

## 구리 CMP 공정시 계면활성제 첨가 조건에 의한 슬러리 특성

김인표, 김남훈, 임종훈, 김상용, 김태형, 장의구  
중앙대학교, 동진씨미캠, 동부아남반도체, 여주대학

### Slurry Characteristics by Surfactant Condition at Copper CMP

In-Pyo Kim, Nam-Hoon Kim, Jong-Heun Lim, Sang-Yong Kim, Tae-Hyoung Kim and Eui-Goo Chang  
Chung-Ang University, Dong-Jin Semichem, Dongbu-Anam Semiconductor, Yeo-Joo College

#### Abstract

In this study, we evaluated the characteristics by the addition of 3 different kinds of nonionic surfactant to improve the dispersion stability of slurries. Slurry stability is an issue in any industry in which settling of particles can result in poor performance. So we observed the variation of particle size and settling rate when the concentration and addition time of surfactant are changed. When the surfactant is added after milling process, the particle size and pH became low. It is supposed that the particle agglomeration was disturbed by adsorption of surfactant on alumina abrasive. The settling rate was relatively stable when nonionic surfactant is added about 0.1~1.0 wt%. When molecular weight(MW) is too small like Brij 35, it was appeared low effect on dispersion stability. Because it can't prevent coagulation and subsequent settling with too small MW. The proper quality of MW for slurry stability was presented about 500,000. Consequently, the addition of nonionic surfactant to alumina slurry has been shown to have very good effect on slurry stabilization. If we apply this results to copper CMP process, it is thought that we will be able to obtain better yield.

**Key Words** : chemical mechanical polishing(CMP), agglomeration, dispersion, nonionic surfactant, stability

#### 1. 서론

0.13 um 이하의 차세대 반도체 칩의 금속 배선 재료로서 활발한 연구가 진행중인 구리는 Al에 비해 무거운 원소이기 때문에 electromigration이 적고, Al-Cu(0.5%) 합금과 비교하여 전기 저항율이 약 절반 정도에 불과해 회로의 RC 지연시간이 작으므로, 소자의 크기를 줄여주면서 고속도화 시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.[1] 또한 기존의 Al 배선을 사용하면 전원선의 전위 강하를 억제하기 위해 선풍을 넓게 해야하기 때문에 칩면적의 증대가 부득이 하지만, 저 저항 구리배선을 이용하면 패턴롤을 느슨히 하지 않은 상태에서 전위강하를 억제시킬 수 있기 때문에 향후 반도체 생산에 있어 구리 배선을 위한 CMP 기술에 대한 연구가 필수적이다.[2] 그러나 이러한 구리 CMP 기술이

반도체 칩 제조에 있어 꼭 필요함에도 불구하고, CMP 공정중 발생하는 슬러리의 뭉침 현상과 분산 안정성 문제로 인해 스크래치를 발생시켜 웨이퍼 표면에 손상을 주는 등 소자 수율에 막대한 영향을 주는 문제점들에 대한 메카니즘 규명이 제대로 이루어지지 않은 상태이다. 따라서 본 연구에서는 구리 CMP 공정 과정에서 생기는 슬러리의 뭉침 현상과 분산 상태를 개선하기 위하여 각기 다른 종류의 계면활성제를 첨가하여 그에 따른 특성들을 측정하였다. 또한 계면활성제의 농도와 첨가 시기를 달리 했을 경우의 슬러리 안정성 변화를 분석하여 구리 CMP 공정에 계면활성제가 미치는 영향에 대해서도 연구해 보았다. 이상의 연구 결과를 토대로 최적의 알루미늄 슬러리를 제조하여 반도체 소자의 수율 개선을 도모하였다.

## 2. 실험

본 실험에 사용된 연마제는 알루미늄 계열의 P-4, AES-12, A16SG 등 세 가지로 각각의 연마제에 대한 계면활성제의 첨가역할에 대해 고찰해 보았다. 실험은 크게 두 가지로 나누어 진행되었다. 첫째로 일단 계면활성제 첨가시기에 의한 특성 변화를 살펴보기 위해 알루미늄 연마제 5 wt%와 HNO<sub>3</sub> 산화제를 DI water에 혼합한 다음 계면활성제 polyethylene glycol(PEG) 2,000,000을 약 0.5~1.0 wt% 첨가하고 24시간동안 milling한 슬러리와, 첨가하지 않은 상태에서 23시간동안 milling한 후 PEG 2,000,000을 첨가하고 1시간 추가 milling한 슬러리의 입도를 측정하여 좀 더 우수한 분산안정성을 가지는 계면활성제의 첨가시기 조건을 분석해 보았다. 이에 따른 결론을 토대로 계면활성제 외에 다른 첨가제에 의해서도 비슷한 결과가 나올 것을 예상하고, 알루미늄 5 wt%를 DI water에 분산시킨 슬러리에 산화제인 HNO<sub>3</sub>를 milling 전에 투입한 슬러리와 milling 후에 투입한 슬러리의 입도 및 pH를 비교해 보았다. 계면활성제는 두 가지 경우 모두 23시간동안 milling 후 첨가하였고, 후자의 슬러리는 계면활성제를 투입 후 1시간동안 추가로 milling 한 연후에 HNO<sub>3</sub>를 첨가하였다. 두 가지 슬러리 모두 milling 시간은 24시간이었다. 두 번째로 계면활성제의 종류 및 농도에 따른 분산안정성 변화를 알아보기 위해 세 가지의 알루미늄 슬러리에 Brij 35, PEG 500,000, PEG 2000,000 계면활성제를 각각 0.1, 0.5, 1.0 wt% 첨가했을 경우의 침전율과 입도의 변화를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

