

## Copper 막의 전기화학적 특성에 관한 연구

한상준, 박성우, 이우선\*, 서용진  
대불대학교, 조선대학교\*

### A Study of Electrochemical Characteristics on Copper Film

Sang-Jun Han, Sung-Woo Park, Woo-Sun Lee\*, and Yong-Jin Seo  
Daebul Univ., ChoSun Univ.\*

**Abstract** - We investigated the effects of oxidizer additive on the performance of Cu-CMP process using commonly used tungsten slurry. According to the CMP removal rates and particle size distribution, and the micro-structures of surface layer as a function of oxidizer contents were greatly influenced by the slurry chemical composition of oxidizers. The difference in removal rate and roughness of copper surface are believed to cause by modification in the mechanical behavior of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abrasive particles in CMP slurry.

#### 1. 서 론

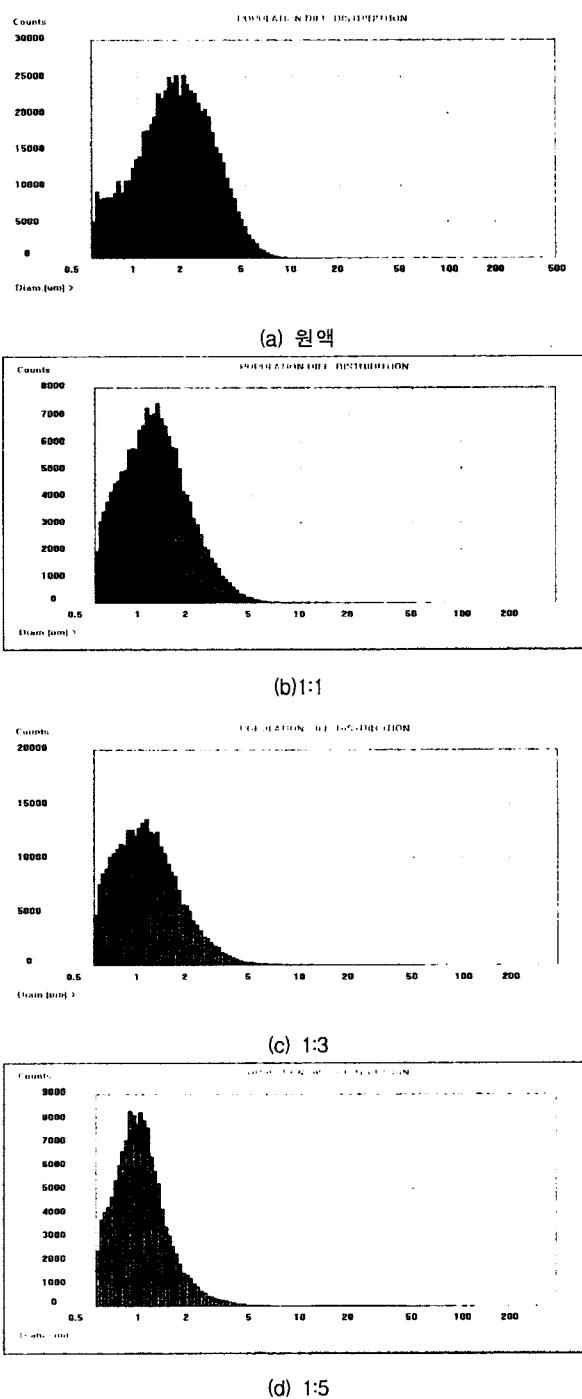
CMP 공정은 deep 서브마이크론 집적회로의 다층배선구조를 실현하기 위해 IMD, ILD, PMD층과 같은 절연막 외에도 W, Al, Cu와 같은 금속층을 평탄화하는데 효과적으로 사용되고 있으며, 다양한 소자 제작 및 새로운 물질 등에도 광범위하게 응용되고 있다[1-3]. 금속막의 CMP는 산화막의 연마 메카니즘과는 달리 표면산화와 더불어 부동태층(pассив layer)을 형성하면서 연마가 진행되기 때문에 산화제가 슬러리에 혼합되어 사용되어야 한다. 일반으로 혼합되는 산화제로서는 질산철( $(\text{FeNO}_3)_3$ ), 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 옥소산칼륨( $\text{KIO}_3$ )등이 검토되고 있으며, pH 2~4 정도의 산성 슬러리가 일반적이다[3-5]. Cu의 경우는 산화성이 큰 물질로서 연마과정 중 슬러리내의 산화제에 의한  $\text{Cu}_2\text{O}$ 와 같은 부동태층의 형성과 기계적인 패드(pad)에 의한 복합적인 연마작용이 Cu-CMP의 주요 관건이라 할 수 있겠다[6-8]. 그러나 현재 Cu-CMP를 위해 상용화되어 있는 Cu 용 슬러리는 없으며 알루미늄, 텡스텐과 같은 금속막용으로 개발된 슬러리에 다양한 첨가제를 혼합하여 사용하고 있는 실정이다. 따라서 본 논문에서는 텡스텐용 슬러리를 Cu-CMP에 적용하기 위해 텡스텐 슬러리에 산화제를 1:1 (W-slurry : oxidizer), 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6의 비율로 각각 배합하여 슬러리를 제조한 후, 산화제의 첨가량에 따른 Cu-CMP의 특성을 고찰하였다. 또한 산화제의 첨가량에 따른 연마입자의 크기를 측정하여 원액 슬러리에 적절한 산화제의 첨가량을 알아보기 하였다

