

## Cu-CMP에서 Alanine이 Cu와 TaN의 선택비에 미치는 영향

박진형 · 김민석 · 백운규\* · 박재근†

Nano-SOI 공정 연구실, 한양대학교

\*세라믹공학과, 한양대학교

### Effect of Alanine on Cu/TaN Selectivity in Cu-CMP

Jin-Hyung Park, Min-Seok Kim, Ungyu Paik\* and Jea-Gun Park†

Nano-SOI Process Laboratory, Hanyang University

\*Department of Ceramic Engineering, Hanyang University

(2005년 3월 31일 받음, 2005년 6월 20일 최종수정본 받음)

**Abstract** Chemical mechanical polishing (CMP) is an essential process in the production of integrated circuits containing copper interconnects. The effect of alanine in reactive slurries representative of those that might be used in copper CMP was studied with the aim of improving selectivity between copper(Cu) film and tantalum-nitride(TaN) film. We investigated the pH effect of nano-colloidal silica slurry containing alanine through the chemical mechanical polishing test for the 8[inch] blanket wafers as deposited Cu and TaN film, respectively. The copper and tantalum-nitride removal rate decreased with the increase of pH and reaches the neutral at pH 7, then, with the further increase of pH to alkaline, the removal rate rise to increase suddenly. It was found that alkaline slurry has a higher removal rate than acidic and neutral slurries for copper film, but the removal rate of tantalum-nitride does not change much. These tests indicated that alanine may improve the CMP process by controlling the selectivity between Cu and TaN film.

**Keywords** Copper CMP, Alanine, Colloidal silica slurry, Slurry pH, Selectivity.

## 1. 서 론

반도체 소자의 선폭 디자인 룰이 100 nm 이하로 줄어들면서 회로의 고집적화, 다층배선화가 되고 있다.<sup>1)</sup> 특히 소자의 디자인 룰이 130 nm 이하가 되면 transistor feature size가 작아짐으로 소자 동작이 디자인 룰의 감소만큼 개선되어야 하나 metal line간의 간격이 좁아짐으로써 metal line간에 유발되는 기생 캐패시턴스가 증가하여 오히려 소자 동작이 저하되는 현상이 발생된다.<sup>2)</sup> 그러므로 이를 해결하기 위해 알루미늄(Al)도선 대신에 구리(Cu)도선을 사용하고 있다. Cu배선을 사용할 경우, 기존의 Al배선을 사용한 경우보다 저항률, RC time delay, electro-migration 등에서 우수한 성능을 가지게 된다. 하지만 Cu는 에칭이 어렵고, 실리콘 내에서 확산이 매우 빠르기 때문에 확산 방지막이 필요하다. 확산방지막으로 탄탈(Ta) 또는 질화탄탈(TaN)을 주로 사용한다. 따라서 chemical mechanical polishing(CMP)공정에 있어 Cu film과 TaN film 사이에 일정 수준 이상의 선택비가 요구된다. 또한 연마 목표치 보다 더 많이 연마되는 디싱(dishing)과 에로전(erosion) 문제를 해결하기 위해서는

Cu와 TaN간의 고 선택비를 가지는 CMP용 슬러리가 필요하다. 이러한 고 선택비 공정 개발에 관한 연구가 활발히 진행 되고 있고, 그 중에서도 특히 슬러리의 특성연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>3-9)</sup> glycine을 complexing agent로 첨가하여 Cu film의 제거율을 높이고, TaN film의 제거율은 낮추어 고 선택비 슬러리로 사용하고 있다.<sup>10)</sup> 본 연구에서는 alanine 첨가된 슬러리가 pH의 변화에 따라서 연마제거율과 선택비에 미치는 영향에 관하여 연구하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 Cu film이 증착 된 8인치 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며, Cu film은 electroplating으로 증착된 것으로, 증착 된 film의 구조를 살펴보면, 먼저 실리콘 웨이퍼 위에 PTEOS 산화막이 약 3500 Å 증착되어 있고, 그 위로 확산방지막으로 사용되는 TaN과 Cu film이 각각 450 Å, 9000 Å 증착되어 있다. TaN 웨이퍼의 구조는 실리콘 웨이퍼 위에 PTEOS 산화막이 약 3500 Å, 그 위로 TaN film이 1500 Å 증착되어 있다. CMP 장비는 6DS-SP(Strasbaugh, U.S.A)를 사용하여 연

