



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2016년 2월

2016年 2月
碩士學位論文

碩士學位論文

다층구조의 절연향상을 위한 산화막 평탄화 특성 개선
朴耿延

다층구조의 절연향상을 위한 산화막 평탄화 특성 개선

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

朴耿延

다층구조의 절연향상을 위한 산화막 평탄화 특성 개선

Planarization Characteristics of Oxide Film for
Insulation Improvement in Multi-layer Structure

2016年 2月 25日

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

朴 耿 延

다층구조의 절연향상을 위한 산화막 평탄화 특성 개선

指導教授 曹 錦 培

이 論文을 工學 碩士學位 申請論文으로 提出함.

2015年 10月

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

朴 耿 延

朴耿延의 碩士學位 論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 李 愚 宣 印
委 員 朝鮮大學校 教授 金 南 勳 印
委 員 朝鮮大學校 教授 曹 錦 培 印

2015年 11月

朝鮮大學校 大學院

목 차

ABSTRACT

I. 서 론	1
II. 이론적 고찰	2
A. CMP	2
1. 화학적 요소	3
2. 기계적 요소	8
3. CMP의 공정	11
4. CMP의 공정변수	13
B. CMP의 세정	17
C. 산화막 CMP	20
III. 실험	22
A. 연마 공정순서 및 실험	22
B. 두께 측정	23
C. 슬러리의 분석	24
D. 표면 분석 및 측정	25
IV. 결과 및 검토	27
V. 결 론	31
【참 고 문 헌】	

List of Figures

Fig. 1 Schematic chemical reaction in the polishing process	5
Fig. 2 Mechanical characteristic of the polishing pad	9
Fig. 3 Type of the polishing pad	10
Fig. 4 Schematic diagram of CMP equipment	12
Fig. 5 Comparison of subtractive-Al process and damascene-Cu process	12
Fig. 6 CMP equipment(PM5)	22
Fig. 7 Ellipsometer (M-2000V)	23
Fig. 8 Principles of ellipsometer	24
Fig. 9 Malvern zetasizer Nano ZS	24
Fig. 10 AFM (Atomic Force Microscopy)	26
Fig. 11 Characteristics of CeO ₂ slurry amount	27
Fig. 12 Characteristics of MnO ₂ slurry amount	28
Fig. 13 Characteristics of ZrO ₂ slurry amount	28
Fig. 14 Non-uniformity of CeO ₂ slurry amount	29
Fig. 15 Non-uniformity of MnO ₂ slurry amount	29
Fig. 16 Non-uniformity of ZrO ₂ slurry amount	30

ABSTRACT

Planarization Characteristics of Oxide Film for Insulation Improvement in Multi-layer Structure

Park, Gyeong-yeon

Advisor : Prof. Geum-Bae Cho, Ph.D.

Department of Electrical Engineering

Graduate School of Chosun University

CMP process is effectively used to flat dielectric layer such as IMD, ILD, PMD and metal layer such as W, Al, Cu in order to perform multi layer structure of deep sub micron integrated circuit. It is also done to make various devices and new materials. Recently as speed of semiconductor gets higher and integration capacity gets bigger, multi-layer interconnection technique becomes important problem in sub micron process. Especially, decrease of wavelength related to the source of light is necessary to perform minute pattern in the process technique under 0.35um. As the wavelength decreases, resolution is improved but depth of focus decreases, which brings unflatize in multi layer process. There are two methods in the conventional process. The first method is to employ Etch-Back after making oxidation film with high liquidity, reflow, and then RP coating. The second method is heat treatment after spin coating of volatile macromolecule materials, SOG and reflow. But the method was only partial flatization and so it can not satisfy global flatization-technical requirement. As the aluminum wiring materials has been replaced by copper and wiring materials with low-K have been developed, the new process-CMP can flat globally. Since 1980 the method has been used by IBM. Chemical and manufacturing remaining of wiring metals in the scratch can be entered. Especially in the case the scratch come into being in the gap of wiring and if scratch exists between wirings. serious effects can be

incurred. For getting good characteristics of devices, it is assumed that another materials such as scratch and slurry on the surface of dielectric and metal layer should not be remained. Because dual damascence method performed one CMP instead of dual CMP by the ordinary damascence method, it is characteristic of lowering the occurrence of process defects.

Oxide CMP process has been well accepted for the planarization of the dielectric oxide film and becomes a critical process in ULSI manufacturing due to the rapid shrinkage of the design rule for the device [1]. But CMP process generates defects inevitably such as micro-scratch, pit, and polishing residue. As the design rule becomes smaller and smaller, among these defects micro-scratches cause severe circuit failure, the reduction of durability and reliability and the increase of current leakage in semiconductor [2]. It is important to develop post CMP cleaning process to observe scratches since they are not easy to detect on flat oxide surfaces [3].

CMP process is effectively used to flat dielectric layer such as IMD, ILD, PMD and metal layer such as W, Al, Cu in order to perform multi layer structure of deep sub micron integrated circuit. CMP process has been known to have a significant effect on the global planarization of multi-level interconnection structure. However, there are many practical problems in application due to the synchronicity of mechanical and chemical polishing. One of the most critical problems is the higher cost of consumables (COC) such as pad, slurry, backing film, and pad conditioner which accounts for over 70 % of cost of ownership (COO). In this paper, we have investigate the possibility of mixed abrasive slurry such as ZrO_2 , CeO_2 , and MnO_2 for the oxide CMP application.

I. 서론

세계적으로 반도체 산업은 급속도로 발전하고 있고 각 분야에 걸쳐 대용량화와 다기능화, 고속화 시스템의 요구에 부합하기 위한 반도체들이 개발되고 있다. 1980년대 말 미국 IBM은 화학적, 기계적인 제거 공정을 하나의 방법으로 혼합한 CMP라는 새로운 연마공정을 개발했다.

CMP는 PECVD 공정과 함께 submicron scale의 칩 제조에 있어 반드시 필요한 공정 과정이다. 층간절연막 (inter layer dielectric; ILD) CMP와 금속 (metal) CMP는 디바이스 층의 전 영역에서 지속적으로 적용이 되어야 하며 3차원의 형상을 얻기 위해 각 층의 광역적인 평탄화를 진행하는 것이 주된 역할이다. 연마공정은 슬러리의 속도에 들어 있는 연마 입자들과 패드와 웨이퍼의 표면돌기들에 의하여 기계적인 연마작용이 이루어지고 슬러리에 첨가된 화학성분에 의하여 화학적인 연마작용이 이루어진다.[1]

따라서 CMP 공정은 기계적인 작용 및 화학적인 작용이 동시 다발적으로 행해져 서로 간에 상호작용을 일어나는 연마공정이다. 차세대 초미세 공정 기술 도입의 가속화로 인해 반도체 소자의 고속화 및 고집적화가 요구되기 때문에 나노스케일 (nano-scale)의 회로 선폭 미세화를 개선하고자 최적의 CMP (chemical mechanical polishing) 공정이 요구된다.[2] CMP 공정이 반도체 제조공정에 적용되어 공정의 마진 확보에 크게 기여하였다. CMP 장비는 공정 조건이나 슬러리 종류, 연마패드의 종류 등에 따라 공정성능이 결정된다.[2]

특히, 슬러리는 CMP 공정의 성능에 중요한 역할을 하는 요인이다. 따라서 슬러리는 고평탄도 (High Planarity) 및 고선택비 (High Selectivity) 특성을 가져야 한다. CMP는 공정 중 발생하는 문제들 이외에 슬러리, 패드, 탄성지지대 및 패드 컨디셔너 등과 같은 소모재의 비용이 70% 이상을 차지함으로써 제조단가가 높아지는 단점을 가지고 있다. 특히 고가의 슬러리는 비용에 차지하는 비중이 40% 이상을 넘어가고 있어 슬러리 원액 소모량을 줄이기 위해 연구를 활발히 진행되고 있다.

본 논문에서는 새로운 연마제의 특성들을 비교 검토하기 위하여 실리카 슬러리를 증류수 (De-ionized water; DIW)에 희석하였고, ZrO_2 , CeO_2 , MnO_2 연마제를 각각 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%로 첨가하여 산화막 연마에 대한 CMP 특성의 타당성을 검토하고자 한다.

II. 이론적 고찰

A. CMP

CMP(Chemical Mechanical polishing)는 장비, 소모자재(consumable), 도량형학 도구(metrology tool) 등의 기술들을 결합한 공정이다. CMP에서는 화학적 반응과 기계적 반응이 동시에 일어난다. 화학적 반응은 슬러리 내에 함유된 화학물질들과 연마하고자 하는 웨이퍼 표면간의 반응이며, 기계적 반응은 연마장비 내에서 가해진 압력이 슬러리 내의 연마재에 전달되어 화학적 반응을 한 웨이퍼 표면이 슬러리 입자에 의해 기계적으로 제거되는 작용을 의미한다.

웨이퍼는 패드와 슬러리를 이용해 연마되고 패드가 부착된 연마 테이블은 단순하게 회전운동을 하고 헤드부에서는 회전운동과 요동운동이 동시에 일어나며 막에 일정한 압력을 가한다. 연마에 사용되는 웨이퍼는 표면 장력이나 진공을 이용해 헤드부에 장착된다. 헤드부의 자체적인 하중 및 인가되는 압력에 의해 웨이퍼 표면과 패드는 접촉되고 이 접촉면 사이의 작은 틈(패드 기공)사이로 가공액인 슬러리가 유동한다.[3] 이후 슬러리 내부의 연마입자와 패드의 표면 돌기들에 의해 기계적 연마 작용이 이루어지고, 슬러리 내의 화학성분에 의해 화학적 연마 작용이 이루어진다. CMP 공정에서 웨이퍼와 패드 사이의 압력에 의해서 디바이스에 돌출된 부분의 상부에서부터 접촉이 이루어진다. 이 접촉부에 압력이 집중되기 때문에 상대적으로 좁은 표면 제거 속도를 가지고, 가공 진행이 되어 갈 수록 이 돌출부들은 줄어들고 전 영역에 걸쳐서 균일하게 제거된다.

CMP는 높은 제거속도와 균일도를 얻기 위하여 슬러리 및 패드의 선택도 중요하지만 캐리어 암, 연마 판의 속도 및 온도, 연마 중의 압력, 패드 컨디셔닝 하는 방법 등의 공정 조건들을 고려해야 한다. CMP 공정의 가장 큰 장점은 다층구조의 내부연결(multi-level interconnection)을 제작하는데 필수적인 광역평탄화(global planarization)가 가능한 것이다.

지속적으로 반도체 제조 칩의 집적도가 증가함에 따라서 다층구조의 내부 연결 재료의 층수 또한 계속 증가하고 있는 추세다. 따라서 반도체 소자의 고집적화와 고속화를 필요로 하게 되면서 패턴이 더욱더 미세화 되고 내부 연결물질의 층수도 계속 증가할 전망이다. 그러나 다층화로 인해 저층부터 고층으로 쌓일 수록 단차는 점점 더 커

지게 되어 미세패턴 형성이 힘들기 때문에 집적회로의 제조가 어려워지는 결과가 생긴다. 평탄화가 안된 단차들은 반복적으로 식각(etching)을 진행하여 형성된 패턴 위에 다층의 필름을 증착한 결과로 발생된다. 이런 문제점들을 줄이기 위해 단차를 없애고 표면의 평탄화를 하는 공정이 필요하게 되었다. CMP 공정은 단차가 큰 표면을 광역으로 평탄화를 수행한다. 반도체소자의 제조과정 중 단차 향상과 국부적 또는 광역의 평탄화 구조를 얻기 위해서는 적절한 공정 수행이 필요하다.[2] 현재는 광역의 평탄화 공정을 위해서는 CMP 공정이 유일한 대안으로 알려져 있다. CMP 공정은 메모리 분야에서 뿐만 아니라 비메모리 분야에서도 활발하게 사용되고 있고, 이외에도 다양한 막을 평탄화 하는데 사용된다.

