

## 구연산이 Copper Chemical Mechanical Polishing에 미치는 영향

정원덕, 박범영, 이현섭, 이상직, 장원문, 박성민, 정해도\*  
 부산대학교 정밀기계공학과, 부산대학교 기계공학부\*

### The Effect of Citric Acid on Copper Chemical Mechanical Polishing

Wonduck Jung, Boumyoung Park, Hyunseop Lee, Sangjic Lee, Onemoon Chang, Sungmin Park, Haedo Jeong\*  
 Department of Precision & Mechanical Engineering in PNU, School of Mechanical Engineering in PNU\*

**Abstract :** Slurry used in metal chemical mechanical polishing normally consists of an oxidizer, a complexing agent, a corrosion inhibitor and an abrasive. This paper investigates effects of citric acid as a complexing agent for Cu CMP with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an oxidizer. In order to study chemical effects of a citric acid, x-ray photoelectron spectroscopy were performed on Cu sample after Cu etching test. XPS results reveal that CuO, Cu(OH)<sub>2</sub> layer decrease but Cu/Cu<sub>2</sub>O 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 :** Cu CMP, Citric Acid, H/E ratio, Wear resistance

### 1. 서론

반도체의 동작속도를 증가시키기 위해 기존에 사용되었던 텅스텐이나 알루미늄을 이용한 배선보다 기존의 금속에 비해 낮은 전기 저항과 High electro-migration resistance를 가지고 있는 구리(Cu)를 이용한 배선이 주목받고 있으며 현재 Cu를 소재로 하는 CMP(chemical mechanical polishing)에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다[1]. 그러나 금속 CMP는 다른 CMP와 달리 화학적으로 재료를 제거하는 부분이 중요하므로 Cu CMP 연구는 슬러리의 화학작용을 중심으로 하고 있으며 메카니즘 측면에서 어떻게 재료 제거가 일어나는가 하는 연구는 부족한 실정이다.

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

### 2. 실험

먼저 Cu CMP용 슬러리에 포함되어 있는 구연산의 화학적 역할을 파악하기 위해 에칭(etching)을 실시하고 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy)로 측정하였다. 에칭용액으로 초순수에 산화제로 과산화수소(hydrogen peroxide), 입자로 콜로이드 실리카(colloidal silica), 마지막으로 구연산을 혼합하여 준비하였다. 다음으로 구연산의 화학적 작용이 CMP에서 재료 제거에 미치는 영향을 알아보기 위해 나노인덴테이션을 이용하여 Cu 표면의 기계적 물성치를 측정하였다. 마지막으로 구연산에 의한 화학적 영향과 기계적 영향을 바탕으로 실제 CMP 결과와 비교를 위해 Cu CMP를 실시하였다. CMP 조건은 표 1과 같다.

표 1. 실험조건

parameter	conditions
pressure	300g/cm <sup>2</sup>
velocity	Table(80 rpm)/Head(80 rpm)
slurry	DIW + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3 vol% + Colloidal Silica 3 wt% + Citric Acid 0.0005M, 0.01M, 0.025M, 0.05M
pad	urethane pad
polishing time	1 min
CMP polisher	G&P POL1500 (G&P Technology, INC.)

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 구연산의 화학적 영향

그림 1은 구연산 함량에 따른 Cu의 에칭율을 보여준다. 구연산 함량이 증가 할수록 Cu 에칭율도 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 전기 화학적 관점에서 금속 산화(oxidation)메카니즘에 의한 부식(corrosion) 현상으로 설명할 수 있다. 수용액 속에서 금속은 전자를 잃고 용해되거나 착화물을 형성한다. 또는 산화물을 형성하여 금속 표면을 보호한다. 이 중에서 금속이 수용액 속에 용해되는 현상을 활성화 시키는 방법으로는 금속내의 전자를 줄이거나 수용액 속에 음이온을 증가시키는 방법 또는 수용액에 용해된 금속이온을 줄이는 방법이 있다[2]. 구연산은 수용액 내에서 금속이온과 반응하여 착화물을 형성한다. 따라서 수용액 속의 금속이온이 줄어들어 에칭율이 증가하게 된다.

그림 2에 있는 XPS 데이터를 통해 Cu sample 표면의 변화를 살펴보면 0.0005M에서 표면에 존재하였던 CuO와 Cu(OH)<sub>2</sub>층은 구연산 함량에 따라 감소하며 반대로 Cu/Cu<sub>2</sub>O층은 증가 하는 것을 알 수 있다. 이것은 구연산이 초기에 존재하였던 CuO와 Cu(OH)<sub>2</sub>층을 용해시키는 반면 Cu/Cu<sub>2</sub>O층은 잘 용해시키지 못함을 보여 준다[3].

