



2009年 2月 碩士學位 論文

NaNO₃ 전해액을 사용한 Copper 부동태층의 전기적 특성에 관한 연구

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

李榮均

小 均

NaNO3 전해액을 사용한 Copper 부동태층의 전기적 특성에 관한 연구

A Study on the Electrical Characteristics of Copper Passivation Layer using NaNO₃ Electrolyte

2009年 2 月 日

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

李榮均

NaNO3 전해액을 사용한 Copper 부동태층의 전기적 특성에 관한 연구

指導教授 李 愚 宣

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함.

2008년 10월

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

李榮均

李榮均의 碩士學位論文을 認准함



2008年 11月 日

朝鮮大學校 大學院

목 차

ABSTRACT

1. 서	론	1
. 0	론	3
	A. CMP 공정	3
	B. CMP 공정의 원리	5
	1. CMP 공정의 화학적 작용	6
	2. CMP 공정의 기계적 작용	7
	C. Metal CMP	8
	1. Cu CMP ·····	10
	D. ECMP	12
	1. ECMP mechanism	12
	E. 전압-전류법	14
	1. 전위주사 전압-전류법	14
	2. 순환 전압-전류법	16
	F. 전기이중층의 구조	18
	1. 전기이중층의 개념	18
	2. 전기이중층	18
Ⅲ.실	헉	20

IV. 결	과 및 고 찰	23
	A. I-V 커브 특성	23
	B. Cu disk 제거율	25
	C. Cyclic voltammograms 분석	28
	D. SEM 분석	32
	E. EDS 분석	39
	F. XRD 분석	42
V 74	2	1 1
∨. ⊇		44
참 고 등	<u>ද</u> ත්	46

List of figure

Fig.	1.	Surface step height of before CMP process	4
Fig.	2.	Schematic diagram of CMP polisher	5
Fig.	3.	Sequence of chemical reaction during polishing process	6
Fig.	4.	Schematics of metal CMP mechanisms	9
Fig.	5.	Schematic diagram of ECMP polisher	13
Fig.	6.	The current-scanning voltammogram of reversible	15
Fig.	7.	Excitation signal of cyclic voltammetry	16
Fig.	8.	The electrode reaction of cyclic voltammogram	17
Fig.	9.	Models of the electrical double layer	18
Fig.	10	Electrical double layer	19
Fig.	11	Schematic diagram of the I-V measurement system with two-electrode	
		cell ·····	21
Fig.	12	HITACHI S-4800 scanning electron microscope	22
Fig.	13	PANalytical X'Pert PRO X-ray diffraction equipment	22
Fig.	14	<i>I-V</i> curve of NaNO ₃ electrolyte with different concentration	24
Fig.	15	. Cu removal thickness of NaNO3 electrolyte with different	
		concentration and operating time in the operating voltage	26
Fig.	16	. Cyclic voltammograms of Cu electrode reduction as a	
		function of NaNO ₃ electrolyte concentrations	39
Fig.	17	. SEM surface photographs at different operating voltage	
		in 0.1 wt% NaNO ₃ electrolyte	33

Fig.	18.	SEM surface photographs at different operating voltage	
		in 0.5 wt% NaNO ₃ electrolyte	34
Fig.	19.	SEM surface photographs at different operating voltage	
		in 1 wt% NaNO ₃ electrolyte	35
Fig.	20.	SEM surface photographs at different operating voltage	
		in 5 wt% NaNO ₃ electrolyte	36
Fig.	21.	SEM surface photographs at different operating voltage	
		in 10 wt% NaNO ₃ electrolyte	37
Fig.	22.	SEM surface photographs at different operating voltage	
		in 20 wt% NaNO ₃ electrolyte	38
Fig.	23.	Oxygen and copper contents obtained from metallurgical	
		compositions of Cu by EDS analysis as functions of	
		applied voltages in the NaNO ₃ electrolyte	40
Fig.	24.	X-ray diffraction pattern as a function of operating voltage	
		in NaNO ₃ electrolyte	43

ABSTRACT

A Study on the Electrical Characteristics of Copper Passivation Layer using NaNO₃ Electrolyte

Lee, Young-Kyun

Advisor : Prof. Lee Woo-Sun, Ph. D. Department of Electrical Engineering, Graduate School of Chosun University

Chemical-mechanical polishing (CMP) is the most commonly used planarization technique in the semiconductor process for ultra-large scale integrated circuit (ULSI) applications. As its name indicates, the CMP process depends on the chemical interaction of the slurry with the polishing wafer and the mechanical down force applied to the wafer. During recent year, the application of CMP has been particularly popular in the fabrication of Cu damascene structures. However, low-dielectric-constant (low-k) materials at 65 nm and below device structures, because of their fragility, require low down-force mechanical polishing to maintain the structural integrity of the underlayer during their fabrication.

According to certain recently published reports, it might be possible to achieve low down-pressure polishing of Cu by incorporating voltage-activated electrochemical reactions in the CMP process. This new approach is referred to as electrochemical-mechanical polishing (ECMP). Sato et al. Proposed the ECMP process based on the electrochemical dissolution of Cu, and reported that it could be used to form erosion-free and scratch-free damascene Cu interconnects at a pressure ten times lower than that used for conventional CMP technology. Goonetilleke and Roy studied the chemical effect of additives in a peroxide-based glycine solution by using cyclic voltammetry. Lee et al. characterized electrochemical active, passive, transient, and trans-passive states from the current-voltage (I-V) curve in order to evaluate the optimal process parameters (operating voltage, current density, concentration of electrolyte, operating times, etc.) for the ECMP applications. The purpose of our present study is to focus an certain fundamental aspects of ECMP of Cu. The step of material removal in ECMP is based on the utilization of voltage-activated electrochemical reactions. This voltage is designed to control the anodic dissolution of the surface layer of the working electrode in the form of Cu^{2+} or Cu^{+} ions and/or as soluble complexes formed with one or more chemical solution in the electrolyte. In this approach, we can selectively probe the voltage-activated (not mechanically-induced) processes and examine the relative roles of the concentration and the operating voltage used in NaNO₃ electrolytes.

First, the I-V curves were employed to evaluate the effect of electrolyte concentration on the electrochemical surface reaction of the Cu electrode. From this I-V curve, the electrochemical active, passive and trans-passive states could be characterized.

Second, we fundamentally studied the chemical state and the element composition of the Cu surface for variations in the concentration of the electrolyte and the potential by using X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectroscopy (EDS). Finally, in this way, we monitored the oxidation and the reduction processes of the Cu surface caused by repetitions of the anodic and the cathodic potential in a NaNO₃ electrolyte. Ⅰ. 서 론

반도체 소자가 차세대 초미세 공정 기술 도입으로 고속화 및 고집적화 되 어 감에 따라 나노 (nano) 크기의 회로 선폭 미세화를 극복하고자 최적의 CMP (chemical-mechanical polishing) 공정이 요구되어지고 있다.^[1-5] 화학적 제 거공정과 기계적 제거공정을 결합시킨 CMP 라는 새로운 공정기술은 1980년 대 말 미국 IBM사에 의해 처음 개발되었다.^[6-8] 이후 메모리 반도체와 비메 모리 반도체에서는 거의 전 영역에 CMP 공정이 적용될 정도로 미세가공기술 의 중심이 되고 있으며, 현재 차세대 기가급 DRAM 메모리 또는 동급의 비 메모리 반도체의 제조에 있어서 가장 중요한 기술로 주목받고 있다.

