

## 중성 영역 구리 화학적 기계적 평탄화 공정에서의 작용기에 따른 부식방지제의 영향성 연구

이상원 · 김재정<sup>†</sup>

서울대학교 화학생물공학부  
151-744 서울시 관악구 관악로 1  
(2014년 10월 16일 접수, 2014년 11월 17일 수정본 접수, 2014년 11월 24일 채택)

### Study on the Effects of Corrosion Inhibitor According to the Functional Groups for Cu Chemical Mechanical Polishing in Neutral Environment

Sang Won Lee and Jae Jeong Kim<sup>†</sup>

School of Chemical and Biological Engineering, Institute of Chemical Process, Seoul National University,  
1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Korea

(Received 16 October 2014; Received in revised form 17 November 2015; accepted 24 November 2014)

#### 요 약

금속 배선형성 재료가 구리로 대체됨에 따라 다마신(damascene) 공정이 도입되었고, 과증착된 구리를 화학적 기계적 평탄화(Chemical Mechanical Polishing, CMP) 방식을 통해 제거하는 구리 화학적 기계적 평탄화 공정이 필요하게 되었다. 본 연구에서는 중성영역 구리 화학적 기계적 평탄화 공정용 슬러리의 구성 요소 중 하나인 부식 방지제에 아미노기(-NH<sub>2</sub>)와 카르복실기(-COOH)를 부착시켜 그에 따른 영향성을 확인하고자 하였다. 1H-1,2,4-트리아졸(1H-1,2,4-triazole)을 기준 부식방지제로 선정하여 식각속도, 제거속도 및 화학적 식각력을 측정하고 결과 아미노기는 높은 구리 식각 능력을 보여주는 반면, 카르복실기는 부식방지제 효과가 증대되어 기본 부식방지제보다 낮은 식각 능력을 보여주었다. 이는 높은 제거속도가 필요한 1차 구리 화학적 기계적 평탄화 공정에는 아미노기가, 높은 구리 제거속도/식각속도 비를 필요로 하는 2차 구리 화학적 기계적 평탄화 공정에는 카르복실기가 적합하다는 결론을 보여준다.

**Abstract** – As the aluminum (Al) metallization process was replaced with copper (Cu), the damascene process was introduced, which required the planarization step to eliminate over-deposited Cu with Chemical Mechanical Polishing (CMP) process. In this study, the verification of the corrosion inhibitors, one of the Cu CMP slurry components, was conducted to find out the tendency regarding the carboxyl and amino functional group in neutral environment. Through the results of etch rate, removal rate, and chemical ability of corrosion inhibitors based on 1H-1,2,4-triazole as the base-corrosion inhibitor, while the amine functional group presents high Cu etching ability, carboxyl functional group shows lower Cu etching ability than base-corrosion inhibitor which means that it increases passivation effect by making strong passivation layer. It implies that the corrosion inhibitor with amine functional group was proper to apply for 1st Cu CMP slurry owing to the high etch rate and with carboxyl functional group was favorable for the 2nd Cu CMP slurry due to the high Cu removal rate/dissolution rate ratio.

Key words: Cu Chemical Mechanical Polishing, Damascene Process, Corrosion Inhibitor, Functional Group, 1H-1,2,4-triazole

#### 1. 서 론

반도체 소자 공정기술이 고집적화, 미세화 그리고 고속화됨에 따라 소자 내부에 있는 배선의 폭과 배선간의 거리가 좁혀지고, 배선의 층

수가 증가하였다. 2013년 ITRS(International Technology Roadmap for Semiconductor) 보고에 따르면 향후 10년 이내로 트랜지스터 게이트의 물리적 길이는 20 nm 미만으로 감소할 것이라 예측되며, 금속 배선의 폭은 10 nm 미만까지 감소할 것이라 추정하였다[1-3]. 즉, 2024년에는 반도체 금속 배선의 폭이 10 nm 미만에 도달할 수 있을 것으로 예상된다[1]. 금속 배선 폭의 감소에 따라, 반도체 배선재료는 알루미늄(Al, 비저항: 2.66 μΩ·cm)에서 구리(Cu, 비저항: 1.67 μΩ·cm)로 대체되었는데, 이는 알루미늄이 구리에 비해 비저항이 높아 저항-축전 용량 지연(RC delay)이 크고, 배선 폭의 감소에 따른

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jkimm@snu.ac.kr

‡이 논문은 서울대학교 김화용 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

전력 소모가 크게 증가하여 열 발생 문제가 대두되었기 때문이다[4-9]. 하지만, 새롭게 도입된 금속 배선 재료인 구리의 여러 장점에도 불구하고 비휘발성 염화구리 화합물( $\text{CuCl}_2$ )의 잔류로 인하여 공정 도입이 늦어지게 되었다. 이를 극복하기 위해 화학적 기계적 연마(Chemical Mechanical Polishing, CMP) 공정을 이용한 다마신(damascene) 공정이 도입되었고 이에 따라 구리 배선 기술의 도입이 현실적으로 가능하게 되었다[10-12].

