

Cu ECMP 공정에서 전해액이 연마거동에 미치는 영향

권태영 · 김인권 · 김태곤 · 조병권* · 박진구†

한양대학교 금속재료공학과, *한양대학교 바이오나노공학과

The Effect of Electrolytes on Polishing Behavior in Cu ECMP

Tae-Young Kwon, In-Kwon Kim, Tae-Gon Kim, Byung-Gwun Cho* and Jin-Goo Park†

Department of Materials Engineering, Hanyang University, Sa-1-Dong, Gyeonggi-Do, Ansan, South Korea, 426-791

*Department of Bio-nano Technology, Hanyang University, Sa-1-Dong, Gyeonggi-Do, Ansan, South Korea, 426-791

(2008년 4월 16일 접수 : 2008년 6월 17일 채택)

Abstract The purpose of this study is to characterize various electrolytes on electrochemical mechanical planarization (ECMP). The ECMP system was modified from conventional CMP system to measure the potentiodynamic curve and removal rate of Cu. The potentiodynamic curves were measured in static and dynamic states in investigated electrolytes using a potentiostat for the evaluation of the polishing behavior on ECMP. KOH (alkaline) and NaNO₃ (salt) were selected as electrolytes which have high conductivity. In static and dynamic states, the corrosion potential decreased and the corrosion current increased as a function of the electrolyte concentration. But, the electrochemical reaction was prevented by mechanical polishing effect in the dynamic state. The static etch and removal rate were measured as functions of concentration and applied voltage. When NaNO₃ was used, the dissolution was much faster than that of KOH. It was concluded that the removal rate was strongly depended on electrochemical dissolution. The removal rate increased up to 350 nm/min in NaNO₃ based electrolyte.

Key words Cu ECMP, potentiodynamic curve, KOH, NaNO₃, electrochemical reaction.

1. 서 론

반도체 산업에서 다층구조의 금속 배선재료로써 높은 전도율(electrical conductivity)과 전기적 전자이동(electromigration)에 대한 저항성이 우수한 구리(Cu)가 도입되어 사용되고 있으며, 완성도 높은 평탄도를 얻기 위해 다마스(Damascene) 기술을 사용한 CMP(chemical mechanical planarization) 공정의 중요도가 높아지고 있다. 또한 반도체소자의 고집적도에 따라 더욱 낮은 유전상수를 가지는 저유전율(low-k) 재료가 필요하다. 하지만 구조적으로 기계적 스트레스에 취약한 저유전율 재료들은 기존의 CMP공정에서의 높은 공정압력에 쉽게 손상을 받을 수 있다. 뿐만 아니라, CMP 슬러리(slurry)에 포함된 연마입자에 의해 Cu 표면에 발생하는 스크래치(scratch), 디싱(dishing)과 에로전(erosion) 등의 결함을 발생시킨다.

이러한 CMP 공정의 기술적인 문제점들을 해결하기 위해서, ECP(Electrochemical Polishing),¹⁾ ECMP (Electrochemical Mechanical Polishing),²⁾ CE (Chemical Etching)³⁾

등의 평탄화 방법들이 제시되어지고 있다. 특히, 최근에 많은 연구와 주목받는 기술이 ECMP이다. ECMP 공정은 전기화학적 반응과 기계적인 연마에 의해 구리 표면을 평탄화를 가능하게 하는 공정이다. 특히, 구리의 전기화학적 용해(dissolution)와 부동태(passivation) 층을 형성시키는 전기화학적 반응이 ECMP 공정에서 가장 중요한 요소이다. 그렇기 때문에, 전해액과 첨가제에 대한 연구가 중요하다.^{4,6)} 그러나 ECMP 공정에서 중성 및 염기성 전해액에 대한 연구는 많이 이루어지지 않고 있으며, 다양한 전해액에 따른 연마거동에 대한 이해가 이루어지지 않고 있는 실정이다. 본 연구에서는 중성과 염기성 전해액에 따른 ECMP 거동은 관찰하기 위해, ECMP 연마기를 제작하였으며, potentiodynamic curve를 측정해 전기화학적 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 1.5 μm의 두께로 도금된 구리 웨이퍼(wafer)를 사용하였다. 전해질에 의한 식각을 및 전기화학적 반응을 측정하기 위해서 2.0 × 2.0 cm² 크기의 구리 웨이퍼를 사용하였으며, 연마율 측정을 위해 99% 순도