CMP 공정은 슬러리 내에 함유되어 있는 화학적인 요소들 (chemicals)과 연 마하고자 하는 웨이퍼 표면간의 화학적 반응이 일어나고 이러한 웨이퍼 표면 에 연마 장비에 의해 가해진 힘이 슬러리 내의 연마 입자(abrasives)에 전달되 어 연마 패드(pad)에 의해 기계적으로 제거되는 것을 의미한다. 최근에 재료 의 값이 싸고 높은 전도율을 가진 Copper (Cu)를 이용한 금속배선이 주목 받 게 되었다. 하지만, 기존의 CMP 기술을 적용하였을 때 나타나는 높은 압력 으로 인한 넓은 Cu 영역에서 과잉 디싱(dishing) 현상과 에로젼(erosion)을 유 발하고 65 nm 이하의 패턴 형성시 반도체 웨이퍼 위의 low-k 물질에 손상을 줌에 따라 메탈라인 브리징(bridging)과 단락을 초래할 있어, Cu 단락의 한 형태인 아일랜드(islands)를 남김으로써 표면 결함을 제거하지 못한다는 단점 을 가지고 있다.^[9-12]

또한, 다층화 공정으로 인하여 발생되는 표면 단차를 완전히 제거하지 못 하면 이것이 계속 적층되어 후속 다층화 공정이 불가능해지게 된다. 표면 단 차의 완전한 제거 없이 다층화 공정을 수행하게 되면 배선 단락 및 작동 시 간 지연 등의 문제점이 야기된다. 이러한 이유로 고집적 회로의 다층 배선을 위해서는 기존의 방법의 한계를 극복할 수 있는 CMP 공정을 평탄화 공정에 적용할 필요가 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 기존의 CMP에 전기 화학을 결합시킴으로써 낮은 하력에서도 Cu 평탄화를 달성 할 수 있는 ECMP (electrochemical-mechanical polishing) 공정기술이 소개 되었다.^[13-18] 또 한, 이 공정을 시행하고자 Goonetilleke과 Roy는 cyclic voltammetry (CV) 법^[12] 으로 과산화수소에 글리신을 첨가하여 화학적 반응에 대하여 연구한바 있다.

본 논문에서는 NaNO₃ 전해액에서 Cu ECMP 적용 가능성을 고찰하기 위해 전류-전압 (I-V) 곡선으로부터 전기화학상태의 active, passive, transient, trans-passive 구간을 평가하고 전기화학반응에 대한 메커니즘을 고찰하였고, ECMP 적용을 위한 최적의 공정요소(동작전압, 전류밀도, 전해질의 농도, 동작시간 등)를 결정한 후, Cu의 표면변화와 구조요소를 관찰하기 위하여 SEM, EDS 분석하여, 전기화학반응에 의한 Cu disk의 결정성과 방향성을 알 아보기 위해 서로 다른 농도분포에 따라 XRD를 통하여 비교 관찰하여 ECMP 공정에 가장 적합한 전압활성화에 의한 전기화학적 반응을 바탕으로 Cu ECMP 특성을 연구하고자한다.

Ⅱ. 이 론

A. CMP 공정

반도체 소자가 다층 배선 구조를 가지고 미세 패턴을 형성하기 위해서는 노광 장치의 광원과 관련한 파장 (λ)의 감소가 필요하며, 파장이 감소함에 따 라 해상도는 향상되나. 초점심도 (depth of focus)의 감소로 다층배선 공정의 누적되는 단차들은 한계를 가져 왔다. 이를 평탄화하기 위해 사용되었던 기 존 공정에서는 유동성이 좋은 산화막을 증착한 후 reflowing (boron phospho silicate glass ; BPSG reflowing), PR (photo-resist) coating 후 에치 백 (etch-back) 을 행하는 방법, 휘발성 고분자 물질을 spin coating 후 열처리를 행하는 SOG (spin on glass) reflow 등의 공정이 사용되었으나, 국소적 평탄화에 그쳐 광역 평탄화의 기술적 요구 조건을 만족시키지 못했다.^[19] 이러한 요건을 충족시 키기 위해 1960년 전반에 미국 IBM 사의 멘델 (Mendel) 등에 의해 발표된 동 치환 화학 반응을 이용한 Si의 mechano-chemical polishing에 기원을 둔 CMP (chemical mechanical polishing) 공정을 1980년대 말 역시 미국의 IBM이 현재 의 기계적 제거가공과 화학적인 제거가공을 하나의 가공 방법으로 혼합시킨 CMP 공정으로 개발하였다.^[20]

그림 1은 평탄화 되지 않은 단차들이 반복된 식각 (etching)에 의해 형성된 패턴 위에, 반복된 필름을 증착한 결과로 발생되는 문제점을 보인 것이며, 이러한 문제점을 해결하기 위해 단차를 없애고 표면을 평탄화 시키는 CMP 공정이 유일한 대안으로 평가되었다.^[21] 현재 CMP 공정은 소자 집적화, 금 속 배선, 복잡한 논리회로, 층간 절연 평탄화 등 많은 응용 분야에 사용되고 있고, 메모리 분야뿐만 아니라 비메모리 분야에서도 활발히 사용되고 있 다.^[22] 또한, 차세대 반도체의 금속배선 재료로 연구가 진행 중인 Cu의 경우 에 있어서도 식각에 부적합한 문제점을 해결하기 위해 CMP 공정을 적용한 다마신 (damascene) 공정이 새로운 패터닝 기술로 부각되고 있다.^[23]



Fig. 1. Surface step height of before CMP process.^[24]

B. CMP 공정의 원리

CMP 공정의 원리는 크게 화학적인 작용과 기계적인 작용으로 나뉘는데, 슬러리 내에 함유되어 있는 화학적인 요소들 (chemicals)과 연마하고자하는 웨 이퍼 표면 간에 일어나는 반응을 화학적 작용이라 하고, 연마 장비에서 가해 진 힘이 슬러리 내의 연마 입자 (abrasives)에 전달되어, 이미 화학적 반응을 받은 웨이퍼 표면이 연마 입자에 의해 제거되는 것을 기계적 작용이라 하며, 이러한 화학적인 작용과 기계적인 작용이 동시에 작용하여 서로 상호작용을 일으켜 광역 평탄화를 형성하는 연마 공정을 CMP 공정이라 한다. 그림 2는 일반적인 CMP 장비의 개략도를 나타낸 것이다.



Fig. 2. Schematic diagram of CMP polisher.^[24]

그림 2에서 보이는바와 같이 CMP 공정에서 웨이퍼는 헤드에 표면 장력 또 는 진공에 의해 장착된다. 헤드는 회전 운동과 요동 운동을 동시에 행하며 자체의 하중과 연마 장비의 압력에 의해 연마 패드가 부착된 테이블의 단순 한 회전 운동에 의해 웨이퍼 표면과 연마 패드가 직접적으로 접촉하게 된다. 이렇게 접촉된 연마 패드의 미세한 기공 사이로 슬러리가 스며들어 슬러리 내의 화학 성분과 웨이퍼 표면의 화학적인 작용에 의해 화학적인 연마가 이 루어지며, 슬러리 내의 연마 입자와 연마 패드의 표면에 의해 기계적인 연마 가 이루어진다. 또한, 패턴 웨이퍼에서는 연마 장비의 압력에 의해 패턴 웨 이퍼의 돌출부분과 연마 패드의 직접적으로 접촉이 이루어지고, 이 부분에 압력이 집중되어 상대적으로 높은 표면의 제거 속도를 나타내며, 연마 시간 이 증가할수록 패턴 웨이퍼의 돌출부분은 낮아져 전 영역에 걸쳐 평탄화가 이루어진다.