†E-Mail : parkjgl@hanyang.ac.kr

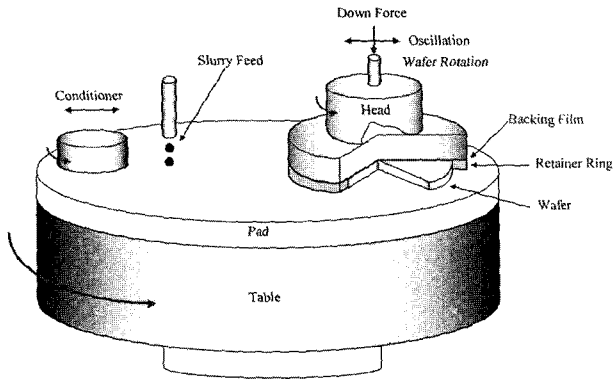


Fig. 1. The schematic of CMP equipment.

마 공정을 진행하였으며, 장비의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. CMP 공정 조건은 down force를 2, 4 psi를 가하고 back pressure는 가하지 않았다. table speed는 60, 90 rpm의 속도로 회전시키고, spindle speed를 table speed와 마찬가지로 60, 90 rpm으로 회전시키며 실험을 진행하였다. 연마가 진행 되는 동안 슬러리의 공급속도는 200 ml/min으로 공급하면서 30초 동안 연마를 진행하였다. 실험에 사용된 패드는 CMP 공정에 널리 사용되고 있는 Rodel사의 IC1000/suba IV k-groove 22.5-inch 패드를 사용하여 연마공정을 진행하였다. IC1000/suba IV k-groove의 구조는 상부는 경질로 이루어져 있고, 하부는 연질로 이루어진 이중의 구조를 가지고 있으며, 패드 중심부를 기준으로 원형의 groove를 가지는 구조이다. 연마 시 사용된 슬러리는 상용 콜로이드 실리카를 구입하여 직접 제조하였다. 연마입자의 형상은 high resolution transmission electron microscope (HRTEM: JEM-2010, JEOL, Japan)을 사용하여 측정하였다. 그 결과는 Fig. 2에서 나타낸 것처럼 일반적인 spherical type의 colloidal 실리카 형상을 가지고 있으며, 연마입자의 크기는 약 35 nm이다. oxidizer로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 2 wt%첨가하고, 선택비를 제어하기 위해 alanine을 1.5 wt% 첨가하였으며, inhibitor로 Benzotriazole (BTA)를 사용하였으며, 양은 0.01 wt%를 첨가하였다. 슬러리의 solid loading은 10 wt%, pH는 산성영역과 중성영역, 그리고 염기성 영역으로 각각 설정하여, 최종 슬러리의 pH는 각각 3.68, 7.15, 10.33으로 적정하였다. pH를 조절하는 적정제로는 산성영역은 HNO<sub>3</sub>, 염기성영역은 NH<sub>4</sub>OH를 각각 사용하였다. 웨이퍼 상에 증착된 Cu film과 TaN film의 두께 측정은 4-point probe를 사용하여 sheet resistance(Rs)값을 측정하여 두께를 계산하였다. 슬러리의 점도는 stress controlled viscometer (MCR 300, Paar Physica)를 사용하였으며, pH에 따라 슬러리 내에서 copper film의 부식 거동을 살펴보기 위해 potentiostat(PARSTAT 2273, Princeton Applied Research)를 이용하여 산화 및 환원

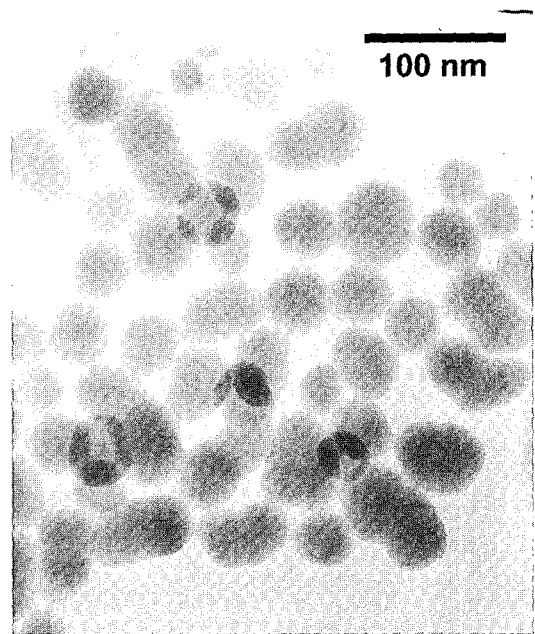


Fig. 2. TEM photograph of colloidal silica.

