

Cu CMP에서 Citric Acid가 재료 제거에 미치는 영향

Effects of Citric Acid as a Complexing Agent on Material Removal in Cu CMP

정원덕¹, 박범영¹, 이현섭¹, 정해도^{2,a}

(Wonduck Jung¹, Boumyoung Park¹, Hyunseop Lee¹, and Heado Jeong^{2,a})

Abstract

Chemical mechanical polishing (CMP) achieves surface planrity through combined mechanical and chemical means. The role of slurry is very important in metal CMP. Slurry used in metal CMP normally consists of oxidizers, complexing agents, corrosion inhibitors and abrasives. This paper investigates the effects of citric acid as a complexing agent for Cu CMP with H₂O₂. In order to study chemical effects of citric acid, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed on Cu sample after etching test. XPS results reveal that CuO, Cu(OH)₂ layer decrease but Cu/Cu₂O layer increase on Cu sample surface. To investigate nanomechanical properties of Cu sample surface, nanoindentation was performed on Cu sample. Results of nanoindentation indicate wear resistance of Cu surface decrease. According to decrease of wear resistance on Cu surface, removal rate increases from 285 Å/min to 8645 Å/min in Cu CMP.

Key Words : Chemical mechanical polishing, Complexing agent, X-ray photoelectron spectroscopy, H/E ratio

1. 서 론

반도체 공정 중에서 CMP (chemical mechanical polishing)를 도입하게 된 주된 이유는 노광 공정 시 초점심도의 확보와 다층배선을 만들 때 필요한 평탄화를 얻기 위해서다. 반도체가 고성능 고집적화를 실현하기 위해서는 반드시 선풍의 미세화와 다층배선이 필요하다. 그러나 선풍의 미세화를 위해 해상도가 높은 광학계를 도입하면 초점심도가 줄어드는 결과를 초래한다. 따라서 선풍의 미세화를 위해서는 초점심도 범위를 만족하는 웨이퍼의 평탄도를 확보해야한다. 반도체의 동작속도는 게이트에서의 신호지연과 배선에서의 신호지연에 영향을 받는다. 설계 법칙이 엄격해 짐에 따라 게이트에서의 신호지연은 감소하게 되나 배선에 의한 신

호지연은 급격하게 증가하게 된다. 이러한 배선에서의 신호지연을 줄이기 위해서는 다층화가 필요하며 금속패턴의 다층화를 위해서는 전 단계 배선층의 평탄화가 필수적이다. 따라서 반도체 공정에서 CMP를 이용한 평탄화가 중요해지고 있다[1].

반도체의 동작속도를 증가시키기 위해 기존에 사용되었던 텅스텐이나 알루미늄을 이용한 배선보다 기존의 금속에 비해 낮은 전기 저항과 높은 electro-migration resistance를 가지고 있는 Cu를 이용한 배선이 주목받고 있으며 현재 Cu를 소재로 하는 CMP에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. D. DeNardis등은 Cu CMP에서 산화제로 쓰이는 과산화수소가 Cu 표면의 형상 변화와 반응층 형성에 어떠한 영향을 미치는 가를 보여 주었다 [2]. 또 Serdar Aksu등은 동전위분극실험을 통하여 착화제로 쓰이는 글리신이 Cu CMP에 미치는 영향을 연구 하였다[3].

Cu CMP는 다른 CMP와 달리 화학적인 영향이 크기 때문에 대부분의 연구는 슬러리의 화학작용을 중심으로 하고 있으며 메커니즘 측면에서 어떻게 재료 제거가 일어나는가 하는 연구가 필요하다.

1. 부산대학교 정밀기계공학과
2. 부산대학교 기계공학부
(부산시 금정구 장전동 산 30)
a. Corresponding Author : hdjeong@pusan.ac.kr
접수일자 : 2006. 7. 12
1차 심사 : 2006. 8. 2
심사완료 : 2006. 9. 8

본 논문은 Cu CMP용 슬러리에 포함되어 있는 구연산 (citric acid)의 화학적 역할을 파악하고, CMP에서 구연산이 연마율 (removal rate)과 관계 있는 재료 제거 과정에 어떠한 영향을 미치는가를 연구하였다.