표 1은 계면활성제 PEG 2,000,000을 milling 전, 후에 각각 첨가했을 경우의 입도 변화를 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 계면활성제가 milling 후 첨가된 경우에 입도가 작아졌으며, 이와 같은 결과는 계면활성제를 슬러리 제조시 초기에 첨가하면 milling 전에 응집되어 있는 입자에 계면활성제가 흡착되어 milling에 의해 응집된 입자의 재분산이 방해되기 때문에 발생하는 것으로 추정된다. 또한 농도가 0.1 wt%일 때의 P-4, AES-12를 제외하고는 대체로 계면활성제의 농도가 높을수록 milling 후의 입자크기가 milling 전보다 작아지는 경향을

표 1. PEG 2,000,000의 milling 전후 첨가에 따른 입도.

Abrasive	surf. 농도	Milling 전	Milling 후
		surf. 첨가	surf. 첨가
P-4	0.1 wt%	257.5 nm	266.1 nm
	0.5 wt%	280.7 nm	263.7 nm
	1.0 wt%	373.5 nm	266.0 nm
AES-12	0.1 wt%	322.2 nm	319.5 nm
	0.5 wt%	329.9 nm	320.1 nm
	1.0 wt%	370.8 nm	324.2 nm
A16SG	0.1 wt%	282.1 nm	233.4 nm
	0.5 wt%	300.2 nm	293.4 nm
	1.0 wt%	316.4 nm	294.7 nm

표 2. HNO<sub>3</sub>의 milling 전후 첨가에 따른 입도.

첨가 조건	Milling 전				Milling 후			
	PEG 500,000		Brij 35		PEG 500,000		Brij 35	
	입도	pH	입도	pH	입도	pH	입도	pH
연마제 P-4	258.8 nm	1.66	257.3 nm	1.67	248.8 nm	1.03	262.3 nm	1.14
AES-12	328.2 nm	4.24	325.9 nm	4.19	316.3 nm	2.48	328.2 nm	2.46
A16SG	302.7 nm	1.25	286.9 nm	1.35	305.4 nm	1.27	289.6 nm	1.19

나타내었다. 다른 첨가제에 의해서도 첨가시기에 따라 입도가 변하는지 확인하기 위해 산화제 HNO<sub>3</sub>를 milling 전과 후에 각각 투입했을 때의 슬러리 입도를 비교해 보았다. 계면활성제는 두 경우 모두 23시간 milling한 후에 첨가하였으며, 후자의 슬러리는 계면활성제를 투입하고 1시간동안 milling 후 HNO<sub>3</sub>를 첨가하였다. 표 2를 보면 PEG 500,000 첨가시 알루미늄의 입도 및 pH는 대체로 milling 전보다 milling 후 HNO<sub>3</sub>를 넣었을 때 작은 값을 가지는 것을 볼 수 있다. milling 후 pH가 낮아지는 이유는 계면활성제가 HNO<sub>3</sub>보다 먼저 연마제에 흡착하여 H<sup>+</sup> 이온이 슬러리 내에 더 많이 존재하기 때문이다. 계면활성제가 Brij 35인 경우, pH는 PEG 500,000과 마찬가지로 milling 후 HNO<sub>3</sub>를 첨가했을 때 낮아진 반면에 입도는 커지는 것을 볼 수 있는데, 이는 Brij 35의 분자량이 1198로 분자량 500,000인 PEG 500,000에 비해 매우 작으므로 milling에 의해 분산된 알루미늄 연마제의

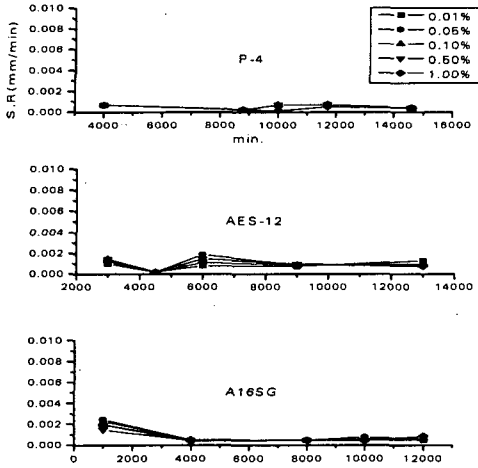


그림 1. Brij 35의 첨가량에 따른 침전율.