원활한 다마신 공정 진행을 위한 구리 화학적 기계적 평탄화 공정이 개발됨에 따라, 구리 화학적 기계적 평탄화 공정은 크게 두 단계로 분류된다. 전기도금으로 과증착된 구리를 빠른 시간에 제거하는 1차 구리 화학적 기계적 평탄화 공정과 이후 확산방지막을 동시에 제거하는 2차 구리 화학적 기계적 평탄화 공정이 있다. 즉, 1차 구리 화학적 기계적 평탄화 공정에서는 높은 구리 제거속도가 필요한 반면, 2차 구리 화학적 기계적 평탄화 공정에서는 확산방지막과 구리를 동시에 제거하기 위해 선택비를 1:1로 맞추고 화학적 결함을 줄이기 위해 높은 구리 제거속도/식각속도 비(removal rate/dissolution rate ratio, RR/DR ratio)가 필요하다. 이를 조절하기 위해 구리 화학적 기계적 평탄화 공정용 슬러리에는 수십 nm 크기의 알갱이로 구리 표면과의 마찰을 이용하여 구리를 제거하는 연마제(abrasive), 구리표면에 산화막을 형성시켜 제거 속도를 향상시키는 산화제(oxidizer), 구리와 착화물 형성으로 산화막 식각을 도와주는 착물형성제(complexing agent), 구리 박막 부식으로 인한 화학적 결함(chemical defect)을 막아주는 부식방지제(corrosion inhibitor), 그리고 pH 조절제 및 기타 첨가제가 포함된다. 이 중, 부식방지제는 분자 내 아졸기(azole group)를 가지고 있는 화합물을 많이 사용하는데, 이는 구리와 결합을 통해 고분자 부동막(passivation layer)을 형성하여 부식을 억제시키기 때문이다[13,14]. 벤조트리아졸(benzotriazole), 이미다졸(imidazole), 5-아미노테트라졸(5-aminotetrazole), 그리고 1H-1,2,4-트리아졸(1H-1,2,4-triazole) 등이 사용되고 있으며, 최근에는 5-아미노테트라졸 및 1H-1,2,4-트리아졸을 기본 구조로 가진 부식방지제에 대한 논문이 보고되고 있다[15-24].

본 연구에서는 1H-1,2,4-트리아졸을 기본 부식방지제로 사용하였을 때 작용기 종류 및 부착여부에 따른 구리 화학적 기계적 평탄화 공정에 미치는 영향성과 그에 따른 경향성을 파악하고자 하였다. 표면 분석과 표면 거칠기를 통하여 경향성을 확인하고, 반응성 실험 및 원소분석을 통하여 부식방지막의 특성을 규명하고자 하였다. 그 결과에 따라 중성영역 구리 화학적 기계적 평탄화 공정에 적합한 부식방지제의 종류를 제안하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

본 실험을 진행하기 위해 공통적으로 사용된 시편은 구리 쿠폰 웨이퍼(coupon wafer)이며 제조 방법은 다음과 같다. 4인치 실리콘(Si) (100) 웨이퍼에 화학적 증기 증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)으로 이산화규소( $\text{SiO}_2$ )를 1  $\mu\text{m}$ 의 두께로 증착 한 후, 부착막(adhesion layer)과 확산방지막(diffusion layer)으로 질화 탄탈륨(TaN), 탄탈륨(Ta), 그리고 다시 질화 탄탈륨(TaN)을 물리적 증기 증착법(Physical Vapor Deposition, PVD)으로 각각 30 nm, 30 nm, 30 nm씩 증착시키고 마지막으로 구리를 동일한 방법으로 1  $\mu\text{m}$  증착 시켰다. 이후 이 웨이퍼를 1.5 cm×1.5 cm 크기로 잘라 쿠폰 웨이퍼를 제작하였다.

### 2-2. 식각속도(Dissolution rate) 및 제거속도(Removal rate) 평가

식각속도 및 제거속도를 측정하는데 사용된 구리 화학적 기계적 평탄화 공정용 슬러리는 연마제로 1 wt% 콜로이드 실리카(PL-3, ~50 nm, Fuso Chemical), 산화제로 1 wt%의 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ , DAE JUNG), 착물형성제로 카르복실기와 아미노기를 동시에 가지고 있어 중성영역에서도 안정한 0.25 M의 글리신(glycine, Sigma Aldrich), 부식방지제로 1H-1,2,4-트리아졸(1H-1,2,4-triazole, TT, Alfa Aesar)을 기본으로 카르복실기와 아미노기의 작용기 부착 유/무에 따른 화합물이 포함된다. 부식방지제 종류에는 기본 부식방지제인 TT, 아미노기가 부착된 3-아미노-1,2,4-트리아졸(3-amino-1,2,4-triazole, AT, Sigma Aldrich), 카르복실기가 부착된 1H-1,2,4-트리아졸-3-카르복실산(1H-1,2,4-triazole-3-carboxylic acid, TC, Sigma Aldrich), 아미노기와 카르복실기가 모두 부착된 3-아미노-1,2,4-트리아졸-5-카르복실산(3-amino-1,2,4-triazole-5-carboxylic acid, ATC, Tokyo Chemical Industry)가 있으며, 분자구조는 Fig. 1과 같다. 부식방지제의 농도 범위는 1  $\mu\text{M}$ ~10  $\mu\text{M}$ 로 하였으며 슬러리의 pH는 7로 맞추고 이는 수산화칼륨(KOH, DAE JUNG)과 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , DAEJUNG)으로 적정하였다. Cu 쿠폰 웨이퍼의 면저항(sheet resistance)은 Advanced Instrument Technology(AIT)의 4-point probe(CMT-SR1000N)를 이용하여 측정하였고 이를 이용하여 시간에 따른 전·후 두께의 차이로 식각속도(dissolution rate) 및 제거속도(removal rate)를 계산하였다. 식각속도는 연마제가 제거된 상태에서 화학적인 작용만을 보여주는 지표이며, 제거속도는 연마제에 따른 기계적인 작용과 화학적인 작용이 합쳐진 결과를 보여주는 지표이다. 제거속도에 대한 식각속도의 영향성을 파악하기 위해서는 구리 제거속도/식각속도 비(removal rate/dissolution rate ratio, RR/DR ratio)를 사용한다. 이 값의 증가는 화학적 영향성이 작아짐을 의미하며, 반대로 비의 감소는 기계적인 연마의 감소를 의미한다. 화학적 영향성이 지배적으로 작용하는 경우에는 화학적 결함(chemical defect)이 생길 가능성이 커져 차후 공정을 저해시키는 요인이 될 수 있다. 이에, 구리 화학적 기계적 평탄화 공정에서는 높은 제거속도를 가지되 낮은 식각속도를 가지는 높