†Corresponding author

E-Mail : jgpark@hanyang.ac.kr (J. -G. Park)

의 직경 100 mm 구리 디스크(disc)를 사용하였다. 실험에 사용된 구리 웨이퍼의 표면은 유기물과 산화막(native oxide)을 제거하기 위해서 아세톤(aceton), IPA (isopropyl alcohol) 그리고 HF (DHF, 0.5%)에 각각 1 min 동안 세정을 하였다.

ECMP 연마기는 potentiodynamic curve 측정 및 전기화학반응에 의한 구리 연마율을 측정하기 위해서 제작되었다. Fig. 1은 본 실험을 위해 개조된 연마기의 개략도이다. 구리 디스크를 작업전극(working electrode, anode)으로 사용하였으며, 연마 테이블에는 백금(Pt) 도금을 실시하여 보조전극(counter electrode, cathode)으로 사용하였으며, 기준전극(reference electrode)으로는 SCE (saturated calomel electrode)를 사용하였다. 또한 연마패드 (Rohm and Haas Co., IC 1400)에는 6 mm의 일정한 크기의 구멍을 형성시켜서 전기화학반응이 원활하게 이루어 질 수 있도록 하였다. Potentiodynamic curve는 flat cell을 이용한 정적(static) 상태에서의 연마기를 이용한 동적(dynamic) 상태에서 1 mV/sec의 속도로 측정을 하였으며, 측정은 potentiostat (Princeton Applied Research 273A)를 사용하여 EOC(open-circuit potential)을 기준으로 -0.25 V에서 1.5 V까지 측정을 하였다.

실험에 사용된 전해질은 KOH와 NaNO_3 이며, 농도변화에 따른 potentiodynamic curve, 식각율, 전기화학적 식각율, 연마율의 측정을 통해 ECMP 거동을 살펴보았다. 공정압력은 1 psi, CMP 헤드와 테이블의 회전속도는 30 rpm의 조건에서 실험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

구리 웨이퍼 표면과 전해액과의 전기화학적 특성을 관찰하기 위해서 KOH와 NaNO_3 농도변화에 따른 정적인 상태에서의 potentiodynamic curve를 측정하였다.

Fig. 2는 KOH의 농도변화에 따른 구리 표면의 potentiodynamic curve를 측정한 결과이다. KOH의 농도가 0.5 wt.%에서 5 wt.%로 증가함에 따라 부식전위(corrosion potential)

는 -0.236 V에서 -0.334 V 범위까지 미세하게 감소하였으며, 농도가 증가할수록 구리표면과 전해액의 반응성이 증가한다는 것을 예상할 수 있었다. Eoc 대비 측정된 potentiodynamic curve에서는 KOH의 모든 농도 범위에서 전류밀도가 일정하게 유지되는 부동태 층이 생성되는 것이 관찰되었다. 하지만 0.5 V의 전위에서 potentiodynamic curve의 기울기가 증가현상이 관찰되었다. 이러한 경향은 높아진 전위에 의해 부동태막이 손상을 입게

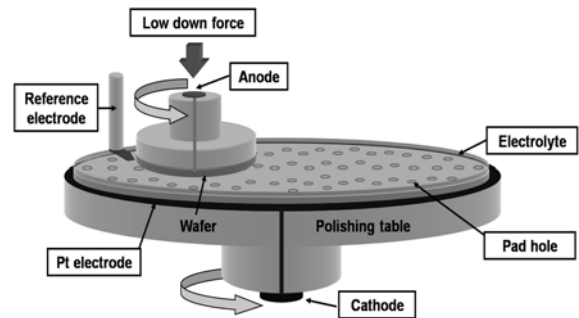


Fig. 1. Schematic diagram of ECMP system.