CMP는 PECVD와 에칭공정과 함께 nano-scale의 칩 제조에 필수불가결한 공정이다. ILD(Inter layer Dielectric ; 층간 절연막) CMP와 Metal(금속) CMP는 디바이스 층 표면의 전역에서 지속적으로 적용이 되어야 하고, 3차원의 형상을 얻기 위해 각층의 광역 평탄화를 진행하는 것이 CMP의 주된 장점이다[3]. CMP는 화학적, 기계적 작용이 동시에 작용하며 서로간 상호작용에 의한 연마공정이다.

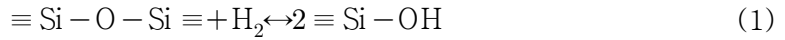
CMP는 기존의 평탄화 공정에 비하여 $10^2 \sim 10^3$ 배의 평탄화 범위를 가지고 있는 것으로 알려져 있다.[4] 현재에는 소자의 고속화를 위한 방법으로 다층의 배선을 요구하는 논리형 소자에 많이 적용되고 있다. 또한 기억형 소자에서도 다층화 되어가면서 점차적으로 적용을 하고 있는 추세다. CMP공정은 소자 집적화와 금속배선, 복잡한 논리회로, 층간절연 평탄화 등의 많은 분야에 응용되어 사용되고 있고 그 사용은 지속적으로 증가 할 전망이다.

1. 화학적 요소

CMP의 어원을 살펴보면 화학적인 요소와 기계적인 요소가 결합된 공정인 것을 알 수 있다. 화학적인 요소로써는 회전하는 패드와 화학적요소의 조합에 의해 웨이퍼 표면의 물질이 벗겨지게 방식이다. 웨이퍼가 패드 표면에서 왕복 운동함에 따라서 액상안의 슬러리 입자들이 패드와 웨이퍼가 접촉된 부분에서 웨이퍼 표면에 압력을 가함으로써 연마가 된다. 이와 같이 CMP는 주로 슬러리 입자들의 화학적인 요소와 패드의 재료에 따른 기계적인 요소에 의해 연마된다.[2]

연마하는 동안 표면에서의 상호 작용은 슬러리 내의 물의 존재에 따라(pH농도에 따라서) 적지 않은 영향을 받는다. 대체 방안으로 물대신 유기 용매를 사용하면 그 영향

은 무시된다.[5] 그림1은 슬러리에 의해 연마되는 화학적 요소의 작용 과정을 간략하게 나타낸 것이다. 슬러리 내의 용매와 웨이퍼 표면의 수소결합, 슬러리 입자 및 웨이퍼 표면과 수소 결합, 슬러리 입자들이 움직이면서 결합되었던 웨이퍼 표면이 제거되는 과정을 나타내고 있다.[6] 슬러리에 의한 연마의 화학식은 식(1)에 나타냈다.



연마는 일반속도보다 반응속도가 빠를 경우 이루어지는데 때때로 산화막의 재증착이 더 큰 경우도 있다. 연마하는 동안 슬러리 입자와 웨이퍼 표면 사이의 결합력에 의해 동적 마찰 계수가 정해진다. 따라서 슬러리의 자체의 화학적 성질은 제거속도를 조정하는 핵심 요소이다. 현재 가장 높은 제거속도를 가진 슬러리 재료에는 CeO_2 가 있다. 평탄화의 제거속도에 기초를 둔 슬러리 재료의 선택뿐만 아니라 슬러리 입자의 콜로이드 분포도 또한 매우 중요하다.[4]

물은 산화막의 여러가지 성질에 영향을 미치는 요인이다. 산화막내에서 수소 확산이 크게 이루어지면 하이드록실 결합의 깨짐에 영향을 주게 되어 결과적으로 제거되는 입자들의 크기에도 영향을 주게 된다.

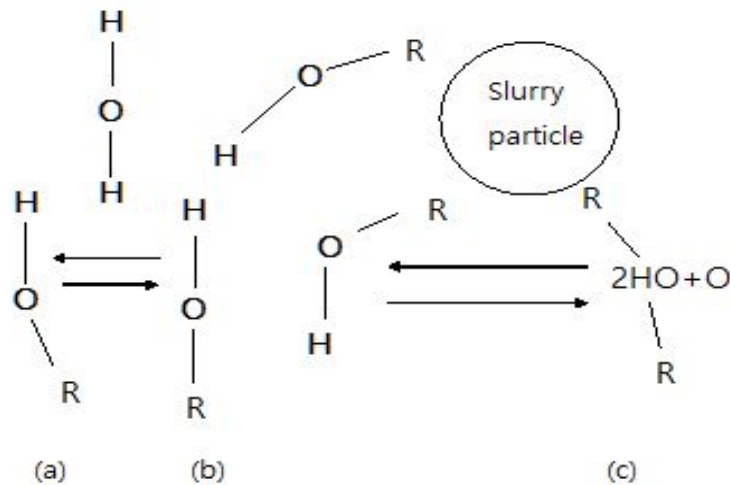


Fig. 1 Schematic chemical reaction in the polishing process

슬러리는 피가공물이 웨이퍼의 표면으로 연마입자와 화학물질을 전달하는 매개체이다. 패드의 재질과 슬러리의 선택은 연마하고자 하는 막의 종류에 따라 다르게 선택된다. 슬러리의 pH에 따라 막의 화학반응 크기가 다르기 때문에 알맞은 pH의 슬러리를 선택하는 것은 중요하다. 또한 슬러리 속의 입자크기에 따라서 연마되는 정도가 다르다. 다결정 실리콘용 슬러리는 입자의 크기가 크고 산화막용 슬러리는 입자의 크기가 작은 약 알칼리성을 띠는 반면에 금속용 슬러리는 강산성의 슬러리를 사용한다.

덧붙여 다결정 실리콘에 사용되는 슬러리 입자의 형태는 콜로이드 형태로 존재하고, 산화막용 슬러리의 형태는 폼드(fumed)형태가 사용된다.[6] 일반적으로 슬러리 내에 포함된 연마입자는 10 ~ 1000Å의 크기이며 경도는 피가공물의 경도와 비슷한 값을 가지는 것으로 기계적 제거작용을 행한다. 슬러리는 가공 대상체에 따라 그 성분을 달리하는데 크게 다음과 같이 분류된다.

- a. ILD(Inter Layer Dielectric) CMP : 층간 절연막으로 SiO₂ 를 사용한 곳에 쓰이는 슬러리로 건식 실리카(fumed silica)에 알칼리를 첨가하여 만든 것이 일반적이고, pH 안정화를 위해 완충제나 세정성 향상을 위한 첨가제를 첨가한다.
- b. 폴리실리콘(poly-Si) CMP : 폴리실리콘 CMP에 사용되는 슬러리는 건식실리카를 사용하는 것이 일반적이고 베어 웨이퍼를 연마하는 데에는 콜로이드(colloid)상 실리카에 알칼리성 용액을 첨가한 것이 일반적이다.[3] 연마 속도로는 건식실리카가 빠르나 연마면에 미치는 손상 면에 있어서는 콜로이드상 실리카가 효과적이다.
- c. 금속(Metal) CMP : 금속의 CMP에 사용되는 슬러리는 금속을 산화시키거나 에칭이 가능한 첨가제를 이용하여 기계적 가공을 하는 Al₂O₃등의 연마입자로 구성되어 있고 각 공정마다 원조성의 슬러리를 사용한다.[4]
- d. STI(Shallow Trench Isolation) CMP : STI 공정에서는 CeO₂ 계열의 슬러리가 주로 사용된다. 이는 STI 공정 중에 발생하는 디싱(dishing)이나 산화막 침식(oxide erosion) 등의 결함을 최소화 하고자 높은 선택비를 가지는 슬러리가 필요하다.[7] 따라서 이 공정의 슬러리는 절연막과 질화물, poly-Si와의 선택비의 요구정도가 올라간다. 하지만 아직도 해결되어야 할 문제가 많은데, CMP 후 표면의 스크래치(scratch)를 저감시키는 해결방안이 필요하다.[4]

CMP 연마제중 건식실리카(SiO_2)는 가장 일반적이고 비교적 저가에 고순도이다. 또한 다른 연마제와 비교하여 연마입자가 침전되지 않는 등의 이점이 있어 ILD CMP에 사용되고 있다. 건식실리카(Fumed Silica)는 기상법 실리카라고도 불리고 사염화규소를 탄수 소염에서 연소시켜 얻어진다. 제조공정은 수소, 사염화규소, 에어를 반응조에 공급한 후 1000°C 이상에서 고온 반응을 이용하여 실리카를 얻는다.[4]

유기규소화합물을 습식으로 가수분해하면 CVD 산화막에 준하는 초고순도 콜로이드 실리카(colloidal silica)가 얻어진다. 제조방법은 유기규소화합물을 용매에 첨가해 반응조에 도입시키고 가수분해 반응이 개시되어 제조된다.

일반적인 알루미늄(Al_2O_3) 연마제는 용매 알루미늄을 분쇄한 것이지만 여기 서술된 연마입자 알루미늄은 알루미늄 수산화물을 소성하여 얻어진다.[7] 미세 1차 입자가 복수 회합하여 2차 입자를 형성한다. 소성과정에서 알루미늄은 각종 결정구조로 $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ 로 변화되어 마지막으로 안정한 α 형의 알루미늄이 된다. 또한 소성온도에 의해 1차 입자의 직경도 변하고 소성조건을 제어하는 것에 의해 연마입자로서의 연마력을 조정하는 것이 가능하다.

Al과 Cu 등 연질금속의 연마는 δ 결정 또는 θ 결정의 알루미늄이 이용되고 컴퓨터 Hard Disk를 연마할 때는 θ 와 α 의 공동 결정들이 혼합된 알루미늄이 사용된다. 소성된 알루미늄은 분쇄, 분금 공정을 거쳐 최종적으로 필요한 첨가제를 혼합하여 제품화한다. 알루미늄의 연마입자를 사용하는 경우의 문제점은 실리카계 연마제와 비교하여 스크래치(scratch)가 많고 연마입자가 침전되기 때문에 침강방지제의 첨가가 필요한 것이다.

산화세륨(CeO_2)은 유리(glass)에 비해 높은 가공능률을 나타내고 CMP에서 사용되면 산화막을 고능률로 가공하기 때문에 이것을 적용하는 방안이 고려되고 있다. 유리 연마용의 산화세륨은 일반적으로 순도 50~90%로 제조되지만 CMP 용도로 사용하기 위해서는 이것을 용매 추출법에 의해 다시 제조하여 순도를 99.9999% 이상으로 높여 사용하는 것이 고려되고 있다.[6] 현재 슬러리는 안정적이며 제조가 쉬운 실리카를 가장 많이 사용되고 국내에서도 제조가 가능하다. 차세대 슬러리로 지르코니아(Zirconia) 및 산화망간(MnO_2)을 이용한 슬러리가 연구 되고 있다.

