

산화구리 잔유물 제거를 위한 카르복시산 함유 반수계 용액의 세정특성

고천광 · 이원규[†]

강원대학교 화학공학과
24341 강원도 춘천시 강원대학길 1
(2016년 1월 26일 접수, 2016년 4월 5일 수정본 접수, 2016년 4월 14일 채택)

Characteristics of Semi-Aqueous Cleaning Solution with Carboxylic Acid for the Removal of Copper Oxides Residues

Cheonkwang Ko and Won Gyu Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, 1, Kangwondaehak-gil, Chuncheon, Gangwon, 24341, Korea
(Received 26 January 2016; Received in revised form 5 April 2016; accepted 14 April 2016)

요 약

Damascene 구조를 갖는 반도체소자의 구리금속배선 식각공정에서 배선재료에 의해서 발생하는 구리 식각잔류물을 제거하기 위해 oxalic acid (OA), lactic acid (LA) 및 citric acid (CA)의 카르복시산 함유된 반수계 혼합세정액을 제조하고 특성을 분석하였다. 카르복시산은 pH에 따라 카르복실기와 구리이온들과의 다양한 복합체를 형성하며 세정특성의 변화를 준다. 카르복시산들이 함유된 각각의 세정액의 세정특성평가결과 10 wt% CA를 함유한 반수계 세정액의 식각잔류물 세정특성은 pH 2에서 7까지의 영역에서 가장 낮은 구리 식각물을 보였으며 pH 2에서 4까지 구리에 대한 구리산화물의 가장 높은 식각 선택도를 나타내었으나 pH 5에서 7 범위에서는 10 wt% LA가 함유된 세정액이 더 높은 선택도를 보였다. 따라서 표면세정효과는 pH에 따라 변화하며 적절한 카르복시산을 사용함이 요구된다. CA가 함유된 세정액의 경우에 CA 농도와 구리에 대한 구리산화물의 식각 선택도의 증가특성을 보이며 CA가 5 wt%이상 함유된 경우에는 세정 후 구리배선의 표면이 88 %이상의 금속구리로 분석되어 구리산화물로 구성된 식각 잔류물의 제거에 효과적임을 알 수 있었다.

Abstract – In this study, semi-aqueous solutions containing carboxylic acids such as oxalic acid (OA), lactic acid (LA) and citric acid (CA) were formulated for the removal of copper etching residues produced at the interconnection process, and their characteristics were analyzed. Carboxylic acids in the solutions were apt to form various copper complexes according to the value of pH. Semi-aqueous solution containing 10 wt% CA showed the lowest etching rate of copper in the range from pH2 to pH7 and the highest selectivity in the range of pH 2 to pH 4. However, the cleaning solution containing 10 wt% LA revealed the superior selectivity at the range from pH 5 to pH 7. Appropriate selection of carboxylic acid should be required to improve the performance of cleaning solution. In the case of CA, the etching selectivity of copper oxide complex to copper was increased with the concentration of CA in the solution, when the solutions contain over 5 wt% CA, the copper interconnection layer has a metallic copper surface more than 88% in the area. The result shows that CA contained semi-aqueous solution has a relatively good cleaning ability.

Key words: Post-etch residue, Etch rate, Selectivity, Copper oxides, Citric acid

1. 서 론

반도체 제조공정에서 소자의 고집적화, 고속화 및 고신뢰성의 요구에 따라 금속배선공정 및 재료에 변화가 유도되었다. 구리기반의 금속배선공정의 도입에 따라 반도체 후공정에 있어 식각잔류물의

제거는 새로운 도전이 되었다. 구리 배선을 형성하기 위한 플라즈마 식각동안 발생하는 잔류물은 구리와 저유전율 물질에 의해 다양한 성분이 함유된 화합물 구조를 갖는다. 반도체 세정공정에 있어서 세정액은 구리의 부식과 저유전율 물질의 물리적·화학적 변화 없이 식각잔류물들을 선택적으로 제거해야 한다[1-3].

식각잔류물은 저유전 층간절연막을 CF_4 , CHF_3 및 C_4F_8 과 산소 또는 아르곤과 혼합된 가스에 의해 via와 trench를 형성하는 과정에 발생하게 된다[4]. 이러한 잔류물들은 플라즈마 식각에 의해 형성된 damascene 구조의 유전체의 측벽과 상부, 그리고 구리 표면에 남게 된다[5]. 식각잔류물들은 일반적으로 구리산화물, 구리불화물, 불화

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: wglee@kangwon.ac.kr

*이 논문은 KAIST 우성일 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.

탄소 및 포토레지스트에 의한 고분자성 물질 등으로 구성된다. 식각 잔류물을 효과적으로 제거하는 것은 반도체 후공정에서 매우 중요하다. 이러한 잔류물을 제거하기 위한 세정액은 잔류물에 대한 높은 제거속도와 하부 구리층과 유전체와의 높은 선택도를 가져야 하며, 유전체의 유전상수의 변화를 일으키지 않는 구성이어야 한다[6].

세정조건을 만족시키기 위한 금속배선공정용 세정액에 대한 연구가 진행되어 왔다. 초기 SiO_2/Al 기반의 배선공정에서 식각잔류물을 제거하기 위해 N-methyl pyrrolidone (NMP), methylene chloride 등을 이용하여 70 °C 이상에서 세정공정을 진행하였다. 이후 hydroxylamine (HDA)의 도입을 통해 세정공정의 최적화가 진행되었다. 그러나, Cu/low-k 기반의 배선공정에서 HDA는 모든 pH 범위에서 금속 구리를 부식시키는 문제점을 갖고 있어 사용이 배제되었다[7].