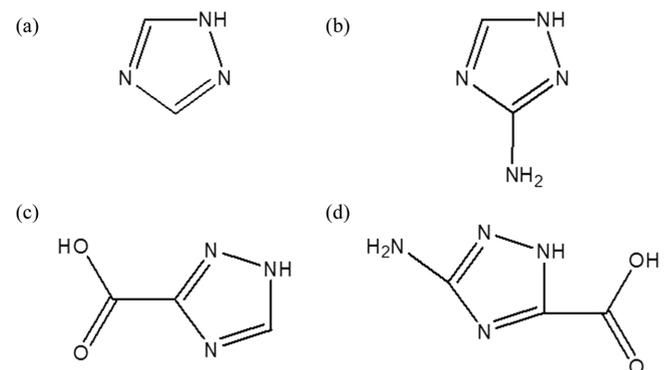


Fig. 1. Molecular structures of (a) TT, (b) AT, (c) TC, and (d) ATC.

Table 1. Applied polishing conditions

| Items                     | Values |
|---------------------------|--------|
| Down pressure (psi)       | 2.5    |
| Platen speed (rpm)        | 80     |
| Head speed (rpm)          | 75     |
| Slurry flow rate (ml/min) | 200    |
| Polishing time (sec)      | 20     |

은 구리 제거속도/식각속도 비를 지향한다. 연마장비는 실험실용 간이 연마 장치(POLI-380, G&P Tech. Korea)를 이용하였으며, Table 1과 같은 연마 조건을 이용하였다. 연마 후 세정공정에 사용된 세정액은 ATMS사의 UFMS2를 사용하였으며, DCS141 세정장비를 이용하여 진행하였다.

2-3. 식각력 측정

작용기에 따른 부식방지제의 구리에 미치는 용해 능력 및 특성 검증은 Thermo사의 자외/가시선 분광 측정기(UV-visible spectroscopy, GENESYS10, UV-vis.)로 분석을 진행하였다. 구리입자(Cu particle, Sigma Aldrich) 1 g을 연마제를 첨가하지 않고 1 μM의 부식방지제가 첨가된 구리 화학적 기계적 평탄화 공정용 슬러리 용액에 5분간 담근 후, 여과지로 여과(filtration)시켰다. 여과 시킨 용액을 탈이온수(deionized water)에 1:3으로 희석시켜 자외/가시선 분광 측정기를 이용하여 5 nm/회의 스캔 속도(scan rate)로 200 nm에서 1000 nm의 파장(wave length)에서 분석하였다.

2-4. 표면 분석

세정 후 표면 상태는 Hitachi사의 전계 방출 주사 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, S-4800, FE-SEM)을 통해 관찰하였다. 각 시편 마다 1:25,000의 배율로 다섯 번씩 무작위로 이미지를 선택하였고 화학적 결함(chemical defect) 및 부식방지제의 영향성을 확인하였다. 표면 식각 및 연마에 의한 표면 거칠기는 Park system사의 원자간력 현미경(Atomic Force Microscopy, XE-150, AFM) 장비를 이용하여 측정하였다. 시편 측정 범위는 1 μm × 1 μm로 설정하고, 측정 방법은 전계 방출 주사 현미경과 동일하게 진행하였다.

2-5. 작용기에 따른 부식방지막 분석

작용기에 따른 부식방지막 분석은 LECO Corp.의 원소분석기(element analyzer, CHNS-932)를 사용하였다. 식각속도 측정에서 진행된 시료를 1 μM의 시트르산(citric acid, Sigma Aldrich)과 1 wt%의 과산화수소가 포함된 용액에 12시간 넣어 구리표면을 식각시킨 후 용액을 원소분석기로 분석하여 해당하는 질소의 질량을 통해 부식방지막에 포함된 부식방지제의 농도를 계산하였다. 구리 이온과 부식방지제간의 반응비를 계산하기 위해 반응 전·후 용액의 농도 차이를 이용하였고, 자외/가시선 분광 측정기 장비를 이용하여 결과를 얻었다. 1 μM의 부식방지제를 중성영역에서 용해시킨 다음 10 μM의 황산구리를 섞어서 3시간 동안 반응시켰다. 여과과정을 통하여 침전물을 거르고 난 후, 남은 용액의 구리이온 농도를 자외/가시선 분광 측정기로 앞선 방법과 동일하게 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

구리이온과 결합하여 물에 대한 용해성이 높은 착물을 형성함으로써 구리 산화막 및 구리표면을 식각시키는 역할을 가지는 아미노기와 카르복실 작용기를 기본 부식방지제인 TT에 부착함으로써 그에 따른 부식방지효과 및 구리 화학적 기계적 평탄화 공정에 어떠한 영향성을 가지는지 알아보려고 하였다[13,14]. TT를 기본으로 하나의 아민기 및 카르복실 작용기를 갖는 물질인 AT, TC, 그리고 ATC를 선정하여 식각속도 실험 및 제거속도 실험을 진행하였다. Fig. 2는

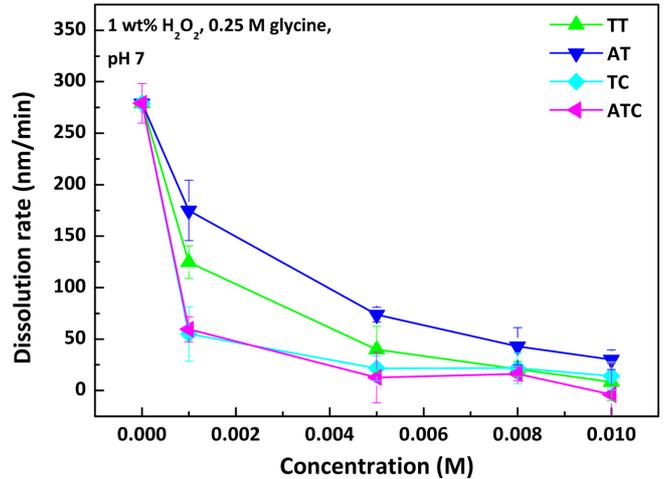


Fig. 2. Dissolution rate of Cu film with several kinds of corrosion inhibitors depending on the functional groups.

