

## 구리 CMP 후 연마입자 제거에 화학 기계적 세정의 효과

김영민<sup>†</sup> · 조한철\* · 정해도\*\*

(2009년 1월 19일 접수, 2009년 8월 3일 수정, 2009년 8월 31일 심사완료)

### Effect of Chemical Mechanical Cleaning(CMC) on Particle Removal in Post-Cu CMP Cleaning

Young-min Kim, Han-chul Cho and Haedo Jeong

**Key Words :** Post Cu CMP Cleaning(구리의 화학 기계적 연마 후 세정), Chemical Mechanical Cleaning(화학 기계적 세정), Colloidal Silica Abrasive(콜로이달 실리카 연마입자)

#### Abstract

Cleaning is required following CMP (chemical mechanical planarization) to remove particles. The minimization of particle residue is required with each successive technology generation, and the cleaning of wafers becomes more complicated. In copper damascene process for interconnection structure, it utilizes 2-step CMP consists of Cu and barrier CMP. Such a 2-steps CMP process leaves a lot of abrasive particles on the wafer surface, cleaning is required to remove abrasive particles. In this study, the chemical mechanical cleaning(CMC) is performed various conditions as a cleaning process. The CMC process combined mechanical cleaning by friction between a wafer and a pad and chemical cleaning by CMC solution consists of tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) / benzotriazole (BTA). This paper studies the removal of abrasive on the Cu wafer and the cleaning efficiency of CMC process.

#### 1. 서론

구리(Cu)는 낮은 시간 지연성 및 전기적 특성이 우수하여, 반도체 소자의 배선 재료로 널리 이용되고 있다.<sup>(1)</sup> 이러한 구리 배선은 전기도금과 이중 다마신(dual damascene) 공정으로 진행되고, 구리배선의 평탄화를 위해 2 단계 화학 기계적 평탄화(2-step chemical mechanical planarization : CMP)가 사용되고 있다. 전기도금된 구리를 높은 연마율로 제거하는 구리평탄화와 탄탈륨(Ta) / 탄탈나이트라이드(TaN) / 티타늄(Ti) 등으로 이루어진 확산방지막(barrier layer)을 제거하는 확산방지막 평탄화로 구성된다. 2 단계 CMP 공정 후에는 화학적 또는 물리적 상호작용에

의해 웨이퍼(wafer) 표면에 오염물이 부착될 수 있다.<sup>(2)</sup> CMP 공정 중에 공급되는 슬러리에는 부식액, pH 적정제, 연마입자 등이 첨가되며 이 중 연마입자는 CMP 공정 후 입자오염을 유발할 수 있다. 그러므로, CMP 공정 에서 발생되어지는 오염으로 인하여 세정 공정은 CMP 공정 후 반드시 필요하게 된다. 따라서 본 연구에서는 CMP 공정 후 웨이퍼 표면에 잔류하는 연마입자를 효과적으로 제거하기 위해 화학적인 입자제거 메커니즘을 바탕으로 세정 압력/회전속도에 따른 세정효과를 살펴보고자 한다.

#### 2. 실험

##### 2.1 화학적 연마 입자 제거 메커니즘

확산방지층을 제거하기 위한 CMP 는 알칼리 슬러리를 사용하여 행하여지며 높은 pH 에 의한 제타 전위 차이로 콜로이달 실리카 입자들은 구리 표면에 흡착되어진다. 이러한 연마입자 흡착현상은 알칼리 슬러리에 의한 구리막 부식과 산화 구리막의 형성에 관련이 있으며, 이는 슬러리속의 과산화수