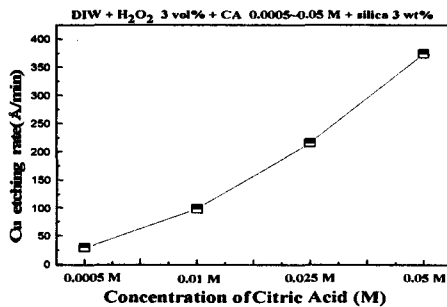


그림 1. 슬러리 구성에 따른 에칭율

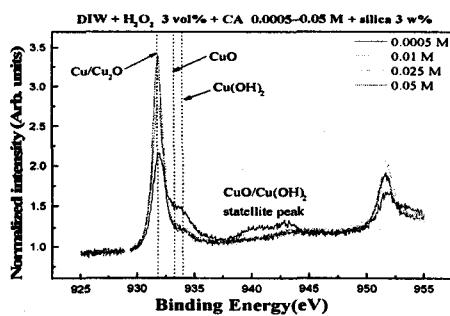


그림 2. Cu 샘플의 XPS Cu<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> 결과

### 3.2 구연산 함량에 따른 Cu 표면의 기계적 물성치와 Cu CMP

구연산에 의한 에칭율 증가와 Cu 표면의 변화가 CMP에서 재료 제거에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보기 위해 나노인덴테이션을 통해 H/E 비를 조사하였다. H/E는 마모저항을 나타내는 항목으로 H/E 비가 크면 마모저항이 크다는 것을 의미한다[4]. 그림 3은 구연산 함량에 따른 H/E 비 변화를 보여준다. 구연산 함량이 증가 할수록 H/E 비는 감소함을 알 수 있다. 이것은 구연산 함량에 따라 Cu 에칭율의 증가와 Cu 표면의 구성이 변하기 때문이며 마모 저항이 감소한다는 것은 구연산 함량이 증가 할수록 동일한 연마조건에서 Cu를 더 쉽게 제거 할 수 있다는 것을 의미한다.

구연산에 의한 화학적 영향과 기계적 영향을 바탕으로 실제 CMP 결과와 비교를 위해 Cu CMP를 실시하였다. 그림 4의 Cu CMP 결과에서는 구연산 함량에 따라 동일한 연마 조건에서 연마율이 증가하는 것을 보여 준다. 이는 구연산의 함량에 따라 Cu 표면의 마모 저항 감소로 인하여 패드와 입자 그리고 Cu 웨이퍼 사이에서 발생하는 마찰이 더 효과적으로 Cu를 제거 한 것으로 생각된다.

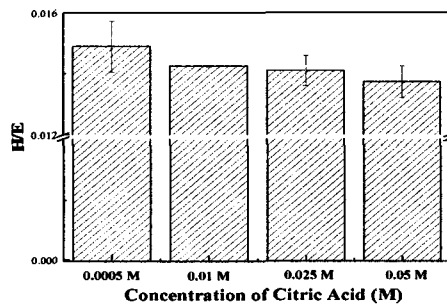


그림 3. 구연산 함량에 따른 H/E 비

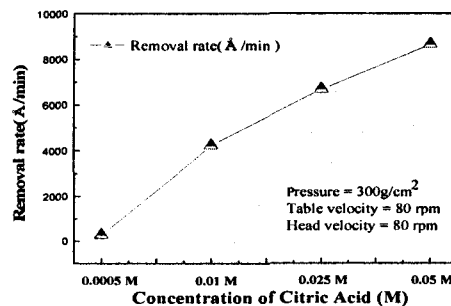


그림 4. Cu CMP에서 구연산 함량에 따른 연마율

## 4. 결론

본 논문은 Cu의 CMP공정에서 슬러리 내에 착화제로 포함되어 있는 구연산의 화학적인 영향이 재료 제거에 미치는 영향을 연구 하였다.

XPS 측정 결과 Cu 표면에 있던 CuO와 Cu(OH)<sub>2</sub>층은 감소 하였으며 Cu/Cu<sub>2</sub>O층은 증가하였다. 나노인덴테이션을 통해 Cu 표면의 기계적 물성치 측정했을 때 표면의 마모저항을 나타내는 H/E 비는 감소하였다. 실제 Cu CMP에서는 마모 저항 감소로 연마율은 증가하였다. 결론적으로 Cu CMP에서 슬러리에 포함되어 있는 구연산은 Cu 에칭율을 증가시키는 동시에 Cu 표면의 마모 저항을 감소시킴으로써 패드와 입자 그리고 Cu 웨이퍼 사이에서 발생하는 마찰이 효과적으로 재료를 제거할 수 있도록 도와준다.

## 참고 문헌

- [1] Hyunseop Lee, "The effect of slurry Components and Abrasive on Material Removal in Cu CMP", 부산대학교 공학석사 학위 논문, 2006.
- [2] 李鶴烈, "金屬腐蝕工學", 淵鏡文化社.
- [3] J. Hernandez, P. Wrschka, G.S. Oehrlein, "Surface Chemistry studies of Copper Chemical Mechanical Planarization", Journal of Electrochemical Society, 148(7) G389-G397, 2001.
- [4] A. Leyland, A Matthew, "On the significance of the H/E ratio in wear control", WEAR 246(2000)1-11.