선정된 부식방지제를 포함시켜 연마제가 포함되지 않은 제거한 중성 구리 화학적 기계적 평탄화 공정 용액에서의 식각속도를 측정할 결과이다. 작용기를 부착시키지 않은 TT를 기준으로 다른 부식방지제의 결과를 확인해보면, AT가 전체적으로 TT보다 높은 식각속도를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 1 μM와 5 μM에서 AT의 식각속도는 각각 100 nm/min와 50 nm/min씩 TT보다 높은 값을 보였고 8 μM와 10 μM에서 AT의 식각속도는 TT보다 대략 5~10 nm/min 높았다. AT가 TT보다 높은 식각속도를 보이는 이유는 AT의 아민기에 따른 영향이라고 볼 수 있다. TT의 pKa는 2.39, 9.97로 알려져 있으며, AT의 pKa는 1.6, 4.2, 10.5로 알려져 있다. 중성영역인 pH 7에서 AT의 아민기는 중성화되어 구리표면에서 착물 쉽게 형성할 수 있기에 AT는 TT에 비해 높은 구리 식각속도를 보이는 것이다[25,26]. AT의 식각속도에서 보이듯이 TT를 포함한 모든 부식방지제는 농도 증가에 따라 강한 부식방지막이 형성되어 8 μM과 10 μM에서는 식각속도 값의 차이가 크게 나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이는 부식방지제 증가에 따라 구리표면의 모든 영역에서 산화제와 착물형성체의 반응이 일어날 수 없게끔 부식방지막이 고르게 분포 하기 때문이다. 1 μM의 TC와 ATC의 식각속도 결과는 기본 부식방지제인 TT보다도 상당히 낮은 값이 나왔는데, 이는 식각속도를 증가시키는 일반적인 카르복실기의 기능과는 반대되는 결과이다. 즉, TC와 ATC에 따른 부식방지막이 형성되었을 때는 AT와 TT의 부식방지막의 경우와 다르다는 것을 추정할 수 있을 뿐만 아니라, 카르복실 작용기가 착물형성체인 글리신과 산화제인 과산화수소의 반응성을 더 강하게 저해시킬 수 있다고 예측할 수 있다.

앞선 식각속도의 경향성은 제거속도 실험에서도 동일하게 확인할 수 있었다. Fig. 3를 보면, AT, TT, ATC 그리고 TC순으로 제거속도의 크기가 변함을 확인할 수 있다. 결과를 보면, 식각속도와 비슷하게 부식방지제의 농도가 증가함에 따라 모든 제거속도의 값이 수렴하지만 0의 값으로 수렴하지는 않는 것으로 확인되었는데, 이는 구리 화학적 기계적 평탄화 공정에서 연마제에 의한 기계적 요소가 작용하였기 때문이다. 하지만, 우리는 식각속도 및 제거속도 실험을 통해 1~10 μM의 부식방지제 농도에 걸쳐 AT의 제거속도가 가장 높은 것을 확인하였으며, TC와 ATC는 TT보다 더 낮은 값을 가지는 것을 확인하였다.

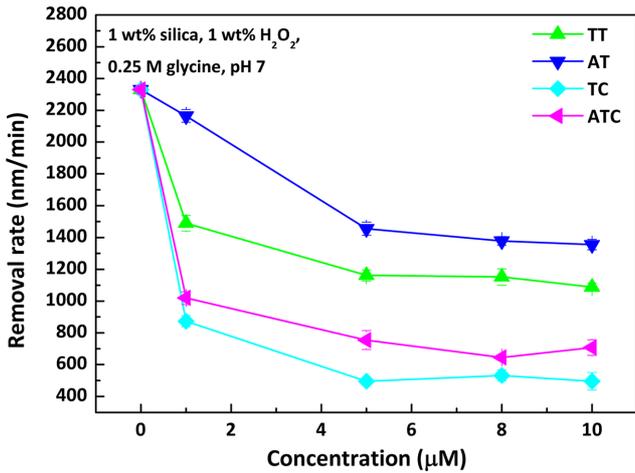


Fig. 3. Removal rate of Cu film with several kinds of corrosion inhibitors depending on the functional groups.

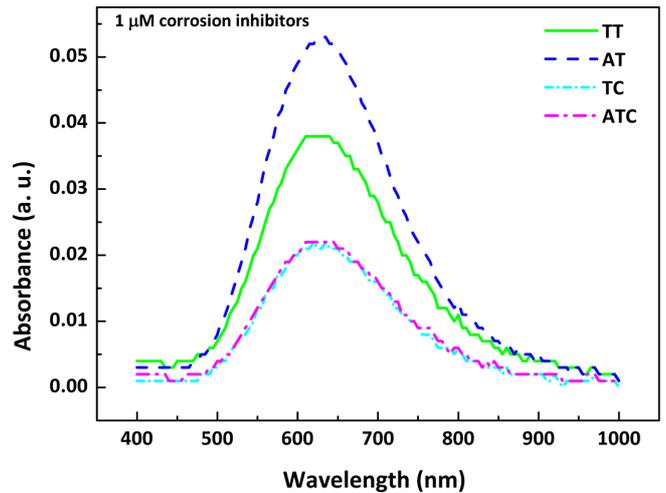


Fig. 5. UV absorbance of filtrate depending on the corrosion inhibitors at 1 μM by UV-vis.