슬러리 내에 함유된 화학물질들은 다음과 같이 분류된다. 분산제는 슬러리 내의 연마입자 분산성을 높여주고 현탁액은 슬러리 내의 화학성분이 균일하게 혼합될 수 있도록 도와준다. 소포제는 가공 시에 발생하는 기포들을 억제시켜 균일한 제거를 돕는다. 완충용액은 가공 중의 pH 쇼크를 방지하며 일정한 pH값을 유지시켜준다. 벌크용액은

일반적인 화학반응을 유도시켜주는 작용을 한다. 산화제(Oxidizer)는 금속 CMP용 슬러리에 있어 중요한 재료이며 어떤 것을 선정하느냐에 따라 CMP 특성에 상당한 영향을 미친다.[6]

반응 억제제(Inhibitor)는 금속표면의 산화가 일어날 때 얼마만큼 균일한 양이 형성되는가가 중요한데 이를 조절하기 위한 요소이다. 이러한 여러 요소들이 슬러리 내에 존재하며 각기 역할을 담당하고 있다. 분산, 현탁 및 특수한 기능(세정성, pH 안정성 등)을 유지하거나 증가시키는 첨가제들은 불순물로 볼 수는 있지만 첨가제는 필수적인 것이므로 슬러리의 순도를 높이거나 가공 후 오염물질을 줄이기 위해서 이러한 첨가제들을 개선하거나 기타의 불순물들을 줄인다.[7]

연마용 슬러리는 화학적 조성 이외에도 슬러리 용액 내에 연마 입자의 크기, 균일성 및 분산 정도가 연마 특성과 효율에 많은 영향을 미친다. 연마 입자의 특성들은 슬러리의 제조과정에서 조절이 가능하다. 슬러리 제조를 위하여 먼저 해야 할 것은 연마 입자의 분체를 용매에 초기 분산시키는 것이다.[8]

이때의 효율에 의해 초기 분산액의 안정성과 후공정에 의한 미립화 정도, 후공정 진행의 용이성, 2차 입자 분포의 다분산도와 큰 입자들의 수 분포 등이 결정된다. 슬러리 용액의 입자 크기, 균일성, 분산 안정성 정도를 조절하는 가장 중요한 공정은 밀링 공정이다. 밀링은 덩어리 상태의 비교적 약한 응집력을 가진 2차 입자를 원하는 입경으로 분쇄와 동시에 연마 입자가 용액에 고르게 퍼지게 역할을 한다. 대표적인 밀링 방법에는 비드(bead) 밀링, 초음파 밀링, 제트(Jet) 밀링 등이 있다.[9]

Bead 밀링은 사용한 bead나 용기로부터 분쇄되어 나오는 물질에 의한 오염이 크고 초미립화, 다분산도 등 밀링 효율과 생산성이 떨어진다. 초음파 밀링은 원하는 정도의 초미립화가 어려울 뿐만 아니라 밀링된 2차 입자가 다시 응집하려는 경향이 강하기 때문에 안정성면에서 좋지 않다. 또한 초음파 처리 장치에서 금속 불순물 발생의 위험이 있다. 이러한 기존의 밀링 방법들은 다분산도를 충분히 줄일 수 없기 때문에 분산액 중에 다양한 크기의 응집 2차 입자가 존재하게 되고, 따라서 평탄성 등의 연마 효율이 떨어지고 재현성 있는 실험이 이루어지기 힘들다. Jet 밀링은 오염의 원인이 적고 전체적으로 균일한 충격량을 줄 수 있기 때문에 다분산도는 줄어 들고 생산성이 좋아지는 장점이 있다.

2. 기계적 요소

CMP의 기계적인 요소에는 공정 시 패드와 웨이퍼 간의 물리적 운동과 패드재료의 특성을 들 수 있다. CMP의 기계적인 성질을 이해하기 위해 식(2)과 같이 프레스턴 연마 방정식을 사용한다.

$$\frac{dr}{dt} = KP \frac{ds}{dt} \quad (2)$$

P : 압력

ds / dt : 유리 표면과 패드와의 상대속도

dr / dt: 기계적인 제거 속도

T : 유리막의 두께

K : 프레스턴 상수

프레스턴의 방정식은 슬러리 입자 크기에 따른 제거 속도를 나타내는 것이 아니다. 기존의 연구에 따르면 어떠한 임계값 이상의 슬러리 입자 크기는 연마 속도에 영향을 주지 않는다. 중요한 것은 입자들의 균일한 정도다. 웨이퍼의 표면 제거 속도는 국부적인 압력에 따라 다른데 프레스턴 방정식에서 보이듯이 가해지는 압력과 접촉 면적 및 패드의 움직이는 속도로 구할 수 있다. 국부적인 면을 생각했을 때 높은 부분은 낮은 부분보다 큰 압력을 받으므로 표면 연마 속도가 빠르다. 또한 계속해서 연마하게 되면 패드와 웨이퍼와의 접촉 면적이 증가하면서 높은 부분의 제거 속도는 감소하게 된다. 그러나 전체속도(웨이퍼 표면의 제거 속도)는 일정하게 된다. 그림 2는 패드의 기계적인 특성을 간략하게 나타낸 것이다. 사용 패드는 웨이퍼 표면을 따라서 굴곡져 있지 않고 오히려 슬러리 입자와 패드의 휘는 정도, 거칠기, 경도에 따라 불규칙적으로 정해진다.

그로인해 수평변형, 수직변형 길이 내에 직접적으로 패드와 접촉되지 않는 부분이 생긴다. 소자 내의 높은 부분 사이의 간격보다 변형 길이가 길 경우 솟은 부분만 연마되고 평탄화 속도는 높을 것이다. 높게 솟은 부분에서 패드 자체의 거칠기와 같은 높이 슬러리 입자의 크기와 비슷하게 같이 없어진다면 제거는 솟은 부분과 낮은 부분 모두 같이 일어난다.

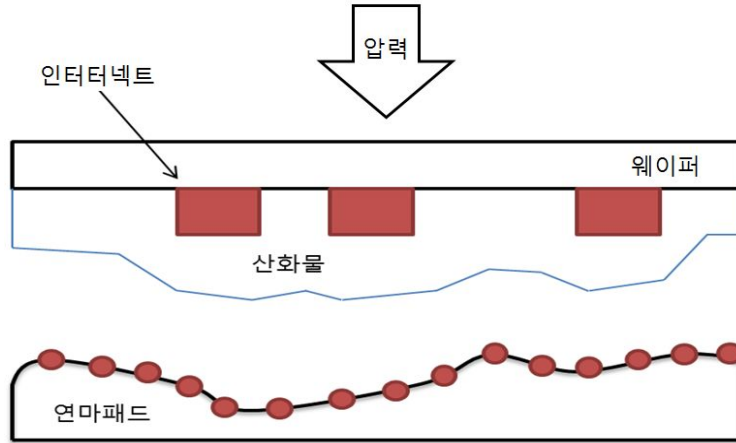


Fig. 2 Mechanical characteristic of the polishing pad

그러므로 단단한 패드 (수평변형 영역이 큰 패드)는 다이(die)내 평탄도는 나쁠 수 있지만 연마 균일도가 좋다. 연마 균일도는 막 제거의 균일도이고 평탄도는 연마후의 평탄도를 말한다. CMP 공정은 기존의 평탄화 기술에 비해 공정은 간단하지만 웨이퍼의 연마 균일도와 빠르고 안정된 제거 속도를 필요로 한다. 또한 패드가 노화되면 제거 속도가 변하고 이로인해 연마 균일도와 평탄도가 변하게 된다. 연마를 매끄럽게 하면 패드와 웨이퍼의 접촉 면적이 넓어지기 때문에 연마 압력이 감소되고 슬러리 공급 통로도 줄어들어 효과적인 연마가 불가능하다. 제거 속도에 영향을 미치는 요소들 중 원활한 슬러리 공급은 중요요소이고 그 외 패드 노화를 방지하기 위한 방안으로 주기적인 보완 장치, 패드의 교환이 필요하다. 패드 컨디셔닝이란 패드의 오래된 부분을 깎아 내어 새로운 표면을 드러나게 하는 것이다. 패드 컨디셔닝은 어떤 방식을 사용하느냐에 따라 제거 속도 및 균일도에 큰 영향을 미치기 때문에 이에 대한 연구 또한 필요하다. 지속적인 연마로 인해 슬러리의 각종 연마 입자들이나 웨이퍼의 불순물들이 패드 작업면의 모공에 흡착되는데, 패드 컨디셔닝은 공정에 영향이 미치는 것을 방지하는 동시에 패드의 손상과 변형을 제거한다. 따라서 슬러리 공급은 원활하게 이루어지고 웨이퍼에 지속적인 연마율을 유지하도록 도움을 준다. 연마 패드는 CMP의 기계적인 요소를 좌우하는 중요 요소이다.

패드의 재질에 따라서 막의 제거되는 속도가 상이하고 입자의 발생 여부 또한 다르다. 그림 3을 보면 패드는 크게 부드러운 것(a)과 단단한 것(b)이 있는데 부드러운 패

드는 우레탄을 함유시킨 펠트 패드이고 단단한 패드는 다공성으로 제작된 우레탄 패드이다. 부드러운 패드는 연마 시 균일도가 좋고 쿠션이 좋지만 높은 압력을 사용하는 연마에서는 전체적인 평탄도가 좋지 않다. 이와 달리 단단한 패드는 좋은 평탄도를 얻을 수는 있지만 연마 균일도가 좋지 않기 때문에 연마를 하고자 하는 막의 종류와 용도에 맞춰서 다르게 선택해야 한다. 그림 3의 (c)를 보면 현재 산화막 연마용으로는 PSA II 접착제를 이용하여 부드러운 패드와 단단한 패드를 이중 패드로 만들어 사용한다. 상층에는 단단한 패드를 붙이고 하층에는 부드러운 패드를 붙여 서로의 단점이 보완된다. 패드는 재질에 따라 입자 발생정도가 다른데, 이는 연마패드 구조 및 재료 성질에 따라 다르다. 그러나 아직까지 패드 특성과 연마 능력 사이에 직접적인 관계는 아직 밝혀지지 않았다. 패드의 수명을 늘리기 위해 성능을 유지하는 것이 컨디셔닝 기술이다. 이런 기술은 경험적으로 이루어진 것이며 CMP 공정에서 패드의 특성이 연마 능력에 얼마나 중요하게 작용하는지 밝혀냈다.

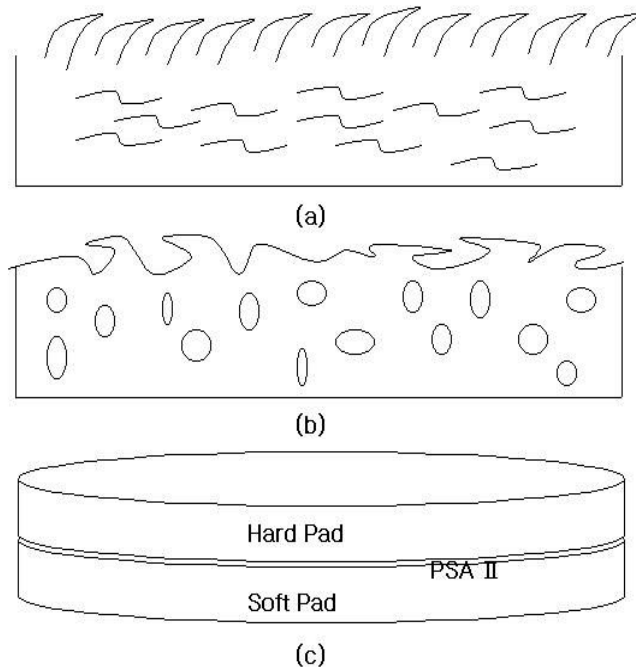


Fig. 3. Type of the polishing pad

3. CMP의 공정

반도체 공정에서 CMP는 단순히 웨이퍼의 평탄화에만 적용되는 것은 아니다. 렌즈를 제조할 때 유리연마를 위한 목적으로 사용 되었으며, 이때 유리 연마 공정의 기초적인 부분을 광범위하게 산화막 CMP에 적용하였던 것이다.