\* 회원, 부산대학교 대학원 기계공학부

\*\* 부산대학교 대학원 기계공학부

† 책임저자, 회원, 부산대학교 기계공학부

E-mail : hdjeong@pusan.ac.kr

TEL : (051)510-2463 FAX : (051)518-8442

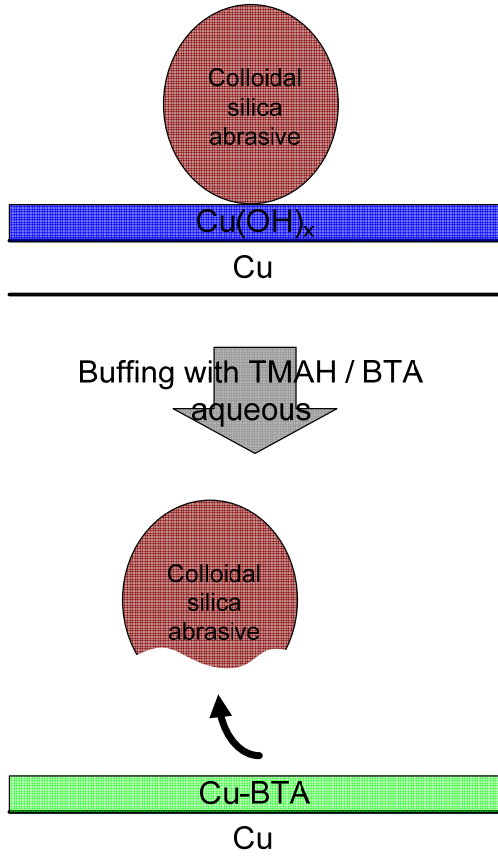
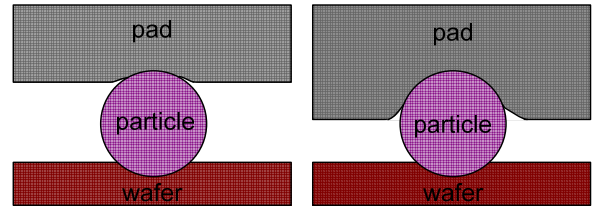


Fig. 1 Schematic of abrasive removal by buffing with TMAH/BTA

소가 구리막 표면층에 산화구리막 또는 수산화 구리막을 형성시키기 때문이다. 이러한 보호막 (passivation layer)들은 콜로이드 실리카와 산소결합 (oxygen bonding)을 이루어 연마입자를 흡착하려는 경향이 있다.<sup>(3)</sup> 본 연구에서는 TMAH(t-tetramethyl ammonium hydroxide)와 BTA(Benzotriazo-le)로 이루어진 세정액이 사용된다. TMAH 는 구리 표면의 입자를 느린 속도로 식각시킬 수 있을 정도의 높은 pH 를 가지며, 식각을 통해, 구리 표면과 접한 부분이 용해되어, 표면으로부터 떨어져나가게 된다. 그리고 TMAH 로 이루어진 세정액은 산화층과 금속층에 대하여 분당 150 Å 이하의 식각을 보인다.<sup>(4)</sup> BTA 는 잘 알려진 Cu CMP 의 부식 방지제이며 구리 이온과 결합하여 Cu-BTA 보호층을 형성하여 산화구리막 생성을 방지하며 그 반응은 Fig. 1 과 같다. 그러나 Cu-BTA 층은 소수성의 특성에 의하여 콜로이드 실리카 입자의 재흡착을 촉진한다.<sup>(5)</sup>

2.2 기계적 연마입자 제거 메커니즘

접촉된 이종재료간에는 서로 달라붙으려는 성질인 접합(adhesion)에 의한 접합에너지가 존재하며, 1971년 Johnson, Kendall, Roberts 는 이를 열역학적 측면에서 해석한 식을 제안하였는데, 이 식이 현



(a) Hard pad (b) Soft pad  
Fig. 2 Contact between a particle and a pad

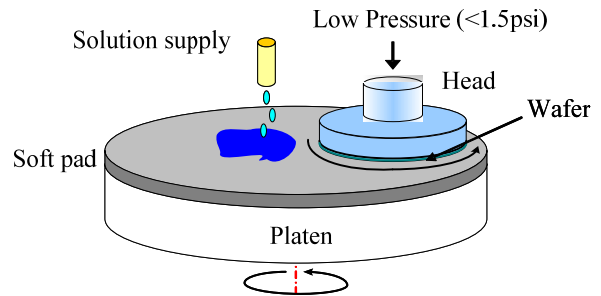


Fig. 3 Schematic illustration of buffing process

재 널리 사용되고 있는 JKR 이론이며, 그 지배방정식은 다음과 같다.