1. CMP 공정의 화학적 작용



Fig. 3. Sequence of chemical reaction during polishing process.^[24-26]

웨이퍼를 연마하는 동안 표면의 상호 작용은 슬러리 안에 있는 물의 존재 에 따라 pH 농도에 큰 영향을 받는다.^[24-26] 그러나 물이 유기 용매로 대체되 면 그 영향은 무시된다. 그림 3과 같이 슬러리에 의해 연마되는 동안 화학작 용과정을 나타낸 것이다. (a)는 슬러리 내의 용매와 웨이퍼 표면과의 수소결 합을 나타낸 것이고, (b)는 슬러리 입자와 웨이퍼 표면의 수소 결합을, 그리 고 (c)는 슬러리 입자들이 움직이면서 결합되었던 웨이퍼 표면이 제거되는 과 정을 개략적으로 나타낸 것이다. 또한 슬러리에 의한 연마의 최종 방정식은 식 (2-1)과 같다.

$$SiO_2 + 2 \bullet AOH \to A_2SiO + H_2O$$
 (2-1)

슬러리 입자와 웨이퍼 표면 사이의 결합력은 연마하는 동안의 동적 마찰 계수를 정한다. 따라서 슬러리의 화학적인 성질은 제거속도를 좌우하는 중요한 요소이다.

2. CMP 공정의 기계적 작용

CMP의 기계적인 성질을 이해하는데 식 (2-2)에서 나타낸 프레스톤 (Preston)의 유리에 대한 연마 방정식이 많은 도움을 준다.

$$dr/dt = KP \ ds/dt \tag{2-2}$$

식 (2-2)에서 나타낸 P는 압력, ds/dt는 유리 표면과 패드와의 상대속도, dr/dt 는 기계적인 제거 속도, T는 유리막의 두께, K는 Preston 상수를 각각 나타내지 만, 프레스톤 방정식은 슬러리 입자의 직경에 따른 제거 속도를 나타내지는 않 는다. 연구에 의하면 어떤 임계값 이상의 슬러리 입자 직경은 제거 속도에 거의 영향이 없으나, 다만 입자들의 균일한 정도가 중요하다. 웨이퍼의 표면 제거 속 도는 원래 국부적인 압력에 따라 다른데 프레스톤 방정식에서 알 수 있듯이 가 해지는 압력, 접촉 면적 및 패드의 움직이는 속도에 의해 구해진다. 따라서 국 부적인 면을 생각하면 높게 솟은 부분은 낮은 부분보다 높은 압력을 받게 되므 로 빠른 표면 제거 속도를 갖는다. 또한 계속해서 연마하면 패드와 웨이퍼와의 접착 면적이 증가하므로 높은 부분의 제거 속도는 감소한다. 그러나 전체속도 즉, 웨이퍼 표면 전체의 제거 속도는 일정하게 된다.

C. Metal CMP

Metal CMP는 각각 소자와 금속 배선과의 C/T (contact) W CMP, 금속간의 plug를 CMP하는 Via W CMP,^[27] 그리고 배선 재료의 평탄화 공정인 알루미 늄 (Al), 구리 (Cu)^[28] CMP 공정으로 나눌 수 있으며, 이러한 Metal CMP 공 정은 카우프만 (Kaufman)의 Metal CMP 메커니즘에 의해 설명될 수 있다. 그림 4는 카우프만^[29]에 의해 제안된 Metal CMP 메커니즘을 개략적으로 나 타낸 것으로, 그림 4 (a)는 슬러리 내의 함유된 산화제에 의해 형성된 부동태 (passivation) 층의 형성 및 연마되는 메커니즘을 보인 것이다. 카우프만의 제 안에 따르면, 먼저 1 단계로 금속 막의 낮은 지역과 높은 지역 모두에 슬러 리 내의 함유된 산화제로 인해 부동태 층이 형성되고, 2 단계로 높은 지역에 서 형성된 부동태 층은 금속 막보다 강도가 낮기 때문에 연마 패드와 연마 입자에 의해 기계적인 연마가 일어나지만, 낮은 지역에서 형성된 부동태 층 은 연마 패드와 직접적으로 접촉하기 않기 때문에 기계적인 연마가 일어나지 않는다. 그 후, 기계적인 연마가 진행된 높은 지역은 다시 슬러리의 산화제 에 의해 부동태 층이 형성되지만, 낮은 지역에서는 연마 패드와 연마 입자로 부터 직접적으로 접촉하지 않는 한 이미 형성되어 있는 부동태 층이 계속 남 아 있다. 마지막 3 단계로, 이러한 1 단계와 2 단계의 계속적인 반복 공정으 로 인해 금속 막의 표면의 광역 평탄화가 이루어진다.

그림 4 (b)는 슬러리 연마 입자에 의한 CMP 메커니즘을 개략적으로 나타 낸 것으로, 슬러리의 산화제에 의해 형성된 부동태 층이 연마 패드와 금속 막 사이의 알루미나 연마 입자에 의해 기계적인 연마가 이루어져 광역 평탄 화가 이루어짐을 제안하는 모델이다. 또한, Metal CMP에 있어서 슬러리의 산화제에 의해 금속 표면에 부동태가 형성되며, 연마되지 않은 금속면 의 부 식이 진행되는 것을 방지할 필요가 있지만 동시에 연마 면에서의 연마 입자 에 의한 스크래치의 발생을 억제하고 금속 면이 평탄화 될 수 있게 연마 면 에서 상당히 느리게 부식이 일어나게 해야 하며 이렇게 함으로써 양호한 특 성을 얻을 수 있다. Metal CMP중에 대표적인 텅스텐 CMP의 상관관계에 대 한 일반적인 반응식은 식 (2-3)과 같다.



(a)





(b)

Fig. 4. Schematics of metal CMP mechanisms.^[24,29]

$$W + 3H_2O_2 \rightarrow WO_3 + 3H_2O$$
$$WO_3 + 2KOH \rightarrow K_2WO_4 + H_2O$$
(2-3)

슬러리에 의해 이루어지는 반응은 모두 웨이퍼에 증착된 금속 막의 전기화학 적 특성에 의해 좌우되는데, Pourbaix diagram으로부터 표면 막에 대하여 열 역학적인 예측이 가능하여 이를 바탕으로 적절한 슬러리를 선택할 수 있다. 텅스텐의 경우 산성 용액에서는 보호막이 형성되고 염기 용액에서는 부식 작 용이 일어난다. 이를 바탕으로 산성 용액의 슬러리를 선택하여 CMP 공정을 수행하게 된다. 구리나 알루미늄과 같은 금속도 마찬가지의 개념으로 슬러리 를 선택할 수 있는데, 구리의 경우 알루미늄이나 텅스텐과는 달리 비교적 염 기성 (pH 7 ~ 13)에서 보호막이 형성되며, 비교적 산성 (< pH 7)과 높은 알 칼리 용액 (> pH 13)에서 부식이 일어난다. 하지만, 강력한 산화제나 complex agent에 의해 Pourbaix diagram이 변화하기도 한다.

1. Cu CMP

소자의 집적도가 증가함에 따라 기존의 Al 배선에서 Cu로 대체되고 있으 며, 이것은 Cu가 가지는 low resistivity, RC time delay, electro-migration, cross talk 등이 Al보다 더 뛰어난 성능을 갖고 있기 때문이다. Cu CMP는 ILD CMP를 평탄화한 표면에 포토레지스트 도포, 노광, 에칭 등의 공정을 반복하 여 플러그와 배선의 형상을 동시에 형성한 후, 그 부분에 Cu를 전착 (Electropating) 방식으로 채워 넣어서 배선과 플러그를 형성하게 된다. 이때 절연막 위의 잉여 배선 재료들을 Cu CMP로써 제거하게 되면 최종적으로 SiO₂에 의해 절연된 배선이 형성된다. 하지만 Cu가 W 이나 Al 보다는 전기 화학적으로 부식 (Corrosion) 되지 않기 때문에 산화가 잘 안되어 WO₃ 나 Al₂O₃ 처럼 안정된 산화막이 안 된다.