IC를 제조공정에 있어서 초기 웨이퍼의 준비 중 마지막공정으로 실리콘 연마는 수십 년 동안 지속적으로 사용되고 있다. 하지만 평탄화를 위하여 사용하는 CMP는 웨이퍼의 준비 단계에서부터 실리콘 연마 및 렌즈 제작 등과는 다르다. 물론, 이 모든 작업은 모두 높은 평탄도와 균일도를 요구하고 있다. 그러나 CMP 공정에서는 아주 적은 양의 물질 제거량을 이용하여 실험이 달성되어야 한다. 또 물질을 제거할 때 이에 대한 허용 가능한 범위도 실리콘 연마 공정보다 더욱 더 최적화된 공정 조건을 요구한다. 그러므로 평탄화를 위해 이용되는 CMP공정은 치밀하게 공정 조건을 세워야 한다.

그림 4는 기본적인 CMP 공정장비의 개략적인 모습을 나타내었다. 웨이퍼 이동장비의 하단에 고정되는 웨이퍼는 고분자 재질을 가진 연마패드의 표면에 의해 가압이 되고, 패드와 웨이퍼는 일정한 rpm을 유지하며 회전한다. 미세한 연마입자들과 용액으로 합성 되어있는 연마슬러리는 패드의 중심부로 연마가 종료 될 때까지 일정한 공급 속도로 슬러리의 지속적인 분사가 이루어지며, 패드가 장착된 부분의 원심력으로 패드에 형성 되어있는 슬러리의 유동층을 패드표면으로 분산시킨다.

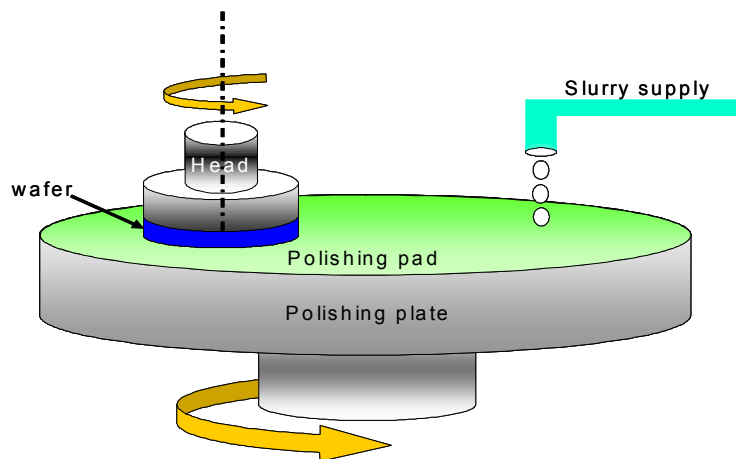


Fig. 4. Schematic diagram of CMP equipment

그림 5에서 알루미늄의 Plug and Pattern 공정과 구리의 이중상감공정 (Dual Damascene) 을 비교해 놓았다.

이러한 방식으로 연마입자에 의해 작용하는 힘과 회전력에 의한 기계적인 연마가 진행되고 웨이퍼와 슬러리의 화학적, 기계적인 연마의 합성에 의하여 CMP공정의 웨이퍼 광역평탄화가 이루어진다.

다마씬(Damascene) 공정은 고대에 사용되어온 상감기법의 응용 기술로서 현재의 집적회로 제작공정에서 금속을 배선하는 주된 핵심공정으로서 주목을 받고 있다. 다마씬(Damascene)은 우리나라말로 해석하면 상감이라고 부른다.

이것은 중세시대 시리아의 수도인 다마씬(Damascene)의 금속기술자와 그들에 의해서 이루어진 상감세공기술을 가르치는 말에서 유래가 된 것이다. 다마씬 기술은 글자에서 보이는 것과 같이 그대로 어떠한 재료의 한 부분을 파내고 난 후 그 파인 곳에 다른 재료를 채워서 넣어 만드는 기술을 의미한다. 실제로 반도체 제작 기술에 적용되는 다마씬(Damascene) 공정은 SiO₂ 등과 같은 절연물의 배선을 형성시킬 부분에 식각 공정을 진행하고 배선 금속을 채운 후에 CMP 등을 이용하여 불필요한 금속막을 제거하는 방식으로 이루어진다.

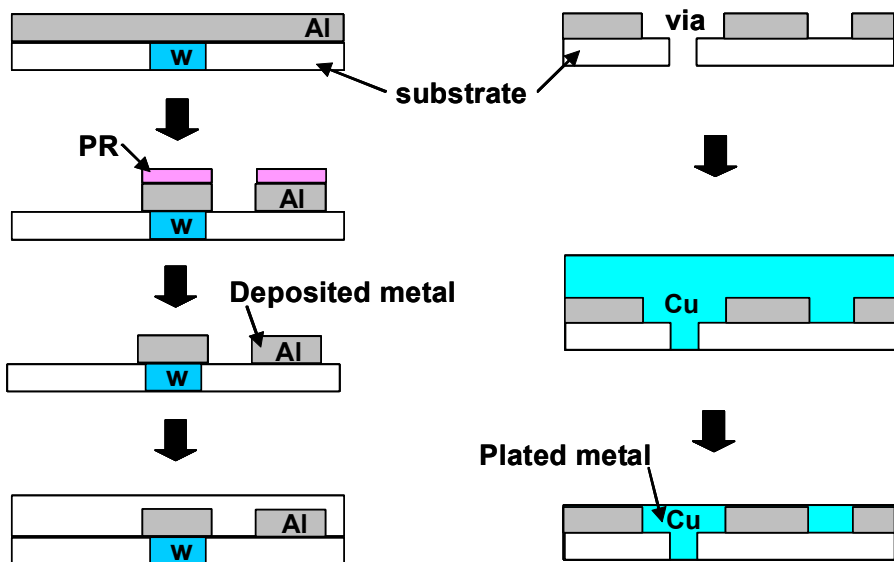


Fig. 5. Comparison of subtracive-Al process and damascene-Cu process

다마센(Damascene) 공정은 구리전기도금을 위해 개발한 공정은 아니지만 원래는 미세한 패턴을 형성하고자 개발하게 된 공정이나 구리의 경우에는 식각의 기술개발이 활발히 이루어지지 않아 알루미늄(Al)에 적용되던 기존의 Plug and Pattern 공정은 사실 어렵다. 그래서 Damascene을 구리 배선의 기술로 적용한 것이다. 구리의 경우 직접 상감공정을 응용하여 만들어진 Dual Damascene 공정을 사용한다.

4. CMP의 공정변수

화학적기계적연마(CMP) 공정에는 여러 가지 공정 변수들이 존재하게 되는데, 변수 들로는 가장 중요한 평탄화율과 연마율 이외에도 패턴형태 의존성, 표면 손상, 슬러리 화학작용, 표면의 질, 화학적 농도, 수소 이온의 농도(pH), 산화제, 점성도, 슬러리 흐름량, 슬러리 연마제(경도, 농도, 입자 크기, 입자 형태), 온도, 압력, 패드(속도, 기질, 기공크기, 압축도, 경도, 탄력성, 두께), 패드 컨디셔닝, 연마패드(마찰력, 윤활력), 웨이퍼(굴곡, 속도, 마운팅, 크기), 박막의 경도, 세정기술 등이 있다.

CMP는 화학적으로 연마시키고자 하는 물질의 표면을 연화시킨 후에 연화된 상층부를 기계적인 힘으로 제거시켜야 한다. 기본적인 공정의 절차는 캐리어 암을 이용하여 진공으로 웨이퍼를 고정한다. 1차적인 연마 부분에서 캐리어 암과 연마패드 사이에 슬러리가 투입되고, 캐리어 암과 연마패드 사이에서 기계적인 연마가 이루어진다. 1차적으로 연마된 물질은 2차 연마 부분에서 미세하게 연마되고 미세하게 연마된 웨이퍼는 세정작업을 거치게 된다.

CMP는 빠른 제거속도를 가지고 안정적인 균일도를 얻기 위해 패드와 슬러리의 선택도 중요한 변수지만 캐리어 암과 연마판의 회전 속도, 온도, 연마공정을 하는 동안의 압력, 그리고 패드 컨디셔닝을 진행하는 방법 등과 같은 공정 후 파티클(Particle) 발생이 ULSI에 매우 큰 영향을 미치기 때문에 CMP 공정에서 여러 공정 변수들이 상호관계를 이루고 있는 것을 이해하는 것은 대단히 중요하다.

- a. 압력 및 속도 : 압력이 증가하게 되면 실질적인 접촉면적 (Real Contact Area)은 증가하고, 속도가 증가하게 되면 연마 입자나 패드와 웨이퍼 사이의 단위시간당 미끄러지는 거리의 증가로 인해 연마량이 증가하게 된다.

- b. 슬러리 공급량 : 슬러리의 공급량이 증가하면 할 수록 Fresh Slurry의 공급량이 증가되기 때문에 연마량 또한 증가된다. 따라서 적절한 공급 위치를 선정하는 것 또한 연마량을 증가하게 하는 중요한 요소이다.
- c. 입자 함유량과 입자크기, pH : 입자의 함유량을 증가시키면 가공에 관여하는 입자수가 증가되므로 연마량 또한 증가한다. SiO₂의 CMP 공정에서 연마입자의 직경(크기)가 증가하게 되면 물의 OH-인자와 Si의 결합 반응층(Si-OH)이 증가되어 SiO₂의 박막의 경도가 떨어지게 되어 연마량이 증가한다. 그리고 이러한 반응속도를 최대화시켜 연마량을 향상시킬 수 있는 최적의 pH 값이 존재한다.
- d. 연마 패드 (Polishing Pad) : 일반적인 연마패드(Polishing Pad)는 고분자계열인 경질의 폴리우레탄이나 폴리우레탄(Polyurethane)을 함침하거나 혹은 코팅시킨 부직 폴리에스테르 펠트 등이 주로 이용되고 있으며 크게 두개의 기능이 있다. 첫째로 패드 표면에 약 1.445mm 크기의 기공들을 보유하고 있어 슬러리의 유동이 원활히 진행되고 둘째로 pore wall은 웨이퍼 표면에서 반응물들을 제거시키는 기능을 가지고 있다. 연마패드는 경도에 따라서 경질이나 연질로 분류되는데 경질패드(hard pad)의 경우에는 단단하고 비압축성 물질이기 때문에 패드의 굽힘이 적어서 결국 연마표면에 비해 요부의 연마율 감소 때문에 평탄화를 향상시킨다.