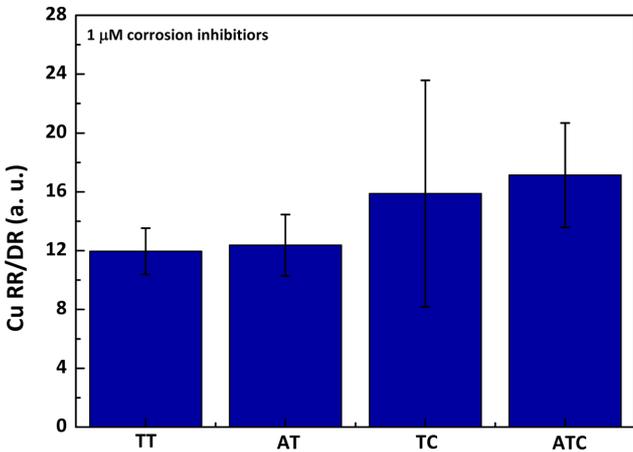


Fig. 4. Cu RR/DR ratio of the corrosion inhibitors at 1 μM.

우리는 앞선 실험을 통해 구리 화학적 기계적 평탄화 공정에서 중요하게 작용하는 구리 제거속도/식각속도 비를 계산하여 화학적 작용과 기계적 작용의 상대적인 영향성을 확인하였다. 각각의 부식방지 효과가 두드러지게 나타나는 1 μM에서 구리 제거속도/식각속도 비 값을 비교하였다. Fig. 4에 따르면, ATC는 대략 16의 값으로 가장 높은 구리 제거속도/식각속도 비 값을 보여주었고 그 다음은 TC, AT, TT의 순서를 보였다. AT가 TT보다 훨씬 높은 제거속도의 값을 가졌음에도 불구하고 TT와 비슷한 구리 제거속도/식각속도 비 값을 가졌는데, 이는 TT에 비해 AT가 약하고 간헐적인 부식방지막이 형성되어 연마시 기계적인 효과가 작게 작용하였기 때문이다. 또한 TC와 ATC가 낮은 제거속도를 가짐에도 큰 구리 제거속도/식각속도 비 값을 보이는 이유는 강한 부식방지막의 형성으로 예측되며 TC와 ATC는 AT와 TT에 비해 화학적 영향성이 작으므로 그에 따른 화학적 결함이 적을 것으로 예측된다.

작용기에 의한 화학적 영향만을 확인하기 위해 자외/가시선 분광 측정기로 식각력 측정 실험을 진행하였다. 1 g의 구리입자를 일정 시간 동안 연마제를 넣지 않은 구리 화학적 기계적 평탄화 공정 용액에 넣어 용해되어 나온 구리이온의 농도를 분석하였다. 부식방지제의 농도는 작용기에 따른 식각속도 및 제거속도 실험에서 큰 차이

를 보인 1 μM에서 실시하였다. 자외/가시선 분광 측정기로 측정한 Fig. 5의 결과에서 구리이온의 파장은 본래 지니고 있는 810 nm에 비해 감소된 630 nm에서 나타났는데 이는 글리신과의 결합에 의한 것이며, 경향성은 식각속도 및 제거속도와 동일하였다[27]. 즉, AT는 TT보다 1.5배의 높은 흡광도를 보였으며, TC와 ATC의 흡광도는 TT보다 크게 낮음을 확인할 수 있었다. 이는 TC와 ATC 첨가 시 AT와 TT에 비해 구리와 화학적 반응이 크게 작용한다는 것을 말한다.

앞서 측정된 식각속도와 제거속도 및 식각능력 결과를 통해 작용기에 따른 부식방지제의 경향성을 파악하였다. 하지만, 부식방지제의 작용기로 인하여 구리 화학적 기계적 평탄화 공정 후 구리표면에 다수의 화학적 결함(chemical defect)이 존재하고 제곱평균제곱근(RMS) 표면 거칠기(surface roughness, nm)가 구리 화학적 기계적 평탄화 공정에 적합하지 않은 부식방지제로 볼 수 있다. 이를 판단하고자 구리 화학적 기계적 평탄화 공정과 세정공정 후 구리기관의 표면을 전계 방출 주사 현미경으로 확인하였다. Fig. 6(a)는 부식방지제가 포함되지 않은 구리기관 표면이며 두 개의 큰 화학적 결함을 발견할 수 있었다. 이는 착물형성체 및 산화체와 구리의 화학적 반응을 통해 형성된 것으로 금속 배선에 다량 존재하면, 반도체 사용에 있어 내구성 및 수명을 단축시키는 문제를 야기시킨다. Fig. 6(b)-(e)는 TT, AT, TC, 그리고 ATC가 각각 1 μM 포함될 때의 구리기관 표면이다. 부식방지제가 포함되지 않을 때보다 모두 화학적 결함이 감소함을 확인할 수 있었다. 하지만, TT와 AT의 경우 작지만 다수의 화학적 결함을 보인 반면, TC와 ATC는 1 μM에서부터 화학적 결함이 없는 깨끗한 구리기관 표면을 보였다. 이는 카르복실 작용기가 부식방지 효과에 크게 기여했기 때문이며, 구리 제거속도/식각속도 비 값이 높아 그에 따른 화학적 영향성이 상대적으로 작게 작용한 결과라고 말할 수 있다. 추가적으로 진행된 실험에서 TT와 AT는 5 μM부터 깔끔한 구리기관 표면을 보였다.