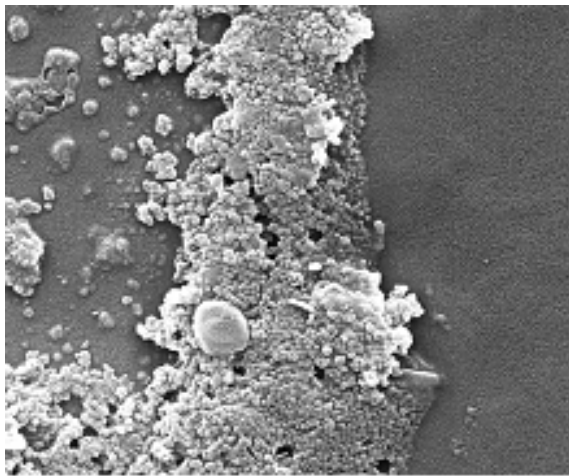
$$\alpha^3=R(P+3\gamma\pi R+\sqrt{\{6\gamma\pi RP+(3\gamma\pi R)^2\}} \quad (7)$$

- $\alpha$  : 접촉반경
- R: 입자반경
- P: 접촉하중
- $\gamma$ : 접합에너지

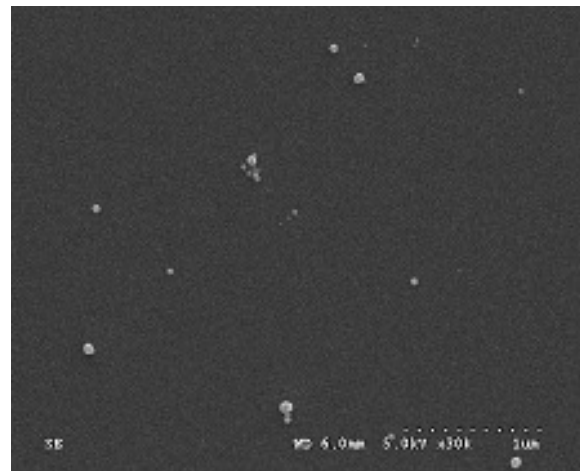
JKR 모델에 따르면, 접촉된 이종재료간에 가해진 힘(P)가 일정할 경우, 접촉면적(a)이 증가함에 따라 접합에너지( $\gamma$ )가 증가함을 알 수 있다. 이에 따라 웨이퍼 상의 잔류한 연마입자를 패드와의 접촉에 의해 제거하는 세정 공정에 있어서 연질의 패드를 사용함이 중요하다. Fig. 2 와 같이패드에 동일한 힘이 가해질 시 경질의 패드보다 연질의 패드가 연마입자와의 접촉면적이 넓어지며 그에 따라 패드와 연마입자간의 접합에너지가 증가하여 연마입자 제거가 용이해진다.

2.3 실험장치

본 실험은 2.0x2.0cm 크기의 구리막 및 산화막 (TEOS) 조각 웨이퍼와 패턴이 형성된 구리막 웨이퍼가 사용되었으며, CMP 공정은 지엔피 테크놀로지(주)사의 POLI400 연마기를 이용하여 IC1400 상용 패드(Rohm & Hass)와 테크노세미캠(주)사의 상용 슬러리(TST-D2)로 연마하였고, 버핑공정은 같은 지엔피테크놀로지(주)사의 POLI250 연마기상



Cu wafer after dipping



TEOS wafer after dipping

Fig. 4 FE-SEM images of Cu TEOS wafer surface after dipping on colloidal silica slurry

Table 1 Relative zeta potential between colloidal silica and Cu / PETEO

| Wafer  | Surface zeta(mV) | Abrasive zeta(mV) |
|--------|------------------|-------------------|
| Cu     | -3.26            | 1.61              |
| PETEOS | -26.25           | -89.45            |

에서 연속발포형 최종연마용 패드(Nitta Hass)를 사용하였다. 연마후 슬러리의 건조, 흡착을 방지하기 위해 즉시 버핑 공정을 실시하였다. Fig. 3은 버핑공정을 나타낸 것이다 구리막과 산화막이 연마입자간의 상호 표면전위를 측정하기 위해서 zeta potential analyzer(ELS-8000, Otsuka Electronics,Co.)가 사용되었으며, 표면거칠기는 Atomic Force Microscopy(AFM)을 통해 측정하였다. 또한, 구리 함몰(dishing)량을 측정하기 위해 ALPHA STEP을 이용하였다.