반응이 일어나는 corrosion current와 corrosion voltage를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

alanine이 첨가된 슬러리가 Cu film과 TaN film의 연마제거율과 선택비에 미치는 영향에 관하여 살펴보고, pH 의존성을 알아보기 위해 pH를 산성과 중성 그리고 염기성 영역으로 각각 제조하여 실험하였다. 또한 공정 조건에 따른 영향을 동시에 살펴보았다. 슬러리의 pH와 conductivity를 측정한 값은 Table 1에 나타났다. pH는 각각 산성, 중성, 염기성을 띠고 있으며, conductivity도 pH에 따라 그 값이 잘 보여주고 있다. Table 1에서 알 수 있듯이, 염기성 영역의 슬러리의 conductivity 값이 다른 영역의 슬러리에 비하여 매우 높다. 이러한 현상은 pH 적정 시, 첨가되는 titrant의 양과 밀접한 관계가 있다. 초기 슬러리의 pH는 7의 중성의 값을 나타내고 있었기 때문에, 중성으로 제조된 슬러리에는 pH 적정을 위한 titrant가 첨가되지 않았다. 따라서 중성의 슬러리의

Table 1. pH & Conductivity

	w/o alanine	with alanine		
	alkali	acid	neutral	alkali
pH	10.21	3.68	7.15	10.33
conductivity [uS/cm]	9714	1084	122.8	9620

conductivity는 가장 낮은 값을 나타내고 있다. 반면에 산성과 염기성의 슬러리는 각각 질산과 암모니아수가 첨가되어 pH를 적정하였으며, 산성의 경우 염기에 비해 질산의 양이 적게 첨가되어도 원하는 pH를 맞출 수 있었으나, 염기성 슬러리는 산성에 비해 암모니아수의 양이 많이 첨가되었다. 이러한 현상으로 인하여 염기성 슬러리의 conductivity가 가장 높게 나타났다. 또한, 산성의 슬러리를 이용하여 Cu CMP에 적용 시에는 연마율을 높이기 위해 첨가되는 산화제가 연마율에 미치는 영향이 매우 컸다. 하지만, 본 연구에서는 과량으로 첨가되는 암모니아수와 Cu 필름과의 반응을 통해 Cu 막의 산화를 유도하기 때문에 산성의 슬러리와는 다른 conductivity 값을 가지게 되는 것이다. 또한, alanine이라는 유기 첨가제를 첨가하여, Cu 막과의 첨가제간의 반응을 통해 연마율의 향상을 꾀했으며, 첨가된 alanine는 카르복실 그룹과 아민 그룹의 두 가지 functional group이 있기 때문에 Cu와 카르복실과의 반응으로 Cu-COOH의 complex를 생성 Cu의 연마율을 높이게 되며, 아민의 TaN에 대한 흡착성으로 TaN의 연마율을 저하시켜 선택비를 높일 수 있다. 첨가된 암모니아수는 Cu 막의 연마율의 촉진뿐만 아니라 사용된 실리카 슬러리의 분산안정성의 향상에도 영향을 준다. 이러한 영향을 점도거동을 통하여 알 수 있었는데, 그 결과는 Fig. 3와 같다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이, 염기성 영역의 슬러리가 alanine의 첨가에 상관 없이, 분산안정성이 높은 것을 알 수 있다. 기존의 알루미나 입자를 이용한 슬러리는 산성의 영역에서 높은 분산안정성을 보이지만, 콜로이드 실리카 슬러리는 일반적으로 염기의 영역에서 분산안정성이 높다. 따라서, 산성과 중성의 슬러리는 입자의 응집이 발생하였고, 발생된 응집입자가 높은 전단응력이 가해지면 다시 깨져 점도가 낮아 지는 shear thinning현상이 나타난다. 하지만, 염기의 슬러리는 가해지는 전단응력에 대해 변형율이 일정한 newtonian 거동을 나타내고 있다. 이러한 점도 거동을 통해 추후 진행된 Cu CMP의 연마율에 미치는 영향을 예상 할 수 있다. 점도거동이 shear thinning을 보이는 슬러리는 CMP 시 newtonian 거동을 보이는 슬러리에 비해 웨이퍼 전면에 퍼짐 현상이 현격히 줄어들게 되어, 평균 연마율의 감소와 나쁜 uniformity를 가지게 된다.