2. 실험 방법

Cu CMP에서 구연산의 화학적 역할을 알아보기 위해 Cu 에칭을 실시하고 wafer 표면의 변화를 살펴보기 위해 각각의 샘플에 XPS를 적용하였다. 산화제는 과산화수소를 선택하였고 입자는 콜로이드 실리카를 첨가 하였다. 에칭 용액은 초순수 (de-ionized water)에 과산화수소 3 vol%와 콜로이드 실리카 3 wt% 그리고 0.0005 M, 0.01 M, 0.025 M, 0.05 M의 서로 다른 농도의 구연산을 혼합하여 준비하였다. 에칭 시간은 1분으로 하였다.

다음으로 구연산에 의한 에칭율 증가와 Cu 표면의 변화가 CMP에서 재료 제거에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보기 위해 나노인덴테이션을 이용하여 Cu 표면의 기계적 물성치를 측정하였다.

마지막으로 구연산에 의한 화학적 영향과 기계적 영향을 바탕으로 실제 결과와 비교를 위해 Cu CMP를 실시하였다. Cu CMP 실험조건은 표 1과 같다.

표 1. 실험조건.

Table 1. Experimental conditions.

parameter	conditions
pressure	300 g/cm ²
velocity	Table(80 rpm)/Head(80 rpm)
slurry	DIW + H ₂ O ₂ 3 vol% + Colloidal silica 3 wt% + Citric acid 0.0005 M, 0.01 M, 0.025 M, 0.05 M
pad	urethane pad
polishing time	1 min
CMP polisher	GNP POLI500 (G&P Technology, INC.)

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 Cu 에칭 결과

그림 1(a)는 슬러리 내의 구성 요소에 따른 Cu의 에칭율을 보여 준다. 과산화수소와 구연산을 따로 넣었을 때 보다 같이 넣었을 때 Cu 에칭율이 높음을 알 수 있다. 그림 1(b)는 구연산 함량에 따

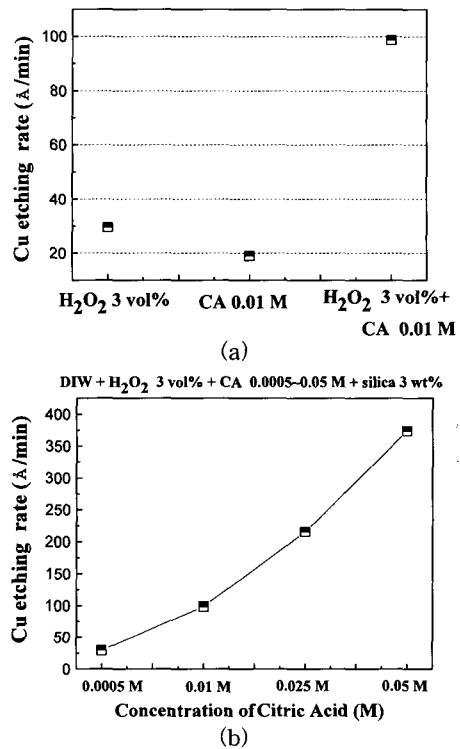


그림 1. (a) 슬러리 성분과 (b) 구연산 함량에 따른 에칭율.

Fig. 1. Etching rate as a function of (a) slurry components and (b) concentration of citric acid.

른 Cu의 에칭율을 보여준다. 구연산 함량이 증가할수록 Cu 에칭율도 증가하는 것을 알 수 있다.

이러한 현상은 전기 화학적 관점에서 금속 산화 (oxidation) 메커니즘에 의한 부식 현상 (corrosion)으로 설명할 수 있다.

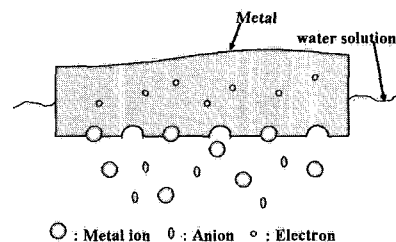
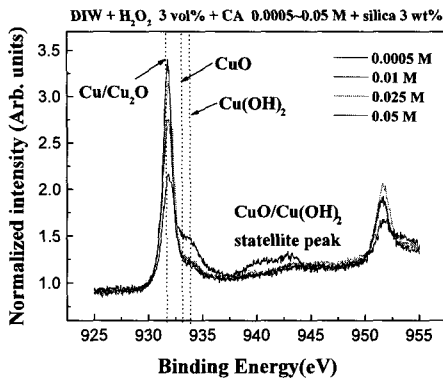
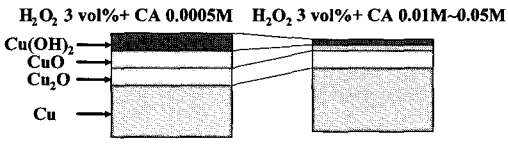


그림 2. 금속부식의 계략도.