이러한 문제점을 해결하기 위해 불소를 함유한 반수계 세정액은 개발이 진행되었으며, 구리의 도입에 따라 HDA 기반의 세정액을 대체하기 위한 연구가 진행되었다. 불소화합물을 함유한 반수계 세정액은 HDA를 대체하기 시작하였으며, 포토레지스트 잔류물 제거를 위한 유기용매와 구리의 부식 방지 및 세정액의 잔류물 또는 기판과의 젖음성 향상을 위한 계면활성제로 구성된다[8]. 불소화합물은 금속 산화물을 용해하기 위한 성분으로 사용되며, 카르복시산과 아민의 세정액의 금속산화물 용해력 향상 및 pH 조절을 위해 사용된다[9-12].

본 연구에서는 구리배선공정에서 발생하는 식각잔류물 제거를 위해 카르복시산이 함유된 반수계 세정액을 제조하였다. 단일성분 카르복시산에 의한 식각잔류물의 제거특성을 평가하였으며, 결과를 바탕으로 카르복시산이 함유된 반수계 세정액을 제조하였다. 반수계 세정액은 식각잔류물인 구리산화물의 효율적인 제거를 위해 불소화합물, 카르복시산 및 아민을 함유한다. 반수계 세정액의 카르복시산 최적 농도비를 구하기 위해 식각잔류물의 제거특성으로 구리산화물의 식각속도를 측정하였다. 또한 구리 식각속도 측정을 통해 세정액의 구리산화물에 대한 선택도를 평가하였다. 식각잔류물의 제거력을 알아보기 위해 Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) 분석을 통해 잔류물의 제거를 확인하였다. 세정액의 구리 표면의 적합성은 Atomic Force Microscopy (AFM) 분석을 통한 표면거칠기 변화와 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)를 통해 표면의 구리산화물 제거 후 산화상태를 분석하였다.

2. 실험

식각잔류물의 제거특성 평가를 위해 단일성분의 카르복시산을 준비하였다. 단일성분의 카르복시산은 oxalic acid (OA), lactic acid (LA) 및 citric acid (CA)를 이용하였다. 각각의 용액은 10 wt%로 제조하였으며, KOH를 이용하여 pH를 2에서 7까지 조절하였다.

단일성분 중 식각잔류물 제거특성이 우수한 성분을 이용하여, 반도체 후공정에서 발생하는 식각잔류물의 제거특성을 평가하기 위해 혼합세정액을 Table 1과 같이 제조하였다. 반수계 혼합세정액은 구리산화물 제거를 위한 카르복시산과 아민으로 CA와 mono-ethanolamine (MEA), 불소화합물로 NH_4HF_2 , 포토레지스트 잔류물 용해를 위한 용매로 ethylene glycol (EG), 구리의 부식을 방지하기 위해 benzotriazole (BTA) 및 pH 조절제로 glycine을 혼합하고 78.98 wt%의 초순수로 구성하였다.

구리 식각속도 및 표면거칠기 변화를 측정하기 위해 500 nm 두께로 구리가 전해도금된 웨이퍼를 준비하였으며, 구리산화물 식각속도는 구리웨이퍼를 300 °C에서 10 분간 열산화를 통해 200 nm 두께로 성

Table 1. Formulations of semi-aqueous cleaning solutions

Sample	Component	CA (wt%)	MEA (wt%)	Other (wt%)
Solution 1		0	10	
Solution 2		1.25	8.75	
Solution 3		2.5	7.5	
Solution 4		3.75	6.25	EG : 10
Solution 5		5	5	glycine : 1
Solution 6		6.25	3.75	NH_4HF_2 : 0.01
Solution 7		7.5	2.5	BTA : 0.01
Solution 8		8.75	1.25	water : 78.98
Solution 9		10	0	

장된 구리산화물 웨이퍼를 준비하였다. 식각잔류물 제거 후 구리 표면의 산화상태 평가를 위해 500 nm의 구리 웨이퍼를 과산화수소에 10 분간 담지하여 구리산화물을 성장시켰다. 각각의 웨이퍼는 1 cm^2 의 크기로 시료를 준비하였으며, 단일성분과 반수계 혼합세정액에 의한 식각잔류물 제거특성 평가를 위한 세정 전 표면의 유기물을 아세톤으로 제거하였으며, 초순수를 표면에 남아있는 아세톤을 제거하였다.

Single wafer 공정 적용을 위해 구리산화물과 구리웨이퍼의 식각속도 측정은 25 °C로 유지된 세정액에서 1 분간 용해하였으며, ICP (OPTIMA 7300DV)로 구리이온의 용해도를 분석하여, 구리산화물과 구리의 식각속도를 계산하였다[13]. 또한, 구리산화물 선택도는 구리산화물의 식각속도를 구리의 식각속도로 나눈 계산하였다.

단일성분 세정액과 혼합세정액의 구리배선공정 재료와의 적합성은 구리웨이퍼와 FSG를 이용하여 평가하였다. 500 nm의 구리웨이퍼를 25 °C로 유지된 단일성분과 반수계 세정액에 1 분간 담지하여 세정 전·후의 25 μm^2 에 대해 표면거칠기를 AFM (Nano scope multimode, Digital Instrument)을 이용하여 분석하였다.