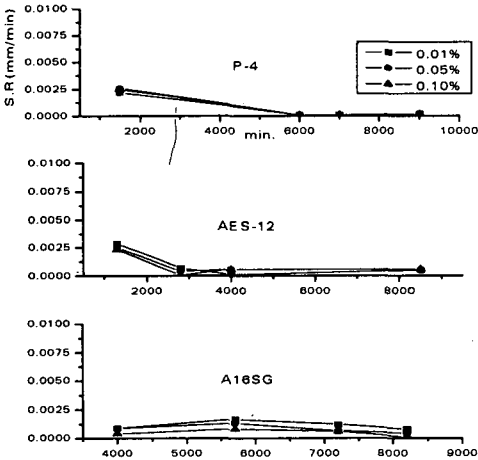


그림 2. PEG 500,000의 첨가량에 따른 침전율.

재용집을 충분히 억제하지 못했기 때문일 것이다. 또한 Brij 35 첨가시 AES-12의 pH 변화폭이 특히 두드러지는데, 이는 AES-12가 다른 알루미늄 나염마제에 비해 H<sup>+</sup> 이온과 반응하기 쉬운 경향을 가지고 있기 때문일 것으로 생각된다.

다음으로 각기 다른 계면활성제의 첨가량에 따른 침전율의 변화를 그림 1, 2, 3에 나타내었다. 그림 1처럼 Brij 35를 첨가했을 때에는 P-4가 다른 알루미늄에 비해 좋은 결과를 나타내었다. 여기서 계면활성제를 첨가하여도 측정시작과 동시에 침전이 발생하는 것을 방지할 수 없는 것을 알 수

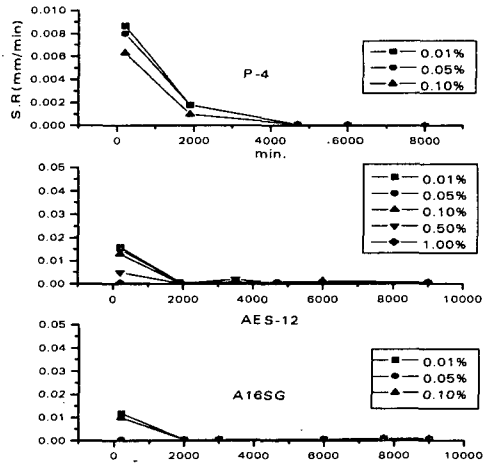


그림 3. PEG 2,000,000의 첨가량에 따른 침전율.

표 3. 계면활성제의 농도에 따른 침전율.

		0.01%	0.05%	0.10%	0.50%	1.00%
P-4	Brij 35					
	P 500,000				good	good
	P 2,000,000	good	good	good	bad	bad
AES-12	Brij 35					
	P 500,000				good	good
	P 2,000,000				good	good
A16SG	Brij 35					
	P 500,000			good	bad	bad
	P 2,000,000			good	bad	bad

는데, 이것은 입자크기가 1um 이상인 입자들의 침전에 의한 것으로 사료된다. 그림 2의 P-4와 AES-12 그래프에서 첨가 농도 0.5 wt%, 1.0 wt%가 표시되지 않은 것은 육안으로 확인할 수 있는 침전이 발생하지 않았기 때문이며, A16SG의 경우는 침전되었기 때문이다. 그림 3의 PEG 2,000,000의 경우에는 AES-12를 제외하고는 농도가 0.5 wt%와 1.0 wt%에서 침전이 발생하였다. 2000분이 지난 후에는 각 슬러리의 침전율이 비슷한 값을 나타내었다.