하지만 금속(Metal) CMP의 경우에는 가공 후에 스크래치(Scratch) 등의 표면 결함이 남아 좋지 않다. 연질패드 (Soft pad)의 경우에는 웨이퍼의 전면에서 볼 때 가공율의 편차는 적으나 패드의 민감도가 낮은 특성으로 인해 평탄화도가 좋지 않다. 그래서 최근에는 이와 같은 문제들을 최소화시키기 위해 연질(Soft)의 SUBA계열 패드와 경질(Hard)의 폴리우레탄(Polyurethane)계열의 패드를 적층하여 만든 이중 패드가 많이 사용되고 있다. 가공에 사용되는 패드는 웨이퍼와 접촉 상태에서 연마작용을 하는 기능을 행하고 연마에 있어서 가장 직접적인 영향을 미친다.

또 연마패드는 가공 대상물과 압착을 통해서 가공압력이 지지되며 연마제의 전달체로서의 역할로 가공지점까지 슬러리를 수송하고 동시에 가공물에 대하여 유체에 의한 전달력을 가지고 있다. 또한 미시적인 관점으로 보면 패드가 웨이퍼 표면 위를 연마할 때 접촉면에서 연마입자가 가공대상물질에 대해 수직으로

가압되고 수평방향으로 구르거나 미끄럼이 일어나도록 하여 활발하게 연마작용이 일어나도록 해준다. 이런 기능을 가지는 응력-변형(Stress-strain) 특성에서 패드는 고분자물질 고유성질인 점탄성 거동과 탄성 거동을 동시에 보이며 연마가 되는 동안에 웨이퍼와 접촉관계에 의해 패드의 거동 특성이 웨이퍼 연마결과에 영향을 미친다.

이때 패드 표면상의 기공들은 이런식으로 공급된 연마제를 순간적으로 지지시켜 웨이퍼의 가공에 참여하게 된다. 하지만 연마공정의 장시간 진행에는 연마제 내에 첨가 되어있는 연마 입자와 연마제 속의 화학 성분들이 폴리우레탄 재질의 패드 기공들을 막아버리게 되어 결국에 연마패드가 새로운 연마제를 담아두는 역할을 잃게 되어 패드표면의 기공 막힘(Glazing) 현상이 일어나게 된다.

따라서 패드의 잃어버린 기능을 다시 되찾기 위해 매 공정 시에 패드 컨디셔닝을 해줘서 패드 표면의 미세한 구멍에 가공 잔류물과 반응생성물 등으로 기공의 막힘이 생겼을 때 패드의 표면을 깎아서 패드의 기능을 재생시켜줌으로써 가공 중에 발생할 수 있는 이러한 문제점들을 해결하게 되는 것이다.

- e. 슬러리 : 슬러리(Slurry)는 피가공물인 웨이퍼의 표면에 연마입자와 화학물질 등을 전달하는 매개체라고 생각 될 수 있다. 슬러리의 선택은 연마하고자 하는 물질의 종류에 따라 다르게 선택이 되는데, 슬러리의 pH 정도에 따라 물질의 화학적인 반응 정도가 다르기 때문에 알맞은 pH의 슬러리를 선정하는 것은 중요하다. 또한 슬러리 내의 입자 크기에 따라서도 연마되는 정도가 달라진다.

즉 다결정 실리콘용의 슬러리는 입자크기가 크고 약 알칼리성을 띄어야하며, 산화막의 제거에 쓰이는 슬러리는 입자크기가 작고 약 알칼리성을 사용한다. 이에 반해 금속막에 쓰이는 슬러리는 강한 산성의 슬러리를 사용하게 된다. 다결정 실리콘용의 슬러리는 입자의 형태가 콜로이드 형태인 반면에 산화막용의 슬러리는 폼드(Fumed)형태로 존재하는 슬러리가 사용된다.

일반적인 슬러리 내부에 첨가되는 연마 입자는 10~1000Å 의 크기를 가지고 있으며, 경도는 피가공물의 경도와 비슷한 경도를 가진 것으로 기계적인 연마 작용을 시행하게 된다.

슬러리 내의 함유 화학성분들은 다음과 같다.

- (1) 분산제 : 슬러리 내부에 있는 연마입자의 분산성을 높인다.
- (2) 현탁액 : 슬러리 내부의 화학액들이 고르게 혼합 되도록 돕는다.
- (3) 소포제 : 가공 시 발생하는 기포들을 억제시켜 균일한 연마를 유도한다.
- (4) pH 조절제(Buffer Solution) : 완충제로서 가공 중에 pH shock가 방지되고 일정하게 pH 값을 유지시켜주는 역할을 한다.
- (5) 산화제(Oxidizer) : 금속(Metal) CMP용 슬러리에 있어 아주 중요한 요소이며 재료의 선정에 따라 CMP의 특성이 큰 영향을 받게 된다.
- (6) 반응억제제 (Inhibitor) : 금속표면에서 산화 작용이 일어날 때 얼마만큼 균일하게 형성되는가가 중요하다. 반응억제제는 이를 조절하기 위해 첨가되는 요소이다.

이러한 다양한 성분들은 슬러리 내부에 포함되어 있으며, 각각의 역할을 충실히 이행하고 있다. 이중에서 pH 조절제는 용액의 pH를 조절해서 연마입자들의 제타전위 (Zeta Potential) 절대값을 높여주고 입자 상호간에 전기적 반발력을 커지게 해줌으로써 입자들의 분산 안정성이 향상되어 결국에 입자 분산액의 점도가 떨어져 슬러리 제조가 용이해진다. 현탁, 분산, 세정성, pH 안정성과 같은 특수한 기능들을 유지하거나 증가하게 하는 첨가제들은 불순물로 볼 수도 있지만 이런 첨가제들을 첨가하는 것은 필수적인 것으로 슬러리 순도를 높이거나 가공 후의 오염물질을 줄이기 위해서는 이와 같은 첨가제들을 개선시키거나 기타의 불순물들을 줄여야 한다.

B. CMP의 세정

CMP는 양산 라인의 평탄화 기술 등에 빠르게 보급되어 왔다. 현재는 주로 logic 공정에서 층간 절연막의 평탄화에 이용되고 있고 텅스텐 플러그 형성, trench 구조의 소자분리 STI, trench capacitor 형성 공정 등에도 용도가 더욱 확대되어 DRAM 등 메모리 공정 라인에도 사용되고 있다. 가까운 장래의 디바이스에 Cu 등을 damascene process로 배선하는 것은 차세대 ULSI 공정의 key-process가 된다.

반도체 공정은 클린룸에서 수행되는 것이 좋다. 현재 최첨단의 클린룸 내부는 공기 중에 존재하는 $0.1\mu\text{m}$ 이하의 미립자(particle)의 수가 1ft^3 당 1개 이하인 청정 공간이다. 그리고 제조 공정에 사용되는 가스, 액 등의 소재도 함유 불순물을 ppt(1조분의 1) 수준까지 정제한 초고순도 물질이 사용된다.

CMP에 사용되는 슬러리는 반도체 공정에서 가장 기피해야 하는 particle 그 자체이다. 적용 공정이나 슬러리에 따라 다르지만 슬러리 안에는 용액의 pH 조절을 위한 수산화칼륨(KOH) 등의 알칼리금속(K)성분이나 산화제로서 질산철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$)의 중금속성분(Fe)이 첨가되어 있다. 또한 슬러리 내에 포함된 불순물은 아직 ppm 수준으로 관리되고 있어서 일반적인 반도체 재료의 백만 배의 불순물 농도를 가지고 있다.

연마를 끝낸 세정 전 웨이퍼(8 inch)의 표면상에는 $0.2\mu\text{m}$ 이상의 미립자수가 만개 이상이 되기 때문에 세정을 통해 수개~수십개 이하로 제거되어야만 한다. 금속 불순물의 표면 농도 또한 10^{11} 에서 10^{12} 이상이지만 세정에 의해 1×10^{10} 이하까지 제거되어야 한다. 따라서 CMP를 이용한 반도체 공정에 있어서 CMP 후의 웨이퍼 세정이 꼭 필요하다.

CMP 공정에서 세정 대상 오염물은 미립자와 금속 불순물이다. 미립자는 연마에 사용되는 연마 슬러리가 대부분을 차지하지만 패드의 컨디셔닝 과정 중 발생하는 파편도 웨이퍼 오염의 원인이 된다. 그 외에도 연마 장치 구동부에서 발생하는 먼지가 웨이퍼에 부착하거나 웨이퍼를 다룰 때 웨이퍼 뒷면에 부착된 미립자에 의한 오염이 있다. 반도체 제조 공정에서는 각각의 공정 전후에 세정이 행해지고 CMP 공정의 후 세정도 꼭 필요하다.

물리적 세정은 웨이퍼의 불순물에 어떠한 물리적 힘을 가해 웨이퍼 표면에서 제거하는 방법이며, 브러시 스크러빙(scubbing)이나 초음파세정 등이 있다. 브러시 스크러빙(scubbing)은 웨이퍼에 세정액을 뿌리면서 PVA(poly vinyl alcohol) 스펀지나 나일

론, 모헤어 등의 섬유로 된 브러시로 미립자를 제거하는 방식이다. 이는 가장 보편적인 방법으로 브러시 재질로는 PVA 스폰지가 많이 사용된다. 그 이유는 PVA 브러시는 미립자 제거 능력이 크고 단시간에 세정을 완료할 수 있어서 웨이퍼에의 손상이 작다는 장점이 있기 때문이다.

초음파세정은 알칼리성 세정액에 초음파(kHz~MHz)를 걸어 세정액에 발생하는 캐비테이션(cavitation)에 의한 충돌력으로 웨이퍼 표면에서 미립자를 제거하는 방법이다.

CMP 연마 후에 상당히 오염된 웨이퍼를 초음파세정만으로 완전히 제거하는 것은 어렵기 때문에 초음파세정은 약액 세정이나 브러시 scrubbing 세정과 병행하여 사용된다.

그 외 물리적 세정에는 웨이퍼에 붙어 넣는 고압 제트, 기상(mist)의 물방울을 액체 질소로 급랭해 생성된 얼음 미립자를 웨이퍼에 붙어 넣어 세정하는 아이스 스크럽(ice scrub), 고속도와 저속도의 세정액을 동시에 뿌려 주어 발생하는 충돌력으로 미립자를 제거하는 캐비 제트 등도 있다.

화학적 세정은 약품에 의해 웨이퍼 표면층을 용해 또는 에칭하여 부착된 미립자를 제거하는 방법이다. 반도체 세정 공정에서 미립자 제거의 대표적인 세정은 APM 세정이다. 알칼리(NH_4OH)수용액에서 웨이퍼 표면의 실리콘을 약간 에칭하는 것을 응용한 세정방법이다. 또한 과산화수소를 넣어 주는데 이는 알칼리에 의해 과도하게 웨이퍼가 에칭되어 표면이 거칠게 되버리는 것을 방지하기 위한 것이다. 불산(HF)을 이용해 SiO_2 표면을 약간 녹인 다음 미립자를 제거하는 방법도 널리 사용되고 있다. 브러시 scrubbing 등 별도의 세정 방법과 병행하여 사용되기도 하는데 이때 불산의 사용을 최소한으로 하는 것이 바람직하다. 불산에 의한 SiO_2 표면 용해는 웨이퍼의 금속 오염물 제거에도 큰 효과가 있다.

세정 공정에서는 산화막 표면에 불산이 이용되지만 SiO_2 표면층 용해에 의한 세정 작용과 금속 오염물이 용해되는 두 가지 이점이 있다. 또한 SiO_2 CMP에서는 건식실리카를 원료로 하는 슬러리가 이용되고 있고, 불산은 실리카 슬러리를 용해하는 작용도 함께 가지고 있다.