이와 같이 alanine이 첨가되고 pH가 다른 세 종류의 슬러리와 alanine이 첨가 되지 않은 슬러리를 각각 사용하여 연마 실험을 진행한 결과는 다음과 같다. 먼저 Fig. 4에 공정 조건에 따른 Cu film의 연마제거율을 나타냈다. 모든 슬러리가 연마제거율은 압력과 상대속도에 비례한다는 Preston 방정식을 잘 따르는 Prestonian 거동을 보이며, 연마 시 가해지는 압력이 높을수록, 상대속도가 빠를수록 연마제거율이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는

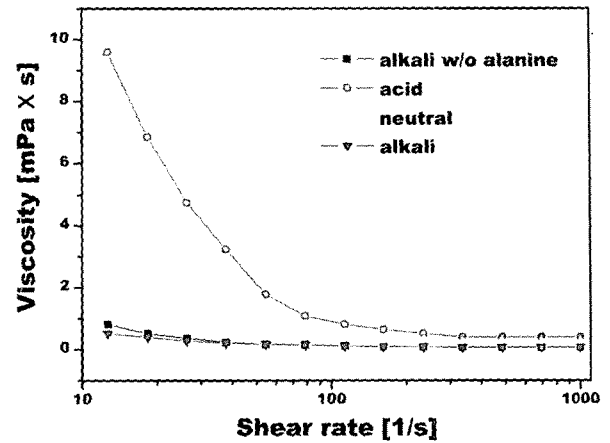


Fig. 3. The viscosity curves with/without alanine in slurries.

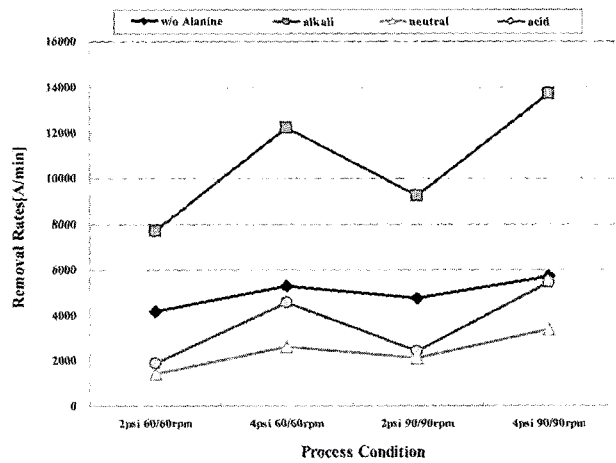


Fig. 4. The polishing removal rates of Cu film.

실험의 목적인 alanine 효과와 pH 영향을 고찰하는데, 다른 변수의 영향을 최소화하기 위함이다. pH 변화에 따른 Cu film의 연마제거율은 염기성 영역에서 가장 높은 연마제거율을 보였다. alanine이 첨가된 중성영역과 산성 영역에서는 Cu film의 연마제거율은 큰 차이가 없으며, 오히려 alanine이 첨가되지 않은 슬러리보다 더 낮은 연마제거율을 보여주고 있다. 이는 산성과 중성 슬러리에 alanine이 첨가되었지만 alanine이 연마제거율을 높이는 작용을 하지 못하고, pH의 영향이 더 크다는 것을 알 수 있다. 다시 말해 Cu film의 연마제거율을 높이기 위해 alanine을 첨가하였지만, pH가 산성이나 중성에서는 alanine 효과가 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 pH에 따른 고분자 첨가제의 conformation의 변화로 설명이 가능한데, 염기에서는 첨가된 암모니아수에서 이온화되어 발생한 OH<sup>-</sup>에 의해 카르복실의 COO<sup>-</sup>가 stretching되어 카르복실과 Cu의 반응이 수월하게 진행되지만, 산성에 가까워 질수록 이러한 현상대신 H<sup>+</sup> 이온들에 의해 고분자의 coiling현상이 발생 Cu막과의 반응이 일어나지 않음