즉, W 이나 Al의 경우 안정된 산화막의 형성이 Cu 표면에는 형성되지 않 기 때문에 산성 환경에서의 부식 된다. 따라서 Cu CMP 공정의 메커니즘은 자연 산화막의 연속적 제거로 설명될 수 있다. 먼저 산성 용액에 혼입된 입 자와 금속막의 마찰에 의해 자연 산화막이 제거되고, 마찰열에 의해 활성화 된 연마액의 화학반응이 금속 표면에서의 이온화를 촉진시킨다. 이렇게 이온 화된 입자들이 슬러리 내에 용해되어 제거되는 동시에 표면에서는 또 다른 산화막이 슬러리에 의해 생성되며, 위의 일련의 과정들이 반복되어 산화막이 나타날 때까지 진행된다.

D. ECMP (Electrochemical-Mechanical polishing)

1990년대 말부터 반도체 산업에서 상호연결 장치 재료인 Al과 W를 대체하 여 높은 전도율과 전기적 전자이동에 대한 저항성이 우수한 Cu가 사용되고 있다. Cu의 경도는 (~1-3 GPa) 텅스텐과 알루미늄경도 사이에 있으며, W 보 다 마모하기 쉽고 알루미늄보다 작은 스크래칭으로 벗길 수 있다. 하지만 기 존의 CMP 기술을 Cu에 적용하여 연마를 하였을 때 디바이스의 구조적 특성 을 유지하기 위해 높은 압력으로 인한 넓은 Cu 영역에서 과잉 dishing 현상과 erosion을 유도하고 반도체 웨이퍼위의 low-k 물질에 손상을 줌에 따라 메탈 라인 브리징과 단락을 초래할 있어, Cu의 단락인 islands를 남김으로서 표면 결함을 제거하지 못한다는 단점을 가지고 있으며, 더 단단한 산화물을 형성 하기 위해 Cu의 화학작용이 기계적 연마 이전에 필수적으로 이루어 져야하는 문제점이 발생하였다.

이러한 문제점을 보완하여 개발된 것이, ECMP (Electrochemical Mechanical Polishing) 기술이다. 그림 5는 ECMP 개략도를 나타낸 것이다. 개략도에서 보인 것과 같이 ECMP 기술은 슬러리대신 전해액을 사용하여 웨이퍼를 연마 하는 기술이다.

1. ECMP Mechanism

ECMP 공정에서의 지배적인 요인은 압력과 상대 속도를 통한 연마 메커니 즘 (mechanism) 공정이 아니라 전기화학적 용해 (dissolution) 및 기계적 가공 요소를 통한 연마 메커니즘이 ECMP 공정에서 이루어진다. ECMP 기술은 단 정적으로 정해진 것은 아니지만 기계적 마모가 전기화학작용에 의하여 Cu 표 면의 부동태막을 형성 및 제거하는 개념이다. ECMP 기술은 기존의 CMP 공 정 기술에서 사용되는 slurry 및 소모재의 비용을 줄일 수 있다는 장점이 있 다. 하지만, 전기화학반응에 사용되는 전해질농도 차이에 따라 전도와 전류 밀도에 큰 영향을 미치므로 Cu의 전기화학반응을 위해 사용되는 전해질과 농



Fig. 5. Schematic diagram of ECMP polisher.

E. 전압-전류법 (Voltammetry)

1. 전위주사 전압-전류법

전위주사 전압-전류법 (Linear sweep voltammetry ; LSV)은^[30]전지한 지시전극 (전극면적 A ㎡)을 사용하여 그의 초기전위 E1에서 양 또는 음측에 일정속 도 $v(Vs^{-1})$ 로 변화시켜서 전류-전위곡선을 측정하는 방법이다. 그림 6과 같 이 피크를 갖는 voltammogram이 얻어지고 가역적인 전극반응의 경우 피크전 류 i_p (A)는 식 (2-4)로 주어진다. (피크를 지나서 부터의 전류의 감소는 확산 층의 두께가 시간과 더불어 증가하기 때문이다. 그러므로 피크를 지난 후 전 위주사를 중지시켜도 전류는 같은 식으로 감소한다.) *D* 는 확산계수(c㎡ s⁻¹), *C* 는 농도(M)이다.

$$i_p = -0.446 n FA C \left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} v^{1/2} D^{1/2}$$
(2-4)

$$= (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C \qquad [25 \degree C]$$

또, 피크전위 E_p, 반피크전위 E_{p/2}와 직류폴라로그래피의 반파전위 E_{1/2}의 관계는 식 (2-5) ~ (2-7)로 표시된다.

$$E_p = E_{1/2} - 1.11 \left(\frac{RT}{nF} \right) = E_{1/2} - \left(\frac{0.0285}{n} \right) \qquad [V, 25^{\circ}C] \qquad (2-5)$$

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1.09 \left(\frac{RT}{nF}\right) = E_{1/2} + \left(\frac{0.0280}{n}\right) \qquad [V, 25^{\circ}C]$$
(2-6)

$$|E_p - E_{p/2}| = 2.2 \left(\frac{RT}{nF}\right) = \frac{0.0565}{n} \qquad [V, 25^{\circ}C] \qquad (2-7)$$

i_p와 E_p(또는 E_{p/2})를 측정하면 전극활성 물질의 정량과 정성이 가능하다. i_p
 는 v^{1/2}에 비례하여 v가 클수록 크게 된다. 그러나 동시에 흐르는 용량성 전
 류 i_c가 v에 비례하여 증가하므로 v가 커지면 i_p/i_c비는 오히려 감소한다.

비가역적 환원반응에 대해서는 식 (2-8) ~ (2-10)의 관계가 있다.

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A D^{1/2} v^{1/2} C \qquad [25^{\circ}C] \qquad (2-8)$$



Fig. 6. The current-scanning voltammogram of reversible.

$$E_{p} = E^{\circ} - \left(\frac{RT}{\alpha n_{a}F}\right) \left[0.780 + \ln\left(\frac{D^{1/2}}{k_{s}}\right) + \ln\left(\frac{\alpha n_{s}Fv}{RT}\right)^{1/2}\right]$$
(2-9)
$$|E_{p} - E_{p/2}| = \frac{0.0477}{\alpha n_{a}} \qquad [V, 25^{\circ}C]$$
(2-10)

α는 전이계수, n_a는 율속과정에 관여하는 전자수, k_s는 표준전위에서의 반 응속도상수이다. i_p는 α에 의존하고, α=0.5일 때는 가역계 보다도 약 20 % 낮게 된다. 또 피크전위는 전위주사속도 *v*에 의존하여 *v*가 10배 증가하면 (30/αn_a) mV 음측으로 이행한다. 이 방법은 전위주사속도를 넓은 범위(보통은 1 mVs⁻¹ ~ 100 Vs⁻¹, 극미세전극에서는 100,000 Vs⁻¹이상까지)로 변화하여 전극 반응속도의 연구에도 적용되고 있다.

2. 순환 전압-전류법

Cyclic voltammetry (CV)^[30]는 linear sweep voltammetry (LSV)의 확장된 형태 로 일정한 시간동안 voltage ramp의 형태로 전압을 걸어준 후 다시 같은 비율 로 감소하는 전압을 걸어주며, 그림 7과 같은 potential program으로 순환 전 압-전류 (cyclic voltammogram) 그래프를 얻는다.



Fig. 7. Excitation signal of cyclic voltammetry.

전위주사의 방향을 역전시켜 voltammogram을 측정하는 방법으로 가역전극 반응에 대해서는 그림 8의 그래프에 나타낸 곡선 ①과 같은 voltammogram을 얻는다. 전극반응물질이 Ox(산화물)인 경우 전위를 음방향에 주사시키면 환 원반응이 일어나서 환원 생성물 (Red)가 생긴다. 다음에 전위주사 방향을 역 전시켜 양측으로 주사시키면 전류는 급격하게 감소하다가 환원 생성물이 산 화될 수 있는 전위를 지날 때 전류의 부호가 바뀌고 전극 근방의 Red의 재산 화가 일어나서 Ox로 돌아온다. 전극반응이 가역인 경우 환원과 재산화의 피 크전류는 동등하고 ($|i_{pc}| = |i_{pa}|$), 또 피크전위 E_{pc} 와 E_{pa} 의 차이는 (58/n) ™, 두 전위의 평균값은 반파전위와 같다. 곡선 ②에서와 같이 전극반응의 가역 성이 감소하면 피크전위 E_{pc} 와 E_{pa} 의 차이는 증가하여서 완전히 비가역성이 되면 재산화의 피크는 나타나지 않는다.