과산화수소에 산화된 웨이퍼를 이용하여, 단일성분과 반수계 세정액에 의한 구리산화물 제거 후 표면의 산화 상태를 12 kV의 Al-K α 의 광원을 이용하여 100 W의 세기로 XPS (SIGMA PROBE, ThermoVG)로 분석하였다. Cu 2p의 조성비를 알아보기 위해 927 eV와 972 eV 구간에서 0.1 eV 간격으로 측정하였으며, 930 eV와 950 eV 구간의 피크를 이용하여 조성비를 분석하였다. 25 °C로 유지된 세정액에 1 분간 담지하여, 표면의 구리산화물을 제거에 따른 표면의 산화상태를 분석하였다. 반수계 세정액의 패턴 내의 식각잔류물 제거정도를 15,000 V의 가속전압으로 50,000X 배율의 FESEM (S-4300, HITACHI)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 카르복시산에 의한 식각잔류물 제거 특성

구리산화물은 구리배선공정에서 damascene 구조 형성시 하부의 구리가 노출되어 표면에 구리산화물로 존재하게 되며, 이후의 공정을 위해 반드시 제거되어야 한다. 잔류물의 식각특성을 알아보기 위해 CA, LA 및 OA의 카르복시산을 10 wt%로 제조하여 pH에 따른 금속구리와 구리산화물의 식각속도를 측정하고 식각 선택비를 계산하여 Fig. 1에 나타내었다. 카르복시산 용액에 용해된 구리이온의 용해도를 측정하여 식각속도를 계산하였다[14].

구리산화물의 식각속도는 pH 2에서 10 wt% LA로 처리하였을 때

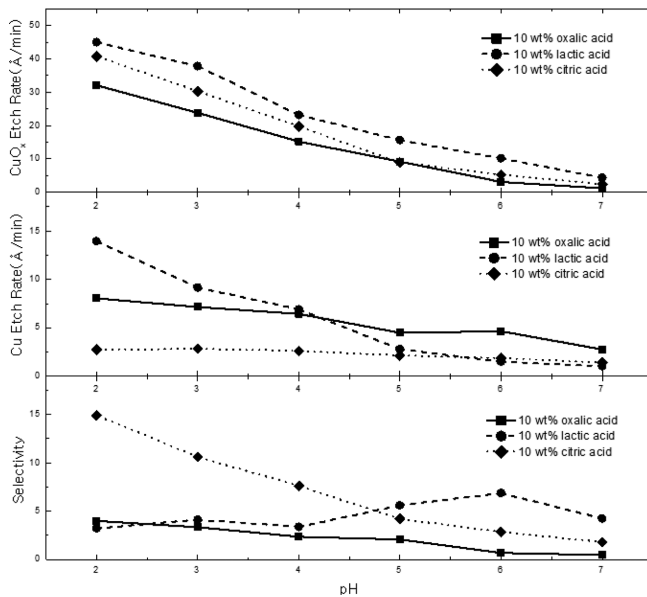


Fig. 1. Etch rate of copper oxides and copper, selectivity as a function of pH in 10 wt% carboxylic acid solutions.

45 Å/min의 식각속도를 보이며, OA와 CA보다 높게 나타나고 있다. pH 2에서 카르복시산의 구리산화물 식각속도는 LA > CA > OA의 순으로 나타나고 있다. LA는 1개의 카르복실기와 1개의 에탄올기를 갖고 있으며, CA는 3개의 카르복실기와 1개의 에탄올기를 갖고 있으며, OA는 2개의 카르복실기만을 갖고 있다. 1개의 카르복실기가 치환된 LA가 3개의 카르복실기가 치환되어 있는 CA보다 높은 식각속도를 보이고 있다. 카르복실기와 에탄올기가 치환되어 있는 CA와 LA가 동일 pH에서 카르복실기만이 치환되어 있는 OA보다 구리산화물의 식각속도가 높게 나타나고 있으며, 구리산화물의 용해에 있어 에탄올기에 따른 영향을 받고 있음을 알 수 있었다[15-17]. 카르복시산은 구리산화물과 -COO^- 의 형태로 Cu^{2+} 이온과 결합한다. 카르복시산에 의한 구리산화물의 식각속도는 용액의 pH가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 pH가 증가함에 따라 Cu^{2+} 와 복합체를 형성하는 -COO^- 의 안정성이 감소하여 식각속도가 감소하게 된다. 구리 식각속도는 LA가 pH 2에서 13 Å/min을 나타내었으며, pH가 증가함에 따라 식각속도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 10 wt% CA에 의한 구리 식각속도는 pH 3에서 2.8 Å/min을 나타내며, pH가 증가함에 따라 1.4 Å/min까지 감소하고 있다. 카르복시산의 구리 식각속도는 pH 3이하에서 CA < OA < LA 순으로 나타나고 있으며, 카르복실기가 치환된 개수가 많을수록 낮게 나타나고 있다. 선택도에 있어서 구리 식각속도가 낮은 CA가 높게 나타나고 있으며, pH 2에서 15의 값을 나타내었으며, pH가 증가함에 따라 선택도는 감소하는 경향을 나타내었다. LA와 OA는 구리산화물의 식각속도가 높음에도 구리 식각속도가 높아 선택도가 낮게 나타나고 있다. 구리산화물과 구리의 식각속도로부터 카르복실기가 활성화되기 위한 pH에 의한 영향을 받고 있음을 알 수 있었다.