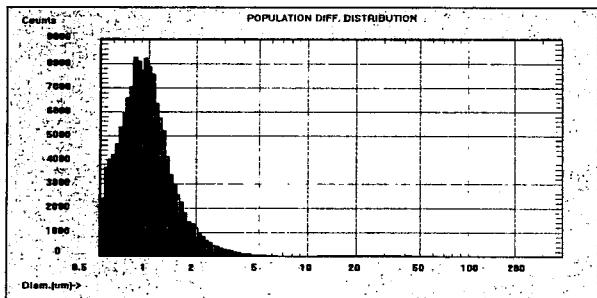
#### 2. 실험

본 실험에서 사용된 블랑켓 웨이퍼는 다음과 같이 제조되었다. 비저항이 3~6  $\Omega\text{cm}$ 인 4인치 n형 (111) 방향의 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며 세척 및 자연 산화막 제거를 위하여 1:4의  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$  및 10:1의  $\text{H}_2\text{O}:HF$  용액과 탈이온수(deionized water)를 각각 사용하였다.

DC 스퍼터링 시스템으로 실리콘 웨이퍼 위에 직접 Cu 박막을 증착시켰으며 증착시의 공정조건은 Ar 가스 20scm<sup>3</sup>, power 206W, 증착시간 20분, 진공은  $10^{-6}$  Torr의 조건으로 하였다. 박막을 증착시키는 동안 균일한 두께의 박막을 얻기 위해 실리콘 웨이퍼를 20rpm으로 회전시켰다. 증착 속도는 550Å/min이었으며 증착된 Cu 박막의 두께는 약 11,000Å 이었다. 박막의 두께는  $\alpha$ -step(GINCO사 5001)을 이용하여 측정되었다. 표1은 위에서 설명된 스퍼터 공정조건을 요약하여 나타낸 것이다. Cu 박막 증착 후, 텡스텐 슬러리(MSW-2000A)에 산화제(MSW-2000B)가 각각의 비율로 배합된 슬러리를 사용하여 RODEL사의 IC-1000/Suba-IV 구조의 이중 연마 패드 위에서 연마하였다. LOGITECH사 PM-5의 CMP 연마기를 사용하여 테이블 속도는 30 rpm, 슬러리 유속은 90 ml/min, 연마시간은 60초로 동일하게 설정하여 CMP 공정을 수행하였다. 산화제 첨가량의 증가에 따른 연마입자의 크기를 측정하고자 PSS(Particle Sizing System)인 Accusizer 780을 사용하여 입자크기를 측정하였다. 배합된 슬러리의 침전을 방지하기 위하여 연마전 교반기를 이용하여 충분히 교반시켜 주었으며 CMP 공정후의 두께 측정은  $\alpha$ -step을 이용하여 측정되었다.