또 곡선 ③은 환원생성물이 불안정하여 전극불활성인 물질로 변화할 때 그 변화 속도에 부응하여 재산화의 피크전류가 감소한다. 이처럼 순환 전압 전 류법은 여러 다양한 조건하에서 일어나는 전기 화학반응에 대한 정성적인 정 보를 제공하는 식별수단으로 이용되며, 특히 유기 화합물과 금속-유기화합물 계의 산화-환원 반응 속도 및 반응 메커니즘 연구에 대한 중요한 수단으로 이용된다.



Fig. 8. The electrode reaction of cyclic voltammogram.

F. 전기이중층의 구조

1. 전기이중층의 개념

그림 9는 전기이중층^[31]에 대해 제안된 모델을 도식적으로 나타낸 것이다. 그림 (a)는 Helmholtz가 제안한 평행판 콘텐서 모형이며 (b)는 Gouy와 Chapman에 의해 제안된 것으로서 Boltzmann 분포법칙과 Poisson의 전위와 거 리의 관계식을 도입하여 만들어진 확산이중층 모형이다. (c)는 전극과 이온의 최근접촉면과의 사이에 Helmholtz 이중층 모형이 있고 그 외측에 Gouy-Chapman의 확산 이중층 모형을 적용한 것으로서 Stern에 의해 제안된 것이다.



Fig. 9. Models of the electrical double layer.

2. 전기이중층 (Electrical double layer)

그림 10에서 나타낸 것처럼 전해액에서 공구전극과 공작물의 양단에 전압 이 인가될 때 공작물 쪽에 있는 전하와 용액 쪽에 있는 전하는 이온의 분포 에 의해 서로 마주하는 층을 이루게 되는데 이를 전기이중층 (electrical double layer)이라 한다. 일반적으로 전극 표면에는 배향한 물의 단분자층이 존재하며 수화한 양이온은 이 물의 단분자층의 바깥쪽에까지 접근하나 그 이 상 안으로 들어가지 못하여 이 최근접 양이온의 중심을 연결한 면을 외부 Helmholtz면 (Outer Helmholtz Plane ; O.H.P)라 부르고 전극 표면에서 OHP까 지를 조밀 이중층이라 하며 약 3 Å의 두께를 갖는다. OHP에서부터 분극된 전극의 영향으로 용액 내에 전기적으로 분포하는 이온층까지를 확산 이중층 이라 하며 축전용량은 인가전압에 따라 달라지는 특성을 갖는다. 그런데 음 이온의 일부는 금속 표면까지 접근하여 특이 흡착되며, 즉 이 음이온은 물의 단분자층 내에 들어가 전극과 접촉하며 흡착된다. 이 특이 흡착된 이온의 중 심을 연결한 면을 내부 Helmholtz면 (Inner Helmholtz Plane ; I.H.P)라 부른다.



Fig. 10. Electrical double layer.^[31]

Ⅲ.실험

본 논문의 실험방법은 이미 다른 곳에서 보고된바 있으며,^[12,14,15] 실험에 사용된 샘플은 99.99%의 순도를 갖는 2 cm x 2cm 크기의 Cu disk를 사용하 였고, 두개의 표준전극을 갖는 전해셀 장치를 사용하였으며 상대전극으로 그 물모양을 가진 Pt (CE)를 사용하였고 작업 전극으로는 Cu (WE)가 사용되었 다. Cu disk의 상부에는 악어클립을 통해 DC전원 공급 장치와 연결된 컴퓨 터로 Cu disk의 전기화학적 반응을 제어하였다. 기계적인 연마 이외의 실험 은 모두 상온에서 이루어졌으며, DIW와 전해액으로는 이용이 쉽고 저렴하며 금속의 전해액으로 널리 사용되고 있으며, pH 중성과 낮은 부식성, 높은 공 정 정밀성, 저공성, IGC attack과 같은 전기화학 및 화학성질을 가지고 있는 NaNO₃ (질산나트륨)을 각 각 0.1 wt%, 0.5 wt%, 1 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 20 wt% 첨가하여 전해액을 준비하였다.

그림 11에서 보인 것은 Keithley 236모델의 I-V측정 시스템의 개략도로서 소스 측정 장치 (SMU)와 2361 트리거 장치로 이루어 져있으며, 각종 전해질 의 농도에 의한 Cu 전극의 I-V 커브를 분석하고 각 전기화학상태의 동작전압 을 찾는데 사용되었다. I-V 커브는 각각의 전해질 농도를 좌표에 따라 그린 것이며. I-V 커브로부터 active, passive, transient, trans-passive 영역을 알 수 있 었고 각 구간에서 전기화학적 특색이 나타났다.^[15]

ECMP 적용에 적합한 동작전압은 양적 테스트에 의하여 선택이 되었고, 이 방법은 전기화학공정과 함께 기계적 연마공정을 실행하기 전에 전기화학 반응에 의한 Cu disk의 제거량을 증명하기 위해 실행되었다. 또한, 30 s, 60 s, 90 s, 120 s의 동작전압의 인가 시간은 CMP공정에 적용되는 조건으로 선 택하였다. 양적 테스트를 후 disk의 무게는 테스트 전과 후의 양으로 정확하 고 정밀하게 계산되었다. 마지막으로 Cu disk의 표면 구조는 그림 12에 나타 낸 HITACHI 사의 S-4800 장비를 통하여 2만5천배의 고배율로 SEM (scanning electron microscopy) 관찰하였으며, EDS (energy dispersive spectroscopy)로 표 면조성분석을 하였고, 시편의 결정성과 방향성을 알아보기 위해 그림 13에 나타낸 PANalytical 사의 X'Pert PRO장비를 이용하여 각각 30 mA, 40 kV, 20 는 20°~ 120°의 조건으로 XRD (x-ray diffraction)를 측정하였다.



Fig. 11. Schematic diagram of the I-V measurement system with two-electrode cell.



Fig. 12. HITACHI S-4800 scanning electron microscope.



Fig. 13. PANalytical X'Pert PRO x-ray diffraction equipment.

Ⅳ. 결과 및 고찰

A. I-V 커브 특성

그림 14는 NaNO₃ 전해액의 첨가량에 따른 I-V 커브를 나타낸 것으로서 NaNO₃ 전해액 1.0 wt% 에서 20 wt%로 증가함에 따라 전류밀도도 증가하는 경향을 나타내었다.

그림 14의 I-V 커브로부터 2개의 전압강하구간을 관찰할 수 있었다. IR 전 압강하는 전해셀 내에서 전해액의 정체(stagnation)에 기인하는 저항손실 및 전해액과 두 전극 사이의 계면에서 전하수송(charge transfer)의 지연(delay)에 기인하는 분극현상 또는 과전압(over-voltage)에 의한 것으로 생각된다. 즉, 0.4 V에서 관찰된 첫 번째 전압(IR) 강하는 passive 상태의 시작을 의미한다. 한편, 0.8~1.0 V에서 관찰된 두 번째 IR 전압강하는 transient 상태의 시작을 나타낸다. 따라서 각각 active, passive 및 trans-passive 반응 상태를 나타내는 3개의 전압 -1.0 V, 0.4 V 및 1.3 V가 정량테스트에 의해 결정되었다. NaNO₃ 전해액의 농도가 증가함에 따라 trans-passive 영역의 전류가 수직 상승하는 것을 알 수 있었으며. 이 결과로 I-V 커브의 변화는 전해질의 농도변화와 밀 접한 관계가 있다는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 전기화학적 반응 동안 금속의 분해 속도는 전해액 내의 오염상태, 전극 표면위에 형성된 가스, 전 해액의 정체 및 전해액내의 농도 변화 및 전해액의 정체 등의 원인에 의해



Fig. 14. I-V curve of NaNO3 electrolyte with different concentration.