Cu^{2+} 와 카르복시산과의 복합체 형성을 알아보기 위해 pH에 따른 UV/Vis 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. UV/Vis 분석에서 피크의 세기는 pH가 증가함에 따라 감소하고 있으며, 이는 구리산화물 식각속도가 pH가 증가함에 따라 감소하는 것과 같은 경향을 보이고 있다. Cu^{2+} 와 카르복실기간의 복합체 형태가 다르게 나타나는 것을

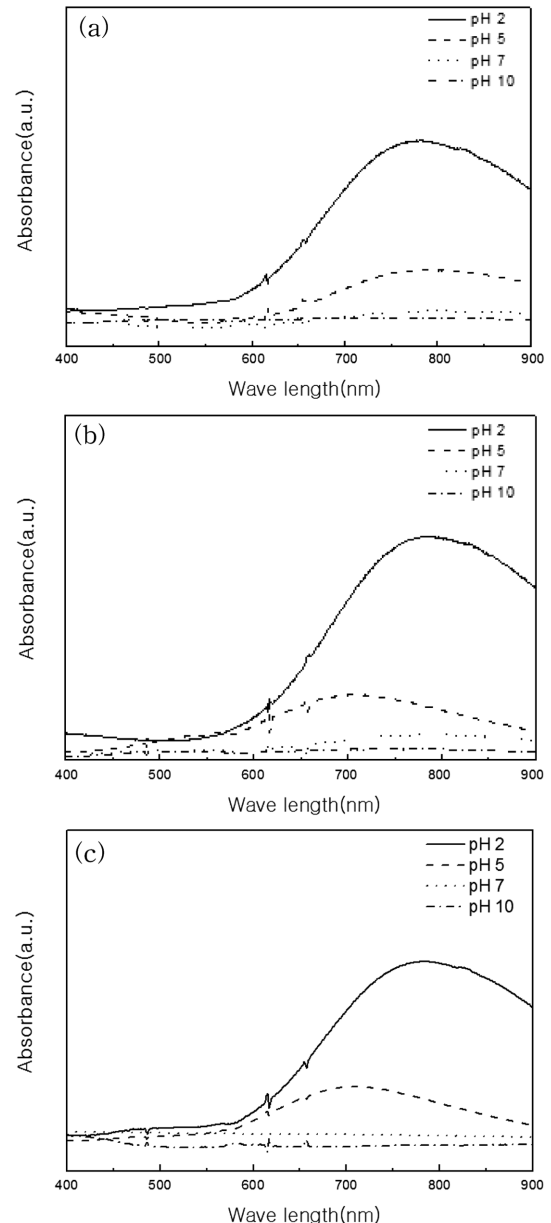


Fig. 2. UV/Vis spectra of copper oxides dissolved in 10 wt% (a) oxalic acid, (b) lactic acid and (c) citric acid at pH 2, 5, 7 and 10.

UV/Vis 결과에서 피크의 최대점이 변화하는 것으로부터 확인할 수 있었다[16]. 카르복실기를 1개 갖고 있는 LA의 UV/Vis 결과를 Fig. 2(a)에 나타내었다. LA는 Cu^{2+} 이온과 CuLA_2 형태의 복합체를 형성하며, UV/Vis 결과에서 피크의 최대점이 변화하지 않았다. 10 wt%의 OA에 용해된 구리산화물의 UV/Vis 결과를 Fig. 2(b)에 나타내었다. OA의 경우 카르복실기가 2개가 치환되어 있으며, pH 2와 5에서 피크의 최대점이 변화하고 있으며, CuOA 와 CuOA_2 형태로 복합체를 형성하는 것을 확인할 수 있었다. 카르복실기가 3개 치환되어 있는 CA의 UV/Vis 결과를 Fig. 2(c)와 같이 최대점이 변화하는 것[18]으로부터 CA와 Cu^{2+} 는 CuCA , CuCA_2 및 Cu_3CA_2 의 형태로 복합체를 구성하는 것을 알 수 있었다. 단일성분의 카르복시산에 의한 구리산화물의 식각특성은 pH에 영향을 크게 받으며, 산성의 pH에서 카르복실기의 활성화에 의해 구리산화물의 식각특성이 우수하였다.

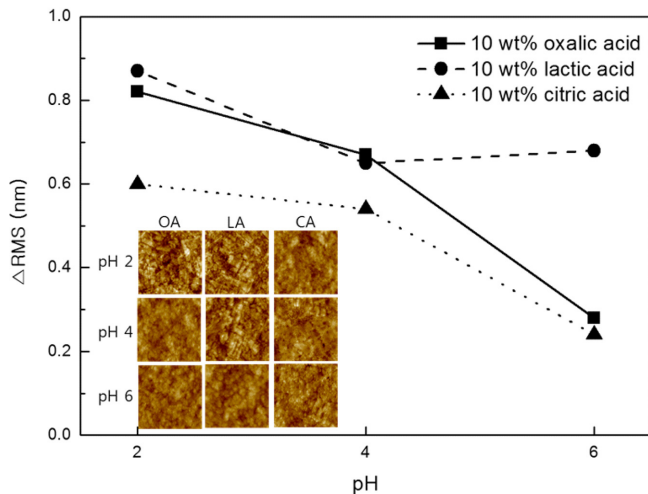


Fig. 3. Surface roughness of copper treated with carboxylic acid solutions at pH 2, 4 and 6.