### 3. 실험결과

#### 3.1 연마입자 흡착

콜로이드 실리카 연마입자의 표면흡착현상을 알아보기 위해서 구리막과 산화막을 갖는 조각 웨이퍼를 슬러리에 1분간 담근(dipping) 후, FE-SEM을 통해 표면을 측정하였다. Fig. 4는 각각 구리막과 산화막의 dipping 후 표면의 FE-SEM 이미지로서 산화막의 표면엔 연마입자가 거의 잔류하지 않은 것에 비해 Cu 표면에는 수많은 연마입자가 잔류하는 대조적인 모습을 보이고 있다. 이것은 콜로

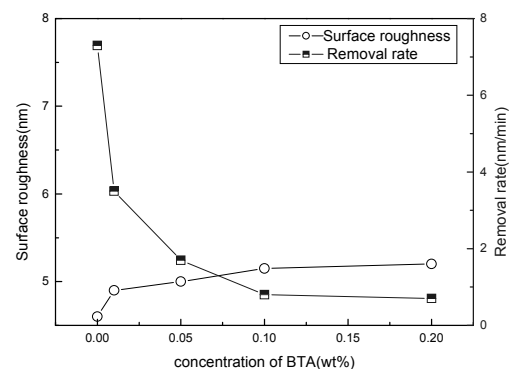


Fig. 5 Effect of BTA concentration on the surface roughness and copper removal rate

이달 실리카 입자가 구리막/산화막 표면과의 상대 표면전위에 따른 것으로 같은 극성의 표면전위를 띠게 되면 척력이 작용하고 반대일 경우 인력이 작용하게 된다. Table 1은 콜로이드 실리카 입자가 구리막과 산화막상에서 갖는 각각의 상대표면전위를 나타낸 것이다. 그러므로 Cu CMP 후 세정공정에서는 Cu 표면 위의 연마입자제거가 중요하다.

#### 3.2 BTA 함유량에 따른 버핑 성능

버핑액은 TMAH 와 BTA 로 이루어진다. 이 중 BTA는 부식방지제로서 Cu CMP에서 폭넓게 사용되어지고 있으며 BTA의 함유량에 따라 버핑 후 Cu 표면 상태가 결정된다. Fig. 5는 BTA 함유량에 따른 표면거칠기 및 Cu 연마율을 나타낸 것으로 실험은 1wt% TMAH로 고정시킨 후,<sup>(5)</sup> BTA의 함

량을 0 / 0.01 / 0.05 / 0.10 / 0.20 %로 변화시키며 80rpm / 0.5psi 에서 버핑이 실시되었고, 각 BTA 값에 따라 표면거칠기는 AFM, 연마율은 4-point probe 로 측정되었다. 결과에 따르면 BTA 가 증가

함에 따라 연마율을 감소하며 표면거칠기는 나빠지는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 BTA 가 Cu 이온과 결합하여 Cu-BTA 층을 형성하며 이에 따라 산화구리막의 형성을 방지되므로 Cu 연마가 억제되는것이다. 그리고 BTA 함량이 증가함에 따라 BTA 입자가 Cu 표면에 흡착하여 표면 거칠기를 악화시키는 것으로 보인다.<sup>(6)</sup> 위 결과로 BTA 함유량이 버핑 후 표면성능에 영향을 미친다고 볼 수 있다.

