연마거동에 미치는 영향과 각 chemical 변화에 따른 Cu surface의 변화를 살펴보았다. BTA (Benzotriazole,  $C_6H_4C_3H$ )를 첨가함으로써 본 연구에서 시행된 pH와 과수의 변화에 상관없이 Cu-BTA film을 형성하여 Cu의 dissolution을 최대한 억제하는 것을 확인할 수 있었다. 또 그로인해 BTA를 첨가하지 않았을 때보다 얇은 passivation layer를 형성함을 알 수 있었고 contact angle도 더 높았다. 연마율의 경우에도 BTA가 첨가됨으로써 감소됨을 확인할 수 있었고 연마입자로 alumina particle을 사용한 경우에는 pH6, 과수 10vol%이상에서는 오히려 연마율이 증가하였다. fumed silica의 경우에는 hardness가 작아 mechanical적인 제거력이 낮아 BTA가 첨가되어도 연마율에는 큰 영향이 없었다.

**Key Words :** Cu CMP, BTA, Benzotriazole

#### 1. 서 론

Cu는 낮은 electric resistivity와 높은 electromigration resistance 특성으로 인해 배선재료로써 널리 사용되어지고 있다 [1]. Cu CMP 공정 후 dishing과 erosion이 발생하게 되는데 이를 방지하기 위해 CMP slurry내에 BTA를 첨가시켜 준다. BTA는 Cu의 부식을 막기위해 corrosion inhibitor로써 가장 널리 사용되어지고 있는 것 중에 하나이다 [2-3]. Slurry내에 BTA를 첨가시켜줌으로써 Cu 표면에 Cu-BTA 층을 형성시켜 Cu의 corrosion을 억제시킨다 [4-7]. 이로 인해 Cu 표면의 높은 지역은 CMP중 pad와 abrasive particle에 의해 polishing되어 제거되고 낮은 지역은 Cu-BTA passivation film에 의해 etching으로부터 보호되어 결국 dishing과 erosion을 최소화 시킬 수 있다. CMP 공정중 BTA의 영향은 slurry내의 chemistry와 abrasive particle에 의해 영향을 받는다. 본 연구에서는 slurry내 chemical에 따른 Cu surface의 변화와 pH,  $H_2O_2$ 와 abrasive particle의 변화에 따른 polishing 거동을 살펴보았다.

#### 2. 실험

이 실험에서는 Cu가 1.2 $\mu$ m의 두께로 도금된 Cu wafer를 2.0 x 2.0cm<sup>2</sup>로 잘라 각 chemical에 따라 10분동안 dipping 하여 Cu 표면에 생성된 film의 thickness와 contact angle을 각각 variable angle spectroscopic ellipsometer (VASE, J. A. Woollam Co.)와 contact angle analyzer (Krüss G10)를 이용하여 측정하였다. etching test는 2.0 x 2.0cm<sup>2</sup> Cu disk를 이용하여 각 조건의 chemical내에 dipping시켜 0.1 mg sensitivity를 가진 microbalance로 etching 전과 후의 무게

변화를 측정하여 계산하였다. Cu 표면의 Cu, O, C의 농도를 Auger Electron Spectroscopy (AES)를 이용하여 측정하였다. Cu CMP slurry에는 연마입자로써 alumina (Degussa, 99.99%, 13nm)와 fumed silica particles (Degussa, 99.99%, 30 nm)을 사용하였고 Citric acid를 complexing agent로 hydrogen peroxide를 oxidant로 사용하였다. BTA(99%)와  $NH_4OH$ 는 각각 부식방지제와 pH 적정제로 사용하였다. Polishing test는 Cu disk(100mm)로 frictional polisher (G&P Tech., POLI-500, Korea)를 이용하여 실행하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

그림1은 과수농도가 증가함에 따라 BTA를 첨가했을때와 하지 않았을때 Cu wafer 표면의 passivation film 두께를 보여 준다. BTA가 첨가되지 않았을때 과수의 농도가 증가함에 따라 Cu oxide가 증가한다. BTA가 첨가되면 Cu 표면에 Cu-BTA film의 형성으로 Cu oxide의 두께를 감소시킴을 알 수 있었다. BTA가 첨가되었을때 Cu 표면에 생성된 layer의 경우 BTA가 첨가되지 않았을때보다 높은 contact angle을 보여 표면에 Cu-BTA film이 생성되었음을 예상할 수 있었다.

그림 2는 AES를 이용하여 과수 10vol%의 solution에 BTA의 첨가여부에 따라 Cu wafer를 dipping시켰을때 Cu 표면에서의 C, O, Cu의 농도를 보여준다. BTA가 첨가됨으로써 Cu 표면의 Oxide 두께가 억제되어 감소되었음을 알 수 있다.