날장으로 세정하는 장치의 경우에는 batch식에 비해 웨이퍼의 처리량은 떨어지지만 연마 장치와의 인라인(in-line), 빌트인(built-in) 등의 일체화가 용이한 장점이 있다. 세정 장치의 처리량은 60장/시간 정도이며, 연마 장치와 세정 장치는 브러시 scrub 세정 unit, 초음파 스프레이 세정 unit, 약품 세정 unit 등으로 구성되어 있는 것이 대부분이다. 약품 세정에는 스프레이 방식, 디스펜스(dispense) 방식 이외에 딥(dip) 방식

이 있다.

Batch식 세정장치의 경우에 여러 장의 웨이퍼가 한 번에 세정이 가능하기 때문에 처리량은 날장식에 비해 매우 높다. 그리고 연마 장치에서는 1~수장 단위로 처리되기 때문에 연마 장치와 일체화하기는 어렵다. 세정 방법도 약품 세정에 초음파를 추가하는 형태가 되지만 세정 시간이 일반적으로 수분에서 수십분이 되어 배선의 악영향 등을 고려해야 할 필요성이 있다. Batch식의 세정 장치는 날장식 세정장치의 2차 세정으로 사용하거나 적용 공정을 한정시킨 형태로 사용되는 것이 대부분이다. 약품 스프레이 타입의 batch식 세정장치와 원베스(one bath, 단조)식의 약품 세정장치 및 다단계형 약품 세정장치 등이 CMP 후의 세정으로 사용된다.

C. 산화막 CMP

산화막 CMP의 슬러리는 일반적으로 수산화칼륨(KOH) 또는 암모니아수(NH₄OH) 등 알칼리기반의 용액에 실리카를 분산시킨 것을 이용한다. 수산화칼륨(KOH)이 포함된 슬러리를 사용하면 연마 후 웨이퍼는 칼륨(K)으로 오염되어 미립자 이외에 알칼리 금속 오염물을 세정하는 공정이 필요하다. 산화막 CMP용의 실리카 슬러리는 증류수에 의한 스크러빙 세정으로 거의 제거 가능하고 칼륨 등의 금속 오염물을 제거하는 방법으로 묽은 불산이 이용된다.

일본 스크린제조(주)의 세정장치 AS2000에서는 0.5wt% 정도의 묽은 불산을 이용하여 웨이퍼 표면상의 칼륨 등의 금속 오염물을 제거하는데 10초 또는 20초 정도의 시간이면 충분하다. 이 때, 산화막 표면의 식각은 열산화막의 경우는 0.5~1.0nm 정도이고, 칼륨(K) 등의 금속 오염물은 산화막의 아주 얇은 표면층에서만 존재하는 것으로 알려져 있다. 묽은 불산을 사용한 슬러리는 미립자 제거에도 사용된다. 다시 말해 브러시 스크러빙 세정에 묽은 불산 처리를 병행하면 세정 후 잔류 미립자수를 줄일 수 있다.

슬러리로 인해 오염된 웨이퍼를 희석 암모니아수로 처리하면 세정 후의 미립자 수는 슬러리에 의해 오염전과 같거나 적은 수준으로 슬러리가 제거된다는 것을 알 수 있다. Si CMP의 특징은 다른 CMP 공정과는 달리 연마 후에 Si 기판 그 자체가 노출되어 웨이퍼 표면이 소수성이 되게 된다. 후의 세정 공정을 고려했을 때 소수성 표면에서의 scrubbing 세정은 주의해야 한다. 산화막 등 친수성 표면의 경우 물에 잘 젖는다. 고속으로 회전하는 웨이퍼 표면을 물과 같은 액체로 적신 상태에서 PVA의 브러시를 가까이 하면 브러시는 웨이퍼 표면의 수막 위를 미끄러지는 상태가 되어 브러시와 웨이퍼는 직접 접촉되지 않는다. 소수성 표면에 scrubbing 세정을 하게되면 웨이퍼에 역으로 미립자가 부착된다. 소수성 표면에서는 물이 걸들게 되므로 수막이 생기지 않고 브러시가 웨이퍼에 직접 접촉하게 되어 브러시에 부착된 미립자가 웨이퍼 표면에 재부착되는 것으로 사료된다. 또한 소수성 표면의 경우 표면이 마르기 쉽기 때문에 세정 전 슬러리가 고착되어 원활한 세정이 이루어지지 않는다. 세정을 고려했을 때 연마 후에 계면활성제나 APM 세정액으로 웨이퍼 표면을 친수화 하는 방법이 있고 소수성 실리콘 표면의 친수성을 개선하기 위해 고분자 첨가제를 포함한 슬러리를 이용하여 연마한 경우 양호한 세정이 이루어졌다.

Ⅲ. 실험

A. 연마 공정순서 및 실험

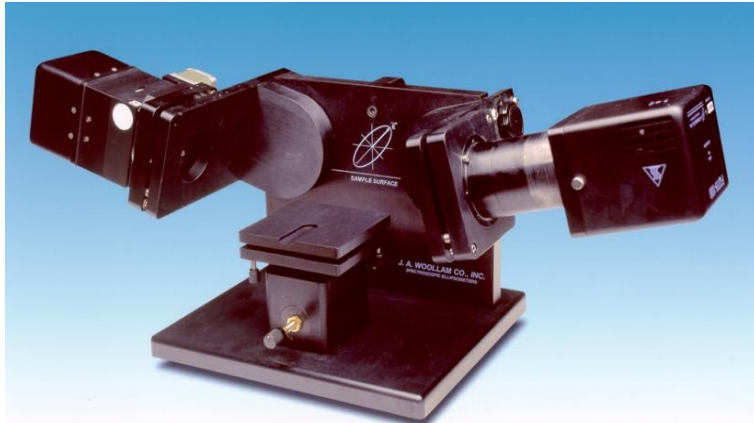
본 실험의 CMP 공정에서 Table Speed는 40 rpm, Head Speed는 60 rpm을 사용하였다. polisher Pressure는 300 g/cm^2 만큼 주었고, 연마패드는 IC-1400으로 16 inch를 사용하였다. 공정시간은 60 sec를 적용하였다. 그림 6은 CMP 연마 장비의 사진을 찍은 것이다. CMP 후의 산화막 두께는 K-MAX사의 ST-2000를 사용하여 측정하였고, Malvern 사의 제타전위 측정기를 이용하여 입도 분석을 실시하였다. Post-CMP 세정은 $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 7$ 의 비율로 섞인 SC-1 케미컬에서 3분간 디핑(dipping) 한 후 1 : 10의 DHF 용액에 2분간 세정을 완료한 후에 4분 동안 초음파 세척기를 이용해 세척하는 시퀀스를 적용하였다.



Fig. 6. CMP equipment (PM5)

B. 두께 측정

박막 두께는 박막의 성질을 나타낼 때 가장 쉽게 접근 할 수 있는 부분이다. 박막의 특성과 동작 등이 두께 의존성이 강하기 때문이다. 광학적 응용을 통한 막의 두께 측정 기술은 높은 정확도를 가지며, 이는 박막 개발에 큰 원동력이다. 대부분의 마이크로 일렉트로닉 응용에서 박막 두께의 정확성과 재현성이 요구 된다. 다양한 박막이 존재하기 때문에 박막의 측정기술에도 다양한 방법이 있다. 그림 7은 산화막 CMP 전과 후의 박막 두께를 측정한 엘립소미터(M-2000V, J.A Woollam사) 장비이다. 레이저빔을 사용하는 방식이며 스펙트로미터와는 다른 방식으로 측정하는 장비이다. 레이저빔은 편광(polarization)되어 있고, 이 빔은 산화막이 입혀진 웨이퍼에 임의 각도로 조사된다. 빔은 산화막을 통과하여 실리콘과 산화막 경계에서 반사된다. 박막에 빛이 조사되고 있을 때 빔의 면이 회전하면, 빔의 회전 두께와 굴절률을 계산하여 측정된다. 그림8은 엘립소미터의 측정원리를 나타낸 것이다.



J. A. Woollam Co., Inc.

Fig. 7 Ellipsometer (M-2000V)

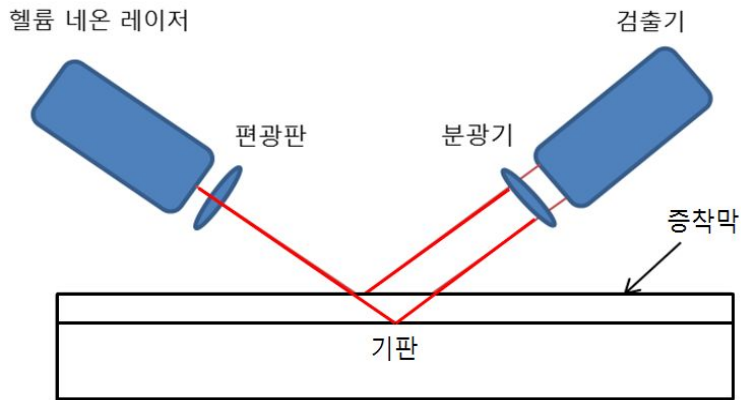


Fig. 8 Principles of ellipsometer

C. 슬러리의 분석

그림 9는 실리카 슬러리와 세리아 슬러리의 입자 크기, pH, zeta potential, 전도도를 측정 가능한 장비로 측정하고자 하는 시료의 빛 반사율과 투과율이 주파수 함수로 얻어진다. 이를 이용해 슬러리의 입자 크기, pH, zeta potential, 전도도를 분석 할 수 있다. Zetasizer nano zs장비 자체로도 슬러리의 온도를 높이거나 줄일 수 있는 기능이 있다.



Fig. 9 Malvern Zetasizer Nano ZS

온도변화에 따른 슬러리의 전기영동에 의해 이동하는 입자의 이동도를 레이저도플러 원리로 측정하여 제타 전위가 얻어지고, 브라운운동에 기인한 입자들의 움직임 정도를 나타내는 입자 확산정도를 광산란현상과 PCS원리로 측정하여 입도 분포를 얻는다. 슬러리의 효율적인 응집과 분산도를 측정하기 위한 제타전위 측정과 입자의 입도 분포를 파악하여 품질관리 및 새로운 물질 개발이 가능하다.

D. 표면 분석 및 측정

STM(scanning tunneling microscopy)가 발명된 후에 비슷한 원리의 주사 탐침 현미경(SPM) 등이 다수 개발되어 빠른 속도로 여러 분야에 응용되고 있다. 특히 반도체 공정과 관련한 그림 10의 AFM(Atomic Force Microscopy)장비는 SEM으로는 불가능 했던 수십 nm의 편차를 가지는 표면 거칠기를 손쉽게 측정할 수 있어 많은 분야에 응용되고 있다.

piezo electric scanner는 뽀족한 탐침을 이용하여 원자스케일의 시료 표면을 측정 가능하다. 이때 시료와 탐침사이에는 어떠한 상호작용이 발생하고 이 상호작용을 변형시켜 읽어드린 후 원하는 정보를 이미지로 나타낸다. 시료와 탐침의 상호작용이 어떤가에 따라 STM, AFM, SCM(scanning capacitance microscopy), MFM(magnetic force microscopy) 등으로 분류된다.