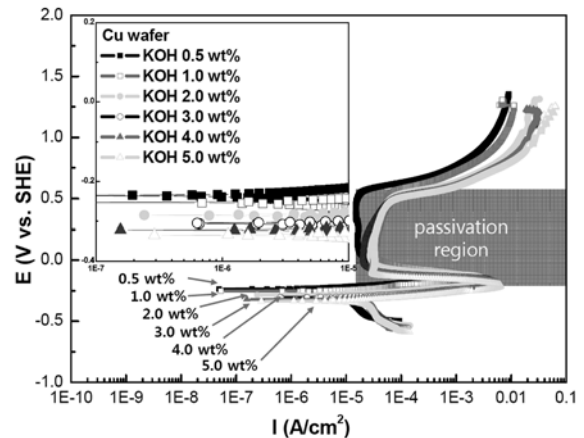


Fig. 2. Potentiodynamic curve of Cu surface in KOH electrolyte as a function of its concentration.

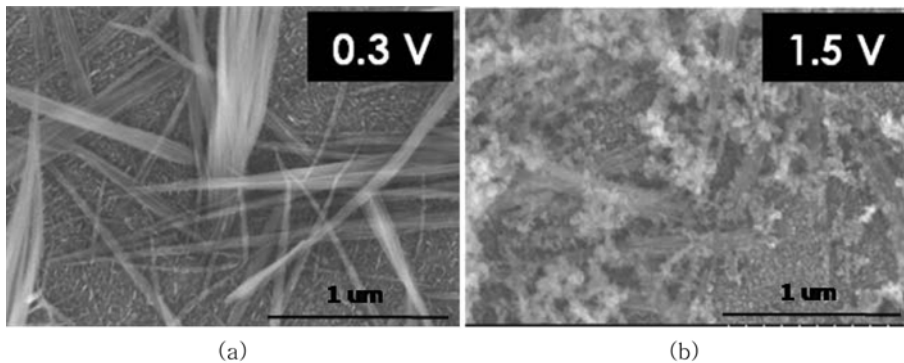


Fig. 3. SEM images of Cu surface in KOH(0.5 wt.%) electrolyte at applied potential of (a) 0.3 V and (b) 1.5 V.

되면서 다시 전류밀도가 증가하면서 나타나게 되고, 이 영역을 과부동태(Trans-passivation) 영역이라고 한다.⁵⁾ Fig. 3은 인가되는 전위에 따른 구리표면을 SEM으로 측정 한 결과이다. 구리의 경우 부동태 영역에서 표면에 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 가 형성되는 것으로 보고되고 있다.⁷⁾ Fig. 3(a)는 구리 표면에 부동태 막이 생성되었음을 보여준다. 형성된 부동태층은 전위가 증가함에 따라 과부동태 영역에 도달하게

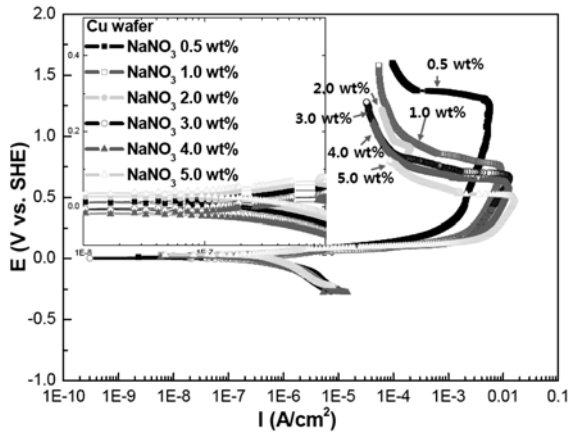


Fig. 4. Potentiodynamic curve of Cu surface in NaNO_3 electrolyte as a function of its concentration.

되며 생성된 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 는 높은 전위에 의해 Fig. 3(b)와 같이 손상을 입은 표면이 드러나기 시작한다.