구리 공정에 적합한 세정액을 제조하기 위해 카르복시산을 이용하여 공정 적합성을 평가하였다. 카르복시산 성분의 구리표면과의 적합성 평가 결과를 표면거칠기 변화값으로 계산하여 Fig. 3에 나타내었다. 카르복시산 용액에 의한 구리의 표면거칠기는 용액의 pH에 따라 0.24 nm에서 0.87 nm의 변화를 나타내었다. 구리 표면거칠기는 10 wt% 카르복시산 함유 용액의 pH가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 또한, pH 2에서 표면거칠기의 변화는 카르복시산에 의한 구리 식각속도와 같이 $LA > OA > CA$ 의 순으로 나타나고 있다. 구리의 식각속도에 비해 표면거칠기의 변화량이 높음으로부터 구리이온과 카르복실기간의 복합체 형성을 통해 구리를 식각하는 과정에서 전체적으로 고르게 식각하기보다는 특정한 사이트를 집중적으로 식각하는 것으로 사료된다.

식각잔류물 제거과정에 구리배선층이 노출됨에 따라 혼합세정액에 의한 표면의 금속구리의 산화정도를 알아보았다. 500 nm 두께의 구리웨이퍼를 과산화수소에 10 분간 담지하여 구리산화물 형성하여, 식각잔류물 성분인 구리산화물의 제거력과 표면의 산화정도를 XPS로 분석하여 Fig. 4에 나타내었다. 과산화수소에 의해 형성된 구리산화

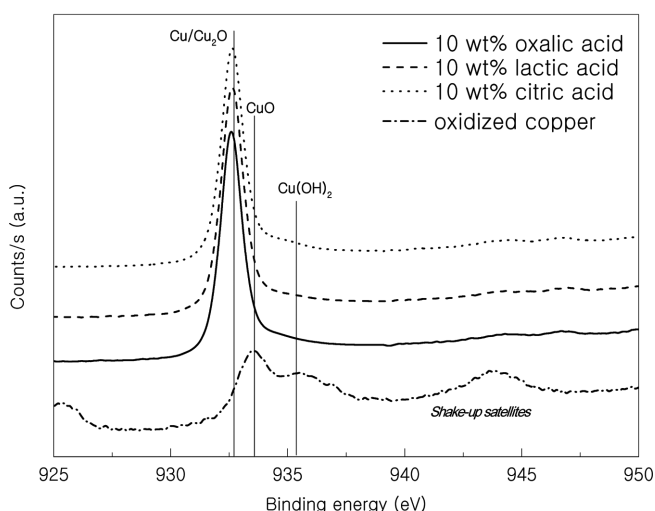


Fig. 4. XPS Cu 2p spectra of oxidized copper and followed by treating with CA(—), LA(---) and OA(····) at pH 2.

Table 2. Surface composition of copper layer treated with various carboxylic acid solutions

Sample	Component ratio		
	Cu/Cu ₂ O (%)	CuO (%)	Cu(OH) ₂ (%)
Oxidized copper	1.9	51.7	46.4
10 wt% oxalic acid	85.1	6.7	8.2
10 wt% lactic acid	86.3	4.9	8.8
10 wt% citric acid	89.3	4.8	5.9

물의 XPS 결과로부터 CuO(933.4 eV)와 Cu(OH)₂(935.5 eV)의 피크로부터 과산화수소에 의해 성장된 구리산화물을 확인하였다[19, 20]. 10 wt%의 카르복시산을 이용하여 pH 2에서 1 분의 세정공정을 통해 과산화수소에 의해 성장된 구리산화물을 제거한 후 XPS 결과에서 Cu²⁺의 피크의 감소로부터 표면의 구리산화물 제거 후 금속구리의 결합에너지로 볼 수 있는 932.6 eV에서의 강한 피크의 검출결과는 세정공정 후에는 표면이 금속 Cu로 구성되어 있음을 알 수 있다[21].

XPS 분석 결과로부터 Cu 2p의 결합에너지에 따른 표면의 산화상태를 분석하기 위해 피크 피팅을 하여 구리/구리산화물의 조성 비율을 Table 2에 나타내었다. 카르복시산에 의해 구리산화물을 제거하기 전 표면은 98%이상 산화물의 형태를 띄고 있었다. 카르복시산으로 표면 세정 후 산화물은 15%이하로 존재하고 있음을 알 수 있다. Cu/Cu₂O의 비율은 85%이상 존재하며, $OA < LA < CA$ 의 결과를 나타내었다. 구리산화물 식각속도가 높은 LA에 비해 CA가 표면의 Cu/Cu₂O의 비율이 높게 나타나고 있다. 카르복시산으로 구리산화물 제거 후 표면은 금속 구리가 존재함을 확인할 수 있으며, 또한 대기 중의 노출에 의한 산화로 산화물 층이 형성됨을 알 수 있다[22]. 이러한 산화물 층은 후속의 공정을 위해 최소화되어야 하며, 카르복시산의 처리시 CA가 구리산화물의 식각속도가 높은 LA보다 우수한 것을 나타내고 있다.

3-2. 반수계 세정액의 식각잔류물 제거 특성

카르복시산이 함유된 반수계 세정액을 제조하기 위해, 카르복시산 성분의 식각잔류물 제거특성을 평가하였다. 선택된 카르복시산 중 CA가 구리에 대한 구리산화물의 선택도와 구리산화물 식각속도가 높게 나타내었다. CA가 함유된 반수계 세정액은 Table 2와 같이 제조하여 식각잔류물의 제거특성을 평가하였다.