Fig. 10. AFM (Atomic Force Microscopy)

SPM은 scanning probe microscope의 줄임말로 물질의 표면특성을 원자단위까지 측정 가능한 새로운 개념의 현미경을 총칭한다. 우리나라에서 명칭은 원자현미경이다. 원자는 매우 작아서(0.1-0.5nm) 고배율 현미경으로도 볼 수 없다는 기존의 통념을 깬 원자현미경의 발명은 제1세대 광학현미경, 제2세대 전자현미경 이후 제3세대 현미경으로 자리잡고 있다. 광학현미경의 배율은 수천 배 정도이고 전자현미경(SEM)의 배율이 수십 만 배인데 비해 원자현미경의 배율은 수천만 배로 개개의 원자까지 관찰이 가능하다. 투과식 전자 현미경인 TEM도 수평방향의 분해능은 원자단위지만 수직 방향의 분해능은 개개의 원자 관찰이 불가능하다.

원자현미경은 주로 연구용과 산업용 분석 측정기로 쓰이고 있다. 연마된 광학 렌즈나 증착막의 두께, 굴곡도 측정과 천연 광석의 표면분석까지 더 작은 스케일의 측정을 요하는 모든 곳에 활용하고 있다. 또한 산업용으로 반도체의 표면 계측, 결함 분석, 자기 디스크나 광자기 디스크 등에 쓰인 비트(bit)의 모양 조사 등에 쓰이며 최근 큰 성장을 보이고 있는 FPD(flat panel display)의 분석 장비로도 활용하고 있다. 전자현미경이 진공 상태에서만 가능한 것을 감안하면 SPM의 응용범위는 매우 넓다.

IV. 결과 및 검토

본 실험에서 CMP 공정 조건은 Table Speed는 40 rpm, Head Speed는 60 rpm, polisher Pressure는 300 g/cm², Pad는 IC-1400으로 16 inch를 사용하였고, 공정시간은 60 sec를 적용하였다. CMP 후의 산화막 두께는 K-MAX사의 ST-2000를 사용하였고, Malvern 사의 제타전위 측정기를 이용하여 입도 분석을 실시하였다. Post-CMP 세정은 NH₄OH : H₂O₂ : H₂O = 1 : 2 : 7의 비율로 섞인 SC-1 케미컬에 3분간 디핑(dipping) 한 후 1 : 10의 DHF 용액에 2분간 클리닝하고 4분 동안 초음파 세척기를 이용해 세척하는 시퀀스를 적용하였다.

그림 11는 CeO₂, MnO₂, ZrO₂ 연마제를 1wt%에서 5wt%까지 첨가하여 CMP 공정 후의 연마 특성을 나타낸 것이다. CeO₂ 연마제를 3wt% 첨가한 경우, 연마율이 180nm로 가장 우수한 연마특성을 나타내었고, MnO₂ 연마제의 경우 첨가량이 증가할수록 연마율은 미세하게 증가함을 알 수 있었다. 또한, ZrO₂ 연마제를 1wt%에서 5wt%까지 첨가하여 CMP 공정 후의 연마 특성을 알아본 결과 ZrO₂ 첨가량에 관계없이 200nm로 유사한 연마율을 나타내었다.

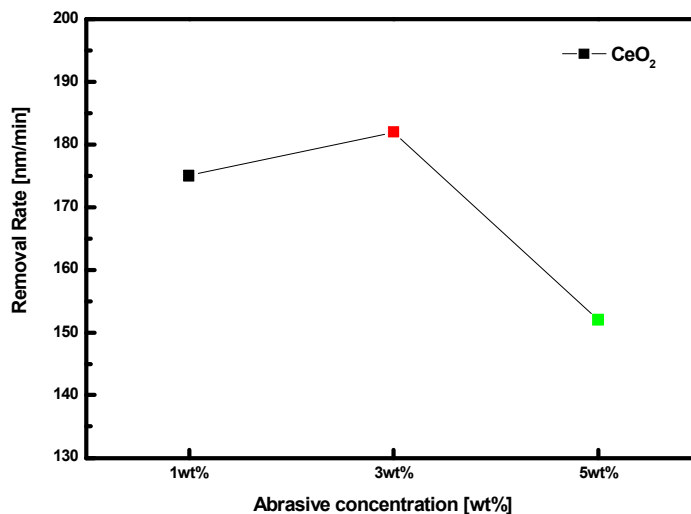


Fig. 11 Characteristics of CeO₂ slurry amount

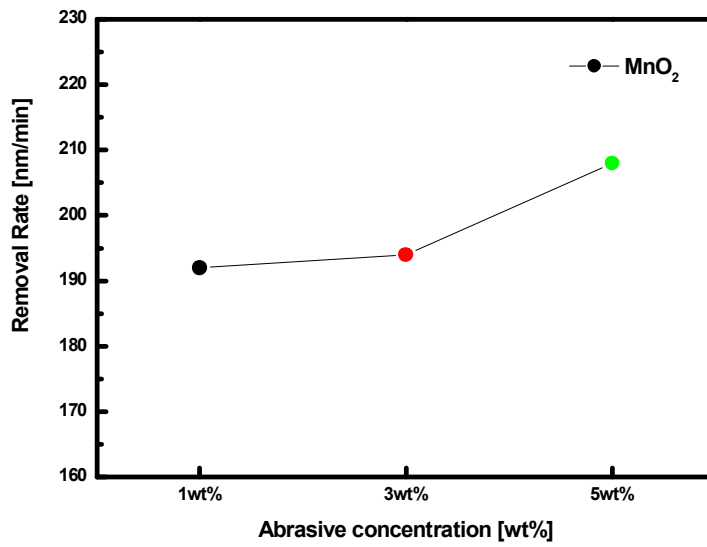


Fig. 12 Characteristics of MnO₂ slurry amount

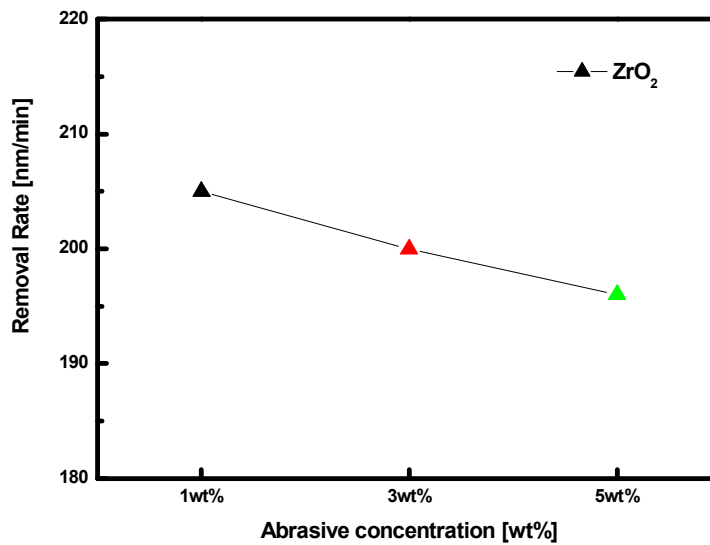


Fig. 13 Characteristics of ZrO₂ slurry amount

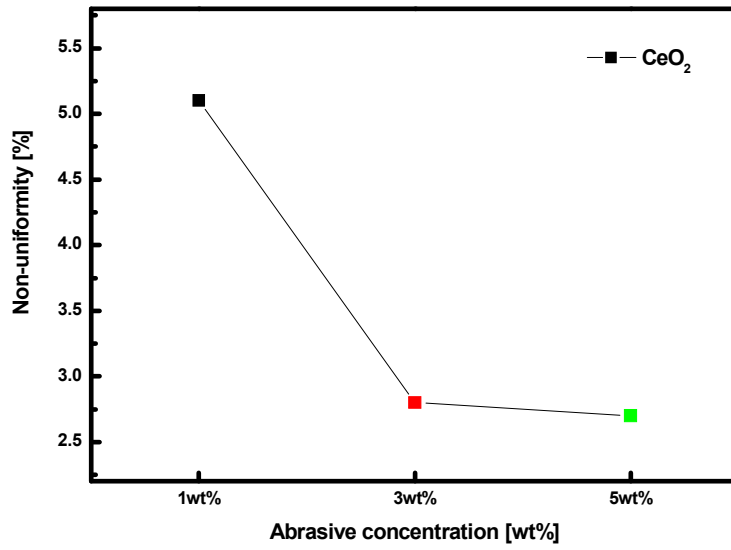


Fig. 14 Non-uniformity of CeO₂ slurry amount

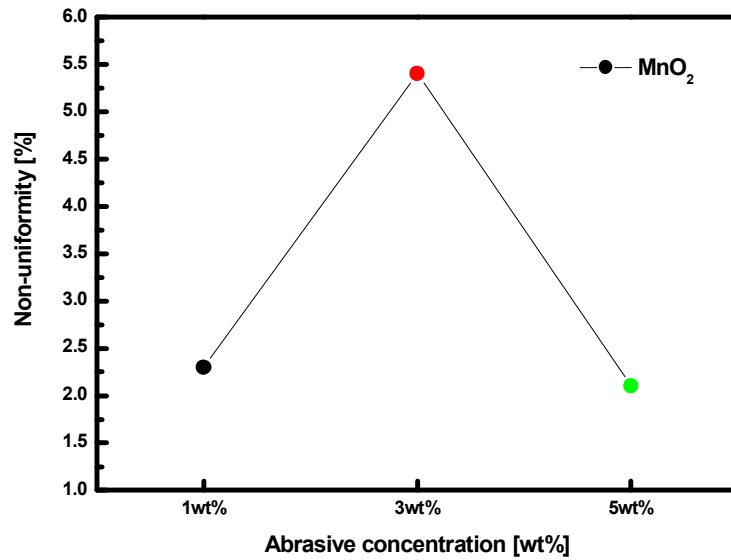


Fig. 15 Non-uniformity of MnO₂ slurry amount

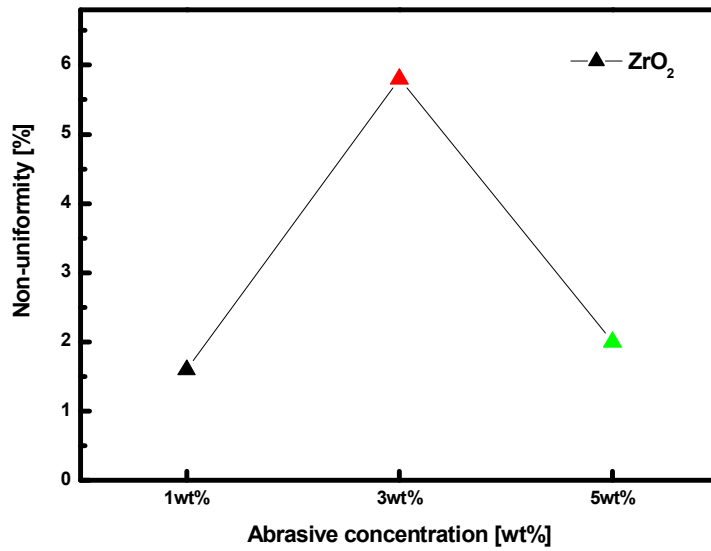


Fig. 16 Non-uniformity of ZrO₂ slurry amount

그림 12은 CeO₂, MnO₂, ZrO₂ 연마제를 1wt%, 3wt%, 5wt% 혼합한 후 CMP 공정 후의 비균일도 특성을 비교하여 나타낸 것이다. MnO₂ 와 ZrO₂ 연마제를 3wt% 첨가 하였을 6%로 다소 높은 경향을 나타내었으나, 다른 모든 시료조건에서는 5% 이내의 비교적 안정적인 상태를 보였다.