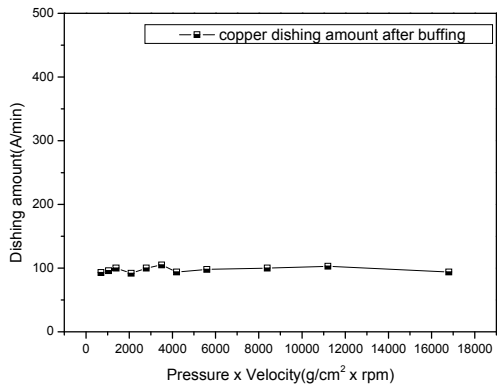
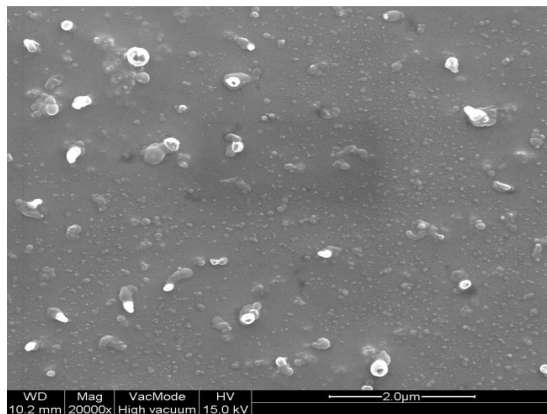


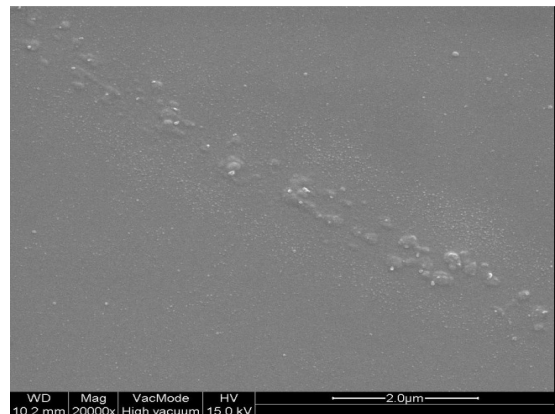
Fig. 6 Copper dishing amount after buffing with 1 wt% TMAH / 0.1 wt% BTA aqueous as a function of velocity and pressure

3.3 버핑을 통한 디싱 발생

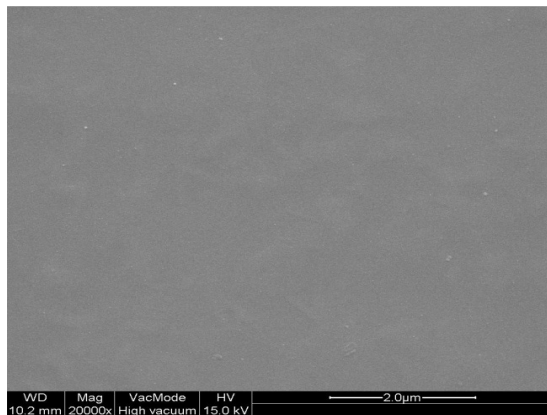
버핑 공정이 CMP 에 비하면 저압의 공정이지만 함몰(dishing)을 심화시킬 수 있으므로 버핑에 의한 함몰 발생을 알아보기 위해 버핑 속도와 압력을 변수로 두어 각각의 경우의 함몰 발생량을 측정해 보았다. 실험은 2 단계 CMP 를 거쳐서 Cu / TEOS 구조가 드러난 패턴 웨이퍼에 대하여 속도 20 / 40 / 80 / 160rpm 과 압력 0.5 / 0.75 / 1.0 / 1.5 psi 로 변화시켜가며 1wt% TMAH/ 0.1 wt% BTA 로 버핑을 실시하고 Cu 와 TEOS 의 단차를 통해 함몰



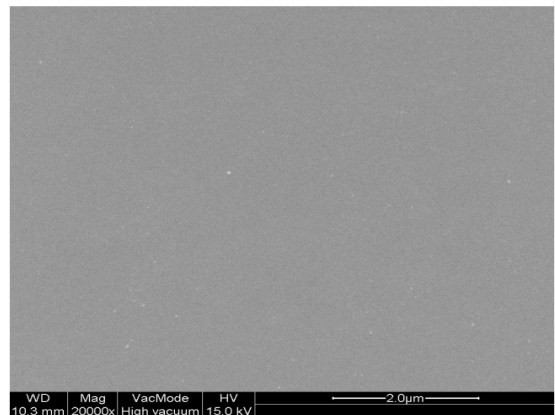
(a)



(b)