B. Cu disk 제거율

그림 15는 NaNO₃ 전해액에 (a) -1 V, (b) 0.4 V, (c) 1.3 V의 동작 전압을 각각 인가하였을 때 전해액 농도의 증가에 따른 active, passive, trans-passive 구간에서 Cu의 연마 제거율을 나타낸 것이다. 이 연마 제거율은 전압 활성화 에 의한 전기화학 반응 전후의 weight loss를 측정하여 계산되었다.

(a)와 (b)는 NaNO₃ 첨가량이 증가함에 따라 제거율은 감소하였고 (c)는 NaNO₃ 전해액의 첨가량이 증가함에 따라 연마 제거율도 증가하는 경향을 나 타내었다. 여기서 (+)값의 연마 제거율은 전압활성화에 의한 금속이온의 수 산화물의 흡착에 의하여 질량이 증가되었음을 의미하고, 반대로 (-)값은 전 압활성화 후 Cu 이온의 탈착으로 인하여 질량이 감소하였음을 나타낸다. 3개 의 그래프를 통하여 높은 연마 제거율을 얻기 위해서는 1.3 V trans-passive 구 간의 20 wt%의 높은 농도를 선정하는 것이 바람직함을 알 수 있다. 하지만 1.3 V의 전압을 가해주었을 때는 부식이 활발히 일어나므로 Cu 표면에 부동 태층이 형성되는 포인트를 고려하여 동작전압을 인가하여야 할 것으로 생각 된다.







(c) trans-passive state 1.3 V

Fig. 15. Cu removal thickness of NaNO₃ electrolyte with different concentration and operating time in the operating voltage.

C. Cyclic voltammograms 분석

그림 16의 (a) 0.1 wt%, (b) 0.5 wt%, (c) 1 wt%, (d) 5 wt%, (e) 10 wt%, (f) 20 wt%는 각각 NaNO₃ 전해액 농도의 증가에 따른 Cu 전극의 cyclic voltammetry (CV)법을 통하여 얻어진 전류-전압 곡선을 나타낸 것이다. 화살 표의 방향표시는 전압을 스캔(scan)한 방향을 나타낸 것이며, 양의방향은 전 압이 -2V에서 2V까지 가해졌을 때의 산화 (O) 단계 (R → O + ne⁻ Cu → Cu²⁺ + 2e⁻)에 해당한다. 음의 방향은 전압을 +2V에서 -2V를 인가해주었을 때 전기화학적 반응은 감소하고, 환원 (R) 단계 (R ← O + ne⁻ Cu ← Cu²⁺ + 2e⁻)가 발생한다. 본 논문에서는 (+), (-) 양방향의 전류를 관찰하여 환원전 류의 흐름과 Cu의 표면반응을 통하여 전해액의 적정 농도를 선택하였다.

Cu의 흡착과 탈착은 그림 16을 이용하여 다시 설명될 수 있다. 양극의 피 크값 AP1과 AP2는 침전물에 의하여 탈착현상이 나타나는 것을 의미한다. 환 원전류의 피크값 CP1과 CP2는 전해액에 침전된 Cu 표면의 Cu²⁺ 이온이 다시 재증착(흡착)됨을 의미하는 것으로 산화와 환원반응 동안의 피크값의 위치가 서로 일치함을 알 수 있었다. 한편, 두 개의 피크가 발생한 것은 다결정의 Cu 표면의 구조상 2개의 지배적인 결정 구조를 갖고 있기 때문으로 생각된 다. 이 특징은 그림 19에 보인 XRD 패턴에서 확인할 수 있었다. 즉, 그림 19에 보인 바와 같이 Cu (200)과 Cu (220)의 결정 방향이 지배적인 것으로 보 아 2개의 피크값이 발생한 것으로 생각된다. 비교적 낮은 산화전류 피크는 0.4 V 전압 근처에서 관찰되었다.



(a) 0.1 wt%



(b) 0.5 wt%



(c) 1 wt%



(d) 5 wt%



(e) 10 wt%



(f) 20 wt%

Fig. 16. Cyclic voltammograms of Cu electrode reduction as a function of NaNO₃ electrolyte concentrations.

D. SEM 분석

그림 17에서 그림 22는 NaNO₃ 전해액의 농도가 0.1 wt%, 0.5 wt%, 1 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 20 wt%로 변함에 따른 동작전압별 Cu 표면의 변화를 나타낸 것이다. 이 결과는 cyclic voltammetry 테스트 후 SEM을 통하여 얻어진 것이 다. 동작전압 변화에 의한 전기화학적 반응에 대한 표면을 평가하기 위하여 매우 높은 함량부터 낮은 함량까지 실험을 하여 SEM 결과를 나타낸 것이다.

그림 14로부터 결정되었던 전압은 각각 active state; -1.0 V, passive state; 0.4 V, trans-passive state; 1.3 V 이었다. 전기화학적 반응을 거치지 않은 초기 의 Cu disk 표면은 그림 17의 (a)에 보인 것처럼 약간의 스크래치를 가지고 있었다. 각 농도별 SEM 이미지 결과를 통하여 active 상태에서는 스크래치는 사라지고 표면에 거품과 같은 마크들이 관찰되었으며, passive 영역에서는 전 압활성화후 Cu disk가 전해액과 반응하여 산화반응을 시작하기 전의 모습으 로 부분부분 음폭 들어간 부식이 관찰되었지만 부동태층이 형성되었음을 관 찰할 수 있었다. 또한 trans-passive 상태에서는 전압활성화 되어 전해액과 반 응한 Cu disk의 표면이 활발하게 일어난 부식에 의하여 품질이 완전히 달라 진 것을 알 수 있었으나 산화반응 이후에 다시 환원반응을 통하여 부식현상 과 더불어 흡착현상이 일어났다는 것을 알 수 있었다. 이는 Cu 표면에서 전 기화학반응에 의한 부식으로 인하여 Cu 표면에서 Cu의 이온의 흡착과 탈착 현상 때문에 비균일적인 표면이 관찰되었다.



(a) original surface of no bias



(b) active state; -1.0 V





- (d) trans-passive state; 1.3 V
- Fig. 17. SEM surface photographs at different operating voltage in 0.1 wt% NaNO₃ electrolyte.







- (c) trans-passive state; 1.3 V
- Fig. 18. SEM surface photographs at different operating voltage in 0.5 wt% NaNO₃ electrolyte.







- (c) trans-passive state; 1.3 V
- Fig. 19. SEM surface photographs at different operating voltage in 1 wt% NaNO₃ electrolyte.







- (c) trans-passive state; 1.3 V
- Fig. 20. SEM surface photographs at different operating voltage in 5 wt% NaNO₃ electrolyte.







- (c) trans-passive state; 1.3 V
- Fig. 21. SEM surface photographs at different operating voltage in 10 wt% NaNO₃ electrolyte.







- (c) trans-passive state; 1.3 V
- Fig. 22. SEM surface photographs at different operating voltage in 20 wt% NaNO₃ electrolyte.