Fig. 4는 NaNO_3 농도증가에 따른 구리 웨이퍼의 potentiodynamic curve를 보여준다. KOH 전해액과 비교하여 더 높은 전류밀도 영역에서 부동태 영역이 형성되었으며, 이러한 현상은 NaNO_3 를 사용한 경우 용해반응이 부동태층이 형성되는 반응보다 더 지배적으로 발생한다고 예상할 수 있다. 또한 높은 전위영역에서 전류밀도가 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 $1.5 \mu\text{m}$ 두께의 구리 박막이 모두 용해되어 실리콘 표면이 노출되어 구리이온의 흐름이 없기 때문에 나타나는 현상이다. NaNO_3 농도가 증가할수록 더 낮은 전위에서 이러한 현상이 나타났으며, 이것을 통해 전기화학적 용해능력이 농도 증가에 비례하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 0.3 V 와 1.5 V 에서 $0.5 \text{ wt.}\%$ 농도의 NaNO_3 와 구리 표면의 전기화학반응에 의한 용해현상을 관찰한 결과이다. 0.3 V 에서 전기화학적 반응에 의해 구리 표면이 용해되기 시작하였으며, 1.5 V 의 높은 전위에서는 $1.5 \mu\text{m}$ 두께의 구리 박막이 모두 용해되어 기관인 실리콘이 드러남을 확인할 수 있었다. 중성 전해질인 NaNO_3 를 사용할 경우, 전기화학적 용해능력은 농도와 전위에 비례하는 것을 확인할 수 있었다.

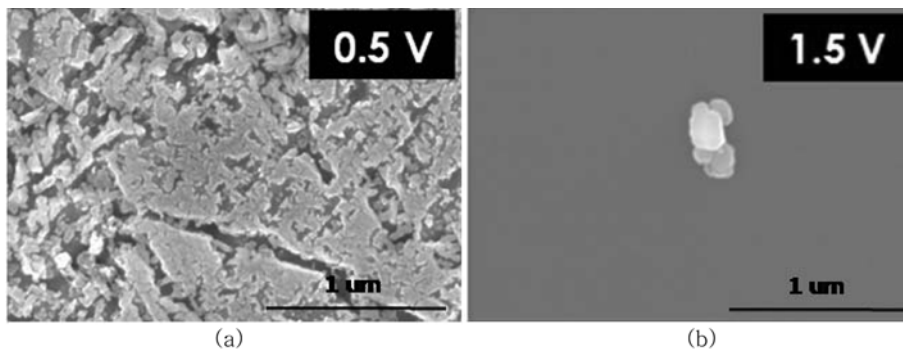


Fig. 5. SEM images of Cu surface in $\text{NaNO}_3(0.5 \text{ wt.}\%)$ electrolyte at applied potential of (a) 0.3 V and (b) 1.5 V .

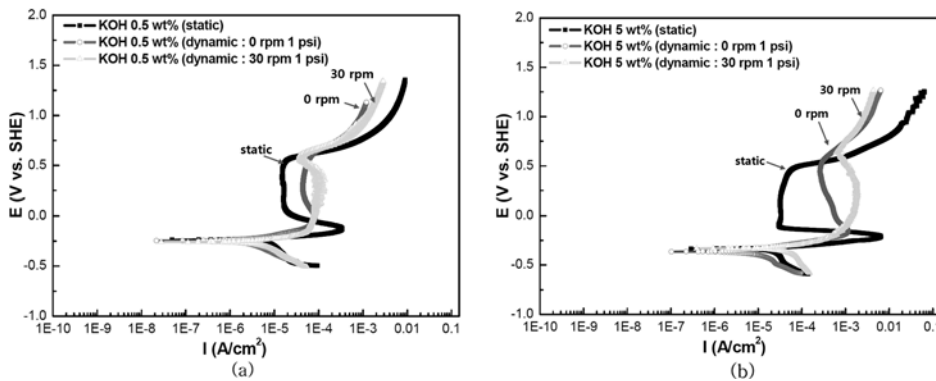


Fig. 6. Potentiodynamic curves of Cu in KOH electrolyte at static state and table rotation speed of 0 rpm and 30 rpm ; KOH (a) $0.5 \text{ wt.}\%$, (b) $5 \text{ wt.}\%$.