CA 함유 반수계 혼합세정액의 구리산화물, 구리 식각속도 및 선택도를 Fig. 5에 나타내었다. 구리에 대한 구리산화물의 선택도는 CA 0 wt%일 때 구리산화물과 구리의 식각속도는 각각 46.31 Å/min과 1.56 Å/min의 결과를 나타내었으며, 그 때의 선택도는 29.68로 계산된다. 구리산화물의 식각속도는 CA의 함유량이 증가할수록 증가하고 있으며, 8.75 wt%일 때 최대로 78.93 Å/min의 결과를 나타내었다. CA 함유 반수계 세정액은 CA의 농도가 증가함에 따라 구리산화물 식각속도가 증가하고 있다. 앞선 단일성분의 결과에서 pH가 증가함에 따라 구리산화물 식각속도는 감소하는 경향을 나타낸다.

구리의 식각속도는 CA의 농도가 증가함에 따라 1.56 Å/min에서 0.65 Å/min로 감소하고 있다. 단일성분의 CA는 pH에 따라 구리의 식각속도가 2 Å/min을 나타내었으며, 반수계 세정액으로 제조시 식각속도는 감소하였다. 반수계 세정액에 사용된 BTA에 의해 구리 식각속도는 감소하였다. 일반적으로 금속의 부식을 방지하기 위해 사용되는 BTA는 Cu-BTA-물의 열역학적 안정성에 기인하여, pH 3에서

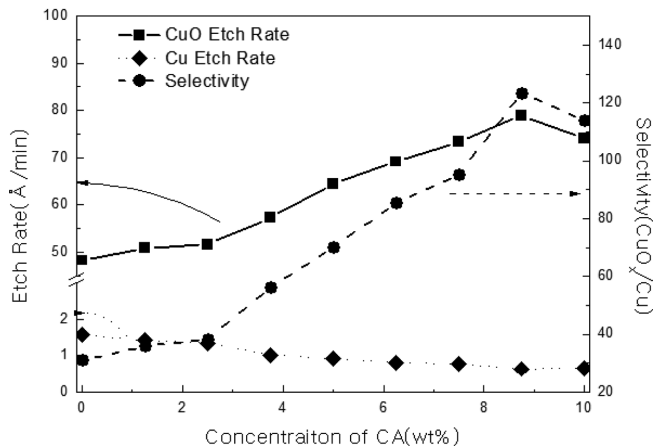


Fig. 5. Etch rate of copper oxide and copper, selectivity treated with cleaning solutions containing CA.

10까지 cuprous BTA를 형성하여 구리 식각속도가 감소하였다. 구리 산화물의 구리에 대한 선택도는 CA의 농도가 8.75 wt%일 때까지 증가하였으며, 선택도는 123.33으로 계산된다. 세정액의 CA의 농도가 증가함에 따라 구리산화물의 식각속도가 증가하고 있으며, 구리의 식각속도는 CA의 농도 변화에 영향을 받지 않았다. 식각잔류물 성분인 구리산화물은 CA의 카르복실기(L: -COO)에 의해 구리이온과 CuL_2 , CuL 및 Cu_3L_2 의 형태를 형성하며[23], 구리산화물을 제거하기 위한 혼합세정액 제조 시 카르복시산 성분의 농도에 크게 영향을 받음을 확인할 수 있다.

식각잔류물을 제거를 위한 세정공정시 구리산화물 제거 후 하부 구리 표면이 노출됨에 따라 세정액은 노출된 구리표면과 적합성을 가져야 한다. 세정액의 구리표면과의 적합성은 AFM 분석을 통해 세정 전·후의 표면거칠기 변화를 계산하여 Fig. 6에 나타내었다. 구리 표면거칠기의 변화는 CA의 농도가 변화함에 따라 0.225 nm에서 0.268 nm의 변화를 보이며, 세정액 처리 전·후의 표면거칠기 변화를 이용하여 변화율을 계산하였다. 변화율은 2.075%에서 2.924%의 변화율을 나타내었다. CA의 농도가 8.75 wt%일 때 구리 식각속도는 6.4 Å/min을 나타내며, 구리표면은 거칠기의 변화가 2.25 Å로 나타나고 있으며, 세정액에 의한 구리표면의 식각이 고르게 식각된다고 사료된다.

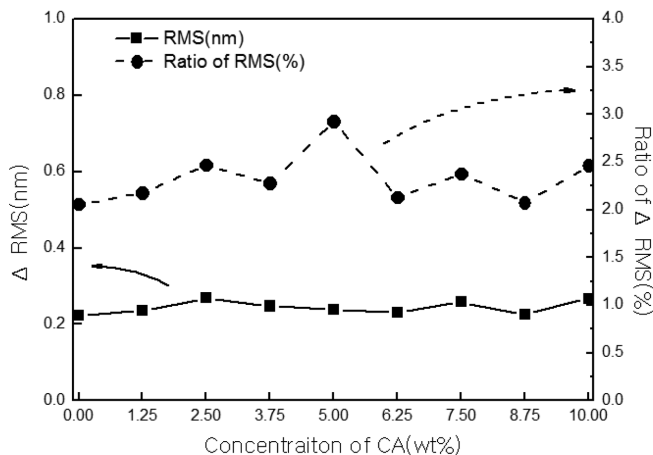


Fig. 6. Surface roughness and ratio of roughness change treated with cleaning solutions.