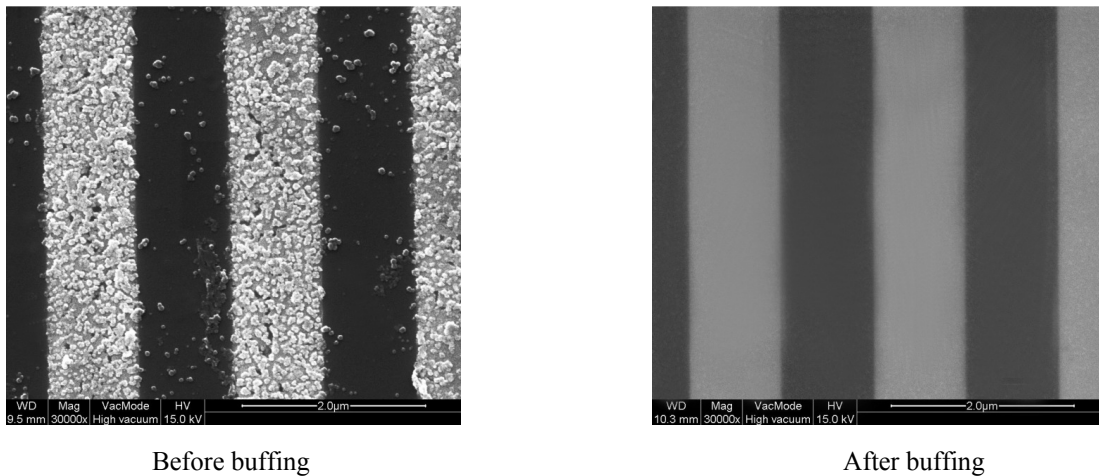


(c)



(d)

Fig. 7 FE-SEM images of copper wafer surface after buffing at (a) 20rpm; (b) 40rpm; (c)80rpm; (d)160rpm with 1 wt% TMAH / 0.1 wt% BTA for 60seconds



**Fig. 8** FE-SEM images of patterned copper wafer before and after buffing with 1 wt% TMAH / 0.1 wt% BTA in 80rpm and 0.5psi for 60seconds

량을 측정하였다. 본 실험에서 함몰량은 산화막과 구리막간의 평균 함몰깊이를 측정하였으며, 함몰량 측정에 사용된 배선은 산화막/구리막이 10  $\mu\text{m}$  / 10  $\mu\text{m}$ 을 사용하였다. Fig. 6은 압력과 속도의 곱에 대한 함몰량을 나타낸 그래프로서 전 영역에 대하여 100 Å 정도의 함몰 발생을 보이고 있다. 이는 버핑을 통한 함몰이 속도 / 압력과는 무관하게 발생한다는 것을 보여준다.

#### 3.4 버핑을 통한 연마입자 제거

버핑을 통한 세정효과를 확인하기 위해 CMP 공정을 거친 구리막 웨이퍼를 1 wt% TMAH / 0.1 wt% BTA의 버핑액으로 0.5psi 압력을 고정한 후 버핑 속도를 20 / 40 / 80 / 160rpm으로 변화 시켜가면 버핑을 수행한 후 그 표면을 FE-SEM으로 측정하였다. Fig. 7은 그 표면 이미지로서 Fig. 7(a)에서 (d)까지 각각 20 / 40 / 80 / 160 rpm으로 버핑한 표면을 보여주고 있다. Fig. 7(a)를 보면 구리막 웨이퍼 표면에 수많은 연마입자의 덩어리들이 존재함을 볼 수 있으며 20rpm의 조건에선 버핑을 통한 세정이 제대로 이루어지지 않고 있다. 버핑 속도가 20rpm에서 160rpm으로 증가됨에 따라 웨이퍼 표면의 연마입자의 잔류가 확연히 줄어들음을 확인할 수 있으며, 80rpm 이상부터는 표면의 연마입자 제거율이 탁월함을 볼 수 있다. 하지만 Fig. 7(c)와 (d)에서 버핑으로도 제거가 되지 않는 연마입자가 여전히 웨이퍼 표면에 잔류함을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 버핑으로 웨이퍼 표면으로부터 제거된 콜로이달 실리카 입자가 Cu-BTA 층이 가지는 소수성에 의해 웨이퍼 표면에 재흡착되어서 발생되는 것으로 보인다.<sup>(5)</sup> Fig. 8은 2 단계 CMP를 통해 Cu / TEOS가 드러난 구리 패턴 웨이퍼를 1