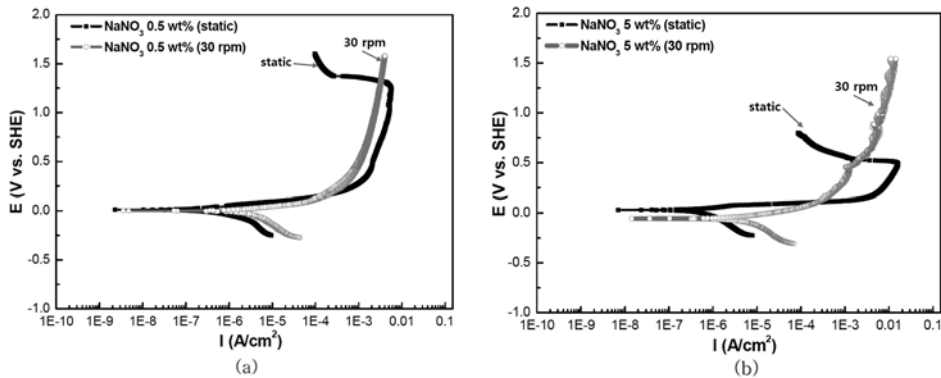


Fig. 7. Potentiodynamic curves of Cu in NaNO₃ electrolyte at static state and table rotation speed of 30 rpm; NaNO₃ (a) 0.5 wt.%, (b) 5 wt.%.

실제 공정 중에 발생하는 전기화학적 연마거동을 관찰하기 위해서 개조된 ECMP 연마기를 이용하여 공정압력과 CMP 헤드 및 테이블의 회전속도가 연마거동에 미치는 영향을 확인하였다.

Fig. 6은 plat cell을 사용한 경우와 전기화학적 연마기를 사용하여 공정압력(1 psi)과 회전(0 rpm, 30 rpm)을 가해 준 경우의 potentiodynamic curve를 보여주고 있다. Fig. 6(a)와 (b)는 각각 KOH 0.5 wt.%와 5 wt.%에서의 결과를 보여준다. KOH 0.5 wt.%의 전해액을 Plat cell을 사용하였을 경우 부동태 층은 $1.6 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 영역에서 유지되었으나, 실제 연마조건에서는 부동태가 영역의 전류밀도가 증가하였다. 또한 산화반응 이후 부동태 층의 형성으로 인한 전류밀도의 감소폭은 회전력이 증가함에 따라 Fig. 6(a)와 같이 줄어들었으며, 이는 안정적인 부동태층의 형성이 제한되는 것으로 판단된다. Fig. 6(b)에서의 5 wt.% 전해액에서도 이와 같은 현상을 관찰할 수 있었다.

Fig. 7은 중성 전해질 NaNO₃ 농도변화에 따른 plat cell을 사용한 경우와 전기화학적 연마기를 사용하여 공정압력(1 psi)과 회전(30 rpm)을 가해준 경우의 potentiodynamic curve를 보여주고 있다. Fig. 7(a)은 NaNO₃ 0.5 wt.%의 농도에서의 연마상태가 전기화학적 반응에 미치는 영향을 보여준다. 0.5 V에서의 전류밀도를 비교하였을 경우, $2.11 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 에서 $0.95 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 으로 감소하였다. Fig. 7(b)는 NaNO₃ 5 wt.%의 경우를 나타내며, 0.5 V에서 비교하였을 경우, 전류밀도는 $22.4 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 에서 $1.11 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 으로 감소하였다. 전기화학적 용해반응이 지배적인 NaNO₃ 전해액에서는 실제 공정조건에서 용해 반응이 감소한 전류밀도 영역에서 부동태가 나타나는 것을 확인하였다. 이것은 공정압력과 회전과 같은 실제 공정 요소들이 전기화학적 반응을 방해 또는 감소시키는 것이라 생각되어진다.