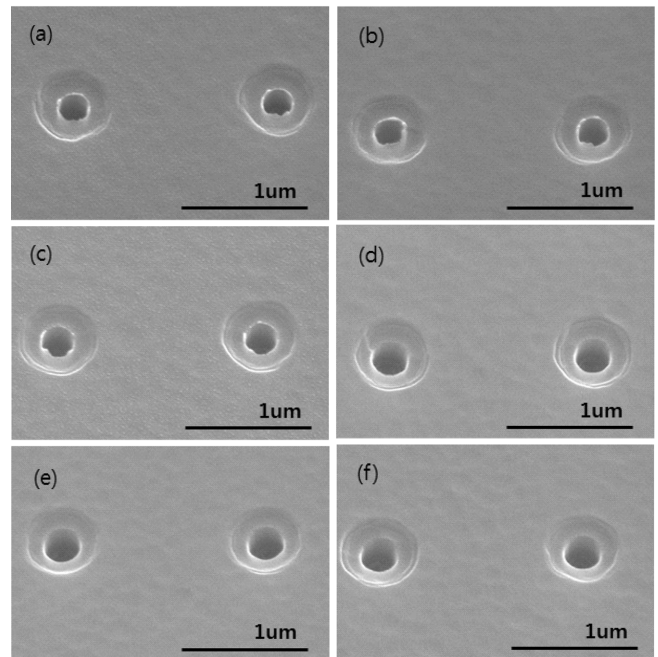


Fig. 7. Results of PER removal after various cleaning (a) untreated (b) solution 1, (c) solution 3, (d) solution 5, (e) solution 7 and (f) solution 9.

각각의 세정액을 이용하여 damascene 구조의 웨이퍼를 이용하여 식각잔류물 제거 특성을 FESEM을 통해 분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. CA 농도 변화에 따른 식각잔류물의 제거는 25 °C에서 1 분간 수행하였다. CA 농도 변화가 2.5 wt%이하에서는 식각잔류물이 제거되지 않았다. CA 농도가 5 wt%에서 식각잔류물의 제거되기 시작하였으며, 구리산화물의 식각속도는 65 Å/min을 나타내었다. 구리배선공정에서 damascene 구조 형성 시 발생하는 구리산화물이 함유된 식각잔류물을 제거하기 위해 카르복시산이 함유된 반수계 세정액은 본 연구에서 CA가 최소 5 wt%이상 함유되어야 한다.

반수계 세정액에 의해 구리산화물이 제거된 표면의 산화상태를 XPS 분석하여 Fig. 8에 나타내었다. CA 농도에 따라 표면의 Cu^{2+} 의 피크는 감소하였다. 2.5 wt%의 CA를 함유한 반수계 세정액의 경우

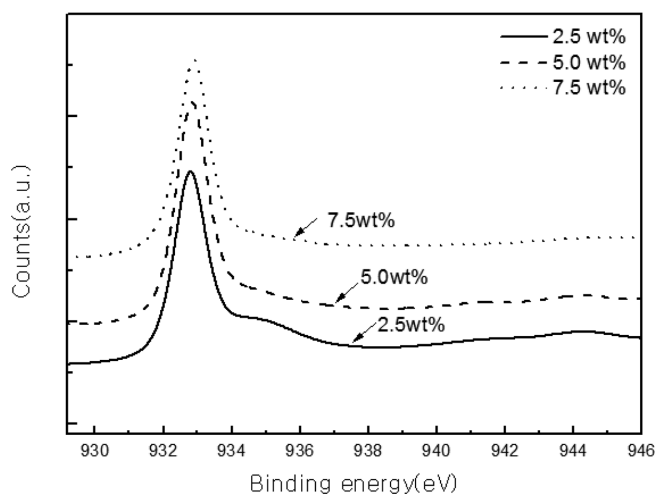


Fig. 8. XPS Cu 2p spectra treated with solution 3(—), solution 5(---) and solution 7(...).

Table 3. Surface composition of copper layer treated with various semi-aqueous cleaning solutions

Component ratio CA concentration	Cu/Cu ₂ O (%)	CuO (%)	Cu(OH) ₂ (%)
2.5 wt%	71.78	14.05	14.17
5.0 wt%	88.73	7.06	4.21
7.5 wt%	90.93	5.26	3.81

935.0 eV의 Cu(OH)₂ 피크가 나타났으며, 표면의 구리산화물이 완벽히 제거되지 않음을 알 수 있다. Fig. 8의 결과에서 2.5 wt% 함유 세정액은 식각잔류물을 완벽히 제거하지 못하였다. 표면의 산화물을 제거하기 위한 세정력이 부족함을 알 수 있다. 5.0 wt% 이상을 함유한 세정액은 Cu²⁺의 피크가 감소하였다.

구리와 구리산화물과의 조성비율을 결합에너지에 따라 피크 피팅을 하여 Table 3에 나타내었다. 2.5 wt% 함유의 세정액은 표면에 29%의 Cu²⁺가 존재하였다. CA의 농도가 증가함에 따라 표면의 산화물의 비율은 감소하고 있으며, 12%이하의 Cu²⁺가 존재하였다. 단일성분에 의한 표면의 산화물 제거 후 표면이 85% 금속구리가 존재하였으며, 반수계 세정액은 88%이상 금속구리가 존재하는 것을 확인하였다. 잔류물이 제거된 표면은 대기 중의 노출에 의해 산화되며, CA가 많이 함유된 세정액으로 처리 시 표면의 금속구리 비율은 증가하였다.