wt% TMAH / 0.1 wt% BTA를 이용하여 압력 0.5psi, 속도 80rpm에서 1분간 버핑을 통해 콜로이달 실리카 연마입자 제거를 확인해 보았다. 버핑 전의 이미지를 보면 Cu / TEOS의 연마입자 잔류가 확연히 드러나고 있음을 볼 수 있다. 상대 표면전위차에 의해 구리막 표면에 연마입자가 집중적으로 흡착되어 있으며 비교적 산화막 표면은 연마입자 흡착이 적다. 하지만 버핑 공정을 수행한 후의 이미지를 보면 구리막 표면상의 연마입자가 대부분 제거된 것을 볼 수 있으며, 버핑을 통한 세정능력이 탁월함을 볼 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 TMAH와 BTA로 이루어진 버핑액을 이용한 버핑공정을 통해 구리막 웨이퍼 표면으로부터 콜로이달 실리카 연마입자의 효과적인 제거에 대하여 연구하였고, 실험 결과를 통해 버핑을 통한 세정은 연마입자 제거에 탁월함을 볼 수 있었다. 하지만, 버핑액에 함유된 BTA는 부식방지제로서 구리 연마제거율을 감소시키지만, 한편 버핑 후 구리막 표면 거칠기의 증가를 가져오기 때문에 BTA 함유량의 조절을 통해 버핑 후 구리막 연마율과 표면거칠기의 최적화를 행하였다. 또한, 버핑 공정을 저압의 CMP 공정으로 볼 수 있기에 버핑을 통한 구리 함몰이 발생을 알아보기 위해 버핑 속도와 압력을 변수로 여러 조건 하에서 버핑을 수행하였고 그 결과 버핑속도와 압력은 구리 함몰 발생과는 무관함을 알 수 있었다. 그리고 세정을 통해 웨이퍼 상의 배선이 손상될 수 있으므로 추후 패턴손상을 발생시키지 않으면서 효

과적으로 연마 입자를 제거하기 위한 조건에 대한 연구가 필요할 것으로 보인다.<sup>(8)</sup>

### 감사의 글

본 연구는 2 단계 BK21 사업 및 과학기술부/한국과학재단 국가핵심연구센터사업(R15-2006-022-01003-3) 지원으로 수행되었음.

### 참고문헌

- (1) Ying Ping Lee, Ming-Shih Tsai, Ting-Chen Hu, Bau-Tong Dai, Ming-Shiann Feng, 2001, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 C47.
- (2) Lee, S.Y., Lee, S.H. and Park, J.G., 2003, *Electrochem. Soc.*, 150(5), G327~G332.
- (3) Liming Zhang, Sriniraghavan, Milind Weling, J. Vac., 1999, *Sci. Technol. B* 17, 2248.
- (4) Jolley, M., 1999, "Applications of Tetramethylammonium Hydroxide (TMAH) as a Post Tungsten CMP Cleaning Mixture," *Solid state phenomena*, Vols. 65-66, pp. 105~108
- (5) Song, K., Jeong, C., Cho, B. and Noh, N., "Cleaning Method for Semiconductor Devices", 2003-0077272, 2003.
- (6) Po-Lin Chen, 2004, "Post-Cu Cleaning for Colloidal Silica Abrasive Removal," *Microelectronic Engineering* 75, pp. 352~360
- (7) Johnson, K.L., Kendall, K. and Roberts, A.D., 1971, "Surface Energy and the Contact of Elastic Solids," *Proc. R. Soc. Lond. A.* 324, pp. 301~375.
- (8) Donghyun Yu, Youngki Ahn, Dukmin Ahn, Taesung Kim, Heemyoung Lee, Jeongin Kim, Yanglae Lee, Hyunse Kim, Euisu Lim, "Evaluate the Effect of Megasonic Cleaning on Pattern Damage," Proceedings of the KSME 2008 Fall Annula Meeting, 2008, pp. 2511~2514.