Fig. 8(a)와 (b)는 KOH와 NaNO₃ 전해질에서 전기화학적 식각율을 측정된 결과를 보여준다. 전기적 용해반응이 활발하게 발생하는 NaNO₃는 농도 증가와 인가된

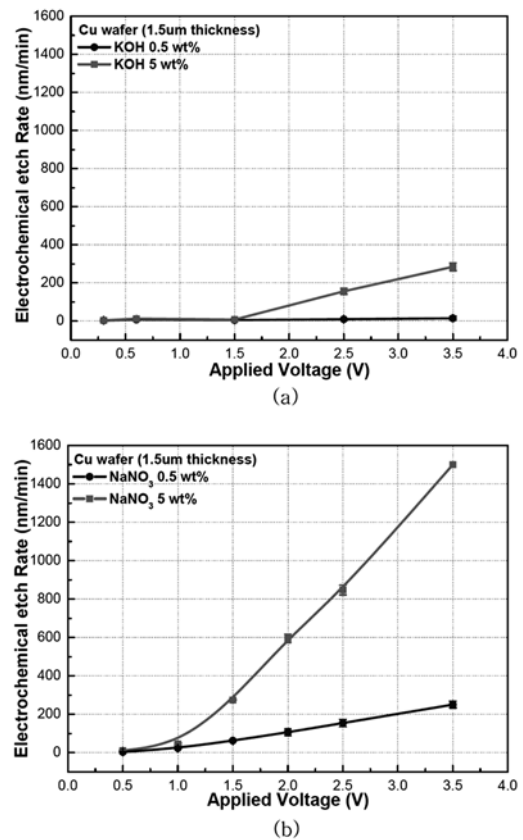


Fig. 8. Electrochemical etch rates of Cu in (a) KOH and (b) NaNO₃ electrolytes as a function of applied potential.

전압이 증가 될수록 전기화학적 식각율이 증가 하였으며, 5 wt.% 농도에서 3.5 V의 전압이 인가되었을때, 1.5 μm/min 이상이 전기화학적 반응에 의해 식각되었다. KOH를 사용하였을 경우 부동태 반응이 지배적이기 때문에 전기화학적 식각율이 5 wt.% 농도에서 3.5 V의 인가된 전압에서도 200 nm/min 정도의 식각율이 나타났다.

Fig. 9(a)와 (b)는 KOH와 NaNO₃ 전해질을 사용하여 ECMP 공정을 실행하였을 때 구리의 연마율을 보여준다.

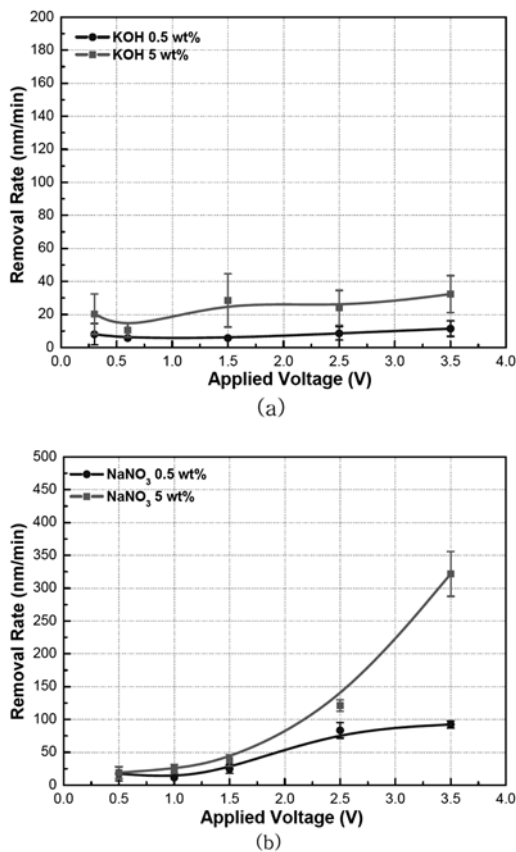


Fig. 9. Removal rate of Cu in (a) KOH and (b) NaNO₃ as a function of applied potential.