4. 결 론

반도체 소자의 금속배선공정에서 발생하는 식각잔류물의 제거특성에 대해 카르복시산이 함유된 반수계 세정액을 제조하고 특성을 평가하였다. CA, LA 및 OA를 이용하여 카르복시산의 식각잔류물 제거특성에서 구리산화물 식각속도는 10 wt% LA가 pH 2에서 45 Å/min을 나타내었으나, 구리에 대한 선택도는 구리의 식각속도가 낮은 CA가 LA나 OA에 비해 높게 나타내었다. 표면에 존재하는 구리산화물이 제거된 금속구리 표면은 대기에 노출되어 산화물을 다시 형성되나, CA가 함유된 세정액에 의한 표면세정 후에는 효과적으로 표면산화가 억제되었다. 세정액의 구리산화물에 대한 식각속도는 CA의 농도변화에 의존하고 있으며, CA의 농도가 8.75 wt%일 때 78.93 Å/min의 결과를 얻었으며, 구리에 대한 구리산화물의 선택도도 높게 나타났다. CA농도가 5 wt%이상의 혼합세정액에 의한 세정 후 표면에서는 금속 구리가 88% 이상으로 나타났다. 카르복시산이 함유된 반수계 세정액 제조에서 3개의 기능기를 갖는 CA의 첨가가 세정효과를 증대시키며 5 wt%이상의 농도를 유지하는 것이 적절하다.

감 사

이 연구는 2015년도 강원대학교 대학회계 학술연구조성비로 연구하였음(관리번호-520150082).

References

1. Kitajima, H. and Shiramizu, Y., "Requirements for Contamination Control in the Ggigabit Era," *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, **10**, 267-272(1997).
2. Engelhardt, M., Schindler, G., Steinhogel, W. and Steinlesberger, G.,

"Challenges of Interconnection Technology till the End of the Roadmap and Beyond," *Microelect. Eng.*, **64**, 3-10(2002).

3. Lee, S. W. and Kim, J. J., "Study on the Effects of Corrosion Inhibitor According to the Functional Groups for Cu Chemical Mechanical Polishing in Neutral Environment," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**, 517-523(2015).
4. Tan, Y. S., "Charaterization of Low-k Dielectric Trench Surface Cleaning after a Fluorocarbon Etch," *Thin Solid Films*, **462-463**, 250-256(2004).
5. Abe, H., Yoneda, M. and Fujiwara, N., "Developments of Plasma Etching Technology for Fabrication Semiconductor Devices," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 1435-1455(2008).
6. Hussein, M. and He, J., "Materials' Impact on Interconnect Process Technology and Reliability," *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, **18**, 69-85(2005).
7. Reinhardt, K. A. and Kern, W., "Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology," 2nd ed., 208-210, William Andrew, NY, USA (2008).
8. Johansson, I. and Somasundaran, P., "Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces," 1st ed., 459-483, Elsevier, Amsterdam, NED(2007).
9. Venkataraman, N. and Raghavan, S., "Dissolution and Electrochemical Impedance Spectroscopy Studies of Thin Copper Oxide Films on Copper in Semi-aqueous Fluoride Solutions," *Microelect. Eng.*, **87**, 1689-1695(2010).
10. Moore, J. C., "Successful Photoresist Removal: Incorporating Chemistry, Conditions, and Equipment," *Proceedings SPIE 4690 Advances in Resist Technology and Processing XIX*. March 3, Santa Clara, USA(2002).
11. Venkataraman, N., Muthukumar, A. and Raghavan, S., "Evaluation of Copper Oxide to Copper Selectivity of Chemical Systems for BEOL Cleaning Through Electrochemical Investigations," *2007 Materials Research Society proceedings*. April 9-13, San Francisco, USA(2007).
12. Macdougall, J., Reid, C. and McGhee, L., "Implications of the Selectiveness of Cu Chelators on Cu⁰, Cu(I)O and Cu(II)O Powders," *Solid State Phenomena*, **134**, 329-332(2008).
13. Roberge, P. R., "Handbook of Corrosion Engineering," 1st ed., 500-502, McGraw-Hill, NY, USA(2000).
14. Ko, C. K. and Lee, W. G., "Dissolution of Copper Oxide by the Ethanolamine and Ammonium Fluoride in Aqueous Solution," *Surf. Interface Anal.*, **44**, 94-97(2012).
15. Gorantla, V. R. K., Babel, A., Pandija, S. and Babu, S. V., "Oxalic Acid as a Complexing Agent in Copper Planarization Slurries," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, G131-G134(2005).
16. 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).
17. Patri, U. B., Aksu, S. and Babu, S. V., "Role of the Functional Groups of Complexing Agents in Copper Slurries," *J. Electrochem. Soc.*, **153**, G650-G659(2006).
18. Ko, C. K. and Lee, W. G., "Effects of pH Variation in Aqueous Solutions on Dissolution of Copper Oxide," *Surf. Interface Anal.*, **42**, 1128-1130(2010).
19. Denardis, D., Yeomans, D. R., Borucki, L. and Philipossian, A., "Characterization of Copper-Hydrogen Peroxide Film Growth

- Kinetics," *Thin Solid Films*, **513**, 311-318(2006).
20. Apem, A., Rogersand, B. R. and Sellers, J. A., "X-ray Photoelectron Spectroscopy Characterization of the Oxidation of Electroplated and Sputter Deposited Copper Surfaces," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16**, 1227-1232(1998).
21. Wagner, C. D. and Muilenberg, G. E., "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy," 10th ed., 86-87, Perkin Elmer, MN, USA (1992).
22. Ko, C. K. and Lee, W. G., "Low Temperature Growth of Silicon Oxide Thin Film by In-direct Contacting Process with Photocatalytic TiO_2 Layer on Fused Silica," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 236-241(2008).
23. Suzuki, T., Otake, A. and Aoki, T., "Design and Development of Novel Remover for Cu/porous Low-k Interconnects," *Solid State Phenomena*, **145-146**, 315-318(2009).