며, 단순 흡착만이 발생하게 된다. 따라서 염기성에서는 alanine의 효과가 커서 연마율이 증가되지만 산 또는 중성에는 이러한 현상이 나타나지 않는 것이다. TaN film의 연마제거율을 Fig. 5에 나타냈다. pH에 따른 영향을 살펴보면 alanine이 첨가 되지 않은 슬러리는 alanine이 첨가된 슬러리보다 아주 높은 연마제거율을 보이고 있다. 그 이유는 alanine이 첨가되지 않아 연마입자에 의해 TaN film이 직접 연마되기 때문이다. 그리고 산성 슬러리의 경우 연마제거율이 75~187 Å/min 정도로 다소 높는데, 그 이유는 연마에 의한 제거와 에칭이 동시에 이루어지기 때문이다. Cu film과 TaN film의 선택비는 Fig. 6에 나타낸 것처럼 alanine이 첨가된 염기성 슬러리의 경우, Cu film 연마제거율:TaN film 연마제거율의 선택비가 100:1 이상의 우수한 선택비 특성을 나타내고 있다. 그리고 alanine을 첨가하지 않은 슬러리의 경우에는 선택비가 10:1이하로 약간의 선택비는 보이지만 이는 막질의 차이에 의한 선택비로 볼 수 있다. 산성과 중성 슬러리의 경

우에는 대략 20~40 정도의 선택비를 보여주고 있는데, Cu film의 연마제거율에 비해 TaN film의 연마제거율이 낮기 때문에 나타나는 현상으로 해석할 수 있다. 연마 시 슬러리 내에서 일어나는 산화, 환원 반응을 살펴보기 위해 potentiostat를 이용하여 얻은 potentiodynamic curve를 Fig. 7에 나타내었다. alanine이 첨가되지 않은 슬러리의 경우 corrosion voltage값이 거의 차이가 없는 것을 알 수 있다. 이는 다시 말해 pH에 따른 Cu film의 산화, 환원 반응이 차이가 없음을 나타낸다. 또한 산성 슬러리의 경우 분산이 잘 이루어지지 않아, noise가 많은 것을 알 수 있다. Fig. 8의 potentiodynamic curve에서는 alanine이 첨가된 경우 pH에 따른 거동을 나타내었는데, Cu film에 대해 각각의 슬러리가 corrosion current density는 큰 차이가 없다. 하지만 염기성 슬러리가 가장 낮은 corrosion voltage를 가지고, 그 다음이 중성 슬러리, 그리고 산성 슬러리가 가장 높은 값을 가진다. 이는 염기

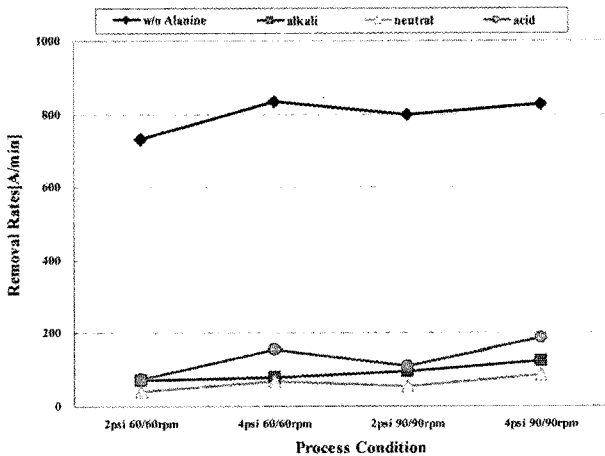


Fig. 5. The polishing removal rates of TaN film.

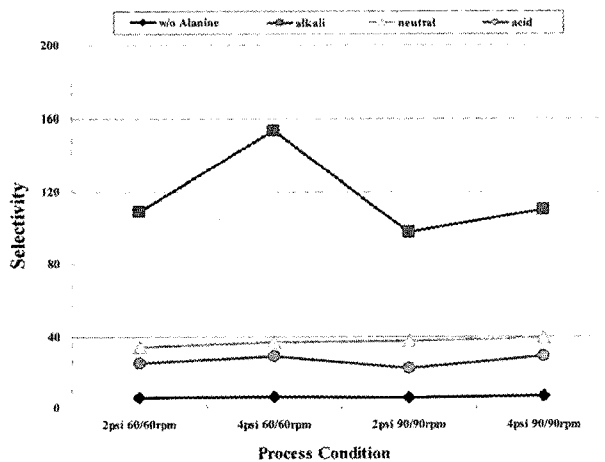


Fig. 6. The selectivity between Cu film and TaN film.