원자간력 현미경을 통해 구리 화학적 기계적 평탄화 공정 및 세정 공정 후 구리 RMS 표면 거칠기를 측정하였다. Fig. 7에 따르면, 부식방지제가 들어가지 않은 경우 4.0 nm의 높은 RMS 표면 거칠기 값을 가지며, 이는 부식방지제의 필요성을 보여준다. 하지만, 부식방지제 첨가시, 작용기의 종류에 상관없이 네 종류의 부식방지제 모두 RMS 표면 거칠기 값이 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 식각

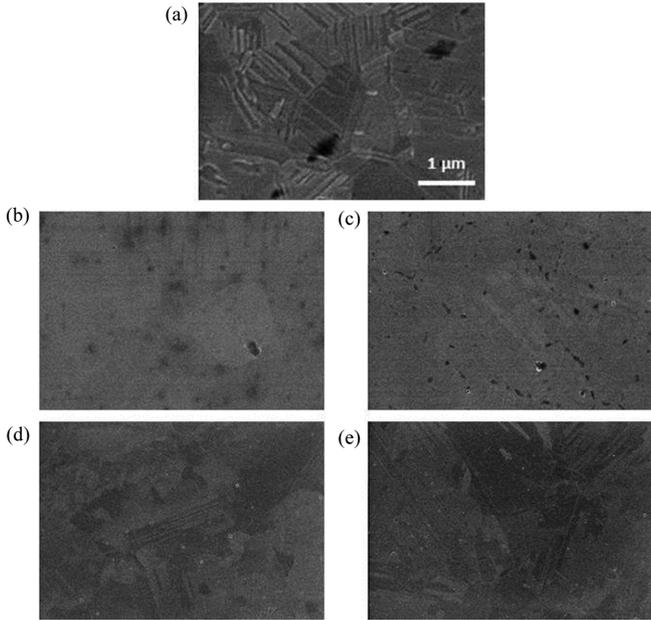


Fig. 6. FE-SEM images of Cu surface (a) without corrosion inhibitor, with 1 μM of (b) TT, (c) AT, (d) TC, and (e) ATC.

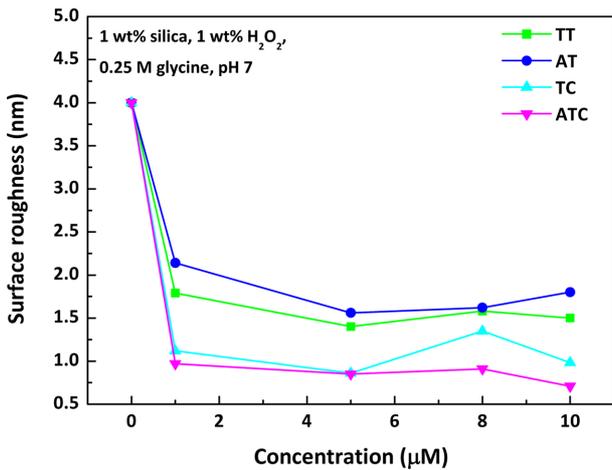


Fig. 7. Surface roughness of the Cu surface depending on the corrosion inhibitors according to the concentration variation.

속도 및 제거 속도가 가장 높은 AT의 경우 1 μM 첨가 시 2.1 nm의 RMS 표면 거칠기 값을 보였으며, TT, TC, 그리고 AT의 경우에도 각각 1.8 nm, 1.1 nm, 그리고 0.9 nm의 값을 보였다. 하지만, 아미노 작용기가 단독으로 포함될 경우, 포함되지 않은 경우에 비해 높은 RMS 표면 거칠기 값을 보였다. 또한, 카르복실 작용기가 포함되었을 경우 아미노기의 유/무와는 상관없이 기본 부식방지제에 비해 더 낮은 RMS 표면 거칠기 값을 보였다. 이는 카르복실 작용기가 아미노 작용기에 비해 RMS 표면 거칠기 값을 낮추는데 더 효과적이라는 것을 보여주고 있다. 하지만, 4종류의 부식방지제가 1 μM에서 10 μM로 농도가 증가함에 따라 지속적으로 RMS 표면 거칠기가 감소되지 않고 수렴하는 경향성을 확인할 수 있었다. 이는 적정 농도의 부식방지제에 의해 부식방지막이 일정량 이상 형성되면 그 이상의 부식방지제가 첨가되어도 RMS 표면 거칠기에 미치는 영향성은 동일하기 때문이다.

Table 2. N amount and corrosion inhibitor concentration from the passivation layer on Cu surface depending on the corrosion inhibitors

| Corrosion inhibitors (1μM) | N amount (μg) | Concentration (nM) |
|----------------------------|---------------|--------------------|
| TT                         | 13.406        | 0.639              |
| AT                         | 17.827        | 0.637              |
| TC                         | 12.978        | 0.618              |
| ATC                        | 18.354        | 0.656              |