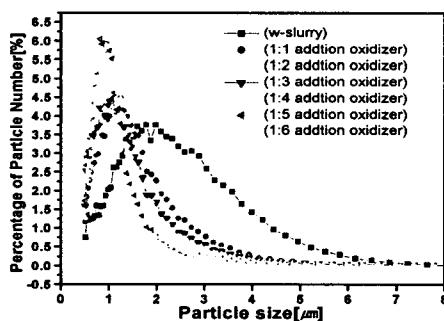
#### 3. 결과 및 고찰





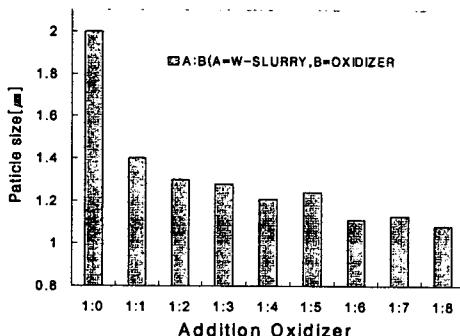
(d) 1:5

<그림 1> Accusizer 780으로 측정된 연마슬러리의 입도분석.



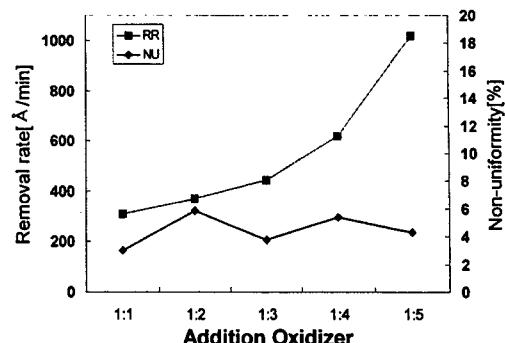
<그림 2> 산화제 첨가량에 따른 연마입자의 크기 분포.

그림 1에 PSS(Particle Sizing System)인 Accusizer 780을 사용하여 각각의 산화제 첨가량에 따른 개별적인 연마입자의 갯수를 나타내었다. 또한 그림 2은 이들 각각의 결과를 한 그래프에서 분석하기 위해 그림 1의 결과에 보인 연마입자의 갯수를 백분율(%)로 변환시켜 나타낸 것이다. 그림 2에서 보는 바와 같이 산화제 첨가량이 증가함에 따라 연마입자의 % 분포는 원쪽으로 이동하는 특성을 보였다. 이는 산화제 첨가량이 증가함에 따라 연마입자의 크기가 감소함을 의미하는 것이다. 따라서 이를 더 자세하게 분석하기 위해 그림 3을 전보하였다.



<그림 3> 산화제 첨가량에 따른 연마입자의 평균 크기 감소.

그림 3은 산화제 첨가량에 따른 연마입자의 평균크기를 나타낸 것이다. 산화제를 첨가하지 않은 텐스텐 슬러리의 평균 입자 크기는 대략  $2.00\text{ }\mu\text{m}$  이었으며, 산화제가 각각 1:1에서 1:8의 비율로 증가하면서 첨가된 텐스텐 슬러리의 평균 입자 크기는 그림 3에 보인바와 같이 감소하는 경향을 보였다. 산화제가 1:4의 첨가 비율까지는  $1.21\text{ }\mu\text{m}$ 로 연마입자가 계속 감소하는 현상을 보이다가 1:5의 첨가 비율에서는 연마입자의 크기가 약간  $1.25\text{ }\mu\text{m}$ 로 증가를 하였는데 이는 산화제의 과잉첨가가 연마입자의 몽침(aggregation) 현상을 발생시키기 때문으로 생각된다. 또한 1:6의 첨가비율에서부터는  $1.11\text{ }\mu\text{m}$ 로서 연마입자가 다시 감소현상을 보이며 1:6이상의 비율부터는 산화, 환원의 계속적인 반응에 의하여 연마입자의 크기가  $1.0\text{ }\mu\text{m} \sim 1.1\text{ }\mu\text{m}$  사이의 입자 크기에서 거의 일정함을 관찰 할 수 있었다. 여기서 주목해야 할 것은 1:6의 첨가량 이후부터 더 이상 연마입자 크기가 줄어들지 않고 포화하는 경향을 보이는 것으로 보아 본 실험에서 사용한 슬러리는 종래의 보고문현과는 달리 1:6으로 판단된다.