Fig. 2. Schematic of a metal corrosion.



(a)



(b)

그림 3. (a) Cu 샘플의 XPS Cu_{2p_{3/2}}와 (b) 화학적 작용에 의한 Cu 표면의 변화.

Fig. 3. (a) XPS Cu_{2p_{3/2}} of Cu samples and (b) schematic of Cu surface modifications as chemical effect.

(1)의 반응으로 생겨난 금속 이온은 용액 내에서 용해되거나 착화물 (complex)을 형성한다. 또는 MxOy 형태의 산화물 (oxides)을 형성하여 금속의 산화 진행을 막아 금속 표면을 보호하는 역할을 한다. 일반적으로 (1)식을 더 활성화 시키는 방법이 있다. 먼저 금속내의 전자 (electron)를 제거하는 방법과 다음으로 수용액 내의 음이온 (anion)을 증가시키는 방법이 있다. 마지막으로는 수용액 속에 녹아 들어온 금속이온을 제거하는 방법이다[4]. 과산화수소만 있을 때에는 슬러리 내에 녹아 들어온 Cu 이온을 효과적으로 제거하지 못하여 낮은 에칭율을 나타내며 구연산만 있을 때에는 Cu 이온이 잘 생성되지 못하여 역시 낮은 에칭율을 나타낸다. 구연산의 함량이 증가 할수록 에칭율이 증가하는 이유는 더 많은 구연산이 Cu 이온과 결합하여 Cu-착화물을 형성하고 수용액 내에 녹아 들어온 Cu 이온을 줄이기 때문이다.

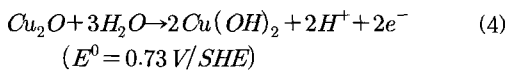
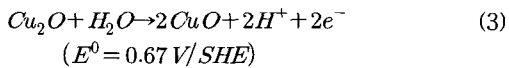
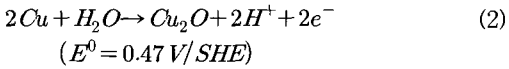
3.2 XPS를 이용한 Cu 표면 분석

그림 3(a)의 XPS 데이터는 구연산 함량 0.0005 M과 나머지 0.01 M~0.05 M에서 실험한 Cu 샘플 표면의 구성이 차이가 남을 보여준다.

이것은 0.0005 M에서는 구연산의 함량이 너무 적어 표면에서 화학반응이 제대로 일어나지 않았으며 그 이상의 함량에서는 충분한 화학반응이 일어났기 때문이다.

그림 3(a)를 통해 Cu 샘플 표면의 변화를 살펴 보면 0.0005 M에서 표면에 존재하였던 CuO와 Cu(OH)₂층은 구연산 함량에 따라 감소하며 반대로 Cu/Cu₂O층은 증가 하는 것을 알 수 있다. 이것은 구연산이 초기에 존재하였던 CuO와 Cu(OH)₂층은 용해시키는 반면 Cu₂O층은 잘 용해시키지 못함을 보여 준다[5].

산소가 존재하는 상태에서 Cu는 약한 부동태층을 형성하며 이 부동태층은 다층구조를 형성한다. 이것은 각 부동태층을 형성하는데 있어서 전기 퍼텐셜 (electro potential)의 차이가 존재하기 때문이다. (2), (3), (4) 식은 전기 퍼텐셜의 차이를 보여 준다[6].



XPS분석 결과와 부동태층을 형성할 때 전기 퍼텐셜의 차이를 종합하면 구연산의 함량에 따라 Cu 표면은 그림 3(b)와 같이 형성될 것으로 생각된다.