앞선 실험 결과를 통해 카르복실기의 유/무에 따라 경향성에 차이가 생기는 것을 확인할 수 있었다. 이 원인을 규명하고자 부식방지막의 원소분석 및 구리이온과의 반응실험을 진행하였다. Table 2는 1 μM의 부식방지제 첨가 시 구리 시편 표면에 구리와 결합된 부식방지제의 농도를 원소분석기로 측정된 질소의 양을 통해 계산한 값이다. 결과를 보면, 작용기에 따른 부식방지제로 형성된 부식방지막은 모두 동일한 농도의 부식방지제로 형성된 부식방지막임을 확인할 수 있었다. 부식방지막을 형성하는데 있어 사용된 부식방지제의 농도가 일정한 결과에 따라, 부식방지막 형성 후 결합하는 구리의 양을 알아보려고 하였다. 탈이온수를 기본으로 1 μM의 부식방지제를 녹여 중성영역으로 맞춘 다음, 10 μM의 황산구리를 넣어 부식방지제와 구리이온과의 반응을 시켰다. 5시간 반응 후, 침전물을 여과시키고 남은 용액을 자외/가시선 분광 측정기 장비를 사용하여 반응에서 사용된 구리이온의 농도를 계산하였다. Fig. 8은 남은 용액의 구리이온을 자외/가시선 분광 측정기로 측정된 결과이다. 부식방지제가 들어가지 않은 그래프에서 가장 높은 흡광도를 보이며, 그 다음 AT, TT, ATC, TC 순서로 흡광도의 값을 보였다. 이는 식각속도 및 제거속도의 경향성과 동일하였다. 즉, 카르복실기에 의해 형성되는 부식방지막은 상대적으로 많은 양의 구리이온이 사용이 되었다는 것을 예측할 수 있었으며, 아미노기 단독에 의해 형성되는 부식방지막은 다른 부식방지막에 비해 상대적으로 적은 양의 구리이온과 결합하는 것임을 확인할 수 있었다. 즉, 카르복실 작용기는 상대적으로 많은 양의 구리이온과 결합하여 부식방지막을 형성하며, 형성된 부식방지막은 구리이온들과 착물형성체의 반응성을 저해시킨다고 볼 수 있다. 이러한 반응성의 저해는 식각 능력을 보이는 착물형성체 및 산화제의 구리원자와의 접근성 감소를 의미하며, 낮은 식각속도 및 제거속도의 원인이 된다.

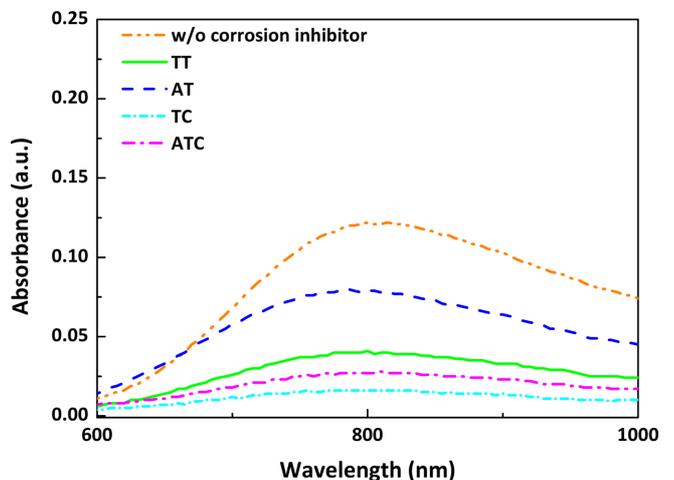


Fig. 8. UV absorbance of filtrate after having reaction with CuSO<sub>4</sub> depending on the corrosion inhibitors.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 아미노기와 카르복실 작용기를 부식방지제에 부착시켜 그에 따른 증성영역 구리 화학적 기계적 평탄화 공정에 미치는 영향과 그에 따른 원인을 규명해보고자 하였다. 기본 부식방지제로 TT를 선정하였으며, 아미노기, 카르복실기, 그리고 아미노기와 카르복실기를 각각 부착시킨 AT, TC, 그리고 ATC를 비교대상으로 선정하여 실험을 진행하였다.

식각속도, 제거속도 및 화학적 식각력 측정을 통해, 아미노기가 부착된 AT는 높은 구리 식각 능력을 보이는 반면, 카르복실기가 부착된 TC와 ATC는 부식방지제의 효과가 증대되어 기본 부식방지제보다 낮은 식각 능력을 보였다. 표면분석을 통하여 구리 화학적 기계적 평탄화 공정에 사용하기 적합한 조건을 만족시키는 작용기 및 적정 농도로 TT와 AT는 각각 5  $\mu\text{M}$ 에서, TC와 ATC는 각각 1  $\mu\text{M}$ 에서 적합하다는 것을 확인하였고, 그 선정기준에 있어 구리 제거속도/식각속도 비 값이 중요한 것임을 밝혀냈다.

원소분석 실험을 통하여 모든 부식방지제는 부식방지막을 형성하기 위해 동일한 농도의 부식방지제가 구리와 결합한다는 것을 확인하였다. 하지만, 카르복실 작용기가 부착될 경우, 상대적으로 많은 양의 구리이온이 부식방지제와 결합됨을 확인하였고, 이렇게 형성된 부식방지막은 착물형성제와 산화제의 구리 표면 접근성을 저해시키며 이는 낮은 식각 속도를 보이는 중요한 원인이 된다고 추정하였다. 향후 작용기에 따른 부식방지제를 구리 화학적 기계적 평탄화 공정에 적용하면, 높은 제거속도가 필요한 1차 구리 화학적 기계적 평탄화 공정 슬러리에는 아민기가 부착된 부식방지제의 이용이 효과적이며, 제거선택비 및 구리 제거속도/식각속도 비 값이 중요한 2차 구리 화학적 기계적 평탄화 공정 슬러리에는 카르복실기가 부착된 부식방지제의 이용이 더 효과적일 것으로 판단된다.

#### 감 사

이 논문은 지식경제부의 재원으로 산업융합원천기술개발사업(10043438)의 지원을 받아 수행된 것입니다.