E. EDS 분석

그림 23은 각각 다른 동작 전압에서 전압 활성화된 전기화학공정 전후의 Cu disk의 EDS 분석을 비교한 것이다. 전압을 인가하지 않았을 경우 Cu의 수는 시작영역에서 14,000으로 나타났다. 그러나 0.4 V일 때, Cu는 8000개로 감소하였고, 산소가 약간 검출되었다. 이것은 0.4 V의 동작전압에 의해 산화 물이 Cu 표면에서 부동태층을 형성시키는 것을 의미한다. 즉, Cu⁺, Cu²⁺와 같은 Cu 이온의 탈착현상을 의미하기도 한다. 또한 이는 그림 16에서 그림 22에서 보인 것처럼 Cu 표면에서 Cu 이온의 흡착과 탈착을 확인하였고 동작 전압 인가 중에 Cu disk와 NaNO₃ 전해질이 반응하여 Cu 분해에 의해 생성된 Cu 이온의 흡착 (re-deposition)과 탈착 (stripping) 절차의 반복을 통한 전기화 학 작용으로 인한 것이라 생각된다.



(a) no bias



(b) -1.0 V



(c) 0.4 V



(d) 1.3 V

Fig. 23. Oxygen and copper contents obtained from metallurgical compositions of Cu by EDS analysis as functions of applied voltages in the NaNO₃ electrolyte.

F. XRD 분석

NaNO₃ 전해액에서 Cu 전극의 전기화학적인 에칭 메커니즘을 자세히 조사 하기 위해 다양한 인가전압에서 전해액 농도에 따라 전압 활성화된 전기화학 적인 공정 전후의 XRD 패턴을 사용하여 Cu 표면을 분석하였다. 그림 24는 NaNO₃ 전해액에서 Cu disk의 결정성과 방향성을 알아보기 위해 전압 활성화 에 의한 Cu disk에서 서로 다른 농도분포에 따라 XRD를 통하여 비교 관찰하 였다. 전압이 가해지기 전인 초기의 Cu disk를 비교하여 보면 20=75°에서 Cu (220)의 강한 피크가 관찰되었고, 이와 동시에 다른 3개의 피크의 경우 Cu (111), Cu (200), Cu (311)의 비교적 낮은 강도의 피크가 20=42°, 20=50°, 20 =90°에서 각각 관찰되었다. 그러나 그림 24에서 보인 것처럼 Cu (220)의 지 배적인 피크는 0.4 V 전압 활성화 이후 점차 줄어들었다.

이는 0.4 V의 인가전압으로 인해 Cu 표면의 화학적 상태가 변하였음을 의 미하는 것이다. 다시 말해서, 이는 Cu⁺, Cu²⁺와 같은 Cu 이온이 탈착되기 시 작하고 있음을 나타내는 것이다. 한편, Cu(220)의 피크는 그림 24에 보인바 와 같이 1.3 V의 trans-passive 상태에서 급격히 증가하였다. 이는 Cu 이온이 재증착되고 있음을 의미한다. 전압이 흐르는 동안 NaNO₃ 전해액에서 Cu의 분해에 의해 생성된 Cu 이온들이 흡착과 탈착을 반복하면서 전기화학적으로 반응하고 있는 것으로 추측된다. 이는 그림 16에서 나타낸 것과 같이 양극과 음극 방향의 전압 스캔에 의한 CV 그래프로 부터 확인되었다. 또한 2개의 양극전류 피크 값은 다결정의 Cu 표면아래에 Cu (200)과 Cu (220)과 같이 구 조적으로 지배적인 결정면이 존재하고 있음을 의미한다.



Fig. 24. X-ray diffraction pattern as a function of operating voltage in NaNO₃ electrolyte.

Ⅴ. 결 론

본 논문에서는 Cu-ECMP 공정에 매우 중요한 파라메터인 최적의 동작전 압, 전해질 농도를 결정하기 위해 전기화학적인 관점에서 연구하였다.

- 전압활성화 후 Cu 이온의 탈착으로 인하여 질량감소가 나타났으나 높은 연마 제거율을 얻기 위해서는 1.3 V trans-passive 상태에서의 20 wt%의 높 은 농도를 선정해야 하는 것을 알 수 있었다.
- 2. DC 전압제어를 통한 cyclic voltammetry (CV)법으로 Cu의 흡착과 탈착 현 상이 일어나는 것을 알 수 있었으며, 양극으로 흐르는 전류의 피크는 탈 착을 표현하고, 음극으로 흐르는 환원 전류피크는 Cu²⁺의 흡착에 해당되 는데 이는 Cu에서 떨어져 나간 이온들이 전해액에 침전되었다가 전압활 성화에 의하여 환원전류가 흐를 때 Cu 표면으로 이동하는 것으로 사료된 다.
- 3. CV법을 통해 얻어진 데이터와 XRD 분석을 통하여 얻어진 데이터로 Cu에 서 지배적으로 차지하는 두 개의 다결정 구조를 알 수 있었다. 위 실험의 결과를 통하여 NaNO₃ 전해액에 전압활성화가 일어났을 때 Cu 표면에 부 동태층을 형성시키는 것을 알 수 있었으며, active, passive, trans-passive 영 역의 전기화학 메커니즘이 SEM 이미지와 EDS 분석에 의해 관찰되었다. 위 결과는 전압 활성화를 위한 동작전압 및 전해질농도의 적합한 조합이 ECMP 공정에 매우 중요한 영향을 미침을 의미하는 것이다. 또한, linear sweep voltammetry (LSV)에 의하여 얻어진 I-V관계 특성으로부터 동작전압 과 전해액의 농도를 선정하였다.

위 내용을 종합하여 보면 높은 연마 제거율을 얻기 위해서는 trans-passive 상

태와 높은 농도를 선택하여야 하지만 소모재의 비용 또한 고려해야하므로 passive 상태인 0.4 V의 동작전압과 낮은 함량인 1 wt%를 선택하면 NaNO₃ 전 해액을 사용하였을 때 좋은 연마 제거율을 얻을 수 있을 것이라 생각되고, ECMP 기술에 관련된 전해질의 선정과 전해질의 농도 선정은 좀 더 깊은 연 구가 필요하며, 이러한 것들이 최적의 조건으로 선택이 되었을 때 한 단계 더 발전된 ECMP 기술이 가능하게 될 것이다.

참고 문 헌

- J. M. Steigerwald, S. P. Murarka, R. J. Gutmann and D. J. Duquette, Materials Chemical and Physics, 41, 217 (1995).
- [2] Y. J. Seo, S. W. Park, C. B. Kim, S. Y. Kim, W. S. Lee and J. S. Park, J. Korean Phys. Soc. 42, 421 (2003).
- [3] Y. J. Seo and W. S. Lee, J. Korean Phys. Soc. 45, 618 (2004).
- [4] Y. J. Seo and S. W. Park, J. Korean Phys. Soc. 50, 643 (2007).
- [5] Y. J. Seo and W. S. Lee, J. Korean Phys. Soc. 48, 1651 (2006).
- [6] 김철복, "STI-CMP 공정의 광역평탄화 특성에 관한 연구", 대불대학교 석사학위논문, (2001).
- [7] Yong-Jin Seo, et al., An Optimized Nitride Residue Phenomena of Shallow Trench Isolation(STI) Process by Chemical Mechanical Polishing(CMP), " 4th International Conference on Electronic Materials(IUMRS-ICEM-98), Abstract book, p. 106, August 24-27, 1998, Cheju, Korea.
- [8] 서용진, 정헌상, 김상용, 이우선, 이강현, 장의구, "STI-CMP 공정에서 Torn oxide 결함 해결에 관한 연구", 한국전기전자재료학회 논문지, 제 14권, 제1호, pp. 1-5, 2001.
- [9] J. Lu, J. E. Garland, C. M. Pettit, S. V. Babu, and D. Roy, J. Electrochem. Soc. 151, G717 (2004).
- [10] S. Seal, S. C. Kuiry, and B. Heinmen, Thin Solid Films 423, p. 243 (2003).
- [11] S. Aksu and F. Doyle, J. Electrochem. Soc. 149, G352 (2002).
- [12] P. C. Goonetilleke and D. Roy, Mater. Chem. Phys. 94, p. 388(2005).
- [13] M. K. Carter and R. Small, J. Electrochem. Soc. 151, B563 (2004).
- [14] H. S. Kuo and W. T. Tsai, J. Electrochem. Soc. 147, p. 2136 (2000).
- [15] S. J. Lee, Y. M. Lee, and M. F. Du, J. Mater. Process. Technol. 140, p. 280(2003).
- [16] Y. L. Chen, S. M. Zhu, S. J. Lee, and J. C. Wang, J. Mater. Process. Technol. 140, p. 203 (2003).