<그림 4> 산화제 첨가량에 따른 연마율과 비균일도.

그림 4는 산화제 첨가량에 따른 연마율과 비균일도를 나타낸 것이다. 산화제의 첨가량이 1:1에서 1:5까지 증가함에 따라 연마율도 증가를 하였다. 1:1에서는  $313\text{ A}$ 정도의 매우 낮은 연마율을 보였으며 1:2에서는  $373\text{ A}$ 정도로 약간 증가를 하였고 1:3에서는  $440\text{ A}$ 정도의 연마율을 보였다. 이는 산화제의 첨가량이 증가함에 따라 빠른 부동태층의 형성과 빠른 제거에 기인한 것으로 보이며, 1:5에서는  $1060\text{ A}$ 로서 아주 높은 연마율을 보였다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 산화제의 첨가량에 따른 텐스텐 슬러리의 Cu-CMP 특성과 연마제 입자의 입도특성을 알아보았다. 산화제의 첨가량이 1:1에서 1:4까지 증가할수록 연마입자는 산화 부식작용에 의해 계속 감소함을 알 수 있었으며 1:5에서는 aggregation현상에 의해 다시 증가를 보임과 동시에 과다한 부식층이 형성되었다. 1:6 이상부터는 다시 감소현상을 보이며  $1.0\text{ }\mu\text{m} \sim 1.1\text{ }\mu\text{m}$ 의 입도분포를 보이면서 포화됨을 알 수 있었다. 연마율은 산화제의 첨가량이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있었으며 또한 비균일도는 전반적으로 7%이하의 안정적인 특성을 보였다. 이상과 같이 Cu-CMP에 있어서 산화제의 역할이 중요함을 알 수 있었고 이상적인 부동태층의 형성과 더불어 높은 연마율과 낮은 비균일특성을 얻기 위해서는 산화제의 적정한 배합이 고려되어야 할 것이다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국 과학재단 특정 기초연구 (R01-2006-999-11275-0) 지원으로 수행되었음.

#### [참 고 문 헌]

- J. Huang, H. C. Chen, J. Y. Wu, and W. Lur, "Investigation of CMP Micro-Scratch in the Fabrication of Sub-quarter Micron VLSI circuit". Proceeding of CMP-MIC, p. 77, 1999.
- M. Lin, C. Y. Chang, D. C. Liao, B. Wang, and Allen Henderson, "Improved STI CMP Technology for micro-scratch issue", Proceedings of CMP-MIC, p. 322, 1999.
- T. Hara, T. Tomisawa, T. Kurosu, and T. Doy, "Chemical mechanical polishing of polyarylether low dielectric constant layers by manganese oxide slurry", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 146, No. 6, p. 2333, 1999.
- K. Derbyshire, Ed Korczynski, "Giant Magnetoresistance for Tomorrow's Hard Drives", Solid State Technology, Vol. 38, p. 57, 1995.
- Shyam P. Murarka and Steve W. Hymes, "Copper Metalization for ULSI and Beyond," Critical Reviews in Solid State and Materials Science, Vol. 20, p. 87, 1995.
- C. Dennison, "Developing effective inspection systems and strategies for monitoring CMP processes" in MICRO Magazine, Feb. p. 31, 1998.
- W. S. Lee, G. W. Choi, Y. J. Seo, Y. O. Choi, K. J. Hong, "Effects of Oxidizer Additive on the Performance of Copper Chemical Mechanical Polishing Using Tungsten Slurry", 20th VMIC Conference, Proceedings, pp.373~376, Sep. 22~25, 2003,
- W. S. Lee, S. Y. Kim, Y. J. Seo, J. K. Lee, "An optimization of tungsten plug chemical mechanical polishing (CMP) using different consumables", Journal of Materials Science Materials in Electronics, Kluwer Academic Publishers, Vol. 12, p. 63. 2001.