3.3 나노인덴테이션을 이용한 Cu 표면의 기계적 물성치 측정

그림 4(a)는 구연산 함량에 따른 경도 (hardness)의 변화를 보여주며 4(b)는 표면의 탄성계수 (elastic modulus)의 변화를 보여주고 있다. 특정한 폴리머 재료를 제외한 일반적인 재료에서 경도와 탄성계수는 같은 거동을 보인다[7]. 이와 마찬가지로 Cu 표면 역시 경도와 탄성계수가 같은 거동을 보여주고 있으며 구연산 함량에 따라 경도와 탄성계수는 0.01 M에서는 증가하다가 0.025 M과 0.05 M에서는 감소함을 보여준다. 0.01 M에서 경도와 탄성계수가 증가 하는 이유는 Cu 표면의 구성에서 CuO와 Cu(OH)₂층은 감소하고 Cu/Cu₂O층은 증가하기 때문이라고 생각된다. 구연산 함량 0.025 M과 0.05 M에서 경도와 탄성계수가 감소하

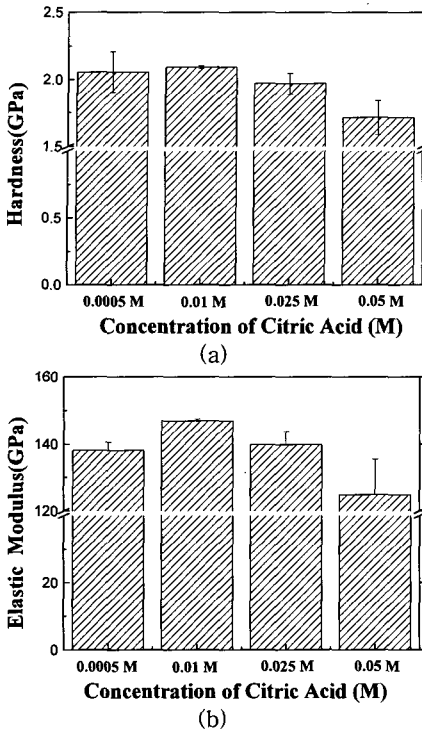


그림 4. Cu 표면의 기계적 성질 (a) 경도, (b) 탄성계수.

Fig. 4. Nanomechanical properties (a) Hardness, (b) Elastic modulus.

는 이유는 다음과 같다. Cu 표면에서 식(1)은 H_2O_2 와 H^+ 의 확산에 의해 Cu_2O 층과 그 밑에 있는 Cu 사이에서도 일어난다. Cu의 용해가 일어난 지역은 다공질로 변하며 기계적으로 불안정한 상태가 되며 Cu_2O 층과 Cu사이의 흡착력을 약화시킨다[8]. 구연산 함량이 증가함에 따라 Cu가 용해되는 양이 많아지고 위와 같은 현상이 가속되어 경도와 탄성계수가 감소하는 것으로 보인다.

3.4 마모저항과 H/E 비

CMP는 연마입자를 사이에 둔 패드와 웨이퍼 사이의 마찰과 파멸에 의해 대상 재료를 제거하는 공정이다. 따라서 대상 재료의 마모 저항 (wear resistance)을 알아보는 것은 재료의 제거 측면에서 상당히 중요하다. 과거에는 마모 저항을 정하는 기준으로 경도를 선호하였으나 현재에는 탄성계수를 도입하여 H/E 비를 통해서 마모 저항을 알아보고 있다. H/E 비가 증가하면 마모 저항이 큰 것으로 판단한다[9].

그림 5는 구연산 함량에 따른 H/E 비 변화를

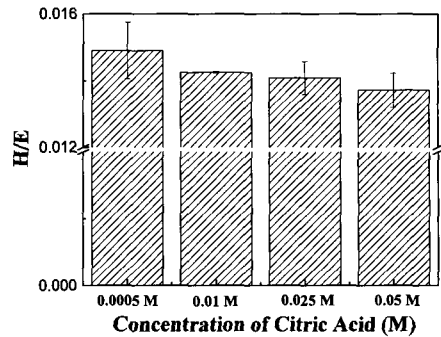


그림 5. Citric acid 함량에 따른 H/E 비.

Fig. 5. The ratio between hardness and elastic modulus as function of citric acid.

보여준다. 구연산 함량이 증가 할수록 H/E 비는 감소함을 알 수 있다. 이것은 구연산 함량에 따라 Cu 표면의 구성과 기계적 물성치 (hardness와 elastic modulus)가 변하기 때문이며 마모 저항이 감소한다는 것은 구연산 함량이 증가 할수록 동일한 연마조건에서 Cu를 더 쉽게 제거 할 수 있다는 것을 의미한다.