각 계면활성제에 대한 결과를 표 3에 나타내었다. 표에서 good는 안정한 상태 bad는 침전발생 상태이며, 빈칸은 그 중간 정도로 안정한 상태를 나타낸다. 결론적으로 P-4에서는 계면활성제의 분자량이 너무 높으면 오히려 안정성이 떨어지고 첨가량은 0.1~1.0 wt%가 바람직하다. 또한 AES-12에서는 첨가량이 0.5~1.0 wt%가 적당하며,

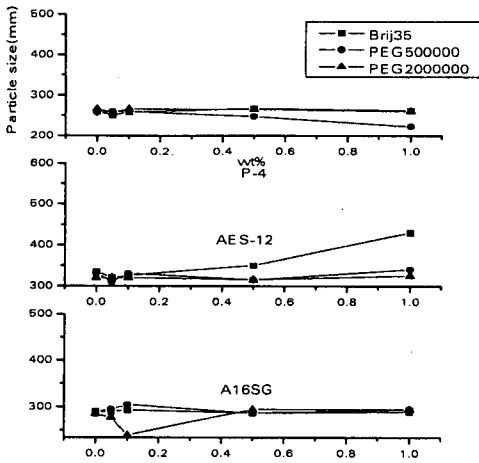


그림 4. 계면활성제의 농도에 따른 입도 변화.

A16SG에서는 각 분자량에서 0.5 wt% 이상이 첨가되면 안정성이 떨어짐을 알 수 있다.

그림 4는 각각의 계면활성제 첨가 농도에 따른 연마제의 입도 변화를 정리한 그림이다. 그림에서 P-4는 PEG 500,000을 첨가했을 때 입도가 작고, AES-12와 A16SG는 PEG 2,000,000을 첨가했을 때 전반적으로 입도가 작게 나타났다. 또한 비표면적이 큰 P-4는 계면활성제의 첨가량이 높을수록 입도가 낮아지고 이로 인해 안정성도 증가하는 반면에, 비표면적이 상대적으로 작은 AES-12와 A16SG는 첨가량이 낮을수록 입도가 작고 안정성이 증가하는 것을 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

구리 CMP 공정에서 슬러리의 분산 안정성을 개선하기 위해 각기 다른 계면활성제를 첨가한 본 실험에서, 계면활성제를 milling 후에 첨가함으로써 충분한 milling에 의해 재분산된 알루미늄이나 연마제에 계면활성제가 흡착되어 안정성이 향상되는 것을 알 수 있었다. 산화제인 HNO<sub>3</sub>를 milling 후에 첨가하는 것은 입도와 pH가 milling 전에 첨가한 것보다 낮아졌는데 이는 슬러리에 첨가되는 산화제, pH 조절제, 막형성제 등의 이온들이 milling 전에 알루미늄이나 연마제의 표면에 흡착되어 입자의 응집을 촉진하는 것을 방해하기 때문이다. 그러므로 슬러리 제조시 pre-mixing 초기에 KOH를 비롯한 pH

조절제를 첨가하는 것에 비해 슬러리 제조 후 추가로 혼합하는 것이 슬러리의 안정성이나 입도면에서 우수할 것으로 생각된다. 침전율은 각 알루미늄에 따라 약간의 차이는 있으나 0.1~1.0 wt%의 비이온성 계면활성제를 첨가하였을 때 대체로 안정하였다. 분자량은 Brij 35(MW=1198)와 같이 너무 낮으면 분산효과가 작고, PEG 500,000이나 PEG 2,000,000과 같이 긴 소수성기를 갖는 고분자가 효과가 우수한 것으로 나타났다. 그러나 분자량이 큰 계면활성제의 첨가량이 1.0 wt% 이상이면 안정성이 떨어지는 것을 볼 수 있었다. 따라서 비이온성 계면활성제를 슬러리의 안정성을 위해 첨가하기 위해서는 분자량이 약 500,000 정도가 가장 우수한 조건인 것으로 판단된다. 이상의 결과를 가지고 향후 구리 CMP 공정에 적용시킨다면 반도체 소자의 수율 향상에 크게 개선이 될 것이라 생각되며, 앞으로도 최적의 음이온성 계면활성제를 찾아내고 구리와 TaN 박막의 제거율 및 WIWNU, WTWNU 테스트를 통해 최종적으로 사용되어질 알루미늄이나 연마제를 선별하는 등 이 분야에 대한 지속적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

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

#### 참고 문헌

- [1] S. Kondo, N. Sakuma, Y. Homma, and N. Ohashi, "Slurry chemical corrosion and galvanic corrosion during copper chemical mechanical polishing", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 39, No. 11, p. 6216, 2000.
- [2] M. Hariharaputhiran, J. Zhang, S. Ramarajan, J. J. Keleher, Y. Li, and S. V. Babu, "Hydroxyl radical formation in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-amino acid mixtures and chemical mechanical polishing of copper", J. of Electrochem. Soc., Vol. 147, No. 10, p. 3820, 2000.
- [3] 박창준, 김상용, 서용진, "실리카 슬러리의 희석과 연마제의 첨가가 CMP 특성에 미치는 영향", 전기전자재료학회논문지, 제15권, 제10호, p. 851, 2002.