V. 결 론

CMP 공정이 반도체 제조 공정에 적용되어 장비의 공정 조건이나 슬러리 종류, 연마 패드의 종류 등에 따라 공정성능이 결정된다. 특히, 슬러리는 CMP 공정의 성능에 중요한 역할을 하는 요인이다. 따라서 슬러리는 고평탄도 (High Planarity) 및 고선택비 (High Selectivity) 특성을 가져야 한다. CMP는 공정 중 발생하는 문제들 이외에 슬러리, 패드, 탄성지지대 및 패드 컨디셔너 등과 같은 소모재의 비용이 70% 이상을 차지함으로써 제조단가가 높아지는 단점을 가지고 있다. 특히 고가의 슬러리는 비용에 차지하는 비중이 40% 이상을 넘어가고 있어 슬러리 원액 소모량을 줄이는 것이다.

본 실험에서 CMP 공정 조건은 Table Speed는 40 rpm, Head Speed는 60 rpm, polisher Pressure는 300 g/cm², Pad는 IC-1400으로 16 inch를 사용하였고, 공정시간은 60sec를 적용하였다. CMP 후의 산화막 두께는 K-MAX사의 ST-2000를 사용하였고, Malvern 사의 제타전위 측정기를 이용하여 입도 분석을 실시하였다. Post-CMP 세정은 NH₄OH : H₂O₂ : H₂O = 1 : 2 : 7의 비율로 섞인 SC-1 케미컬에 3분간 디핑 (dipping) 한 후 1 : 10의 DHF 용액에 2분간 클리닝하고 4분 동안 초음파 세척기를 이용해 세척하는 시퀀스를 적용하였다.

새로운 연마제의 특성들을 검토하기 위하여 실리카 슬러리를 증류수 (De-ionized water; DIW)에 희석하였고, ZrO₂, CeO₂, MnO₂ 연마제를 각각 1wt%, 3wt%, 5wt%로 첨가하여 산화막 연마에 대한 CMP 특성을 비교 분석한 결과 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다. CeO₂ 연마제를 3wt% 첨가했을 경우에는 연마율이 180nm로 가장 우수한 연마특성을 나타내었고 비균일도 특성은 모든 시료의 조건들에서 5% 이내의 비교적 안정적인 상태를 보였다. MnO₂ 연마제는 첨가량이 증가될수록 연마율이 미세하게 증가함을 알 수 있었고, 비균일도 또한 3wt% 첨가하였을 때 6%로 다소 높은 경향을 나타냈다. 그리고 ZrO₂ 연마제를 1wt%에서부터 5wt%까지 첨가를 진행하고 CMP 공정 후의 연마 특성을 알아본 결과 ZrO₂ 첨가량에 관계없이 200nm로 유사한 연마 특성이 나타났다.

본 연구의 실험결과 반도체 소자의 고속화 및 고집적 회로 구성에서 다층 layer 상호간의 절연층을 보다 효율적으로 평탄화 할 수 있는 것으로 나타났다. 따라서 근래에 요구되는 다층구조의 반도체 소자제작에서 고효율 및 저비용 공정이 가능하게 할 것으로 사료된다.

<참 고 문 헌>

- [1] C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott, and J. F. Scott, "Fatigue-free Ferroelectric Capacitors with Platinum Electrodes" Nature, 374, 627-629, 1995.
- [2] H. Tabata, H. Tanaka and T. Kawai, "Formation of Bi-based Layered Perovskite Oxide Films by a Laser Ablation Technique," Jpn. J. hys., 35, 5146-5149, 1995.
- [3] F.B. Kaufman et. al, J.Electrochem. Soc., 138, 11, 3460, 1991.
- [4] S. Deleonibus, M. Heitzmanny, Y. Gobil and F. Martin, "A post gigabit generation flash memory shallow trench isolation shceme, the LATI-STI process using 100% CMP planarization", Solid State Device and Materials, pp.587-589, 1995.
- [5] Jae-Hyun Joo, Seung-Ki Joo "A Study on the Characteristic of PZT Thin Film Deposited on New Buffer Layer by Sputtering", Journal of the Korean Ceramic Society, Vol.30, No.4, pp.332-338, 1993.
- [6] Keisuke Saito, Masatoshi Mitsuya, Norimasa Nukaga, Isao Yamaji, Takao Akai and Hiroshi Funakubo, "Method of Distinguishing SrBi₂Ta₂O₉ Phase from Fluorite Phase Using X-Ray Diffraction Reciprocal Space Mapping," Jpn. J .Appl. Phys., 39, 5489-5495, 2000.
- [7] R. Dat, J. K. Lee, O. Auciello, and A. I. Kingon, Appl. Phys. Letter. 67, 572, 1995.
- [8] K. Amanuma, T. Hase and Y. Miyasaka, Appl. Phys. Lette., 66, 221, 1995.
- [9] B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee and W. Jo, "Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories", Nature, 401, 683, 1999.

- [10] M. Keijsers, and G. J. M. Dormands, MRS Bull., 21, 37, 1996.
- [11] 정규원, 박영, 송준태 “Ru/RuO₂ 금속/산화물 이중전극 위에 증착한 PZT박막의 전기적 특성” Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol.14, No.4, pp.281~288, 2001.
- [12] 김재정, “ULSI 시대의 식각/세정공정”, chemical Industry, Vol.13, No.3, pp.240-249, 1995.
- [13] 표윤숙, 김두희, 이장기, 김상수 "강유전체 Pb(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ 박막의 성장 및 물리적 성질" 기초과학연구소논문집, Vol.12, 2000.
- [14] 박봉옥, “졸겔법에 의한 BST의 제조에 관한 연구”, 서강대학교 졸업논문, 2000.
- [15] 나은영, 서용진, 이우선 “H₂O₂ 산화제가 W/Ti 박막의 전기화학적 분극특성 및 CMP 성능에 미치는 영향” 전기전자재료학회논문지, Vol.18, No.6, pp.515-520, 2005.
- [16] S. H. Hwang. "졸겔법을 이용한 비휘발성 메모리용 BLT 강유전체 박막의 제작과 특성연구, 단국대학교, 27-28, 2002
- [17] I.J. Lee “Electrical properties of Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ (BLT) thin film grown on p-type Si(100) substrate” 2003.
- [18] H. D. Chen, K. R. Udayakumar, C. J. Gaskey, and L. E. Cross, J. Appl. Phys. 68, 4220, 1990.
- [19] J.Y Park "A Study on Fabrication and Properties of PZT Ferroelectric Thin Films by RF Sputtering", 1997
- [20] A.F.Tasch and L.H.Parker, "Ferroelectric Materials for 64Mb and 256Mb DRAM's, IEEE Circuits and Decices Magazinc, pp. 17-26, 1990.
- [21] S.K Dey and J.J. Lee, "Cubic Paraelectric(Nonferroelectric) Perovskite PLT Thin Films with High Permittivity for ULSI DRAM's and Decoupling Capacitors", IEEE Transactions on Electron Devices, vol.39, pp. 1607-1612, 1992.

- [22] K Kikuta et al, "Aluminum-Germanium-copper Multi level Damascene Process using Low Temperature Reflow sputtering and Chemical Mechanical Polishing," IEDM, pp.101, 1994.
- [23] Y. J. Seo, W. S. Lee, J. S. Park and S. Y. Kim, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 6396, 2002.
- [24] Chul-Bok Kim, Sang-Youg Kim, So-Young Jeong and Yong-Jin Seo, "Global Planarization of Direct STI-CMP Process using High Selectivity Slurry", 2001 Proceedings 18th International VLSI Multilevel Interconnection Conference(VMIC), September 24-27, 2001, Santa Clara, CA, USA. pp. 230-224, 2001.
- [25] S, Kishii, R. Suzuki, A. Ohishi and Y. Arimoto : IEDM Technical Digest, P.465, 1995.
- [26] Chul-Bok Kim, Sang-Youg Kim, So-Young Jeong and Yong-Jin Seo, "Global Planarization of Direct STI-CMP Process using High Selectivity Slurry", 2001 Proceedings 18th International VLSI Multilevel Interconnection Conference(VMIC), September 24-27, 2001, CA, USA. pp. 230-224, 2001.
- [27] Modak, P. Monteith, and N. Parekh, "components of within-wafer non-uniformity in a dielectric CMP process" CMP-MIC proceeding, pp.169-172, 1997.
- [28] shyam P. Muraka, "Metallization: theory and Practice for VLSI and ULSI" Butter Worth-Heinemann, pp.195~224, 1993.
- [29] P. Singer, Semiconductor International 17, 48, 1994.
- [30] 서용진, 김상용, 이우선, "금속 CMP 적용을 위한 산화제의 역할" 전기전자재료학회 논문지, Vol.17, No.4, pp. 378-383, 2004.
- [31] 이우선, 고필주, 이영식, 서용진, 홍광준, "실리카 슬러리의 에이징 효과 및 산화막 CMP 특성" 전기전자재료, Vol.17, No.2, pp. 54, 2004.

- [32] 김상용, 서용진, 김태형, 이우선, 김창일, 장의구 "CMP 공정을 이용한 Multilevel Metal 구조의 평탄화 연구 "한국전기전자재료학회 97년 추계학술대회논문집, Vol.0, No.0, pp.456-460
- [33] I. All, and S. R. Roy, Solid State Technology 40, 185, 1997.
- [34] I. Kim, K. Murella, and J. Schlueter, Proceedings of the 2nd International CMP-MIC Conference, 335, 1997.
- [35] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren, and B. Lindberg, "ESCA Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy," Almqvist & Wiksells, Uppsala, 1967.
- [36] 박형호, "비휘발성 메모리 소자용 PZT/전극의 계면상태가 전기적 특성에 미치는 영향 연구", 연세대학교(보고서), 1997.
- [37] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne, and Y. Baer, "ESCA Applied to Free Molecules," North-Holland Publishing Company, Amsterdam-London, 1969.

감사의 글

먼저 그동안 석사과정을 마무리 함에 있어서 도움을 주신 모든 분들께 감사의 인사를 드리고 합니다. 학위과정 동안 많은 가르침과 더불어서 용기를 주시고 동시에 아낌없는 조언을 해 주신 조금배 교수님과 이우선 교수님, 최효상 교수님께 머리 숙여 감사의 말씀드립니다.

또한 많은 도움을 주신 조흥현님과 전력전자실험실의 김청담님, 김형지님, 전영길님, 유명한님 이하 모든 학우 여러분께도 감사의 말씀드립니다.

부족하고 미숙한 저에게 끊임없는 조언을 해준 오만석님께도 감사의 말씀드립니다. 처음에 막막하였던 것이 벌써 마무리되는 시점이 되니 그간의 많은 일들이 생각됩니다. 타도에서 근무하며 어렵게 수강을 진행하였고 또한 새로운 사업을 시작함에 따라 바쁜 일상을 보내며 어떻게 생활하였는지 생각하여보니 주위의 도움이 없었으면 이 순간까지 오지 못하였을 것이라 생각합니다.

다시 한번 감사의 말씀드리며 끝으로 묵묵히 지켜보아준 가족들에게 고마움을 느끼며 사랑한다고 전하고 싶습니다.

고맙고 소중한 마음 가슴깊이 간직하고 열심히 주어진 책무를 수행하여 보답하고자 합니다. 감사합니다.

2015년 12월
박 경 연