3.5 구연산을 이용한 Cu CMP

그림 6은 Cu CMP 결과를 보여준다. 구연산 함량에 따라 동일한 연마 조건에서 연마율 (removal rate)이 증가하는 것을 보여 준다. 이는 구연산의 함량에 따른 Cu 표면의 구성 변화와 경도, 탄성계수의 변화 때문인 것으로 생각된다. 즉 Cu 표면의 마모 저항 감소로 인하여 패드와 입자 그리고 Cu 웨이퍼 사이에서 발생하는 마찰이 더 효과적으로 Cu를 제거 한 것으로 생각된다.

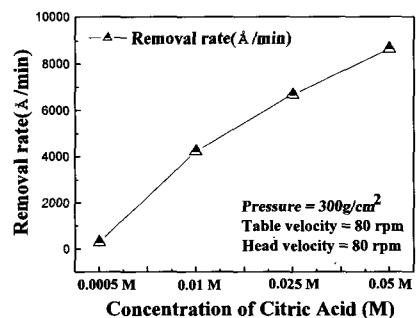


그림 6. Cu CMP에서 구연산 함량에 따른 연마율.

Fig. 6. Removal rate as a function of citric acid in Cu CMP.

4. 결론

본 논문은 반도체 디바이스에서 낮은 전기 저항과 높은 electron-migration resistance로 각광받고 있는 Cu의 CMP공정에서 슬러리 내에 착화제로 포함되어 있는 구연산의 화학적인 영향이 재료 제거에 미치는 영향을 연구 하였다.

화학적 영향을 평가하기 위하여 XPS를 이용하여 Cu 샘플의 표면을 분석하였으며 재료 제거에 미치는 영향을 평가하기 위하여 나노인덴테이션을 통해 Cu 표면의 기계적 물성치를 측정하였다. 마지막으로 이러한 분석을 바탕으로 실제 Cu CMP 결과와 비교 분석하였다.

XPS 측정 결과 구연산의 화학작용으로 Cu 표면에 있던 CuO와 Cu(OH)₂층은 감소하였으며 Cu/Cu₂O층은 증가하였다. 나노인덴테이션을 통해 Cu 표면의 기계적 물성치 측정했을 때 경도와 탄성계수는 증가하다가 감소하였으며 Cu 표면의 마모저항을 나타내는 H/E 비는 전체적으로 감소하였다. 실제 Cu CMP에서는 마모 저항 감소로 연마율은 증가하였다. 종합하면 Cu CMP에서 슬러리에 포함되어 있는 구연산은 Cu 에칭율을 증가시키는 동시에 Cu 표면의 마모 저항을 감소시킴으로서 패드와 입자 그리고 Cu 웨이퍼 사이에서 발생하는 마찰이 효과적으로 재료를 제거할 수 있도록 도와 준다.

참고 문헌

- [1] 김형재, "CMP공정에서 재료 제거 기구에 영향을 미치는 접촉 계면 특성에 관한 연구", 부산대학교 공학박사학위논문, p. 1, 2003.
- [2] D. DeNardis, D. Rosales-Yeomans, L. Borucki, and A. Philipossian, "Characterization of copper-hydrogen peroxide film growth kinetics", *Thin Solid Films*, Vol. 513, No. 1-2, p. 311, 2006.
- [3] S. Aksu and F. M. Doyle, "The role of glycine in the chemical mechanical planarization of copper", *Electrochemical Society*, Vol. 149, No. 6, p. G352, 2002.
- [4] 이학렬, "금속부식공학", 연경문화사, p. 15, 2000.
- [5] J. Hernandez, P. Wrschka, and G. S. Oehrlein, "Surface chemistry studies of copper chemical mechanical planarization", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 148, No. 7, p. G389, 2001.
- [6] T. Du, A. Vijayakumar, and V. Desai, "Effect hydrogen peroxide on oxidation of copper in CMP slurries containing glycine and Cu ions", *Electrochimica Acta*, Vol. 49, No. 25, p. 4505, 2004.
- [7] A. Leyland and A. Matthew, "On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour", *WEAR*, Vol. 246, No. 1-2, p. 1, 2000.
- [8] V. R. K. Gorantla, K. A. Assiongbon, S. V. Babu, and D. Roy, "Citric acid as a complexing agent in CMP investigation of surface using impedance spectroscopy", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 152, No. 5, p. G404, 2005.
- [9] C. Rebholz, A. Leyland, A. Matthews, C. Charitidis, S. Logothetidis, and D. Schneider, "Correlation of elastic modulus, hardness and density for sputtered TiALBN thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 514, No. 1-2, p. 81, 2006.