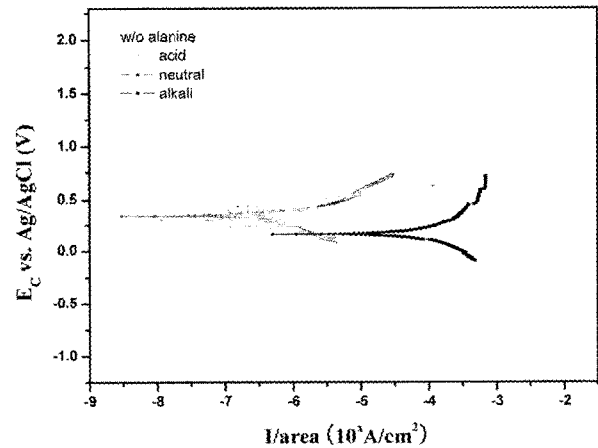


Fig. 7. The potentiodynamic polarization curves of copper obtained without alanine in slurries at acid, neutral and alkali.

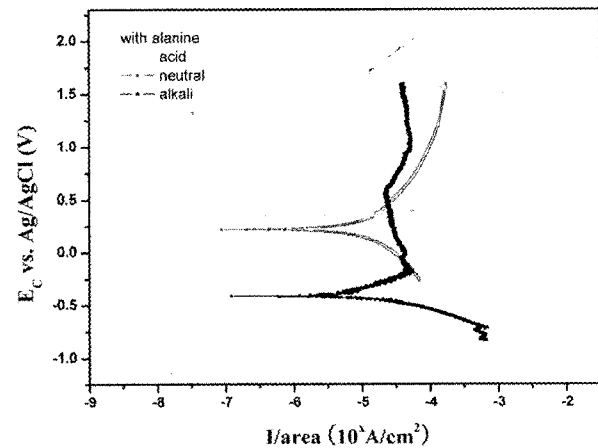


Fig. 8. The potentiodynamic polarization curves of copper obtained with alanine in slurries at acid, neutral and alkali.

성 슬러리가 Cu film에 대해 산화와 환원 반응이 가장 잘 일어나고 있음을 보여준다. 따라서 alanine이 첨가된 염기성 슬러리가 연마제거율이 가장 높고, 또한 선택비도 가장 큰 값을 가진다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

실험 결과에서 알 수 있듯이 alanine이 첨가된 슬러리는 Cu film의 제거율을 높여주고, Cu film과 TaN film 사이의 선택비를 높여주는 기능을 수행하는 것을 알 수 있다. 특히 alanine 첨가된 염기성 슬러리가 potentiodynamic curve에서 가장 낮은 corrosion voltage를 가지기 때문에 Cu film의 연마제거율이 가장 높고, Cu film과 TaN film 사이의 우수한 선택비 특성을 가진다.

#### 감사의 글

본 연구는 정보통신연구진흥원의 정보통신 기초기술 연구지원 사업의 지원에 의해 수행 되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. G. Park, Monthly Semiconductor, 182, p.76, Electronic Sources International Inc., Seoul, Korea, (2003).
2. H. Landis, P. Burke, W. Cote, W. Hill, C. Hoffman, C. Kaanta, C. Koburger, W. Lange, M. Leach and S. Luce, Thin Solid Films, **1**, 220 (1992).
3. S. E. Murarka, J. Steigerwald and R. J. Gutmann, MRS Bulletin, **1**, 46 (1993).
4. J. M. Steigerwald, R. Zirpoli, S.E Murarka, D. Price and R.J. Gutmann, J. Electrochem. Soc., **141**, 2842 (1994).
5. R. J. Gutmann, J. M. Steigerwald, L. You, D. T. Price, J. Neiryneck, D. J. Duquette and S. E. Murarka, Thin Solid Films, **270**, 596 (1995).
6. J. M. Steigerwald, D. J. Duquette, S. E. Murarka and R. J. Gutmann, J. Electrochem. Soc., **142**, 2379 (1995).
7. Q. Luo, D. R. Campbell and S. V. Babu, CMP-MIC Conference (Feb. 1996) p.145.
8. R. Carpio, J. Farkas and R. Jairath, Thin Solid Films, **266**, 238 (1995).
9. C. K. Hu, B. Luther, F. B. Kaufman, J. Hummel, C. Uzoh and D. J. Pearson, Thin Solid Films, **262**, 84 (1995).
10. T. Du, V. Desai, Journal of Materials Science Letters, **22**, 1623 (2003).