KOH는 5 wt.% 농도에서도 모든 전위영역에 걸쳐서 30 nm/min 이하의 연마율이 측정되었다. 하지만 상대적으로 전기화학적 용해반응이 지배적인 NaNO₃의 경우, 기계적 요소에 의해 전기화학적 반응은 감소하였지만, 5 wt.%의 농도에서 3.5 V의 전압이 인가되었을 때, 최대 350 nm/min 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 차세대 CMP 기술로 보고되어지고 있는 ECMP 공정에서 전해질과 구리 웨이퍼의 전기화학적 반응과 기계적 요소가 연마 거동에 미치는 영향에 대해 살펴보았다.

전해질과 구리 웨이퍼 표면과의 전기화학적 반응에 대한 거동은 potentiodynamic curve를 통해 관찰하였다. 기계적 요소가 포함된 동적인 상태의 potentiodynamic curve 측정을 위해 ECMP용 연마기를 제작하여 사용하였다. 정적 상태의 potentiodynamic curve를 통해 중성 전해액인

NaNO₃를 사용하였을 때, 염기성 전해액인 KOH보다 전기화학적 용해반응이 지배적으로 나타남을 알 수 있었고, KOH는 상대적으로 부동태 반응이 지배적으로 나타남을 알 수 있었다. 또한 전기화학적 반응은 전해액 농도증가와 비례한 반응성을 보였다. 동적상태의 potentiodynamic curve 측정을 통해, 연마헤드와 연마테이블의 회전거동과 같은 기계적 요소에 의해 부동태 반응 및 전기화학적 용해 반응성이 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 사용된 전해액을 ECMP 공정에 적용하기 위해서 전기화학적 식각율과 연마율을 측정하였으며, 기계적 요소에 의해 전기화학 반응의 감소로 인해 해서 연마율이 식각율보다 낮게 측정되었다. 전기화학적 연마율 측정을 통해서도 같은 결과가 도출되었다. 이는 potentiodynamic curve 결과에서와 같이 연마시편인 구리와 보조전극으로 이용되는 연마 테이블이 연속적인 회전과, 부도체인 연마패드에 의해 전기화학 작용이 제한되는 것으로 예상된다. 최종적으로 전기화학적 용해반응이 활발한 5 wt.% NaNO₃를 사용하여, 3.5 V에서 350 nm/min의 연마율을 얻었다.

감사의 글

본 과제는 교육인적자원부, 산업자원부, 노동부의 출연금 및 보조금으로 수행한 최우수실험실지원사업과 한국과학재단에서 시행된 특정기초연구지원사업에 의해 실시된 연구결과입니다.

참 고 문 헌

1. S. C. Chang, J. M. Shieh, C. C. Huang, B. T. Dai, and M. S. Feng, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 7332 (2002).
2. L. Economikos, X. Wang, X. Sakamoto, P. Ong, M. Naujok, R. Knarr, L. Chen, Y. Moon, S. Neo, J. Salfelder, A. Duboust, A. Manens, W. Lu, S. Shrauti, F. Liu, S. Tsai, and W. Swart, *Proceedings of the IEEE 2004 International Interconnect Technology Conference*, p.233 (2004).
3. J. Pallinti, S. Lakshminarayanan, W. Barth, P. Wright, M. Lu, S. Reder, L. Kwak, W. Catabay, D. Wang, and F. Ho, *Proceedings of the IEEE 2003 International Interconnect Technology Conference*, p.83 (2003).
4. P. C. Goonetilleke, and D. Roy, *Materials Chemistry and Physics*, **94**(2), 388 (2005).
5. S. J. Lee, Y. M. Lee, and M. F. Du, *J. Master. Process. Tech.*, **140**(1), 280 (2003).
6. Y. J. Oh, G. S. Park, and C. H. Chung, *J. Electrochem. Soc.*, **153**(7), G617 (2006).
7. J. G. Becerra, R. C. Salvarezza, and A. J. Arvia, *Electrochimica Acta*, **33**(5), 613 (1988).