#### References

- Allan, A., Edenfeld, D., Joyner, W. H., Kahng, A. B., Rogers, M. and Zorian, Y., "The International Technology Roadmap for Semiconductors 2001 Edition Interconnect," *Computer*, **35**, 42-53(2002).
- Kim, M. J. and Kim, J. J., "Electrodeposition for the Fabrication of Copper Interconnection in Semiconductor Devices," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**, 26-39(2014).
- Steigerwald, J. M., Murarka, S. P. and Gutmann, R. J., *Chemical Mechanical Planarization of Microelectric Materials*, 1<sup>st</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, NY(1997).
- Tyagi, S., Alavi, M., Bigwood, R., Bramblett, T., Brandenburg, J., Chen, W., Crew, B., Hussein, M., Jacob, P., Kenyon, C., Lo, C., McIntyre, B., Ma, Z., Moon, P., Nguyen, P., Rumaner, L., Schweinfurth, R., Sivakumar, S., Stettler, M., Thompson, S., Tufts, B., Xu, J., Yang, S. and Bohr, M., "A 130 nm Generation Logic Technology Featuring 70 nm Transistors, Dual Vt Transistors and 6 layers of Cu Interconnects", Electron Devices Meeting, Decem-

- ber, San Francisco (2000).
- Andricacos, P. C., Uzoh, C., Dukovic, J. O., Horkans, J. and Deligianni, H., "Damascene Copper Electroplating for Chip Interconnections," *IBM J. Res. Dev.*, **42**, 567-574(1998).
- Andricacos, P. C., "Copper On-Chip Interconnections," *J. Electrochem. Soc. Interface*, **8**, 32-37(1999).
- Murarka, S. P., "Multilevel interconnections for ULSI and GSI era," *Mater. Sci. Eng. R*, **19**, 87-151(1997).
- Rosenberg, R., Edelstein, D. C., Hu, C.-K. and Rodbell, K. P., "Copper Metallization for High Performance Silicon Technology," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **30**, 229-262(2000).
- Theis, T. N., "The Future of Interconnection Technology," *IBM J. Res. Dev.*, **44**, 379-390 (2000).
- Hu, C.-K., Luther, B., Kaufman, F. B., Hummel, J., Uzoh, C. and Pearson, D. J., "Copper Interconnection Integration and Reliability," *Thin Solid Films*, **262**, 84-92(1995).
- Zantye, P. B., Kumar, A. and Sikder, A. K., "Chemical Mechanical Planarization for Microelectronics Applications," *Mat. Sci. Eng. R*, **45**, 89-220(2004).
- Kwon, O. J., Cho, S. K. and Kim, J. J., "Electrochemical Metallization Processes for Copper and Silver Metal Interconnection," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 141-149(2009).
- Aksu, S. and Doyle, F. M., "Electrochemistry of Copper in Aqueous Ethylenediamine," *J. Electrochem. Soc.*, **149**, B340-B347 (2002).
- Gorantla, V. R. K., Goia, D., Matijevic, E. and Babu, S. V., "Role of Amine and Carboxyl Functional Groups of Complexing Agents in Slurries for Chemical Mechanical Polishing of Copper," *J. Electrochem. Soc.*, **152**, G912-G916(2005).
- Lee, J.-W., Kang, M.-C. and Kim, J. J., "Characterization of 5-Aminotetrazole as a Corrosion Inhibitor in Copper Chemical Mechanical Polishing," *J. Electrochem. Soc.*, **152**, C827-C831(2005).
- Walker, R., "Triazole, Benzotriazole and Naphthotriazole as Corrosion Inhibitors for Copper," *Corrosion*, **31**, 97-100(1975).
- Mansfeld, F., Smith, T. and Pary, E. P., "Benzotriazole as Corrosion Inhibitor for Copper," *Corrosion*, **27**, 289-294(1971).
- Notoya, T. and Poling, G. W., "Protection of Copper by Pretreatment with Benzotriazole," *Corrosion*, **35**, 193-200(1979).
- Kester, J. J., Furtak, T. E. and Bevol, A. J., "Surface Enhanced Raman Scattering in Corrosion Science: Benzotriazole on Copper," *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1716-1719(1982).
- Nilsson, J.-O., Tomkvist, C. and Liedberg, B., "Photoelectron and Infrared Reflection Absorption Spectroscopy of Benzotriazole Adsorbed on Copper and Cuprous Oxide Surfaces," *Appl. Surf. Sci.*, **37**, 306-326(1989).
- Bazzi, L., Kertit, S. and Hamdani, M., "Some Organic Compounds as Inhibitors for the Corrosion of Aluminum Alloy 6063 in Deaerated Carbonate Solution," *Corrosion*, **51**, 811-817(1995).
- Kwon, O. J., Bae, J. H., Cho, B. K. and Kim, J. J., "Investigation of Cleaning Solution Composed of Citric Acid and 5-Aminotetrazole," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 1619-1624(2011).
- Sherif, E. M., Erasmus, R. M. and Comins, J. D., "Effects of 3-amino-1,2,4-triazole on the Inhibition of Copper Corrosion in Acidic Chloride Solutions," *J. Colloid. Interf. Sci.*, **311**, 144-151 (2007).
- Trachli, B., Keddami, M., Takenouti, H. and Shiri, A., "Protective Effect of Electropolymerized 3-amino-1,2,4-triazole Towards Corrosion of Copper in 0.5 M NaCl," *Corrosion Sci.*, **44**, 997-1008(2002).

25. Pichon, V. and Hennion, M.-C., "Comparison of on-line Enrichment Based on Ion-pair and Cation-exchange Liquid Chromatography for the Trace-level Determination of 3-amino-1,2,4-triazole (aminotriazole) in Water," *Anal. Chim. Acta*, **284**, 317-326(1993).
26. Li, S., Zhou, Z., Zhang, Y. and Liu, M., "1H-1,2,4-triazole: An Effective Solvent for Proton-conducting Electrolytes," *Chem. Mater.*, **17**, 5884-5886(2005).
27. Ogura, K., Nakaoka, K., Nakayama, M. and Tanaka, S., "A New Type of Electrochemical Formation of Copper Oxide During Redox Processes of the Copper(II)-glycine Complex at High pH," *J. Electroanal. Chem.*, **511**, 122-127(2001).