BTA를 첨가하여 과수 농도에 따라 pH를 2, 4, 6으로 변화시켜 slurry내에서 Cu의 static etch rate을 살펴보았다. 그 결과 과수

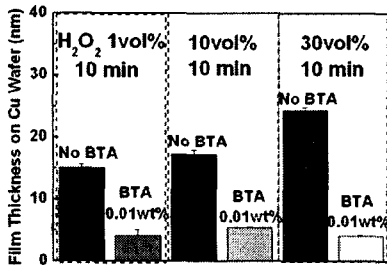


그림 1. Cu wafer 표면의 passivation layer 두께

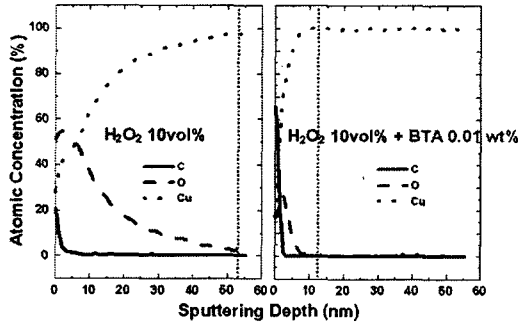


그림 2. 과수 10vol% solution에 BTA가 첨가됨에 따른 Cu 표면의 C, O, Cu의 농도

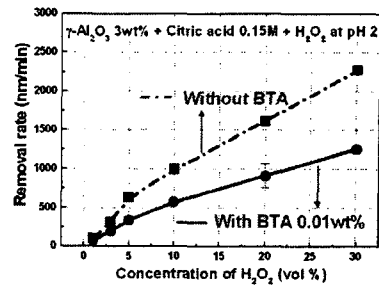
농도와 pH에 상관없이 etching이 거의 일어나지 않았고 모든 조건에서 20nm/min이하의 etch rate을 보였다.

그림 3은 연마입자로 3wt% alumina particle 3wt%를 사용하여 과수농도별 pH (a) 2, (b) 4, (c) 6에서 BTA첨가여부에 따른 Removal Rate을 살펴보았다. pH2에서는 RR에 Cu의 dissolution이 크게 영향을 미치는데 BTA가 첨가되면 Cu-BTA film의 형성으로 Cu의 dissolution을 막아 RR은 감소한다. pH와 과수가 증가할수록 Cu oxide의 성장이 많아지고 조밀해 지므로 pH4에서의 RR은 Cu의 dissolution과 함께 Cu oxide의 mechanical적인 제거도 함께 고려된다. 이때 Cu-BTA film도 oxide의 mechanical적인 제거에 의해 함께 제거되어 pH2에서보다 RR의 감소폭은 적다. pH6에서는 Cu oxide가 더욱 두꺼워지고 조밀해져 과수가 5vol%이상에서부터 감소한다. BTA가 첨가되면 RR은 감소하지만 과수 10vol%이상에서는 오히려 증가한다. 이것은 BTA가 첨가되어 Cu oxide의 두께를 감소시켜 오히려 mechanical적으로 더 제거가 쉽게 되었을 거라 예상된다.

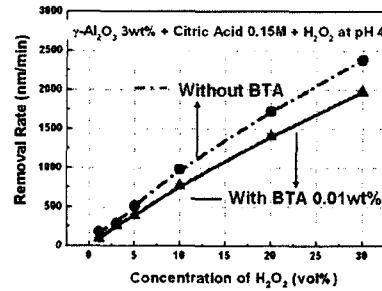
연마입자로 fumed silica particle을 사용한 경우에는 alumina particle을 사용한 경우와 RR의 경향은 비슷하였다. 하지만, fumed silica particle의 hardness가 더 작아 alumina 경우보다 낮은 RR을 보였다. pH2에서는 BTA가 첨가되어 Cu의 dissolution을 막아 RR이 약간 감소하였으나, pH4, 6에서는 연마입자의 낮은 hardness로 인해 연마입자에 의한 mechanical적인 제거영향이 크지 않아 BTA의 첨가에 의해 Cu oxide의 두께에 영향을 주어도 RR은 크게 변화하지 않았다.

#### 4. 결론

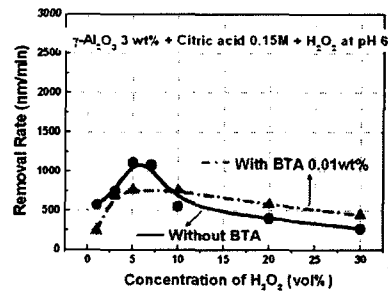
Cu CMP slurry에 BTA를 첨가함으로써 Cu 표면에 Cu-BTA film



(a) pH2



(b) pH4



(c) pH6

그림 3. 과수농도별 pH2, 4, 6에서의 Removal Rate

을 형성하여 Cu의 dissolution을 억제시키고 얇은 passivation layer를 형성하였다. alumina를 연마입자로 하여 BTA를 첨가하였을 경우 RR은 감소하였고 감소폭은 pH4보다 chemical 작용이 지배적인 pH2에서 더 컸다. fumed silica를 연마입자하여 BTA를 첨가하였을 경우 연마입자의 작은 hardness로 인해 mechanical적인 제거 영향이 적어서 RR에는 큰 변화가 없었다.

#### 참고 문헌

- [1] J. R. Lloyd, *Microelectron. Reliab.*, **39**, 1595 (1999).
- [2] Y. Ein-Eli, E. Abelev, E. Rabkin, D. Starosvetsky, *Electrochemical Society*, 150, C646-652 (2003)
- [3] M. T. Wang, M. S. Tsai, C. Liu, W. T. Tseng, T. C. Chang, L. J. Chen, M. C. Chen, *Thin Solid Film*, 518-522 (1997)
- [4] T. Notoya, G.W. Poling, *National Association of Corrosion Engineers*, **35**, 193-200 (1979)
- [5] C. H. Huang, *Plating and Surface Finishing*, **73**, 96-100 (1986)
- [6] R. Walker, *Corrosion*, **31**, 97-100 (1975)
- [7] Y. Ling, Y. Guan, K. N. Han, *Corrosion*, **51**, 367-375 (1995)