- [17] Y. J. Oh, G. S. Park, and C. H. Chung, J. Electrochem. Soc. 153, G617 (2006).
- [18] S. Sato, Z. Yasuda, M. Ishihara, N. Komai, H. Ohtorii, A. Yoshio, Y. Segawa, H. Horikoshi, Y. Ohoka, K. Tai, S. Takahashi, and T. Nogami, *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.* (Washington, D.C., USA, 3-5 Dec. 2001), pp. 4.4.1-4.4.4.
- [19] T. Izumitani, "In Treatise on Materials Science and Technology," edit by M. Tomozawa and R. Doremus, Academic Press, New York, p. 115, 1979.
- [20] 남철우, 최기식, 김삼동, 김정태, "CMP 기술의 현황과 전망", Prospectives of Industrial Chemistry, Vol. 2, No. 3, p. 11, (1999).
- [21] 이충훈, 송형수, 명중재, 박진구, "반도체 평탄화 CMP 기술", (주)북 스힐, (2001).
- [22] Joseph M. steigerwald, Shyam P. Murarka, Ronald J. Gutmann, "Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials", John wiley & sons, INC, (1997).
- [23] K Kikuta et al., "Aluminum-Germanium-copper Multi level Damascene Process using Low Temperature Reflow sputtering and chemical mechanical polishing," IEDM, p. 101, (1994).
- [24] 이경진, "다층배선구조의 적용을 위한 금속 CMP에 관한 연구", 대불 대학교 석사학위논문, (2004).
- [25] 박창준, "혼합 연마제 슬러리의 CMP 특성에 관한 연구", 대불대학교 석사학위논문, (2004).
- [26] 박창준, 김상용, 서용진, "실리카 슬러리의 희석과 연마제의 첨가가 CMP 특성에 미치는 영향", 전기전자재료학회 논문지, Vol. 15, No. 10, p. 851, (2002).
- [27] W. S. Lee, S. Y. Kim, Y. J. Seo, and J. K. Lee, "An Optimization of Tungsten Plug Chemical Mechanical Polishing (CMP) using Different Consumables", Journal of Materials Science : Materials in Electronics, Kluwer Academic Publishers, Vol. 12, No. 1, pp. 63-68. 2001.

- [28] S. Y. Kim, J. H. Lim, C. H. Yu, N. H. Kim, and E. G. Chang, "Roles of Phosphoric Acid in Slurry for Cu and TaN CMP", Transaction on Electronic Materials, Vol. 4, No. 2, p. 1, 2003.
- [29] F. B. Kaufman, D. B. Thompson, R. E. Broadie, M. A. Jaso, W. L. Gutherie, D. J. Pearson, and M. B. Small, "Chemical mechanical polishing for fabricating patterned W metal features as chip interconnects", J. Electrochem. Soc. Vol. 138, No. 11, p. 3460, 1991.
- [30] 정광보, 장승현, 남석태, 정덕채 "전기화학", 동화기술교역, (2001).
- [31] 이주성, 박정일, 이홍기 "전기화학", 지인당, (2001).

감 사 의 글

석사과정의 시작과 더불어 본 논문이 완성되기까지 격려를 아끼지 않으시 고 저의 길을 이끌어주신 이우선 지도교수님께 감사드리며 여러 가지로 부족 한 저에게 많은 지도 편달을 해주신 정수복, 오금곤, 백형래, 조금배, 최효 상, 김용재 교수님께 감사의 인사를 올립니다.

또한 학부시절부터 본 논문이 완성되기까지 연구적 지식을 일깨워 주시고 학문적 지도를 해주신 대불대학교 서용진 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 대불대학교 나노정보소재연구실을 나와 직장에서 근무하며 저희를 걱정해주 신 NIMDL(Nano Information Materials & Device Lab)의 박성우, 김철복, 이경 진, 김기욱, 정소영 선배님들과 00학번 동기 한성민, 후배 이성일에게 감사 드립니다. 그리고 나노정보소재연구실 시절부터 저를 위해 어려운 일들을 자 신이 일처럼 도와준 친구이자 동기인 한상준에게 고맙다는 말과 함께 앞으로 하는 일들이 모두 잘 되기를 바랍니다.

2년 여 동안 저와 같은 실험실에서 지낸 고필주 선배님과 나한용, 박주선 후배에게 이번 글을 통하여 고마운 마음을 전하며, 조선대학교 전기공학과 대학원 모든 선배님들과 후배들에게 고마운 마음을 전합니다.

대학원 생활을 하며 연락을 자주 못했던 이승준, 김장억, 장광순, 김정섭, 정왕조, 박완서, 김준호, 이봉권, 양세호, 기영석 등의 여러 친구들 분께도 미안하다는 말과 함께 제 곁에 있어 격려를 아끼지 않아준 것에 대해 고마운 마음을 전합니다. 특히 밤잠을 설쳐가며 논문 포스터를 만들어주고 많은 격 려를 해준 저의 여자 친구 백솔잎에게도 감사의 말을 전하고 싶습니다.

연구에 직접적인 것은 아니나 F.C 니케라는 이름으로 함께 운동하면서 여 러모로 힘이 되어준 선후배님들께 이글을 빌어 한 사람 한 사람에게 고마움 을 전합니다.

언제나 저를 믿어주시고 응원해주시는 아버지 어머니 저의 결정에 끝까지 저의 편이 되어주셔서 감사합니다. 부끄러운 큰 아들이 되지 않을 것을 약속 합니다. 말씀대로 항상 인격이 앞서는 사람이 되도록 노력하겠습니다. 항상 건강하셔야 합니다. 내 동생 원균아 지금 생각해보면 내가 가진 모든 것들이 네가 내 동생이었기 때문인 것 같다. 형 노릇 제대로 못하고 항상 너에게 양 보만 강요했던 것 같아서 미안하다. 앞으로 좋은 형이 되도록 노력하마. 부 모님께 효도하고 자랑스러운 아들들이 되도록 노력하자.

그리고 항상 저에게 힘이 되어 주신 할머니와 외할머니 그리고 지금은 하 늘나라에 게시지만 언제나 제 마음속 큰 별이 되어서 저를 지켜주신 할아버 지와 외할아버지께 감사의 말씀을 올리며 오늘에 제가 있기까지 물심양면으 로 도와준 모든 친척 분들께 진심으로 감사드립니다.

2008년 12월

李榮均(印)

저작물 이용 허락서			
학 과	전기공학과 학번 20077082 과정 석사		
성 명	한글 : 이 영 균 한문 : 李 榮 均 영문 : Lee, Young-Kyun		
주 소	인천광역시 남동구 고잔동 317-2 정방주택 3-301		
연락처	E-mail : lyk0045@nate.com		
논문제목 한글 : NaNO ₃ 전해액을 사용한 Copper 부동태층의 전기적 특성에 관한 연구 영문 : A Study on the Electrical Characteristics of Copper Passivation Layer using NaNO ₃ Electrolyte 본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.			
	- 다 음 -		
 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작 물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집과 형식상의 변경을 허락 함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지 함. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 출판을 허락을 하였을 경 우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함. 조선대학교는 저작물 이용의 허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음. 소속 대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용 한 저작물의 전송·출력을 허락함. 			
동의여부 : 동의(〇) 반대()			
2009년 2월			
	저작자: 이 영 균 (인)		
조선대학교 총장 귀하			